# ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

# SOLID STATE CHEMISTRY AND ITS APPLICATIONS

ANTHONY R. WEST,
Department of Chemistry
University of Aberdeen

John Wiley & Sons
Chichester · New York
Brisbane · Toronto · Singapore

А. Вест

# ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

## Теория и приложения

В 2-х частях

## Часть 1

Перевод с английского
канд. хим. наук **А. Р. Кауля**
и канд. хим. наук **И. Б. Куценка**

под редакцией
академика **Ю. Д. Третьякова**

Москва «Мир» 1988

ББК 24.5
В38
УДК 541.1

**Вест А.**

В38 Химия твердого тела. Теория и приложения: В 2-х ч. Ч. 1: Пер. с англ. — М.: Мир, 1988. — 558 с., ил.
ISBN 5-03-000056-9

Автор книги — известный ученый из Великобритании А. Вест — определяет химию твердого тела как науку о синтезе, структуре, свойствах и применениях твердых материалов. По содержанию и форме изложения книга может служить введением в предмет для всех, предполагающих специализироваться в данной области или желающих получить о ней общее представление, что особенно важно в настоящее время, когда происходит оформление химии твердого тела в самостоятельный раздел химической науки и возникает потребность подготовки кадров по этой специальности.

В часть 1 вошли гл. 1—12 английского издания, где излагаются теоретические основы химии твердого тела.

Для студентов и преподавателей химических и химико-технологических вузов, а также для исследователей и инженеров различных отраслей, имеющих дело с химическими превращениями в твердом состоянии.

**В $\frac{1805000000\text{-}272}{041(01)\text{-}88}$ 101-88. ч. 1** **ББК 24.5**

*Редакция литературы по химии*

ISBN 5-03-000056-9 (русск.)
ISBN 5-03-000070-4
ISBN 0 471 90377 9 (англ.)

© 1984 by John Wiley & Sons Ltd.
All Rights reserved.
Authorised translation from the English language edition published by John Wiley & Sons Ltd.
© перевод на русский язык, «Мир», 1988

# ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Среди разнообразных веществ и материалов, используемых в народном хозяйстве, подавляющее большинство составляют твердые тела, физическое и химическое поведение которых в существенной мере определяется особенностями кооперативного взаимодействия образующих их атомов, ионов или молекул. Однако в отличие от физики твердого тела, давно завоевавшей признание в качестве самостоятельной научной дисциплины и важнейшего раздела современной физики, химия твердого тела, несмотря на прямо-таки фантастические достижения последнего времени (например, в области создания высокоселективных катализаторов, жаропрочных антикоррозийных покрытий, оксидных материалов с высокотемпературной сверхпроводимостью), до сих пор остается на положении «золушки». Это особенно остро ощущается, если обратиться к отечественной учебной литературе: до сих пор преподаватель не может рекомендовать студентам пособия, которое позволяло бы получить достаточно глубокие и всесторонние представления в этой области знания.

Этот пробел восполняется теперь переводом книги известного английского исследователя и педагога, профессора Абердинского университета А. Веста, который определил химию твердого тела как науку о синтезе, структуре, свойствах и применении твердых материалов. И хотя столь широкое понимание предмета химии твердого тела разделяют далеко не все специалисты, такой подход предоставил автору возможность изложить последовательно и с единых позиций не только традиционно химические разделы, но и те, где затрагиваются вопросы, лежащие на стыке со смежными дисциплинами, прежде всего физикой твердого тела и материаловедением.

По форме изложения материал, вошедший в книгу, доступен для студентов химических и химико-технологических вузов; при этом дается представление об основных проблемах химии твер-

дого тела, современных методах анализа и синтеза твердых веществ и материалов. Достоинство книги заключается прежде всего в том, что большое внимание уделено изложению на современном уровне представлений о природе химической связи и реальной структуре твердых тел, включая проблемы дефектообразования и нестехиометрии, интерпретации фазовых диаграмм и роли фазовых переходов. Подробно обсуждая влияние реальной структуры твердых тел на формирование их электрических, магнитных и оптических свойств, автор сумел найти наиболее яркие примеры для иллюстрации этого влияния, обратясь к разнообразным современным материалам, включая твердые электролиты, ферриты, активные элементы лазерных систем. Книгу вполне закономерно завершают главы, посвященные таким давно известным и вместе с тем стремительно развивающимся конструкционным материалам, как стекла, цементы и огнеупоры.

Книга хорошо иллюстрирована. В конце каждой главы (а их более 20) приведены упражнения, тщательно продуманные автором и максимально приближенные к реальным проблемам, с которыми так часто имеют дело исследователи и технологи.

Книга А. Веста может служить хорошим учебным пособием для студентов-химиков; кроме того, она будет полезна широкому кругу исследователей, технологов и инженеров, имеющих дело с химическими превращениями твердых веществ и материалов.

Хорошим дополнением к книге А. Веста, особенно тех разделов, которые касаются твердофазных или топохимических реакций, могут служить сравнительно недавно появившиеся книги: *Продан Е. А.* Неорганическая топохимия. — Минск: Наука и техника, 1986; *Бацанов С. С.* Экспериментальные основы структурной химии. — М.: Изд-во стандартов, 1986; *Шестак Я.* Теория термического анализа. — М.: Мир, 1987.

Перевод книги А. Веста выполнен сотрудниками Московского университета канд. хим. наук А. Р. Каулем (гл. 1, 2, 7—11, 13, 15, 21) и канд. хим. наук И. Б. Куценком (гл. 3—6, 12, 14, 16—20), работа с которыми доставила мне большое удовлетворение.

*Ю. Третьяков*

# ПРЕДИСЛОВИЕ

Химия твердого тела — это область знаний, неразрывно связанная с современной технологией. Тем не менее в курсах неорганической и физической химии этой дисциплине отводится весьма незначительная роль. Возможно, такая ситуация отчасти объясняется тем, что при наличии многочисленных специализированных изданий по избранным вопросам химии твердого тела явно ощущается острая нехватка книг более широкого плана, охватывающих разнообразные проблемы: от синтеза, идентификации и структурных аспектов до свойств и применения твердофазных материалов. Настоящая книга написана с надеждой восполнить этот пробел и, может быть, внести большую определенность в сам вопрос о том, что же составляет предмет химии твердого тела. Предлагаемый материал вовсе не является исчерпывающим для изучающих спецкурс. По существу книгу можно рассматривать как умеренно детализированное введение в эту область знаний, неотягощенное сложным математическим аппаратом и предназначенное для студентов и аспирантов. Круг проблем, обсуждаемых в книге, очень широк, причем эти проблемы могут представлять интерес для ряда специалистов; при такой многоплановости книги практически оказалось просто невозможным избежать некоторых неточностей, а также неадекватных подходов. Особые затруднения были сопряжены с выбором материала, в частности для последних глав, при этом некоторые направления химии твердого тела, как, например, катализ, совсем не нашли в ней отражения. Однако остается надеяться, что при оценке книги недостатки такого рода окажутся не столь существенными, если учесть как неоспоримое ее достоинство — целостное рассмотрение предмета.

Многие разделы книги были прочитаны специалистами, их ценные замечания были учтены. Я хочу выразить искреннюю благодарность за эту работу.

Я в большом долгу перед моей женой за поддержку и понимание, которые она проявляла в течение всех семи лет подготовки книги, а также за то, что она перепечатала бóльшую часть рукописи, чем оказала мне огромную техническую помощь. Многие графические работы (и притом хорошего качества!) были выполнены Стивом Блэком и Юди Керр.

Абердин, март 1984

*А. Р. Вест*

# Глава 1

# ЧТО ТАКОЕ ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА?

Ответ на этот вопрос и пытался дать автор своей книгой. Проблемы, связанные с твердофазным состоянием вещества, интересуют многих специалистов, работающих в таких взаимопроникающих направлениях, как физика и химия твердого тела, материаловедение, технология керамики, минералогия и металлургия.

Химия твердого тела выделилась как самостоятельное направление физической химии лишь сравнительно недавно, заняв при этом центральное место среди других смежных дисциплин (хотя имеются противники такой оценки).

Химия твердого тела имеет дело со всем, что касается получения, свойств (включая структурные аспекты), применения материалов, находящихся в твердом состоянии. Как правило, но вовсе не обязательно это неорганические (неметаллические) соединения. Так, металлы также могут быть объектами изучения химии твердого тела, когда речь идет об их кристаллической структуре и таких связанных с этим вопросах, как дефектообразование в кристаллах, образование твердых растворов, фазовые переходы и диаграммы состояния. Органические твердые тела попадают в поле зрения химии твердого тела в тех случаях, когда они проявляют интересные физические свойства, например высокую электропроводность, или когда реакции между ними относятся к топохимически контролируемым, т. е. зависят от геометрических особенностей упаковки молекул в кристалле. Минералы рассматриваются постольку, поскольку они представляют собой примеры природных неорганических соединений. Далеко не все объекты химии твердого тела — кристаллические вещества, в этой связи весьма уместно рассмотреть некоторые аспекты стеклообразного состояния.

Твердые неорганические соединения в большинстве своем построены не из отдельных молекул; их структура характери-

зуется определенным способом совместной упаковки атомов или ионов в пространстве. Разнообразие и сложность образуемых структурных типов являются центральным вопросом химии твердого тела. Это подразумевает не только описание и классификацию кристаллических структур на основе знания пространственных групп, но и изучение факторов, ответственных за возникновение той или иной структуры. Структура и свойства молекулярных соединений, напротив, определяются структурой и свойствами индивидуальных молекул, а то, что многие из этих соединений твердые при комнатной температуре, можно рассматривать не как главный, а как сопутствующий факт при их изучении. Итак, объектами химии твердого тела являются преимущественно немолекулярные соединения.

При изучении твердых тел следует обратить внимание на такой дополнительный важный структурный аспект, как дефектообразование. Дефекты того или иного вида присущи всем без исключения твердым телам и часто оказывают огромное влияние на многие свойства материалов, как, например, электрическую проводимость, механическую прочность и реакционную способность. С дефектообразованием теснейшим образом связано существование твердых растворов, характеризующихся переменным составом твердой фазы (иногда в значительном интервале) при сохранении типа кристаллической решетки. Меняя состав в пределах твердого раствора, удается регулировать и модифицировать в практических целях многие свойства материалов.

Выбор способа получения того или иного твердого вещества в сильнейшей степени влияет на его свойства. Препаративные методы, используемые химией твердого тела, весьма разнообразны. Они включают реакции в твердом состоянии, транспортные реакции, реакции осаждения и электрохимические методы. Применяя различные методы, одни и те же твердые вещества можно получить в разных формах — в виде монокристаллов, порошков, поликристаллических компактных образцов и т. д. Арсенал препаративных методов химии твердого тела включает многие уникальные приемы, не встречающиеся в других областях химии.

Методы анализа и изучения твердых тел, а также методики физических экспериментов, применяемых для этих целей, как правило, отличаются от традиционных, используемых в «нетвердотельной» химии. При этом главенствующая роль отводится различным дифракционным методам (в первую очередь рентгеновской дифракции) и электронной микроскопии, тогда как спектроскопические методы имеют намного более скромное значение. Сказанное не следует понимать как утверждение, что спектроскопические методы в химии твердого тела вообще не

применяются. Напротив, эти методы могут быть чрезвычайно полезны при решении некоторых специальных задач, хотя они и не обладают достаточной эффективностью при идентификации твердофазных соединений или установлении их структуры. Для органических и неорганических молекулярных соединений наблюдается прямо противоположная ситуация: на протяжении уже многих лет именно разнообразные спектроскопические методы обеспечивают основную информацию о молекулярной структуре.

Принципиально в химии твердого тела можно выделить две важнейшие задачи, решаемые с помощью метода рентгеновской дифракции. Во-первых, это установление структур кристаллических соединений; практически все известные структуры обязаны своей расшифровкой методу рентгеновской дифракции на монокристаллах. Исключение составляют лишь структуры, установленные методами электронной и нейтронной дифракции, а также структуры, установленные тем же рентгеновским методом, но на порошкообразных образцах. Во-вторых, так как каждое порошкообразное кристаллическое вещество дает характерную для него картину рентгеновских отражений (рентгенограмму), то ее используют подобно отпечатку пальцев при идентификации фаз. Однако возможности рентгенографии порошков не сводятся только к рентгенофазному анализу. С помощью этого метода можно изучать полиморфизм, образование твердых растворов, проводить точное определение параметров элементарных ячеек, определять размер частиц и изучать фазовые диаграммы. Метод рентгеновской дифракции необычен (если не уникален) в том отношении, что это метод фазового анализа, тогда как другие аналитические методы, включая различные виды спектроскопии, — это методы элементного анализа.

Сведения об условиях, необходимых для получения того или иного соединения, его термодинамической устойчивости и способности к химическим взаимодействиям с другими веществами, отражены в фазовых диаграммах соответствующих систем. Поэтому умение понимать язык фазовых диаграмм абсолютно необходимо исследователю, работающему в области химии твердого тела. К сожалению, химики часто недооценивают значение фазовых диаграмм твердофазных систем и игнорируют эту область знания, в особенности когда вопрос касается сложных систем.

Само собой разумеется, что очень важное значение имеют правильные представления о взаимодействиях и прочности связи в твердых телах. Однако количественные расчеты, например энергии связи, затруднены тем, что в большинстве неорганических соединений химическую связь нельзя считать чисто ионной или чисто ковалентной, а правильнее рассматривать как соче-

тание этих двух вкладов: в так называемых ионных соединениях связи обладают известной долей ковалентности, т. е. внешние электронные оболочки анионов поляризованы в сторону положительно заряженных катионов, а в ковалентных соединениях химические связи вследствие различия электроотрицательностей связываемых атомов оказываются полярными. Точные расчеты энергии связи могут быть сделаны лишь для крайних состояний — в случае идеальной ионной связи путем расчета энергии решетки (например, для NaCl), а в случае идеальной ковалентной связи (например, молекула $H_2$) по методу молекулярных орбиталей. Однако число соединений, применительно к которым такой подход является корректным, очень невелико.

Гораздо большей универсальностью обладает зонная теория, с позиций которой удается качественно объяснить особенности структуры, спектров, электрической проводимости и т. д. для широкого круга твердых веществ. Особенную ценность представления зонной теории имеют для описания проводимости металлов и полупроводников. Исследование детальной электронной структуры твердых тел с применением зонной теории является одним из магистральных направлений физики твердого тела, но в гораздо меньшей степени затрагивает интересы химии твердого тела.

Выяснение взаимосвязи структуры и свойств твердофазных материалов — в этом состоит фундаментальная задача химии твердого тела; причем исследователь должен оперировать с широким набором свойств, а также учитывать возможные практические применения данного материала. При этом следует рассматривать как минимум три уровня структурной организации: а) структуру идеальных кристаллов, б) дефектную структуру реальных кристаллов, включая структуру поверхностных слоев, и в) микроструктуру, или текстуру, поликристаллических твердых тел. В некоторых случаях отдельные свойства полностью определяются лишь одним из структурных аспектов. Так, различие твердости алмаза и графита обусловлено особенностями кристаллической структуры полиморфных модификаций углерода. Гораздо чаще, однако, свойства твердофазных материалов оказываются одновременно связанными с различными уровнями структуры. Например, полупроводниковые свойства кремния и арсенида галлия предопределяются принадлежностью этих веществ к структурному типу алмаза. В то же время реальный уровень проводимости в них зависит от концентрации дефектов, которая в свою очередь определяется концентрацией легирующих примесей. Чаще всего исследование проводят с монокристаллическими образцами, так как наличие межзеренных границ в поликристаллических образцах оказывает негативное влияние на проводимость. Таким образом, полупроводниковые свойства

материалов связаны со всеми уровнями структуры. На ряд других свойств, в частности некоторые магнитные характеристики и механическую прочность, наличие межзеренных границ оказывает благоприятное влияние; когда речь идет об этих свойствах и их улучшении, поликристаллическое состояние имеет преимущества перед монокристаллическим.

Изучение взаимосвязей между структурой и свойствами твердых тел — чрезвычайно плодотворное научное направление, обладающее огромными возможностями в разработке материалов с необычными сочетаниями свойств. В свете этого в книге изложены основные принципы «инженерии кристаллов» — нового развивающегося направления химии твердого тела, задача которого состоит в создании материалов со специфической структурой и свойствами.

# Глава 2

# ПРЕПАРАТИВНЫЕ МЕТОДЫ

Твердофазные соединения можно получать с помощью многих методов; выбор наиболее подходящего метода в значительной степени определяется конечными целями, стоящими перед исследователем. Кристаллические твердые тела могут быть получены в виде:

а) монокристаллов максимально возможной чистоты и минимальной дефектности;

б) монокристаллов с дефектной структурой, созданной путем целенаправленного введения определенных примесей;

в) порошков, состоящих из большого числа маленьких кристалликов;

г) поликристаллических изделий (таблеток, цилиндрических трубочек и т. д.), состоящих также из большого числа кристалликов с различной ориентацией, но плотно и прочно связанных между собой;

д) тонких пленок.

Кроме этого, важный класс твердофазных материалов составляют некристаллические (аморфные или стеклообразные) материалы, из которых также могут быть приготовлены как объемные изделия, так и тонкие пленки.

Получение каждого из перечисленных типов материалов сопряжено с применением специальных препаративных методов (некоторые из них рассмотрены в этой главе).

## 2.1. Твердофазные реакции

### *2.1.1. Общие принципы*

Для синтеза поликристаллических порошковых материалов чаще всего используют прямое взаимодействие смесей исходных реагентов. Твердые тела, как правило, не взаимодействуют друг

с другом при обычной температуре, и для реакции между ними, протекающей с заметной скоростью, необходимо нагревание, часто до 1000—1500 °С. Уже этот факт свидетельствует о том, что протекание твердофазных реакций в равной степени определяется и термодинамическим, и кинетическим факторами. Расчет свободной энергии твердофазной реакции позволяет сказать лишь в принципе, может или не может проходить эта реакция, тогда как кинетический фактор определяет ее скорость. Влияние обоих факторов целесообразно проследить на конкретной реакции. Рассмотрим, например, взаимодействие MgO и $Al_2O_3$, дающих в отношении 1 : 1 шпинель $MgAl_2O_4$.

*Условия реакции.* Согласно термодинамическому расчету, MgO и $Al_2O_3$ должны реагировать с образованием $MgAl_2O_4$, однако на практике скорость этой реакции при обычных температурах очень мала. Взаимодействие в смеси порошков MgO и $Al_2O_3$ становится сколь-нибудь заметным лишь выше ~1200 °С, а для завершения реакции требуется выдержка этих смесей в течение нескольких суток при более высокой температуре, например при 1500 °С.

*Структура веществ — участников реакции.* При сравнении структуры $MgAl_2O_4$ со структурами MgO и $Al_2O_3$ выявляются одновременно признаки сходства и различия. И MgO, и шпинель имеют плотнейшую кубическую упаковку ионов кислорода, тогда как $Al_2O_3$ — искаженную гексагональную плотнейшую упаковку. В то же время ионы $Al^{3+}$ занимают как в $Al_2O_3$, так и в шпинели октаэдрические позиции, а ионы $Mg^{2+}$ — октаэдрические позиции в MgO, но тетраэдрические в $MgAl_2O_4$.

*Почему протекание твердофазной реакции затруднено?* Для того чтобы ответить на этот вопрос и понять, почему заметная скорость реакции наблюдается только при высоких температурах, рассмотрим взаимодействие кристаллов MgO и $Al_2O_3$, тесно соприкасающихся по общей плоскости (рис. 2.1, *а*). В результате соответствующего теплового воздействия на границе раздела кристаллов возникает слой $MgAl_2O_4$ (рис. 2.1, *б*), причем на первой стадии образуются зародыши $MgAl_2O_4$. Значительные структурные различия исходных веществ и продукта затрудняют зародышеобразование, так как совершающаяся при этом структурная перестройка требует разрыва имеющихся связей и образования новых, а также миграции атомов на расстояние, которое в некоторых случаях может быть весьма значительным (на атомном уровне). Ионы $Mg^{2+}$ в MgO и $Al^{3+}$ в $Al_2O_3$ размещаются в регулярных узлах решетки, и их перемещение в со-

седний незанятый узел происходит с большим трудом. Только при высокой температуре ионам сообщается (тепловая) энергия, достаточная для того, чтобы тот или иной ион мог покинуть свою нормальную позицию в решетке и начать диффундировать через кристалл. Таким образом, образование зародышей $MgAl_2O_4$ требует некоторой перегруппировки кислородных ионов в месте локализации будущего зародыша и одновременно взаимного обмена ионов $Mg^{2+}$ и $Al^{3+}$ через поверхность раздела двух кристаллов.

Следующий этап взаимодействия — рост образовавшегося слоя продукта реакции — может протекать еще более затруднено, чем зародышеобразование. Для того чтобы реакция развивалась дальше и толщина слоя $MgAl_2O_4$ увеличивалась, необходима встречная диффузия ионов $Mg^{2+}$ и $Al^{3+}$ через уже имеющийся слой шпинели к новым реакционным поверхностям (рис. 2.1, б). При этом появляются уже две такие поверхности: одна отделяет MgO от $MgAl_2O_4$, а другая — $MgAl_2O_4$ от $Al_2O_3$.

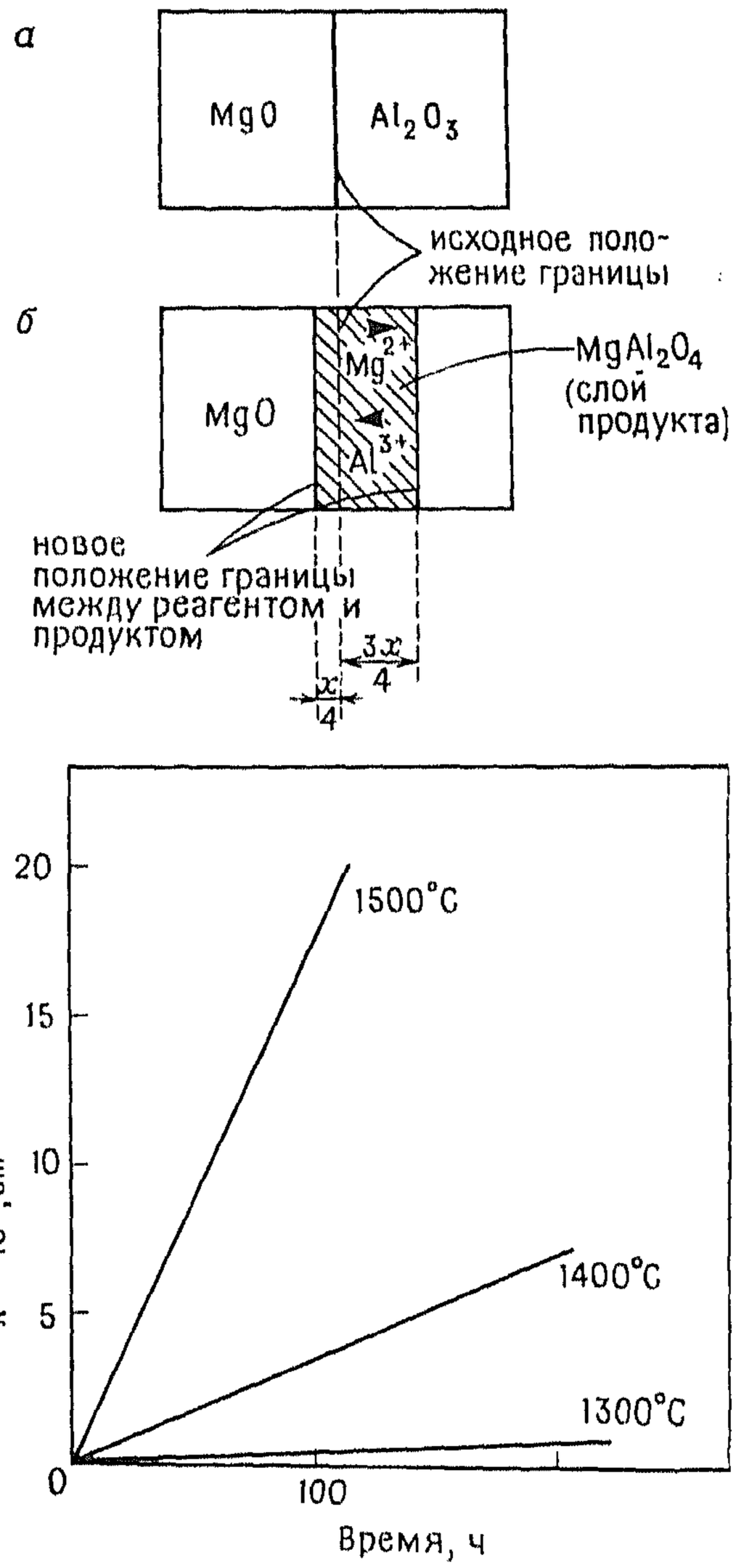



Рис. 2.1. Схема реакции между монокристаллическими MgO и $Al_2O_3$, проходящей по механизму встречной диффузии катионов (*а* и *б*), и зависимость толщины слоя $NiAl_2O_4$ ($x$) от температуры и времени (*в*) [13].

Если принять, что диффузия ионов $Mg^{2+}$ и $Al^{3+}$ к этим поверхностям раздела является стадией, лимитирующей скорость реакции в целом, то становится понятным, почему взаимодействие $Al_2O_3$ и MgO даже при высоких температурах протекает медленно (так как диффузия — медленный процесс); кроме того, следует учесть, что скорость реакции по мере ее развития должна убывать, так как толщина слоя продукта постепенно увеличивается.

*Скорости реакций.* Детальное исследование кинетики образования шпинели $NiAl_2O_4$ при реакции между контактирующими поликристаллическими таблетками NiO и $Al_2O_3$, которая аналогична рассматриваемой реакции образования $MgAl_2O_4$, показало, что лимитирующей стадией процесса действительно является встречная диффузия катионов через слой образовавшейся шпинели. Простая модель диффузии через плоский слой описывается параболической зависимостью

$$dx/dt = kx^{-1} \qquad (2.1)$$

или

$$x = (k' t)^{1/2}$$

где $x$ — количество образовавшегося продукта (для плоского фронта реакции оно пропорционально толщине растущего шпинельного слоя), $t$ — время, $k$ и $k'$ — константы скорости реакции.

Исследование кинетики образования $NiAl_2O_4$ показало хорошее соответствие экспериментальных результатов уравнению (2.1): в координатах $x^2$—$t$ получена прямая с наклоном, равным $k'$ (рис. 2.1). Как и следовало ожидать, реакция ускоряется с повышением температуры; график в координатах Аррениуса $\lg k'$—$T^{-1}$ дает возможность найти энергию активации реакции*.

*Вагнеровский механизм реакции.* Описанный выше механизм реакции между MgO и $Al_2O_3$, включающий встречную диффузию ионов $Mg^{2+}$ и $Al^{3+}$ через слой продукта с последующим взаимодействием на границах, разделяющих продукт и реагенты, известен под названием *механизма Вагнера.* Для поддержания электронейтральности навстречу каждым трем ионам $Mg^{2+}$, диффундирующим к правой границе, к левой границе должны двигаться два иона $Al^{3+}$. Реакции, проходящие на границах, могут быть описаны уравнениями:

а) на границе $MgO/MgAl_2O_4$

$$2Al^{3+} - 3Mg^{2+} + 4MgO \rightarrow MgAl_2O_4$$

б) на границе $MgAl_2O_4/Al_2O_3$ $3Mg^{2+} - 2Al^{3+} + 4Al_2O_3 \rightarrow 3MgAl_2O_4$

которые при суммировании дают уравнение процесса в целом:

$$4MgO + 4Al_2O_3 \rightarrow 4MgAl_2O_4$$

Легко видеть, что на границе шпинель/$Al_2O_3$ образуется в три раза больше продукта — шпинели, чем на границе MgO/шпинель, и, следовательно, правая граница должна сдвигаться в три раза быстрее, чем левая. Этот механизм был подтвержден при исследовании реакции между MgO и $Fe_2O_3$, в результате которой

---

* Речь идет о кажущейся энергии активации. — *Прим. ред.*

также образуется продукт со структурой шпинели — феррит $MgFe_2O_4$*. Найдено отношение скоростей продвижения границ влево и вправо для этой реакции, равное 1 : 2,7, что весьма близко к теоретическому значению 1 : 3. Изменение положения границ при образовании $MgFe_2O_4$ удается проследить благодаря различию в окраске реагентов и продукта. В тех системах, где границы можно наблюдать столь же легко, они могут служить удобными естественными метками, позволяющими следить за развитием реакции. Смещение метки при диффузионных процессах носит название *эффекта Киркендаля.*

Резюмируя вышесказанное, можно сделать вывод, что скорость твердофазных реакций в большой степени зависит от трех факторов:

1) площади контакта между реагирующими твердыми фазами и, следовательно, площади поверхности реагентов;

2) скорости зародышеобразования новой фазы;

3) скоростей диффузии ионов в фазах — участниках реакции, в особенности в фазе продукта реакции.

Очевидно, что для ускорения протекания реакции следует усиливать действие каждого из этих факторов. Рассмотрим несколько детальнее связанные с этим возможности.

*Площадь поверхности твердых тел.* Площадь поверхности одного и того же количества (массы) твердого вещества может меняться в широчайших пределах в зависимости от того, находится ли это вещество в виде монокристалла, в виде грубого или тонкого порошка; иначе говоря, площадь поверхности зависит от размера частиц. Покажем это простыми расчетами для MgO. Монокристалл MgO в форме куба объемом 1 $см^3$ весит 3,58 г (плотность MgO 3,58 $г/см^3$) и имеет общую поверхность шести граней 6 $см^2 = 6 \cdot 10^{-4}$ $м^2$.

Представим себе теперь, что этот кристалл измельчен в тонкий порошок, каждая частичка которого также представляет собой куб со стороной 10 мкм $= 10^{-3}$ см. Такой размер частиц типичен для образцов, подвергшихся истиранию в агатовой ступке или в шаровой мельнице в течение ~1 ч. (Следует иметь в виду, что в действительности всегда наблюдается распределение частиц по размеру.) Порошок теперь состоит из $(10^3)^3 = 10^9$ кристаллитов, каждый из которых имеет поверхность $6 \cdot 10^{-6}$ $см^2$. Таким образом, суммарная поверхность частиц порошка составляет $6 \cdot 10^3$ $см^2 = 6 \cdot 10^{-1}$ $м^2$.

Наконец, представим себе, что то же количество MgO взято в виде очень тонкого порошка, частицы которого имеют форму

---

* В действительности механизм образования $MgFe_2O_4$ намного сложнее. — *Прим. ред.*

куба с ребром 100 Å $=10^{-6}$ см. Для достижения столь малого размера кристаллических частиц потребовался бы чрезвычайно длительный помол*, но химические методы, такие, как осаждение из растворов или разложение солей, позволяют довольно легко получить порошок с таким размером частиц. Образец MgO содержит теперь $10^{18}$ кристаллитов суммарной площадью поверхности $10^{18} \cdot (6 \cdot 10^{-16}) = 600$ м$^2$.

Таким образом, площадь поверхности MgO, как и любого другого твердого вещества, резко возрастает при уменьшении размера частиц. Монокристалл с массой в несколько граммов имеет поверхность размером с почтовую марку, но, будучи измельченным до состояния тонкодисперсного порошка, то же количество вещества обладает поверхностью, примерно равной площади стометрового отрезка беговой дорожки стадиона.

Площадь поверхности реагирующих веществ оказывает сильнейшее влияние на скорость реакции, так как увеличение общей поверхности взаимодействующих частиц увеличивает и суммарную площадь контактирующих поверхностей (площадь контакта). Реальная площадь непосредственного контакта взаимодействующих частиц всегда меньше суммарной поверхности частиц вещества, хотя при теоретическом обсуждении принимаются во внимание ситуации, при которых суммарная поверхность частиц смеси порошков считается поверхностью контакта реагентов. Площадь контакта можно несколько увеличить путем прессования реагирующих порошков в таблетки, однако даже при довольно высоком давлении ($\sim 10^9$ Па) образцы в виде таблеток, изготовленных в обычных условиях, как правило, характеризуются объемом пор (пористостью) 20—40% общего объема образца, т. е. площадь контакта далека от своего максимума. Дальнейшего уменьшения пористости образцов при прессовании таблеток и увеличения площади контакта можно достигнуть путем прессования при высокой температуре (так называемое «горячее прессование»). Одновременное действие температуры и давления заставляет частицы лучше прилегать друг к другу, однако процессы уплотнения, как правило, происходят медленно, и поэтому изготовление образца методом горячего прессования часто требует нескольких часов.

Несмотря на то что площадь поверхности твердого тела в значительной степени определяет площадь контакта частиц в реакционной смеси, она тем не менее непосредственно не входит в уравнение скорости реакции (2.1). Толщина слоя продукта $x$

---

* Путем механического измельчения невозможно получить столь малые частицы, поскольку после достижения размера $\sim 10^{-4}$ см механическое воздействие вызывает обратный эффект (т. е. слипание мелких частиц в более крупные), известный как вторичная агрегация. — *Прим. перев.*

и площадь контакта связаны обратной зависимостью: толщина слоя продукта, отвечающая определенной степени превращения (скажем, 50%-ной) данной массы реагентов, уменьшается при уменьшении размеров частиц. Таким образом, размер частиц и суммарная поверхность частиц порошка, оказывая влияние на параметр $x$, косвенным образом входят в уравнение (2.1).

*Реакционная способность твердых тел — зародышеобразование и скорость диффузии.* Образование продукта взаимодействия двух твердых тел можно разделить на две стадии — образование зародышей и их последующий рост. Зародышеобразование проходит легче (быстрее) в тех случаях, когда продукт реакции структурно близок хотя бы одному из реагентов, так как это уменьшает число структурных перестроек, необходимых для образования зародышей. В частности, при взаимодействии MgO и $Al_2O_3$ образующаяся шпинель имеет упаковку кислородных ионов, похожую на упаковку в MgO. Зародыши шпинели могут поэтому образовываться на поверхности MgO, при этом кислородная подрешетка на границе MgO/шпинель остается почти непрерывной. Подобное сходство (иногда лишь частичное) зарождающейся фазы (шпинели) и фазы подложки (MgO) облегчает зародышеобразование.

*Топотаксические и эпитаксиальные реакции.* Для тех твердофазных реакций, зародышеобразование которых основано на структурном сходстве зарождающейся фазы и реагента, обычно оказываются действенными простые соображения об ориентационном соответствии этих двух фаз. При этом все явления ориентационного зародышеобразования можно разделить на два типа — топотаксические и эпитаксиальные реакции. Обе эти разновидности требуют структурного соответствия двух фаз, однако в случае эпитаксиальных реакций такое соответствие наблюдается только непосредственно на поверхности раздела двух кристаллов. Гипотетически возможна ситуация, когда две структуры имеют идентичную упаковку ионов кислорода в разделяющей их общей плоскости, однако при удалении от этой плоскости идентичность не сохраняется. Следовательно, эпитаксиальные реакции — это такие реакции, которые требуют лишь двумерного структурного сходства на границе двух кристаллов.

Для топотаксических процессов требование сходства структур не ограничивается поверхностью раздела, а распространяется также и на примыкающие к ней объемы обеих фаз. Такое соответствие наблюдается, в частности, при нарастании $MgAl_2O_4$ на поверхности MgO: кислородная подрешетка оксида может, не прерываясь на границе, переходить в кислородную подрешетку шпинели.

Зародышеобразование при топотаксии и эпитаксии облегчено по сравнению с теми случаями, когда между реагентами и продуктом нет структурного сходства. По-видимому, в связи с этим топотаксические и эпитаксиальные реакции широко распространены. Для того чтобы ориентационное зародышеобразование имело место, недостаточно одного сходства мотивов структур на разделяющей их границе, а необходимо также соответствие

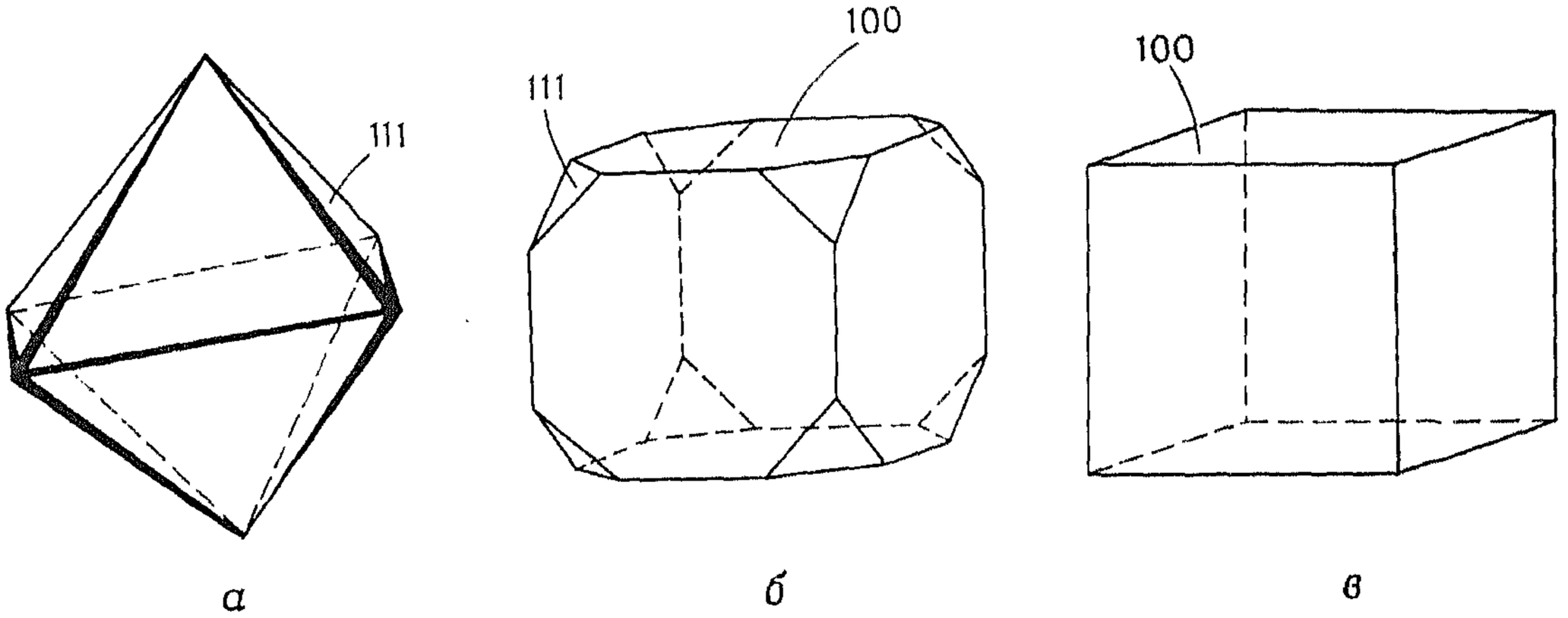



Рис. 2.2. Кристаллы кубической симметрии, имеющие огранку октаэдра (*а*), кубооктаэдра (*б*) и куба (*в*).

размеров элементарных ячеек и межатомных расстояний. Если же две фазы имеют сильно различающиеся межатомные расстояния, как, например, в случае BaO и MgO, то, несмотря на их принадлежность к одному и тому же структурному типу, фазы не могут срастаться на большой площади контакта. Было найдено, что для осуществления ориентационного зародышеобразования разность параметров решетки на поверхности раздела между фазой-«субстратом» и зародышем не должна превышать 15%.

*Структура поверхности и реакционная способность.* Готовность к образованию зародыша новой фазы зависит также от структуры конкретной поверхности контакта реагирующих фаз. Непосредственную информацию о структуре поверхности получить довольно трудно, несмотря на то, что в последние годы получил развитие целый ряд новых методов, специализированных на исследовании поверхности. Однако рассмотрение кристаллических структур различных типов показывает, что в большинстве случаев структура поверхности не может быть одинаковой для всего кристалла в целом. Исключения составляют лишь вещества со структурой каменной соли, в частности MgO, кристаллы которых могут образовывать идеальные кубы (рис. 2.2, *в*); каждая грань куба характеризуется индексами Миллера (100)

(гл. 5), следовательно имеет одинаковое строение, причем анионы и катионы расположены в вершинах квадрата (рис. 2.3, *а*). Пример двух различных структур поверхности в одном кристалле приведен на рис. 2.2, *б*. Здесь при «срезании» вершин того же куба (допустим, что это кристалл MgO) обнажаются грани {111}, параллельные плоскостям (111), проходящим через

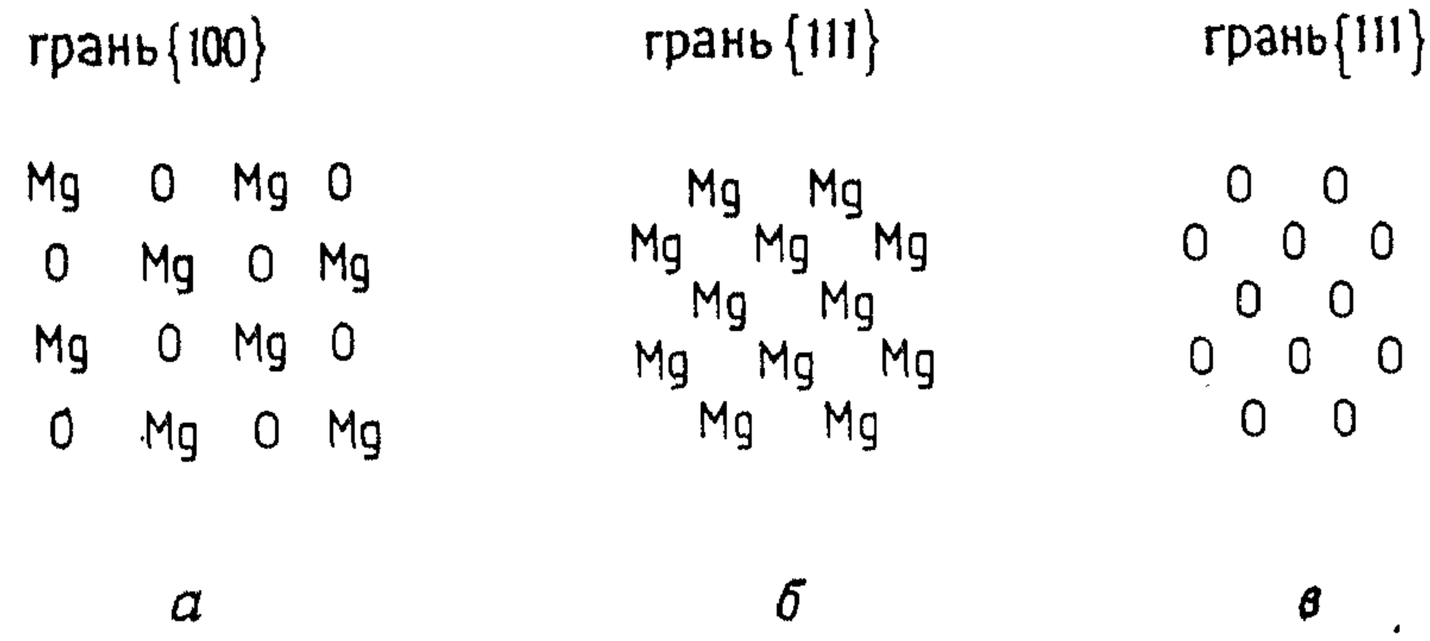



Рис. 2.3. Строение поверхности кристалла MgO на различных гранях. *а* — {100}; *б* и *в* — {111}.

чередующиеся слои ионов $Mg^{2+}$ и слои ионов $O^{2-}$ (рис. 2.3, *б* и *в*). В итоге на гранях {111} лежат либо только ионы $Mg^{2+}$, либо только ионы $O^{2-}$. Очевидное различие структур поверхностей {100} и {111} приводит и к различию их реакционных способностей. Хорошо известный и убедительный пример этого наблюдается при росте кристаллов NaCl из водного раствора. Обычной морфологии отвечают кубы с гранями {100} (рис. 2.2, *в*), но если в раствор добавить мочевины, то начинают расти октаэдры (рис. 2.2, *а*), каждая грань которых является плоскостью {111}. Мочевина при этом не входит в состав кристалла, а только влияет на реакционную способность отдельных граней.

Основная морфологическая закономерность при росте кристаллов заключается в том, что *наиболее предпочтительные грани растут медленнее всех остальных*. Это можно понять, вновь обратившись к рис. 2.2, *б*. Представим себе, что изображенный кристалл, имеющий вначале и грани {111}, и {100} (куб со «срезанными» вершинами), растет только по граням {111.} В итоге будут достроены вершины и получится идеальный куб. Напротив, если рост будет идти только по граням {100}, то получится завершенный октаэдр (рис. 2.2, *а*). Отсюда становится ясно, что мочевина замедляет рост граней {111} в сравнении с гранями {100}. Последние таким образом «вырастают из кристалла», и остаются только грани {111}.

Из этого примера можно сделать общий вывод о том, что реакционная способность кристаллов на отдельных участках их

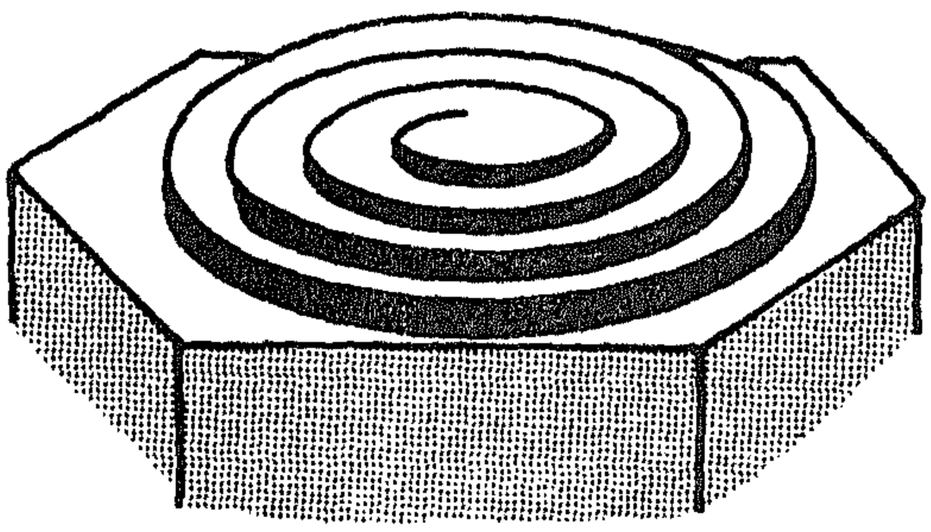


Рис. 2.4. Схематическое изображение спиральных ступеней роста на поверхности кристалла, образующихся благодаря наличию винтовой дислокации.

поверхности, различающихся по структуре, также различна. Невозможно, однако, сформулировать общее правило о том, на какой из граней будет наблюдаться наибольшая реакционная способность.

Реакционная способность твердых тел в значительной степени зависит также от наличия дефектов структуры. Дефектообразованию и влиянию дефектов на объемные свойства было уделено большое внимание исследователей, и в настоящий момент этот аспект достаточно хорошо изучен (гл. 9). Гораздо меньшая ясность имеется в том, что касается влияния на свойства кристалла поверхностных или приповерхностных несовершенств его структуры, хотя роль подобных дефектов, по-видимому, трудно переоценить. Важное значение поверхностных дефектов становится очевидным, например, при рассмотрении влияния винтовых дислокаций (гл. 9) на рост кристаллов. Образование спиральных ступеней роста на поверхности кристалла схематически показано на рис. 2.4. Такая картина возникает в тех случаях, когда исходная поверхность кристаллического зародыша не является строго плоской, а несколько искажена в области выхода дислокаций. При росте кристалла атомы, ионы или молекулы занимают соответствующие места в искаженной области; на вновь образовавшейся поверхности кристалла по-прежнему имеются выходы дислокаций. Поэтому по такому механизму (с сохранением ступени роста) рост кристалла может (по крайней мере в принципе) происходить неограниченно долго. Виды дислокаций и их влияние на свойства твердых тел детально обсуждаются в гл. 9.

Вообще говоря, рассмотренные примеры типичны для роста кристаллов из раствора или паровой фазы, однако такие же подходы сохраняют свое значение для любых реакций с участием твердых тел, и в том числе для твердофазных реакций, так как при этом учитывается важная роль структуры реальной поверхности.

Уравнение (2.1) связывает скорость твердофазной реакции с объемной диффузией ионов, в первую очередь с диффузией через слой продукта реакции. Наличие таких дефектов кристаллической структуры, как вакансии, межузельные ионы и, по всей видимости, дислокационные трубки, резко ускоряет диффузию. Вопрос о взаимосвязи дефектов структуры и диффузии обсуждается в гл. 9.

*Некоторые особенности, затрудняющие исследование твердофазных реакций.* Экспериментальное исследование взаимодействия между монокристаллическими MgO и $Al_2O_3$ показало, что наряду с общим соответствием процесса изложенной выше схеме наблюдается также осложняющее влияние ряда факторов. В связи с тем что эти факторы характеризуют затруднения, возникающие при исследовании твердофазных реакций в целом, на них следует остановиться более подробно.

а) При температуре реакции ~1500 °С шпинель существует в некотором интервале составов системы $MgO—Al_2O_3$. Область гомогенности шпинели лежит от 50 до ~60 мол.% $Al_2O_3$; это означает, что по крайней мере на начальной стадии реакции продукт будет иметь переменный состав. На границе с MgO шпинель предельно обогащена оксидом магния и соответствует формуле $MgAl_2O_4$, а на границе с $Al_2O_3$ имеется дефицит MgO, что отражается формулой $Mg_{0,75}Al_{2,18}O_4$. Как следствие такой ситуации, во-первых, в продукте присутствуют концентрационные неоднородности и, во-вторых, отношение скоростей передвижения границ отклоняется от теоретического, равного 1 : 3.

б) Исследованию диффузии и эффектов ориентации мешает скалывание шпинельного продукта с материнского кристалла MgO, происходящее на последней стадии реакции и (или) при охлаждении из-за разности мольных объемов этих двух фаз.

в) В тех случаях, когда взаимодействующие кристаллы неплотно примыкают друг к другу, важную роль начинает играть массоперенос через газовую (паровую) фазу. Транспортные реакции в паровой фазе рассматриваются ниже в разд. 2.7.7.

### *2.1.2. Экспериментальное осуществление твердофазных реакций*

В связи с тем что в учебниках твердофазные реакции рассматриваются чрезвычайно редко, здесь имеет смысл обсудить детали их экспериментального осуществления. Рассмотрим типичную последовательность операций на примере синтеза шпинели.

*Реагенты.* Исходными веществами для синтеза $MgAl_2O_4$ являются MgO и $Al_2O_3$, которые перед взятием навесок должны быть тщательно высушены (особенно гигроскопичный MgO) в течение нескольких часов при температуре 200—800 °С. Для увеличения поверхности контакта и, следовательно, скорости взаимодействия следует использовать по возможности более тонкозернистые порошки. Несколько иной и, может быть, лучший путь состоит в использовании в качестве источника MgO карбоната (или другой кислородсодержащей соли) магния, который менее

гигроскопичен и, разлагаясь при температурах 600—900 °С, дает тонкодисперсный порошок MgO, обладающий высокой удельной поверхностью и реакционной способностью. Нет необходимости подвергать $MgCO_3$ разложению в отдельной операции, предшествующей смешению с $Al_2O_3$. Лучше, если образование MgO происходит in situ как первая стадия реакции при нагревании смеси с $Al_2O_3$. Могут быть использованы также другие, более реакционноспособные источники $Al_2O_3$, например $Al(OH)_3$ или менее стабильные, чем $\alpha$-$Al_2O_3$, полиморфные модификации оксида алюминия. Однако предпринимая исследования, в которых важное значение имеет количественное соотношение оксидов, следует точно знать содержание влаги в таких реагентах.

*Приготовление реакционной смеси.* Из взятых в необходимых весовых количествах реагентов надо приготовить смесь. Если суммарное количество веществ не превышает ~20 г, то это можно сделать вручную с помощью агатовой ступки. Агат для этой цели подходит лучше, чем другие материалы, например фарфор, потому что благодаря его твердости смешиваемые вещества, как правило, не загрязняются. Немаловажно также то, что гладкая практически лишенная пор поверхность агата легко очищается от налипших остатков перемалываемых веществ. Гомогенизация смеси порошков сильно облегчается при добавлении летучих органических растворителей (больше всего для этого подходят ацетон или этанол) в количестве, достаточном для образования пасты. В процессе перемешивания и измельчения органическая жидкость постепенно испаряется и примерно через 15 мин полностью улетучивается. Добавление избыточного количества жидкости нежелательно, так как твердые частицы, суспендированные в жидкости, при этом седиментируют, и это сводит на нет гомогенизацию; кроме того, для полного испарения больших количеств растворителей реакционную смесь приходится слишком долго перемешивать.

Для больших количеств порошков (>20 г) смешение вручную превращается в утомительную процедуру, так как ступки обычных размеров не вмещают все количество вещества и приходится делить смешиваемый материал на порции. Поэтому при работе с большими количествами целесообразно применять шаровые мельницы, длительность приготовления смесей в которых может достигать нескольких часов.

*Материалы контейнеров.* Осуществляя реакции при высокой температуре, необходимо сознательно относиться к выбору контейнера, материал которого не должен химически взаимодействовать с нагреваемыми веществами, по крайней мере в используемом интервале температур. Как правило, подходящими

материалами являются благородные металлы — платина и золото, однако при работе с ними не следует забывать, что они весьма дороги. Платина более предпочтительна, чем золото, из-за более высокой температуры плавления (1760 и 1063 °С соответственно) и большей твердости. Иногда используют сплавы на основе золота, в частности Au—Pd, твердость которых также выше, чем у чистого золота. Контейнеры могут быть выполнены в виде тиглей или лодочек из фольги; тигли выдерживают многократное применение, тогда как тонкие лодочки непрочны и обычно служат очень недолго. Для реакций, происходящих при более низких температурах, в качестве материала контейнеров приемлемы и другие металлы, например никель при температурах до 600—700 °С. Широко используются также различные неметаллические огнеупорные материалы: распространены тигли из $Al_2O_3$, $SiO_2$, стабилизированного $ZrO_2$. Однако следует иметь в виду, что при высоких температурах возможно взаимодействие этих материалов с некоторыми веществами, в особенности с оксидами щелочных металлов.

*Термообработка.* Рациональный режим термообработки в сильной степени зависит от вида и реакционной способности реагентов. MgO и $Al_2O_3$ — инертные огнеупорные оксиды, и реакции между ними не наблюдается в заметной степени при температурах ниже 1200—1300 °С. Следовательно, смесь MgO и $Al_2O_3$ можно сразу помещать в печь, имеющую температуру 1400—1600 °С. Когда один (или несколько) реагентов берут в виде кислородсодержащей соли, например $MgCO_3$, то первой стадией реакции является разложение этой соли. В таких случаях смесь следует выдерживать некоторое время при температуре разложения с тем, чтобы последнее происходило в контролируемых условиях. Если этого не делать, а нагревать смесь сразу же до более высокой температуры, то разложение будет развиваться слишком быстро, что может повлечь за собой вспучивание, разламывание образца или даже его выброс из контейнера. $Na_2CO_3$ особенно склонен к такому поведению при быстром нагревании до температуры, намного превышающей 700 °С. Время полного завершения реакции, зависящее, безусловно, от температуры, обычно составляет несколько часов или даже суток. Более быстрому протеканию реакции, как правило, способствует периодическое охлаждение и перемол реакционной смеси. Целью этих операций является развитие поверхности контакта реагирующих частиц, так как спекание и рост зерен (исходных реагентов и продукта), происходящие при высокой температуре одновременно с основной реакцией, уменьшают площадь контакта и снижают тем самым скорость реакции. Прессование порошковых смесей в таблетки или брикеты также увеличивает

вероятность контакта реагентов и тем самым способствует повышению скорости взаимодействия.

Для ускорения реакции целесообразно проводить термообработку при возможно более высокой температуре. Так, смесь MgO и $Al_2O_3$ можно без опасений нагревать до ~2000 °C, если позволяет выбранный материал контейнера. В других случаях, в особенности при работе со смесями, содержащими оксиды щелочных металлов, при высоких температурах из-за заметной летучести реагентов возникает проблема сохранения состава продукта. Скорость испарения зависит от состава, и поэтому невозможно дать точные рекомендации о «безопасных» рабочих температурах, позволяющих избежать испарения. Например, при использовании $Li_2CO_3$ в качестве источника $Li_2O$ следует учитывать, что при ~700 °C наступает плавление, а при более высоких температурах происходит быстрое испарение $Li_2CO_3$. Однако в смеси с другими компонентами испарение резко замедляется. В частности, при постепенном нагревании смесей $Li_2CO_3$ и $Al_2O_3$, взятых в мольном отношении 1 : 5 для синтеза $LiAl_5O_8$, заметные потери оксида лития начинаются лишь при температурах выше 1200 °C.

Если элементы, входящие в состав реакционной смеси, обладают переменной степенью окисления, то наряду с температурой существенна и атмосфера, в которой проходит реакция. Так, при синтезе оксидных фаз, содержащих $Fe^{2+}$, необходимо обеспечить восстановительную атмосферу, чтобы предотвратить возможное окисление железа в образце до $Fe^{3+}$.

*Анализ.* Продукты твердофазных реакций обычно представляют собой порошки или спеченную поликристаллическую массу. Большие монокристаллы в твердофазных реакциях не образуются, хотя мелкие кристаллики (до ~0,1 мм) в некоторых случаях удается получить. Рентгеновская дифракция на порошках является основным методом идентификации присутствующих кристаллических фаз. Поскольку каждое кристаллическое вещество дает характерную дифракционную картину, то рентгенограмма порошка является своеобразным «отпечатком пальцев» при его анализе. Она позволяет установить, в частности, прошла ли реакция до конца, образовался ли желаемый продукт, присутствуют ли побочные или промежуточные фазы. Если обнаружено, что рентгенограмма состоит из набора рефлексов, не относящихся к известным фазам, то это означает, что продукт представляет собой неописанное ранее соединение. С помощью рентгеновского метода, однако, нельзя определить химический состав продукта; поэтому при сомнениях, что взятые первоначально соотношения реагирующих веществ могли быть нарушены (например, вследствие летучести оксидов щелочных метал-

лов), необходимо провести химический анализ (например, с помощью рентгенолюминесцентного или атомно-абсорбционного методов).

Более детальный обзор методов анализа состава и структуры твердых тел сделан в гл. 3.

### *2.1.3. Совместное осаждение как прием интенсификации твердофазных реакций*

Помимо очевидного влияния температуры на скорость твердофазной реакции между веществами, смешанными механическим путем, сильное воздействие оказывают размер частиц реагентов, степень их гомогенизации при смешивании и степень контактирования отдельных зерен. Используя прием совместного осаждения компонентов реакции, в ряде случаев можно получить одновременно малый размер частиц и высокую степень гомогенизации, что соответствует ускорению твердофазной реакции. Примером может служить синтез феррита цинка $ZnFe_2O_4$. В одном из методов получения этого вещества и родственных ему ферритов исходят из оксалатов цинка и железа, которые по отдельности растворяют в воде, затем смешивают эти растворы, соблюдая эквивалентное соотношение катионов, и постепенно испаряют воду. Из раствора постепенно осаждается мелкодисперсный осадок смеси оксалатов, в котором достигается высокая степень смешения цинка и железа. Осадок отделяют фильтрованием, сушат и прокаливают. Благодаря высокой степени гомогенизации для окончания реакции образования $ZnFe_2O_4$ требуется гораздо более низкая температура (~1000°С), чем при работе со смесью оксидов, полученной механическим смешением. Суммарная реакция отвечает уравнению

$$Fe_2(C_2O_4)_3 + ZnC_2O_4 \longrightarrow ZnFe_2O_4 + 4CO + 4CO_2$$

Таким же образом могут быть синтезированы ферриты кобальта, никеля, марганца, а также их твердые растворы. Описанный прием малопригоден для реагентов, сильно различающихся по растворимости в воде или по скорости образования осадков, в том числе систем, склонных к образованию пересыщенных растворов. Его не следует применять при получении препаратов высокой чистоты и материалов со строго заданной стехиометрией.

### *2.1.4. Другие приемы предварительной гомогенизации*

Один из способов гомогенизации основан на осаждении смешанных солей стехиометрического состава. Например, феррит $NiFe_2O_4$ со структурой шпинели был синтезирован через проме-

жуточный пиридиновый аддукт двойного основного ацетата никеля и железа $Ni_3Fe_6(CH_3COO)_{17}O_3OH \cdot 12C_5H_5N$. Стехиометрия последнего обеспечивает молярное отношение Ni : Fe, в точности равное двум, причем для очистки можно использовать перекристаллизацию из пиридина. Пиридиновый аддукт готовят из кристаллогидрата двойного основного ацетата никеля и железа. Чтобы получить феррит $NiFe_2O_4$, кристаллы двойного аддукта с пиридином медленно нагревают до 200—300 °С для окисления органического компонента с последующей выдержкой остатка при ~1000 °С на воздухе в течение 2—3 сут.

Подобная методика использована при получении шпинелей-хромитов $MCr_2O_4$ (M=Mg, Zn, Cu, Mn, Fe, Co, Ni). В частности, при получении $MnCr_2O_4$ осажденный $MnCr_2O_7 \cdot 4C_5H_5N$ постепенно нагревали до 1100 °С. Шестивалентный хром дихромата восстанавливался при этом до трехвалентного, но для того, чтобы избежать окисления двухвалентного марганца, заключительную стадию отжига при 1100 °С проводили в атмосфере, обогащенной водородом.

Соединения, использованные как промежуточные при синтезе шпинелей-хромитов, перечислены в табл. 2.1.

Таблица 2.1. Синтез стехиометрических хромитов [17]

| Хромит | Промежуточное соединение | Температура прокаливания, °С |
|---|---|---|
| $MgCr_2O_4$ | $(NH_4)_2Mg(CrO_4)_2 \cdot 6H_2O$ | 1100—1200 |
| $NiCr_2O_4$ | $(NH_4)_2Ni(CrO_4)_2 \cdot 6H_2O$ | 1100 |
| $MnCr_2O_4$ | $MnCr_2O_7 \cdot 4C_5H_5N$ | 1100 |
| $CoCr_2O_4$ | $CoCr_2O_7 \cdot 4C_5H_5N$ | 1200 |
| $CuCr_2O_4$ | $(NH_4)_2Cu(CrO_4)_2 \cdot 2NH_3$ | 700—800 |
| $ZnCr_2O_4$ | $(NH_4)_2Zn(CrO_4)_2 \cdot 2NH_3$ | 1400 |
| $FeCr_2O_4$ | $NH_4Fe(CrO_4)_2$ | 1150 |

Использование описанных методик химической гомогенизации при тщательном соблюдении условий синтеза способствует получению конечных продуктов с точной стехиометрией. В случае ферритов и хромитов это очень важно, так как свойства приготовленных из них магнитных материалов чрезвычайно чувствительны к стехиометрии и чистоте (гл. 16).

Совместное осаждение и другие методы химической гомогенизации, вообще говоря, могут быть полезны при получении многих твердофазных материалов. Однако нельзя рекомендовать универсальный «рецепт», так как специфика каждого синтеза определяется свойствами как конечных соединений, так и промежуточных фаз.

### *2.1.5. Кинетика твердофазных реакций*

В предыдущих разделах обсуждалось влияние отдельных факторов на взаимодействие между твердыми фазами. Описание кинетики каждой реальной реакции затрудняется тем, что эти факторы действуют всегда в совокупности. Изучение кинетики ставит своей целью выявление той стадии, которая является определяющей (лимитирующей) для скорости процесса в целом. Исходя из того что реакции между твердыми телами развиваются на границе раздела, по меньшей мере одна из трех следующих стадий может быть лимитирующей:

1) перенос вещества к границе раздела;
2) взаимодействие на границе;
3) перенос вещества от границы в объем фазы.

Представления, используемые в твердофазной кинетике, существенно отличаются от тех, на которых основан кинетический анализ газовых реакций. В частности, одно из основополагающих понятий кинетики газофазных реакций — это порядок реакции, определяемый как показатель степени $n$ при концентрации $c$ в уравнении скорости

$$dc/dt = -kc^n \qquad (2.2)$$

Установление порядка реакции весьма важно для понимания механизма реакции, так как указывает на число молекул, принимающих участие в элементарном акте наиболее медленной стадии реакции.

Для большинства реакций в твердых телах понятие порядка лишено смысла, так как в этих реакциях нет отдельно участвующих в элементарном акте молекул. Однако для эмпирического описания кинетики твердофазных реакций уравнение типа (2.2) тем не менее применяется, причем часто оказывается, что $n$ выражается не целым, а дробным числом. Дальнейшее, более углубленное рассмотрение кинетики твердофазных реакций не предполагается в этой книге, а читатели, интересующиеся этим вопросом, могут найти соответствующий материал в монографии Шмальцрида [16].

## 2.2. Кристаллизация растворов, расплавов, стекол и гелей

Препаративные методы получения твердых продуктов с применением кристаллизации имеют одну весьма важную отличительную особенность: состояние исходных веществ — водных растворов, расплавов, стекол и гелей, как правило, характеризуется гомогенностью, однофазностью и аморфностью. Образование конечных кристаллических продуктов может происходить с меньшими затруднениями (в частности, при более низких тем-

пературах), чем при твердофазном синтезе, так как уже устранена необходимость диффузионного массопереноса на макроскопические расстояния. В некоторых случаях методы предварительной кристаллизации позволяют получить метастабильные фазы, что не удается (или с трудом удается) сделать при других подходах. Термодинамический и кинетический аспекты кристаллизации переохлажденных расплавов и стекол и других подобных процессов рассматриваются в гл. 18.

### *2.2.1. Кристаллизация из растворов и гелей. Синтез цеолитов*

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

$$\underset{\text{водный раствор}}{NaAl(OH)_4} + \underset{\text{водный раствор}}{Na_2SiO_3} + \underset{\text{водный раствор}}{NaOH}$$

$$\downarrow 25^\circ C$$

$$\underset{\text{гель}}{[Na_a(AlO_2)_b(SiO_2)_c \cdot NaOH \cdot H_2O]}$$

$$\downarrow 25 \div 175^\circ C$$

$$\underset{\text{(кристаллический цеолит)}}{[Na_x(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot mH_2O}$$

В связи с широким промышленным применением цеолитов, особенно в области органического катализа, синтез этих веществ стал областью активных научных разработок, направленных на

получение новых структур с различным молекулярно-ситовым действием и с различной способностью к ионному обмену.

Опыт, накопленный при осуществлении гидротермальных реакций, позволяет сделать следующие обобщения (по Бреку):

1) в качестве исходных веществ следует использовать свежеосажденные гели или аморфные осадки;

2) важное значение имеет pH; в геле следует поддерживать высокое pH путем добавления сильных щелочей;

3) наиболее подходят мягкие гидротермальные условия, т. е. невысокая температура и невысокое давление насыщенного водяного пара, развивающееся в результате испарения воды, содержащейся в геле;

4) для появления большого количества кристаллов желательна высокая степень пересыщения геля.

### *2.2.2. Кристаллизация из расплавов*

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

Кристаллизация из расплавов приводит к хорошим результатам при грамотном подходе, т. е. при знании диаграмм состояния соответствующих систем, которые в графическом виде отражают взаимосвязь температуры и состава кристаллизующихся веществ. При кристаллизации конгруэнтно плавящихся соединений состав жидкости и кристаллов идентичен, так что для роста последних необходимо знать лишь температуру плавления. Однако чаще всего жидкая фаза и образующиеся из нее кристаллы имеют различный состав. Рассмотрим простейшую систему A—B, в которой образуется эвтектика (рис. 2.5). Предположим, что необходимо получить кристаллы вещества A, имеющего температуру плавления $T_A$. Добавление вещества B к веществу A приводит к тому, что плавление происходит теперь в некотором интервале температур, от $T_E$ до $T_A$. Например, для смеси состава X плавление начинается при $T_E$ и заканчивается лишь при достижении $T_F$; в интервале $T_E \div T_F$ смесь расплавлена частично и состоит из кристаллов A и жидкости, состав которой

непрерывно меняется с температурой. Для получения кристаллов A смесь X следует медленно охлаждать от $T_F$ до $T_E$ или выдерживать при постоянной температуре, несколько превышающей $T_E$. При последующем охлаждении до комнатной температуры остающаяся жидкость кристаллизуется, образуя эвтектическую структуру — мелкозернистую смесь кристаллов A и B. Более крупные кристаллы A, образовавшиеся в результате первичной кристаллизации при высокой температуре, распределены

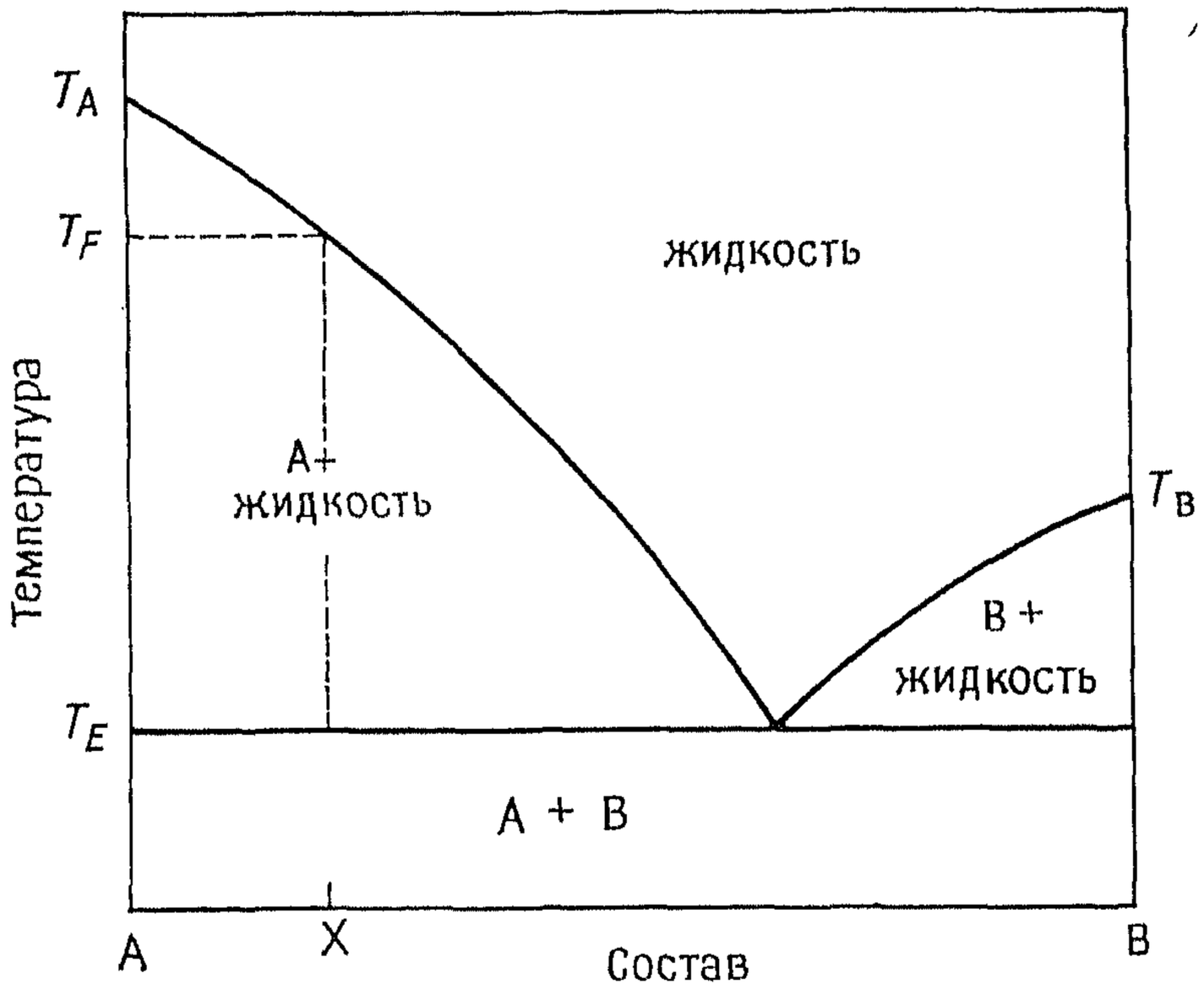



Рис. 2.5. Бинарная диаграмма эвтектического типа, поясняющая возможность использования раствора A в расплаве B для роста кристаллов A.

в этой эвтектической смеси. Хорошие условия массопереноса, имеющиеся в расплаве, позволяют при длительном росте получить кристаллы значительных размеров. В этом отношении кристаллизация из расплавов также во многом похожа на кристаллизацию из водных растворов.

На рис. 2.6 изображена фазовая диаграмма системы, в которой образуется химическое соединение, плавящееся инконгруэнтно. При охлаждении жидкости, состав которой в точности соответствует этому соединению, ниже $T_F$ из расплава в первую очередь кристаллизуется вещество A. Поэтому при необходимости получения кристаллов соединения AB следует выбирать для кристаллизации такие составы, в которых в равновесии с расплавом находится именно эта фаза. Например, кристаллы AB вырастают из расплава состава X при охлаждении его от $T_G$ до $T_E$.

Более детально фазовые диаграммы, их интерпретация и применение рассмотрены в гл. 11.

### *2.2.3. Кристаллизация стекол*

В некоторых случаях при синтезе кристаллических фаз целесообразно использовать промежуточное образование стекол. Переходы из стеклообразного состояния в кристаллическое играют важную роль в производстве стеклокерамических материалов (ситаллов). Так, при необходимости получения распространенного компонента ситаллов ортосиликата лития $Li_2Si_2O_5$

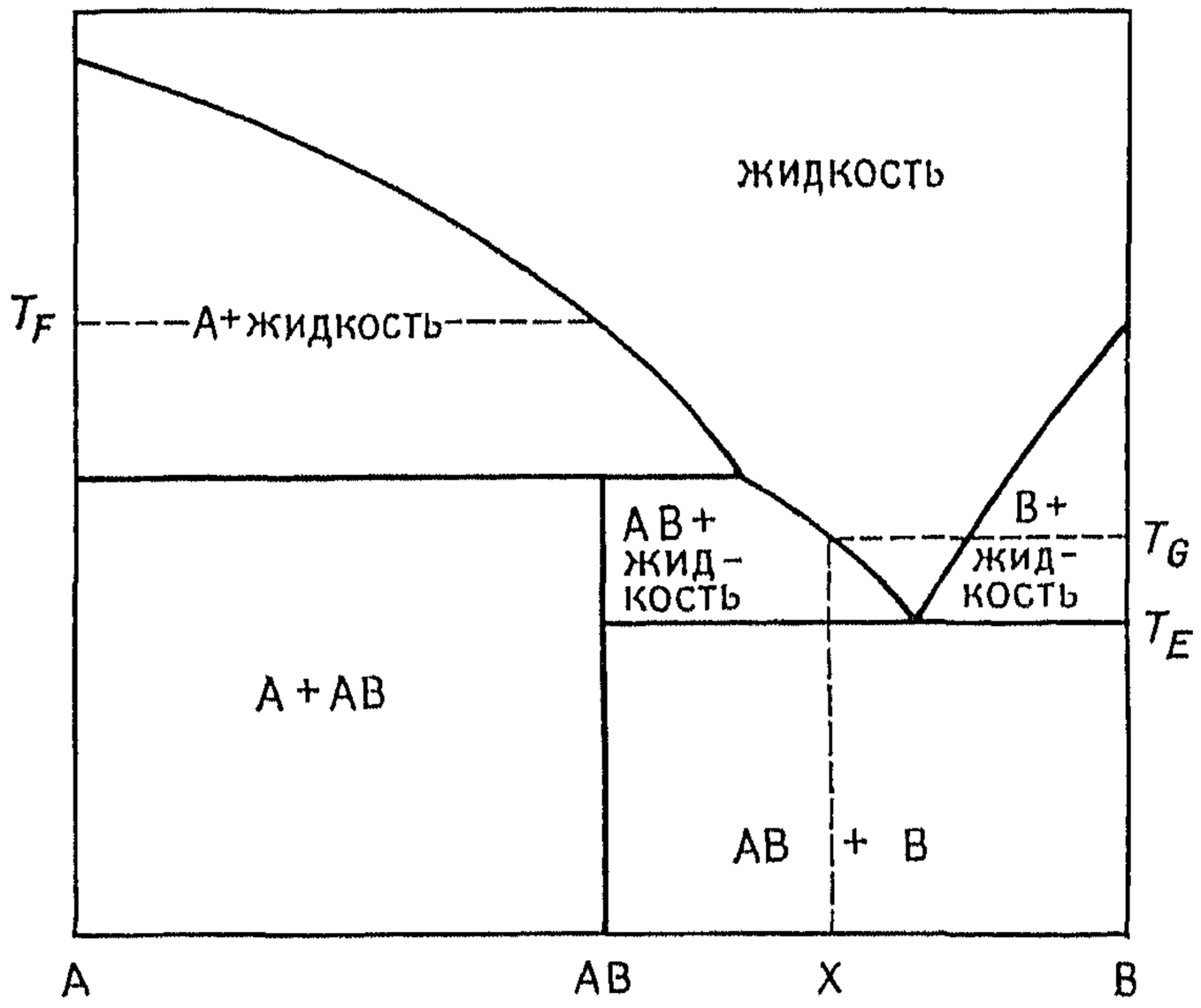



Рис. 2.6. Фазовая диаграмма бинарной системы с инконгруэнтно плавящимся соединением AB, поясняющая возможности роста кристаллов этого соединения.

можно поступить следующим образом: расплавить смесь оксидов $Li_2O$ и $SiO_2$, взятых в отношении 1 : 2 ($t_{пл}$ $Li_2Si_2O_5$ 1032 °C), и затем быстро охладить расплав от ~1100 °C до комнатной температуры. Образовавшееся при этом прозрачное стекло характеризуется температурой перехода ~450 °C, так что нагревание до 500—700 °C вызывает кристаллизацию $Li_2Si_2O_5$, которая завершается за несколько часов. Очевидно, однако, что применение этого синтетического приема ограничено не слишком широким кругом систем, склонных к стеклообразованию.

Детальному рассмотрению стекол и ситаллов посвящена гл. 18.

## 2.3. Транспортные реакции в паровой фазе

Интересным и многообещающим препаративным методом, получившим развитие в последние годы, является метод, основанный на химическом транспорте через паровую фазу [15]. Химический транспорт используют как для очистки соединений,

так и для получения новых фаз, в том числе в виде монокристаллов. Для этого в одном конце прозрачной трубки, как правило из кварцевого стекла, помещают вещество А, трубку заполняют газом-переносчиком В или (реже) вакуумируют и запаивают (рис. 2.7, *а*). Трубку помещают в печь или иное нагревательное устройство, обеспечивающее градиент температуры по длине трубки. Градиент температур на концах трубки обычно составляет 50 °С. Вещества А и В при нагревании образуют

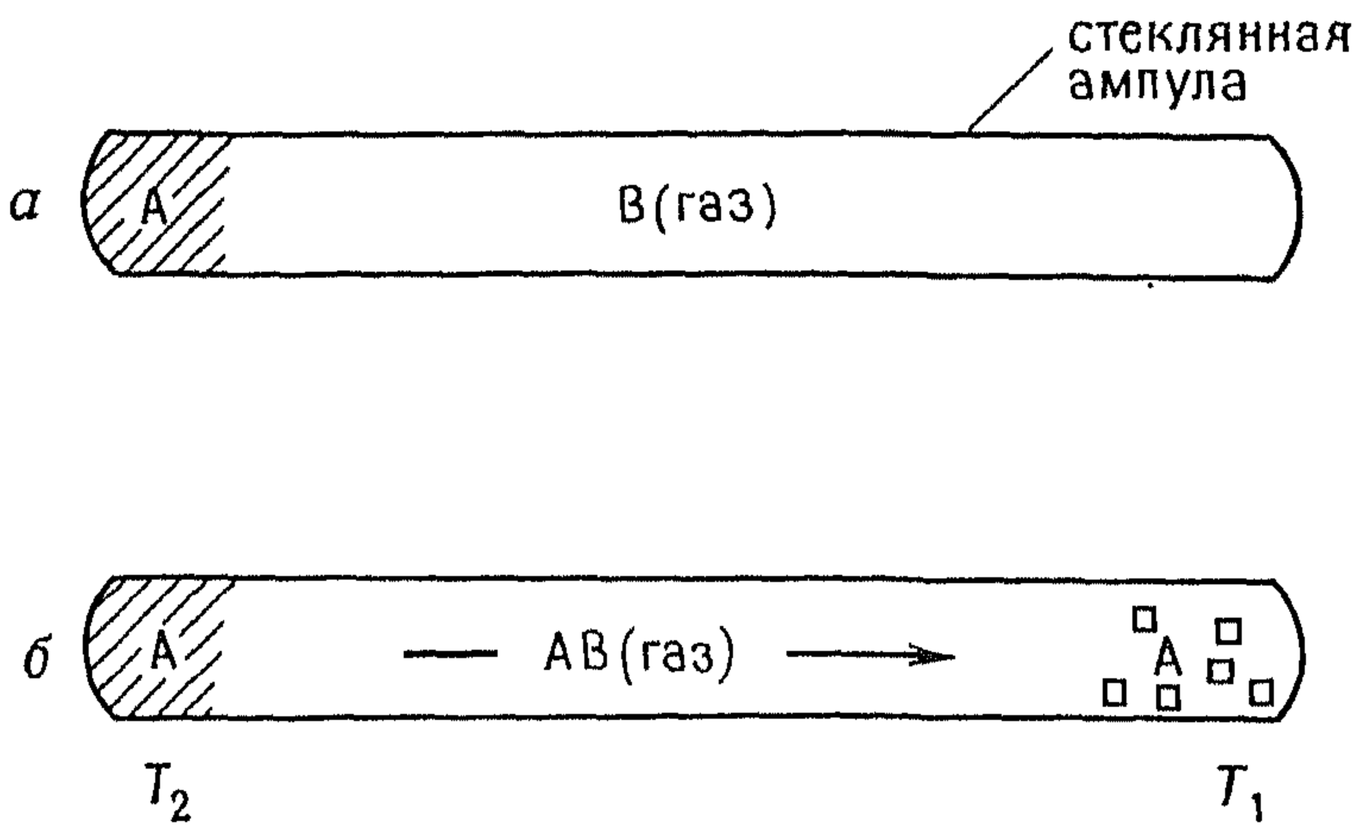



Рис. 2.7. Осуществление простейшей транспортной реакции А(тв.)+В(газ)⇌⇌АВ(газ) в паровой фазе для получения монокристаллов вещества А.

газообразное соединение АВ, которое вслед за тем разлагается в другом конце трубки, вновь образуя кристаллы вещества А (рис. 2.7, *б*). Этот метод основан на том, что реакции образования и распада газообразных молекул АВ легко достигают равновесного состояния. Если образование соединения АВ — эндотермическая реакция (происходит с поглощением тепла), то это соединение преимущественно возникает в более горячем пространстве (конце) трубки ($T_2$), а в холодном ($T_1$) молекулы, перенесенные через паровую фазу, распадаются. Напротив, если соединение АВ образуется по экзотермической реакции, то исходное вещество А располагают в более холодном конце трубки, а продукт транспорта осаждается в горячей зоне. Константа равновесия реакции, проходящей в объеме трубки, зависит от температуры, и, следовательно, равновесные концентрации молекул АВ при температурах $T_1$ и $T_2$ различны. Это приводит к установлению градиента концентрации АВ, который определяет движущую силу диффузионного массопереноса в паровой (газовой) фазе. Эффективный массоперенос удается получить, когда равновесие транспортной реакции несильно смещено в ту или другую сторону.

Рассмотрим, например, эндотермическую реакцию окисления платины с образованием при $\geqslant 1200\,^{\circ}C$ газообразного оксида

$$Pt\ (тв.) + O_2 \rightleftharpoons PtO_2\ (газ)$$

Оксид диффундирует в зону более низкой температуры и там разлагается, давая металлическую платину. Последствия этого можно всегда наблюдать в высокотемпературных печах с нагревателями из платины и ее сплавов: на менее нагретых, чем сам нагреватель, стенках печи видны кристаллики металлической платины, образовавшиеся здесь в результате транспортной реакции.

Предложенный *Ван-Аркелем способ* очистки некоторых металлов основан на экзотермических реакциях с парами иода, при которых образуются газообразные иодиды, например:

$$Cr + I_2 \rightleftharpoons CrI_2\ (газ)$$

Прямая реакция экзотермична, поэтому металлический хром переносится и осаждается в более нагретой зоне. Таким образом можно подвергать очистке от примесей Ti, Hf, V, Nb, Cu, Ta, Fe и Th или извлекать эти металлы из их карбидов, нитридов и оксидов.

Элегантная разновидность иодидного метода, позволяющая разделить *смесь двух веществ*, транспортируя их в противоположных направлениях, основана на одновременном прохождении двух реакций с разным знаком теплового эффекта. Например, таким образом можно разделить $WO_2$ и W, используя в качестве переносчиков пары $I_2$ и $H_2O$. При этом происходят реакции:

$$WO_2\ (тв.) + I_2\ (газ) \underset{800^{\circ}C}{\overset{1000^{\circ}C}{\rightleftharpoons}} WO_2I_2\ (газ)$$

$$W\ (тв.) + 2H_2O\ (газ) + 3I_2\ (газ) \underset{1000^{\circ}C}{\overset{800^{\circ}C}{\rightleftharpoons}} WO_2I_2\ (газ) + 4HI\ (газ)$$

В итоге вольфрам осаждается в зоне с температурой $1000\,^{\circ}C$, а $WO_2$ — $800\,^{\circ}C$.

Применяя HCl в качестве переносчика, можно разделить медь и $Cu_2O$:

$$Cu_2O\ (тв.) + 2HCl\ (газ) \underset{900^{\circ}C}{\overset{500^{\circ}C}{\rightleftharpoons}} 2CuCl\ (газ) + H_2O\ (газ)$$

$$Cu\ (тв.) + HCl\ (газ) \underset{500^{\circ}C}{\overset{600^{\circ}C}{\rightleftharpoons}} CuCl\ (газ) + {}^1/_2H_2\ (газ)$$

Поскольку CuCl образуется из $Cu_2O$ по экзотермической реакции, а из Cu — по эндотермической, то в зоне более высокой температуры происходит осаждение $Cu_2O$, а в зоне более низкой температуры — осаждение меди.

Рассмотренные реакции являются примерами наиболее простых транспортных процессов, в которых исходное вещество и продукт транспорта идентичны. В то же время транспортные реакции могут играть важную роль при синтезе многих бинарных, тройных и даже четверных соединений. Взаимодействие может проходить, например, в соответствии со следующей схемой:

$$\textit{при } T_2\text{:}\quad \mathrm{A\ (тв.)} + \mathrm{B\ (газ)} \rightleftharpoons \mathrm{AB\ (газ)}$$

$$\textit{при } T_1\text{:}\quad \mathrm{AB\ (газ)} + \mathrm{C\ (тв.)} \rightleftharpoons \mathrm{AC\ (тв.)} + \mathrm{B\ (газ)}$$

$$\textit{суммарный процесс:}\ \mathrm{A\ (тв.)} + \mathrm{C\ (тв.)} \rightleftharpoons \mathrm{AC\ (тв.)}$$

Рассмотрим несколько конкретных примеров, заимствованных из работы [15] и демонстрирующих роль переноса через газовую фазу.

*Получение $Ca_2SnO_4$.* Прямое взаимодействие оксидов CaO и $SnO_2$ по реакции $2\,CaO + SnO_2 \rightarrow Ca_2SnO_4$ проходит медленно, однако процесс резко ускоряется в присутствии CO. Объяснение этого эффекта связано с осуществлением в этих условиях транспортной реакции:

$$\mathrm{SnO_2\ (тв.)} + \mathrm{CO} \rightleftharpoons \mathrm{SnO\ (газ)} + \mathrm{CO_2}$$

Газообразный оксид олова(II) взаимодействует затем с CaO и $CO_2$, образуя $Ca_2SnO_4$.

*Получение $NiCr_2O_4$.* Медленное в обычных условиях взаимодействие NiO и $Cr_2O_3$ ускоряется в присутствии кислорода, так как образующийся газообразный оксид $CrO_3$ легко переносится на поверхность частиц NiO:

$$\mathrm{Cr_2O_3\ (тв.)} + {}^3/_2\mathrm{O_2} \rightleftharpoons 2\mathrm{CrO_3\ (газ)}$$

$$2\mathrm{CrO_3\ (газ)} + \mathrm{NiO\ (тв.)} \longrightarrow \mathrm{NiCr_2O_4\ (тв.)} + {}^3/_2\mathrm{O_2}$$

*Получение $Nb_5Si_3$.* Исходными веществами служат металлический ниобий и диоксид кремния $SiO_2$, которые сами по себе не взаимодействуют, несмотря на высокую температуру (~1100 °C). Однако в вакуумированном реакторе в присутствии даже следов водорода последовательно осуществляются следующие реакции, в результате которых газообразный оксид кремния SiO переносится к поверхности ниобия:

$$\mathrm{SiO_2\ (тв.)} + \mathrm{H_2} \rightleftharpoons \mathrm{SiO\ (газ)} + \mathrm{H_2O}$$

$$3\mathrm{SiO\ (газ)} + 8\mathrm{Nb} \longrightarrow \mathrm{Nb_5Si_3} + 3\mathrm{NbO}$$

Пары иода также могут ускорять образование $Nb_5Si_3$; в этом случае образуется летучий иодид ниобия:

$$\mathrm{Nb\ (тв.)} + 2\mathrm{I_2} \rightleftharpoons \mathrm{NbI_4\ (газ)}$$

$$11\mathrm{NbI_4} + 3\mathrm{SiO_2} \longrightarrow \mathrm{Nb_5Si_3} + 22\mathrm{I_2} + 6\mathrm{NbO}$$

*Получение $Al_2S_3$.* Взаимодействие алюминия с серой происходит медленно даже при 800 °C, так как образующийся сульфид тонким, но плотным слоем покрывает поверхность расплава алюминия и создает диффузионный барьер, препятствующий протеканию реакции. Присутствие паров иода и наличие температурного градиента (~100 °C) существенно способствуют взаимодействию, так как продукт реакции $Al_2S_3$ удаляется, превращаясь в газообразный иодид:

$$2\mathrm{Al} + 3\mathrm{S} \longrightarrow \mathrm{Al_2S_3}$$

$$\mathrm{Al_2S_3\ (тв.)} + 3\mathrm{I_2} \rightleftharpoons 2\mathrm{AlI_3\ (газ)} + {}^3/_2\mathrm{S_2\ (газ)}$$

В итоге в более холодной (~700 °С) части реактора вырастают большие бесцветные кристаллы $Al_2S_3$.

*Получение* $Cu_3TaSe_4$. Простые вещества Cu, Ta и Se нагревают при 800 °С в присутствии паров иода. Наблюдающийся в более холодной зоне (750 °С) рост кристаллов $Cu_3TaSe_4$ осуществляется через промежуточную стадию образования в газовой фазе комплексных иодидов.

*Получение* $ZnWO_4$. При нагревании оксидов ZnO и $WO_3$ при 1060 °С в атмосфере, содержащей $Cl_2$, получают в зоне с температурой 980 °С кристаллы $ZnWO_4$; транспорт осуществляется за счет промежуточного образования летучих хлоридов.

Приведенные примеры иллюстрируют важную роль газовой фазы как среды, в которой осуществляется массоперенос, и ее влияние на скорость реакций. Скорость реакций возрастает по сравнению с твердофазным взаимодействием потому, что подвижность молекул в газах гораздо выше, чем в твердых телах. Заметим также, что и в обычных «твердофазных» реакциях, проходящих в изотермических условиях, массоперенос через газовую фазу часто оказывается самым простым механизмом транспорта от одной твердой фазы к другой.

## 2.4. Реакции внедрения и ионного обмена как методы получения новых соединений на основе существующих структур

Реакции внедрения (встраивание в кристаллическую структуру дополнительных атомов, ионов или молекул) и *ионного обмена* (замещение ионов одного вида на другие при обработке твердых фаз расплавами солей или водными растворами) — эти методы также применяются при получении новых твердофазных соединений. Для того чтобы твердое соединение могло вступать в эти реакции, его структура должна удовлетворять ряду требований, важнейшим из которых является высокая степень «открытости» структуры, позволяющая посторонним атомам или ионам легко диффундировать в объеме кристалла и легко покидать его. Приведем некоторые примеры соединений, обладающих такими свойствами.

Структуры графита и $TiS_2$, образующих соединения внедрения (интеркалаты), имеют слоистый характер. При внедрении посторонних атомов или ионов в межслойное пространство слои раздвигаются, а при последующем удалении внедрившихся частиц вновь сближаются. В соединениях типа β-глинозема (β-$Al_2O_3$) также имеются «открытые» слои, структура которых позволяет ионам $Na^+$ легко передвигаться внутри слоя. При обработке натриевой формы β-глинозема расплавами соответствующих солей ионы $Na^+$ могут быть замещены на ряд других катионов. Структура цеолитов (молекулярных сит) образована трехмерным алюмосиликатным каркасом, образующим сеть пе-

ресекающихся каналов и пустот. Гидратированные катионы, локализованные в этих пустотах, склонны к ионному обмену.

Перечисленные типы соединений и реакций интересны не только тем, что расширяют возможности препаративной неорганической химии; с их помощью можно решить многие технически важные задачи. Так, цеолиты благодаря способности к ионному обмену наряду с другими применениями могут также служить в качестве ионообменников для уменьшения жесткости воды. В дисульфид титана $TiS_2$ можно электрохимически ввести ионы $Li^+$; благодаря этой особенности $TiS_2$ и другие дихалькогениды переходных металлов перспективны в качестве материалов обратимых электродов твердофазных электрических аккумуляторов.

Некоторые примеры реакций внедрения и ионного обмена более детально рассмотрены в следующих разделах.

### *2.4.1. Соединения внедрения на основе графита (СВГ)*

Графит — классическая матрица для осуществления реакций внедрения; его способность к включению в свою структуру атомов, ионов и молекул достаточно хорошо изучена. Соединения внедрения в графит могут быть получены, в частности, с катионами щелочных металлов, галогенид-ионами, аммиаком и аминами, солями галогеноводородных и кислородсодержащих кислот.

Некоторое представление о типичных реакциях внедрения и условиях их протекания можно составить себе из следующих схем:

$$\text{Графит} \xrightarrow[25^\circ\text{C}]{HF/F_2} \underset{\text{(черный фторид графита)}}{C_{3,6}F \div C_{4,0}F}$$

$$\text{Графит} \xrightarrow[450^\circ\text{C}]{HF/F_2} \underset{\text{(белый фторид графита)}}{CF_{0,68} \div CF}$$

$$\text{Графит} + \underset{\text{(расплав или пар)}}{K} \longrightarrow \underset{\text{(бронзового цвета)}}{C_8K}$$

$$C_8K \xrightarrow{\text{вакуумирование}} \underset{\text{голубовато-стального цвета}}{C_{24}K} \longrightarrow C_{36}K \longrightarrow C_{48}K \longrightarrow C_{60}K$$

$$\text{Графит} + \underset{\text{(конц.)}}{H_2SO_4} \longrightarrow C^+_{24}(HSO_4)^- \cdot 2H_2SO_4 + H_2$$

$$\text{Графит} + FeCl_3 \longrightarrow \text{соединение графита с } FeCl_3$$

$$\text{Графит} + Br_2 \longrightarrow C_8Br$$

Из приведенных выше реакций многие обратимы. Так, в расплаве калия графит образует соединение $C_8K$, которое при по-

следующем вакуумировании разлагается на компоненты. Таким образом, реакцию довольно легко осуществить как в прямом, так и обратном направлениях, что объясняется структурными особенностями участников реакции: слоистая структура графита при образовании соединений внедрения не претерпевает значительных изменений.

Рассмотрим более детально структуры графита и одного из соединений внедрения. Координационное число углерода в плоских слоях структуры графита равно трем, следовательно, эти слои не являются плотноупакованными. Период повторяемости слоев равен двум, т. е. структура построена по типу ...АВАВА.... Эта упаковка отличается от обычной гексагональной, так как некоторые атомы углерода расположены непосредственно над атомами углерода соседнего слоя, тогда как другие — над центром углеродного кольца в этом нижнем слое. Электроны углерода находятся в состоянии $sp^2$-гибридизации. Неподвергшаяся гибридизации $p$-орбиталь с неспаренным электроном направлена перпендикулярно плоскости углеродного кольца. Эта $p$-орбиталь перекрывается с такими же орбиталями трех примыкающих атомов углерода, и в итоге возникает бесконечная (в двумерном пространстве, т. е. в данной плоскости) делокализованная $\pi$-система, весьма близкая к той, которая образуется в бензоле и других ароматических соединениях. Расстояние между атомами углерода в слое составляет 1,41 Å (в бензоле 1,40 Å), что меньше длины одинарной, но больше длины двойной связи. Вследствие делокализации $\pi$-электронов, которая с позиций зонной теории означает образование зоны проводимости, графит обладает высокой электро- и теплопроводностью. Внутри слоя атомы углерода связаны прочно (кратность связи 1,5), тогда как между соседними слоями существует лишь гораздо более слабое притяжение вандерваальсова типа. Слабое взаимодействие соседних слоев друг с другом — причина значительного межслоевого расстояния (3,35 Å), что делает возможным внедрение посторонних атомов между ними, при этом межслоевое расстояние еще больше увеличивается. Например, в $C_8K$ оно составляет 5,41 Å, в $C_4F$ 5,5 Å и в CF $\sim$6,6 Å.

Структуры многих соединений внедрения в графит (СВГ) достоверно неизвестны; предполагаемая структура одного из них, $C_8K$ (СВГ калия), показана на рис. 2.8, *б*. Относительное расположение углеродных слоев в этом соединении отличается от их расположения в чистом графите: в $C_8K$ слои образуют последовательность ...ААА.... Каждый ион калия расположен между центрами двух углеродных колец, принадлежащих соседним слоям; таким образом, координационное число калия равно 12. Заполнение всех имеющихся в структуре позиций этого типа соответствует стехиометрии $C_2M$, а формула $C_8K$ отвечает

заполнению только $^1/_4$ этих позиций, причем упорядоченным образом.

Образование СВГ вызывает изменение электронной структуры графита: наблюдается частичный перенос электронной плотности от калия к углероду, в результате чего возникает полярная структура, обозначаемая $C_8^-K^+$, т. е. в этом соединении графит проявляет себя как акцептор электронов. В других соединениях он может выступать как донор. Так обстоит дело в

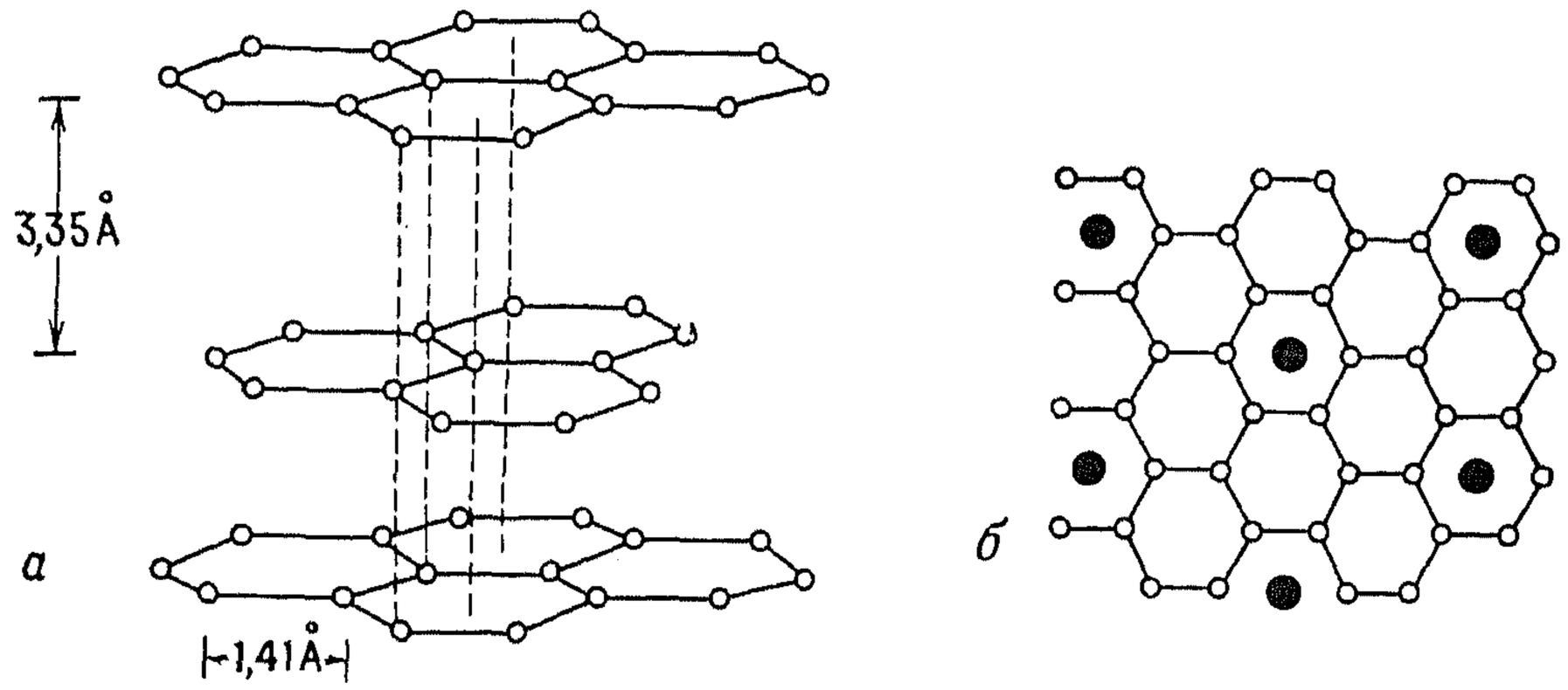



Рис. 2.8. Структуры графита (а) и соединения внедрения калия в графит $C_8K$ (*б*). *а* — проекция структуры графита сбоку, показывающая последовательность упаковки слоев с периодом в два слоя; *б* — проекция структуры соединения внедрения; слои углерода при наложении совпадают друг с другом, а атомы калия не совпадают; последовательность упаковки слоев может быть различной; такая структура характерна для комплексов, образуемых многочисленными донорными и акцепторными частицами (атомами, молекулами и т. д.) с графитом.

соединениях с галогенами, в частности с бромом, что отражает условная «ионная» формула бромида $C_8^+Br^-$.

Как при донорном, так и при акцепторном поведении углерода зона проводимости в СВГ заполнена лишь частично, и соединения $C_8K$ и $C_8Br$ являются хорошими проводниками электричества.

### *2.4.2. Соединения внедрения на основе дихалькогенидов переходных металлов и других слоистых и туннельных структур*

Дисульфиды переходных металлов IV, V и VI групп имеют слоистые структуры и могут образовывать соединения внедрения. Наиболее детально изучены, по-видимому, структура и поведение дисульфида титана $TiS_2$. Сандвичная структура этого соединения схематически изображена на рис. 2.9, *а*. Каждый сандвич образован двумя слоями атомов серы, между которыми

имеется слой атомов титана; последние занимают октаэдрические пустоты в упаковке, образованной атомами серы. Для разъединения соседних сандвичей необходимо преодолеть лишь слабое притяжение вандерваальсовых сил, связывающих обращенные друг к другу слои серы. Понятно, что инородные атомы и ионы могут легко внедряться между этими слоями (рис. 2.9, *б*). Показательным примером реакции внедрения является взаимодействие $TiS_2$ с литием, приводящее к образованию $Li_xTiS_2$

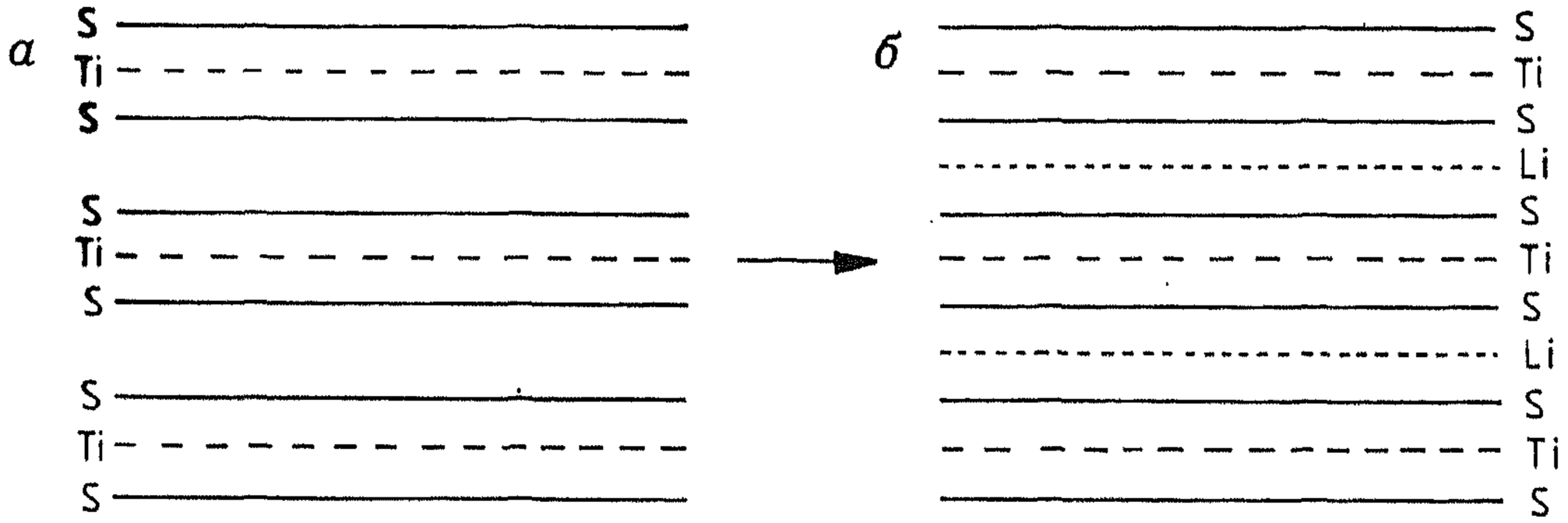



Рис. 2.9. Схематическое изображение слоистых структур $TiS_2$ (*а*) и $LiTiS_2$ (*б*).

($0<x<1$). Внедряясь в пространство между сандвичами $TiS_2$, ионы лития вызывают расширение решетки в направлении, перпендикулярном слоям, на 10% (при $x=1$); одновременно происходит восстановление $Ti^{4+}$ до $Ti^{3+}$ в количестве, эквивалентном $x$. Эту реакцию обычно проводят при комнатной температуре в органическом растворителе, используя в качестве источника лития *н*-бутилат лития:

$$xC_4H_9Li + TiS_2 \xrightarrow[\text{инертная атмосфера}]{\text{гексан}} Li_xTiS_2 + \frac{x}{2} C_8H_{18}$$

После завершения реакции образовавшийся твердый продукт отфильтровывают и промывают гексаном. Применение *н*-бутилата лития связано не столько с экспериментальными удобствами, сколько с тем, что другие литийсодержащие вещества с большей активностью лития, и в первую очередь металлический литий, могут вызывать добавочное (т. е. не связанное с реакцией внедрения) восстановление $TiS_2$ до низших сульфидов или даже до металлического титана.

$Li_xTiS_2$ можно получить также электрохимически (рис. 2.10). Катод электрохимической ячейки изготовлен из порошка $TiS_2$, смешанного для обеспечения механической прочности с порошком тефлона и затем напрессованного на металлическую сетку. Электролит представляет собой раствор соли лития ($LiClO_4$) в неводном полярном растворителе, например диоксолане.

Анодом является полоска металлического лития, опущенная в электролит. При замыкании внешней цепи, соединяющей электроды, в ней возникает поток электронов от Li к $TiS_2$, а ионы $Li^+$ через электролит переносятся к катоду, где внедряются в $TiS_2$. Скоростью внедрения, равно как и количеством внедренного лития, можно легко управлять, включив во внешнюю цепь источ-

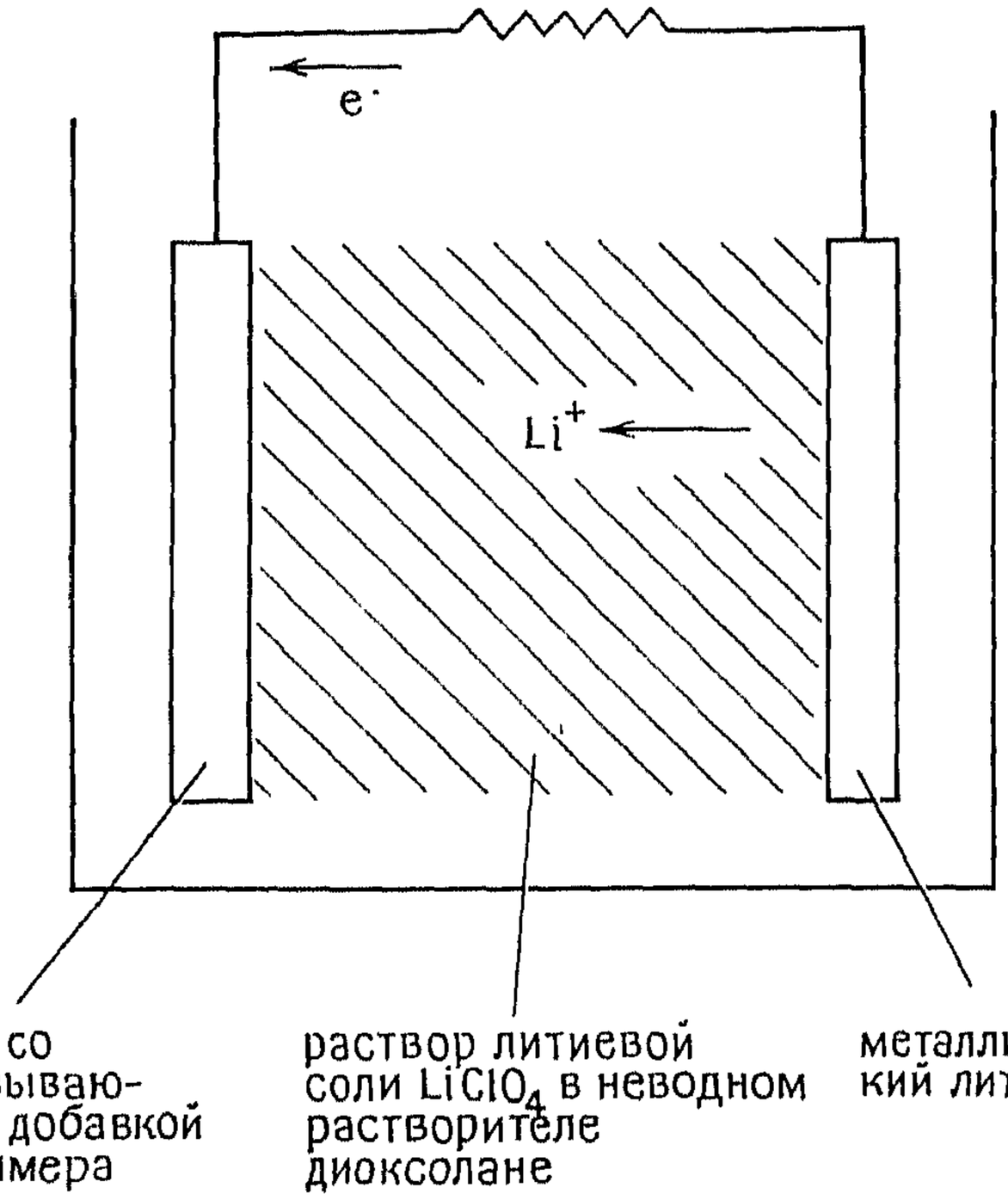



**Рис. 2.10. Электрохимическая реакция внедрения лития в $TiS_2$.**
**анод:** $Li \rightarrow Li^+ + e$
**катод:** $TiS_2 + Li^+ + e \rightarrow LiTiS_2$

ник регулируемого напряжения встречной полярности*. В самом начале реакции электродвижущая сила ячейки, изображенной на рис. 2.10, составляет ~2,5 В, на основании чего гальваническая пара $Li/TiS_2$ рассматривается как перспективная основа для создания систем аккумулирования энергии (гл. 13). Аккумуляторные батареи такого типа способны при одинаковой массе хранить в 3—4 раза бóльшие количества энергии, чем свинцово-кислотные аккумуляторы.

Два метода синтеза, рассмотренные на примере $Li_xTiS_2$, могут быть с успехом применены для получения широкого круга

---

* Для контроля количества внедренного лития достаточно определить количество электричества, прошедшее в цепи. — *Прим. перев.*

других соединений внедрения, в частности образуемых щелочными катионами, ионами $Cu^+$, $Ag^+$, $H^+$, $NH_3$, органическими аминами (т. е. молекулами-донорами, действующими как основания Льюиса) и металлоценами.

Помимо графита и дихалькогенидов переходных металлов способность к образованию соединений внедрения проявляют многие вещества со слоистой и туннельной структурой. Среди них следует назвать $Ta_2S_2C$, $NiPS_3$, FeOCl, $V_2O_5$, $MoO_3$, $WO_3$, $TiO_2$, $MnO_2$ и др. Особенно хорошо изучено образование вольфрамовых бронз, в частности $Na_xWO_3$ (продуктов взаимодействия $WO_3$ с металлическим натрием).

### *2.4.3. Реакции ионного обмена*

С помощью реакций ионного обмена также можно получить новые соединения; в структурах, анионный остов которых имеет открытые слои или взаимопересекающие каналы, одни катионы способны к замещению на другие. Много примеров применения реакций ионного обмена для синтетических целей можно найти в химии соединений со структурой β-глинозема, структура которого схематически изображена на рис. 2.11. Структура β-глинозема построена из шпинелеподобных блоков толщиной ~9 Å, разделенных так называемыми плоскостями проводимости.

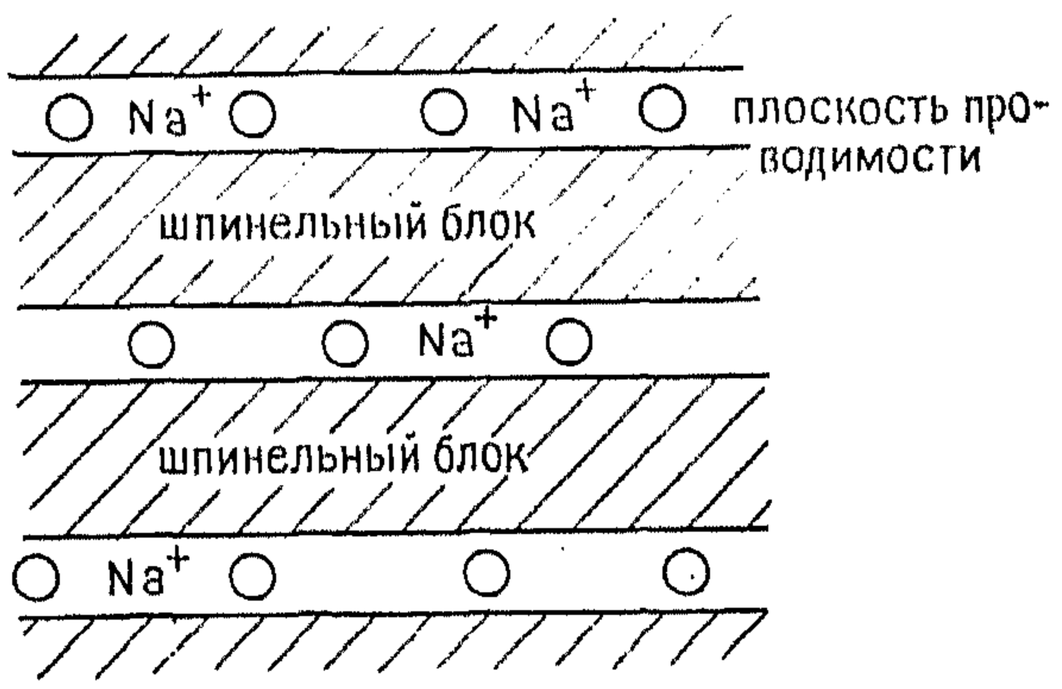



Рис. 2.11. Схематическое изображение слоистой структуры β-глинозема $Na_2O \cdot nAl_2O_3$ ($n \approx 8$).

В этих плоскостях расположены ионы кислорода, играющие роль мостиков (распорок) между шпинельными блоками, и ионы $Na^+$, которые благодаря неплотной упаковке кислорода имеют высокую двумерную подвижность, придающую β-глинозему свойства катионпроводящего твердого электролита. Выдерживая β-глинозем в расплавах соответствующих солей (при температуре ~300 °С), можно осуществить замещение иона $Na^+$ на такие катионы, как $Li^+$, $K^+$, $Rb^+$, $Ag^+$, $Cu^+$, $Tl^+$, $NH_4^+$, $In^+$, $Ga^+$, $NO^+$ и $H_3O^+$. Возможно также замещение $Na^+$ на двухзарядные ионы. Например, обмен на $Ca^{2+}$ проходит в расплавах солей при 600—800 °С. Вполне очевидно, что для сохранения электронейтральности один ион $Ca^{2+}$ должен замещать два иона $Na^+$. Равновесная степень замещения, которая достигается при выдерживании кристаллов β-глинозема в расплаве, зависит от состава последнего. Особенно легко осуществляется замещение $Na^+$ на

ион $Ag^+$. Этой зависимостью, показанной, в частности, для расплавов (в интервале 300—350 °С) бинарных смесей нитратов ($NaNO_3$ с другими нитратами) на рис. 2.12, можно воспользоваться для получения частично замещенных β-глиноземов с заранее заданным отношением подвижных катионов. Катионное замещение в β-глиноземе можно проводить также электрохимически по методике, аналогичной описанной в предыдущем разделе.

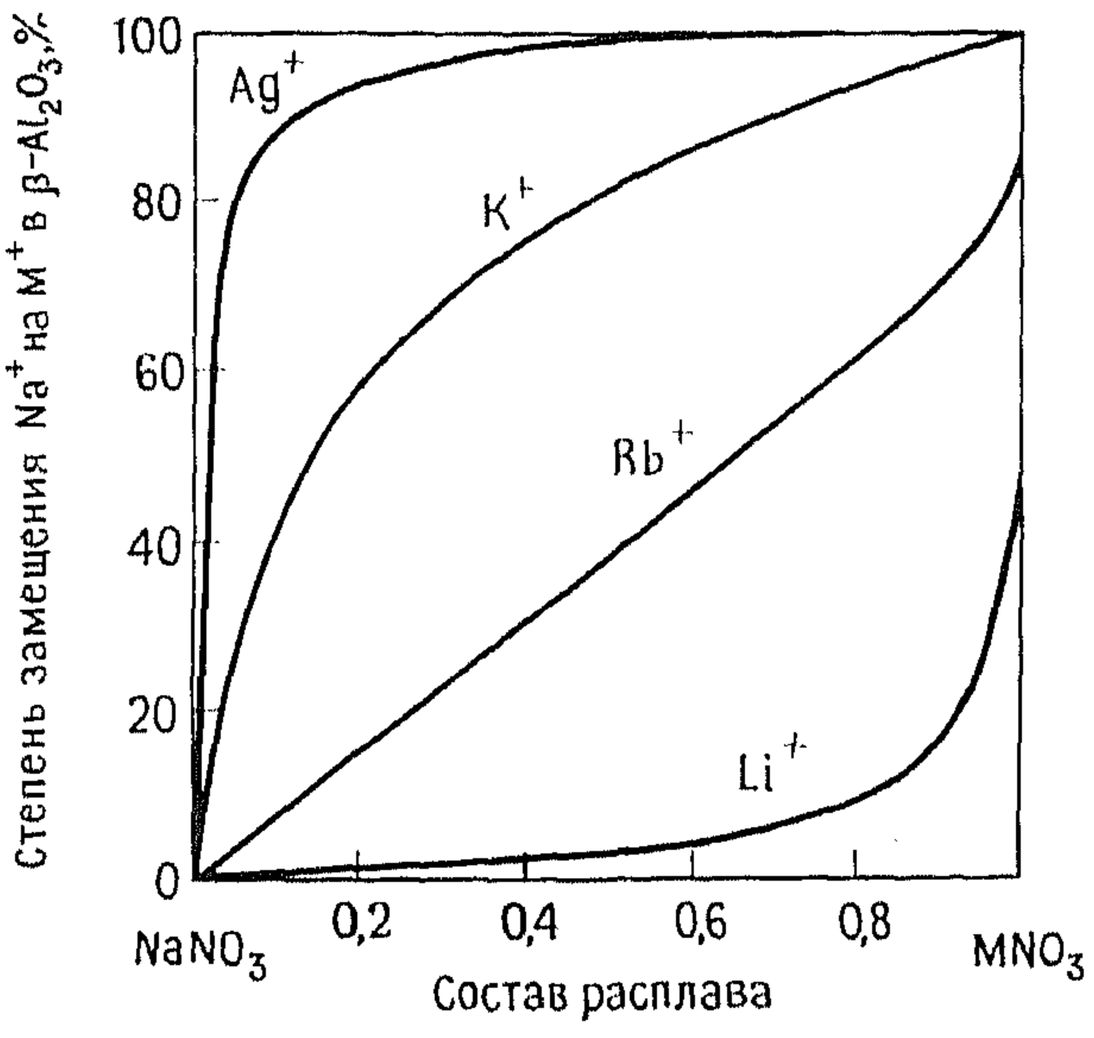



Рис. 2.12. Равновесия ионного обмена между β-глиноземом и бинарными расплавами нитратов при 300—350 °С [20]

Основные закономерности реакций ионного обмена, установленные при изучении поведения соединений со структурой β-глинозема, справедливы, очевидно, и для многих других кристаллов, в первую очередь содержащих ионы щелочных металлов. Как и любые химические процессы, реакции ионного обмена регламентируются термодинамическим и кинетическим факторами. Принципиальная возможность прохождения ионного обмена и равновесная степень замещения определяются термодинамическим фактором, о чем свидетельствует рис. 2.12. Кинетика процесса в основном определяется подвижностью ионов в кристаллах. При Т ~300 °С ионы щелочных металлов весьма подвижны во многих структурах, поэтому такие кристаллы могли бы претерпевать ионный обмен в расплавах. Так, $Ag_2Si_2O_5$ (силикат со слоистой структурой) был приготовлен путем обработки кристаллов $Na_2Si_2O_5$ в расплаве $AgNO_3$ при 280 °С*. Значительно сложнее проходит обмен с участием катионов, обладающих зарядом, большим 1, так как образуемые ими прочные связи (ионные или ковалентные) делают их малоподвижными. Однако при значительном повышении температуры, по-видимому, можно во многих подобных случаях преодолеть кинетические затруднения.

Если скорость ионного обмена зависит от кинетических факторов, то принципиальная возможность прохождения ионного

* Реакции ионного обмена использованы для синтеза многих сложных оксидов, в том числе титанатов, танталатов, ниобатов. См., например, работу [1] в дополнительной литературе. — *Прим. перев.*

обмена и равновесные степени замещения, показанные на рис. 2.12 для β-глинозема, определяются термодинамикой процесса. Смещение равновесия ионного обмена между кристаллами и расплавом в ту или иную сторону зависит от активностей катионов обоих типов в расплаве и кристалле.

### 2.4.4. *Синтез метастабильных фаз с использованием приемов «мягкой химии»*

Методы, основанные на предварительном получении промежуточных фаз (разд. 2.1.3 и 2.1.4), дают возможность существенно снизить температуру образования конечного продукта по сравнению с обычным твердофазным взаимодействием. Используя образование промежуточных соединений, удается в некоторых случаях синтезировать новые метастабильные фазы, которые невозможно получить другими методами. Будучи термодинамически неустойчивы, такие фазы в силу кинетических затруднений нередко сохраняются (хотя и не всегда) до доста-

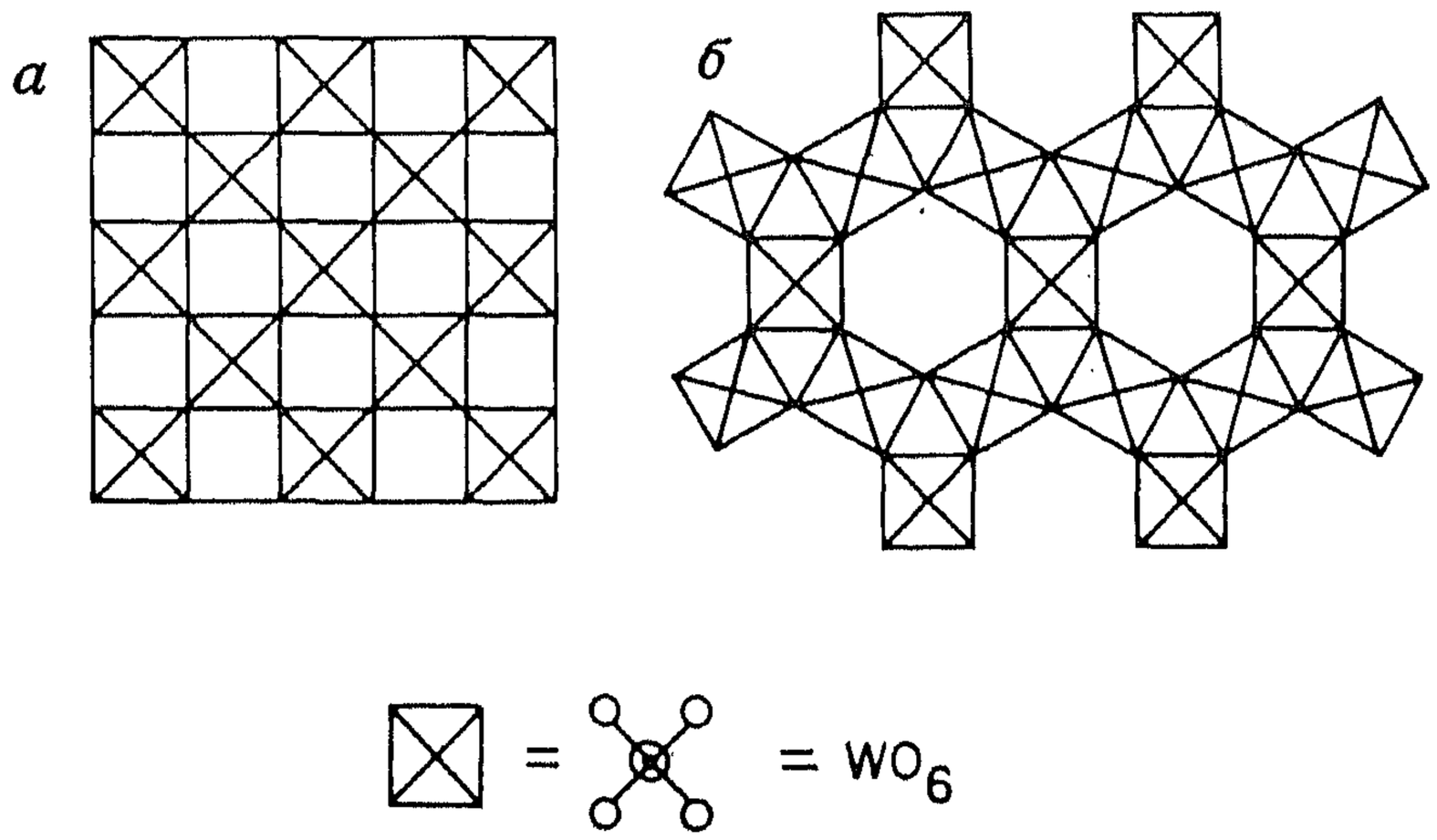



Рис. 2.13. Структуры кубического $ReO_3$ (*а*) и гексагонального $WO_3$ (*б*). Структура «нормального» моноклинного $WO_3$ — несколько искаженный вариант структуры *а*.

точно высоких температур. Их структура и структура промежуточного соединения, как правило (хотя и не всегда), чрезвычайно близки, а свойства исключительно интересны. Приемы синтеза таких метастабильных фаз получили название «мягкой химии», что достаточно выразительно характеризует экспериментальные особенности этих методов. Ниже рассматриваются два типичных для «мягкой химии» примера.

Новая полиморфная модификация диоксида титана $TiO_2$(B) синтезирована Турно с сотр. из промежуточного соединения $K_2Ti_4O_9$, которое было предварительно получено по твердофаз-

ной реакции между $KNO_3$ (источник $K_2O$) и $TiO_2$ (1000 °С, 2 сут). Обработка $K_2Ti_4O_9$ азотной кислотой при комнатной температуре привела к твердому продукту состава $H_2Ti_4O_9 \cdot H_2O$, из которого после дегидратации при 500 °С и образовалась полиморфная модификация $TiO_2$(B). Структура этой формы близка к структуре $K_2Ti_4O_9$, т. е. удаление $K_2O$ и воды не влияет на мотив структурного каркаса. $TiO_2$(B) построен, подобно другим полиморфным формам диоксида титана, из октаэдров $TiO_6$, но они соединены иначе, чем в рутиле, анатазе и бруките.

Новая гексагональная форма $WO_3$ была получена Фигларом с сотр. через промежуточную стадию образования геля вольфрамовой кислоты. Гель, образовавшийся при подкислении раствора $Na_2WO_4$, подвергали гидротермальной обработке (разд. 2.7.8) при 120 °С и получали при этом кристаллический гидрат $3WO_3 \cdot H_2O$. После обезвоживания гидрата при медленном нагревании на воздухе до 420 °С была получена новая фаза. Как гексагональная, так и «нормальная» моноклинная модификации $WO_3$ построены из сочлененных через вершины октаэдров $WO_6$ (рис. 2.13), однако гексагональная структура является более открытой, чем моноклинная, которая представляет собой искаженный вариант структуры $ReO_3$.

## 2.5. Методы электрохимического восстановления

Путем электрохимического восстановления удалось получить очень многие кристаллические соединения, в том числе в виде монокристаллов с хорошей огранкой; некоторые соединения благодаря применению электрохимических методов получены впервые.

В своем наиболее обычном варианте электрохимическое восстановление сводится к электролизу расплава смеси компонентов, из которой при этом кристаллизуется конечный продукт. Примерами таких процессов является восстановление ионов переходных металлов до низших степеней окисления и восстановление анионов кислородсодержащих кислот (фосфатов до фосфидов, карбонатов до карбидов, боратов до боридов и т. п.). Условия, необходимые для синтеза того или иного соединения, находят преимущественно эмпирически, а происходящие при этом реакции часто не вполне понятны; потенциалы восстановления различных ионов при температуре расплава, как правило, неизвестны. Однако большие возможности метода электрохимического восстановления являются сильным аргументом в пользу его развития и применения.

В состав расплава обычно входят оксид металла, борат (фосфат, карбонат и т. п.) щелочного металла и галогенид щелочного металла. Смесь помещают в тигель из материала, инертного

Таблица 2.2. Некоторые примеры электрохимического восстановления [19]

| Компоненты расплава | Продукт электролиза | Температура, °С | Примечания |
|---|---|---|---|
| $CaTiO_3$, $CaCl_2$ | $CaTi_2O_4$ | 850 | При электролизе получено новое соединение титана(III) |
| $Na_2WO_4$, $WO_3$ | $Na_xWO_3$ | | Образование вольфрамовых бронз |
| $Na_2MoO_3$, $MoO_3$ | $MoO_2$ | 675 | $MoO_2$ получен в виде больших кристаллов |
| NaOH, Ni-электрод | $NaNiO_2$ | | Никель переходит из катода |
| $Na_2B_4O_7$, NaF, $V_2O_5$, $Fe_2O_3$ | $FeV_2O_4$ | 850 | Ванадиевая шпинель |
| $Na_2B_4O_7$, NaF, $WO_3$, $Na_2SO_4$ | $WS_2$ | 800 | |
| $NaPO_3$, $Fe_2O_3$, NaF | FeP | 925 | Очистку продукта проводили методом транспортной реакции с $I_2$ |
| $Na_2CrO_4$, $Na_2SiF_6$ | $Cr_3Si$ | | |
| $Na_2Ge_2O_5$, NaF, NiO | $Ni_2Ge$ | | |
| $Li_2B_4O_7$, LiF, $Ta_2O_5$ | $TaB_2$ | 950 | |

к расплаву и продуктам электролиза, например в тигель из $Al_2O_3$ при синтезе оксидов или из графита при синтезе карбидов, сульфидов и т. д. Электроды, которые также должны быть инертны, изготовляются из платины или графита. Представление о полученных соединениях и основных условиях их синтеза (состав расплава, температура) дают данные табл. 2.2. О препаративном применении электрохимических методов см. также разд. 2.2.4.

## 2.6. Получение материалов в виде тонких слоев и пленок*

В современной технологии огромную роль играют материалы в виде тонких слоев и пленок, как кристаллических, так и аморфных. В частности, без пленок немыслима миниатюризация электронных устройств. Тонкослойные покрытия относятся к одним из самых прогрессивных способов защиты других материалов от разнообразных воздействий.

В некоторых случаях переход к тонкопленочному состоянию приводит к появлению уникальных свойств, обусловленных ничтожной толщиной и большим отношением поверхности к объему. Для получения тонких пленок разработано множество различ-

* Для ознакомления с методами получения аморфных веществ в тонких слоях полезно обратиться к книге [*Фельц А.* Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела.: Пер. с нем. — М.: Мир, 1986]. — *Прим. перев.*

ных методов, которые можно разделить на две большие группы — химические и физические методы. Ниже эти методы последовательно излагаются.

### *2.6.1. Химические и электрохимические методы*

*Нанесение катодных покрытий.* Разность потенциалов, приложенная к двум электродам, опущенным в раствор электролита, вызывает осаждение ионов металла на катоде в виде тонкого слоя; анодный процесс сводится к постепенному окислению и переходу металла в раствор в виде ионов.

*Безэлектродное нанесение покрытий.* Этот процесс отличается от предыдущего только тем, что его осуществляют без наложения внешнего электрического поля. Таким способом обычно получают никелевые покрытия.

Применение обоих методов ограничено нанесением металлических слоев на подложки, обладающие электронной проводимостью, т. е. на металлы.

*Анодное оксидирование.* Этот метод предназначен для нанесения тонких оксидных слоев на поверхность таких металлов, как Al, Ta, Nb, Ti и Zr. Анод из одного из перечисленных металлов погружают в раствор соли или кислоты (электролита). Ионы кислорода, транспортируемые к аноду, разряжаясь на нем, образуют тонкий слой оксида. При увеличении напряжения на электродах рост оксидного слоя ускоряется благодаря более интенсивному выделению и, следовательно, ускоренному диффузионному проникновению кислорода через окисленный слой. Обычно достигаемое равновесное значение толщины слоя зависит от величины приложенного напряжения. Анодные оксидные слои на поверхности металла образуются также на электродах газоразрядных трубок в условиях тлеющего разряда.

*Термическое оксидирование.* Некоторые вещества, окисляясь на воздухе, покрываются инертной оксидной пленкой, препятствующей дальнейшему окислению. Так, на поверхности алюминия в присутствии кислорода (в том числе в условиях обычной атмосферы) образуется оксидная пленка, толщина которой меняется симбатно температуре окисления и для комнатной температуры составляет 30—40 Å. В результате таких гетерогенных реакций на поверхности твердых тел можно получать не только оксидные, но и другие покрытия. В частности, обработка некоторых металлов в атмосфере аммиака при повышенной температуре приводит к образованию на поверхности пленок нитридов*.

* Об использовании этого приема в металлообработке (цианирование, азотирование, цементация, нитроцементация и т. д.) см. работу [2] в дополнительной литературе. — *Прим. перев.*

*Покрытия, получаемые при химическом разложении паров.* Этот метод, в своей основе имеющий много общего с транспортными реакциями в газовой фазе (разд. 2.2.3), используют для получения тонких кристаллических пленок высокочистых полупроводниковых материалов, в том числе на основе соединений типа $A^{III}B^{V}$. Образование пленок происходит в момент разложения газов или паров при пиролизе, ИК- и УФ-фотолизе или при химическом взаимодействии. Приведем несколько типичных примеров подобных реакций, имеющих практическое значение:

$$GeH_4 \xrightarrow[\text{или } h\nu]{\text{нагревание}} Ge$$

$$Si(CH_2CH_3)_4 \xrightarrow[\text{на воздухе}]{\text{нагревание}} SiO_2$$

$$SiCl_4 + 2H_2 \longrightarrow Si + 4HCl$$

$$SiH_4 \longrightarrow Si + 2H_2$$

Кроме того, могут быть использованы некоторые обратимые реакции, равновесие которых значительно смещается при изменении температуры. Например, равновесие диспропорционирования

$$2SiI_2 \rightleftharpoons SiI_4 + Si$$

смещается вправо при понижении температуры, что можно использовать при нанесении покрытий на поверхность с температурой более низкой, чем температура газовой фазы.

Пленки, осажденные из паровой фазы, часто «наследуют» структуру подложки благодаря эпитаксиальному механизму роста. Эпитаксиальные пленки могут также кристаллизоваться на поверхности подложки из жидкой фазы. Для этого используют, например, охлаждение растворов осаждаемого соединения в расплавах легкоплавких металлов, таких, как индий или свинец.

### *2.6.2. Физические методы*

*Катодное распыление.* Схема установки изображена на рис. 2.14, *а*. Анод и катод расположены в камере, заполненной инертным газом (Ar или Xe) под давлением 10—100 Па. Напряжение в несколько киловольт, приложенное к электродам, вызывает в газе тлеющий разряд; положительные ионы газа, двигаясь к катоду (мишень), разгоняются и бомбардируют мишень, выбивая при этом частицы материала мишени, которые далее осаждаются на окружающие поверхности, включая подложку. Последнюю предварительно располагают для эффективного напыления на определенном расстоянии и под определенным углом относительно мишени. В современном оборудовании для катодного распыления применяются различные усовершенствования, в том

числе предотвращающие загрязнение пленки атомами или ионами инертного газа.

*Испарение в вакууме* как наиболее простой метод изготовления тонких пленок имеет, по-видимому, наибольшее распространение. Таким образом получают пленки чистых металлов, сплавов, полупроводниковых и изоляционных материалов, неорганических

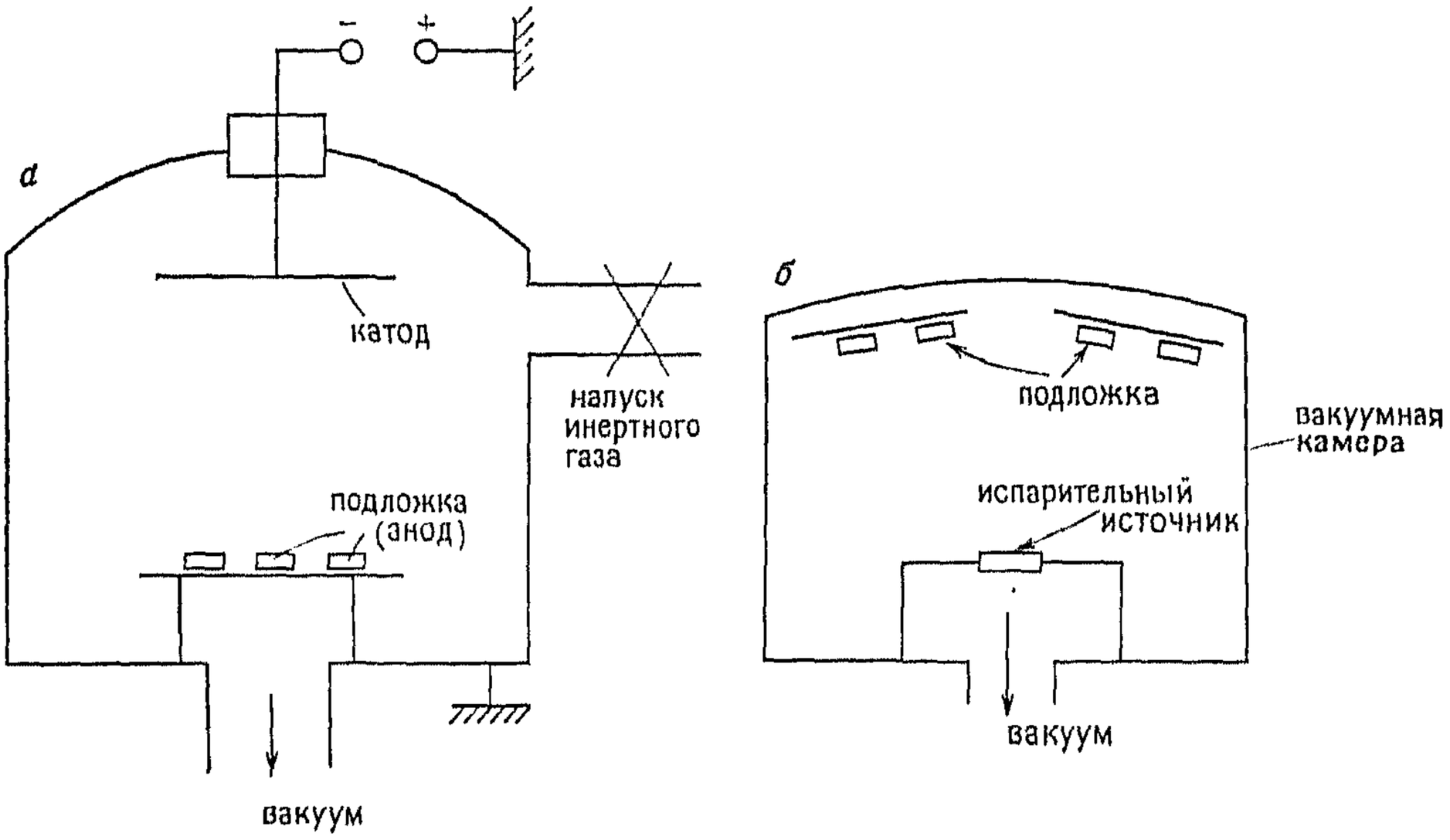



Рис. 2.14. Установка для получения тонких пленок методом катодного распыления (*а*) и камера для получения тонких пленок методом испарения в вакууме (*б*).

солей и т. д. Схема соответствующей вакуумной установки изображена на рис. 2.14, *б*; рабочее давление в такой установке должно быть $\leqslant 10^{-1}$ Па. Под действием электрического нагрева или электронной бомбардировки вещество из испаряемого источника переходит в газовую фазу и конденсируется на подложке и окружающих поверхностях. Выбор материала подложки диктуется назначением и требованиями к качеству напыляемой пленки. В частности, для пленок, применяемых в электронике, подложка, выполняющая роль механической основы, должна быть изолятором. Типичные материалы таких подложек — керамика из $Al_2O_3$, стекла, галогениды щелочных металлов, кремний, германий и т. д.

Материал контейнера-испарителя, выдерживающий очень высокие температуры, должен быть инертен к помещенному в него испаряемому веществу. Для этой цели используют тантал, вольфрам или молибден. Нередко очень важна чистота поверхности подложки, подвергаемой напылению. В частности, глубокая очистка подложки необходима для получения хорошей адгезии пленки и при получении пленок высокочистых веществ. Необхо-

димая степень чистоты достигается путем таких последовательных операций, как ультразвуковая очистка в растворе моющих веществ, промывка растворителем (например, спиртом), дегазация в вакууме и в завершение ионное травление, удаляющее поверхностный слой подложки.

## 2.7. Выращивание монокристаллов

Монокристаллы могут быть получены при кристаллизации из газовой, жидкой и твердой фаз. Однако монокристаллы с размерами, пригодными для практического использования или измерения свойств, обычно получают только из газовой или жидких сред. Ниже кратко рассмотрены принципиальные основы некоторых методов, используемых для этой цели.

### *2.7.1. Метод Чохральского*

Этот метод в основном применяется для получения монокристаллов, состав которых тождествен исходному расплаву. Затравочный кристалл приводят в соприкосновение с поверхно-

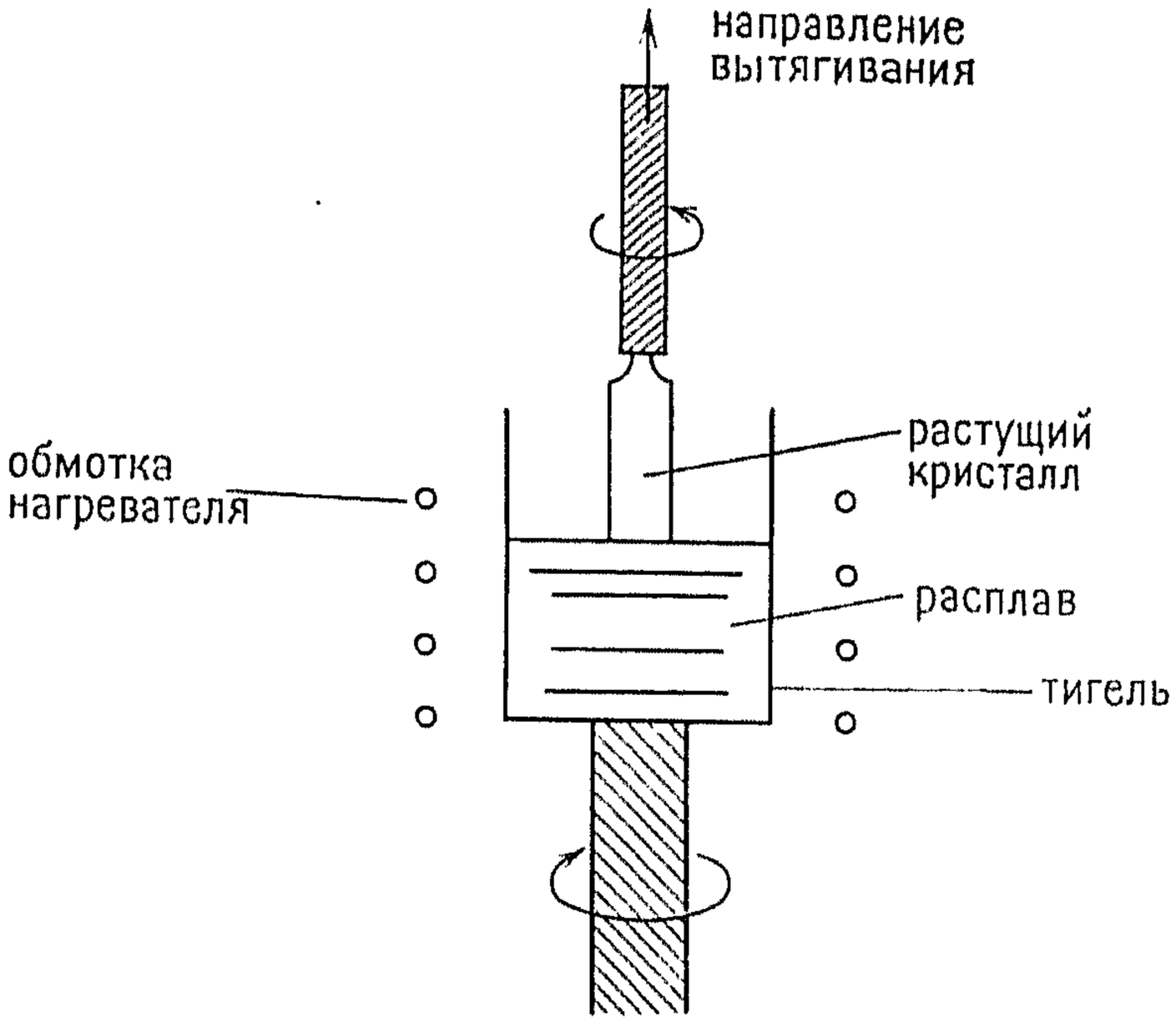



Рис. 2.15. Рост кристаллов по Чохральскому.

стью расплава, температура которого немного превышает температуру плавления. При постепенном движении затравки вверх на ее поверхности, обращенной к расплаву, происходит кристаллизация, в результате чего получаются удлиненные кристаллы с той же кристаллографической ориентацией, которой обладала

затравка. При «вытягивании» кристалла (рис. 2.15) расплав и кристалл вращают в противоположных направлениях, что позволяет уменьшить температурные и концентрационные неоднородности при кристаллизации и таким образом улучшить качество полученного монокристалла. Метод Чохральского широко используется для получения монокристаллов полупроводниковых материалов, таких, как Si, Ge, GaAs и т. д. Для предотвращения потерь за счет испарения при работе с As, P и другими летучими элементами процесс проводят, как правило, при высоком давлении инертного газа. Имеется также опыт выращивания более сложных по составу материалов, таких, как, например, легированный неодимом $Ca(NbO_3)_2$, применяемый в качестве рабочего вещества в лазерах.

### *2.7.2. Методы Бриджмена и Стокбаргера*

Эти методы также основаны на кристаллизации расплава, стехиометрия которого в точности соответствует стехиометрии будущего кристалла. Однако в отличие от метода Чохральского в методах Бриджмена и Стокбаргера кристаллизация осуществляется в наиболее холодной части расплава, находящегося в зоне с температурным градиентом. В методе Стокбаргера это достигается путем относительного перемещения расплава и градиентной зоны, а в методе Бриджмена — путем постепенного охлаждения печи с температурным градиентом, в которой неподвижно расположен расплав. При реализации этих методов также рекомендуется использовать затравочные кристаллы и контролировать состав газовой атмосферы.

### *2.7.3. Зонная плавка*

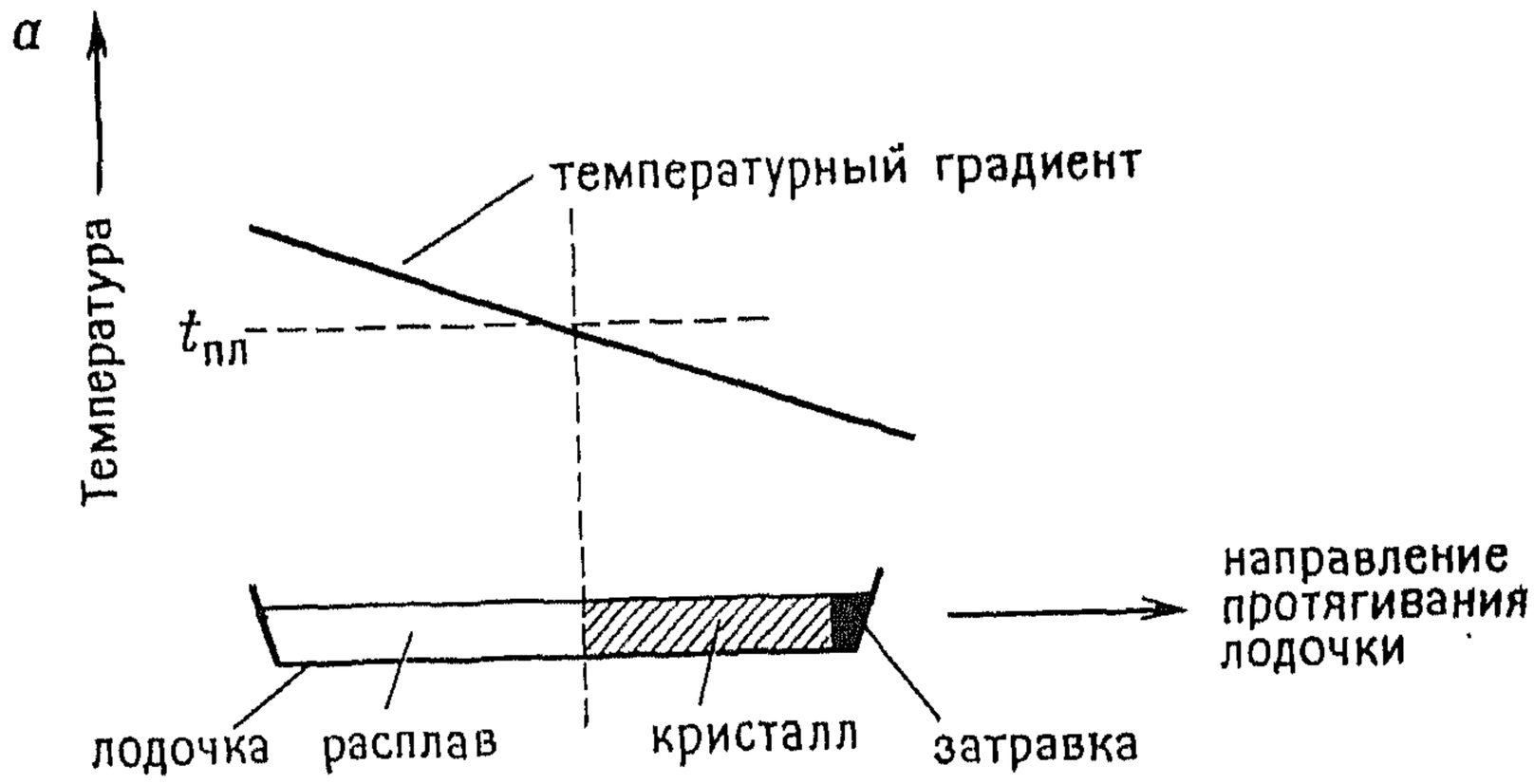
Этот метод похож на метод Стокбаргера, однако температурный профиль печи таков, что только небольшая часть вещества, из которой должен расти монокристалл, в каждый момент времени находится в расплавленном состоянии (рис. 2.16, *в*). Вначале плавят ту часть вещества, которая примыкает к затравочному кристаллу, а при дальнейшем протягивании лодочки через печь и последовательном плавлении остального вещества происходит направленная кристаллизация. На этом принципе основана также *зонная очистка* — широко известный метод очистки твердых тел. Используя тот факт, что примеси концентрируются преимущественно в расплаве, а не в твердом теле, их «выгоняют» из кристалла, постепенно перемещая зону расплава. Метод зонной плавки используют для очистки и роста монокристаллов даже таких тугоплавких металлов, как вольфрам.

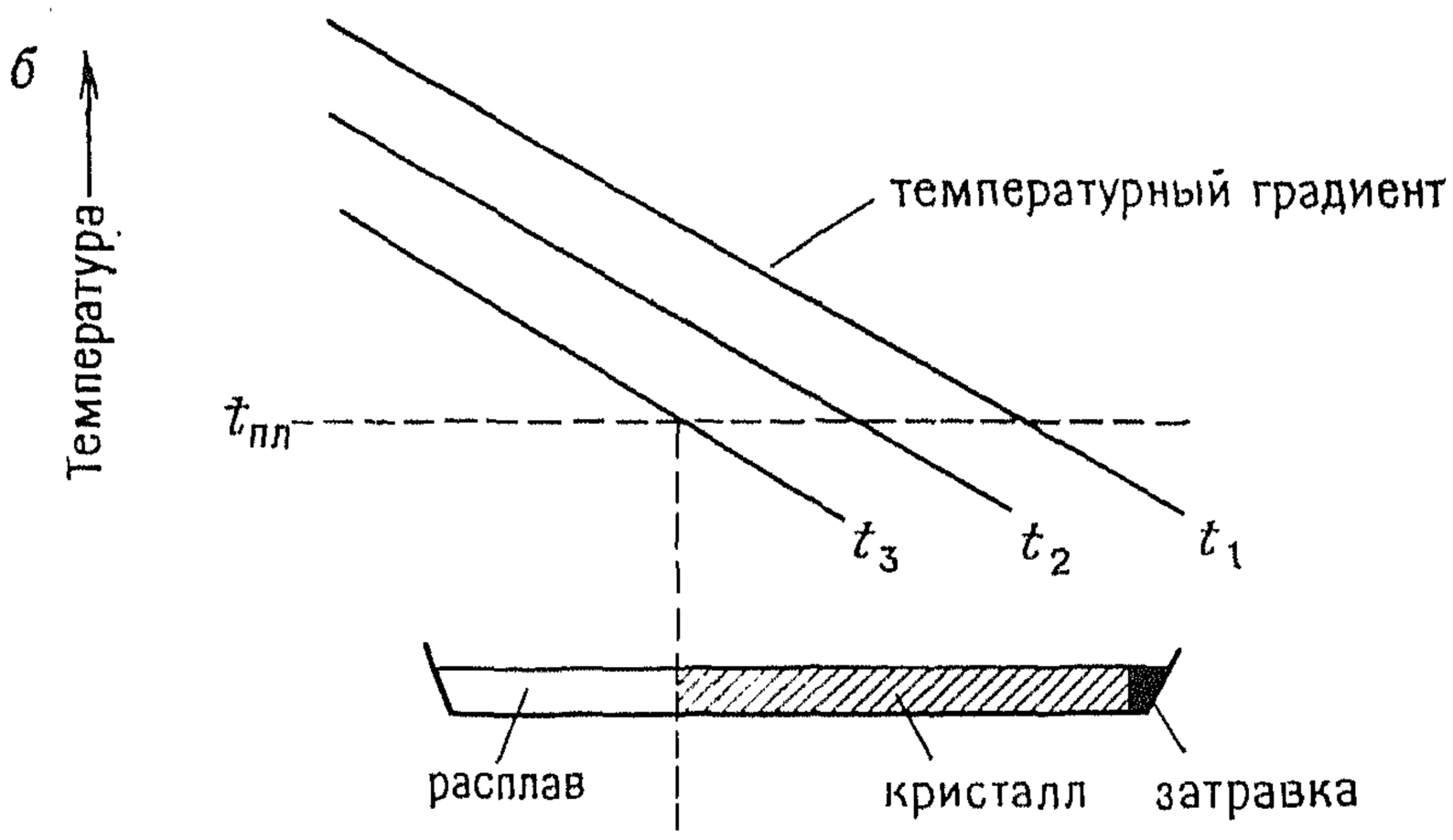
### 2.7.4. *Кристаллизация из растворов или расплавов*

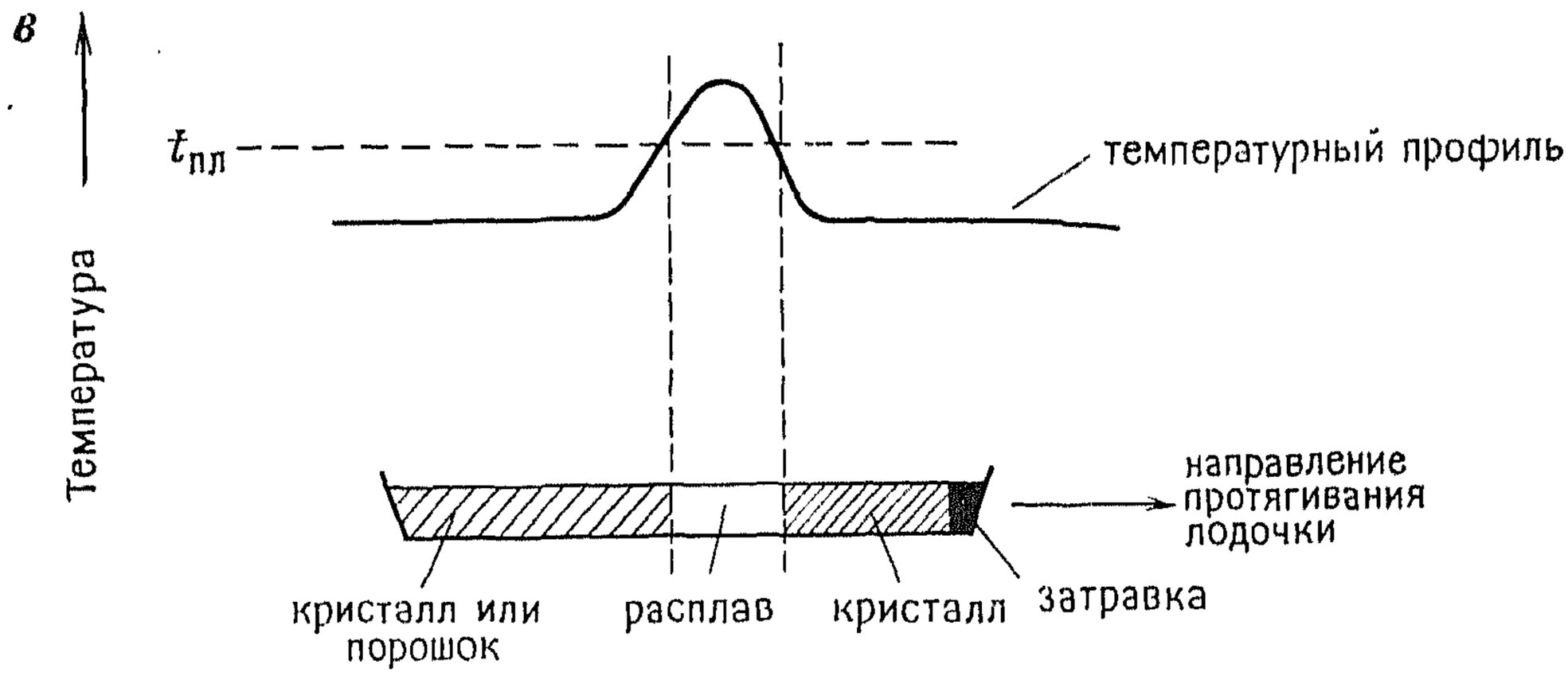
В отличие от предыдущих методов, в которых расплав затвердевает в виде кристаллов тождественного состава, в методах кристаллизации из растворов состав получаемых кристаллов отличается от состава раствора. Растворитель может быть одним из компонентов будущего кристалла (например, вода при получении кристаллогидратов солей) или совершенно иным химическим веществом (простым или сложным), в котором интересующее вещество частично растворимо. Так, например, кристаллы $SiO_2$ и различных силикатов с высокими температурами плавления получают из расплавов легкоплавких боратов или галогенидов, в которых интересующий компонент растворен. В этих и подобных случаях расплав-растворитель выполняет роль своеобразного *флюса*, весьма сильно понижающего температуру плавления целевого кристаллического продукта. В частности, разработана методика получения монокристаллов твердых электролитов β- и β″-$Al_2O_3$ из боратных расплавов. Процесс кристаллизации из растворов в расплавах подробнее обсуждался в разд. 2.2.2, где подчеркивалась необходимость знания диаграмм состояния соответствующих систем.

### 2.7.5. *Эпитаксиальный рост тонких слоев*

Для получения монокристаллических тонких слоев, которые используются во многих электронных устройствах, разработаны специальные методы. Они основаны на использовании принципа ориентационного соответствия между растущим кристаллом и кристаллом-затравкой. Рост кристалла при сохранении двумерного соответствия называется эпитаксиальным, а при сохранении трехмерного соответствия — топотаксическим. При эпитаксиальном росте тонких слоев ориентированный рост происходит на поверхности подложки. В качестве подложки могут быть использованы кристаллы того же или подобного состава, а также кристаллы с иной природой, но с параметрами решетки, отличающимися на поверхности от параметров получаемого слоя не более чем на несколько процентов. Так, тонкие слои GaAs выращивают, осаждая из паровой фазы на подложки из $Al_2O_3$, шпинели $MgAl_2O_4$, Ge и $ThO_2$. Тонкие монокристаллические слои могут быть приготовлены также путем эпитаксиального роста из жидкостей, что требует знания фазовых диаграмм соответствующих систем. При использовании эпитаксиальных методов необходимо обращать особое внимание на состояние поверхности подложки, в частности следует использовать все возможности для уменьшения концентрации поверхностных дефектов и примесей.


а
Температура
температурный градиент
$t_{пл}$
направление протягивания лодочки
лодочка
расплав
кристалл
затравка


б
Температура
температурный градиент
$t_{пл}$
$t_3$
$t_2$
$t_1$
расплав
кристалл
затравка


в
Температура
$t_{пл}$
температурный профиль
направление протягивания лодочки
кристалл или порошок
расплав
кристалл
затравка

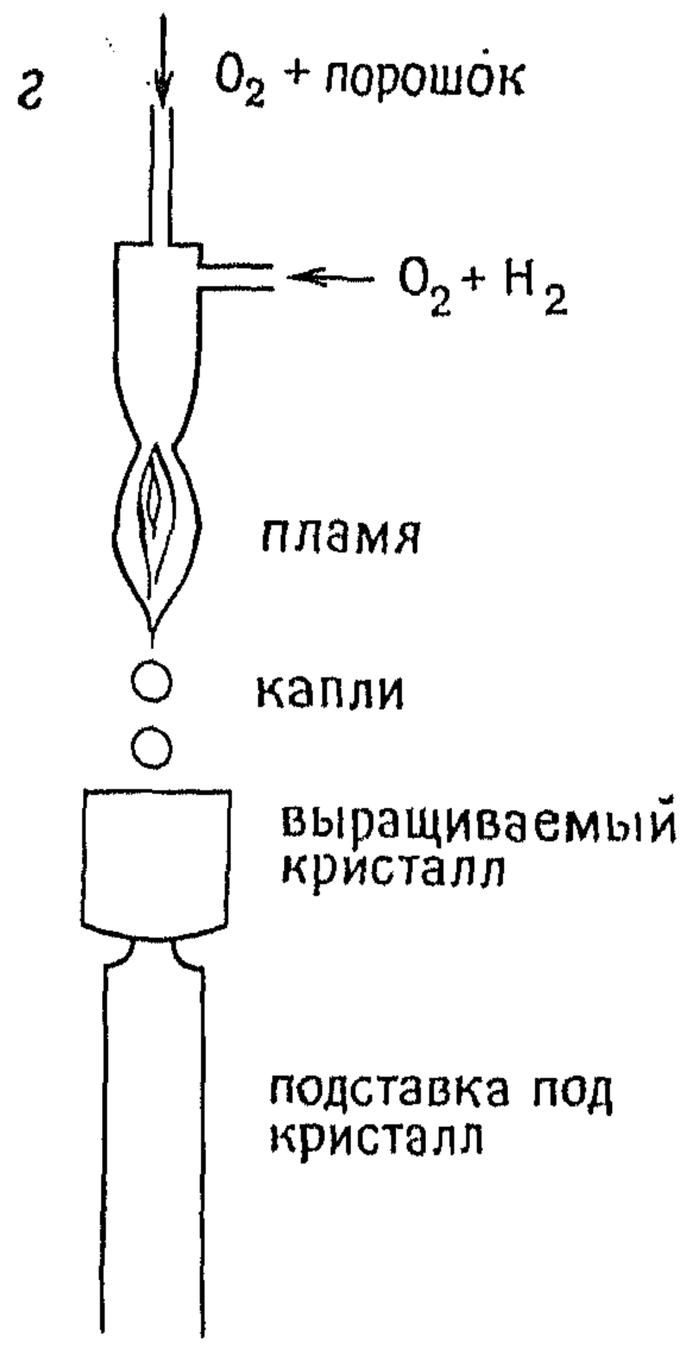



Рис. 2.16. Схемы, поясняющие принципы метода Стокбаргера (*а*), метода Бриджмена (*б*), метода зонной плавки (*в*) и метода Вернейля (*г*).

### *2.7.6. Газопламенный метод Вернейля*

Впервые этот метод был использован в 1904 г. для выращивания кристаллов тугоплавких оксидов, в том числе искусственных драгоценных камней — рубинов и сапфиров. Тонкий порошок шихты подается в факел кислородно-водородного или другого высокотемпературного пламени (используют также высокотемпературные печи) и после плавления в виде мелких капель попадает на затравочный кристалл или поверхность растущего кристалла. Затвердевание этих капель приводит к увеличению размеров кристалла. Интересной иллюстрацией современных возможностей этого метода является получение монокристаллов CaO ($t_{пл} \sim 2600\,°C$); для плавления порошка оксида используют при этом плазменный факел.

Транспорт через паровую фазу и гидротермальные методы обсуждаются в разд. 2.3 и 2.8.1.

### *2.7.7. Сопоставление различных методов*

Для каждого вещества существуют оптимальные условия получения монокристаллов удовлетворительного качества. Нахождение условий роста монокристаллов какого-либо нового материала требует большой предварительной работы, занимающей иногда несколько месяцев. Тем не менее качество получаемых кристаллов в сильной степени зависит от опыта и искусства экспериментатора. Оценивая применимость того или иного метода, следует иметь в виду те характерные достоинства и недостатки, которые присущи различным методам роста кристаллов (табл. 2.3).

## 2.8. Методы с использованием высоких давлений и гидротермальные методы

В материаловедении и химии твердого тела все шире применяются методы, основанные на использовании высоких давлений, и гидротермальные методы, для которых характерны большие

Таблица 2.3. Сравнение методов роста кристаллов

| Метод | Преимущества | Недостатки |
|---|---|---|
| Рост из расплавов (по Чохральскому, Бриджмену — Стокбаргеру, Вернейлю) | Возможность получения больших кристаллов благодаря высокой скорости роста; простое оборудование | Качество кристаллов может быть плохим из-за негомогенностей и большой концентрации дефектов |
| Рост из растворов (водных растворов, расплавов, гидротермальные методы) | Рост в изотермических условиях с малой скоростью дает высококачественные кристаллы с низкой концентрацией дефектов | Медленные скорости роста; проблема загрязнения кристалла веществом расплава-растворителя или контейнера |

технологические возможности при выращивании кристаллов, а также получении новых материалов с полезными свойствами. Эти методы представляют и академический интерес, так как высокое давление как еще один переменный параметр позволяет получить фундаментальную информацию о структуре, поведении и свойствах твердых тел.

В большинстве методов высокое давление на образец обеспечивается сжатием его между пуансонами или наковальнями. Гидротермальные методы отличаются тем, что в реакционном сосуде присутствует вода под высоким давлением. Вначале рассмотрим гидротермальные методы и их применение на практике, а затем перейдем к «сухим» методам высокого давления.

### *2.8.1. Гидротермальные методы*

Ускорение реакций между твердыми телами достигается в гидротермальном методе благодаря использованию воды при давлениях и температурах более высоких, чем нормальная точка кипения. При этом вода осуществляет две функции. Во-первых, она, будучи в состоянии жидкости или пара, является средой, передающей давление. Во-вторых, реагенты (или хотя бы некоторые из них) обладают частичной растворимостью в воде под давлением, благодаря чему реакция осуществляется в жидкой и (или) паровой фазах или с их участием. В гидротермальных условиях осуществимы реакции, которые без участия воды возможны только при гораздо более высоких температурах. Отсюда следует, что гидротермальный метод особенно удобен для синтеза фаз, нестабильных при высоких температурах. Он удо-

бен также для роста монокристаллов: при установлении соответствующего температурного градиента можно добиться растворения шихты в горячем конце автоклава и кристаллизации в холодной части.

Поскольку гидротермальные процессы осуществляют в замкнутых сосудах, то чрезвычайно важной оказывается изохорическая (при постоянном объеме) зависимость давления паров во-

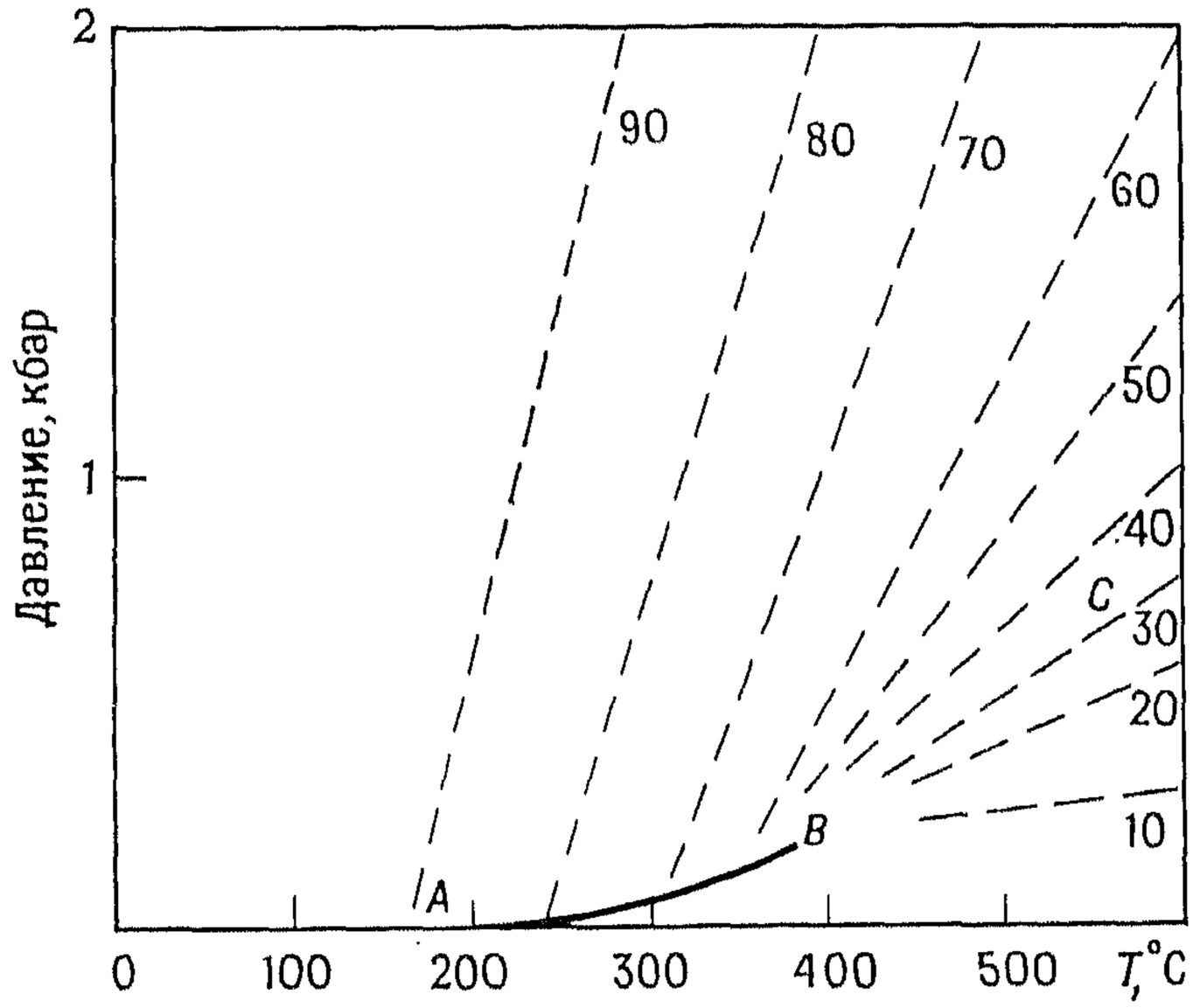



Рис. 2.17. Зависимости давления водяного пара от температуры при постоянном объеме. Штриховыми линиями показаны соответствующие зависимости для закрытого гидротермального сосуда, предварительно частично заполненного водой при обычных $P$ и $T$ (цифры у кривых — степень заполнения сосуда в процентах) [9].

ды от температуры (рис. 2.17). Ниже *критической температуры*, равной 374 °С, могут сосуществовать две флюидные фазы — жидкость и пар. Выше этой температуры существует только одна флюидная фаза — *сверхкритическая вода*. Кривая $AB$ отражает *равновесие жидкой воды* и *насыщенного пара*. При давлениях, лежащих ниже $AB$, жидкая вода отсутствует, а давление пара не достигает насыщенного; на кривой — насыщенный пар находится в равновесии с жидкой водой; в области над $AB$ — паровая фаза отсутствует и существует только жидкая вода под давлением. Штриховые линии на рис. 2.17 позволяют рассчитать давление, развивающееся внутри частично заполненного водой и герметично закрытого автоклава, нагреваемого до определенной температуры. Так, кривая $BC$ соответствует исходному 30%-ному заполнению автоклава водой; при 600 °С, например, давление внутри такого закрытого сосуда составляет 800 бар. Зависимости, представленные на рис. 2.17, строго говоря, харак-

теризуют лишь чистую воду, но при небольшой растворимости твердых фаз, находящихся в реакционном сосуде, положение кривых меняется сравнительно слабо. Основной частью установки для гидротермальных экспериментов является, как правило, закрытая с одного конца стальная труба. Другой конец трубы закрыт завинчивающейся крышкой с прокладками из мягкой меди. Гидротермальный сосуд может присоединяться и непосредственно к независимому источнику давления, например к гидравлическому компрессору; в таком варианте метод известен как метод «холодного затвора».

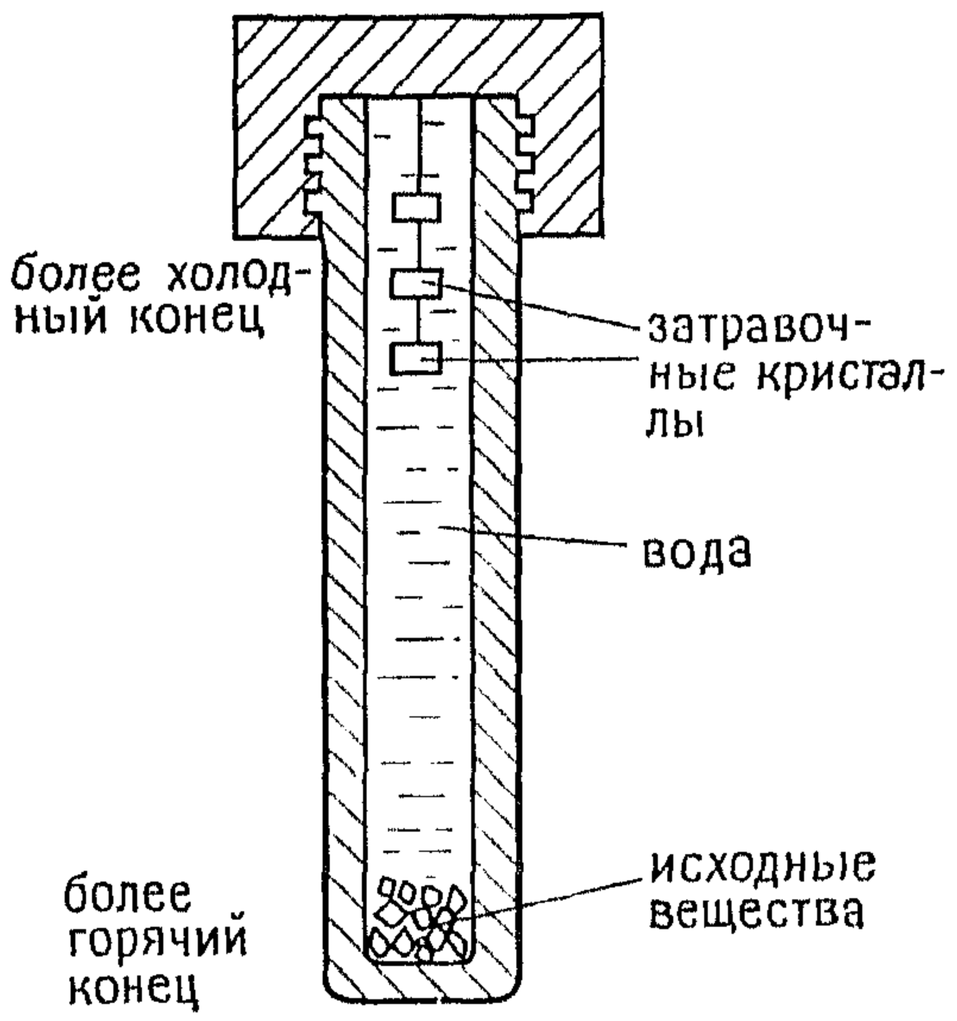



Рис. 2.18. Гидротермальный сосуд — автоклав, используемый для роста кристаллов.

*Применения. Синтез гидросиликатов кальция.* Гидротермальные методы с успехом применяются для синтеза новых материалов. Интересно обсудить получение ряда гидросиликатов кальция — важных компонентов быстротвердеющего цемента и бетона. С этой целью известь $CaO$ и кварц $SiO_2$ нагревают с водой при температуре 150—500 °С и давлении 0,1—2,0 кбар. Для каждого гидросиликата существуют оптимальные условия синтеза (состав исходной смеси, температура, давление и время синтеза). Например, ксонотлит $Ca_6Si_6O_{17}(OH)_2$ получают нагреванием до 150—350 °С эквимолярных смесей $CaO$ и $SiO_2$ при давлениях насыщенного водяного пара. Тейлор и сотр. смогли путем изменения условий эксперимента получить все соединения этого химического «семейства» со слоистой структурой. Более детально этот вопрос рассмотрен в гл. 19.

*Рост монокристаллов.* Для роста монокристаллов гидротермальным методом часто оказывается необходимым введение *минерализатора.* Минерализаторами называются вещества, добавляемые к водным растворам для ускорения кристаллизации. Как правило, их действие связано с увеличением растворимости реагентов благодаря образованию растворимых в воде соединений (не образующихся без добавок). Например, растворимость $SiO_2$ в воде при 400 °С и давлении 2 кбар настолько мала, что не позволяет осуществить (в разумное время) перекристаллизацию кварца с использованием только температурного градиента. Однако при добавлении в качестве минерализатора NaOH достаточно легко можно вырастить большие (до 1 кг и более) кристаллы кварца (рис. 2.18).

*Методика получения монокристаллов $SiO_2$.* Кварц и 1 М раствор NaOH нагревают при 400 °С и давлении 1,7 кбар; при этих условиях кварц становится частично растворимым. Температурный градиент, установившийся вдоль гидротермального сосуда, приводит к тому, что раствор в той его части, которая находится при 360 °С, становится пересыщенным по кварцу и последний осаждается из раствора на затравочный кристалл. Таким образом кварц рас-

творяется в наиболее горячей части реактора, переносится конвекционными потоками в более холодную его часть и там кристаллизуется благодаря уменьшению растворимости. Монокристаллы кварца применяются в радарах и сонарах, в качестве пьезоэлектрических преобразователей, в монохроматорах рентгеновского излучения и т. д. В настоящее время в мире ежегодно производят гидротермальным и другими методами ~600 т (!) монокристаллического кварца.

Гидротермальным методом были получены также высококачественные монокристаллы многих других веществ, в частности корунда ($Al_2O_3$) и рубина ($Al_2O_3$ с добавкой $Cr^{3+}$).

### *2.8.2. «Сухие» методы высокого давления*

В настоящее время разработаны методы получения статических давлений в несколько сотен килобар как при комнатной, так и при высоких температурах. С применением ударных волн могут быть достигнуты еще большие давления и температуры.

Экспериментальные способы получения высоких давлений здесь не обсуждаются, поскольку они весьма специфичны. Укажем лишь, что для создания высокого давления используются как двустороннее сжатие (образец сдавливается между двумя пуансонами, один из которых неподвижен, а другой приводится в движение гидравлическим прессом), так и более сложные по техническому воплощению способы с использованием трех- или четырехстороннего сжатия.

*Применение. Синтез необычных кристаллических структур.* Фазы, получаемые при высоких давлениях, как правило, обладают большей плотностью, чем синтезируемые при нормальном давлении, что связано с возможностью реализации в фазах высокого давления необычно высоких координационных чисел (см. гл. 12). Например, обычное координационное число кремния в $SiO_2$ и силикатах равно 4, и исключения из этого правила чрезвычайно редки. Однако при высоком давлении (100—200 кбар) образуется полиморфная модификация $SiO_2$ со структурой рутила, называемая стишовит, в которой кремний находится в октаэдрическом окружении (координационное число 6). Некоторые

Таблица 2.4. Полиморфизм некоторых простых веществ при высоких давлениях

| Твердое вещество | Структура и координационные числа при нормальных условиях | Условия превращения | | Структура и координационные числа в фазах высокого давления |
|---|---|---|---|---|
| | | $P$, кбар | $T$, °C | |
| C | Графит, 3 | 130 | 3000 | Алмаз, 4 |
| CdS | Вюртцит, 4 : 4 | 30 | 20 | NaCl, 6 : 6 |
| KCl | NaCl, 6 : 6 | 20 | 20 | CsCl, 8 : 8 |
| $SiO_2$ | Кварц, 4 : 2 | 120 | 1200 | Рутил, 6 : 3 |
| $Li_2MoO_4$ | Фенацит, 4 : 4 : 3 | 10 | 400 | Шпинель, 6 : 4 : 4 |
| $NaAlO_2$ | Упорядоченный вюртцит 4 : 4 : 4 | 40 | 400 | Упорядоченный NaCl 6 : 6 : 6 |

другие примеры увеличения координационных чисел в структурах высокого давления приведены в табл. 2.4.

Использование высоких давлений позволяет также стабилизировать некоторые ионы в необычных степенях окисления, например $Cr^{4+}$, $Cr^{5+}$, $Cu^{3+}$, $Ni^{3+}$ и $Fe^{4+}$. Так, хром, обычно существующий в виде ионов $Cr^{3+}$ и $Cr^{6+}$ в октаи тетраэдрической координациях соответственно, при высоких давлениях образует различные фазы со структурой перовскита ($PbCrO_3$, $CaCrO_3$, $SrCrO_3$, $BaCrO_3$), в которых он имеет степень окисления $4+$ ($Cr^{4+}$) и находится в октаэдрическом окружении.

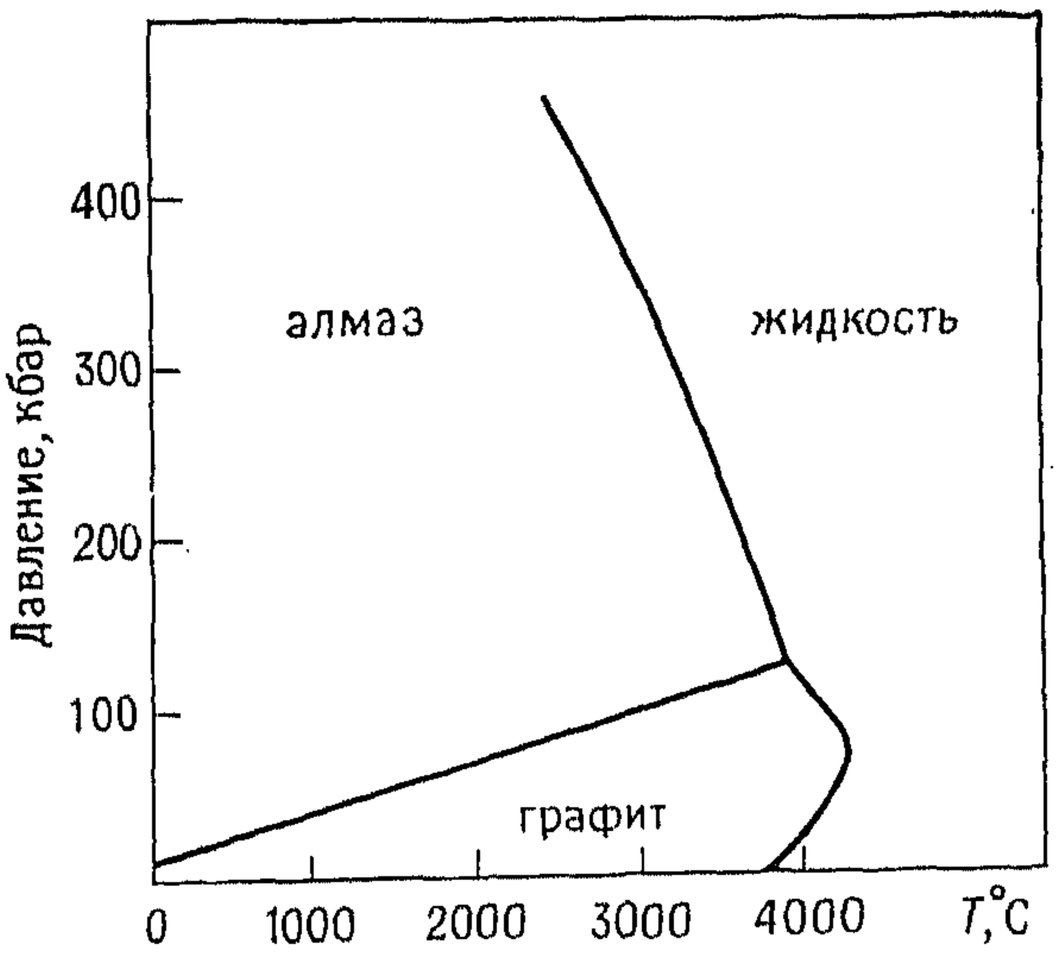



Рис. 2.19. Фазовая диаграмма углерода в координатах давление — температура [5].

Вероятно, наиболее важным промышленным применением химии высоких давлений является синтез алмаза из графита. Условия этого превращения определяются в соответствии с $P$—$T$-диаграммой углерода (рис. 2.19). Основной проблемой при осуществлении этих процессов является низкая скорость превращения, даже в тех случаях, когда давление и температура заведомо отвечают положению системы в поле фазы алмаза.

## Упражнения

2.1. Объясните, почему реакции между твердыми телами в большинстве случаев проходят медленно. Каким образом можно увеличить скорость таких реакций?

2.2. Считая, что вы не ограничены в выборе исходных реагентов, предложите твердофазные реакции и условия их проведения для получения следующих веществ: а) $Na_3PO_4$ ($t_{пл}>1500\,°C$); б) $NaAlO_2$ ($t_{пл}>1500\,°C$); в) $Y_3Fe_5O_{12}$ (ИЖГ, гранат с ферримагнитными свойствами, гл. 16); г) $RbAg_4I_5$ (твердый электролит, гл. 13); д) $Ca_3SiO_5$ (цемент, гл. 19); е) $Pb(Zr_{0,5}Ti_{0,5})O_3$ (сегнетоэлектрик ЦТС, гл. 15); ж) $Y_2Si_3O_3N_4$ (сиалоновая керамика, гл. 20).

2.3. Какие факторы следует учитывать при постановке кинетического исследования твердофазной реакции, например, между порошкообразными MgO и $Al_2O_3$, образующими шпинель $MgAl_2O_4$? Какие выводы можно сделать на основании результатов этого эксперимента?

2.4. Предложите путь получения соединения внедрения фтора в графит. (Детальное описание этого синтеза можно найти в журнале [New Scientist, 21, июль, 1983, p. 191].)

2.5. Основываясь на диаграмме состояния углерода (рис. 2.19), опишите условия, необходимые для синтеза алмазов.

2.6. Основываясь на данных, приведенных на рис. 2.12, объясните, как можно синтезировать β-глинозем с 50%-ным замещением ионов $Na^+$ на следующие ионы: а) $Ag^+$; б) $K^+$; в) $Rb^+$? Как определить достигнутую степень ионного обмена?

2.7. Используя данные, приведенные на рис. 2.1,*в*, рассчитайте энергию активации взаимодействия NiO с $Al_2O_3$. Сравните ваш результат с приведенным в литературе.

2.8. В электропечах с нагревательными элементами из платины и ее сплавов после длительной эксплуатации часто наблюдаютя налеты из кристалли-

ков платины в более холодных местах печи. Чем это можно объяснить?

2.9. Каковы условия очистки металлов методом газотранспортных реакций?

2.10. Предполагая наличие всех необходимых реагентов и лабораторного оборудования, предложите способы получения следующих материалов: а) кремния высокой чистоты в виде монокристалла, имеющего форму стержня; б) монокристаллической пленки кремния толщиной 1 мкм; в) покрытия из бора на металлическом железе с последующим превращением его в поверхностный слой борида железа; г) $SiO_2$ в виде модификации стишовита; д) поликристаллического тиотитаната лития $Li_{0,7}Ti_{0,7}^{3+}Ti_{0,3}^{4+}S_2$; е) монокристалла кварца больших размеров.

## *Литература*


1. *Barrer R. M.*, Hydrothermal Chemistry of Zeolites, Academic Press, 1982.
2. *Boldyrev V. V., Bulens M., Delmon B.*, The Control of the Reactivity of Solids, Elsevier, 1979.
3. *Breck D. W.*, Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry and Use, Wiley, 1974.
4. *Будников П. П., Гистлинг А. М.* Реакции в смесях твердых веществ. — М.: Стройиздат, 1971.
5. *Bundy F. M.*, J. Chem. Phys., 38, 631 (1963).
6. *Gerand B., Nowogrocki G., Guenot J., Figlarz M.*, J. Solid State Chem., 29, 429 (1979).
7. Препаративные методы в химии твердого тела./Под ред. П. Хагенмюллера. — М.: Мир, 1976.
8. *Honig J M., Rao C. N. R.*, Preparation and Characterisation of Materials, Academic Press, 1981.
9. *Kennedy G. C.*, Am. J. Sci., 248, 540 (1950).
10. *Kingery W. D., Bowen H. K., Uhlmann D. R.*, Introduction to Ceramics, Wiley, 1976.
11. *Marchand R., Brohan L., Tournaux M.*, Materials Res. Bull., 15, 1129 (1980).
12. *Mroczkowski S.*, Needs and opportunites in crystal growth, J. Chem. Ed., 57, 537 (1980).
13. *Pettit F. S., Randklev E. H., Felten E. J.*, J. Amer. Ceram. Soc., 49, 199 (1966).
14. *Roy R.*, J. Amer. Ceramic Soc., 60, 350 (1977).
15. *Schäfer H.*, Preparative solid state chemistry: the present position, Angew. Chem. Int'l Ed., 10, 43—50 (1971).
16. *Schmalzried H.*, Solid State Reactions, Verlag Chemie, 1971.
17. *Whipple, Wold A.*, J. Inorganic Nucl. Chem., 24, 23—27 (1962).
18. *Wood A.*, The preparation and characterisation of materials, J. Chem. Ed., 57, 531 (1980).
19. *Уолд А., Беллаванс Д.* в кн.: Препаративные методы в химии твердого тела./Под ред. П. Хагенмюллера. — М.: Мир, 1976.
20. *Yao Y. F., Kummer J. T.*, J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 2453 (1967).

*Дополнительная литература. Беляев И. Н., Лупейко Т. Г., Налбандян В. Б., Абанина Е. В.* Реакции обмена в системах из сульфатов, ниобатов и танталатов, серебра и таллия. — Ж. неорган. химии, 1978, т. 23, № 1, с. 34—39; Неорганическое материаловедение в СССР: Сб. статей./Под ред. И. Н. Францевича. — Киев: Наукова думка, 1983; *Третьяков Ю. Д., Можаев А. П., Олейников Н. Н.* Основы криохимической технологии. — М.: Высшая школа, 1987.

# Глава 3

# ПРИМЕНЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

## 3.1. Введение

Первый наиболее простой и очевидный вопрос о неорганическом веществе звучит: «Что это?» В зависимости от того, какова структура соединения (молекулярная или немолекулярная), для получения ответа на этот вопрос используют два принципиально различных подхода при исследованиях. Если химическое соединение имеет молекулярный тип связи, то независимо от его агрегатного состояния идентификацию вещества проводят спектральными и химическими методами. Для изучения же немолекулярных кристаллических твердых тел обычно используют рентгеновские методы, дополняя их при необходимости результатами химического анализа. Любое кристаллическое твердое тело характеризуется лишь ему присущей рентгенограммой, которая может быть использована для идентификации, как отпечатки пальцев в криминалистике. Рентгенограммы порошков (так называемые порошкограммы) многих известных неорганических твердых тел собраны в модернизированной в последние годы картотеке порошкограмм (Powder Diffraction File). Используя соответствующую процедуру поиска, по этой картотеке можно быстро и однозначно идентифицировать неизвестное соединение.

Следующей после идентификации стадией является определение структуры химического соединения, если она еще неизвестна. Для молекулярных веществ геометрические параметры молекул могут быть получены из более прецезионных спектральных исследований. Если же вещество кристаллическое, то для получения информации о том, каким образом атомы, ионы или молекулы образуют кристаллическую решетку, можно использовать рентгенографические данные. Для молекулярных веществ идентификация и исследование структуры, как правило, не является конечной целью. Внимание исследователей сосредоточено

на таких проблемах, как свойства и химическая активность этих соединений.

Для немолекулярных веществ, однако, понятие «структура» несет совершенно иную смысловую нагрузку. Твердое тело считается достаточно полно охарактеризованным, если установлено:

1) является ли оно монокристаллическим или поликристаллическим; в последнем случае — каково количество, размер, форма и распределение кристаллических частиц;

2) тип кристаллической структуры;

3) распределение различных дефектов кристаллической структуры, их природа и концентрация;

4) присутствие примесей и тот факт, распределена ли примесь случайным образом или сосредоточена в основном в некотором небольшом объеме кристалла;

5) структура поверхности, в том числе неоднородность ее состава и наличие абсорбированных поверхностных слоев.

Твердое тело невозможно полностью охарактеризовать с помощью какого-либо одного метода. Гораздо эффективнее сочетать несколько различных методов. Иногда, однако, необходимы сведения лишь об одной из структурных характеристик вещества, и тогда вполне достаточная информация может быть получена при использовании одной-единственной экспериментальной методики.

Все физические методы исследования твердых тел можно разделить на три основные группы: дифракционные, микроскопические и спектральные методы. Возможно применение и иных методов, таких, как термический анализ, измерения магнитных и других физических параметров. В ряде случаев они могут дать дополнительную важную информацию о свойствах изучаемых объектов. В табл. 3.1 приведены сведения о том, какую информацию о структуре вещества можно получить при применении некоторых экспериментальных методов исследования материалов.

Содержание настоящей главы в основном и составляет подробное разъяснение табл. 3.1. Предполагается, что читатель, по крайней мере поверхностно, знаком с различными экспериментальными методами. Поэтому методическое описание каждого дано лишь в общих чертах, в то же время основное внимание сконцентрировано на применении этих методов к исследованию твердых тел и на той информации, которую можно извлечь из полученных результатов. Некоторые методы, в частности рентгенография, более подробно обсуждаются в последующих главах. Термический анализ и измерение некоторых физических свойств (электропроводности, магнитных характеристик и др.) не включены в данную главу; они также обсуждаются в последующих главах.

Таблица 3.1. Характеристики твердых тел и методы их изучения

| Метод | Тип химической связи | Электронная структура | Элементный анализ | Микроструктура порошковых материалов | Структура поверхности | Ближний порядок, КЧ | Кристаллическая структура | Элементарная ячейка, пространственная группа | Аморфное или кристаллическое состояние | Идентификация фазы | Структурные дефекты |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Рентгенография | (+) | | | (+) | | (+) | + | + | + | + | (+) |
| Электронография и электронная микроскопия | | + | + | + | | | + | + | + | + | + |
| Нейтронография | | | | | | | + | + | (+) | (+) | + |
| Оптическая микроскопия | | | + | (+) | | | | | + | + | (+) |
| ИК-спектроскопия | (+) | | (+) | | + | + | | | | + | |
| УФ-спектроскопия и спектроскопия видимого излучения | + | + | (+) | | | + | | | | | (+) |
| ЯМР- и ЭПР-спектроскопия | (+) | (+) | (+) | | | + | | | | (+) | (+) |
| Электронная спектроскопия (ЭСХА, РФС, УФС, оже-спектроскопия СХПЭЭ) | + | + | + | | + | + | | | | | (+) |
| Рентгеновская спектроскопия (РФ, ТСКП, ПТСРС) | (+) | (+) | + | | + | + | | | | | (+) |
| Ядерная γ-резонансная (мёссбауэровская) спектроскопия | (+) | | (+) | | | + | | | | | |

## 3.2. Обзор методов исследования и областей их применения для изучения твердых тел

### *3.2.1. Дифракционные методы*

В связи с исключительной ролью методов рентгеновской дифракции в химии твердого тела их возможности достаточно глубоко обсуждаются в последующих главах. Однако, чтобы не нарушать общности изложения, в настоящей главе остановимся на главных особенностях различных вариантов рентгенографического анализа и определим области их применения.

*3.2.1.1. Рентгеновские методы исследования порошков.* Рентгенограммы порошкообразных материалов представляют собой набор линий различной интенсивности на фотопленке или пиков различной высоты на диаграммной бумаге; положение этих рефлексов определяется межплоскостными расстояниями или брэгговскими углами рассеяния $\theta$ (рис. 3.1). Для данного вещества положение рентгеновских линий строго фиксировано и характерно только этому соединению. Интенсивность же линий

может несколько меняться от образца к образцу в зависимости от способа получения образца и условий съемки рентгенограмм. При идентификации веществ наиболее существенно именно положение рентгеновских линий с учетом их относительной интенсивности. Рассмотрим некоторые области применения методов рентгеновского анализа порошков.

*Фазовый анализ.* Каждое кристаллическое вещество имеет индивидуальную, лишь ему присущую порошкограмму, которую

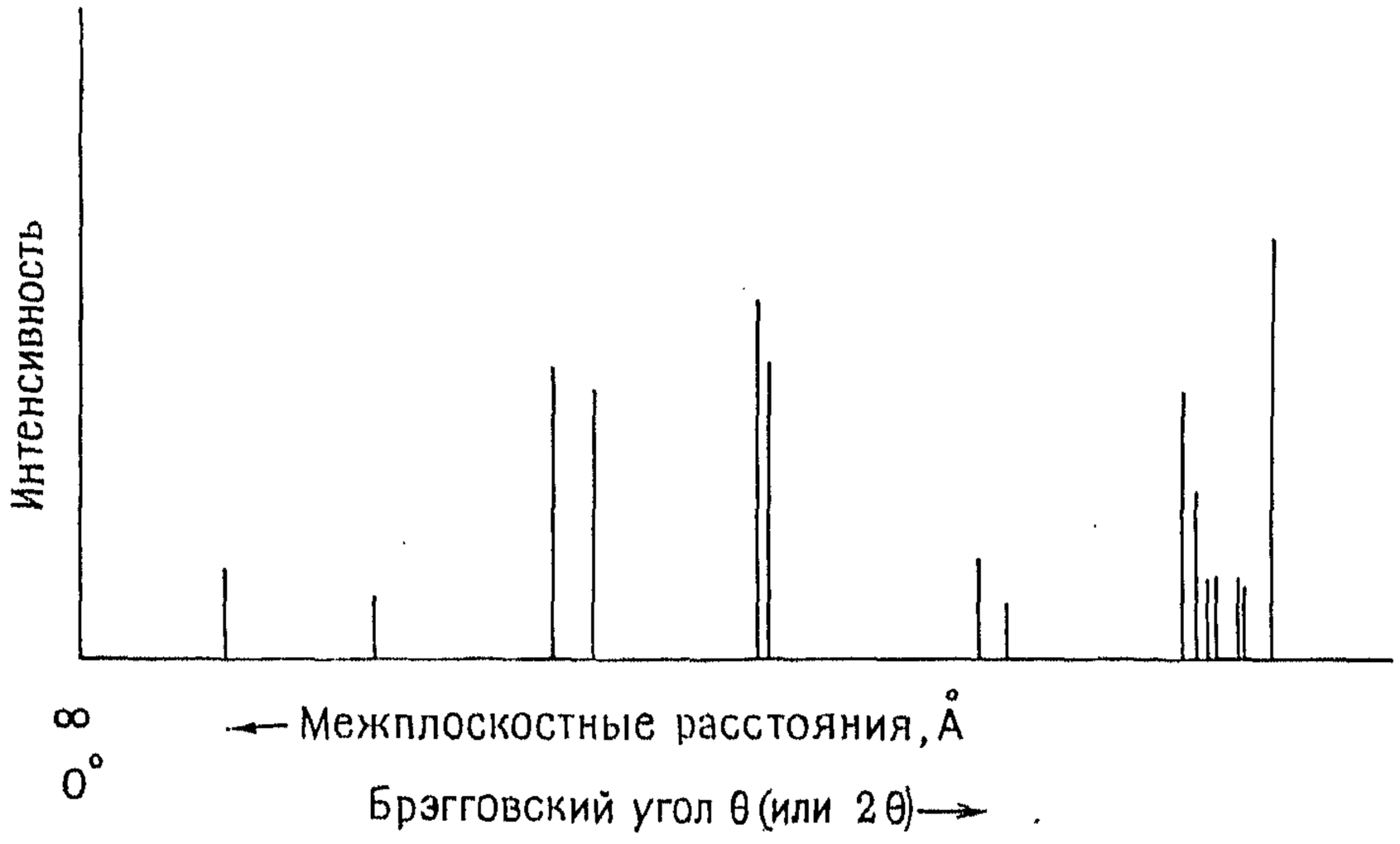



Рис. 3.1. Схема типичной порошкограммы вещества.

можно использовать для его идентификации. Как уже говорилось, рентгенограммы химических соединений собраны в картотеке порошкограмм, которая известна теперь как картотека JC PDS, а ранее как картотека ASTM. Неорганический раздел картотеки в настоящее время содержит сведения о более чем 35 000 соединений и ежегодно пополняется примерно на 2000 наименований. В картотеке имеется также раздел органических соединений. Все вещества систематизированы в соответствии с характерными особенностями рентгенограмм: в указателе Хеневолта — по восьми наиболее интенсивным линиям порошкограмм, а в указателе Финка — по восьми первым линиям, т. е. по линиям с наибольшими межплоскостными расстояниями.

Качественный анализ смеси веществ может быть проведен при условии, что в картотеке имеются рентгенограммы компонентов смеси, с которыми необходимо проводить сравнение. В ряде случаев, особенно когда число возможных соединений ограничено, более предпочтительно не обращаться каждый раз к картотеке порошкограмм, а иметь собственный архив рентгенограмм веществ, которые могут присутствовать в исследуемой системе. Это особенно полезно при расшифровке фотопленок,

снятых в камере Гинье. Метод порошка можно применять для грубой проверки чистоты материала в случае, если примеси имеют кристаллическую структуру, отличную от структуры основного вещества. При применении обычных методик нижний предел определения концентрации примесных фаз оценивается в среднем в 1—5%. При благоприятных условиях, например при наличии каких-то «особых» примесей, пределы определения могут быть существенно снижены либо путем усиления чувствительности дифрактометров, либо путем увеличения времени съемки при фотографическом методе регистрации рассеянных рентгеновских лучей.

*Количественный фазовый анализ.* Количество некоторой кристаллической фазы в смеси может быть определено методом количественного рентгенофазового анализа. Методика относительно проста, но иногда утомительна и имеет невысокую точность. К смеси добавляют строго определенное количество (например, 10 масс. %) внутреннего стандарта, который представляет собой хорошо закристаллизованную фазу, такую, как $\alpha$-$Al_2O_3$. Для анализа выбирают линию на порошкограмме соединения, количество которого в образце необходимо определить. Производят сравнение интенсивности данной линии на порошкограмме смеси с интенсивностью подходящей линии внутреннего стандарта. Количество анализируемой фазы может быть определено с использованием заранее построенного градуировочного графика в координатах интенсивность — состав.

*Прецизионное определение параметров элементарной ячейки.* Положение линий на порошкограммах (т. е. величины межплоскостных расстояний $d$) определяется значениями параметров элементарной ячейки ($a$, $b$, $c$, $\alpha$, $\beta$, $\gamma$). Обычно параметры элементарной ячейки можно определить из промеров рентгенограмм монокристаллов, но в этом случае точность получаемых значений невелика (10—1%). Более достоверные значения параметров можно получить из промеров порошкограмм при условии, что каждой линии приписан правильный индекс Миллера $hkl$ и промеры произведены достаточно надежно. Используя метод наименьших квадратов, обычно можно установить параметры ячейки с точностью до 0,1—0,01%. Значения параметров ячейки, полученные прецизионным методом, важны при а) расшифровке порошкограмм сложных смесей, б) изучении влияния состава на параметры элементарной ячейки, в) измерении коэффициентов термического расширения.

*Параметры решетки твердого раствора.* Параметры решетки в ряду твердых растворов часто незначительно, но вполне законо-

мерно меняются с составом. Это составляет характерную особенность твердых растворов, что принципиально можно использовать для определения состава. Если зависимость параметров решетки от состава твердого раствора линейна, то выполняется так называемое правило Вегарда. Отклонение от правила Вегарда нередко наблюдается в металлических твердых растворах; причины отклонений не всегда достаточно хорошо понятны. В неметаллических системах отклонения от правила Вегарда наблюдаются гораздо реже, если отклонение все же существует, то чаще всего это объясняется структурными особенностями данного ряда растворов. Одной из причин положительного отклонения* от правила Вегарда может быть начинающееся расслаивание в кажущихся гомогенными твердых растворах.

*Определение кристаллической структуры.* Кристаллическую структуру вещества устанавливают на основании анализа интенсивностей рассеянных рентгеновских лучей. Для этого обычно используют монокристаллические образцы, однако в ряде случаев ограничиваются анализом порошкограмм. К последнему варианту прибегают тогда, когда не удается получить монокристаллы соединений или если его структура настолько проста, что необходимо определить лишь несколько координат атомов, чтобы расшифровать всю кристаллическую структуру. В качестве примера можно привести случай, когда синтезированная новая фаза имеет предположительно шпинельную структуру и снимок порошкограммы полученного вещества необходим для того, чтобы подтвердить его структуру и установить, соответствует ли она нормальной или обращенной шпинели.

*Измерение размеров частиц.* Изучение порошкограмм можно использовать для определения среднего размера кристаллов в поликристаллических образцах при условии, что их средний диаметр $<2000$ Å. Если частицы очень малы, то наблюдается уширение линий. Ширина линий увеличивается с уменьшением размеров частиц. Предельное уширение достигается при диаметрах частиц $\sim 20—100$ Å. После этого линии становятся настолько широкими, что они исчезают на общем фоне рентгеновского излучения.

Возможность приближенного определения формы несферических частиц основана на том, что разные линии порошкограммы уширяются в различной степени.

---

* Положительным отклонением от правила Вегарда называется случай, когда экспериментальные значения параметров решетки твердых растворов выше соответствующих величин, рассчитанных из линейной зависимости. — *Прим. перев.*

*Ближний порядок в некристаллических твердых телах.* Как уже отмечалось, на порошкограммах кристаллических твердых тел имеется ряд линий (острых максимумов интенсивности) (рис. 3.1). Некристаллические твердые тела — стекла, гели — дают дифракционные картины с небольшим количеством очень широких размытых максимумов, например такая дифрактограмма для кварцевого стекла приведена на рис. 18.6, *б*. Из положения этих максимумов можно извлечь информацию о структуре ближнего порядка в таких материалах. Результаты обычно представляются в виде функции радиального распределения (ФРР) (см. рис. 18.7). ФРР характеризует вероятность обнаружения некоторого атома в зависимости от расстояния до данного атома. Получаемая из кривых ФРР информация позволяет судить об окружении данного атома (первая и внешние координационные сферы) и длинах химических связей. Такие сведения полезны для проверки справедливости структурных моделей некристаллических твердых тел. Этот подход был применен к изучению простых стеклообразующих соединений, например $SiO_2$, $B_2O_3$ и др., и аморфного углерода. Хотя данный метод несомненно полезен при получении структурной информации для аморфных материалов и проверки теории стеклообразного состояния, существует ряд ограничений в его применении. Анализ получаемых данных далеко не прост, поэтому для изучения сложных многокомпонентных стеклообразующих систем этот метод мало пригоден. Об этом приходится лишь сожалеть, так как новые стеклообразные материалы находят все более разнообразные сферы применения. В этой связи можно упомянуть неодимовые лазерные стекла, аморфные полупроводники, металлические стекла, стекла с ионной проводимостью. Структурная информация об этих материалах была бы крайне желательна.

*Дефекты кристаллической структуры и разупорядочение.* С помощью различных дифракционных методов можно обнаружить некоторые разновидности дефектов и некоторые типы разупорядочения в кристаллических твердых телах. Выше уже упоминалось об измерении размеров частиц по величине уширения рентгеновских линий. Другая возможная причина уширения линий связана с напряжениями в кристаллических материалах, возникающими, например, при пластической деформации металлов.

Тепловое движение атомов, которое неизбежно во всех веществах при температурах, отличных от 0 К, приводит к уменьшению пиков и повышению уровня фона на рентгенограммах. Это становится особенно заметно при высоких температурах и при достижении температуры плавления образца. Учет такого теплового движения осуществляется путем введения так называемого поправочного температурного множителя.

Метод малоуглового рассеяния используется для выявления областей неоднородности размером 10—1000 Å. Интенсивность рассеянного излучения измеряется на направлениях, близких к направлению распространения первичного рентгеновского пучка (при малых значениях 2θ, т. е. в левой части рентгенограммы рис. 3.1) в камере Краткки. Это рассеянное излучение возникает в виде бокового плеча на интенсивном нерассеянном рентгеновском пучке, регистрируемом при угле 2θ=0. При благоприятных обстоятельствах методом малоуглового рассеяния можно изучать структурные неоднородности твердых и жидких растворов, например строение двухфазных областей, образующихся из-за ограниченной смешиваемости компонентов.

*3.2.1.2. Высокотемпературная рентгенография порошков. Коэффициенты термического расширения (КТР).* Измерение термического расширения материалов, например металлов, осуществляется, как правило, дилатометрическими методами с использованием образцов в виде стержней. В этих целях может быть использован и другой, менее распространенный метод — высокотемпературная рентгенография поликристаллических материалов: измеряют зависимость изменения параметров элементарной ячейки от температуры и на основании этих данных рассчитывают КТР. Для веществ с кубической решеткой результаты, получаемые дилатометрически и рентгенографически, хорошо согласуются между собой. Некоторые расхождения могут возникать в случае, если с ростом температуры происходят значительные изменения кристаллической структуры, особенно при образовании большого количества атомных или ионных вакансий. Вакансии возникают по мере того, как атомы покидают свои регулярные позиции и начинают интенсивно перемещаться к поверхности образца. В этих случаях измеренные дилатометрическим методом значения КТР могут быть заметно выше значений КТР, определенных рентгенографически.

Рентгеновский метод обладает заметными преимуществами при изучении веществ с некубическими кристаллическими решетками. Рентгенографическое исследование позволяет проследить как увеличение линейных размеров, так и возможное изменение углов элементарной ячейки, происходящие с повышением температуры. В то же время дилатометрически можно определить лишь некое среднее значение КТР образца. (Последнее соображение, естественно, не относится к случаю, когда имеется монокристалл химического соединения и его расширение измеряется в различных направлениях.)

Измерение КТР имеет весьма важное практическое значение, например, в тех отраслях техники, где работают с металлами и сплавами. Упомянем также в этой связи керамические и стек-

локерамические материалы, устойчивые к воздействию резких перепадов температур, изоляционные керамические подложки для печатных плат в электронных приборах, а также изделия, в которых необходимо герметичное соединение двух керамических деталей или керамической и металлической.

*Полиморфизм и фазовые превращения.* Высокотемпературное рентгенографическое исследование весьма полезно для получения структурной информации о полиморфных модификациях соединений и фаз, существующих лишь при высоких температурах. Важное практическое значение имеет исследование таких высокотемпературных фаз, распад которых невозможно предотвратить закалкой до комнатных температур. Ряд высокотемпературных материалов, однако, удается сохранить путем перевода их при закалке в кинетически замороженное состояние. Кристаллические структуры таких веществ можно изучать не спеша обычными методами при низкой температуре. Примером высокотемпературной полиморфной модификации соединения, которую нельзя закалить до комнатной температуры, может служить β-кварц. При низкой температуре из полиморфных модификаций $SiO_2$ устойчив α-кварц. При нагревании до 573 °C α-кварц переходит в β-кварц. Охлаждение β-кварца быстро приводит к обратному превращению в α-кварц. Единственным способом изучения структуры β-кварца является применение высокотемпературного рентгеновского исследования. В противоположность этому случаю такая высокотемпературная модификация, как, например, псевдоволластонит α-$CaSiO_3$, может быть получена и при комнатной температуре в кинетически замороженном состоянии. Эта фаза термодинамически устойчива лишь выше 1125 °C, но может быть легко сохранена и при комнатной температуре. Полиморфной модификацией этого соединения, термодинамически стабильной при комнатной температуре, является волластонит β-$CaSiO_3$.

Для высокотемпературных рентгеновских исследований пригодны как фотографические, так и дифрактометрические методы регистрации рассеянного рентгеновского излучения. Применение дифрактометров благодаря большей точности определения межплоскостных расстояний и интенсивностей более предпочтительно. Преимущество фотографических методов заключается в том, что при изменении температуры и времени съемки на фотопленке можно получить непрерывную картину фазового перехода, что весьма существенно для установления его механизма. Рентгеновская аппаратура может быть также использована для изучения образцов, находящихся в необычных условиях.

*3.2.1.3. Рентгенографическое исследование монокристаллов.* Существует несколько экспериментальных методик рентгенографи-

ческого исследования монокристаллов. Съемку обычно проводят в дифракционных камерах, а получаемые дифракционные картины представляют собой набор пятен на фотопленке. На рис. 3.2 схематически представлена рентгенограмма, снятая в прецессионной камере. Точка A в центре фотопленки соответствует направлению распространения нерассеянного первичного рентгеновского пучка. Рефлексы на рентгенограмме получаются

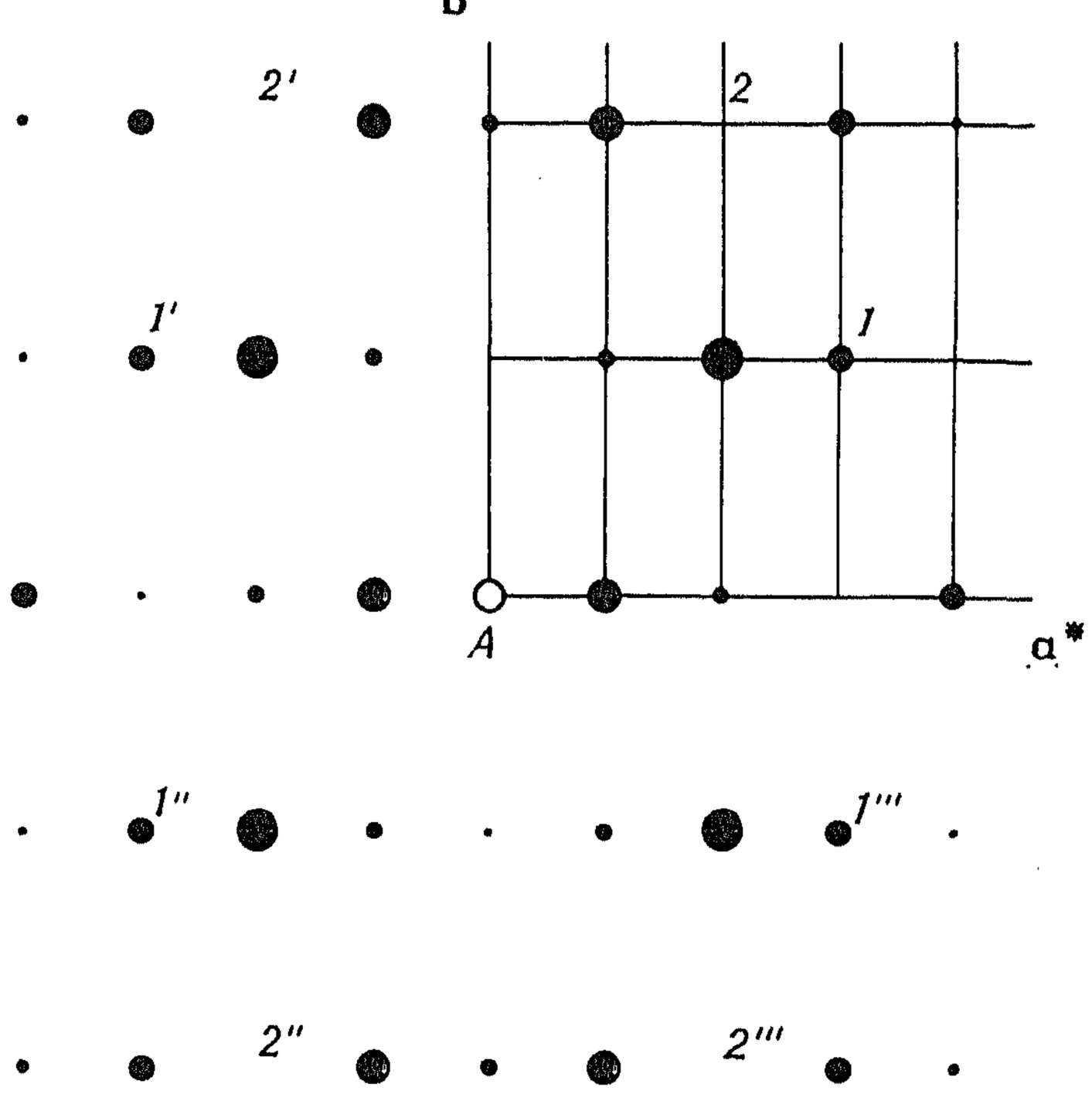



Рис. 3.2. Схема рентгенограммы монокристалла, полученной в прецессионной камере (сечение обратной решетки). Относительная интенсивность рефлексов определяется размерами соответствующих пятен.

при дифракции рентгеновских лучей и приходятся на узлы некоторой воображаемой решетки. На приведенной рентгенограмме решетка прямоугольная. Она нанесена в верхнем правом квадранте схемы. Возможны и другие формы решеток, например квадраты и параллелограммы (углы $\neq 90°$). Изображенная на рис. 3.2 решетка представляет собой часть так называемой *обратной решетки*, а ее размеры обратно пропорциональны параметрам элементарной ячейки кристалла. Две оси решетки для удобства обозначены **a*** и **b***. Зная расстояния в этих направлениях, можно рассчитать параметры элементарной ячейки **a** и **b**. На рассматриваемой рентгенограмме рефлексы одинаковой интенсивности расположены симметрично относительно центра. Это видно на примере рефлексов *1*, *1'*, *1''* и *1'''*. Распределение интенсивностей, а также симметричность или несиммет-

ричность рентгеновской картины определяются типом симметрии элементарной ячейки.

Ниже приведены некоторые примеры применения рентгенографических методов изучения монокристаллов. Более подробное обсуждение рентгеновских методов исследования монокристаллов проведено в разд. 5.4.2.

*Определение типа элементарной ячейки и пространственной группы.* Тип элементарной ячейки кристалла (т. е. принадлежность ячейки к кубической, тетрагональной, моноклинной и другим кристаллографическим системам) можно определить по рентгенограммам монокристаллов, например, с помощью рентгенограммы, представленной на рис. 3.2. Прежде всего обращают внимание на симметричность расположения рефлексов, которую можно связать с симметрией элементарной ячейки. Например, если левая половина рентгенограммы является зеркальным отражением правой стороны (как на рис. 3.2), то можно утверждать, что вектор **b*** — ось симметрии. Вектор **a*** также ось симметрии, так как верхняя половина рентгенограммы является зеркальным отражением нижней. Для однозначного определения типа элементарной ячейки, как правило, необходимо иметь несколько рентгеновских снимков, сделанных в разных сечениях обратной решетки. Например, можно предположить, что рентгенограмма на рис. 3.2 относится к кристаллу с ромбической ячейкой: направления векторов **a*** и **b*** совпадают с осями симметрии, угол между ними 90°, длины **a*** и **b*** неодинаковы. Однако для окончательного вывода о типе симметрии необходима информация о третьем векторе **c***.

После определения типа элементарной ячейки следующей стадией расшифровки структуры вещества является выяснение пространственной группы. Обычно это делают, сравнивая несколько рентгенограмм, полученных для различных сечений обратной решетки. Например, в рядах могут отсутствовать некоторые рефлексы, а иногда отсутствуют целые ряды рефлексов (погасают). В последнем случае погасание рефлексов называют *систематическим погасанием.* Из характера систематического погасания можно сделать вывод о *типе центрировки решетки* (гранецентрированная, объемноцентрированная и др.), а также о том, имеются ли в кристалле открытые элементы симметрии, т. е. *винтовые оси* и *плоскости скользящего отражения.* На рис. 3.2 можно обнаружить отсутствие некоторых рефлексов, например в положениях *2*, *2′*, *2″* и *2‴*. Однако, по-видимому, это не систематическое погасание. На основании информации о систематическом погасании (если таковая в принципе имеется) можно заключить о возможной *пространственной группе*, к которой принадлежит данный монокристалл. На прак-

тике часто возникают ситуации, когда несколько пространственных групп имеют одинаковый набор систематических погасаний. В таком случае правильное определение пространственной группы возможно лишь после полной расшифровки кристаллической структуры.

*Определение кристаллической структуры.* Первичным материалом для расшифровки кристаллической структуры вещества являются данные по интенсивностям рассеянных рентгеновских лучей. При дифракции на монокристалле может возникнуть до двух-трех тысяч рассеянных рентгеновских лучей, причем интенсивность большей части из них необходимо измерить. При фотографическом методе регистрации это можно сделать, например, путем измерения относительной интенсивности рефлексов на фотопленке (рис. 3.2). В последнее время широкое распространение получили автоматические монокристальные дифрактометры. Принцип их работы сводится к систематическому вращению детектора рентгеновских лучей вокруг монокристалла и регистрации интенсивности рассеянного излучения в каждом из сечений обратной решетки, показанной на рис. 3.2.

Данные по интенсивности обрабатываются на ЭВМ по сложным программам. Окончательный результат представляется в виде трехмерной карты распределения электронной плотности, на которой видны позиции всех атомов в элементарной ячейке.

Трудно переоценить значение рентгеновских методов исследования для неорганической химии и химии твердого тела. В сущности, все наши знания о кристаллических структурах были получены этими методами за последние 60 лет. Эти знания имеют первостепенное значение для объяснения свойств кристаллических веществ, интерпретации их структуры и определения областей их применения.

*Распределение электронной плотности, размеры атомов и химическая связь.* Конечный результат расшифровки кристаллической структуры — определение координат атомов в элементарной ячейке. Из этих данных можно легко получить информацию о координационных числах и длинах химических связей. Если точность определения координат атомов достаточно велика, а кристаллическая структура соединения относительно проста, то можно продвинуться еще на один шаг в структурном исследовании, а именно исследовать распределение валентных электронов в кристалле. Такое исследование дает информацию, во-первых, о размерах атомов или ионов, а во-вторых, о типе химической связи (ковалентной или ионной).

На рис. 8.1 приведена карта распределения электронной плотности в одном из сечений структуры LiF. Отчетливо видны

почти сферические области высокой электронной плотности. Эти области отвечают положениям атомов или ионов. Общее число электронов, приходящихся на каждый атом или ион, можно оценить полуколичественно, рассчитав площадь каждой области, с учетом величины электронной плотности. В случае LiF электронная плотность уменьшается почти до нуля вдоль линии, соединяющей центры атомов. Это является прямым доказательством того, что химическая связь в этом соединении в основном носит ионный характер. Однако для других веществ точка с нулевой электронной плотностью на прямой между центрами соседних атомов часто отсутствует. В этих соединениях химическая связь, по крайней мере частично, ковалентная.

Для оценки размеров атомов или ионов необходимо найти такую точку на линии, соединяющей центры атомов, где электронная плотность минимальна, как это сделано на рис. 8.2 для LiF. Такая процедура приводит к весьма необычному результату: размеры катионов оказываются значительно больше, а размеры анионов значительно меньше, чем те, которыми мы пользуемся уже много лет. Так, согласно данным широко распространенных таблиц ионных радиусов (например, по Полингу), можно ожидать, что в MgO ион кислорода (радиус 1,45 Å) гораздо больше иона магния (радиус 0,65 Å). Точная карта распределения электронной плотности, однако, показывает, что размеры этих ионов примерно одинаковы (радиус иона кислорода 1,09 Å, иона магния 1,02 Å). Многие из наших представлений о кристаллических структурах, основанные на величинах ионных радиусов, например по Полингу, должны в ближайшие годы, видимо, быть пересмотрены в связи с результатами последних рентгеновских исследований.

*Дефекты кристаллической решетки и разупорядочение.* Рентгенографические методы исследования монокристаллов иногда дают информацию о дефектах кристаллической решетки и (или) типе разупорядочения. Беспорядочно расположенные точечные дефекты сложно обнаружить рентгеновскими методами. В то же время упорядочение дефектов в одном или двух измерениях обычно хорошо проявляется на дифракционной картине. Если в кристалле существует одномерное упорядочение дефектов, например дефектов упаковки, или имеются двойники, то на рентгеновских снимках вместо пятен, как на рис. 3.2, появляются полосы. В случае двумерного упорядочения дефектов, например при образовании волоконных структур, в которых волокна образуют беспорядочно ориентированные пучки, дифракционные пятна на рентгенограммах сливаются.

*3.2.1.4. Электронография (дифракция электронов).* Для описанного выше рентгеновского исследования монокристаллов не-

обходимо иметь образцы диаметром $\geqslant$0,05 мм. Иначе интенсивность рассеянных лучей слишком мала, и их трудно зафиксировать. Причина такого ограничения заключается в том, что рентгеновские лучи слабо дифрагируют. Очень часто, однако, монокристаллы размером 0,05 мм не доступны или их невозможно синтезировать. В таких случаях для исследования структуры монокристаллов используют метод электронографии. Применение этого метода основано на использовании волновых свойств электронов и их высокой рассеивающей способности. Для исследования пригодны монокристаллы малых размеров. Получаемые дифракционные картины представляют собой изображение на фотопленке набора рефлексов, очень напоминающее рис. 3.2.

К осложняющим факторам в методе электронографии относится возникновение вторичной дифракции. Поскольку эффективность рассеяния электронов высока, рассеянный пучок весьма интенсивен. Такой рассеянный пучок электронов может, как и первичный пучок элетронов, дифрагировать на других плоскостях кристалла. Этот процесс называется вторичной дифракцией. Вторичная дифракция имеет два неприятных последствия. Во-первых, при некоторых условиях на электронограммах появляются дополнительные рефлексы, что затрудняет интерпретацию дифракционной картины. Во-вторых, интенсивность рассеянных лучей изменяется, что не позволяет количественно проводить исследование кристаллической структуры.

Несмотря на эти недостатки, электронография полезна как дополнение различных рентгеновских методов исследования. Итак, эффективность рассеяния рентгеновских лучей мала, вторичное рассеяние маловероятно, данные по интенсивности рассеянных лучей вполне надежны, тем не менее для исследований требуются образцы относительно больших размеров. В то же время, хотя эффективность рассеяния электронов велика и получаемые значения интенсивности рассеянных электронов не так надежны, достоинство электронографии состоит в том, что можно работать с относительно небольшими образцами. Далее рассмотрены некоторые области применения электронографических методов исследования. Другие возможности электронографии обсуждаются в разд. 3.2.2.

*Определение типа элементарной ячейки и пространственной группы.* Электронография — удобный метод определения типа элементарной ячейки и пространственной группы. Эти сведения получают аналогично описанным выше рентгеновским методам. Для кристаллов диаметром $<$0,01—0,02 мм электронография — единственный метод получения такой информации. При использовании в этих целях других методов, например графического

или аналитического (с помощью ЭВМ) индицирования рентгенограмм порошков, надежность получаемых результатов не всегда велика. Несмотря на очевидные достоинства, электронография недостаточно широко используется в химии твердого тела для установления типа элементарной ячейки и пространственной группы.

*Фазовый анализ.* Электронографические методы исследования неразумно использовать для фазового анализа относительно крупных (например, $\geqslant$10 мг) образцов. Их следует применять лишь там, где невозможно использовать рентгенофазовый анализ; а именно: а) когда в распоряжении исследователя имеются лишь небольшие количества вещества, б) для изучения тонких пленок, в) для обнаружения следов примесных фаз. Во всех этих случаях количества изучаемого вещества недостаточно для применения рентгеновских методов исследования.

*3.2.1.5. Нейтронография (дифракция нейтронов).* Нейтронография относится к весьма дорогостоящим методам исследования: чтобы иметь достаточно интенсивный источник нейтронов, необходим ядерный реактор. Лишь отдельные лаборатории мира имеют свои собственные установки для нейтронографического анализа. Обычно эксперименты по дифракции нейтронов проводят централизованно в специализированных научных центрах (например, в г. Гренобль, Франция). Нейтронография дает весьма ценную экспериментальную информацию (в частности, для магнитных материалов), не доступную другим дифракционным методам. Следует иметь в виду высокую стоимость аппаратуры для нейтронографического исследования. Совершенно очевидно, что нейтронографию нецелесообразно использовать тогда, когда можно применять другие дифракционные методы, например рентгенографию.

*Определение кристаллической структуры.* Размер образца, необходимого для нейтронографического исследования, относительно велик (~1 см$^3$). Поскольку монокристаллы таких размеров часто отсутствуют, кристаллографические исследования, как правило, проводят на порошкообразных материалах. Нейтронограммы порошкообразных веществ по своему внешнему виду напоминают порошкограммы (рис. 3.1).

Необходимо отметить несколько существенных различий между нейтронографией и рентгенографией. Прежде всего поскольку источник нейтронов дает непрерывный (сплошной) спектр излучения без характеристических пиков, как это имеет место в рентгеновских эмиссионных спектрах (рис. 5.2), то для получения монохроматического пучка нейтронов необходимо с

помощью специальных фильтров отделить нейтроны с одной длиной волны от остальных. Моноэнергетический пучок нейтронов получить весьма трудно, интенсивность его, как правило, невелика.

Последние достижения в нейтронографии, открывающие радужные перспективы, связаны с применением импульсных источников и анализа дифракционной картины во время вспышки. В таких методах используют весь нейтронный пучок (т. е. весь спектр испускания с различными длинами волн), регистрируя отраженный пучок при некотором фиксированном угле $\theta$. При этом нейтроны с разной длиной волны попадают в детектор в разные моменты времени. Рассмотрим фундаментальный закон дифракции Брэгга, выражаемый соотношением $n\lambda = 2d \sin\theta$. В импульсных методах исследования при фиксированном значении $\theta$ переменными являются $\lambda$ и $d$ ($d$ — межплоскостное расстояние). В традиционных нейтронографических методиках переменными являются $d$ и $\theta$ при фиксированной $\lambda$. Импульсный метод — это экспрессный нейтронографический метод исследования. Как еще одно достоинство этого метода следует отметить возможность изучения быстротекущих процессов, особенно в экспериментах, в которых образцы помещаются в импульсное магнитное поле.

Атомы имеют разную способность к рассеиванию нейтронов и рентгеновских лучей. Этим обусловлено еще одно различие методов, основанных на дифракции нейтронов и рентгеновских лучей. При дифракции последних рассеивающая способность атомов описывается простой функцией атомного номера. Легкие атомы, такие, как атомы водорода, очень слабо рассеивают рентгеновские лучи. Что касается нейтронов, то их рассеяние происходит на самих ядрах атомов. Амплитуды ядерного рассеяния нейтронов обнаруживают нерегулярные изменения от элемента к элементу, оставаясь все время величинами одного порядка. Рассеяние нейтронов на ядрах атомов водорода аномально велико. Рассеяние нейтронов на ядрах некоторых атомов ведет к изменению фазы отраженного луча на $\pi$ (или $\lambda/2$).

Нейтронографический анализ применяют с целью изучения кристаллографических параметров в тех случаях, когда не применимы рентгеновские методы исследования. Он широко используется для определения положения легких атомов, например атомов водорода в гидридах, гидратах и органических соединениях. Как правило, основные сведения о структуре вещества получают с помощью рентгеновских методов. Нейтронографическое исследование необходимо лишь для окончательного уточнения структуры и определения положения легких атомов. Нейтронография используется также для того, чтобы различить атомы, которые примерно одинаково рассеивают рентге-

новское излучение, например марганец и железо или кобальт и никель. Нейтронный пучок рассеивается по-разному на атоме каждого из указанных элементов. Поэтому этим методом можно изучать возникновение сверхструктуры в сплавах Mn—Fe, связанное с упорядочением атомов разного сорта.

*Изучение магнитной структуры.* Магнитные свойства веществ обусловлены присутствием неспаренных электронов, в особенности на *d*- и *f*-орбиталях. Поскольку нейтроны обладают магнитным моментом, они, взаимодействуя с неспаренными электронами, испытывают дополнительное рассеяние. Это явление лежит в основе весьма эффективного метода исследования магнитной структуры вещества. Рассмотрим довольно простой пример применения нейтронографии для изучения магнитной структуры и упорядочения в NiO. В результате рентгенографического исследования установлено, что оксид никеля имеет гранецентрированную кубическую решетку типа NaCl. Однако на нейтронограммах этого вещества обнаружены дополнительные пики, свидетельствующие о наличии сверхструктуры. Причина появления этих пиков заключается в том, что спины неспаренных *d*-электронов (на $e_g$-орбиталях) упорядочены антипараллельно в соседних слоях атомов никеля. Нейтронографическое исследование позволяет обнаружить такое упорядочение спинов, а рентгенографическое — нет. Методы дифракции нейтронов применяются для изучения ферромагнитных и антиферромагнитных материалов. С помощью этих исследований фактически появились первые прямые доказательства антиферромагнитных свойств MnO. Магнитные свойства веществ зависят от взаимодействия между электронами различных атомов. Нейтронография позволяет понять природу этого обменного взаимодействия. Подробнее этот вопрос обсуждается в гл. 16.

*Неупругое рассеяние, мягкие моды и фазовые переходы.* Так называемые медленные нейтроны обладают кинетической энергией, близкой к тепловой энергии твердых тел. Пучок тепловых нейтронов неупруго рассеивается на фононах (т. е. колебательных модах) кристаллической решетки. Анализируя энергию рассеянных нейтронов, можно получить информацию о фононах и силах межатомного взаимодействия, а для магнитных материалов и об энергии обменного взаимодействия электронов.

Полагают, что деформационные фазовые переходы связаны с нестабильностью колебаний решетки. Некоторые типы колебательных мод в фазах, устойчивых при низких температурах, полностью исчезают при критической температуре. Такие моды называются мягкими модами. Исследование их можно проводить методами ИК- и КР-спектроскопии (при условии, что ко-

лебания не вырождены), а также с помощью нейтронографии. Преимущество последнего метода заключается в том, что его применение не ограничено спектроскопическими правилами отбора. Измеряя неупругое рассеяние в различных узлах обратной решетки, можно определить смещение отдельных атомов, которое обусловливает возникновение мягких мод и фазовые переходы. Например, на основании спектров нейтронного рассеяния, снятых при разных температурах выше и ниже 573 °С, был выяснен механизм деформационного фазового перехода в кварце $SiO_2$ при 573 °С.

### *3.2.2. Микроскопические методы*

На первой стадии исследования твердого тела обычно бывает весьма полезным рассмотреть его под микроскопом. Такие наблюдения могут заключаться как в кратком поверхностном изучении его с помощью поляризационного микроскопа, так и в серьезном исследовании его с помощью одного или нескольких специальных приборов. Многие вещества, которые при визуальном наблюдении невооруженным глазом кажутся почти одинаковыми (например, тонкоизмельченные порошки белого песка и столовой соли), выглядят совершенно по-разному под микроскопом. Кристаллы упомянутых выше двух веществ имеют разную морфологию (т. е. форму), а их оптические свойства, изученные в плоскополяризованном свете, совершенно различны.

Для проведения исследований используют различные типы микроскопов, которые можно разделить на две группы: оптические и электронные. С помощью оптических микроскопов можно достаточно хорошо рассматривать частицы диаметром в несколько микрометров (1 мкм $= 10^4$ Å $= 10^{-3}$ мм). Предельный размер частиц, наблюдаемых в оптический микроскоп, ограничен длинами волн видимого света (0,4—0,7 мкм). Для исследования частиц меньших размеров используют электронный микроскоп. С помощью этого прибора можно различить образования, имеющие диаметр в несколько ангстрем. Как в оптической, так и в электронной микроскопии используют два типа приборов для регистрации изображения в отраженном (когда луч света или электроны отражаются от поверхности образца) и проходящем свете (когда луч света или электроны проходят сквозь образец).

*3.2.2.1. Оптическая микроскопия.* Как отмечалось выше, оптические микроскопы бывают двух типов. *Поляризационный, или петрографический, микроскоп* является инструментом, работающим в проходящем свете. Он широко используется в геологии,

минералогии и может быть успешно применен в химии твердого тела. Изучаемые образцы обычно представляют собой тонко растертый порошок, либо тонкую пластинку, вырезанную из куска твердого вещества. *Металлографический микроскоп или микроскоп на отражение* используют для изучения поверхности в основном непрозрачных материалов. Он часто применяется в металлургии, минералогии, для изучения керамических материалов.

Образцы, предназначенные для исследований в поляризационном микроскопе, представляют собой тонко размельченные порошки, размеры частиц которых, как правило, составляют 10—100 мкм. Вещества, состоящие из частиц таких размеров, часто прозрачны, несмотря на то, что массивные образцы этих же веществ не пропускают свет. Образцы обычно погружают в жидкость (иммерсионную), показатель преломления которой близок к показателю преломления исследуемого вещества. Если этого не сделать, а проводить исследования на воздухе, то луч света сильно рассеивается на поверхности образца и не проходит сквозь него. В таких условиях весьма трудно (да и вообще вряд ли возможно) проводить исследования оптических свойств твердых тел.

Основные детали поляризационного микроскопа перечислены на рис. 3.3. Используемые источники испускают либо белый, либо монохроматический свет. Свет попадает на поляризатор, который пропускает свет, колеблющийся лишь в одной плоскости. Такой пучок плоскополяризованного света проходит через линзы, конденсор и другие вспомогательные детали (они не вошли в схему, приведенную на рис. 3.3) и попадает на образец, который располагается на предметном столике микроскопа. Свет, прошедший сквозь образец и иммерсионную жидкость, собирается в линзах объектива. Микроскоп обычно снабжен несколькими сменными линзами, предназначенными для различного увеличения. Анализатор можно по желанию исследователя располагать как на пути светового пучка, так и в стороне от него. Он представляет собой такой же поляризатор, как и расположенный под образцом, но направления колебаний, пропускаемые поляризатором и анализатором, взаимно перпендикулярны. Если анализатор находится на пути света, то сквозь него в окуляр проходит свет, поляризованный только в правильном направлении. Если анализатор не находится на пути света, то микроскоп работает просто как увеличительный прибор. Между образцом и окуляром могут находиться и другие оптические системы (на рис. 3.3 также опущены).

В ходе практической работы исследование образца с помощью поляризационного микроскопа проводят как без анализатора, так и с ним. При работе с выключенным (выдвинутым)

анализатором добиваются фокусировки объекта исследования, регистрируют форму и размеры частиц. При включенном анализаторе говорят, что объект виден в «скрещенных николях» (т. е. объект находится между поляризующими призмами, ориентированными во взаимно перпендикулярных направлениях). Такое исследование позволяет немедленно получить ответ на вопрос, является ли образец *изотропным* (темным в поле зрения наблюдателя) или *анизотропным* (светлым или окрашенным). Если кристаллы анизотропны, то, вращая образец на столике

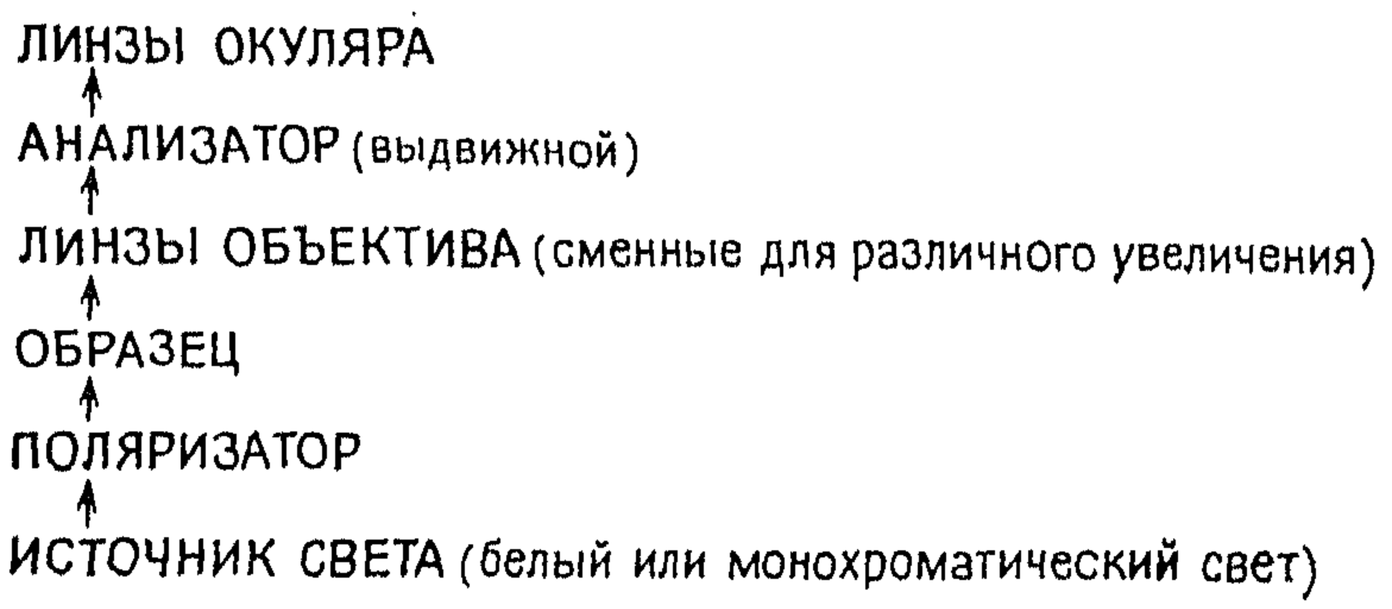



Рис. 3.3. Основные детали поляризационного микроскопа.

микроскопа, можно выявить *направление погасания* (направление экстинкции). (Заметим, что в некоторых конструкциях микроскопов вращаются поляроиды, а столик фиксирован неподвижно.) Изучая природу погасания, можно получить информацию о качестве кристалла. В случае необходимости определения показателя преломления образца анализатор вновь выдвигают, и образец помещают в иммерсионную жидкость. При этом используют целый набор иммерсионных жидкостей с различными показателями преломления, добиваясь того, чтобы образец невозможно было увидеть в микроскопе. Это является указанием на то, что показатели преломления образца и иммерсионной жидкости совпадают. Существует возможность проведения такого исследования систематически, а не методом случайного подбора иммерсионных жидкостей. С помощью так называемых *полосок Бекке* можно установить, является ли показатель преломления образца меньше или больше показателя преломления данной иммерсионной жидкости.

Описанные выше исследования весьма просты и быстры в исполнении. Часто именно этой информации вполне достаточно для изучения различных объектов. При необходимости микроскопические исследования могут быть продолжены. Так, изучение изменения показателя преломления кристалла в зависимости от его ориентации может быть проведено путем построения *оптической индикатрисы* кристалла. Анизотропные кристаллы можно классифицировать как *одноосные* и *двуосные* в зависи-

мости от числа оптических осей в них. Если смотреть на кристалл вдоль его оптической оси, то анизотропный кристалл кажется изотропным, т. е. в скрещенных николях образец погасает. Если на образец падает сходящийся пучок света, то можно проводить *коноскопические наблюдения* и изучать интерференционные фигуры. Такое исследование дает возможность получить дополнительную информацию об одноосных и двуосных кристаллах.

Металлографический микроскоп имеет ту же конструкцию, что и петрографический, однако отличие заключается в том, что источник света и объектив находятся по одну сторону от образца. С помощью этого инструмента можно изучить твердые непрозрачные материалы, такие, как металлы, минералы и керамика. Объем получаемой информации во многом зависит от способа подготовки образцов и качества этой подготовки, а также навыков исследователя. Наиболее подходят для таких исследований образцы с хорошо отполированной поверхностью, которую обрабатывают специальными химикатами, избирательно вытравливающими отдельные составные части образца (одни фазы вытравливаются быстрее, чем другие). Это приводит к появлению рельефа на первоначально гладкой поверхности. Некоторые фазы приобретают после травления цветные оттенки. Получаемая микроскопическими методами информация прежде всего относится к текстуре твердого тела, т. е. удается определить фазовый состав, число, размер и распределение отдельных частиц. Ниже рассмотрены некоторые области применения оптической микроскопии.

*Морфология и симметрия кристаллов.* До появления рентгенографических методов изучения вещества (т. е. до примерно 1910 г.) данные о морфологии кристаллов составляли важнейший источник их классификации. Для получения информации о морфологии кристаллов использовался и используется до сих пор *гониометрический столик*, на котором закрепляется образец. Кристалл можно вращать на столике и рассматривать в микроскоп под любым углом. Из данных о форме кристалла можно получить информацию о его симметрии и кристаллической структуре. В хорошо сформированных кристаллах можно определить число и взаимное расположение граней, что позволяет отнести кристалл к той или иной точечной группе. До настоящего времени гониометрия широко используется в геологии, минералогии, но редко в других областях материаловедения.

Для порошкообразных материалов с помощью поляризационного микроскопа можно даже при самом беглом исследовании получить множество ценных сведений, например:

а) по характерной форме кристаллических осколков можно судить о типе кристалла, особенно если кристаллы легко раскалываются вдоль некоторых особых направлений;

б) при рассмотрении твердого вещества в скрещенных николях можно определить, изотропен или анизотропен кристалл. Изотропные вещества имеют высокосимметричную кубическую решетку. Впрочем, и аморфные вещества (стекла и гели) также изотропны. Изотропные вещества остаются темными в скрещенных николях, поскольку плоскополяризованный свет проходит через изотропное вещество без изменения направления колебания. Анизотропные вещества частично вращают плоскость поляризации света, когда последний проходит сквозь них. Поэтому в луче проходящего света появляется дополнительная компонента, направление колебаний которой параллельно направлению колебания анализатора. В результате наблюдатель видит свет. К числу анизотропных веществ относятся кристаллы некубической симметрии. В эту категорию веществ попадает подавляющее большинство кристаллических тел. Такие вещества часто удается разделить на одноосные (гексагональная, тригональная, тетрагональная кристаллографические системы) и двуосные кристаллы (ромбическая, моноклинная и триклинная системы). В одноосных кристаллах оптическая ось параллельна единственной оси симметрии (шестого, третьего или четвертого порядка). Если смотреть в микроскоп на кристалл вдоль этой оси, то кристалл кажется изотропным. В порошкообразных образцах нетрудно найти кристаллы, ориентированные таким образом, особенно если имеется их некоторая преимущественная ориентация. Например, кристаллы гексагональной системы часто имеют форму тонких гексагональных пластин и, естественно, в основном лежат на плоских гранях. Хотя двуосные кристаллы имеют две оптические оси, они обычно не параллельны ни одному из ребер или особых направлений кристалла. Вероятность найти двуосный кристалл, ориентированный своей оптической осью параллельно пучку света, ничтожно мала;

в) анизотропный кристалл в скрещенных николях кажется светлым. При вращении образца на столике микроскопа в некоторых положениях кристалл «темнеет». Это явление называется *погасанием*. При повороте столика с образцом погасание наступает через каждые 90°. При повороте на 45° от положения погасания наблюдается максимальная яркость. Если кристалл удается ориентировать таким образом, что возникает так называемое *параллельное погасание* (т. е. такое погасание, которое возникает, когда некоторое особое кристаллографическое направление, например ребро кристалла, становится параллельным направлению колебания поляризованного света), то это

значит, что такой кристалл имеет некоторые элементы симметрии. Он относится не к триклинной, а к моноклинной или более высоким кристаллографическим системам.

Проведя описанные выше микроскопические исследования (а—в), часто удается получить важные сведения о типе симметрии и элементарной ячейке кристаллического вещества, что может служить важной исходной информацией для рентгеновского исследования, требующего значительно большего времени. Определение морфологии кристалла в ходе микроскопического исследования может существенно сэкономить время на ориентирование монокристалла при рентгеновских исследованиях, а также время определения некоторых физических параметров, зависящих от ориентации кристалла.

*Фазовый анализ. Определение чистоты и однородности.* Кристаллические вещества можно идентифицировать по их оптическим параметрам: показателю преломления, наличию оптических осей и т. п. Такой подход широко используется в минералогии. Для идентификации неизвестного минерала применяют стандартные таблицы оптических данных. В других областях науки этот метод используется редко, особенно при идентификации совершенно неизвестных веществ. Однако если известно, что идентифицируемое вещество относится к вполне определенному кругу немногих соединений, микроскопия оказывается весьма эффективным инструментом идентификации. Например, при синтезе новых соединений или при изучении диаграмм состояния возможно образование лишь ограниченного числа веществ из вполне определенных компонентов. Если внешний вид кристаллов и оптические свойства большинства или даже всех возможных фаз известны, то оптическая микроскопия может служить экспрессным методом фазового анализа. В течение нескольких минут можно подготовить образцы для исследований и провести изучение с помощью микроскопа. Чаще всего этот путь дает достаточную информацию для ответа на вопросы относительно фазового состава и содержания отдельных соединений в образце, исключая тем самым проведение более длительного исследования другими методами.

Оценка чистоты образца может быть осуществлена также довольно быстро, при условии что примеси присутствуют в виде самостоятельной кристаллической или аморфной фазы. Довольно легко можно обнаружить присутствие небольших количеств посторонних веществ, особенно если их оптические свойства заметно отличаются от свойств основной фазы.

С помощью поляризационного микроскопа проводят проверку качества и гомогенности стекол. Например, в производстве силикатных стекол из песка ($SiO_2$), используемого в качестве

одного из исходных материалов, требуется весьма длительное время для полного растворения кристаллического $SiO_2$ в расплаве. Изучение стекла невооруженным глазом не позволяет обнаружить наличие нерастворившегося кремнезема. Микроскопическое исследование сразу дает возможность решить этот вопрос. Когда произошло полное растворение исходных веществ, композиционную однородность стекла можно проверить путем измерения показателей преломления отдельных кусков расколотого стеклообразного материала. Показатель преломления обычно сильно зависит от химического состава стекла. Хотя стекло — изотропный материал, иногда в напряженном состоянии в нем наблюдается двойное лучепреломление. Если стекло недостаточно отожжено или по тем или иным причинам сильно напряжено, то в скрещенных николях виден светлый объект, как и в случае анизотропного вещества.

С помощью поляризационного микроскопа можно оценить качество монокристалла. Хорошо сформированный кристалл дает четкое погасание, т. е. при вращении кристалла относительно поляроидов погасание должно происходить одновременно во всем кристалле. В физически неоднородных кристаллах или в агрегатах кристаллов погасание нерегулярно (так называемое волнистое погасание). Если кристалл состоит из узких слоев, которые при вращении кристалла погасают по-разному, то кажется, что кристалл как бы скручен. Другие оптические эффекты связаны также с двойникованием, существованием плоскостей сдвига или решетчатой структурой. Двойникование является либо результатом определенного механизма роста кристаллов, либо следствием фазового превращения высокосимметричной фазы в низкосимметричную. Это, например, происходит в случае переходов типа параэлектрик — сегнетоэлектрик или парамагнетик — ферромагнетик. Оптическая микроскопия — эффективный метод изучения таких фазовых переходов, приобретающий особую ценность, если есть возможность менять температуру образца непосредственно под микроскопом.

*Дефекты кристаллической решетки — границы зерен и дислокации.* Изучение отполированной и протравленной поверхности материалов в отраженном свете может дать информацию о внутренних границах раздела (т. е. о границах зерен) и линейных дефектах (дислокациях) в них. Такие дефекты всегда существуют даже в весьма совершенных кристаллах. Их можно обнаружить микроскопически, поскольку, например, в точках выхода дислокаций на поверхность кристалла кристаллическая решетка находится в напряженном состоянии. Если поверхность кристалла обработать соответствующими химикатами, то травление затрагивает в первую очередь эти области, в результате

чего образуются углубления. Подсчитав число таких углублений на единице поверхности кристалла, можно определить плотность дислокаций. Этот прием применяется, в частности, при изучении металлов и галогенидов щелочных металлов. Травление кристалла идет весьма интенсивно и в области границ зерен. Границы зерен, расположенные под малыми углами к направлению распространения света, видны в микроскоп в виде ряда точек выхода дислокаций.

*3.2.2.2. Электронная микроскопия.* Возможности электронной микроскопии чрезвычайно многообразны. Широкое варьирование степени увеличения позволяет получать самую разнообразную структурную информацию. С одной стороны, данные, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), дополняют результаты изучения текстуры и строения поверхности порошков и твердых тел методом оптической микроскопии. Разрешающая способность (глубина резкости) электронных микроскопов позволяет различать детали поверхности размером в десятые доли микрометра, причем возникающая картина отражает их трехмерное строение. С другой стороны, электронные микроскопы высокого разрешения (ЭМВР) позволяют при благоприятных обстоятельствах получать прямое изображение кристаллической решетки и изучать объекты, сравнимые по размеру с размерами атомов. В настоящее время достигнуто разрешение ~2 Å. Это значит, что становится возможным «увидеть» отдельные атомы. Однако, чтобы не создалось впечатление, что с помощью ЭМВР скоро будут получены ответы на все вопросы строения вещества, необходимо подчеркнуть, что на пути достижения этой цели все еще существуют громадные трудности. И в ближайшие годы преждевременны опасения, что кристаллографы окажутся без работы.

На практике используют как просвечивающие, так и отражательные электронные микроскопы. Для проведения исследований в просвечивающем микроскопе необходимо иметь образцы толщиной не более ~2000 Å. Такое жесткое ограничение объясняется тем, что электроны активно взаимодействуют с веществом и полностью поглощаются толстым слоем материала. Подготовка объектов исследования весьма трудоемка, особенно если не удается изготовить тонкую пленку. Например, в случае поликристаллических керамических веществ использование таких методов утоньшения материалов, как бомбардировка ионами, не всегда приводит к удовлетворительным результатам. Существует также опасность, что бомбардировка ионами может приводить к модифицированию структуры изучаемого твердого тела или к избирательному воздействию на различные участки поверхности.

Одно из возможных решений этой проблемы заключается в использовании сверхвысоковольтных электронных микроскопов (напряжение ~1 МВ). В таком случае можно использовать более толстые образцы, так как электронный пучок обладает большей проникающей способностью. Кроме того, уменьшается обратное отражение электронов, и достигается более высокое разрешение. Другим выходом из этого положения является растирание твердого образца в тонкий порошок. В таком случае по

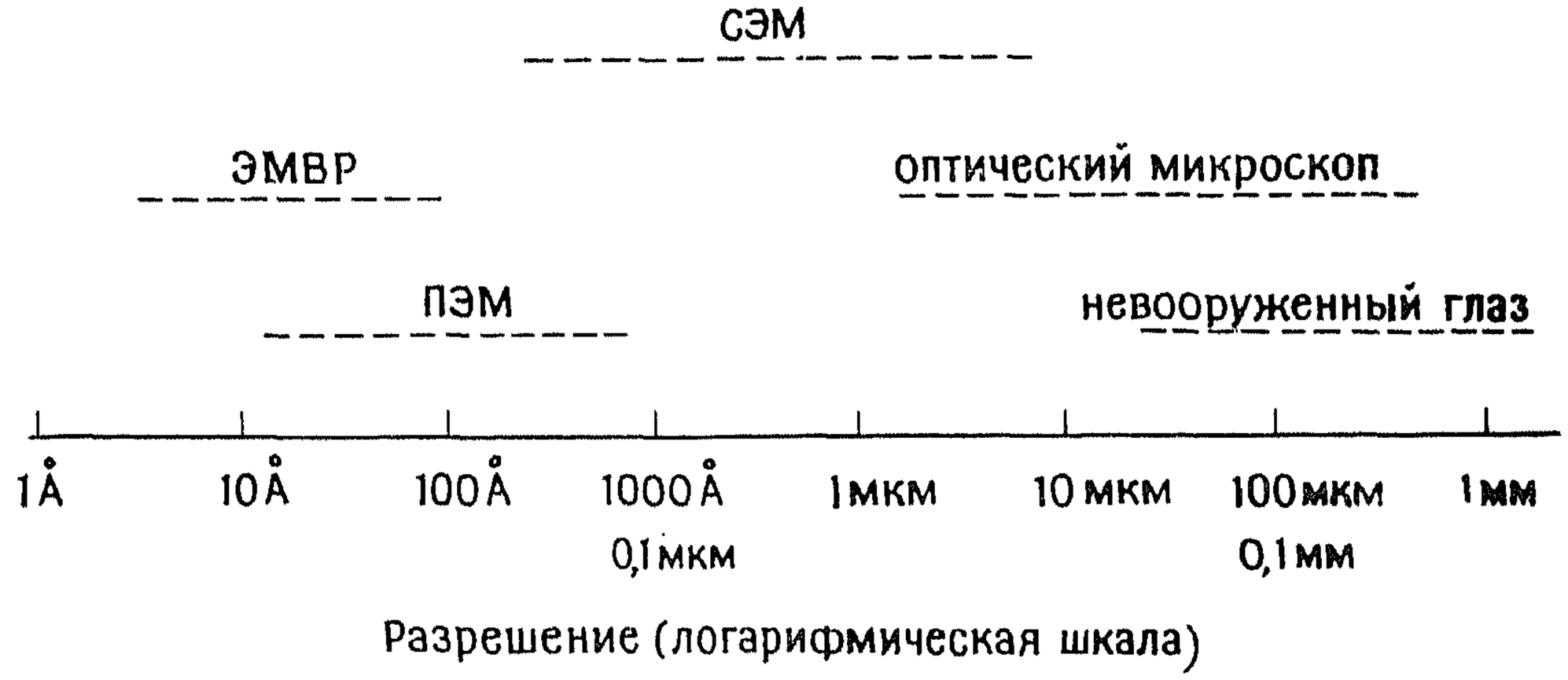



Рис. 3.4. Рабочие области применения различных электронных микроскопов. ПЭМ — просвечивающий электронный микроскоп; ЭМВР — электронный микроскоп высокого разрешения; СЭМ — сканирующий электронный микроскоп.

крайней мере хотя бы некоторые частицы будут иметь требуемую толщину, что позволит изучать их на просвет.

При использовании отражательных электронных микроскопов не возникает проблемы толщины образца. Поэтому нет необходимости применять особые методы их препарирования. Однако обычно следует напылять на образец тонкий слой металла (особенно если исследуемое вещество плохо проводит электрический ток), чтобы электрический заряд не скапливался на поверхности. Основным типом отражательных электронных микроскопов является сканирующий микроскоп (СЭМ). Разрешающая способность СЭМ перекрывает всю область от нижнего предела разрешения оптического микроскопа (от 1 мкм) до верхнего предела разрешения просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) (до 0,1 мкм). Фактически с помощью СЭМ можно проводить исследования даже в более широкой области: от $10^{-2}$ до $10^{2}$ мкм. На рис. 3.4 приведены рабочие области применения различных типов микроскопов.

Многие СЭМ и ПЭМ снабжены различными дополнительными приставками, позволяющими, например, проводить элементный анализ состава образца. Назовем некоторые современные аналитические приборы, работающие в комплексе с

электронными микроскопами: электронный микроанализатор, электронный зонд, аналитический электронный микроскоп и др. Процедура изучения материалов с помощью электронного микроскопа сводится к тому, что образец помещается в микроскоп и подвергается воздействию пучка электронов высокой энергии. При этом в исследуемом веществе происходят различные изменения (рис. 3.5), в результате чего, в частности, может наблюдаться испускание рентгеновского излучения. Каждый из элементов, входящих в состав образца, имеет свой характери-

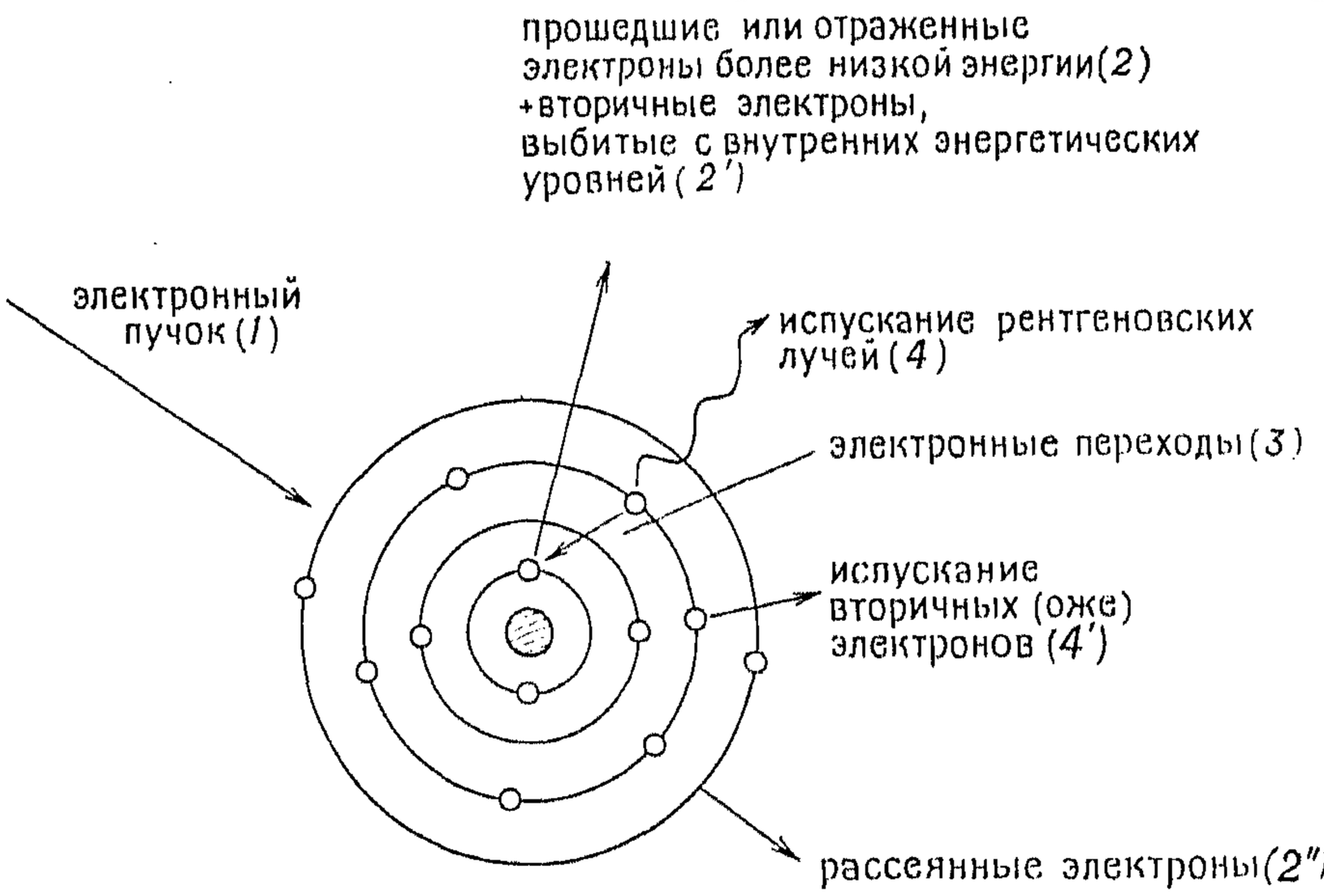



Рис. 3.5. Некоторые процессы, идущие в веществе при бомбардировке его пучком электронов (например, в электронном микроскопе).

стический эмиссионный спектр рентгеновского излучения. Путем сканирования либо по длинам волн (при применении детектора дисперсии длин волн), либо по энергии (при применении энергодисперсного детектора) испускаемого рентгеновского излучения (рис. 3.5 (*4*)) можно провести качественный химический анализ образца. Если СЭМ соответствующим образом градуирован, то можно провести и количественный элементный анализ. В настоящее время имеется возможность таким образом идентифицировать элементы, начиная с натрия и более тяжелые. Более легкие элементы имеют неподходящие для такого исследования спектры испускания рентгеновских лучей. Эти элементы можно идентифицировать другими методами. Здесь уместно использовать оже-электронную спектроскопию и спектроскопию СХПЭЭ.

Испускание оже-электронов, обладающих низкой энергией (рис. 3,5 (*4'*)), — еще один тип процессов, которые идут в образце под действием пучка электронов в электронном микроскопе. Энергия оже-электронов — характеристический параметр

атомов, которые испускают эти электроны. Испускание оже-электронов (именно электронов, а не рентгеновских лучей) происходит по механизму переноса энергии от образца в окружающее пространство. Методом СХПЭЭ можно обнаружить прошедшие и отраженные электроны (рис. 3.5 (*2*)), которые ответственны за возникновение вторичных электронов высокой энергии (*2′*). Поскольку на выбивание электронов с внутренних уровней (*2′*) расходуется некоторая часть энергии пучка первичных электронов, регистрируемые методом СХПЭЭ

ИСТОЧНИК ЭЛЕКТРОНОВ (электронная пушка)
↓
КОНДЕНСОРНЫЕ ЛИНЗЫ
↓
ОБРАЗЕЦ
↓
ЛИНЗЫ ОБЪЕКТИВА
↓
(плоскость дифракции)
↓
(промежуточное изображение)
↓
ПРОЕКЦИОННЫЕ ЛИНЗЫ
↓
КОНЕЧНОЕ ИЗОБРАЖЕНИЕ (флуоресцентный экран или фотопленка)

Рис. 3.6. Основные детали просвечивающего электронного микроскопа.

электроны обладают меньшей энергией по сравнению с первичными электронами. Методы оже-спектроскопии и СХПЭЭ подробнее обсуждаются в разд. 3.2.3.

Общее представление о конструкции ПЭМ дает рис. 3.6. Источником электронов является вольфрамовая проволока, разогреваемая проходящим по ней током (электронная пушка). Затем электроны ускоряются в поле высокого напряжения (50—100 кВ). Длина волны электронов $\lambda$ связана с величиной ускоряющего напряжения $V$ следующим соотношением:

$$\lambda = h\,(2meV)^{-1/2} \qquad (3.1)$$

где $m$ и $e$ — масса и заряд электрона. При высоком напряжении, когда скорость электронов приближается к скорости света, согласно законам релятивистской механики, масса электрона увеличивается. Длина волны электронов существенно меньше длины волны рентгеновских лучей, используемых в дифракционных методах (например, при ускоряющем напряжении 90 кВ $\lambda \approx 0{,}04$ Å). Следовательно, брэгговский угол отражения мал, и рассеянные лучи концентрируются вокруг нерассеянного пучка электронов (разд. 3.2.1).

Для того чтобы в микроскопе вместо луча света можно было использовать пучок электронов, необходимо пучок электронов

сфокусировать. До сих пор никто еще не открыл вещество, которое могло бы стать линзой для фокусировки электронов. К счастью, электроны можно фокусировать с помощью электрического или магнитного поля. В состав электронного микроскопа входят несколько электромагнитных линз. Конденсорные линзы используются для контроля и корректировки электронного пучка, попадающего на образец. Нерассеянные образцом электроны проходят последовательно через набор линз — объектив, промежуточные линзы, проектор — и формируют увеличенное изображение образца на флуоресцентном экране. При желании это изображение можно сфотографировать. Меняя положение экрана относительно образца, можно получить не его изображение, а дифракционную картину, которую также можно зафиксировать на фотопленке. Область образца, выбранную для изучения в электронном микроскопе, удается ограничить путем введения апертурной диафрагмы вместо промежуточной линзы. Это особенно важно при изучении поликристаллических материалов, содержащих более чем одну фазу. Такой метод исследования называют *электронной дифракцией на ограниченной площади.* Качество фотоснимка (особенно в тех случаях, когда изучаемые частицы трудно отличить от фона) может быть улучшено путем получения изображения на темном поле. В этом случае изображение возникает лишь под действием лучей, отраженных от исследуемых частиц.

В сканирующих электронных микроскопах электроны, излучаемые электронной пушкой, фокусируются на поверхности образца в узкое «пятно» диаметром 50—100 Å. Пучок электронов последовательно сканирует по поверхности образца, как электронный луч на телеэкране. При этом образец испускает как рентгеновские лучи, так и вторичные электроны. Первые используются для химического анализа, вторые — для построения изображения поверхности образца на экране. СЭМ имеет ограничения по разрешающей способности. Нижний предел разрешения составляет ~100 Å. Последним достижением электронной микроскопии является создание просвечивающих сканирующих электронных микроскопов (ПСЭМ). Здесь достигается сочетание возможности сканирования по образцу (СЭМ) с высоким разрешением (ПЭМ). Некоторые области применения электронной микроскопии, связанные с дифракцией электронов, обсуждались в разд. 3.2.1.4. Остановимся на других возможностях данного метода.

*Размеры и форма частиц, текстура, строение поверхности.* Электронная микроскопия, в первую очередь СЭМ, применяется для изучения строения поверхности материалов под сильным увеличением. Информация о величине и форме отдельных час-

тиц субмикронных размеров дополняет сведения, получаемые с помощью оптического микроскопа.

*Дефекты кристаллической решетки.* Используя метод темного поля при изучении тонких пленок в ПЭМ, удается непосредственно наблюдать такие дефекты кристаллической решетки, как дислокации, дефекты упаковки, межфазные границы, границы между двойниками. В электронный микроскоп можно также наблюдать доменные структуры ферромагнитных и сегнетоэлектрических материалов. В электронный микроскоп высокого разрешения видны детали строения кристаллической структуры, размеры которых примерно равны размерам атомов. Отметим, однако, что до сих пор четкое изображение атомов обычно не получается. В электронный микроскоп можно наблюдать нарушение регулярного расположения атомов в решетке, а также вакансии. Такие данные могут служить дополнением кристаллографической информации, получаемой рентгеновскими методами, об усредненном строении кристалла.

*Выделение новых фаз и фазовые переходы.* Многие стекла склонны к микроликвации. Текстура микроликвационных областей микронных размеров может быть изучена с помощью электронного микроскопа. Выделение новых фаз в кристаллических системах — весьма распространенное и важное для технологии явление. Процессы затвердевания сплавов часто сопровождаются выделением новых фаз, например при затвердевании стали в ней образуется новая фаза — цементит $Fe_3C$. Аналогичные явления все чаще обнаруживаются в последнее время во многих неорганических (т. е. неметаллических) и керамических системах. Процессы выделения новых фаз характерны и для минералов. Время протекания этих процессов в земной коре соответствует геологической шкале времени. Во всех перечисленных случаях электронная микроскопия применяется для идентификации выделяющейся новой фазы. Исследователей в первую очередь интересуют ее кристаллическая структура (по данным электронографии), кристаллографическая ориентация в матрице исходной фазы, текстура всего твердого материала.

*Химический анализ.* Применение электронного локального микроанализатора и других аналогичных устройств позволяет проводить химический анализ очень малых областей образца (~1000 Å в диаметре). Таким образом можно исследовать состав отдельных индивидуальных частиц или более крупных образований. При этом удается определять изменения химического состава вдоль любого направления образца. Особенно важно такое исследование при изучении неоднородных материалов,

таких, как сложные минеральные агломераты, цемент и бетон. Обсуждаемые методы определения элементного состава являются эффективным средством проведения химического анализа.

### *3.2.3. Спектральные методы*

В настоящее время для исследования строения вещества используется множество различных спектральных методов. В основе всех этих методов лежит один и тот же принцип — при определенных условиях вещества способны поглощать или испускать различные виды энергии. Обычно это электромагнитное излучение, но могут быть звуковые волны, материальные частицы и т. п. Полученные в ходе исследований экспериментальные данные — спектры — представляют собой зависимость интенсивности поглощения или испускания (откладывается по оси $y$) от энергии (ось $x$). В реальных экспериментах по оси энергии часто откладывают частоту $f$ или длину волны $\lambda$ соответствующего излучения. Энергия, частота и длина волны излучения связаны соотношением

$$E = hf = hc\lambda^{-1} \qquad (3.2)$$

где $h = 6{,}6 \cdot 10^{-34}$ Дж/с — постоянная Планка, $c = 2{,}998 \cdot 10^{10}$ см/с — скорость света, $f$ — частота (в герцах или колебаниях в секунду), $\lambda$ — длина волны (в сантиметрах), $\lambda^{-1}$ — волновые числа (в обратных сантиметрах), $E$ — энергия (в джоулях). Химики обычно предпочитают нормировать энергию к количеству вещества в молях, тогда энергия $E$ измеряется в джоулях на моль. В этом случае в уравнение (3.2) необходимо ввести дополнительный множитель — число Авогадро $N$. Подставив в уравнение (3.2) значения входящих в него постоянных, можно получить соотношения, связывающие различные единицы измерения энергии:

$$\begin{aligned} E &= 3{,}991 \cdot 10^{-10} f \approx 4 \cdot 10^{-10} f \text{ Дж/моль } (f \text{ в } с^{-1}) \\ E &= 11{,}97\lambda^{-1} \approx 12\lambda^{-1} \text{ Дж/моль } (\lambda \text{ в см}) \\ E &= 3 \cdot 10^{10} \lambda^{-1} c^{-1} \ (\lambda \text{ в см}) \\ E\,(\text{эВ}) &= 96E \ (\text{кДж/моль}) \end{aligned} \qquad (3.3)$$

Спектр электромагнитных волн перекрывает широкую область частот, длин волн и, следовательно, энергий. В различных спектральных методах исследования проводят в разных ограниченных областях спектра. Выбор той или иной области спектра зависит от идущих в веществе процессов и отвечающих им изменений энергий (рис. 3.7). При низких частотах (в длинноволновой части спектра) изменения энергии невелики ($<1$ Дж/моль), но достаточны для того, чтобы вызвать пере-

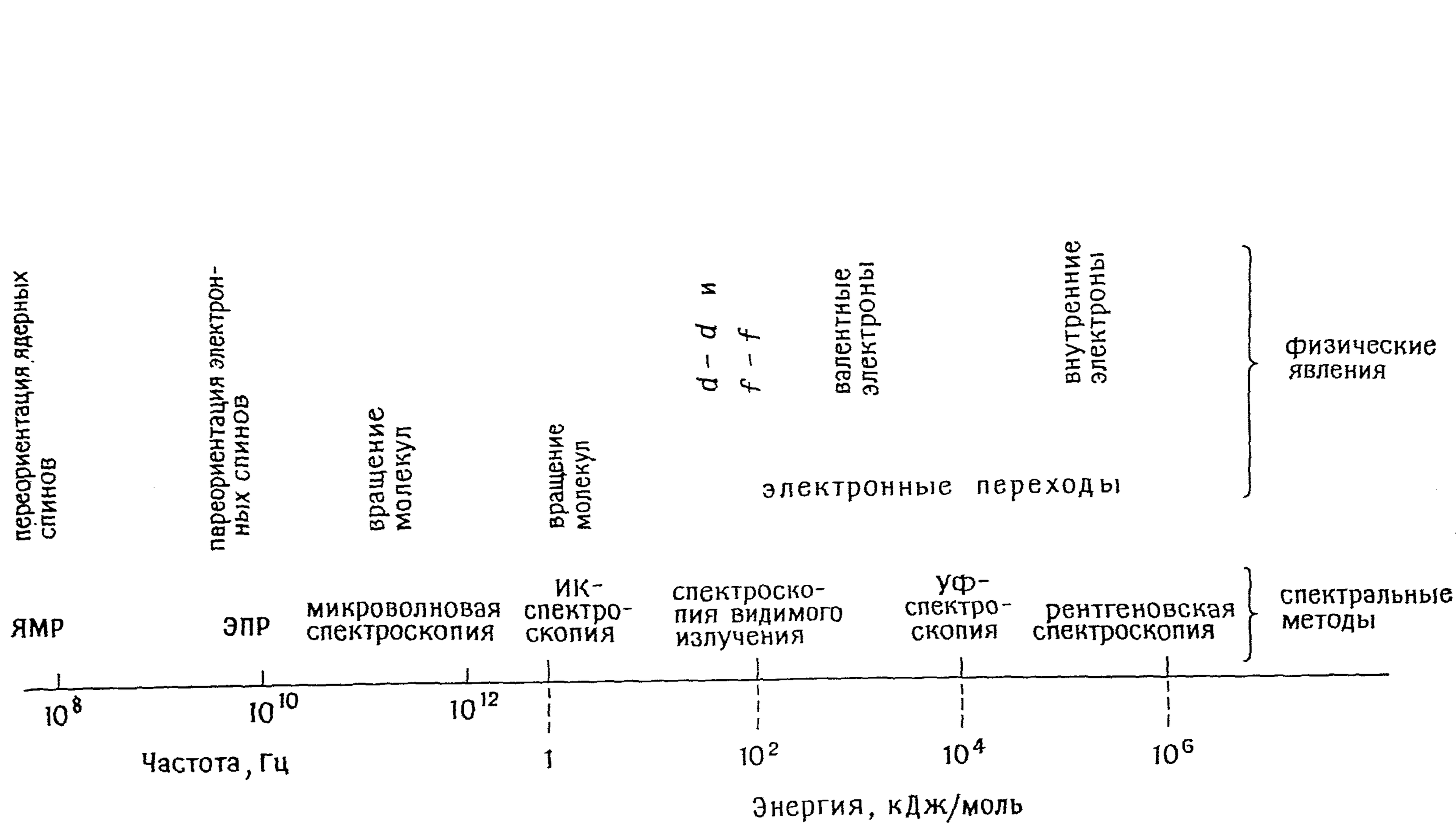



Рис. 3.7. Шкала электромагнитных волн и области применения соответствующих спектральных методов исследования вещества. Область ИК-спектроскопии относится к области колебаний молекул.

ориентацию спинов ядер или электронов во внешнем магнитном поле. Поэтому в методе ядерного магнитного резонанса (ЯМР) исследования проводят в области радиочастот (например, 100 МГц $= 10^8$ Гц). При таких исследованиях можно обнаружить изменение состояния ядерных спинов.

В области бóльших частот и более коротких длин волн изменения энергии в ходе соответствующих процессов на атомном и молекулярном уровнях возрастают. Так, при поглощении или испускании ИК-излучения изменяется колебательное движение атомов в молекулах или твердых телах. В области еще больших частот могут происходить электронные переходы внутри атомов с одного энергетического уровня на другой. Энергия, отвечающая электронным переходам с участием внешних (валентных) электронов, соответствует видимой или УФ-области спектра. Энергия электронных переходов с участием более близких к ядру электронов соответствует рентгеновской области спектра электромагнитных волн.

Хотя первоначально многие спектральные методы предназначались для изучения молекулярных веществ (чаще всего жидкостей или газов), в настоящее время они нашли широкое применение в химии и физике твердого тела. Спектроскопическое исследование твердых тел хорошо дополняет результаты дифракционного (рентгеновского) исследования. Если дифракционные методы позволяют получать информацию о дальнем порядке в веществе, то спектральные методы в основном предназначены для изучения ближнего порядка, т. е. они могут быть использованы для определения координационных чисел атомов, симметрии молекул, изменений в ближайшем окружении атомов (например, связанных с возникновением точечных дефектов или присутствием примесных атомов). Кроме того, они могут быть с одинаковым успехом применены для исследования и кристаллических, и аморфных материалов (стекол, гелей). Как уже отмечалось, исследование дальнего порядка в кристаллах может быть осуществлено только дифракционными методами (иногда также с помощью электронной микроскопии высокого разрешения). Однако такое исследование дает представление лишь о некотором *усредненном ближнем порядке*. При этом информация о дефектах, примесях и незначительных изменениях ближнего порядка может быть утеряна. Дифракционные методы имеют лишь ограниченное применение при изучении структуры аморфных материалов.

Ниже описаны важнейшие спектральные методы и обсуждается их роль в химии твердого тела.

*3.2.3.1. Колебательная спектроскопия: ИК- и КР-спектры.* Атомы в твердых телах колеблются с частотой $\sim 10^{12}$—$10^{13}$ Гц. Ко-

лебательные моды пар или групп связанных между собой атомов могут быть возбуждены и переведены в более высокоэнергетические состояния путем поглощения излучения соответствующей частоты. ИК- и КР-(рамановские) спектры представляют собой графики зависимостей интенсивности поглощенного (ИК) или рассеянного (КР) излучения от частоты или волнового числа. В ИК-спектроскопии варьируют частоты излучения и получают данные по интенсивности проходящих и поглощенных лучей. В КР-спектроскопии образец облучается монохроматическим светом, генерируемым обычно лазером. Известны два типа рассеяния света веществом. В одном из них (рэлеевском) рассеянные пучки характеризуются точно такой же энергией, или длиной волны, что и падающий свет. Другое (рамановское) рассеяние, обычно гораздо менее интенсивное, чем рэлеевское, характеризуется большей или меньшей длиной волны, чем падающий свет. Фотоны лазерного излучения частотой $\nu_0$ вызывают в образце переходы с одного энергетического уровня на другой. Как следствие фотоны приобретают или теряют энергию. В спектре комбинационного рассеяния (КР) колебательному переходу, характеризующемуся частотой $\nu_1$, соответствуют рамановские линии частотой $\nu_0 \pm \nu_1$. Этот рассеянный свет можно детектировать в направлении, перпендикулярном падающему лучу света.

ИК- и КР-спектры твердых тел имеют весьма сложный вид с множеством линий, каждая из которых отвечает определенному колебательному переходу. Полное соотнесение всех линий с определенными колебательными модами возможно лишь для молекулярных веществ, а в некоторых особых случаях — и для немолекулярных твердых тел. ИК- и КР-спектры твердых тел обычно сильно различаются между собой, так как для каждого из этих методов применимы разные правила отбора. Число линий в ИК- и КР-спектрах существенно меньше общего числа колебательных мод, причем сами моды имеют различное вырождение в каждом из этих спектров. Например, чтобы определенному колебанию отвечала линия в ИК-спектре, необходимы изменения дипольного момента молекулы в течение колебательного цикла. Следовательно, центросимметричные колебательные моды в ИК-спектре вырождены. Основное правило отбора колебательных мод в КР-спектрах заключается в том, что невырожденными колебаниями будут те колебания ядер, в ходе которых меняется поляризуемость молекулы.

ИК- и КР-спектры применяются в первую очередь для идентификации функциональных групп, чаще всего в молекулах органических веществ. В ИК- и КР-спектрах неорганических веществ интенсивные полосы отвечают колебаниям группировок с ковалентным типом связи, например гидроксильных групп,

связанных молекул воды, оксо-анионов (карбонатов, нитратов, сульфатов и т. п.). Некоторые примеры спектров таких соединений приведены на рис. 3.8. В области 300—1500 $см^{-1}$ спектры трех веществ совершенно различны. Это объясняется тем, что оксо-анионы, входящие в состав этих соединений, имеют разный состав. В спектре $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в области ~3500 $см^{-1}$ наблюдается дополнительный дублет, отвечающий молекулам кристаллизационной воды в гипсе. Полосы в области ~3500 $см^{-1}$ обычно характерны для различных форм ОН-групп. Положение максимумов полос ОН-групп в ИК-спектрах отвечает разной прочности химической связи О—Н в различных молекулах. Поэтому из спектроскопических данных можно, например, определить ближайшее окружение ОН-групп, т. е. можно установить, принадлежат ли эти группы молекулам воды и имеются ли в соединении водородные связи.

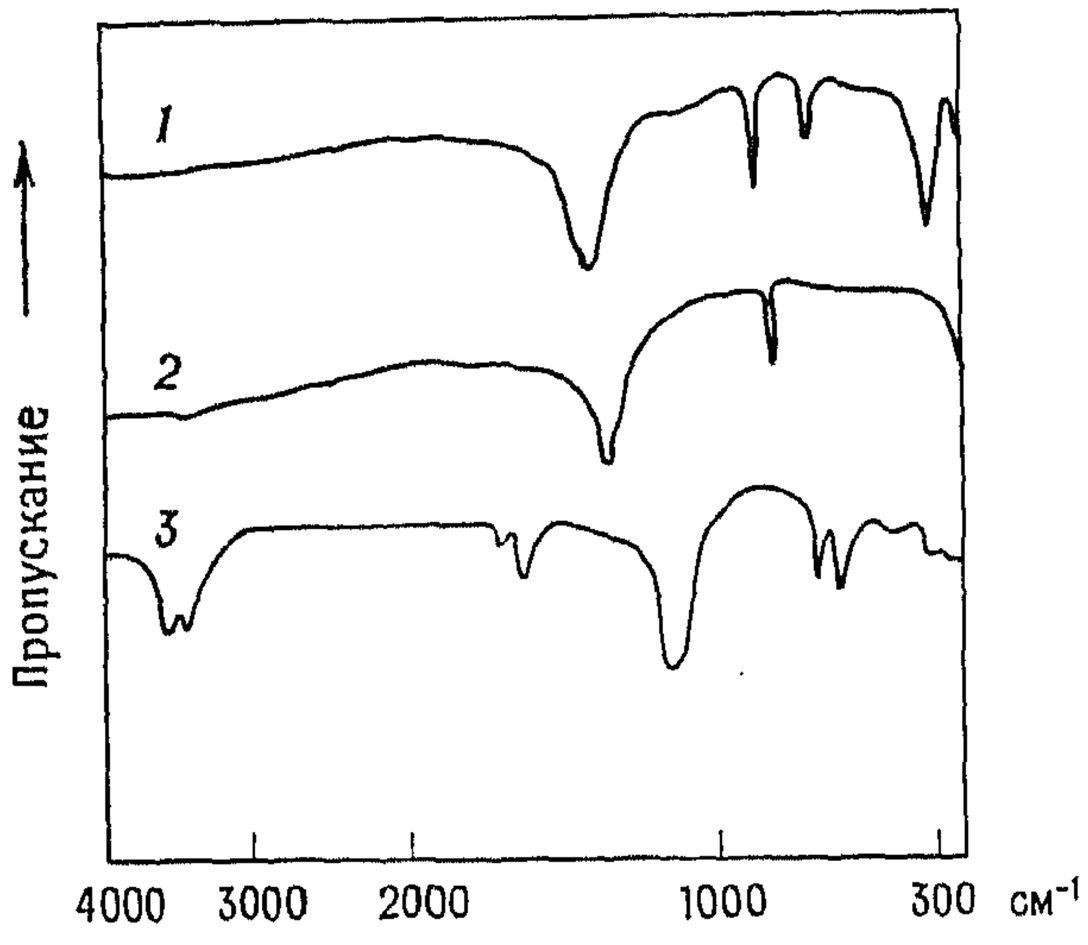



Рис. 3.8. ИК-спектры поглощения кальцита $CaCO_3$ (*1*), $NaNO_3$ (*2*) и гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (*3*) [27, p. 532].

Полосы, отвечающие колебательным модам групп с ковалентными связями, таких, как оксо-анионы, обычно располагаются в области частот выше ~300 $см^{-1}$ (рис. 3.8). Полосы при более низких частотах в далекой инфракрасной области соответствуют колебаниям кристаллической решетки. Так, галогениды щелочных металлов имеют широкую полосу поглощения в области 100—300 $см^{-1}$. Положение этой полосы в ИК-спектре зависит от молярной массы катионов и анионов, причем чем больше молярная масса, тем меньше частота полосы поглощения: LiF 307, NaF 246, KF 190, RbF 156, CsF 127, LiCl 191, NaCl 164, KCl 141, RbCl 118, CsCl 99 $см^{-1}$.

Колебательные спектры неорганических твердых тел принципиально можно использовать для идентификации этих фаз. После создания картотеки стандартных спектров появится возможность определять неизвестное вещество по спектральным данным. Это уже давно и успешно делается в органической химии. Однако пока однозначно идентифицировать неорганические вещества по колебательным спектрам не удается. Возможно, такая необходимость вскоре отпадает, если картотека

рентгенограмм порошкообразных веществ JCPDS будет развита в такой степени, что в нее попадут все известные неорганические соединения. Тогда проблема спектрального подтверждения результатов рентгеновских исследований будет стоять не так остро.

Интересный пример применения лазерной КР-спектроскопии для идентификации кристаллических твердых тел связан с выявлением различий в спектрах двух полиморфных модификаций

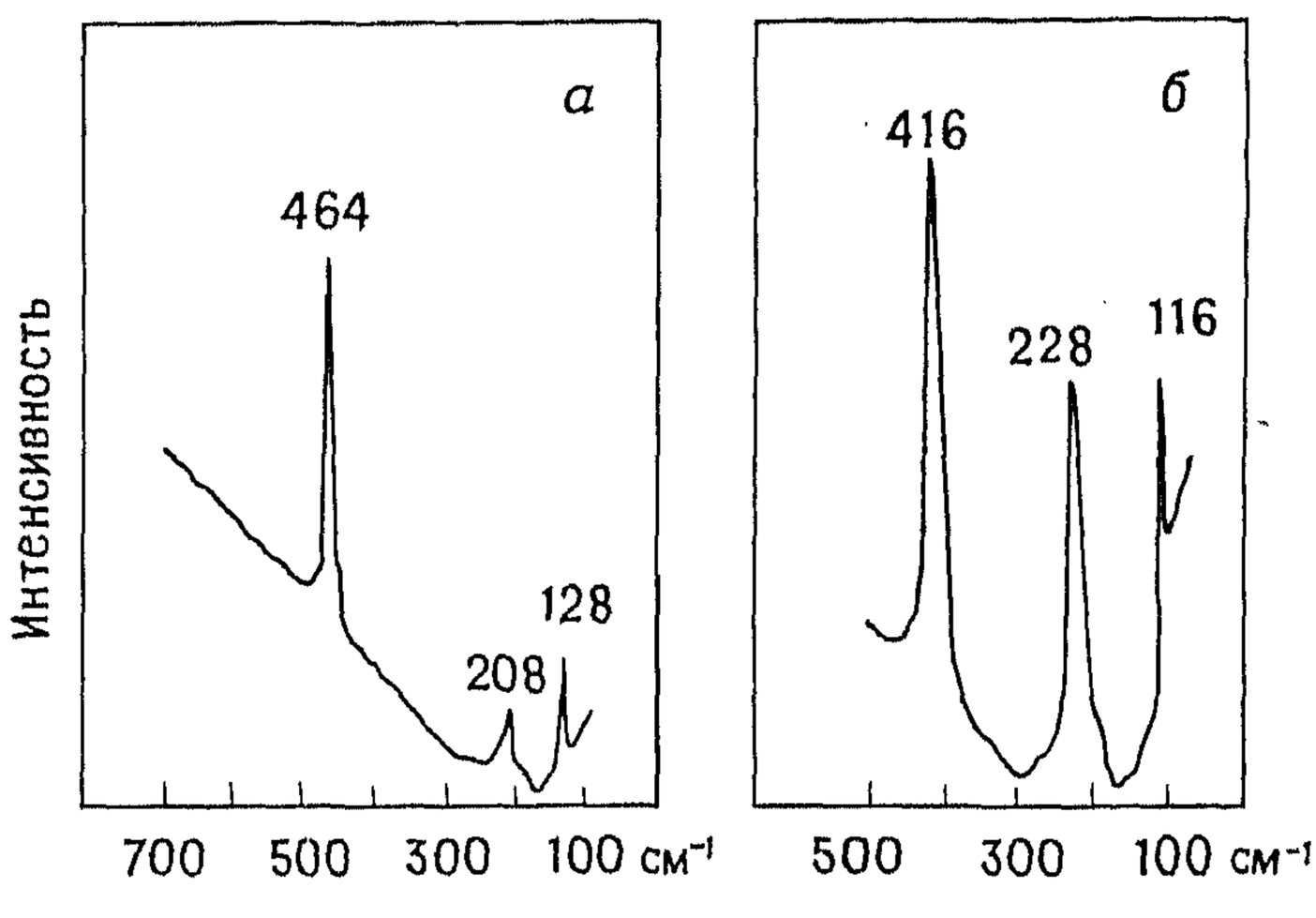



Рис. 3.9. КР-спектры кварца (*а*) и кристобалита (*б*), полученные при рассеянии лазерного излучения [10].

оксида кремния — кварца и кристобалита (рис. 3.9). В области 100—500 $см^{-1}$ каждая из модификаций имеет по три острых пика, причем частоты двух из них в этих фазах различаются. Такие отличия в спектрах были использованы, например, при анализе образовавшегося в ходе недавнего извержения вулканического пепла в США (вулкан Св. Елена).

Помимо возможности применения колебательных спектров для идентификации фаз методы ИК- и КР-спектроскопии могут быть полезны для получения структурной информации. В этих целях необходима более глубокая интерпретация спектральных данных, и прежде всего желательно провести точное отнесение тех или иных линий спектра соответствующим колебательным модам. Существует несколько методов проведения такой операции. Вследствие их сложности мы не будем подробно останавливаться на них. Отметим, что в настоящее время эти методы применяются лишь для расшифровки самых простых кристаллических структур.

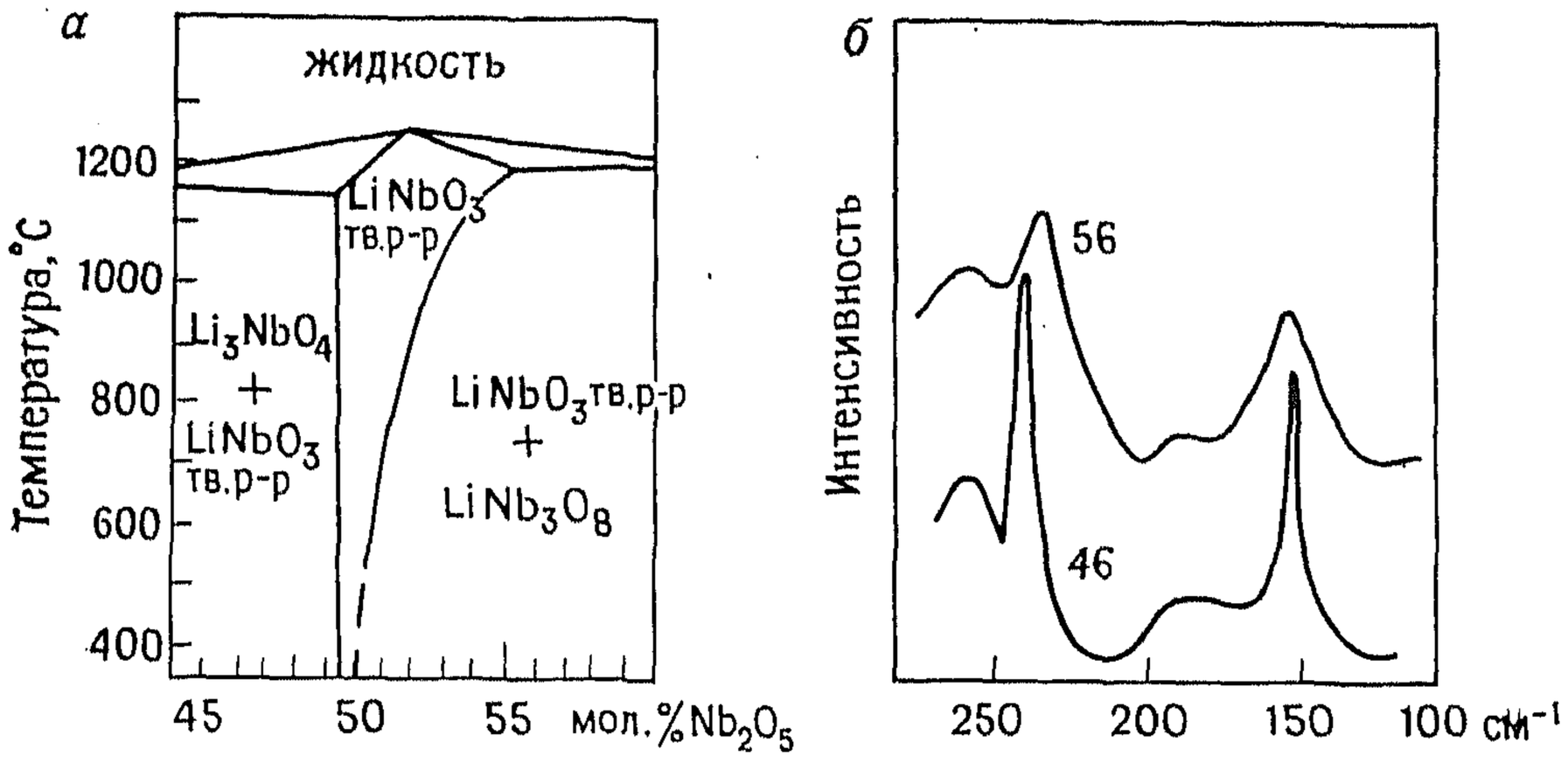
Интересное применение нашел также метод лазерной КР-спектроскопии при исследовании небольших изменений состава кристаллических сегнетоэлектриков $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$. При

высоких температурах (~1150 °С) $LiNbO_3$ (в стехиометрическом соединении содержание каждого из оксидов $Li_2O$ и $Nb_2O_5$ составляет 50 мол.%) образует узкую область твердых растворов. Содержание $Nb_2O_5$ в этой области меняется от ~49 до ~55 мол.% (рис. 3.10, *а*). При более низких температурах (~600 °С) ширина области твердых растворов существенно более узкая: от ~49,5 до 51 мол.% $Nb_2O_5$. Было найдено, что КР-спектры твердых растворов очень чувствительны к изменению состава (рис. 3.10, *б*). В частности, ширина линий заметно меняется с увеличением содержания $Nb_2O_5$. Существует строгая корреляция между шириной линии и составом кристалла. Это дает основание использовать спектральные данные для изучения изменения ширины области твердого раствора с температурой. Такая информация весьма ценна, поскольку $LiNbO_3$ — важный сегнетоэлектрик, температура Кюри которого зависит от состава и, следовательно, условий роста кристалла.

Приведенный выше пример показывает, как изменение ширины линий КР-спектра можно использовать для определения состава твердого вещества. В ряде других случаев изменение состава вызывает смещение положения линий в спектре. Это явление также можно использовать для установления состава твердого раствора. В качестве примера рассмотрим твердые растворы в системе $HfO_2$—$ZrO_2$. КР-спектры этих веществ весьма сложны. В области 100—700 $см^{-1}$ наблюдается примерно 15 линий. При изменении состава твердого раствора некоторые линии постепенно меняют свое положение в спектре. Это смещение является надежным индикатором изменения состава. На рис. 3.10, *в* приведены данные для двух линий. Волновые числа линий меняются на 30—40 $см^{-1}$ при изменении состава от чистого $HfO_2$ до чистого $ZrO_2$. Эти изменения существенно больше, чем изменения полуширины линий (т. е. ширины линии при половинной интенсивности). Последние составляют ~8 $см^{-1}$. В данном частном примере КР-спектры оказываются более чувствительным инструментом для определения состава твердого раствора, чем рентгенограммы порошков, поскольку порошкограммы $HfO_2$ и $ZrO_2$ почти не отличаются друг от друга.

Методы ИК- и КР-спектроскопии можно использовать и для решения других аналогичных проблем химии твердого тела. Это имеет важное значение, поскольку часто рентгенографические методы (особенно рентгеновские методы определения параметров кристаллической решетки) не чувствительны к малым изменениям состава соединений.

*3.2.3.2. Спектроскопия видимого излучения и УФ-спектроскопия.* Переходы электронов с одного из внешних энергетических уровней на другой сопровождаются изменениями энергии порядка



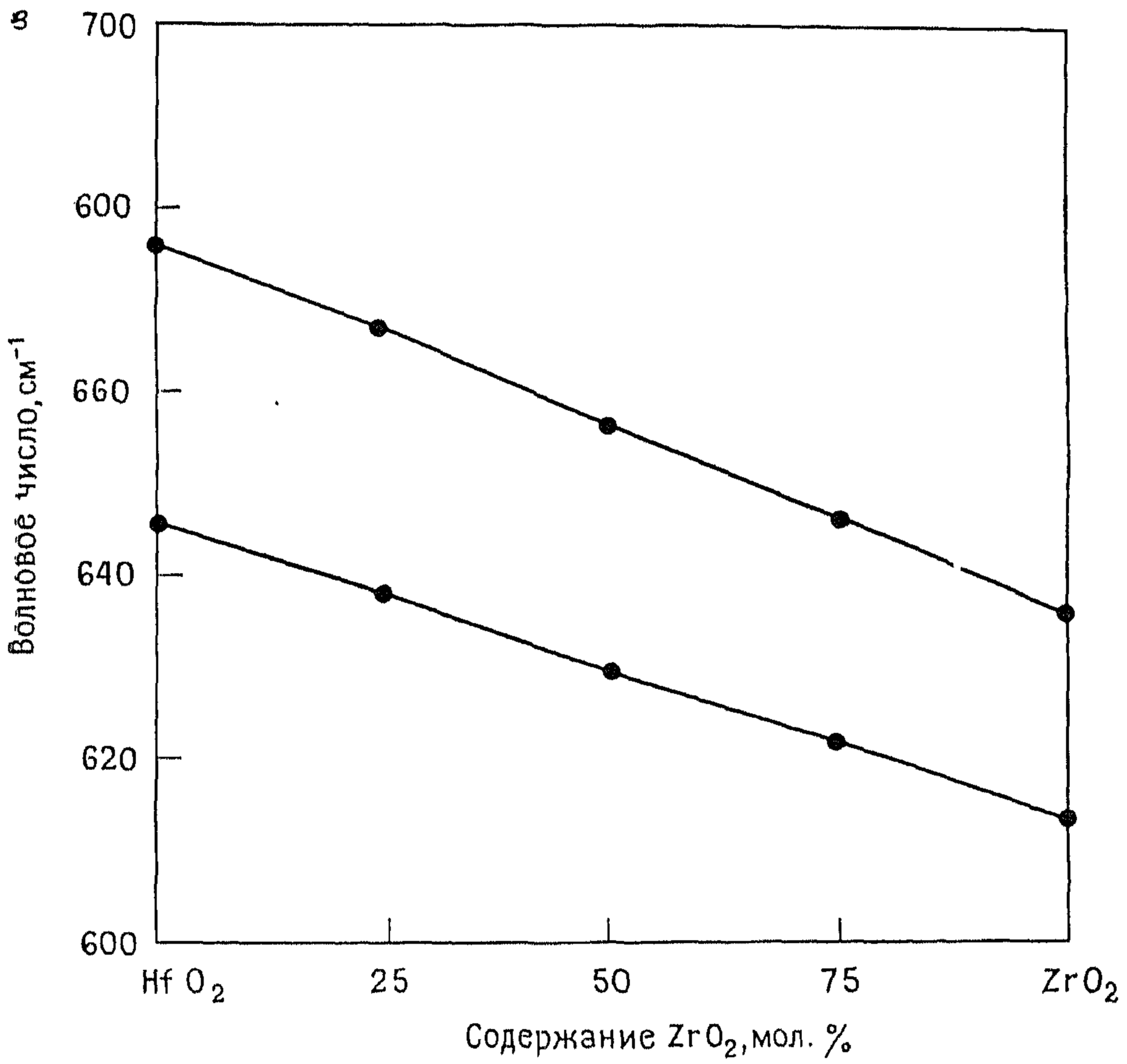




Рис. 3.10. Часть диаграммы состояния системы $Li_2O$—$Nb_2O_5$ вблизи области твердых растворов на основе $LiNbO_3$ (*а*), КР-спектры двух образцов системы $Li_2O$—$Nb_2O_5$, демонстрирующие зависимость ширины линии от состава твердого раствора (*б*) [23], и зависимость волновых чисел (т. е. положения в спектре) двух полос в КР-спектре твердого раствора в системе $HfO_2$—$ZrO_2$ от состава (*в*) [*Krebs M. A., Condrate R. A., Sr.*, J. Amer. Ceram. Soc., C144 (1982)].

$10^2$—$10^3$ кДж/моль (что соответствует области $10^4$—$10^5$ $см^{-1}$). Эти значения энергии отвечают ближней ИК-области, видимой области и ближней УФ-области спектра электромагнитных волн (рис. 3.7). Поэтому такие электронные переходы часто сопровождаются изменением окраски вещества. Спектроскопически можно регистрировать различные типы электронных переходов; некоторые схематически показаны на рис. 3.11. Пусть атомы A и B — соседние в структуре какого-либо твердого тела, например это могут быть катион и анион в ионном кристалле. Внутренние электроны локализованы на каждом отдельном атоме. Внешние электронные оболочки атомов перекрываются с образованием энергетических зон. На рис. 3.11 показаны четыре основных типа электронных переходов:

1) *перемещение электрона с локализованной орбитали одного из атомов на другую локализованную орбиталь того же атома с более высокой энергией.* Полосу в спектре поглощения, отвечающую этому переходу, иногда называют *экситонной полосой.* К переходам этого типа относятся: а) *d*—*d*- и *f*—*f*-переходы в соединениях переходных металлов; б) переходы электронов внешних энергетических уровней в соединениях тяжелых металлов (например, 6*s*—6*p*-переходы в соединениях свинца (II)); в) переходы, связанные с наличием дефектов кристаллической решетки, на которых локализованы электроны и дырки (например, центры окраски — F-, H-центры и др. — в галогенидах щелочных металлов); г) переходы с участием, например, атомов серебра в фотохромных стеклах: под действием света коллоидные частицы серебра осаждаются в виде самостоятельной фазы, в которой происходят электронные переходы в восстановленных атомах серебра;

2) *перемещение электрона с локализованной орбитали одного из атомов на локализованную орбиталь соседнего атома с более высокой энергией.* Спектры поглощения, содержащие полосы, которые отвечают этим переходам, называют *спектрами переноса заряда.* Согласно спектроскопическим правилам отбора, такие переходы разрешены, и, следовательно, полосы поглощения весьма интенсивны. Процессы переноса заряда обуславливают, например, интенсивно желтую окраску хроматов; в тетраэдрическом комплексном анионе $(CrO_4)^{2-}$ электрон переходит от атома кислорода к центральному атому хрома. Перенос заряда осуществляется также в соединениях переходных металлов со смешанной валентностью, например в магнетите $Fe_3O_4$;

3) *перемещение электрона с локализованной орбитали одного из атомов в энергетическую зону (зону проводимости), общую для всего твердого тела.* Во многих твердых веществах такие электронные переходы связаны с высокими затратами

энергии. В других соединениях, в частности таких, в состав которых входят атомы тяжелых элементов, полосы, отвечающие этим переходам, лежат в видимой или УФ-области спектра. Эти вещества обладают фотопроводимостью, к ним относятся некоторые халькогенидные стекла;

4) *перемещение электрона из одной энергетической зоны (валентная зона) в другую, характеризующуюся более высокой энергией (зона проводимости)*. Величина ширины запрещенной зоны в полупроводниках (Si, Ge и др.) может быть определена

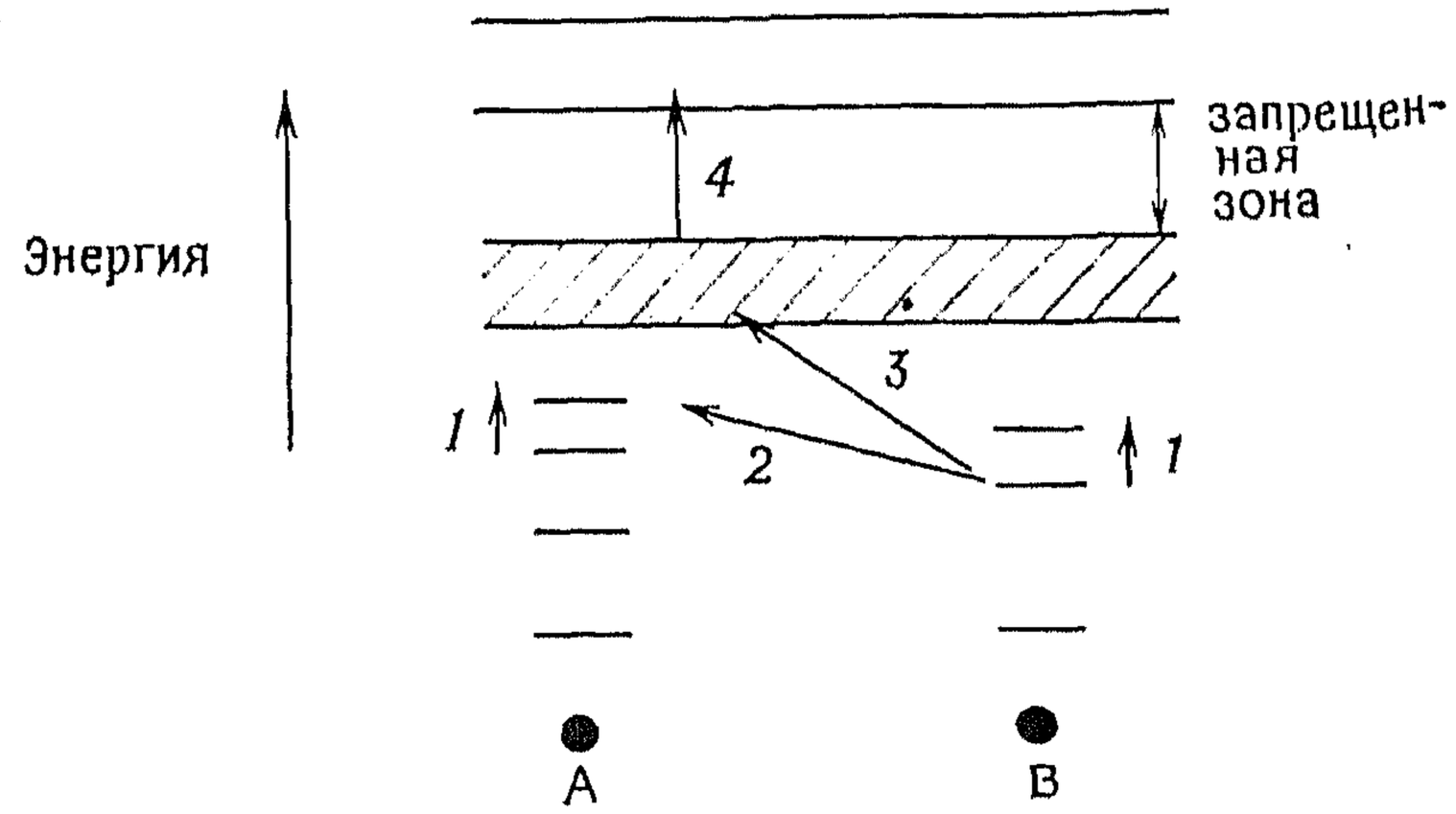



Рис. 3.11. Возможные переходы в твердых телах электронов, находящихся на локализованных орбиталях и (или) внутри энергетических зон.

спектроскопическими методами. Ширина запрещенной зоны типичных полупроводников составляет ~1 эВ (~96 кДж/моль), что соответствует границе видимой и УФ-областей спектра электромагнитных волн.

Внешний вид типичного спектра поглощения в видимой и УФ-областях схематически показан на рис. 3.12. Спектр характеризуется двумя основными особенностями. Выше некоторой энергии или частоты начинается интенсивное поглощения излучения. Поскольку при этом пропускание в образце падает практически до нуля (в области *края поглощения*), то тем самым устанавливается высокочастотная граница спектральной области, в которой можно проводить исследования. При желании проводить исследования в области бóльших частот, чем частота края поглощения, необходимо использовать аппаратуру, регистрирующую отраженное излучение. Переходы второго и третьего типов ответственны в первую очередь за появление в спектре края полосы поглощения. Положение края поглощения в спектре различных веществ существенно различно. В спектрах твердых тел с ионным характером связи, имеющих свойства диэлектриков, край поглощения находится в УФ-области. В спектрах фотопроводящих и полупроводниковых мате-

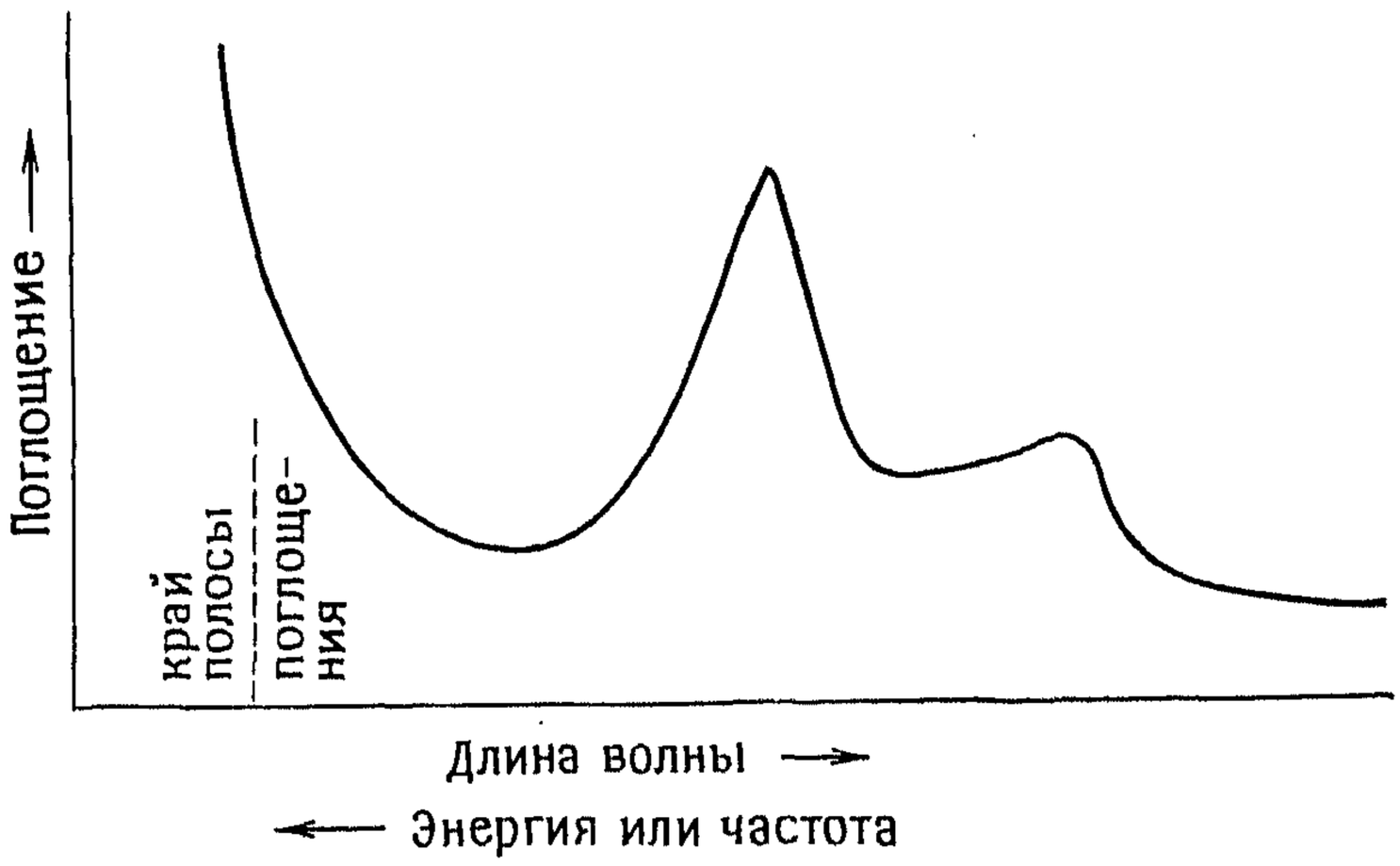



Рис. 3.12. Схема типичного спектра поглощения в видимой и УФ-областях.

риалов он расположен в видимой или даже в близкой ИК-области.

Вторая особенность заключается в появлении широких полос поглощения при частотах меньших, чем предельная частота поглощения. Возникновение этих полос связано главным образом с электронными переходами первого типа.

Спектроскопия видимого излучения и УФ-спектроскопия находят широкое применение при изучении структуры областей ближнего порядка. Это объясняется тем, что положение полос поглощения определяется координационным окружением данного атома и характером его химических связей в соединении. Приведем некоторые примеры применения спектральных методов для изучения твердых тел.

*Изучение структуры стекла.* Методы спектроскопии видимого излучения и УФ-спектроскопии позволяют получать информацию о ближнем порядке в структуре аморфных материалов. Часто на стадии синтеза стекла в исходные материалы необходимо ввести небольшие добавки «спектроскопически активных» веществ. Такими добавками могут быть соединения переходных металлов. В этом случае в спектрах регистрируются *d—d*-переходы, имеющие место в ионах переходных металлов. В качестве других добавок используют такие катионы тяжелых металлов, как $Tl^{+}$ или $Pb^{2+}$. На основании анализа спектра делают выводы о координационных числах атомов или ионов и, следовательно, о строении областей ближнего порядка в стекле. Спектры таких ионов, как $Pb^{2+}$, чувствительны к степени ковалентности связи между этими ионами и соседними анионами. Поэтому спектроскопия — ценный метод изучения основности стекол, которая связана со

способностью входящих в его состав ионов отдавать электроны. Например, немостиковые кислородные ионы, имеющие избыточный отрицательный заряд, проявляют сильную основность в структуре силикатного стекла. И наоборот, мостиковые кислородные ионы, связывающие два атома кремния, имеют очень небольшой избыточный отрицательный заряд, и поэтому они не проявляют основных свойств. Введение ионов $Pb^{2+}$ в стекло необходимо для того, чтобы проверить основность стекол.

Спектроскопически можно изучать окислительно-восстановительные равновесия в стеклах. Одной из наиболее важных систем типа окислитель — восстановитель является система $Fe^{2+}$—$Fe^{3+}$, потому что именно процесс окисления ионов железа определяет переход окраски многих стекол из зеленой в коричневую. Это позволяет довольно просто регистрировать степень окисления ионов железа в стекле. В то же время для многих практических целей, в частности при эксплуатации волоконной оптики, присутствие этих ионов в стекле крайне нежелательно.

*Исследование лазерных материалов.* Лазерные материалы часто в качестве активных центров содержат ионы переходных металлов. Например, в рубиновых лазерах используют $Al_2O_3$ с небольшими добавками $Cr_2O_3$; неодимовый лазер содержит стекло, легированное ионами $Nd^{3+}$. Из спектров этих веществ в видимой и УФ-областях спектра можно получить информацию о состоянии ионов $Cr^{3+}$ и $Nd^{3+}$ и их координационном окружении в матрице основной фазы. Лазерное действие зависит от инверсной заселенности электронных состояний, т. е. от количества электронов, перешедших на более высокие энергетические уровни. При лазерном излучении электроны одновременно покидают более высокие энергетические уровни и переходят на более низкие. Поэтому очень важно иметь детальную информацию об имеющихся энергетических уровнях и возможных электронных переходах.

*3.2.3.3. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР).* Заметный прогресс за последние два-три десятилетия связан с применением метода ЯМР, однако получаемая с его помощью информация относительно строения твердых тел весьма ограничена. Спектры ЯМР высокого разрешения молекулярных веществ, в частности органических молекул в жидком состоянии, представляют собой набор острых пиков. Положение и относительная интенсивность пиков часто дают ответ на вопрос о наличии тех или иных структурных групп, о координационных числах атомов, их ближайших соседях и т. п. В отличие от этого спектры ЯМР твердых тел содержат широкие, лишенные характерных особенностей пики. Получить надежную структур-

ную информацию из таких спектров часто невозможно. Приложенные энергичные усилия, направленные на получение более острых пиков в спектрах твердых тел, позволили в последнее время достичь некоторых успехов. Например, в так называемом методе *магического угла вращения* исследуемый образец, расположенный под углом 57,74° к направлению внешнего магнитного поля, вращают с высокой скоростью. Это дало возможность изучать тонкую структуру линий спектра ЯМР (см. ниже).

Спектроскопия ЯМР — это экспериментальный метод, в основе которого лежит изучение энергии атомных ядер, обладающих магнитным моментом. Внешнее магнитное поле оказывает влияние на энергию ядер элементов, имеющих ненулевой ядерный спин. К таким ядрам, например, относятся $^{1}H$, $^{2}H$, $^{6}Li$, $^{7}Li$, $^{13}C$ и $^{29}Si$ (но не $^{12}C$, $^{16}O$ или $^{28}Si$). При наложении внешнего магнитного поля спины ядер ориентируются параллельно или антипараллельно этому полю. Это приводит к расщеплению энергетического состояния ядер на два состояния. Разность энергий между двумя состояниями, отвечающими параллельным и антипараллельным спинам ядер, соответствует энергии радиочастотного излучения. Эта разность очень мала: при напряженности внешнего поля $10^4$ Гс = 1 Т она составляет ~0,01 Дж/моль. Поэтому резонансная частота, вызывающая переходы ядерных спинов в таких магнитных полях, равна ~50 МГц. Разность энергий между двумя состояниями и отвечающая ей резонансная частота зависят не только от природы химического элемента, но и от его окружения. Так, в органических молекулах атомы водорода, связанные с различного типа углеродными атомами и различными функциональными группами, можно отличить друг от друга благодаря разному положению их линий в спектре ЯМР. Заметим, что в обычных ЯМР-спектрометрах частота радиочастотного поля поддерживается постоянной, например 220 МГц, а разность энергий между состояниями, отвечающими параллельным и антипараллельным положениям ядерных спинов, варьируется путем изменения напряженности внешнего магнитного поля.

*Применение спектров ЯМР. а) Структурные исследования.* Обычно спектры ЯМР твердых тел характеризуются наличием широких полос, мало пригодных для изучения структуры веществ. Применение более усовершенствованных методик, например метода «магического угла вращения», позволяет выявить тонкую структуру широких резонансных линий. Так, этот метод был использован при исследовании кристаллических силикатов [18]; было найдено, что положение полос в спектре ЯМР $^{29}Si$ сильно зависит от природы силикатного аниона. В частности, спектры ЯМР позволяют различать изолирован-

ные тетраэдры $SiO_4$ и тетраэдры $SiO_4$, обычно сочлененные вершинами (через кислородные атомы) с одним, двумя, тремя или четырьмя другими тетраэдрами. Чтобы облегчить обсуждение, каждому атому кремния (или тетраэдру $SiO_4$) приписывают некоторые значения $Q$ (число соседних тетраэдров $SiO_4$, с которыми непосредственно связан данный тетраэдр $SiO_4$). $Q$ может

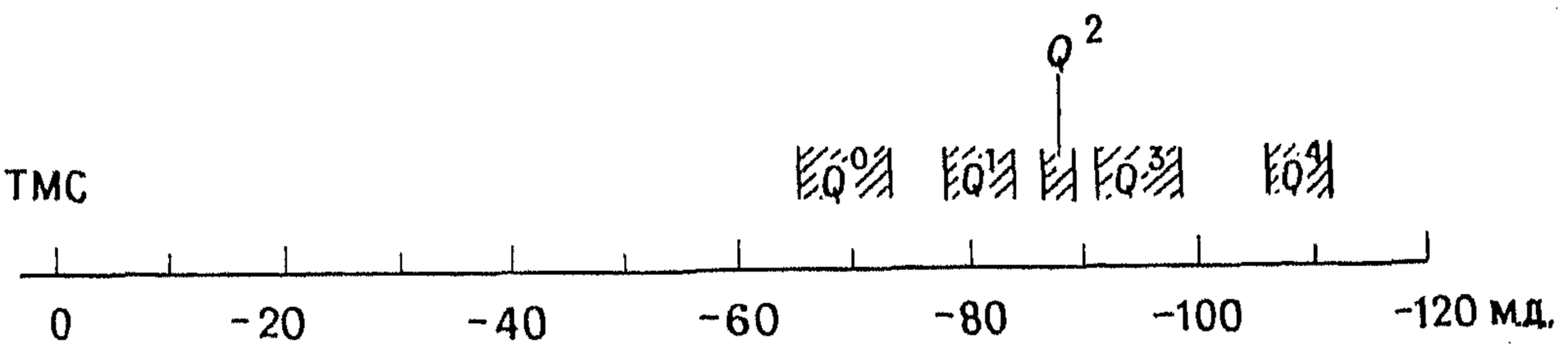



Рис. 3.13. Смещение линий спектра ЯМР $^{29}Si$ силикатов в зависимости от значения $Q$ силикатных анионов [18].

принимать значения от нуля (например, в таких ортосиликатах, как $Mg_2SiO_4$) до 4 (например, в трехмерной каркасной структуре $SiO_2$, в которой каждый атом кислорода одновременно принадлежит двум разным тетраэдрам). Смещение резонансных частот ядер $^{29}Si$, так называемый *химический сдвиг* относительно резонансных линий стандартного вещества (тетраметилсилан, сокращенно ТМС, $(CH_3)_4Si$), зависит от значения $Q$ (рис. 3.13). Каждому значению $Q$ соответствует определенная область химических сдвигов. Ширина такой области зависит от других особенностей кристаллической структуры.

На рис. 3.14 изображен спектр ЯМР $^{29}Si$ ксонотлита (силиката кальция). Схематически показано, что силикатные анионы в этом соединении образуют бесконечную сдвоенную цепочку, или «лестницу», в которой каждый третий тетраэдр в одной цепи сочленен с тетраэдром в другой (благодаря чему возникают «ступеньки» «лестницы»). Таким образом, в решетке кс-




Рис. 3.14. Спектр ЯМР $^{29}Si$ ксонотлита [18]. Схематически в виде двойной цепи анионов (упрощенно обозначенных химическим знаком кремния) приведена также структура этого силиката кальция; атомам кремния приписаны соответствующие значения $Q$.

нотлита имеется два разных типа атомов кремния ($Q^2$ и $Q^3$), находящихся в соотношении 2 : 1. В спектре ЯМР также присутствуют две линии, отвечающие атомам кремния $Q^2$ и $Q^3$, причем их интенсивности, как и следовало ожидать, соотносятся как 2 : 1.

Метод ЯМР можно также использовать для изучения тонкой структуры кристаллических алюмосиликатов. В последних

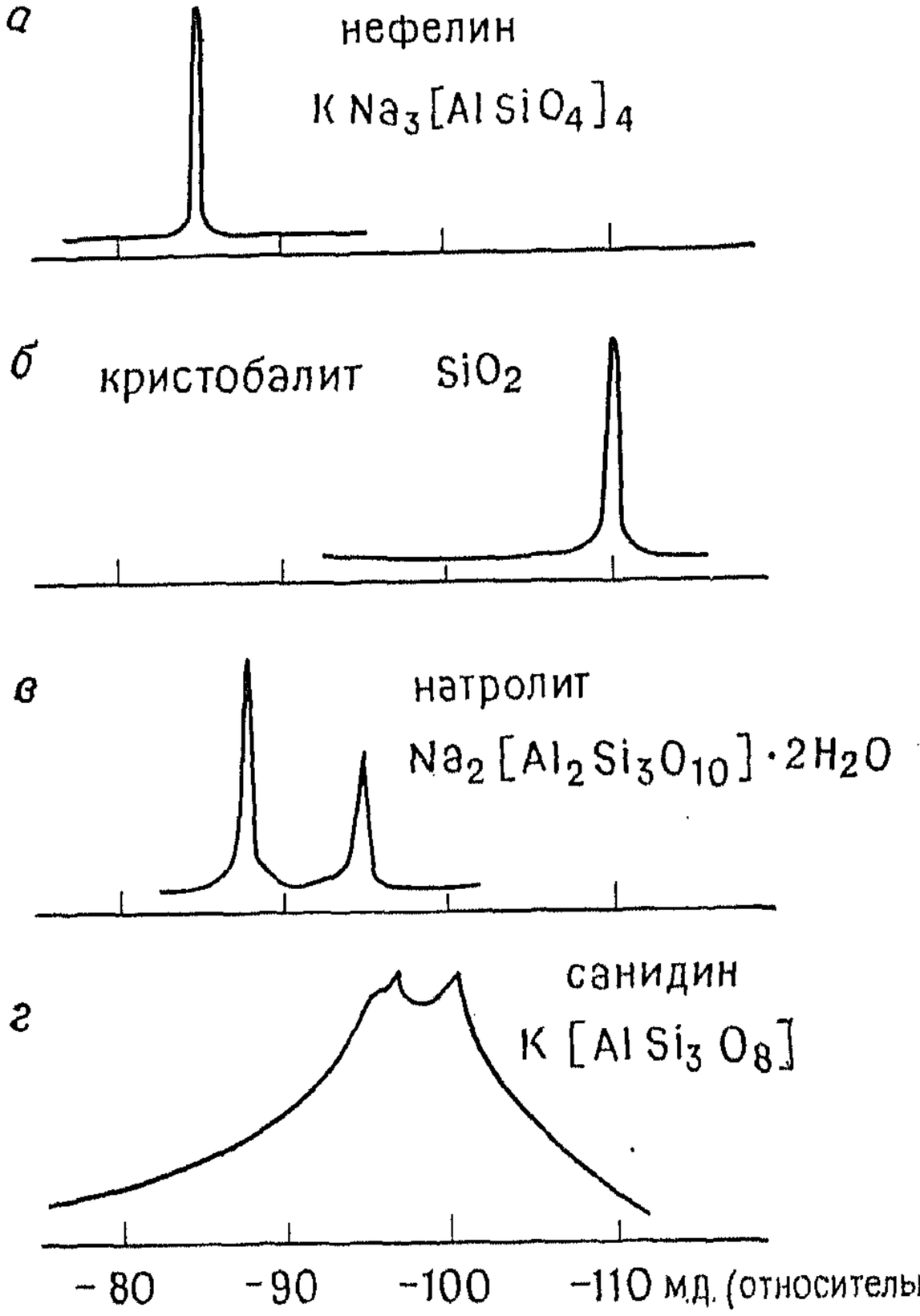



Рис. 3.15. Схема спектров ЯМР $^{29}Si$ силикатов, содержащих различные атомы кремния $Q^4$. Во второй координационной сфере содержатся 4 (*а*), 0 (*б*), 3 и 2 (*в*), 2 и 1 (*г*) атомов алюминия [18].

роль атомов алюминия может быть двоякой. Они либо занимают октаэдрические позиции и не участвуют в образовании пространственного алюмосиликатного каркаса, состоящего из сочлененных тетраэдров, либо (что более часто) занимают тетраэдрические позиции, аналогичные позициям атомов кремния, и участвуют в образовании пространственного каркаса. В последнем случае химический сдвиг атомов Si зависит от того, сколько атомов алюминия находится во второй координационной сфере (рис. 3.15). Например, атом кремния $Q^4$ в алюмосиликатном каркасе окружен четырьмя другими атомами, имеющими тетраэдрическую координацию. Среди этих четырех со-

седних атомов может оказаться до четырех атомов алюминия. Было найдено, что с уменьшением числа соседних атомов алюминия химические сдвиги увеличиваются от —84 м. д. (четыре соседних атома алюминия, например в нефелине $KNa_3[AlSiO_4]_4$ до $\sim$ — 108 м. д. (нет соседних атомов алюминия, например $SiO_2$). В кристаллической структуре натролита $Na_2[Al_2Si_3O_{10}]\cdot 2H_2O$ имеется два типа атомов кремния $Q^4$ с тремя и двумя соседними атомами алюминия соответственно. Этот факт находит отражение в спектре ЯМР $^{29}Si$, где присутствуют две линии при —87,7 и —95,4 м. д. (рис. 3.15, *в*). В некоторых алюмосиликатах атомы Al и Si распределены беспорядочно по тетраэдрическим позициям. Это также находит свое отражение в уширении спектральных линий. Пример предельного случая такого разупорядочения дает структура санидина $K[AlSi_3O_8]$, в котором атомы Al и Si, видимо, занимают тетраэдрические позиции совершенно случайным образом. Резонансная полоса спектра ЯМР этого соединения очень широка. Ширина полосы, измеренная на половине высоты сигнала, составляет 15—20 м. д.

В заключение необходимо сказать, что спектроскопия ЯМР, по-видимому, представляет собой эффективный метод изучения ближнего порядка силикатов и других неорганических твердых тел. Начало работ в этом направлении относится примерно к 1980 г., и в ближайшие годы следует ожидать их дальнейшего развития. Получаемая этим методом информация хорошо дополняет данные рентгенографического исследования «усредненной» структуры вещества. Так, распределение атомов Al и Si по различным кристаллографическим позициям решетки алюмосиликатов долгое время интересовало минералографов и кристаллографов. Лишь в отдельных благоприятных случаях рентгеновскими методами удалось полностью расшифровать структуру этих фаз. (Способность атомов алюминия и кремния рассеивать рентгеновские лучи практически одинакова, поэтому рентгенографически их трудно различить.)

*б) Движение атомов в твердых телах.* Движение атомов в твердых телах можно изучать в тех случаях, когда благодаря такому движению происходит сужение обычно широких линий спектров ЯМР. В качестве примера рассмотрим приведенный на рис. 3.16 спектр ЯМР $^7Li$ кристаллического эвкриптита $\beta$-$LiAlSiO_4$, снятый при трех разных температурах. При комнатной температуре спектр имеет сложную структуру, состоящую из широких перекрывающихся линий. С ростом температуры линии все больше сужаются. Это сужение объясняется возрастающей подвижностью ионов $Li^+$ при нагревании. При комнатной температуре эти ионы локализованы вблизи своих регуляр-

ных узлов в алюмосиликатном каркасе, и поэтому β-эвкриптит обладает очень низкой ионной проводимостью. При повышении температуры ионы $Li^+$ начинают «перепрыгивать» из одной позиции в другую, и выше ~400 °С эвкриптит становится твердым электролитом с весьма высоким уровнем электрической проводимости. Аналогичные явления наблюдаются в других твердых электролитах, например с ростом температуры происходит сужение линий спектра ЯМР $^{23}Na$ β-глинозема и спектра ЯМР $^{19}F$ $PbF_2$. Последнее из этих веществ обладает фторидной проводимостью. Из температурной зависимости ширины линий спектра ЯМР можно рассчитать энергию активации ионной проводимости.

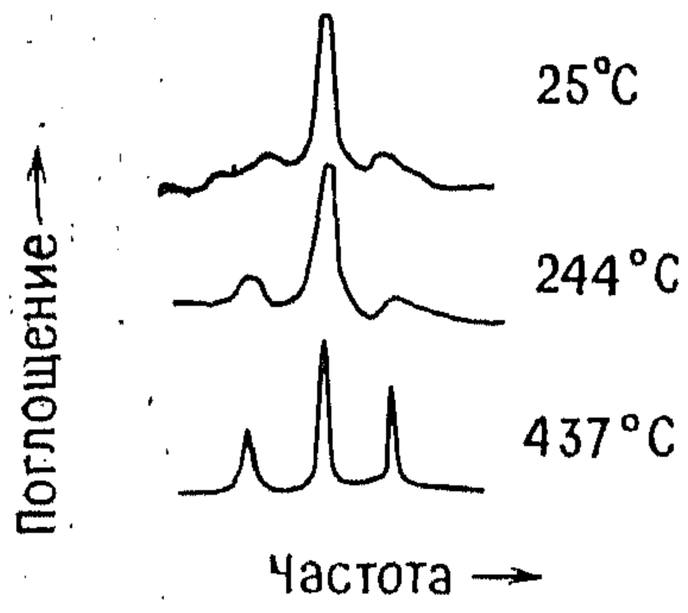



Рис. 3.16. Изменение вида спектра ЯМР $^7Li$ β-эвкриптита $LiAlSiO_4$ с температурой [6].

Очень красиво с помощью ЯМР-спектроскопии удалось расшифровать механизм литиевой проводимости в $Li_3N$. При кристаллографическом подходе в структуре $Li_3N$ различают два сорта ионов лития: Li(1) и Li(2). При повышении температуры в спектре ЯМР $^7Li$ заметно сужаются лишь линии, относящиеся к ионам Li(2). Следовательно, основными носителями заряда являются ионы Li(2). Кристаллическая структура $Li_3N$ относится к слоистым структурам. В плоских слоях, имеющих химический состав $Li_2N$, расположены ионы Li(2). Слои $Li_2N$ отделены друг от друга ионами Li(1). Проекция таких слоев приведена на рис. 3.17, *а*. Ионы Li(2) образуют шестичленные кольца, в центрах которых находятся нитрид-ионы. Подобные слои упакованы так, что одинаковые атомы располагаются по вертикали один над другим, а посередине между двумя атомами азота соседних слоев размещаются ионы Li(1) (сандвичевая структура). На рис. 3.17, *б* приведен спектр ЯМР $^7Li$ $Li_3N$. Он состоит из пяти линий — центральной и по паре линий с каждой стороны, равноудаленных от центральной линии. Ближние к центру линии из этих пар в два раза более интенсивны, чем дальние (это определяется по площади под ними). Поэтому их приписывают ионам Li(2), которых в структуре $Li_3N$ в два раза больше, чем ионов Li(1). С ростом температуры сужение этих линий гораздо сильнее, чем сужение более удаленных от центра линий. Следовательно, основными носителями заряда в $Li_3N$ являются ионы Li(2). Более высокая подвижность ионов Li(2) связана с тем, что 1—2% позиций, занимаемых ионами Li(2) в плоских слоях, вакантны.

### *3.2.3.4. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса*

*(ЭПР)*. Метод ЭПР во многом близок методу ЯМР. С его помощью можно регистрировать изменение конфигурации спинов электронов. ЭПР связан с наличием в образце постоянных магнитных диполей, каковыми являются неспаренные электроны, например, во многих ионах переходных металлов. Под действием внешнего магнитного поля происходит изменение ориентации спинов неспаренных электронов. Изменение энергии при таком

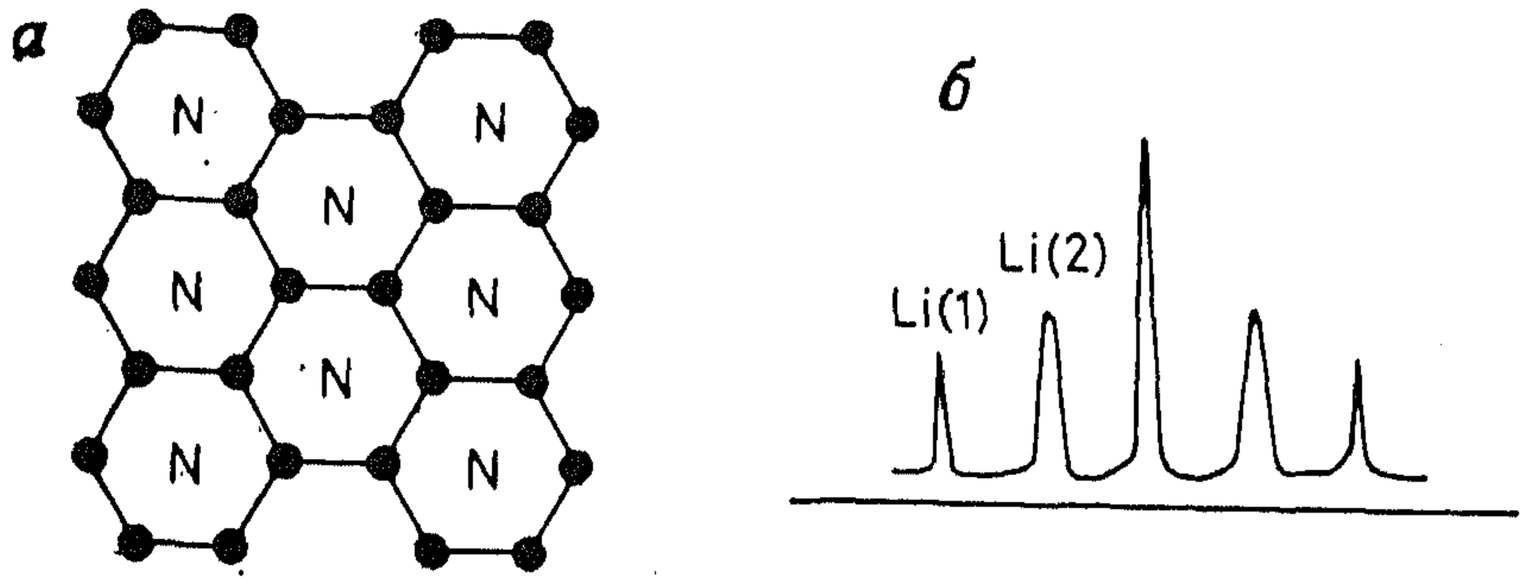



Рис. 3.17. Строение слоев «$Li_2N$» в нитриде лития $Li_3N$ (*а*) и спектр ЯМР $^7Li$ нитрида $Li_3N$ (*б*) [21]. Черные кружки — ионы $Li(2)^+$.

переходе невелико (~10 Дж/моль), хотя и несколько больше, чем в случае ЯМР (рис. 3.7). Поэтому в ЭПР-спектрометрах при напряженности внешнего мангнитного поля 3000 Гс можно использовать микроволновое излучение частотой $2{,}8 \cdot 10^{10}$ Гц = = 28 ГГц. На практике в радиоспектрометрах частота излучения поддерживается постоянной, а условие резонанса достигается путем изменения напряженности внешнего магнитного поля. Величина поглощаемой энергии, необходимой для изменения ориентации спинов в условиях резонанса, связана с напряженностью внешнего магнитного поля $H$ соотношением

$$\Delta E = hf = g\beta_e H \qquad (3.4)$$

где $\beta_e = eh/4\pi mc = 9{,}723 \cdot 10^{-12}$ Дж/Гс — постоянная, называемая магнетоном Бора, $g$ — фактор спектроскопического расщепления или просто $g$-фактор. Для свободного электрона $g$-фактор равен 2,0023. Для парамагнитных ионов в твердом теле $g$-фактор может заметно отличаться от этой величины. Значение $g$-фактора зависит от природы парамагнитного иона, его степени окисления и координационного числа. Поэтому $g$-фактор определяет положение линии резонансного поглощения в спектрах ЭПР, т. е. является аналогом «химического сдвига» в спектрах ЯМР.

Ширина линий поглощения в спектрах ЭПР твердых тел (как и в спектрах ЯМР) обычно достаточно велика. Поэтому приходится подбирать специальные экспериментальные усло-

вия, чтобы линии спектра становились более узкими, так как лишь в этом случае из них можно извлечь полезную информацию. Одна из причин уширения линий состоит в наличии спин-спинового взаимодействия между соседними неспаренными электронами. Это можно преодолеть путем понижения концентрации неспаренных электронов, например при введении в диамагнитный материал небольших добавок (0,1—1%) парамагнитных ионов переходных металлов. Вторая причина уширения линий ЭПР заключается в существовании низколежащих возбужденных состояний вблизи основного энергетического состояния парамагнитного иона. Это приводит к частым электронным переходам, коротким временам релаксации и как следствие к широким линиям ЭПР. Чтобы преодолеть это осложнение, спектры ЭПР снимают при низких температурах (часто при температуре жидкого гелия, 4,2 К). Интерпретация спектров ЭПР заметно упрощается, если парамагнитная частица имеет только один неспаренный электрон, как, например, ионы переходных элементов $V^{4+}$, $Cr^{5+}$ и др., имеющие один *d*-электрон.

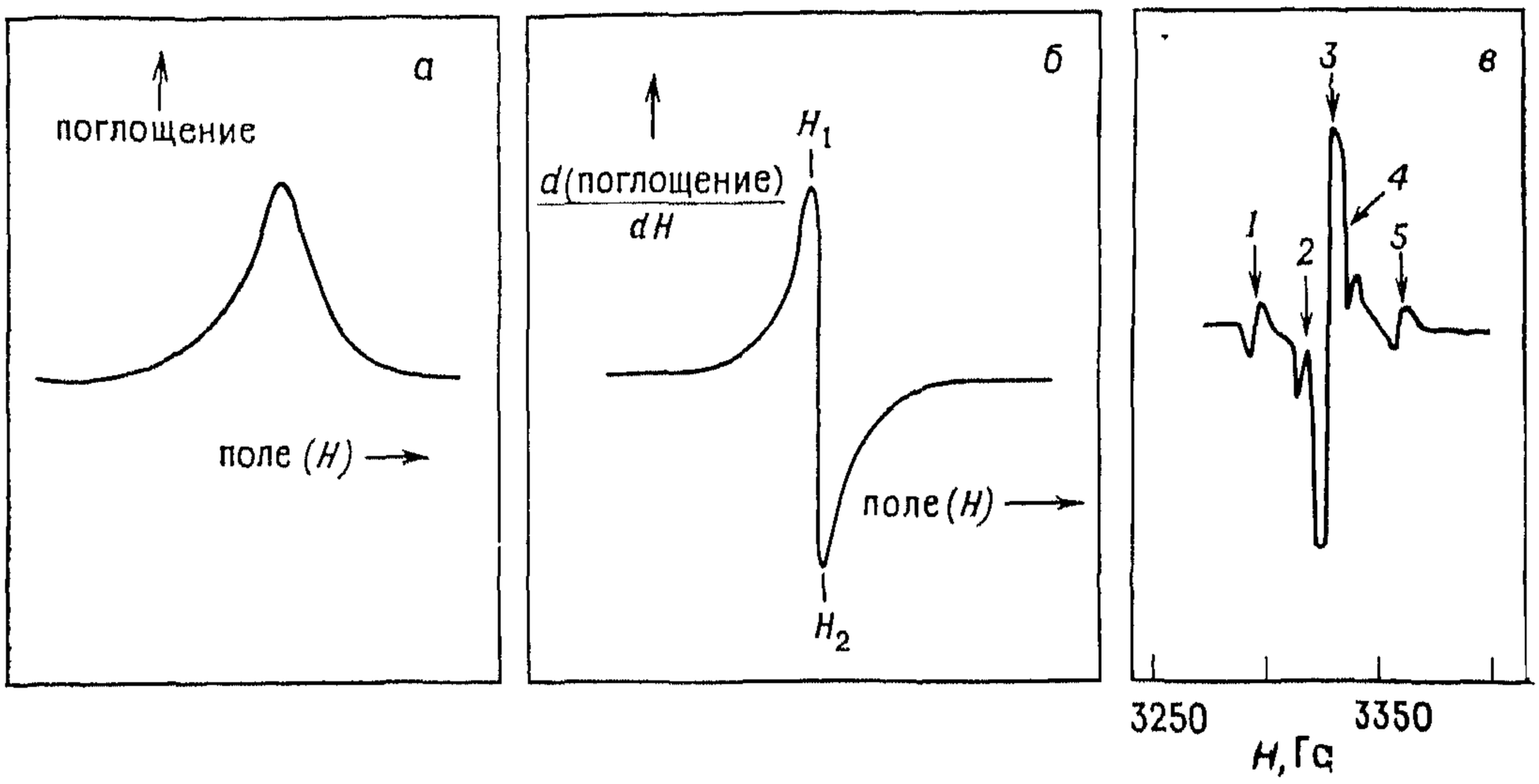



Рис. 3.18. Схематическое изображение линии ЭПР (*а*) и первой производной поглощения (*б*), а также спектр ЭПР $CrO_4^{3-}$ в $Ca_2PO_4Cl$ при 77 К (*в*) [11].

Спектр ЭПР можно записывать в виде зависимости поглощения от напряженности поля (рис. 3.18, *а*), но обычно — в виде первой производной этой кривой (рис. 3.18, *б*). Спектры ЭПР часто содержат набор близко расположенных линий. Появление сверхтонкой структуры линий ЭПР обусловлено взаимодействием магнитного момента неспаренного электрона не только с внешним магнитным полем, но и с ядерным магнитным моментом переходного металла или окружающих его лигандов. Например, $^{53}Cr$ имеет ядерный спин $I = {}^3/_2$, и в спектре иона $^{53}Cr^{5+}$ (электронная конфигурация $d^1$) появляется $2I+1=4$ ли-

нии сверхтонкой структуры. На рис. 3.18, *в* приведен в качестве примера спектр ЭПР иона $Cr^{5+}$, растворенного в виде $CrO_4^{3-}$ в апатите $Ca_2PO_4Cl$. Спектр снят при 77 К. Встречающийся в природе хром состоит из смеси изотопов. Основной изотоп — $^{52}Cr$; его ядерный спин $I=0$. Неспаренному электрону иона $^{52}Cr^{5+}$ отвечает интенсивный центральный пик спектра (пик *3*). Четыре остальные линии *1*, *2*, *4* и *5* малой интенсивности отвечают неспаренным электронам иона $^{53}Cr^{5+}$. Эти изотопы присутствуют в исследуемом веществе в небольших количествах. Для изотопа $^{53}Cr$ ядерный спин $I=3/2$. В ряде случаев сверхтонкая структура линий ЭПР возникает как следствие взаимодействия неспаренных электронов с ядерным магнитным моментом соседних ионов.

При соответствующих навыках исследователя из спектров ЭПР, подобных приведенному на рис. 3.18, можно получить информацию о парамагнитном ионе и его ближайшем окружении в матрице вещества, в которую вводится данный ион. В частности, можно определить:

степень окисления, электронную конфигурацию и координационное число парамагнитного иона;

конфигурацию *d*-орбитали основного состояния парамагнитного иона и ее любые искажения, например обусловленные эффектом Яна — Теллера;

степень ковалентности химических связей между ионом и окружающими его анионами или лигандами.

Поскольку концентрация вводимых парамагнитных ионов невелика, считается, что симметрия кристалла в ходе такого легирования практически не меняется. Например, было показано, что в легированных хромом апатитах $M_5(PO_4)_3X$ (где M = = Ca, Sr, Ba; X = Cl, F) тетраэдры $CrO_4^{3-}$ сжаты вдоль одной из инверсионных осей симметрии четвертого порядка. Можно предположить, что аналогичные искажения претерпевают и тетраэдры $PO_4$. Также было выявлено, что тетраэдры $SO_4$ в $BaSO_4$ несколько деформированы за счет растяжения вдоль инверсионной оси симметрии четвертого порядка. Это было обнаружено при введении ионов $MnO_4^{2-}$, содержащих $Mn^{6+}$ (электронная конфигурация также $d^1$), в $BaSO_4$ и изучении спектра ЭПР.

Еще одним методом изучения строения твердых тел, близким по своей сути методу ЭПР, является метод двойного электрон-ядерного резонанса (ДЭЯР). Для него также характерно существование тонкой и сверхтонкой структур линий. По существу этот метод можно рассматривать как комбинацию методов ЯМР и ЭПР. В методе ДЭЯР проводят сканирование в области частот ЯМР, добиваясь резонансного поглощения энергии ядрами атомов, расположенными вблизи парамагнит-

ных центров. Возникающие линии ЯМР имеют тонкую структуру из-за взаимодействия ядерных магнитных моментов с парамагнитным ионом. При сканировании в области резонансных частот парамагнитных частиц, находящихся вблизи ядер с ненулевым ядерным спином, можно получить представление о ближайшем атомном окружении парамагнитных ионов. Данный метод был с успехом применен при изучении дефектов кристаллической решетки, например центров окраски (электроны, локализованные на вакансиях в галогенидах щелочных металлов; гл. 9), дефектов, на которых рассеивается излучение, и атомов примесей в полупроводниковых материалах и люминофорах.

*3.2.3.5. Рентгеноспектральный анализ: рентгенофлюоресцентный анализ (РФА), метод тонкой структуры края поглощения (ТСКП), метод протяженной тонкой структуры рентгеновского спектра (ПТСРС).* Среди различных типов излучения рентгеновское наиболее часто используется для проведения структурных исследований, химического анализа и идентификации твердых веществ. Можно выделить три группы методов исследования с применением рентгеновского излучения: 1) дифракционные; 2) изучение спектров поглощения рентгеновского излучения; 3) изучение эмиссионных спектров (спектров испускания) (рис. 3.19, *а*).

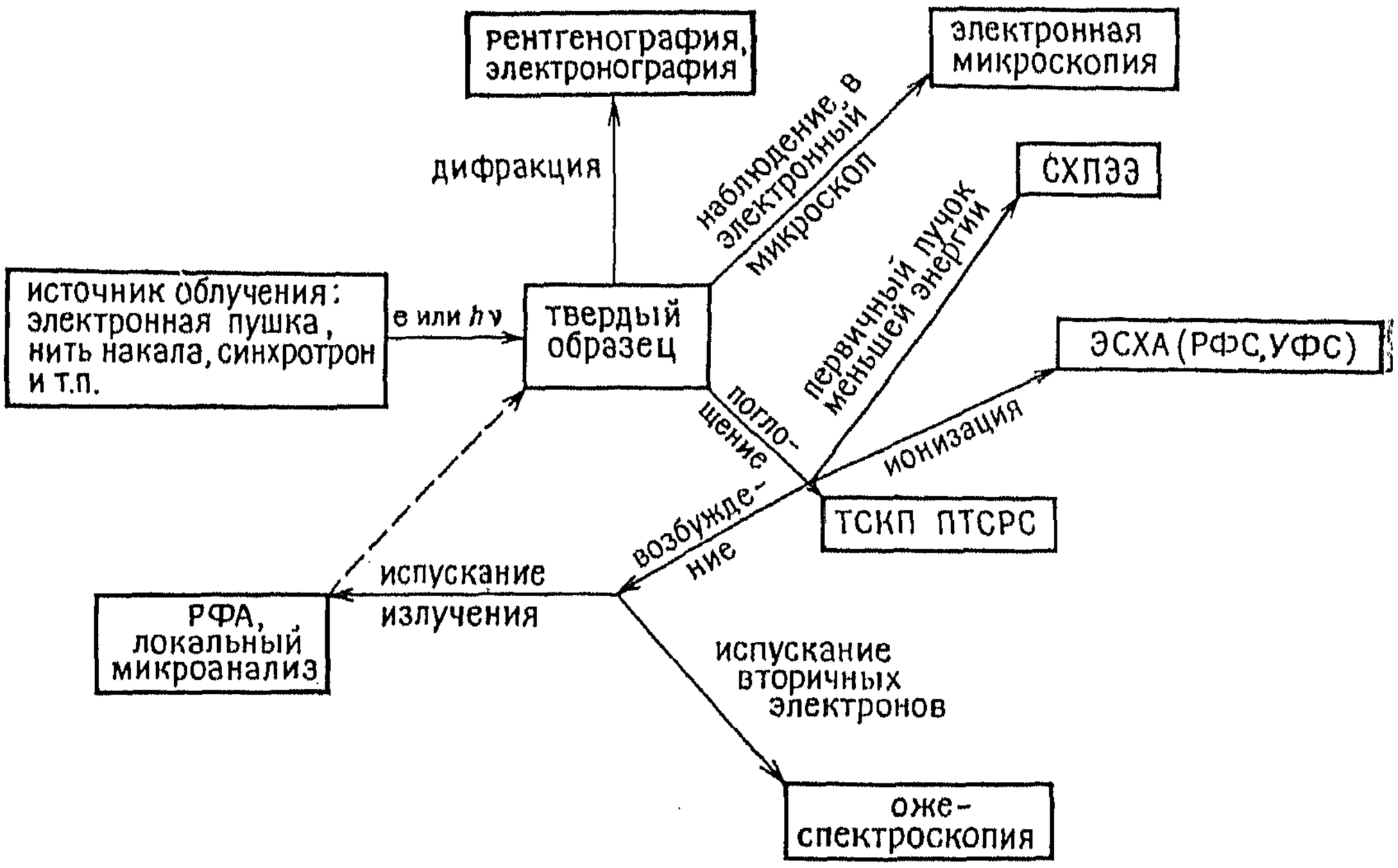
В дифракционных методах применяют монохроматические рентгеновские лучи, которые рассеиваются образцом. В гл. 5 и разд. 3.2.1 приведено подробное описание этих методов и их применения для определения кристаллической структуры и фазового анализа материалов.

В эмиссионных методах проводят изучение характеристических спектров испускания рентгеновских лучей, которые возникают, например, в результате бомбардировки образца электронами высоких энергий. Такие спектры применяют для химического анализа как массивных образцов (рентгенофлюоресцентный анализ), так и субмикроскопических частиц (рентгенолокальный анализ, электронная микроскопия с микроанализом и др.). Их также используют для определения структуры областей ближнего порядка, координационных чисел и т. п.

Исследование рентгеновских спектров поглощения также является эффективным средством изучения структуры областей ближнего порядка. Часто такие исследования проводят в области энергий края поглощения. Однако применение этих методов затруднено из-за недоступности необходимых источников синхротронного излучения.

*Эмиссионные методы.* В результате бомбардировки вещества электронами высоких энергий происходит вырывание электро-

*а*




*б*

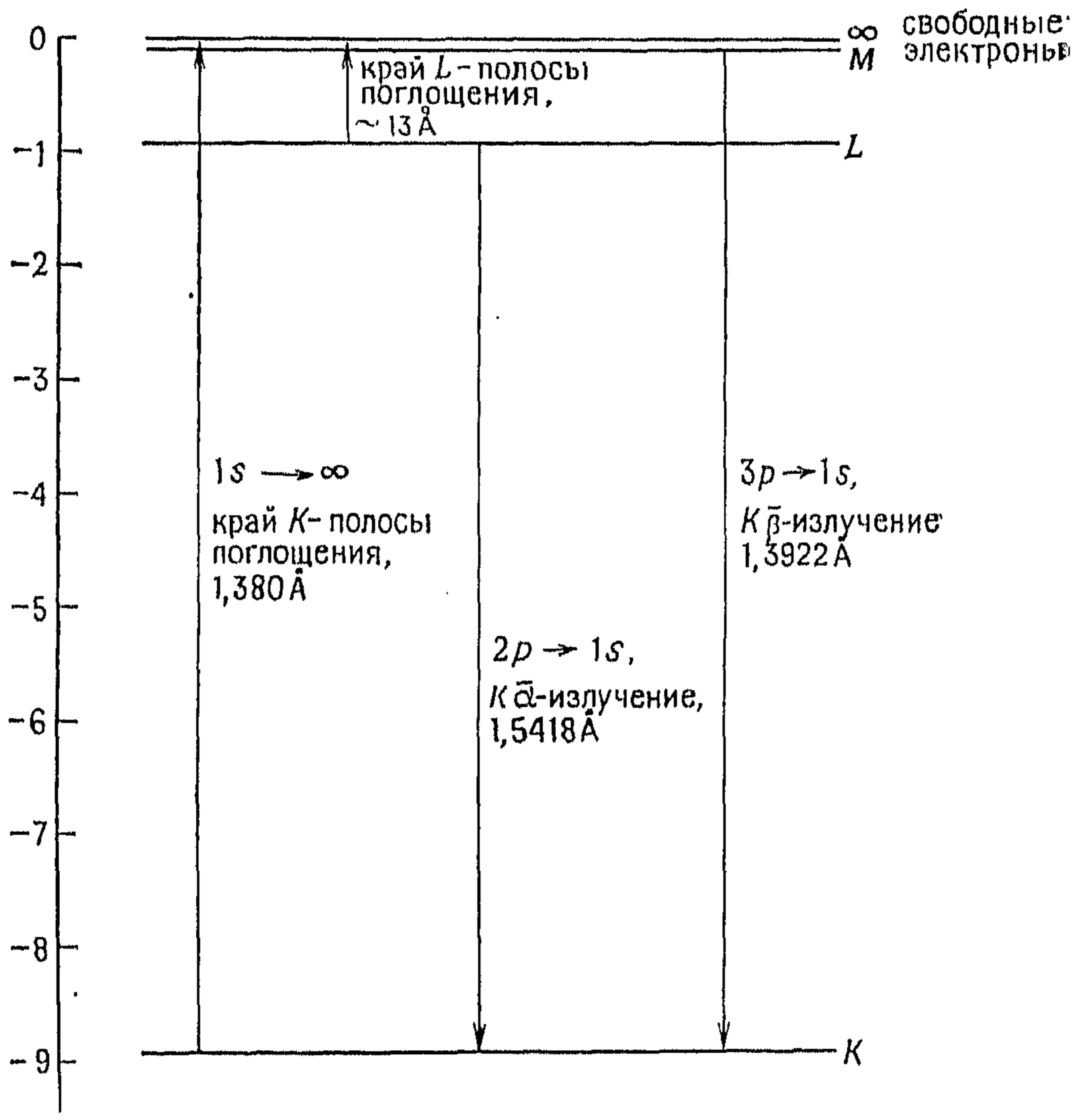



Рис. 3.19. Различные дифракционные микроскопические и спектроскопические методы исследования веществ, использующие электронное и рентгеновское излучение (*а*), и схематическое представление электронных переходов, отвечающих за возникновение рентгеновских спектров поглощения и испускания (*б*). Длины волн соответствуют меди.

нов с внутренних оболочек атомов. При этом внешние электроны переходят на освободившиеся внутренние электронные орбитали, испуская энергию в виде электромагнитного излучения, обычно в виде рентгеновского излучения (рис. 3.5 и 3.19). Каждый элемент имеет свой характеристический рентгеновский эмиссионный спектр (рис. 5.2), состоящий из набора линий (острых пиков). Спектры различных элементов отличаются друг от друга, поскольку положение в них отдельных линий зависит от разности энергий между электронными уровнями, например между $2p$- и $1s$-уровнями. Эта разность в свою очередь зависит от атомного номера элемента (закон Мозли). Рентгеновские эмиссионные спектры поэтому можно использовать для проведения как качественного, так и количественного элементного анализа веществ. В ходе качественного анализа изучают положение линий в спектре испускания, при проведении количественного анализа измеряют интенсивности отдельных линий и сравнивают их с градуировочными кривыми.

В основе рентгенофлюоресцентного анализа (РФА) лежат описанные выше приемы: в ходе бомбардировки твердого образца электронами высоких энергий регистрируют спектр испускания рентгеновских лучей. По положению отдельных линий в спектре судят о присутствии того или иного элемента, а по их интенсивности — о количестве присутствующих элементов. Таким же путем выполняется химический анализ при электронно-микроскопическом исследовании, для чего электронный микроскоп должен быть снабжен дополнительным приспособлением — локальным микроанализатором (разд. 3.2.2.2). В результате бомбардировки образца электронами высоких энергий и последующего их рассеяния получают как изображение поверхности вещества в электронном микроскопе, так и электронограмму соединения; спектр испускаемых под действием электронной бомбардировки рентгеновских лучей используется для проведения химического анализа. Применение электронной микроскопии в аналитических целях приобретает в последнее время все более важное значение при изучении твердых тел, поскольку с ее помощью можно охарактеризовать очень мелкие частицы или отдельные участки образца. Тем самым открывается возможность исследовать строение таких неоднородных по составу материалов, как цементы, стали, катализаторы и другие материалы.

Рентгеновские эмиссионные спектры используют также для определения структуры ближнего порядка — координационных чисел и длин химических связей. В основе таких исследований лежит слабое изменение положения линий спектра в зависимости от ближайшего окружения данного атома. В качестве примера на рис. 3.20 приведены $K_\beta$-полосы эмиссии Al (отвечаю-

щие $3p \rightarrow 1s$-переходу) в трех различных веществах — металлическом алюминии, $\alpha$-$Al_2O_3$ и санидине $KAlSi_3O_8$. Ясно видно, что спектральные полосы сдвинуты друг относительно друга. В случае $Al_2O_3$ и санидина возникают плохо разрешенные дублеты. В результате сравнения спектров ряда веществ, содержащих оксид алюминия, была найдена определенная корреляция между положением линии в спектре и координационным числом алюминия (КЧ обычно равно 4 или 6), а также длиной связи Al—O при данном координационном числе. В ходе аналогичных исследований силикатов, в которых кремний почти всегда расположен в центре тетраэдров, образованных атомами кислорода, была также обнаружена корреляция между положением $K_\beta$-полосы Si и длиной связи Si—O. Поскольку длина связи Si—O существенно зависит от того, является ли кислородный атом мостиковым (т. е. связывает ли он два соседних тетраэдра) или немостиковым, эмиссионные спектры можно использовать для изучения «полимеризации» силикат-анионов в стеклах, гелях и кристаллических веществах.

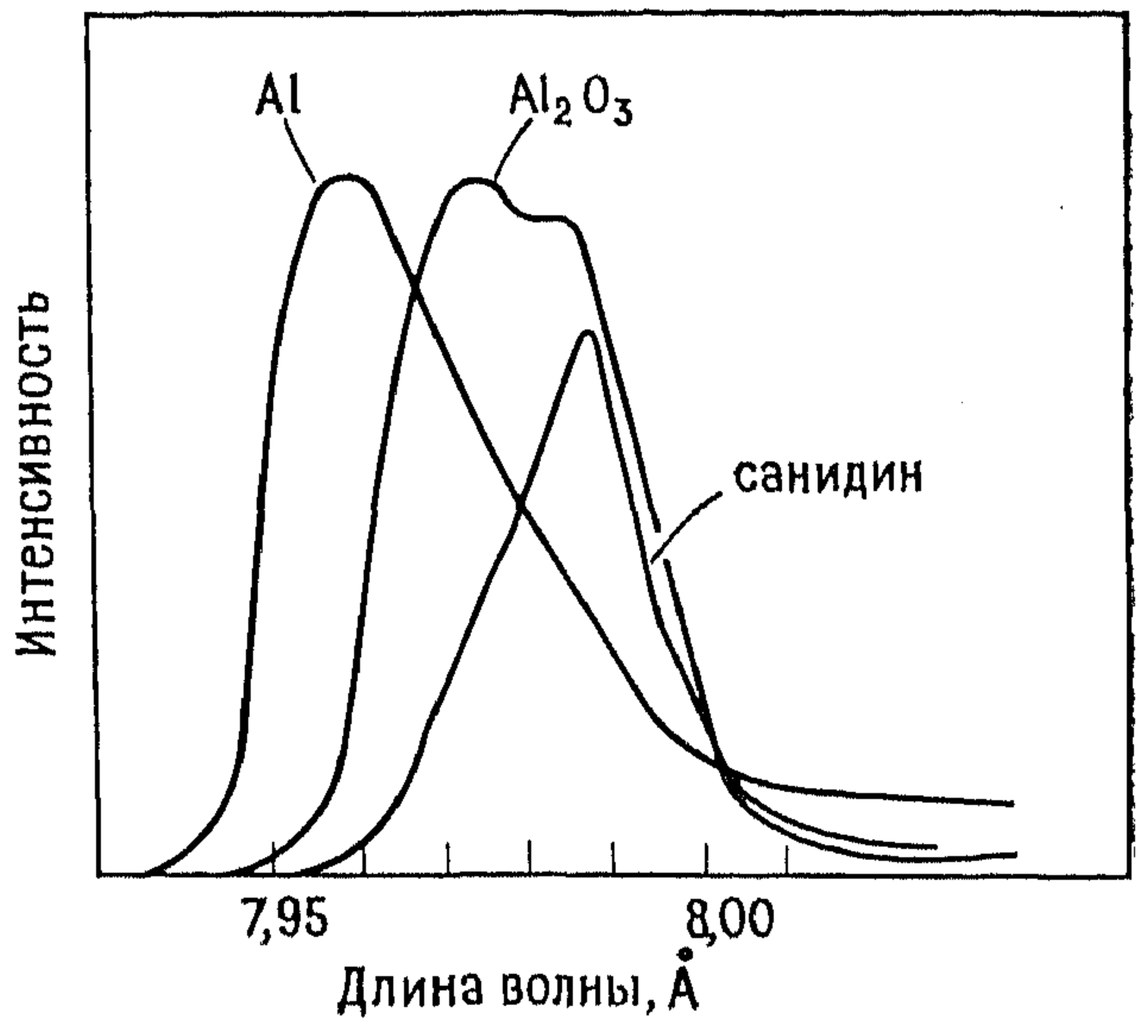



Рис. 3.20. $K_\beta$-спектры испускания Al трех веществ, содержащих алюминий [26].

Для элементов, которые могут находиться в нескольких степенях окисления, как правило, существует корреляция между положением полосы в эмиссионном спектре и степенью окисления. Так, метод РФА может быть применен для определения степени окисления, например, серы (от —2 до +6) в различных серосодержащих соединениях.

*Рентгеновские спектры поглощения.* Каждый атом имеет не только характеристический спектр испускания, но и характеристический спектр поглощения. Как видно из рис. 3.19, *а*, полосы поглощения возникают вследствие вырывания электронов из внутренних оболочек атома. Для удаления 1*s*-электрона из атома меди необходима энергия ~9 кэВ, что отвечает длине волны 1,380 Å. Гораздо меньшая энергия требуется для вырывания электрона из *L*-оболочки (2*s*- и 2*p*-электроны), а именно ~1 кэВ. На рис. 3.21 приведен рентгеновский спектр поглоще-

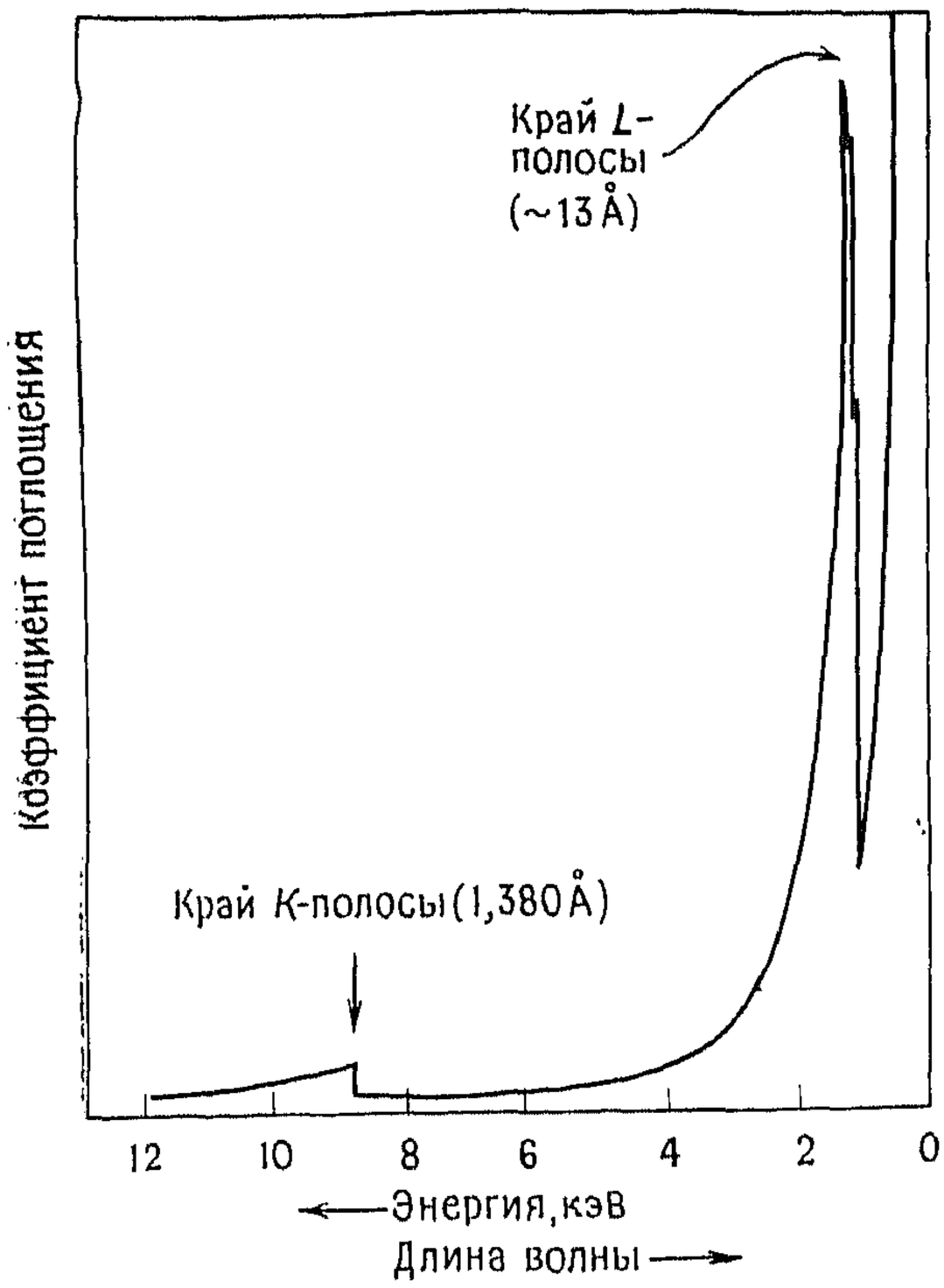



Рис. 3.21. Зависимость коэффициента поглощения рентгеновского излучения от длины волны для металлической меди [25].

ния меди; в области низких энергий наблюдается резкое поглощение; отмечены участки, отвечающие краям $K$- и $L$-полос поглощения. Край $K$-полосы поглощения отвечает минимальной энергии, которая необходима для удаления $1s$-электрона меди. Поэтому в области края $K$-полосы коэффициент поглощения резко увеличивается. Край $L$-полосы поглощения (фактически наблюдаются три близко расположенные друг к другу границы поглощения) отвечает энергии, необходимой для удаления $2s$- и $2p$-электронов. При поглощении энергии, величина которой меньше энергии края $K$-полосы, но выше края $L$-полосы, например 4 кэВ, может происходить удаление электронов с $L$-оболочки или любого другого более высокого энергетического уровня. При этом кинетическая энергия $E$ электронов, покидающих атом, равна

$$E = h\nu - E_0$$

где $h\nu$ — энергия поглощенного излучения (в нашем примере 4 кэВ), а $E_0$ — пороговая энергия ионизации, необходимая для удаления электрона из атома.

Длина волны, отвечающая краю полосы поглощения, зависит от разности энергий между различными электронными оболочками в данном атоме, которая в свою очередь определяется атомным номером элемента (закон Мозли). Поэтому спектр поглощения является характеристическим для каждого элемента и может быть использован (как и эмиссионный спектр) для элементного анализа.

Далее рассмотрены две другие спектральные методики, основанные на изучении изменений спектров поглощения в области края полосы поглощения. Это — метод тонкой структуры

края поглощения (ТСКП) и метод протяженной тонкой структуры рентгеновского спектра (ПТСРС)*.

Хотя исследования рентгеновских спектров поглощения начались еще в 30-е годы, новый импульс эти исследования получили в последнее время с появлением ускорителей ядерных частиц, в частности синхротронов. Синхротронное излучение, получаемое при ускорении электронов или других заряженных частиц в магнитном поле, представляет собой сплошной спектр интенсивного излучения в рентгеновской области частот. Применение такого излучения позволяет достигнуть более высокой чувствительности спектрального исследования и как следствие получить больший объем информации о строении твердых тел. Лабораторий, которые имеют в своем распоряжении ускорители частиц, пригодные для генерации синхротронного излучения, пока мало. Так, например, в Великобритании имеется лишь один такой ускоритель (в Дэресбери). Имеются ускорители также во Франции (г. Оза) и США (г. Станфорд)**. Эти лаборатории осуществляют централизованное обслуживание различных пользователей.

*Метод тонкой структуры края поглощения (ТСКП).* В области края полосы поглощения часто удается обнаружить тонкую структуру линии спектра, отвечающую переходам электронов с одной внутренней оболочки на другую. Например, на краю *K-полосы* поглощения меди появляются дополнительные линии, отвечающие переходам $1s \rightarrow 3d$ (эта линия не проявляется в соединениях Cu(I)), $1s \rightarrow 4s$, $1s \rightarrow 4p$. Точное положение таких дополнительных линий зависит от степени окисления меди, симметрии решетки, окружающих атом меди лигандов, природы химической связи. Таким образом, спектры поглощения отражают строение областей ближнего порядка. На рис. 3.22 приведены примеры спектров поглощения двух соединений меди — CuCl и $CuCl_2 \cdot 2H_2O$. (Шкала энергий или длин волн на этом рисунке заметно растянута по сравнению с изображенной на рис. 3.21.) Для каждого из соединений приведена *K*-полоса поглощения, на которой видна тонкая структура спектральных линий ($1s \rightarrow 4p$-переходы и др.). В случае $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ весь спектр сдвинут в сторону больших энергий, что отражает более высокую степень окисления меди в $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (+2) по сравнению со степенью окисления меди в CuCl (+1). Действительно, энергия, необходимая для удаления электрона с *K*-оболочки атома, должна расти с увеличением его степени окисления.

*Метод протяженной тонкой структуры рентгеновского спектра (ПТСРС).* Если методом ТСКП изучают тонкую структуру лишь края полосы поглощения, то методом ПТСРС исследуют

* В англоязычной литературе используются, соответственно, следующие сокращения: AEFS (absorption edge fine structure) и EXAFS (extended X-ray absorption fine structure), которые нередко встречаются и в советских изданиях. — *Прим. перев.*

** В СССР мощный синхротрон имеется в Институте физики СО АН СССР, г. Новосибирск. — *Прим. перев.*

зависимость изменения поглощения от энергии (или длины волны) в гораздо более широкой области — от края полосы поглощения в сторону более высоких энергий (примерно на 1 кэВ) (рис. 3.23). Полоса поглощения обычно имеет волнистый профиль (так называемая тонкая структура Ронига) (рис. 3.23). Из формы этой кривой можно получить информацию о структуре ближнего порядка, в частности о длинах химических связей. Здесь мы не будем выяснять причины осцилляции кривой поглощения. Достаточно сказать, что она связана с волновой при-

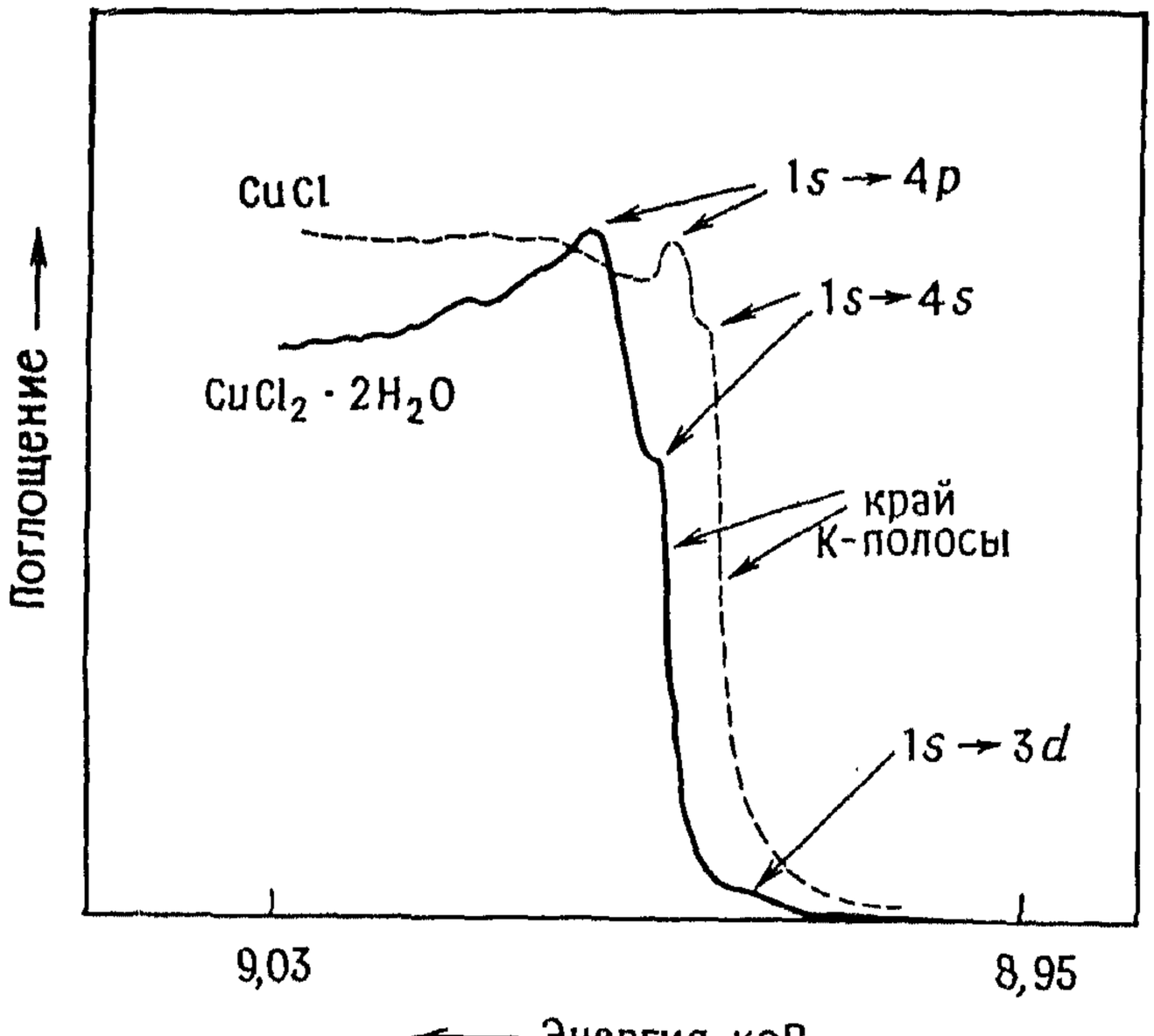



Рис. 3.22. Спектры ТСКП CuCl и $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ [8].

родой электрона; выбитые облучением фотоэлектроны взаимодействуют с соседними атомами. При этом фотоэлектроны рассеиваются на этих атомах, и последние становятся источниками вторичной электронной волны. Интерференция соседних волн рассеянных электронов влияет на вероятность поглощения первичного рентгеновского излучения. Степень интерференции рассеянных волн зависит от длины волны фотоэлектронов (и, следовательно, от длины волны первичного рентгеновского излучения) и структуры областей ближнего порядка, в частности межатомных расстояний. Таким образом, метод ПТСРС в некотором роде — разновидность электронографии, причем источниками электронов являются те же атомы, которые участвуют в поглощении рентгеновского излучения. Используя фурье-преобразование, можно проанализировать волнистый профиль спектра ПТСРС и получить нечто, напоминающее функцию радиального распределения (ФРР), которая приведена на рис. 18.7.

Метод ПТСРС предназначен для определения структуры ближнего порядка как в кристаллических, так и в некристаллических материалах. Это особенно ценно при изучении строения именно таких разупорядоченных материалов, как стекла, гели, аморфные сплавы, так как получить структурную информацию об этих веществах, вообще говоря, весьма сложно. В будущем, видимо, именно метод ПТСРС окажется наиболее предпочтительным при построении кривых радиального распределе-

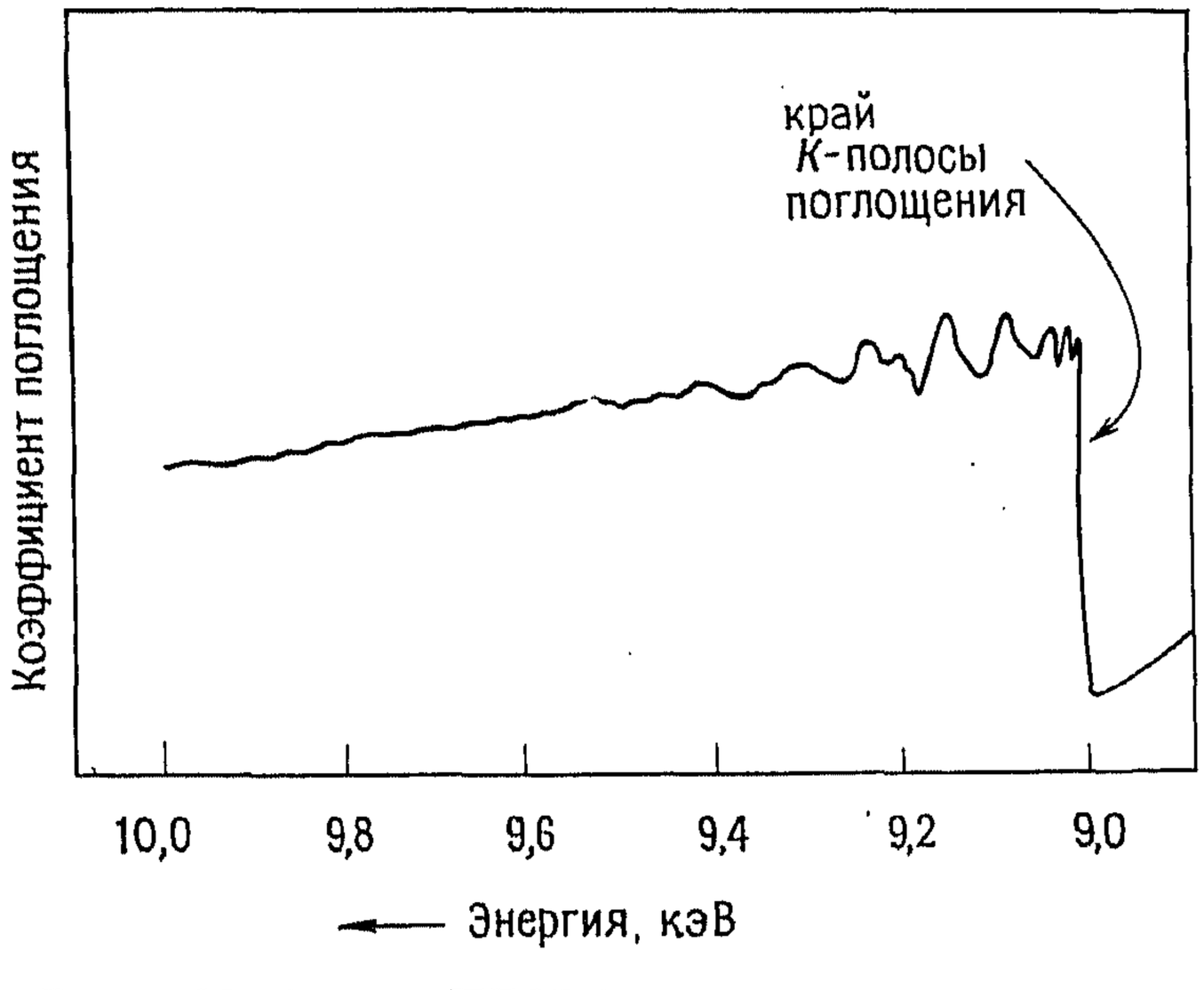



Рис. 3.23. Спектр ПТСРС металлической меди [25].

ния для аморфных материалов по сравнению с другими дифракционными методами. (Напомним, кстати, что функция радиального распределения отражает вероятность нахождения какого-либо атома как функцию расстояния от данного атома.) Это объясняется следующим важным достоинством метода ПТСРС: путем соответствующей настройки экспериментальной установки можно попасть в край полосы поглощения любого из элементов, входящих в состав исследуемого вещества, и, следовательно, рассчитать парциальную ФРР для каждого элемента в отдельности. Обычные же дифракционные методики позволяют получить лишь единую усредненную ФРР для всех присутствующих элементов.

На рис. 3.24 приведены в качестве примера парциальные ФРР для сплава $Cu_{46}Zr_{54}$. ФРР получены с помощью фурье-анализа спектров ПТСРС в области края полос поглощения циркония (18 кэВ) и меди (9 кэВ). Положение максимумов на рис. 3.24 соответствует (но не точно совпадает) межатомным расстояниям. Из кривых ФРР видно, что каждый атом циркония имеет в окружении в среднем 4,6 атома меди, нахо-

дящихся на расстоянии 2,74 Å, и 5,1 атома циркония, находящихся на расстоянии 3,14 Å. Расстояния между атомами меди равны 2,47 Å.

Аналогичные исследования строения металлических стекол позволили проверить справедливость теоретических моделей, используемых для описания структуры различных аморфных сплавов. Так, удалось проверить пригодность модели беспорядочной плотной упаковки сфер и модели, предусматривающей упорядочение в расположении определенного типа соседних атомов вокруг данного атома. Из величин межатомных расстоя-

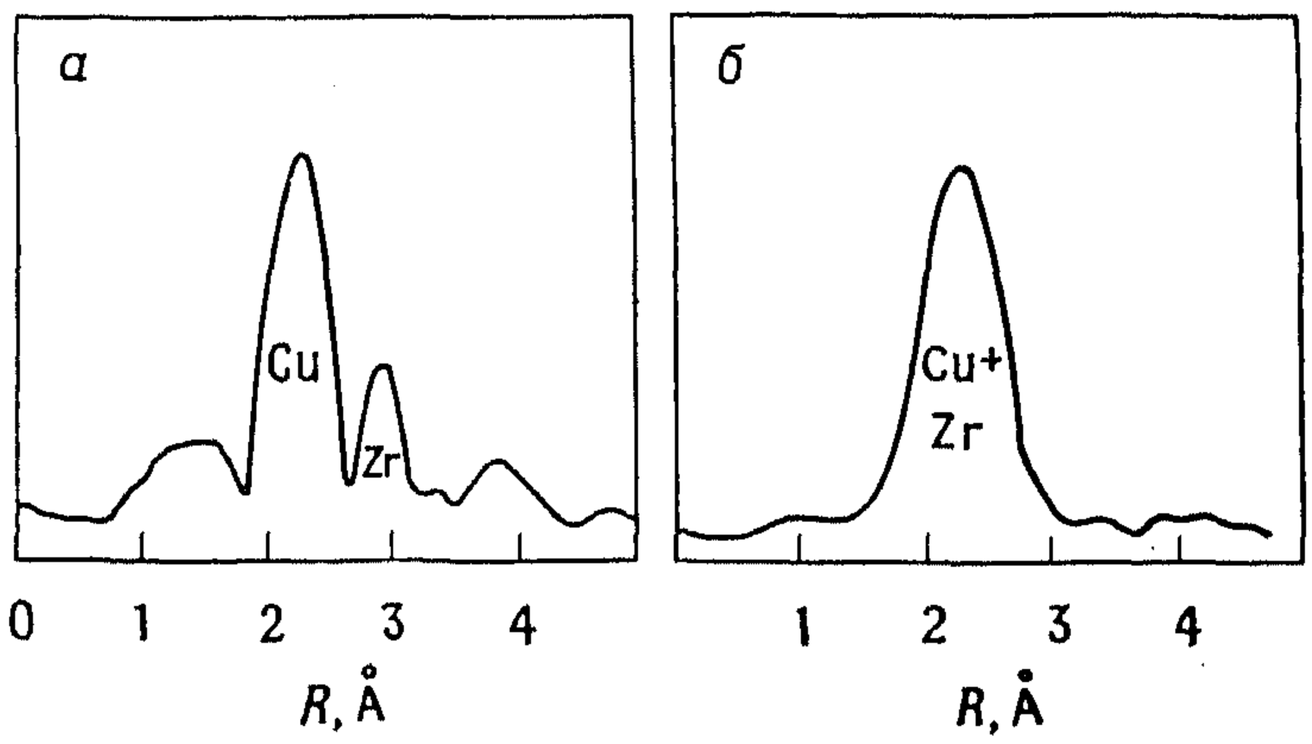



Рис. 3.24. Парциальные ФРР для аморфного сплава $Cu_{46}Zr_{54}$, полученные из спектров ПТСРС [13]. *а* — край К-полосы поглощения Zr; *б* — край К-полосы поглощения Cu.

ний можно получить информацию о типе химической связи (например, для данной пары атомов длина металлической связи должна быть, видимо, несколько больше длины ковалентной связи). Таким образом может быть обнаружено отклонение от статистического распределения атомов в структуре аморфных сплавов, например начало кластерообразования, разделения фаз, образования зон Гинье — Престона и т. п.

Метод ПТСРС был применен для изучения строения силикатных и других оксидных стекол. Результаты этих исследований (по крайней мере для стеклообразного $GeO_2$) доказывают справедливость в случае стекол модели бесконечной пространственной сетки и находятся в противоречии с представлениями микрокристаллитной модели (гл. 18). Методом ПТСРС могут быть определены координационные числа атомов. Так, в стеклообразном $GeO_2$ атомы германия находятся в центрах тетраэдров, образованных атомами кислорода (как и в кварцевом стекле). Однако при добавлении модифицирующего оксида $Li_2O$ координационное окружение некоторых атомов германия меняется. Они попадают в центры октаэдров. В натрий-силикатных стеклах, как и в некоторых кристаллических силикатах натрия, ионы $Na^+$ занимают позиции с КЧ 5.

*3.2.3.6. Электронная спектроскопия: ЭСХА, РФС, УФС, оже-спектроскопия, СХПЭЭ.* Методы рентгеновской и фотоэлектронной спектроскопии основаны на измерении кинетической энергии электронов, испускаемых веществом при его облучении ионизирующим излучением или частицами высоких энергий. При действии на вещество ионизирующего излучения в нем протекают различные процессы (рис. 3.5 и 3.19). Наиболее простой среди них — прямое удаление электронов с валентных или внутренних электронных оболочек атомов. Кинетическая энергия $E$ удаляемых электронов равна разности энергии первичного излучения $h\nu$ и энергии связи электрона или потенциала ионизации $E_B$, т. е. $E=h\nu-E_B$. Для данного атома существует набор значений $E_B$, отвечающих энергиям выбивания электронов с различных электронных оболочек, причем значения $E_B$ характеристические для каждого атома. Поэтому измерение $E$ (т. е. $E_B$) служит средством идентификации атомов. Такие измерения составляют основу метода ЭСХА (электронная спектроскопия для химического анализа), открытого Сигбаном и сотр. (г. Уппсала, 1967 г.). В качестве ионизирующего излучения в методе ЭСХА используют обычно либо рентгеновское (монохроматическое; Mg$K_\alpha$ 1254 эВ или Al$K_\alpha$ 1487 эВ), либо УФ (гелиевый источник, 21,4 и 40,8 эВ, отвечающие переходу $2p\rightarrow 1s$ в He и $He^+$ соответственно). Поэтому известны и другие названия двух вариантов этого метода — РФС (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия) и УФС (ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия). Основное различие между РФС и УФС состоит в том, что под действием ионизирующего излучения выбиваются электроны различных энергетических уровней. Так, в методе РФС могут быть выбиты электроны внутренних оболочек, а в методе УФС — валентные электроны, электроны с молекулярных орбиталей или из энергетических зон.

Аналогичные принципы лежат в основе оже-спектроскопии. Отличие заключается лишь в том, что регистрируется кинетическая энергия не первичных выбитых электронов, как в методе ЭСХА, а образующихся в результате перехода возбужденных атомов в основное состояние вторичных электронов (рис. 3.25). Спектры ЭСХА возникают при протекании в веществе следующего процесса:

$$\text{атом A} \xrightarrow{\text{излучение}} \text{A}^{+*} + \text{e}^- \quad \text{(ЭСХА)}$$

Здесь $A^{+*}$ — ионизированный атом A, находящийся в возбужденном состоянии. Возбужденное состояние возникает под действием первичного излучения либо в результате выбивания электрона с внутренней электронной оболочки, после чего остается свободная атомная орбиталь, либо в результате перехода

других электронов на обычно незанятые уровни с более высокой энергией. Возбужденные атомы могут переходить обратно в основное состояние по мере того, как электроны начнут занимать освободившиеся низкоэнергетические уровни. При этом освобождается энергия в виде рентгеновского или УФ-излучения:

$$A^{+*} \longrightarrow A^{+} + h\nu \text{ (рентгеновское или УФ-излучение)}$$

либо в виде вторичных электронов (оже-электронов):

$$A^{+*} \longrightarrow A^{++} + e^{-} \text{ (оже-электроны)}$$

Таким образом, обычно электромагнитная энергия испускается в виде рентгеновского и УФ-излучения, причем второй тип излучения характерен для атомов более легких элементов. Если высвобождающаяся энергия передается другим электронам того же атома, находящимся на внешних электронных оболочках, то такие электроны могут покидать данный атом. Такие вторичные возбужденные электроны называются оже-электронами.

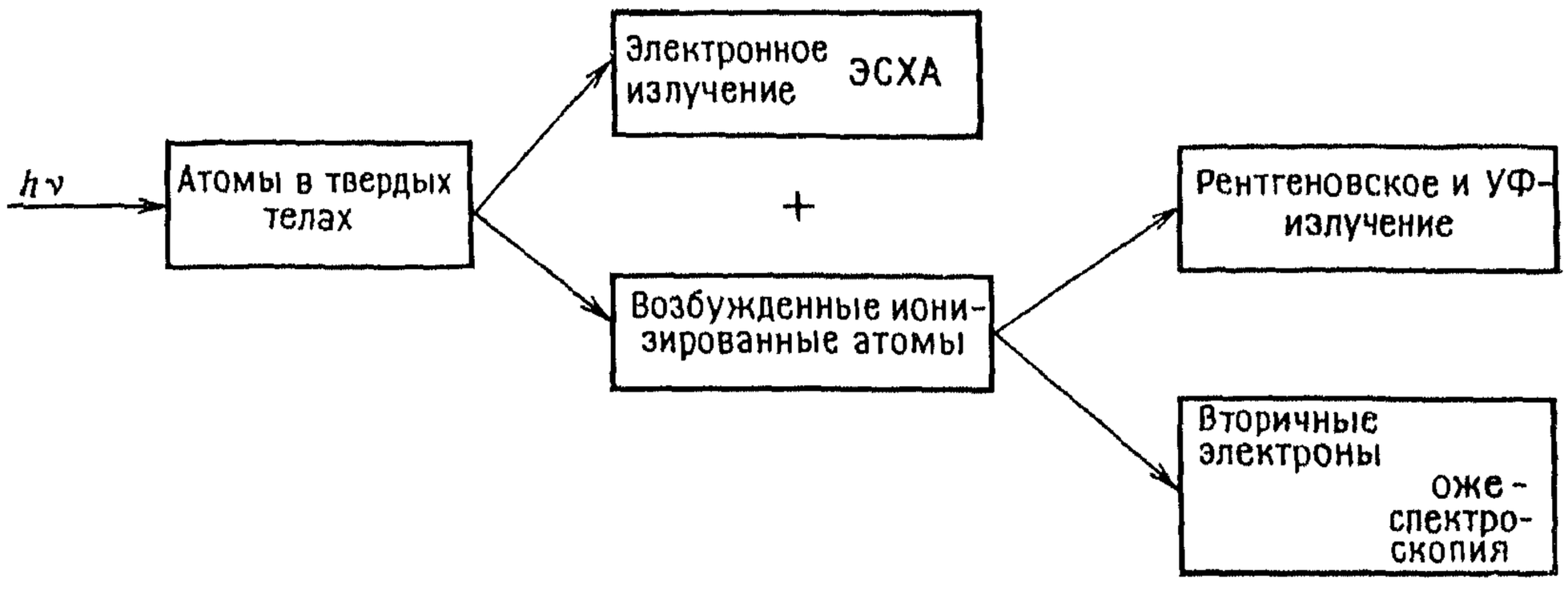



Рис. 3.25. Происхождение ЭСХА и оже-спектров.

Оже-спектры могут быть, как правило, получены одновременно со спектрами ЭСХА. На рис. 3.26 схематически представлены спектры обоих типов. Часто, однако, оже-спектры имеют более сложный вид (что не отражает упрощенная схема на рис. 3.26); это вызывает затруднения при их интерпретации. До сих пор, к сожалению, оже-спектроскопия еще не получила широкого распространения. В ближайшее время, видимо, можно ожидать изменений в сложившейся ситуации.

За последнее десятилетие метод ЭСХА стал одним из наиболее эффективных для изучения структуры энергетических уровней атомов и молекул. В химии и физике твердого тела этот метод особенно часто используется для исследования поверхности материалов, так как электроны, выбитые излучением, имеют низкую кинетическую энергию (обычно $\ll 1$ кэВ) и быстро поглощаются твердым веществом. Следовательно, они не могут покинуть твердое тело, если находятся на глубине, большей

чем 20—50 Å (2—5 нм). Если принять, что поверхностный слой и объем образца имеют сходное строение, то методом ЭСХА можно получать и объемные характеристики материала.

*Применение. а) Химические сдвиги и структура областей ближнего порядка.* Определенный успех был достигнут при применении РФС для изучения структуры областей ближнего порядка. Такое применение РФС основано на том,

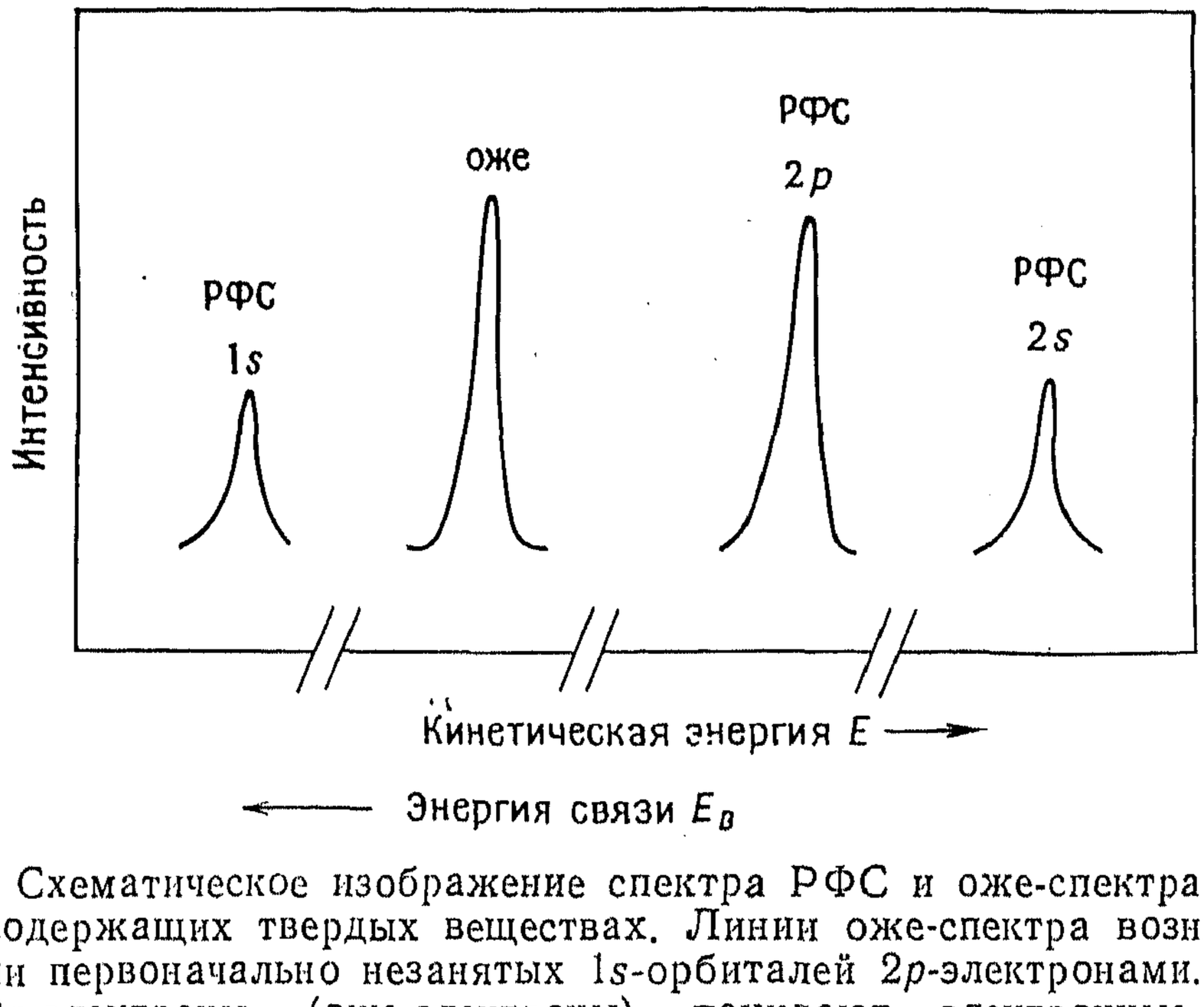



Рис. 3.26. Схематическое изображение спектра РФС и оже-спектра иона $Na^+$ в натрийсодержащих твердых веществах. Линии оже-спектра возникают при заполнении первоначально незанятых 1*s*-орбиталей 2*p*-электронами. При этом другие 2*p*-электроны (оже-электроны) покидают электронные орбитали иона $Na^+$.

что энергия, необходимая для удаления электрона из данного атома, зависит от ближайшего окружения атома, его заряда или степени окисления. Поэтому если по аналогии с методом ЯМР измерить «химический сдвиг» спектральных линий атома относительно некоторого стандарта, то можно получить информацию о ближайшем окружении данного атома. На рис. 3.27 и 3.28 приведены примеры химических сдвигов спектральных линий. В тиосульфате натрия $Na_2S_2O_3$ имеется два сорта атомов серы (рис. 3.27). Одинаковая высота пиков, отвечающих атомам серы разного сорта, означает одинаковое количество этих атомов. Отнесение линии, отвечающей большей величине кинетической энергии, концевому атому серы сделано на том основании, что этот атом имеет бóльший отрицательный заряд, чем центральный атом серы, и, следовательно, легче ионизируется. Другими словами, энергия связи $E_B$ электрона концевого атома S меньше, а разность ($h\nu - E_B$) больше, чем у центрального атома S. В спектре РФС сульфата натрия имеется лишь одна 2*p*-линия при тех же значениях энергии, что и линия, относящаяся к центральному атому серы, в спектре $Na_2S_2O_3$.

В соединении $KCr_3O_8$ атомы хрома имеют разную степень окисления. Удобнее формулу этого соединения записывать в виде $KCr^{III}(Cr^{VI}O_4)_2$. В спектре РФС этого вещества имеется два дублета, отвечающих 3*s*- и 3*p*-электронам хрома. Интенсивности отдельных составляющих каждого дублета относятся как 2 : 1, поэтому каждый пик дублета, по-видимому, можно отнести к атомам хрома в различных степенях окисления ($Cr^{III}$ и $Cr^{VI}$). Такая интерпретация

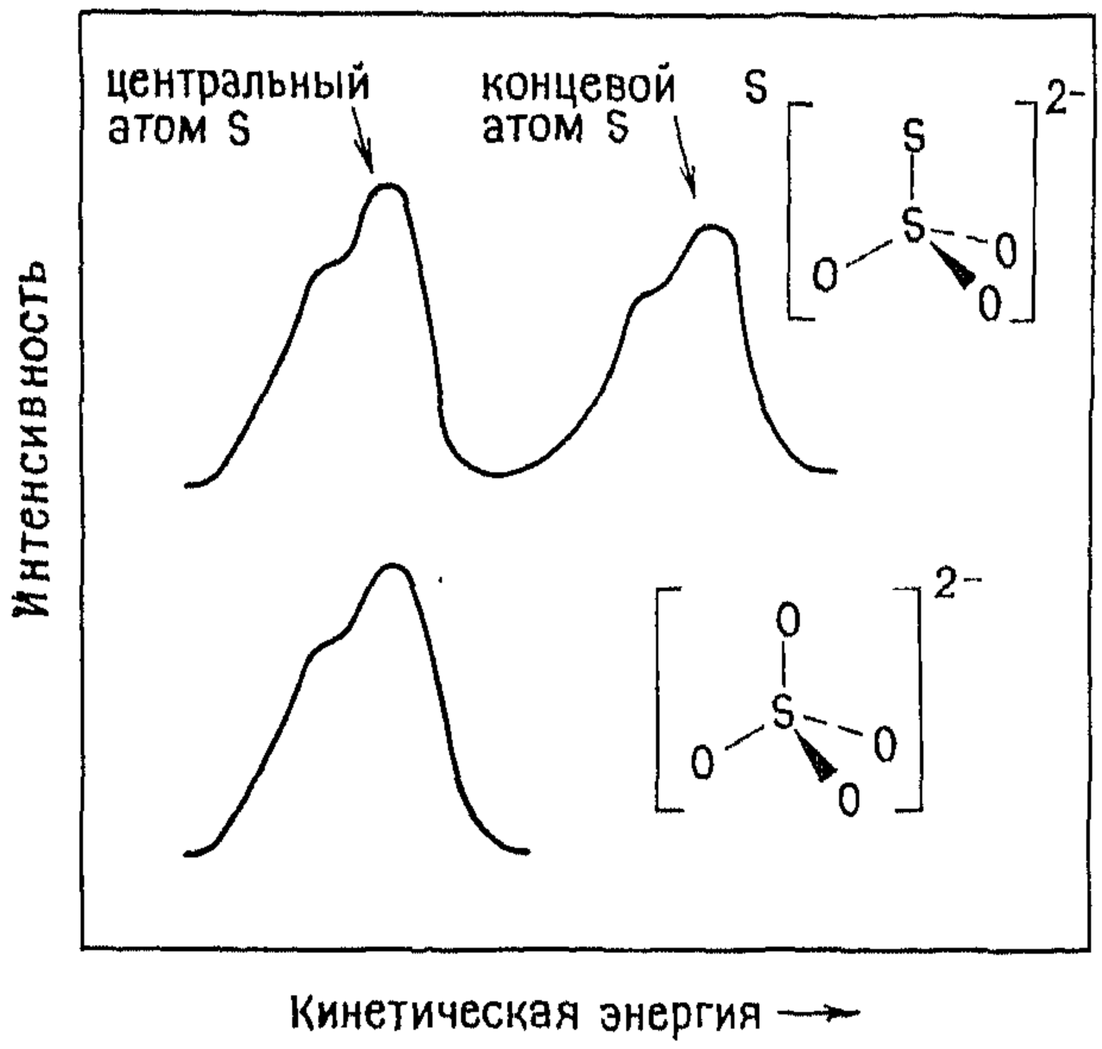



Рис. 3.27. Схема расположения 2*p*-линий в рентгеновских фотоэлектронных спектрах тиосульфата и сульфата натрия. Каждая линия представляет собой дублет, разные составляющие которого отвечают различным спин-орбитальным состояниям 2*p*-электрона $^1/_2$ и $^3/_2$.

спектра соответствует молекулярной формуле соединения, а также тому обстоятельству, что $E_B$ у $Cr^{VI}$ выше, чем у $Cr^{III}$.

Хотя приведенные выше примеры указывают на явную корреляцию между структурой областей ближнего порядка в твердых веществах и спектрами ЭСХА, тем не менее их нельзя рассматривать как типичные. Во многих других случаях химические сдвиги, связанные с разной степенью окисления или различным окружением данного атома, могут быть столь незначительными, что спектральные исследования окажутся нечувствительными к изменению структуры областей ближнего порядка. Перспективы применения метода ЭСХА для исследования ближнего порядка в окрестности фактически любого элемента периодической системы пока еще до конца не реализованы.

*б) Химическая связь и зонная структура.* Метод ЭСХА используется для исследования зонной структуры твердых тел, в частности многих металлов и полупроводников. На рис. 3.29 приведены интересные данные, полученные для ряда натрий-вольфрамовых бронз. Эти бронзы имеют структуру типа $ReO_3$ и различное количество внедренных атомов натрия. Вольфрам (VI) не содержит 5*d*-электронов ($d^0$-конфигурация). При добавлении натрия к $WO_3$ и обра-

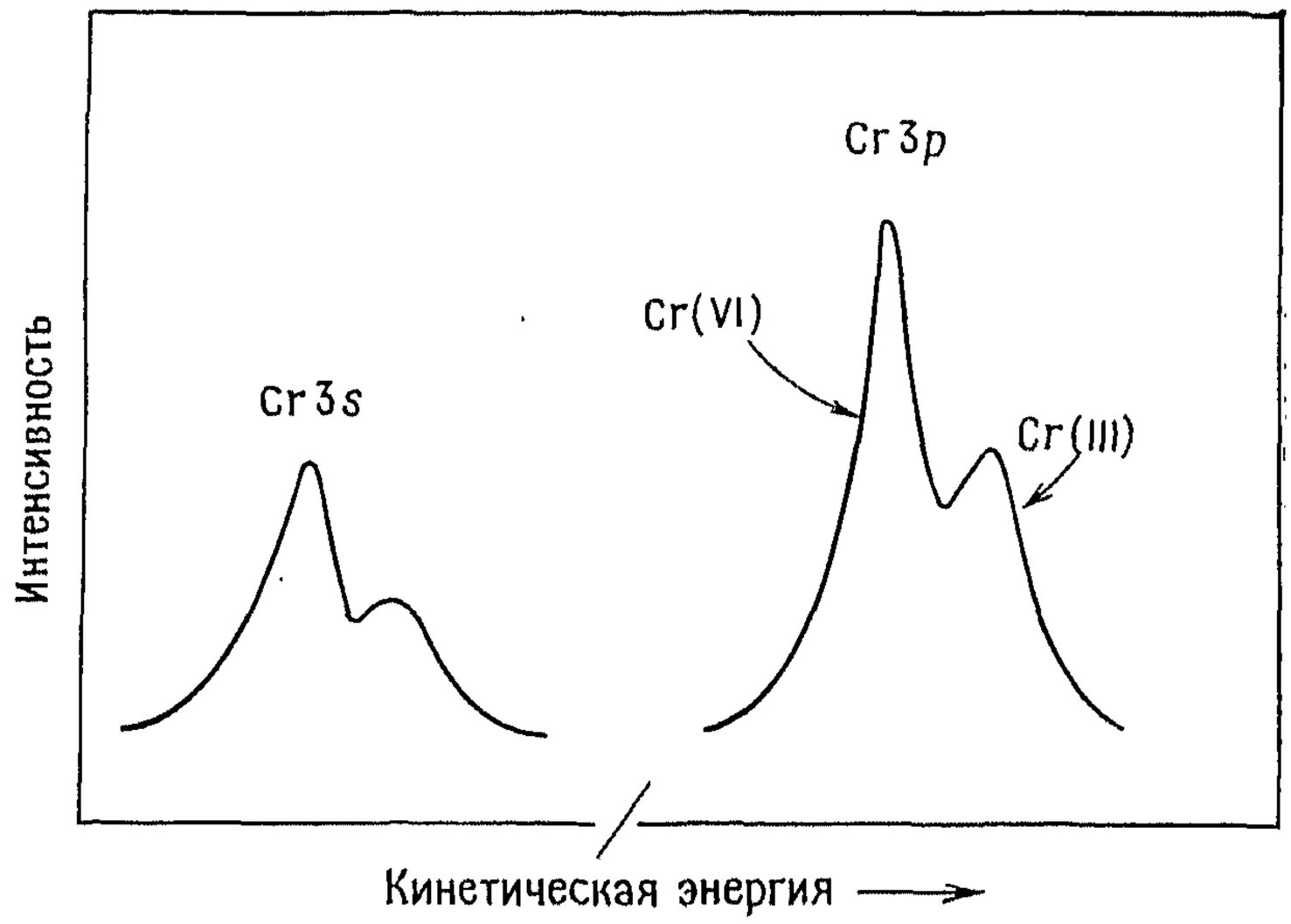



Рис. 3.28. Положение линий, отвечающих 3*s*- и 3*p*-электронам хрома, в спектре РФС $KCr_3O_8$.

зовании $Na_xWO_3$ электроны натрия переходят в 5*d*-зону вольфрама (при этом атомы натрия ионизируются). Это проявляется на спектре РФС в виде линии, отвечающей выбиванию электрона из 5*d*-зоны. Заметим, что интенсивность этой линии возрастает с увеличением содержания натрия в бронзе. Для сравнения на рис. 3.29 приведен спектр РФС $ReO_3$. Рений(VI) имеет один *d*-электрон. Поэтому его спектр аналогичен возможному спектру соединения $Na_{1,0}WO_3$.

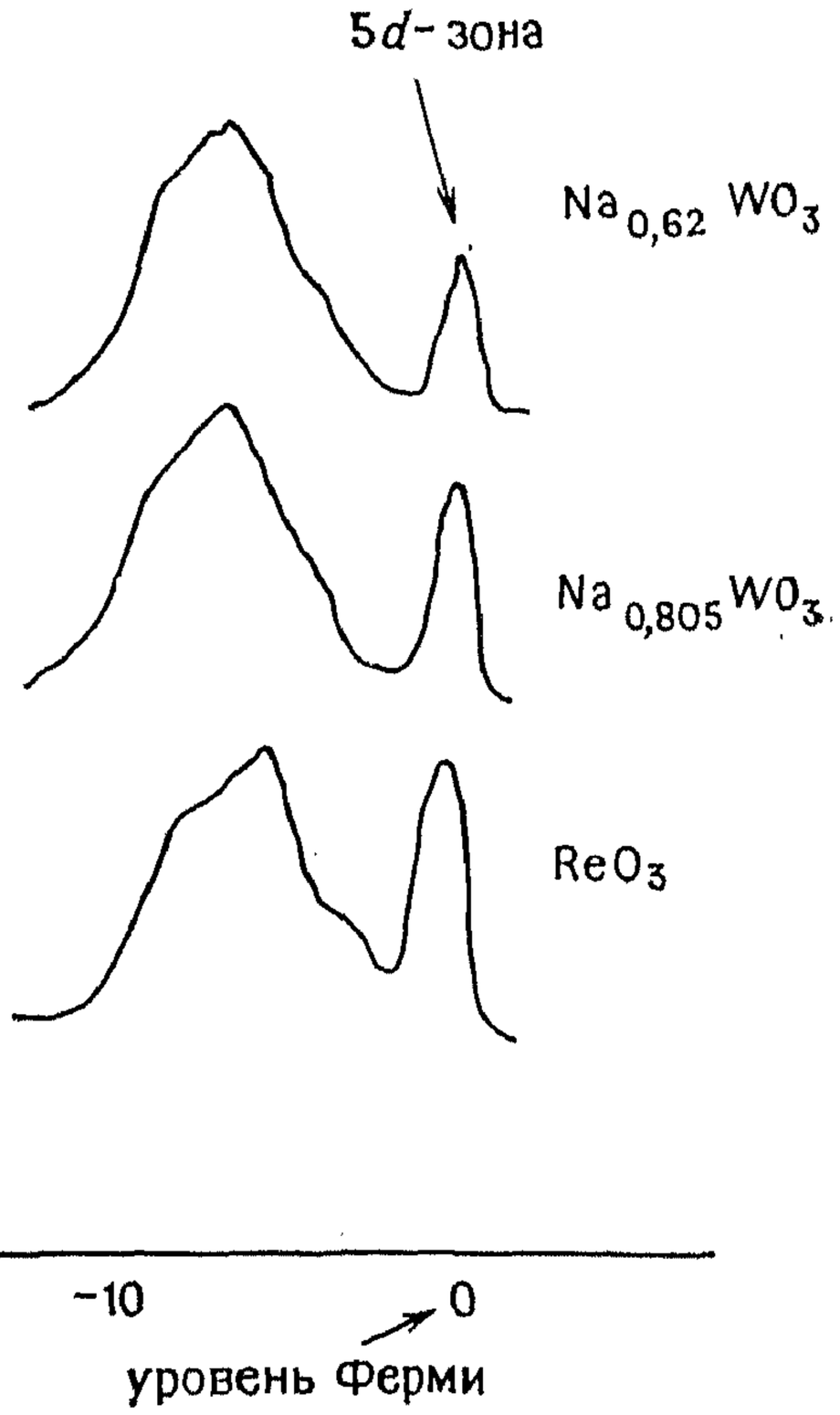



Рис. 3.29. Спектры РФС некоторых натрий-вольфрамовых бронз [7].

*в) Исследование поверхности.* Метод ЭСХА — один из немногих методов в химии твердого тела, пригодных для изучения поверхности материалов. Он может быть использован как в чисто аналитических целях для обнаружения химических элементов, находящихся на поверхности вещества, так и для идентификации слоев адсорбированных молекул, например на поверхности металлов. Такая возможность необычайно важна для изучения каталитических процессов. Анализируя химический сдвиг в спектрах ЭСХА, можно исследовать поверхностные покрытия, например слои $GeO_2$ на поверхности металлического германия. Иногда удается обнаружить поверхностные состояния в электронной зонной структуре металла. Такие состояния появляются, когда электронные орбитали не делокализованы в объеме металла, а локализованы вблизи или на поверхности образца. Чтобы обнаружить это явление, необходимо иметь очень гладкую поверхность материала.

*г) Спектроскопия характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ).* Метод СХПЭЭ тесно связан с электронной микроскопией (разд. 3.2.2.2). Он может быть использован для элементного анализа, в том числе для обнаружения и таких легких элементов, как углерод и азот. Кроме того, этим методом можно изучать структуру энергетических уровней в поверхностных слоях твердых тел. В методе СХПЭЭ используют монохроматический пучок первичных электронов, который выбивает электроны с внутренних орбиталей атомов образца (рис. 3.5). Такая ионизация атомов с необходимостью предшествует испусканию рентгеновских лучей исследуемым веществом. Первичный поток электронов, облучающий образец и вызывающий ионизацию, при этом теряет часть своей энергии. Спектр СХПЭЭ представляет собой график зависимости интенсивности пучка первичных электронов от потерь энергии. Интенсивная линия наблюдается при нулевых потерях энергии. Она отвечает либо неупруго рассеянным электронам, либо электронам, не взаимодействующим с образцом. Остальные линии в спектре СХПЭЭ отвечают электронам, выбивающим вторичные электроны с внутренних оболочек атомов; это обычно широкие и малоинтенсивные линии. Сложность спектра возрастает с увеличением атомного номера элемента. Метод СХПЭЭ имеет особое значение для изучения веществ, в состав которых входят атомы легких элементов. Поэтому он служит важным

дополнением метода РФА, который применим для исследования веществ, состоящих из более тяжелых элементов. Метод СХПЭЭ получил свое дальнейшее развитие при разработке метода протяженной тонкой структуры спектра энергетических потерь (ПТССЭП). Последний позволяет изучать тонкую структуру спектра СХПЭЭ и является аналогом рентгеновского метода ПТСРС.

*3.2.3.7. Ядерная γ-резонансная (мёссбауэровская) спектроскопия.* Этот метод во многом аналогичен ЯМР-спектроскопии. В основе метода лежит изучение переходов, характеризующихся изменением спинов атомных ядер. Используемое первичное излучение представляет собой пучок γ-лучей строго определенной длины волны. Энергия этих γ-квантов может быть изменена благодаря эффекту Допплера. В ходе опыта регистрируют поглощение образцом γ-излучения в зависимости от энергии последнего. Получаемый таким образом спектр обычно состоит из ряда плохо разрешенных линий. Соответствующий анализ спектра позволяет получить информацию о структуре областей ближнего порядка — степени окисления атомов, их координационных числах, характере химической связи.

Используемое в мёссбауэровской спектроскопии γ-излучение получают при распаде радиоактивных изотопов (например, $^{57}Fe^*_{26}$ или $^{119}Sn^*_{50}$). Область γ-излучения в спектре электромагнитных волн (рис. 3.7) расположена за высокоэнергетической границей (справа) области рентгеновских волн. Испускание γ-лучей связано не с изменением атомной массы и атомного номера, а с изменением заселенности энергетических уровней в ядрах атомов. При некоторых условиях, когда испускание γ-лучей идет без отдачи, вся энергия, отвечающая переходу ядра из возбужденного в основное состояние, выделяется в виде монохроматического пучка γ-квантов. Это излучение может поглощаться образцом, который содержит те же атомы, что и излучатель γ-квантов. Однако положение ядерных энергетических уровней атомов, поглощающих γ-излучение, несколько меняется в зависимости от степени окисления элемента, его координационного числа и т. п. Поэтому для резонансного поглощения γ-излучения необходимо каким-либо образом изменить или энергию первичного пучка γ-квантов, или положение энергетических уровней в ядрах атомов исследуемого вещества. На практике идут по первому пути: используя эффект Допплера, изменяют энергию первичного γ-излучения. Осуществляют это следующим образом: исследуемый образец закрепляется неподвижно, а источник γ-излучения движется с постоянной скоростью по направлению к образцу или от него. В результате этого движения энергия γ-излучения либо увеличивается, либо уменьшается. Таким образом можно варьировать энергию γ-квантов, испускаемых излучателем, и получить спектр поглощения γ-излучения образцом. Число изотопов, используемых

в мёссбауэровской спектроскопии, очень ограничено; это изотопы, испускающие γ-лучи. Наиболее широко в этих целях применяют изотопы $^{57}Fe$ и $^{119}Sn$. Поэтому чаще всего методом мёссбауэровской спектроскопии исследуются соединения, содержащие железо или олово. Также пригодны для таких исследований $^{129}I$, $^{99}Ru$, $^{121}Sb$. Схема, приведенная на рис. 3.30, иллюстрирует практическую реализацию данной методики.

Методом мёссбауэровской спектроскопии можно получать различную информацию. В простейшем случае, когда излуча-

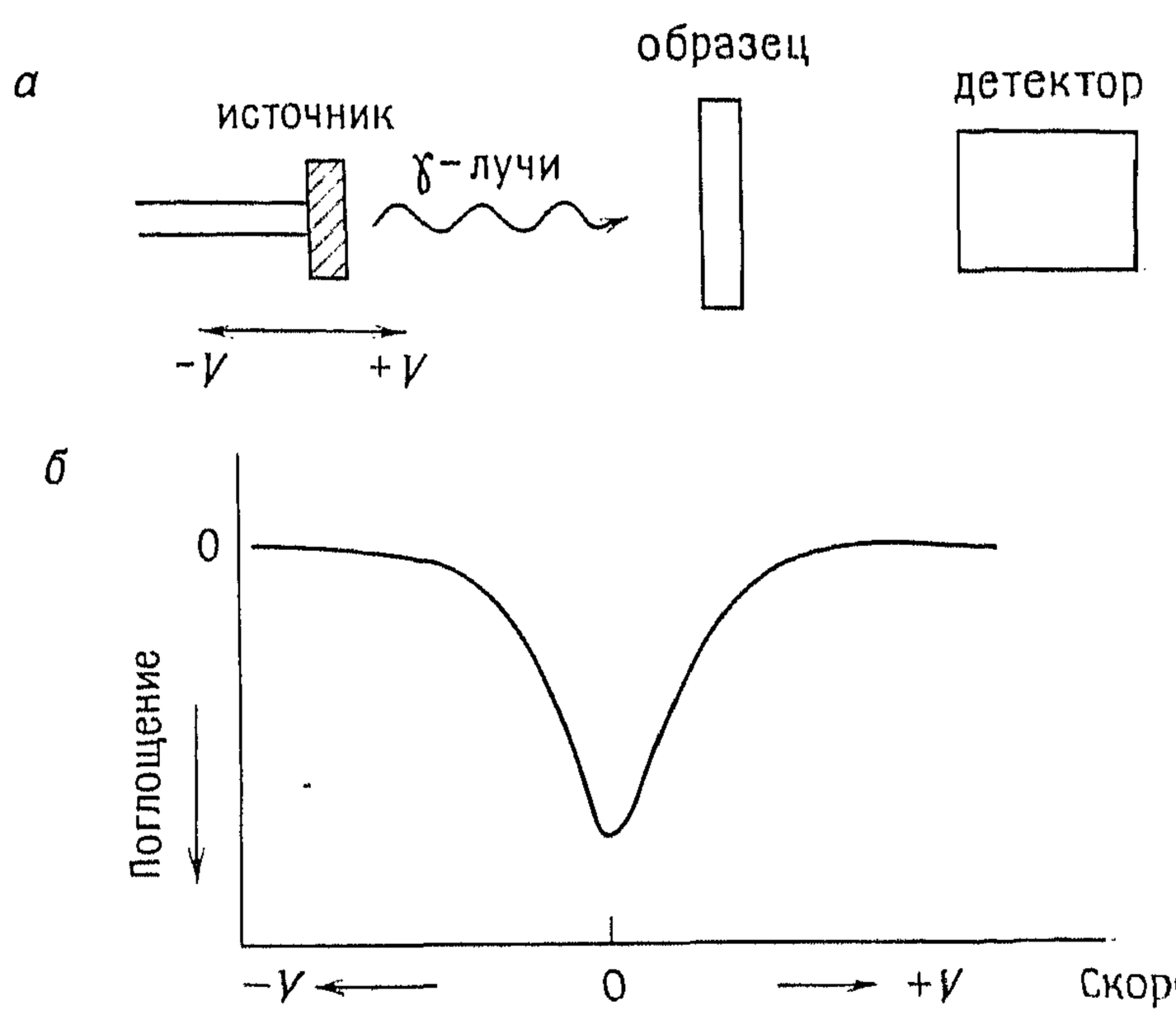



Рис. 3.30. Схема мёссбауэровского эксперимента (*а*) и типичная форма линии получаемого спектра для случая, когда излучатель и поглотитель γ-излучения одинаковы (*б*). Энергия γ-квантов изменяется, когда последние испускаются движущимся источником (эффект Допплера).

тель и поглотитель γ-лучей одинаковы, резонансное поглощение происходит при неподвижном источнике (рис. 3.30, *б*). Когда излучатель и образец различны, линия поглощения сдвигается. Этот химический сдвиг δ — результат изменения положения энергетических уровней ядер рассматриваемых атомов. Такое изменение связано с электростатическим взаимодействием ядра с электронами, вероятность нахождения которых на ядре конечна. Конечную вероятность существования на ядре имеют только *s*-электроны, а *p*-, *d*- и другие электроны могут оказывать лишь косвенное влияние на плотность *s*-состояния на ядре. Химический сдвиг главным образом определяет степень окисления атома, его координационное число и тип химической связи. Из приведенных на рис. 3.31 данных по химическим сдвигам в различных железосодержащих соединениях можно сделать

вывод о влиянии на этот параметр как заряда иона, так и координационного числа железа в этих фазах. Таким образом, химические сдвиги можно использовать в диагностических целях, например для определения состояния железа в неорганических веществах, минералах и др.

В ядрах, имеющих ядерные спины $I > 1/2$, нарушается сферическая симметрия распределения положительного заряда. Такие ядра характеризуются некоторым квадрупольным моментом $Q$. Наличие квадрупольного момента приводит к расщеплению ядерных энергетических уровней и, следовательно, к расщеплению линий мёссбауэровского спектра. Таким образом, линии как $^{57}Fe$, так и $^{119}Sn$ расщепляются на дублеты. Это явление

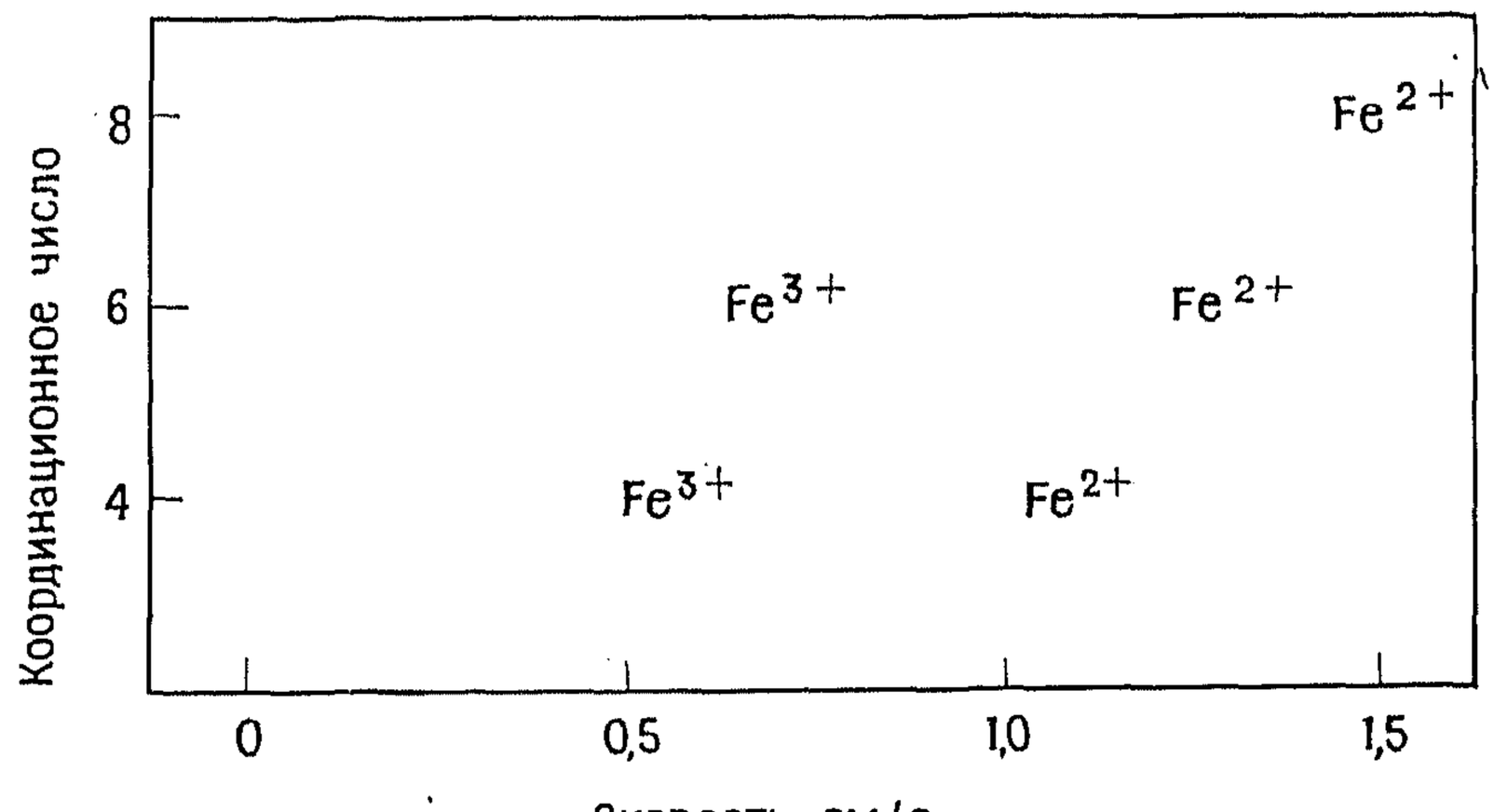



Рис. 3.31. Химические сдвиги в железосодержащих соединениях [2].

называют квадрупольным расщеплением $\Delta$, которое по своей природе аналогично химическому сдвигу $\delta$. Квадрупольное расщепление чувствительно к изменению ближайшего окружения данного атома и его степени окисления.

Вторым типом расщепления спектральных линий, имеющим важное значение для изучения магнитного взаимодействия, является сверхтонкое магнитное расщепление Зеемана. Такое расщепление происходит при помещении ядра со спином $I$ в магнитное поле. Каждый ядерный энергетический уровень при этом расщепляется на $2I+1$ подуровней. Магнитное поле может быть внешним или внутренним, создаваемым собственными электронными оболочками атомов ферромагнитных, антиферромагнитных и парамагнитных веществ.

*Применение.* Главная область применения мёссбауэровской спектроскопии в неорганической химии твердого тела — определение структуры ближнего порядка отдельных атомов. Кроме уже упоминавшегося выше изучения степени окисления атомов и их координационных чисел мёссбауэровские спектры дают

возможность исследовать электронную конфигурацию, например, атомов железа в различных его соединениях. При этом удается установить состояние (низкоспиновое или высокоспиновое) атомов железа, а также выявить даже самые незначительные искажения полиэдров (обычно октаэдров или тетраэдров), в которых находится атом железа. Такие сведения весьма полезны для минералогов, поскольку в земной коре имеется множество разнообразных минералов, содержащих железо. Мёссбауэровская спектроскопия также ценный метод, дополняющий рентгеновские кристаллографические методы исследования структуры вещества, поскольку с помощью последних нельзя, например, различать ионы $Fe^{2+}$ и $Fe^{3+}$. В ряде случаев этот метод позволяет проверить чистоту и качество кристаллических веществ. Так, в присутствии примесей в мёссбауэровских спектрах могут появляться дополнительные линии, а в случае плохо закристаллизованных образцов наблюдаться уширение линий.

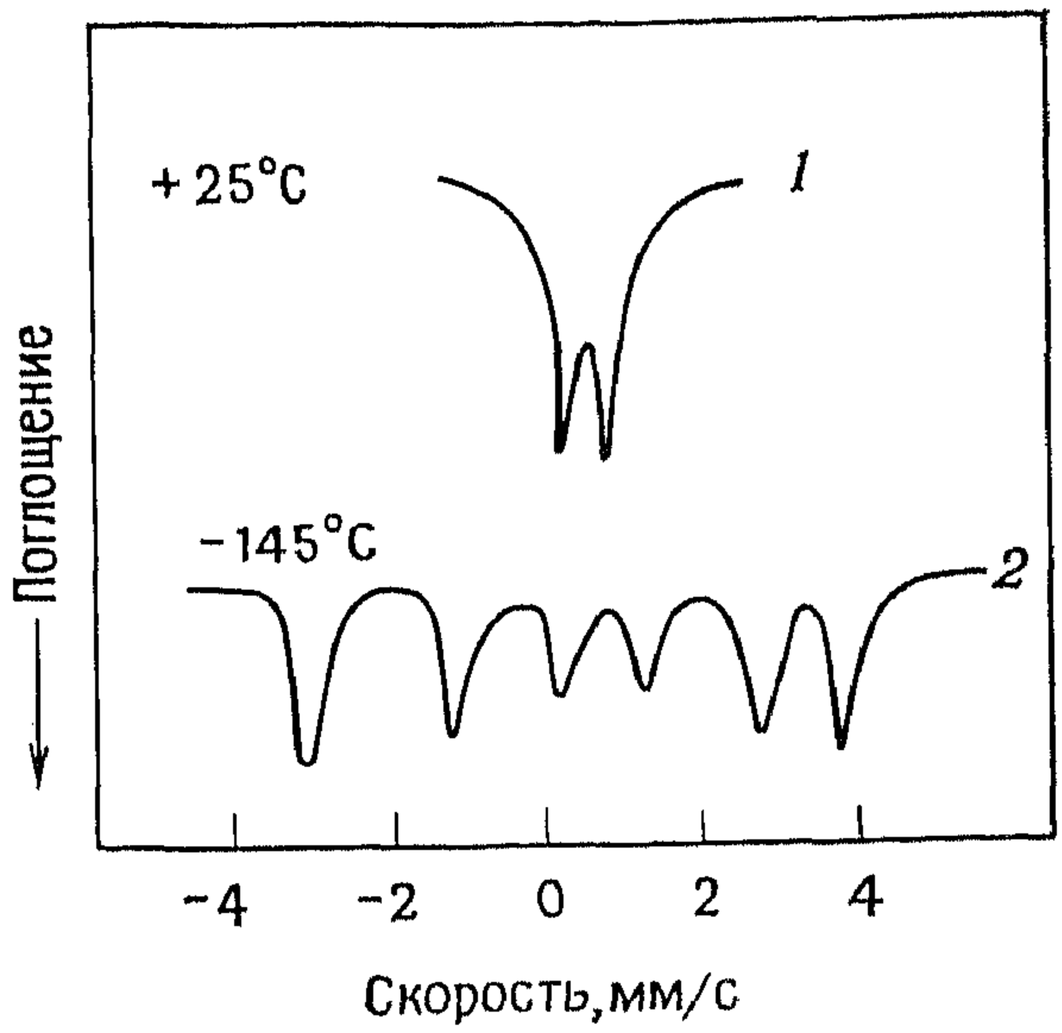



Рис. 3.32. Мёссбауэровский спектр $KFeS_2$ выше температуры Нееля (*1*) и ниже температуры Нееля (*2*) [12].

Исследование сверхтонкого расщепления спектральных линий, в особенности его температурной зависимости, позволяет получить информацию о магнитном упорядочении. Например, ниже 245 К $KFeS_2$ является антиферромагнетиком. Это отражается во внешнем виде мёссбауэровского спектра, в котором спектральная линия расщепляется на шесть составляющих. Выше 245 К происходит лишь квадрупольное расщепление, поэтому в спектрах присутствует дублет (рис. 3.32).

## Упражнения

3.1. При каких условиях можно использовать оптическую микроскопию и рентгенофазовый анализ порошков для определения чистоты твердых веществ?

3.2. Перечислите и сравните возможности методов, которые можно использовать для идентификации и изучения двух кристаллических веществ: а) иодоформа $CHI_3$; б) $CdI_2$.

3.3. Чем отличается изображение в поляризационном микроскопе следующих веществ, находящихся в раздробленном состоянии: а) кварцевого стекла; б) кристаллического кварца; в) NaCl; г) металлической меди?

3.4. Вычислите длину волны электронов, ускоренных в электронном микроскопе электрическим полем напряжением 50 кВ.

3.5. Объясните следующие аббревиатуры: ПТСРС, СХПЭЭ, РФС, ЭСХА, ЯМР, СЭМ, ПЭМ, РФА.

3.6. Какие методы вы использовали бы для изучения: а) степени окисления и координационного числа железа в темно-коричневом бутылочном стекле; б) координационного числа $Cr^{3+}$ в кристалле рубина; в) природы поверхностного слоя на металлическом алюминии; г) природы кристаллических микровключений в керамическом карбиде кремния; д) соотношения между кремнием и кальцием в гидратированном цементе; е) положения атомов водорода в порошкообразном гидриде палладия; ж) существования или отсутствия магнитного упорядочения в MnO?

3.7. Оцените значения энергии (в эВ, кДж/моль, $см^{-1}$, Гц), отвечающие следующим процессам: а) изменению ориентации спина электрона; б) *d*—*d*-переходу в NiO; в) *K*-поглощению в металлической меди; г) колебанию решетки KCl.

3.8. Какими микроскопическими методиками вы бы воспользовались для изучения: а) текстуры металлического образца; б) однородности раздробленного образца стекла; в) таких дефектов, как дислокации, дефекты упаковки, двойникование; г) возможного загрязнения соли кристаллической содой?

3.9. Объясните, почему в общем случае намного легче охарактеризовать органические вещества, чем немолекулярные неорганические материалы.

3.10. Предположим, вам необходимо синтезировать новый цеолит описанными в гл. 2 методами. Вы получили твердое вещество белого цвета. Как удостовериться, что это вещество — новый цеолит? Как можно исследовать его структуру, состав, чистоту?

## *Литература*


1. *Bacon G. E.*, Neutron Diffraction, Oxford, 1962.
2. *Bancroft G. M.*, Mössbauer Spectroscopy, McGraw-Hill, 1973.
3. *Bianconi A., Incoccia L., Stipcich S.* (eds.), in: EXAFS and Near Edge Structure, Springer-Verlag, 1983.
4. *Birks L. S.*, X-ray Spectrochemical Analysis, 2nd ed., Interscience, 1969.
5. *Briggs D.*, Handbook of X-ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, Heyden, 1977.
6. *Brinkman D. et al.*, Solid State Ionics, **5**, 434 (1981).
7. *Campagna M. et al.*, Rev. Lett. Phys., **34**, 738 (1975).
8. *Chan S. I., Hu V. W., Gamble R. C.*, J. Mol. Str., **45**, 239 (1978).
9. *Eyring L. R.*, The application of high-resolution electron microscopy to problems in solid state chemistry, J. Chem. Ed., **57**, 565 (1980).
10. *Farwell S. O., Gage D. R.*, Anal. Chem., **53**, 1529A (1981).
11. *Greenblatt M.*, J. Chem. Ed., **57**, 546 (1980).
12. *Greenwood N. N.*, The Mössbauer spectra of chemical compounds, Chem. Brit., **3**, 56 (1967).
13. *German S. J.*, EXAFS studies in materials science, J. Mat. Sci., **17**, 1541 (1982).
14. *Hartshorne N. H., Stuart A.*, Practical Optical Crystallography, Arnold, 1971.
15. *Hawkes P. W.*, Electron Optics and Microscory, Taylor and Francis, London, 1972.
16. *Honig J. M., Rao C. N. R.*, Preparation and Characterisation of Materials, Academic Press, 1981.
17. *Jenkins R.*, An Introduction to X-ray Spectrometry, Heyden, 1974.
18. *Lippmaa E. et al.*, J. Amer. Chem. Soc., **102**, 4889 (1980).
19. *Meinke W. W.*, Characterisation of solids — chemical composition, in: Treatise on Solid State Chemistry, Hannay N. B. (ed.), Vol. 1, Plenum Press, 1973.
20. *Newnham R. E., Roy R.*, Structural characterisation of solids, in: Treatise on Solid State Chemistry, Hannay N. B. (ed.), Vol. 2, p. 437, Plenum Press, 1975.
21. *Rabenau A.*, Solid State Ionics, **6**, 277 (1982).
22. *Roberts M. W.*, Photoelectron spectroscopy and surface chemistry, Chem. Brit., **1981**, 510.
23. *Scott B. A., Burns G.*, J. Amer. Ceram. Soc., **55**(5), 225 (1972).
24. *Siegbahn et al.*, ESCA: Atomic, Molecular and Solid State Structure Studies by Means of Electron Spectroscopy, Almquist and Wickells, Uppsala, 1967.
25. *Stren E. A.*, Sci. Amer., **234** (4), 96 (1976).
26. *White E. W., Gibbs G. V.*, Amer. Miner., **54**, 931 (1969).

27. *Zussman J. (ed.)*, Physical Methods in Determinative Mineralogy, Academic Press, 1977.

*Дополнительная литература. Батырев В. А.* Рентгеноспектральный электроннозондовый микроанализ. — М.: Металлургия, 1982; *Биркс Л. С.* Рентгеновский микроанализ с помощью электронного зонда. — М.: Металлургия, 1966; *Вертхайм Г.* Эффект Мёссбауэра. Принципы и применения. — М.: Мир, 1966; *Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А.* Рентгенографический и электронооптический анализ. Практическое руководство по рентгенографии, электронографии, электронной микроскопии металлов, полупроводников, диэлектриков. — М.: Металлургия, 1970; *Григорьев А. И.* Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. — М.: Изд-во МГУ, 1977; *Гюнтер Х.* Введение в курс спектроскопии ЯМР. — М.: Мир, 1966; *Драго Р. С.* Физические методы в химии. Т. 1, 2. — М.: Мир, 1981; *Ермаков В. И.* Методы физико-химических исследований: Учебное пособие. ЭПР, оптическая спектроскопия. Ч. V., VI. — М.: Изд-во МХТИ, 1980; *Зайцев Б. Е.* Спектроскопические методы в неорганической химии. — М.: Изд-во Университета Дружбы народов, 1979; Микроскопия и растровая электронная микроскопия/Под ред. Мориса Ф. — М.: Металлургия, 1985; *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. — М.: Мир, 1966; *Нефедов В. И.* Рентгеноэлектронная спектроскопия. — М.: Знание, 1983; *Нефедов В. И.* Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений: Справочник. — М.: Химия, 1984; *Пуле А., Матье Ж.-П.* Колебательные спектры и симметрия кристаллов. — М.:Мир, 1973; *Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эглин П. и др.* Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. — М.: Мир, 1984 (В 2-х книгах); *Стойбер Р., Морзе С.* Определение кристаллов под микроскопом. — М.: Мир, 1974; *Томас Г., Гориндж М.* Просвечивающая электронная микроскопия материалов. — М.: Наука, 1983; *Уманский Я. С., Скаков Ю. А., Расторгуев Л. Н.* Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. Учебник для вузов. — М.: Металлургия, 1982; Электронная и ионная спектроскопия твердых тел./Под ред. Фирмэнса. Л. — М.: 1981.

# Глава 4

# ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Под термином «термический анализ» (ТА) обычно понимают измерение физических или химических свойств материалов в зависимости от температуры. На практике проводят измерения не любых свойств, а таких, как энтальпия, теплоемкость, масса, коэффициент термического расширения. Простейшим примером термического анализа является определение коэффициента термического расширения металлических заготовок. Другим примером термического анализа может служить измерение изменения массы образцов кислородных солей или гидроксидов в процессе их разложения при нагревании. Современное оборудование позволяет проводить исследования широкого круга материалов. Различные варианты термического анализа используются при решении многих задач химии твердого тела: исследование твердофазных реакций, термического разложения и фазовых превращений веществ, построение фазовых диаграмм. Многие твердые вещества меняют свои свойства с изменением температуры, что открывает возможность их изучения методами термического анализа.

Основными разновидностями термического анализа являются термогравиметрический (ТГА) и дифференциальный термический анализ (ДТА). В рамках первого осуществляется автоматическая регистрация изменения массы образца в зависимости от температуры или времени. В методе ДТА измеряют разность температур $\Delta T$ исследуемого материала и некоторого образца сравнения (эталона) в режиме нагревания или охлаждения. Поэтому метод ДТА позволяет определить изменение теплосодержания исследуемого материала. Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) близок по сути к методу ДТА. Используемое в методе ДСК оборудование позволяет количественно определять изменение энтальпии образца как функцию температуры или времени. Четвертым вариан-

том термического анализа является дилатометрия, в рамках которой фиксируют изменение линейных размеров образца при изменении температуры. Дилатометрия длительное время использовалась для измерения коэффициентов термического решения металлов. Недавно возник новый метод термического анализа — термомеханический анализ (ТМА), который привлекают при изучении свойств различных материалов и решении других задач, например при контроле качества полимеров.

Современное автоматическое оборудование позволяет проводить комплексное исследование объекта, системы или процесса методами ТГА, ДТА и ДСК в одной и той же экспериментальной установке. Некоторые модели аппаратуры дают возможность одновременно осуществлять ТГА и ДТА. Для термического анализа требуется довольно сложное и дорогое оборудование, так как задача таких экспериментов с высокой точностью и чувствительностью измерить термические свойства материалов. В то же время принципы, лежащие в основе каждого из названных выше методов ТА, весьма просты.

В настоящей главе обсуждаются принципиальные основы методов ТГА, ДТА и ДСК, а также области их применения (без детального описания используемого оборудования).

## 4.1. Термогравиметрический анализ (ТГА)

Термогравиметрия — метод измерения изменений массы вещества в зависимости от температуры или времени. На практике результаты таких экспериментов регистрируют непрерывно на диаграммной бумаге. На рис. 4.1 приведена типичная кривая потери массы образца в процессе одностадийного разложения вещества.

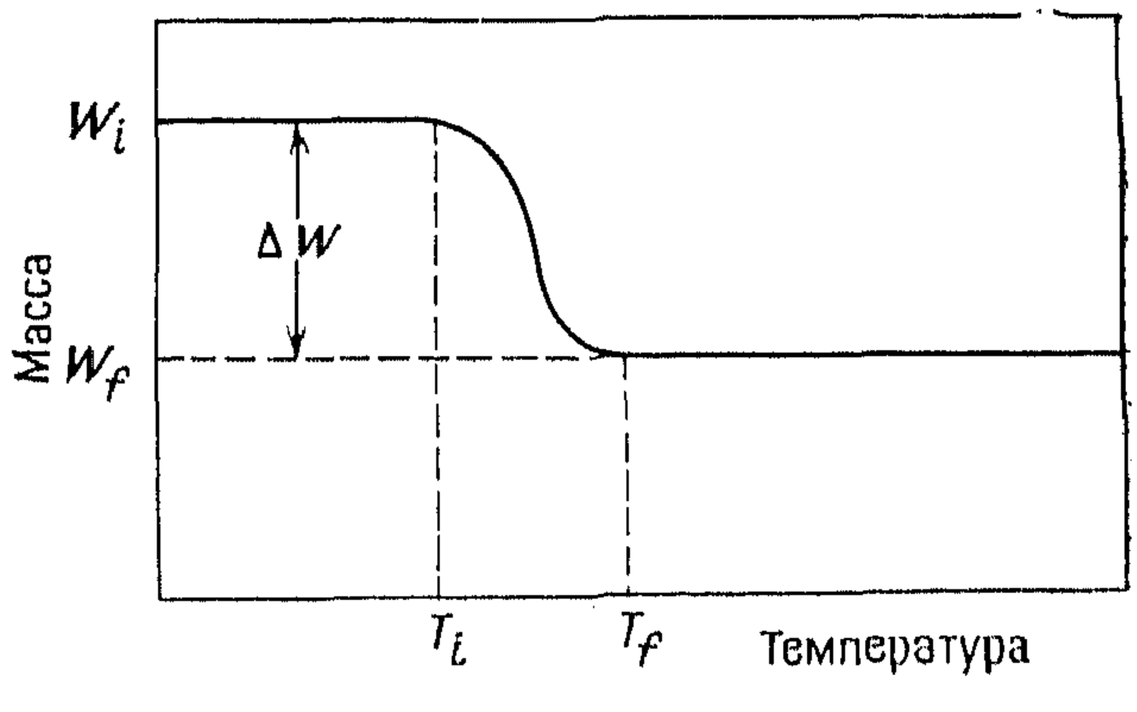



Рис. 4.1. Схема кривой потери массы в процессе одностадийного разложения вещества.

В ходе опыта образец массой $W_i$ (обычно в несколько миллиграммов) нагревается с постоянной скоростью (1—20 град/мин). До температуры $T_i$, при которой начинается разложение, масса образца остается постоянной. В условиях реального эксперимента процесс разложения протекает в интервале температур $T_i$—$T_f$. Выше $T_f$ кривая потери массы выходит на второе плато, на котором масса образца $W_f$ снова становится постоянной. Величины $W_i$, $W_f$ и $\Delta W$ — это основные экспериментально определяемые

характеристики, которые используются в дальнейшем для количественных расчетов изменения состава системы и др. В отличие от этих «массовых» характеристик значения температур $T_i$ и $T_f$ зависят от ряда факторов, например скорости нагревания, природы твердых веществ (размеров частиц и т. д.), характера окружающей атмосферы и др. Влияние окружающей атмосферы может быть весьма существенным. На рис. 4.2, например, приведены кривые потери массы при разложении $CaCO_3$. В вакууме этот процесс полностью заканчивается при ~500 °С. В атмосфере $CO_2$ (давление 1 атм) разложение не начинается до температуры 900 °С. Таким образом, $T_i$ и $T_f$ отражают особенности проведения экспериментов и не всегда характеризуют равновесную температуру разложения.

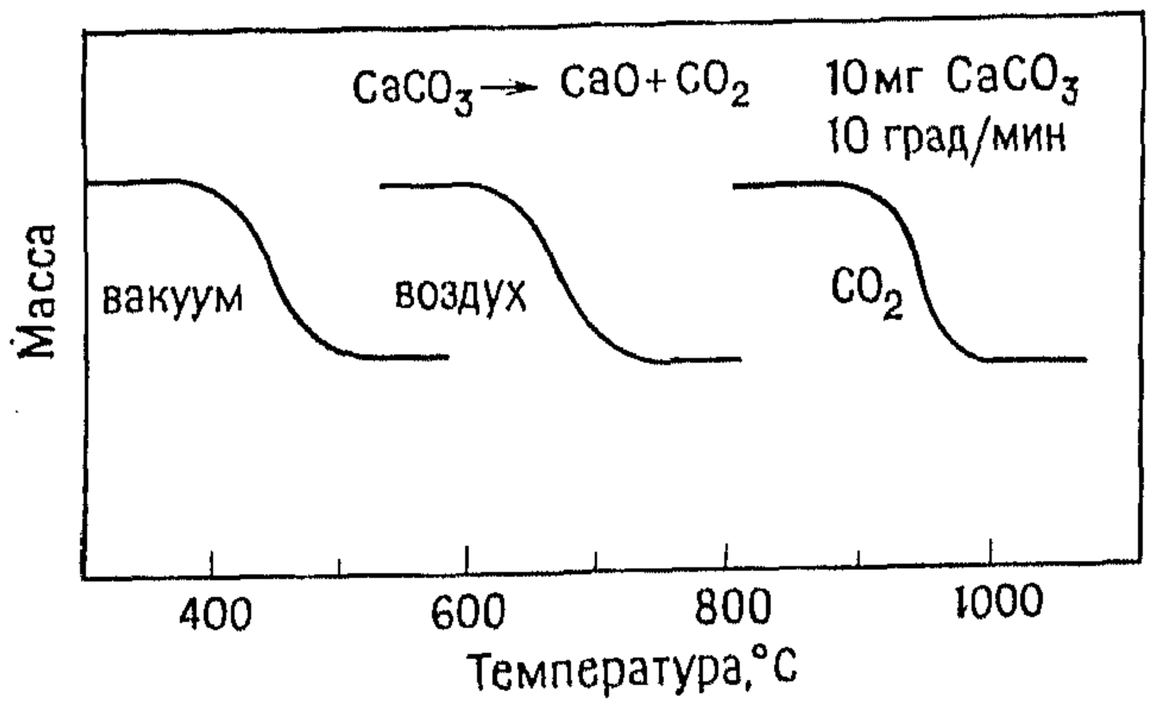



Рис. 4.2. Разложение $CaCO_3$ в различной атмосфере.

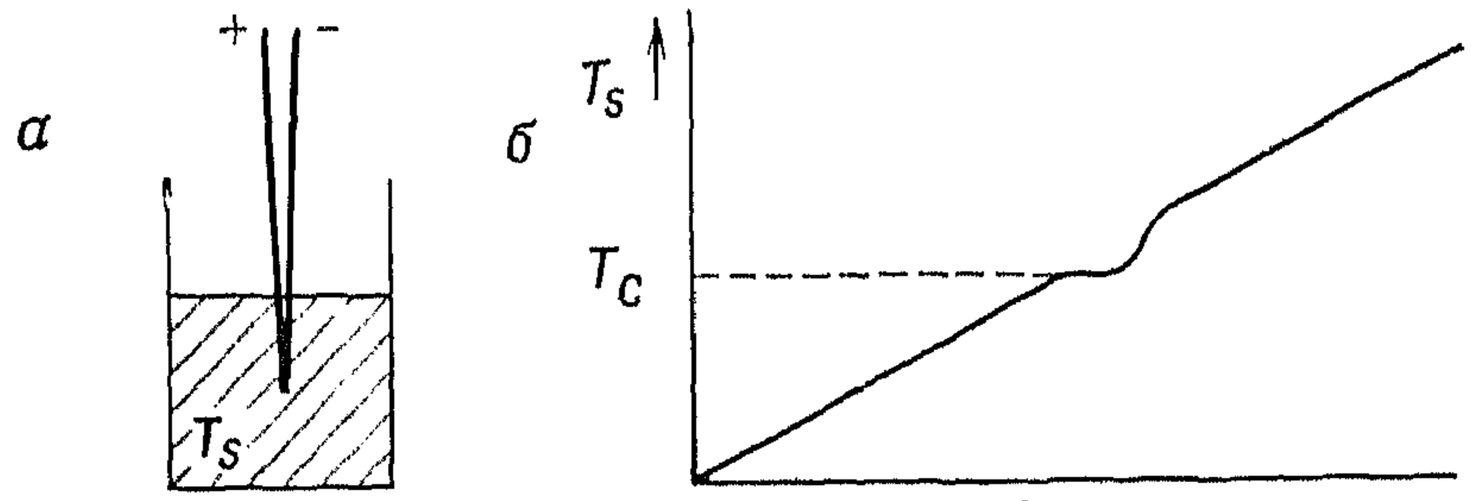
Области применения ТГА описаны позже, при обсуждении областей применения ДТА; это тем более оправданно, что часто наиболее интересные результаты получают именно при комплексных исследованиях методами ДТА и ТГА.

## 4.2. Дифференциальный термический анализ (ДТА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

Принципиально дифференциальный термический анализ (ДТА) основан на сравнении температуры образца с температурой вещества сравнения (эталона) в процессе запрограммированного изменения температуры. Температуры исследуемого образца и эталона должны быть одинаковыми до начала фазовых превращений, таких, как плавление, разложение или изменение кристаллической структуры, происходящих в образце. В течение этих превращений температура образца либо отстает (эндотермический процесс), либо опережает (экзотермический процесс) температуру эталона.

На рис. 4.3 схематически показаны два способа регистрации результатов термического анализа. Если образец нагревается с постоянной скоростью (рис. 4.3, *а*) и его температура $T_s$ измеряется непрерывно с помощью термопары, то зависимость температуры от времени (рис. 4.3, *б*) линейна до начала эндотермического эффекта, например до точки плавления $T_c$. Далее

вплоть до завершения плавления температура образца остается постоянной. Затем она начинает резко расти, пока не достигнет температуры, задаваемой программатором. Таким образом, термический эффект проявляется в виде горизонтального участка (отклонения от основной наклонной линии). Однако на гра-



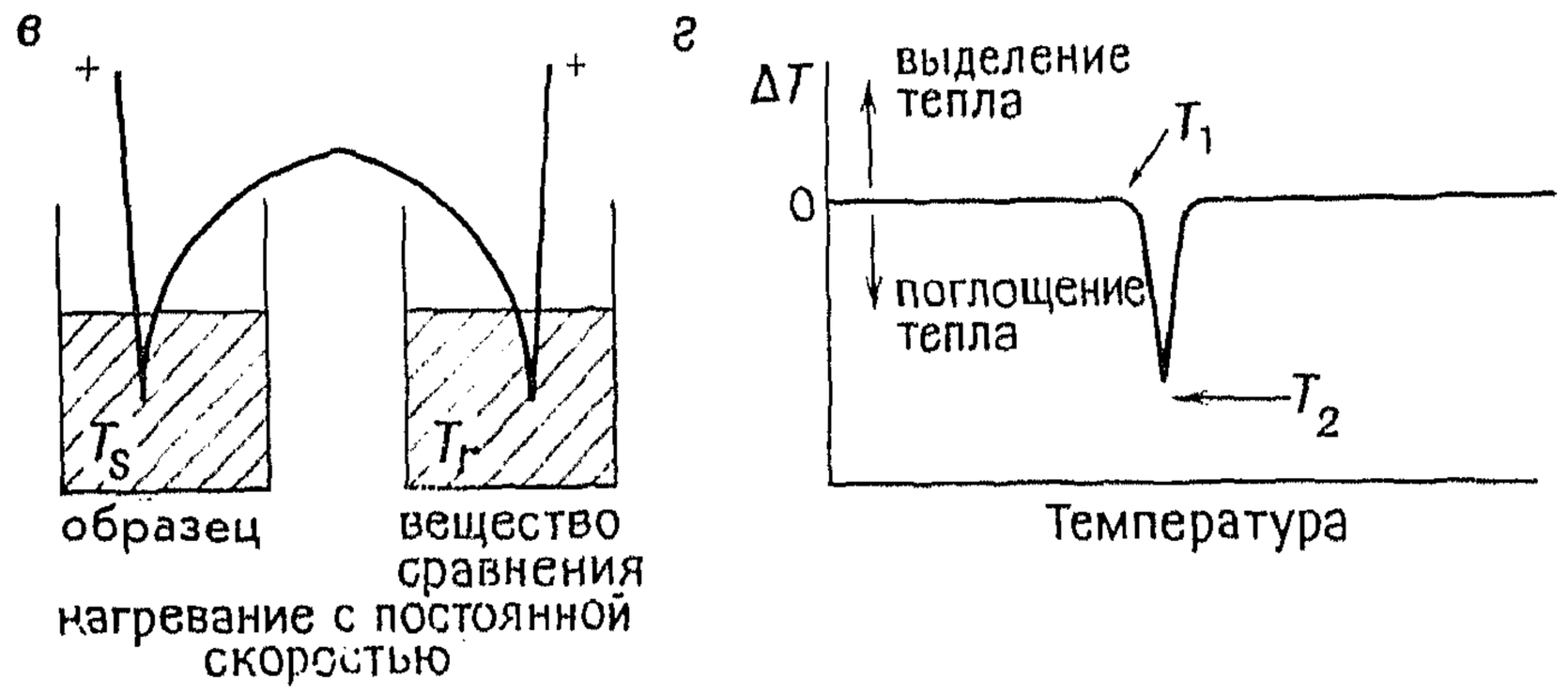




Рис. 4.3. Два варианта проведения термического анализа. *а* и *в* — схемы эксперимента; *б* и *г* — схемы соответствующих экспериментальных кривых.

фике зависимости температуры образца от времени трудно обнаружить процессы, сопровождающиеся небольшими тепловыми эффектами, так как время протекания этих процессов невелико и, следовательно, отклонение от основной линии незначительно. Кроме того, любые «ложные» отклонения от основной линии, вызываемые, например, неравномерностью нагревания, могут быть интерпретированы как некоторые тепловые эффекты. Все это приводит к тому, что описанный вариант метода термического анализа применяют весьма редко. Исторически он использовался для построения «кривых охлаждения» при изучении диаграмм состояния: температура образца регистрировалась при его охлаждении, а не при нагревании, и поскольку тепловые эффекты, связанные с затвердеванием и кристаллизацией, как правило, довольно велики, они могут быть определены с помощью этого метода.

На рис. 4.3, *в* приведена схема установки, обычно используемой в методе ДТА. Исследуемый образец и эталон, как правило, помещают в одном и том же металлическом блоке, который нагревают или охлаждают с постоянной скоростью. В каждый из контейнеров с веществом вводят одинаковые термопары, которые соединяются между собой так, как показано на рис. 4.3, *в*. Пока температуры исследуемого образца и эталона одинаковы, термо-э.д.с. этой так называемой дифференциальной термопары равна нулю. Когда в изучаемом образце начинаются процессы, сопровождающиеся тепловыми эффектами, возникает некоторая разность температур $\Delta T$ между образцом и эталоном, которая регистрируется в виде ненулевой величины э.д.с. дифференциальной термопары. Обычно используется и третья термопара (на рисунке не показана), которая служит для измерения температуры нагреваемого блока. В результате получают зависимость $\Delta T$ от температуры (рис. 4.3, *г*). На горизонтальной базовой линии, отвечающей условию $\Delta T=0$, хорошо заметен острый пик, связанный с тепловым эффектом в исследуемом образце. Температуру этого теплового эффекта условно принимают равной либо $T_1$ (температура начала отклонения от базовой линии), либо $T_2$ (температура максимального отклонения от базовой линии). Хотя, вероятно, более правильно выбирать в качестве температуры теплового эффекта именно $T_1$, на практике часто трудно точно установить это значение. Поэтому обычно температуре теплового эффекта приписывают значение $T_2$. Аппаратурно величину пика на зависимости $\Delta T=f(T)$ можно значительно усилить и, следовательно, зарегистрировать весьма малый тепловой эффект. Из сказанного ясно, что этот вариант метода дифференциального термического анализа (рис. 4.3, *г*) более точен и чувствителен, чем вариант, изображенный на рис. 4.3, *б*, и именно он в основном используется в практической работе.

Выпускаемые промышленностью приборы для ДТА позволяют работать в широком интервале температур (от —190 до 1600 °С). Размеры образцов, необходимые для исследований, обычно невелики (несколько миллиграммов). Это связано с необходимостью предотвратить возникновение температурного градиента в образце, что может привести к уменьшению чувствительности и точности эксперимента. Скорость нагревания и охлаждения обычно составляет 1—50 град/мин. При меньших скоростях чувствительность метода ухудшается, так как в некоторых случаях величина $\Delta T$ уменьшается с понижением скорости нагревания.

Конструкцию ячеек для ДТА выбирают обычно так, чтобы обеспечить максимальную чувствительность аппаратуры, однако при этом, как правило, не удается достичь высокой чувстви-

тельности калориметрических экспериментов. Поэтому высота пика или площадь, заключенная под пиком, лишь качественно характеризует величину изменения энтальпии процесса, проходящего в исследуемом образце. Можно, правда, провести градуировку установки для ДТА, что позволяет затем выполнить на ней количественные измерения тепловых эффектов, однако обычно такая градуировка весьма трудоемка. Если все же необходимо количественно охарактеризовать изменение энтальпии какого-либо превращения в образце, то гораздо легче использовать метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Метод ДСК во многом аналогичен методу ДТА. Для проведения исследования методом ДСК также используют два образца — исследуемый и эталонный, но при несколько иной конструкции ячейки. В некоторых вариантах метода ДСК конструкция ячейки обеспечивает в ходе всего процесса программированного нагревания поддерживание одинаковой температуры образца и эталона; этого добиваются путем подвода к образцу дополнительного тепла извне (или путем отвода тепла от образца, если тепловой эффект экзотермический) до достижения равенства температур исследуемого образца и эталона. Измеряя количество подведенного тепла, можно непосредственно определить изменение энтальпии исследуемого превращения. Иногда используется другая конструкция ячейки для ДСК, в которой, как и в случае ДТА, измеряется разность температур между исследуемым образцом и эталоном, однако гораздо более точно (на уровне точности обычных калориметрических установок).

## 4.3. Применение ДТА (ДСК) и ТГА

### *4.3.1. Вводные замечания*

Области применения методов термического анализа в химии и физике твердого тела весьма различны и многообразны. Вообще говоря, метод ДТА более универсален, чем метод ТГА, поскольку последний можно использовать лишь для изучения процессов, сопровождающихся изменением массы. Методом ДТА можно обнаружить как эти, так и другие процессы, происходящие без изменения массы (например, полиморфные превращения). Для решения многих задач весьма эффективным оказалось применение комбинации методов ДТА и ТГА, поскольку в этом случае на кривых ДТА удается выделить тепловые эффекты, которые отвечают процессам, проходящим с изменением массы, и эффекты, соответствующие процессам, идущим без изменения массы.

В качестве примера рассмотрим кривые ТГА и ДТА, полученные при исследовании разложения каолина $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$ (рис. 4.4). По данным ТГА, в интервале температур ~500—600 °С происходит изменение массы образца, связанное с его дегидратацией. Дегидратация — эндотермический процесс, тепловой эффект которого можно обнаружить на кривой ДТА. Второй пик на кривой ДТА при температурах 950—980 °С не имеет

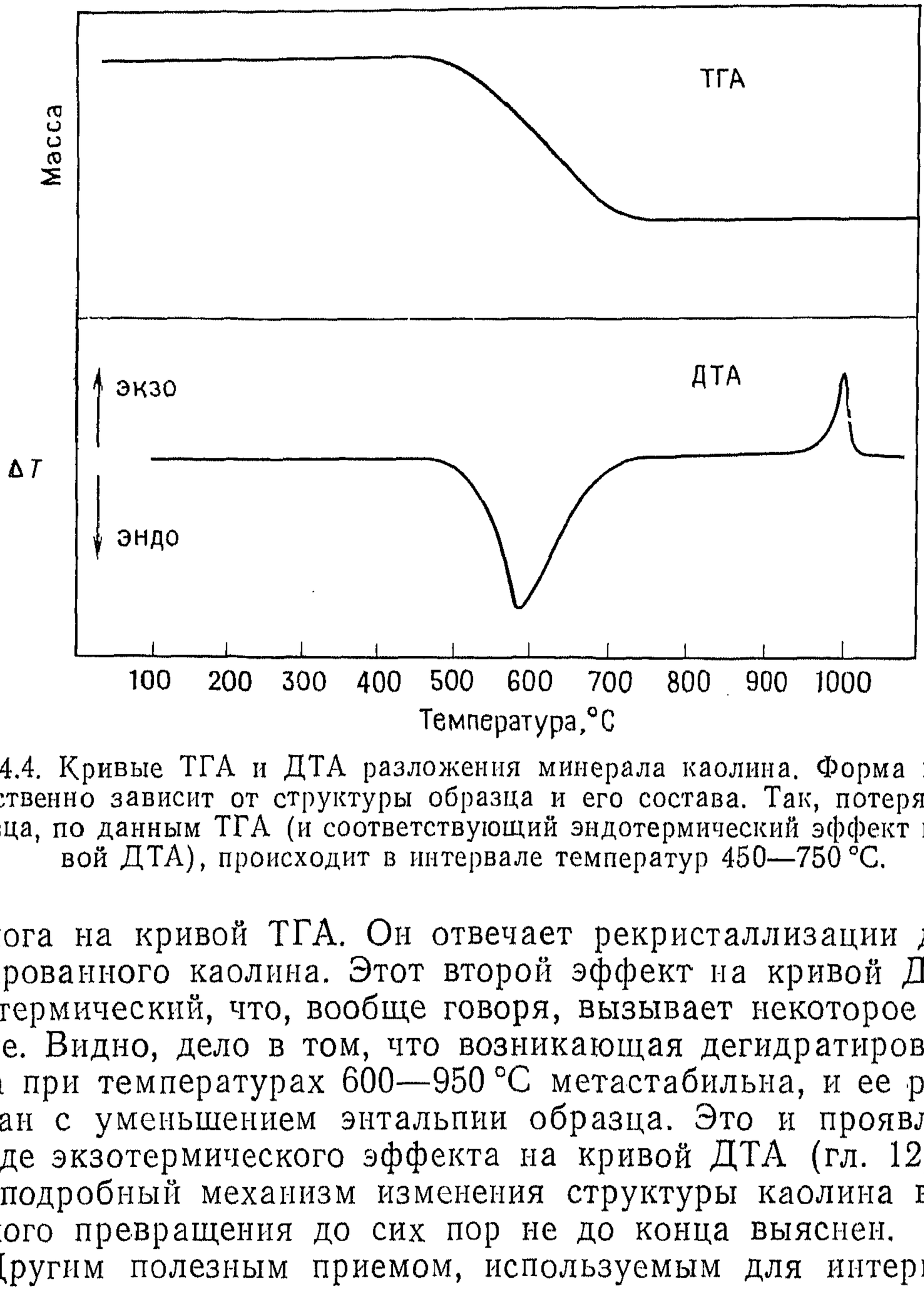



Рис. 4.4. Кривые ТГА и ДТА разложения минерала каолина. Форма кривых существенно зависит от структуры образца и его состава. Так, потеря массы образца, по данным ТГА (и соответствующий эндотермический эффект на кривой ДТА), происходит в интервале температур 450—750 °С.

аналога на кривой ТГА. Он отвечает рекристаллизации дегидратированного каолина. Этот второй эффект на кривой ДТА — экзотермический, что, вообще говоря, вызывает некоторое удивление. Видно, дело в том, что возникающая дегидратированная фаза при температурах 600—950 °С метастабильна, и ее распад связан с уменьшением энтальпии образца. Это и проявляется в виде экзотермического эффекта на кривой ДТА (гл. 12). Более подробный механизм изменения структуры каолина в ходе данного превращения до сих пор не до конца выяснен.

Другим полезным приемом, используемым для интерпретации полученных результатов, является изучение тепловых эффектов на кривых ДТА, проявляющихся как при нагревании, так и при охлаждении образца. Это позволяет разделить обратимые (например, плавление $\rightleftharpoons$ затвердевание) и необратимые

превращения (например, большинство реакций разложения). Схема, приведенная на рис. 4.5, дает представление о тепловых эффектах, которые можно наблюдать на кривых ДТА, при протекании в образце обратимых и необратимых превращений. Первый эффект относится к процессу обезвоживания (дегидратации) исходного вещества (гидрата). Процесс дегидратации протекает при нагревании образца и является эндотермическим.

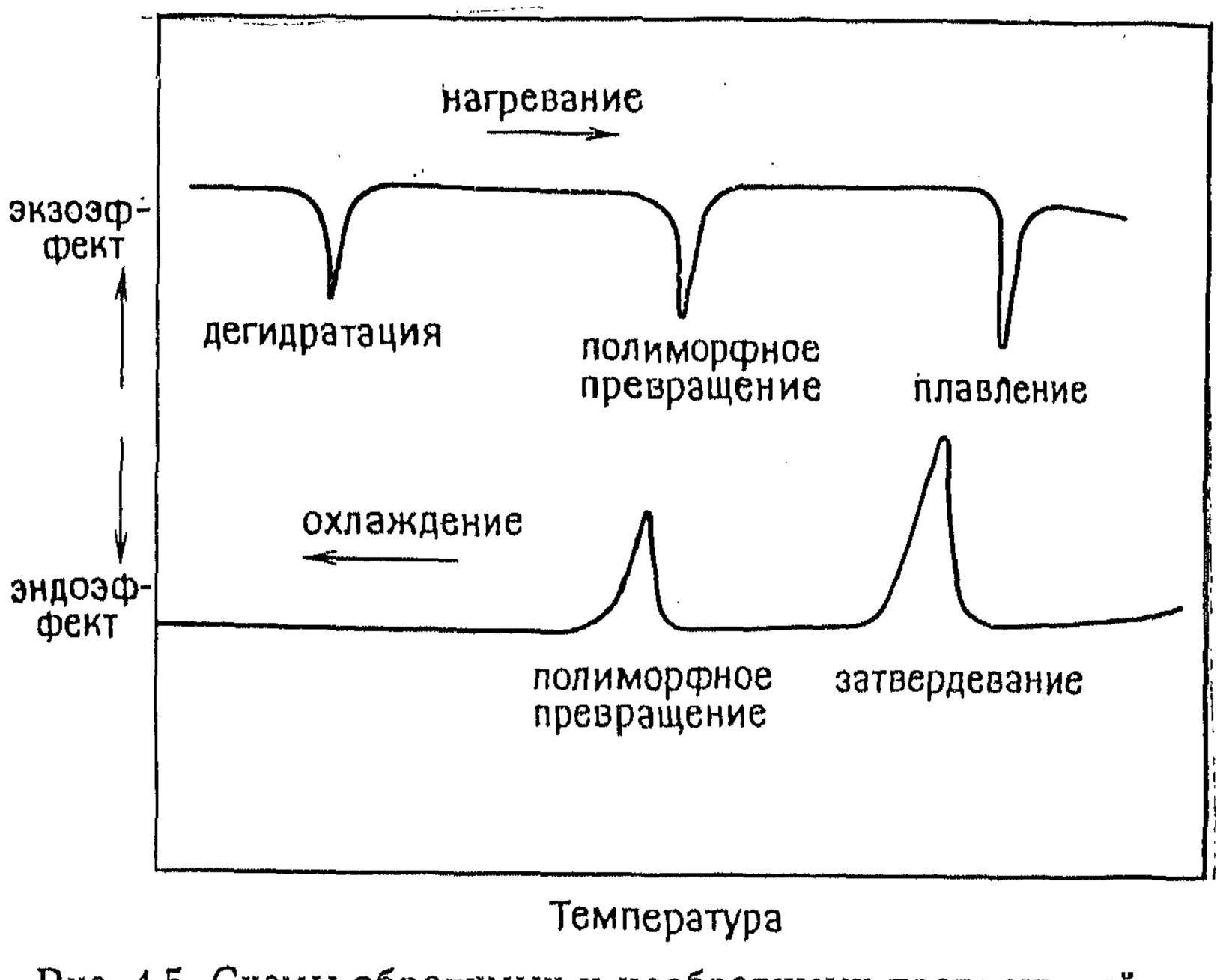



Рис. 4.5. Схемы обратимых и необратимых превращений.

При дальнейшем нагревании обезвоженное вещество претерпевает полиморфное превращение, также сопровождающееся поглощением тепла. И наконец, образец плавится, что фиксируется в виде третьего эндотермического эффекта. При охлаждении расплав кристаллизуется, что проявляется в виде экзотермического эффекта на кривой ДТА, а затем при более низкой температуре имеет место экзотермическое полиморфное превращение. Гидратации (присоединения воды) образцом не происходит. Таким образом, цикл нагревание $\rightleftharpoons$ охлаждение сопровождается протеканием двух обратимых и одного необратимого превращений. Необходимо отметить, что если превращение обратимо и прямой процесс при нагревании идет с поглощением тепла (эндотермический), то обратный процесс при охлаждении сопровождается выделением тепла (экзотермический).

При изучении обратимых процессов в ходе нагревания и охлаждения образца часто приходится сталкиваться с *гистерезисом* (запаздыванием). Например, экзотермический эффект, наблюдаемый при охлаждении, характеризуется более низкой

температурой, чем соответствующий ему эндотермический эффект, обнаруживаемый при нагревании. В идеальном случае оба процесса должны протекать при одной и той же температуре, однако на практике часто наблюдается некоторый гистерезисный интервал, ширина которого может быть от нескольких до сотен градусов. Оба обратимых процесса на рис. 4.5 обнаруживают небольшой, но вполне отчетливый гистерезис.

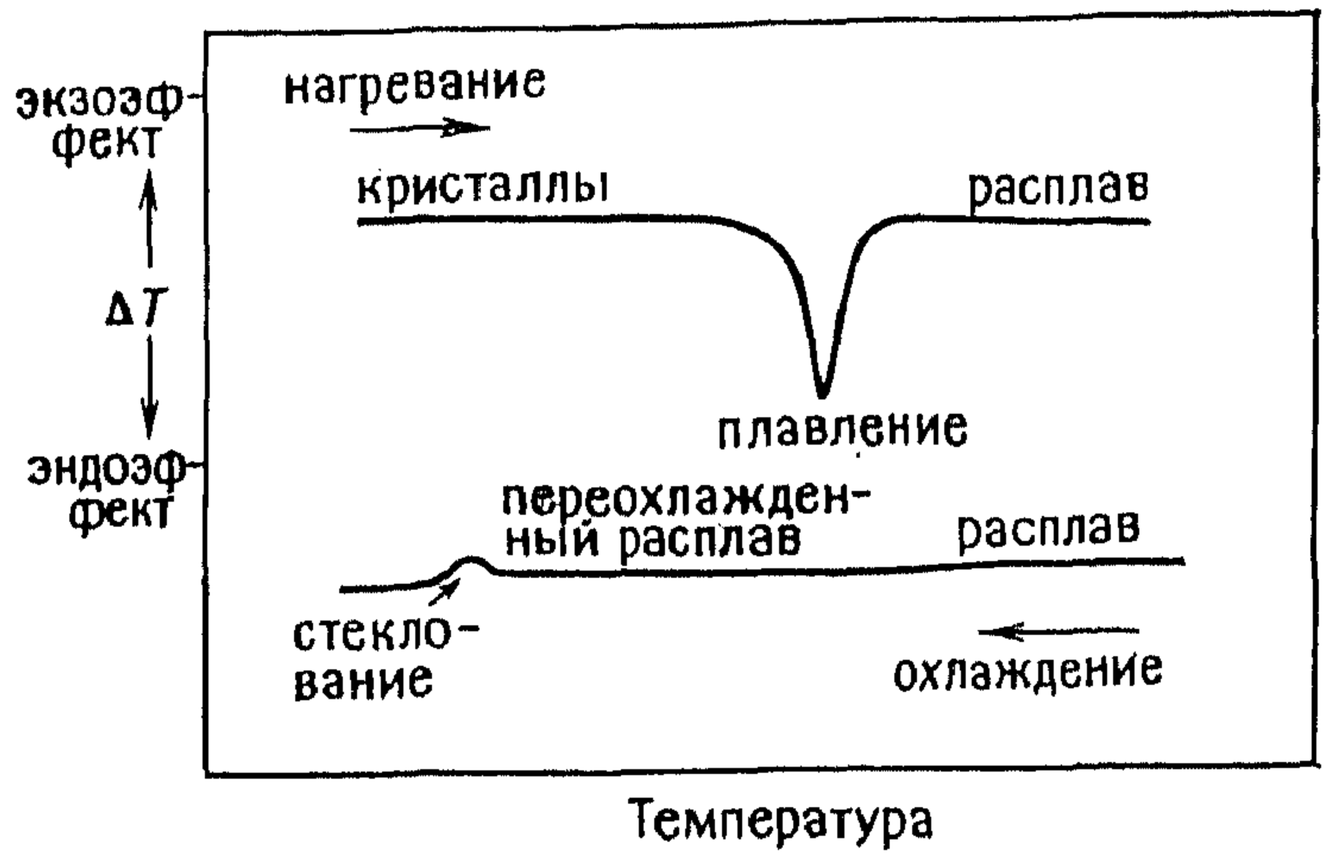



Рис. 4.6. Схема кривой ДТА, демонстрирующая плавление кристаллического вещества при нагревании и наличие широкой области гистерезиса. Возможность заметного переохлаждения расплава способствует образованию стекла.

Интервал гистерезиса зависит не только от природы вещества и происходящих в нем структурных изменений (например, разрыв прочных химических связей сопровождается, как правило, заметным гистерезисом), но и от условий проведения эксперимента (например, от скорости нагревания и охлаждения образца). Особенно часто гистерезис наблюдается при охлаждении образцов с относительно высокой скоростью. Иногда при достаточно быстром охлаждении некоторые тепловые эффекты могут вовсе не проявляться на кривых ДТА. В этих особых экспериментальных условиях исследуемые в образцах процессы как бы становятся необратимыми. В качестве примера здесь можно рассмотреть процесс стеклообразования, имеющий важное практическое значение (рис. 4.6). При нагревании кристаллического вещества, например оксида кремния, в точке его плавления на кривой ДТА появляется эндотермический пик. При охлаждении процесс кристаллизации не идет, а получается переохлажденная жидкость. С понижением температуры вязкость переохлажденной жидкости возрастает, пока, наконец, не происходит ее затвердевание с образованием стекла. Следовательно, кристаллизация при охлаждении как бы подавляется. Другими словами, в этом случае гистерезис настолько велик, что кристаллизация не происходит. В случае $SiO_2$ расплав очень

вязкий даже выше температуры плавления (~1700 °С), и кристаллизация идет весьма медленно и при низких скоростях охлаждения.

### *4.3.2. Некоторые особые области применения*

*4.3.2.1. Стекла.* Выше явление гистерезиса рассматривалось на примере стеклообразующих систем. Методы ДТА и ДСК имеют важное значение при определении температуры стеклования $T_g$ в этих системах. Как показано на рис. 4.6 и 4.7, процесс стекло-

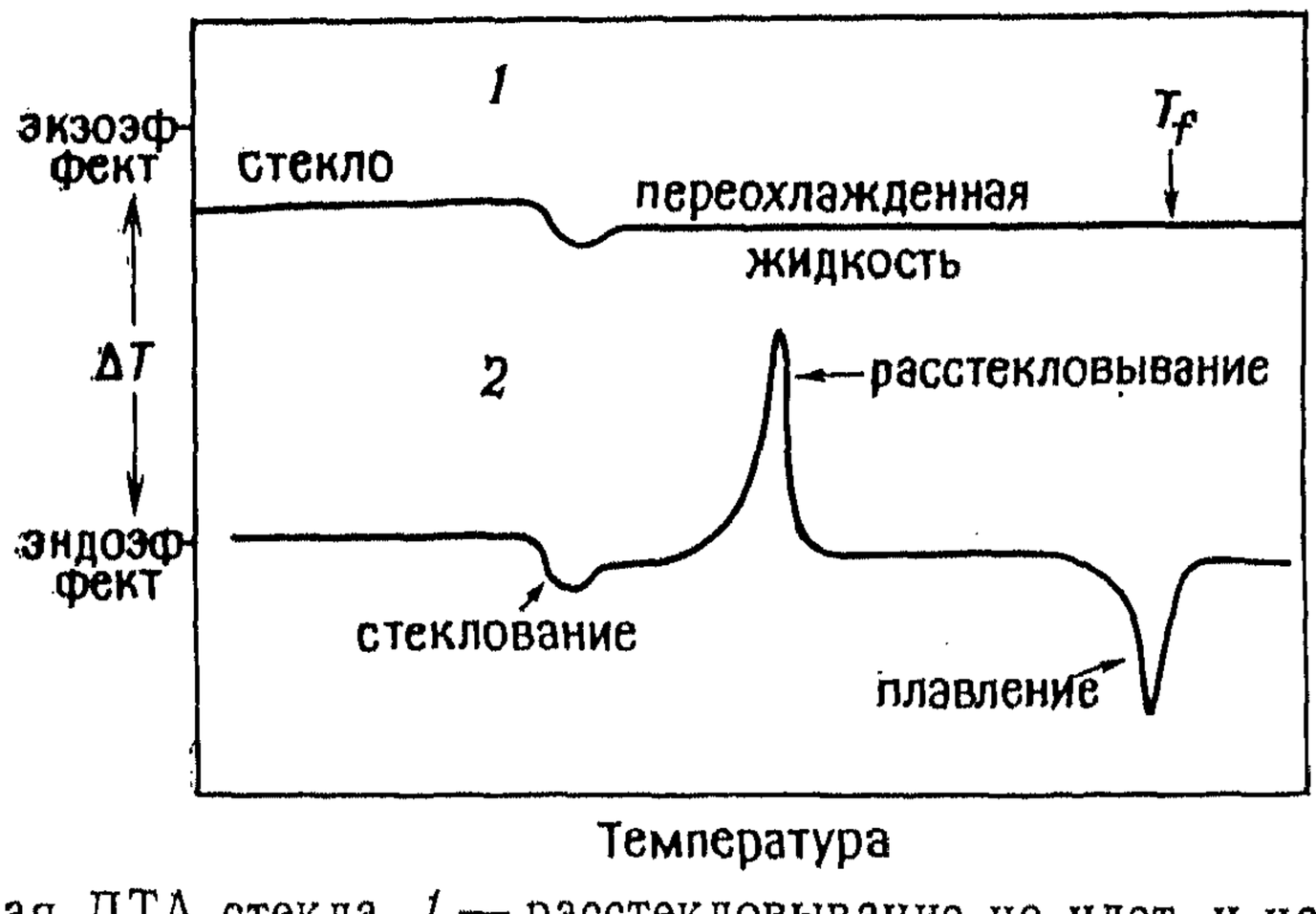



Рис. 4.7. Кривая ДТА стекла. *1* — расстекловывание не идет, и на кривых нагревания отсутствуют другие эффекты, кроме тех, которые отвечают стеклообразованию; *2* — расстекловывание происходит, и на кривых выше $T_g$ появляется дополнительный экзотермический эффект.

образования проявляется на кривых ДТА не в виде отчетливого пика, а в виде широкого размытого отклонения от базовой линии. $T_g$ отвечает температуре, при которой стекло переходит из состояния упругого твердого тела в переохлажденную вязкую жидкость. Температура стеклования является важной характеристикой стекла, так как это — верхняя температурная граница практического использования данного материала. Температура $T_g$ может быть удобно и просто определена методами ДТА и ДСК. Поскольку стекло представляет собой замороженную и кинетически вполне устойчивую фазу, при исследовании таких объектов, как кварцевое стекло, на кривых ДТА можно обнаружить единственный тепловой эффект, отвечающий процессу стеклообразования; кристаллизация практически не идет (рис. 4.7, кривая *1*). Однако в некоторых других стеклообразных системах при температурах выше $T_g$, но ниже $T_f$ начинается кристаллизация стекла (так называемое *расстекловывание*). Процессу расстекловывания отвечает экзотермический эффект на кривой ДТА, за которым следует эндо-

термический пик при более высокой температуре (плавление образовавшихся кристаллов). Это схематически изображено на рис. 4.7, кривая *2*. Примерами материалов, весьма склонных к расстекловыванию, являются металлические стекла, которые можно получить в виде тонких пленок в некоторых металлических системах путем быстрой закалки. Среди других важных стеклообразных материалов следует отметить аморфные органические полимеры и аморфные полупроводники на основе халькогенидов (гл. 18).

*4.3.2.2. Полиморфные превращения и контроль свойств.* Метод ДТА позволяет просто и точно изучать полиморфные превращения твердых тел. Такие исследования представляются весьма важными в связи с тем, что многие физические и химические свойства материалов могут модифицироваться или полностью изменяться вследствие фазового превращения. Так, на практике часто бывает необходимо, чтобы полиморфное превращение в веществах не шло или чтобы оно проходило при иных температурах, чем это следует из диаграммы состояния. Вместо того чтобы искать в этих целях совершенно новый материал, обычно стараются модифицировать свойства существующих материалов путем введения в них определенных добавок, образующих с исходным веществом твердые растворы. Температуры фазовых переходов обычно весьма существенно зависят от состава твердого раствора, и, следовательно, метод ДТА может служить чувствительным инструментом для изучения как свойств материала, так и его состава.

Приведем некоторые примеры.

а) Соединение $BaTiO_3$, обладающее сегнетоэлектрическими свойствами, имеет температуру Кюри $\sim 120\,^{\circ}C$, которую можно определить методом ДТА. Путем замещения ионов $Ba^{2+}$ и $Ti^{4+}$ на другие ионы удается изменить температуру Кюри этого вещества.

б) Вяжущие свойства цементов обусловливает присутствие $\beta$-$Ca_2SiO_4$; $\gamma$-модификация такими свойствами не обладает. Поэтому желательно, чтобы при охлаждении цементного клинкера на стадии его выгрузки из обжиговой печи из $\alpha'$-$Ca_2SiO_4$ образовывалась бы именно $\beta$-, а не $\gamma$-фаза. Чтобы это происходило, в цемент вводят различные добавки. Метод ДТА позволяет изучать влияние различных добавок на кинетику $\alpha' \rightarrow \beta$- и $\alpha' \rightarrow \gamma$-превращений.

в) При эксплуатации огнеупоров на основе кремнезема вредное влияние на свойства этих материалов оказывают полиморфные превращения типа $\alpha$-кварц$\rightleftharpoons\beta$-кварц или кварц$\rightleftharpoons$кристобалит. Поскольку протекание этих превращений связано с изменением объема, каждый акт превращения приводит к уменьшению механической прочности огнеупоров. Такие полиморфные превращения, протекание которых по возможности необходимо предотвращать, также можно исследовать методом ДТА.

*4.3.2.3. Изучение свойств материалов.* Наличие тепловых эффектов на кривых ДТА можно использовать для изучения свойств или анализа материалов. Естественно, если имеется со-

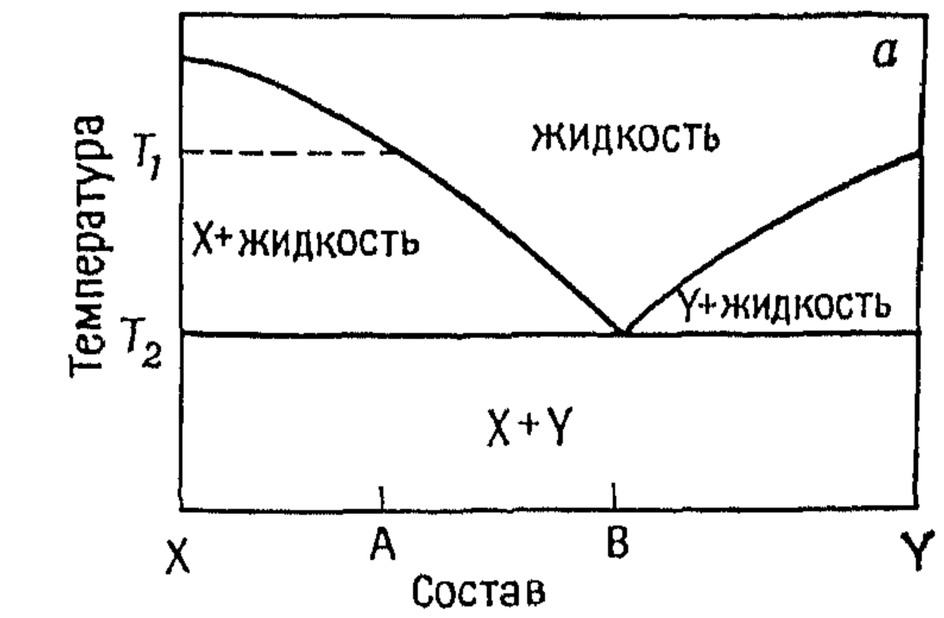
вершенно неизвестное вещество, то для его идентификации вовсе недостаточно использовать только метод ДТА. В то же время метод ДТА позволяет выявлять различия между веществами в группе материалов, например как при изучении свойств каолинов, о чем упоминалось выше. В ряде случаев метод ДТА может быть применен для определения чистоты вещества. Например, температура $\alpha \rightarrow \gamma$-превращения в железе весьма чувствительна к содержанию примесей в нем: при добавлении 0,02 масс.% углерода температура этого превращения понижается от 910 до 723 °С. Наличие примесей также часто влияет на значение температуры плавления вещества, особенно если примесь образует с этим веществом низкоплавкую эвтектику. Для определения степени чистоты вещества полезным оказывается и применение метода ТГА. С этой целью проводят сравнение экспериментально найденной величины потери массы при разложении данного вещества с теоретически оцененной потерей массы чистого вещества.

*4.3.2.4. Построение фазовых диаграмм.* Метод ДТА — мощный инструмент, используемый при построении диаграмм состояния, особенно в сочетании с методами идентификации кристаллических фаз, имеющихся в системе (например, с рентгенофазовым анализом). На рис. 4.8, *б* показаны тепловые эффекты на кривых ДТА двух образцов систем с простой эвтектикой (составы отмечены на рис. 4.8, *а*). При нагревании образца состава А плавление начинается при температуре эвтектики $T_2$, что сопровождается эндотермическим эффектом. Этот тепловой эффект, однако, накладывается на другой, более размытый эндотермический эффект, который наблюдается в области температур вблизи $T_1$ и относится к плавлению, охватывающему интервал температур $T_2$—$T_1$. Следовательно, при изучении образца данного состава методом ДТА можно оценить как температуру солидуса $T_2$, так и температуру ликвидуса $T_1$. Состав В отвечает эвтектическому составу. При нагревании образца этого состава плавление начинается и заканчивается при одной и той же температуре эвтектики $T_2$. На кривой ДТА наблюдается единственный эндотермический эффект при $T_2$.

Если сравнить кривые ДТА образцов, представляющих собой гетерогенные смеси X+Y, то на всех кривых можно обнаружить эндотермические эффекты при температуре $T_2$, причем величина эффекта зависит от того, какая часть образца плавится при этой температуре, т. е. от того, насколько близок состав образца к составу эвтектики В. Кроме того, на кривых ДТА образцов всех составов, исключая состав В, наблюдается размытый эндотермический эффект при некоторой температуре выше $T_2$, обусловленной окончанием плавления образца при темпера-

туре ликвидуса; температура этого пика меняется с составом образца.

Полиморфные фазовые превращения в субсолидусной части диаграммы состояния также легко могут быть обнаружены методом ДТА. Это сделать особенно просто в случае, когда в системе образуются твердые растворы, т. е. когда температура фазового перехода зависит от состава. Примеры таких исследований можно найти в гл. 11 и 12.



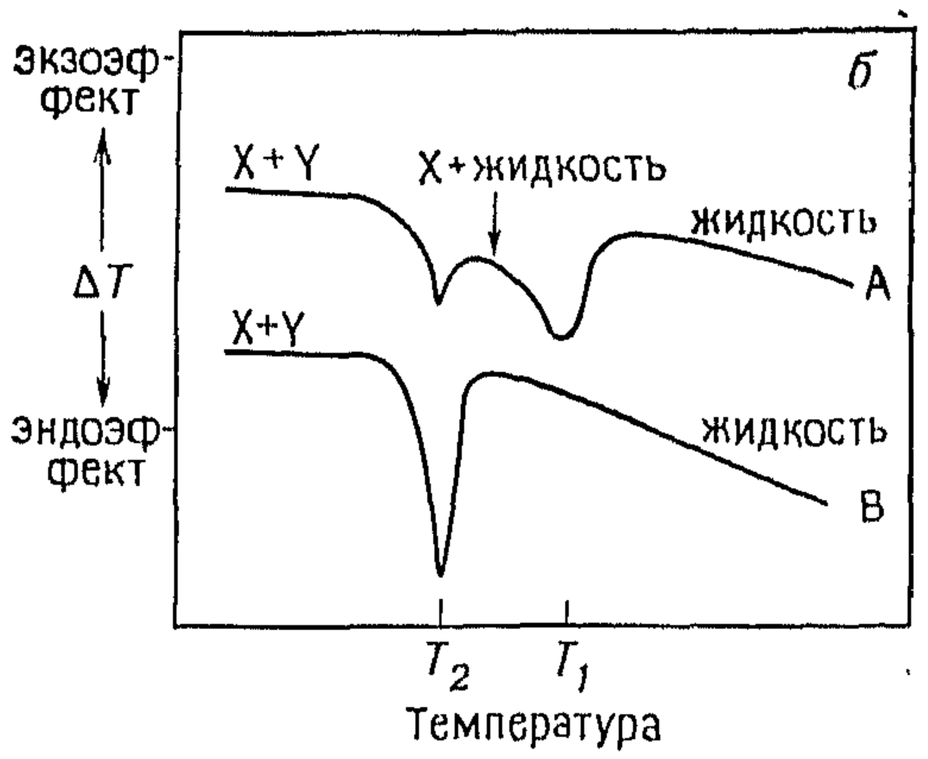




Рис. 4.8. Применение метода ДТА для построения диаграмм состояния. *а* — диаграмма состояния системы с простой эвтектикой; *б* — схемы кривых ДТА, полученных при нагревании образцов двух составов A и B.

В заключение этого раздела необходимо сделать некоторые замечания относительно вида базовой линии, получаемой методом ДТА. В идеальном случае (рис. 4.3—4.7) базовая линия представляет собой горизонтальную прямую. Однако часто на практике такая горизонтальная линия не получается. Она, как правило, имеет наклон вниз или вверх, причем крутизна наклона может меняться с температурой. Кроме того, базовая линия может иметь разный наклон по разные стороны от теплового эффекта, особенно если этот эффект отражает такие значительные изменения в системе, как плавление. Часто пику на кривой ДТА предшествует некоторое изменение формы базовой линии, которое затрудняет определение температуры начала эффекта. Это изменение формы базовой линии ДТА может быть, например, связано с возрастанием концентрации дефектов кристаллической решетки (т. е. с ростом разупорядочения) вблизи температуры фазового перехода. На практике бывает весьма трудно отличить начало фазового перехода от предшествующих ему изменений в исследуемом образце.

*4.3.2.5. Изучение механизмов разложения.* Если разложение твердого вещества происходит в несколько стадий, то для определения отдельных этапов этого процесса можно использовать метод ТГА или комбинацию методов ТГА и ДТА. На рис. 4.9

приведен хорошо известный пример разложения моногидрата оксалата кальция. Разложение этого вещества идет в три стадии с образованием двух промежуточных соединений — безводного оксалата кальция и карбоната кальция. В химии гидратов, гидроксидов, оксосолей, а также минералов можно найти другие примеры многостадийных процессов разложения твердых веществ.

*4.3.2.6. Кинетика.* Методы ТГА и ДТА можно использовать в различных кинетических исследованиях. Точный и быстрый метод ТГА применяют для изучения реакций разложения, протекающих при постоянной температуре. Для этого образец исследуемого вещества помещают в печь для проведения ТГА, предварительно нагретую до желаемой температуры. Через 2—3 мин, что необходимо для того, чтобы образец пришел в состояние равновесия, начинается разложение вещества. Процесс может быть повторен при других температурах. В результате таких исследований можно выяснить механизм реакции разложения, рассчитать энергию активации реакции разложения и т. п.

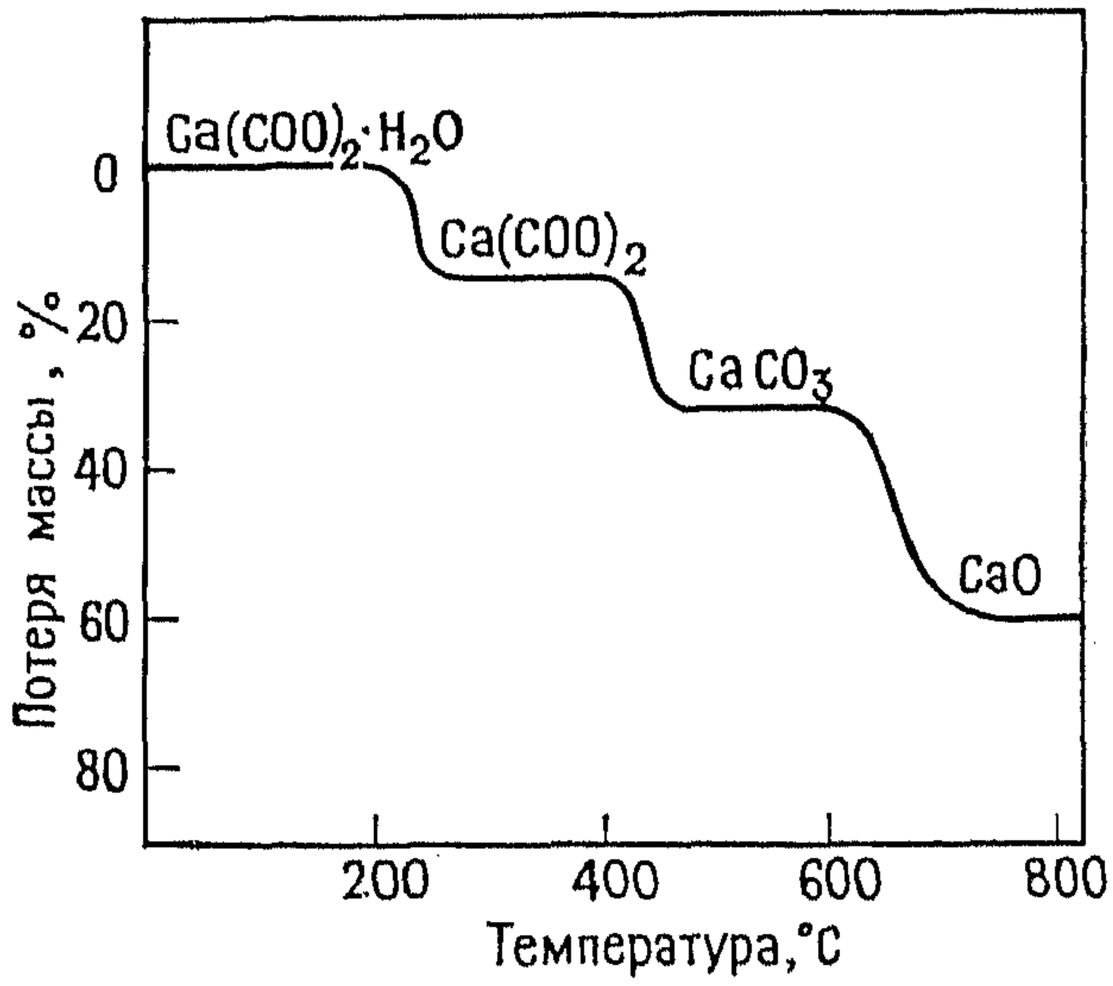



Рис. 4.9. Схема многостадийного разложения гидрата оксалата кальция, изученного методом ТГА.

При других подходах для изучения кинетики процессов прибегают к непосредственному анализу кривых ТГА или ДТА, полученных в ходе одного цикла нагревания. Хотя эксперимент в этом случае занимает немного времени и дает, казалось бы, весьма обширную информацию, определенные трудности могут возникнуть на стадии расшифровки результатов. Дело в том, что при таком исследовании необходимо учитывать влияние сразу двух параметров — температуры и времени, которые действуют одновременно. Если предположить, что на кинетику процесса не влияет температура, то из политерм можно получить важные результаты, хотя погрешности в этом случае будут, вероятно, выше, чем в изотермических исследованиях.

*4.3.2.7. Измерения энтальпии и теплоемкости.* Как уже отмечалось ранее, метод ДТА может быть использован для полуколи-

чественного определения энтальпии фазовых переходов или энтальпии реакции. Такой эксперимент принципиально возможен только после соответствующей градуировки аппаратуры. Сохраняя неизменными экспериментальную аппаратуру и условия проведения эксперимента, из величины площади, находящейся под пиком кривой ДТА, можно оценить энтальпию превращения.

Гораздо более точно такие измерения можно проводить в установках для ДСК или в таких установках для ДТА, где предприняты специальные меры для количественной регистрации количества теплоты, выделяющегося или поглощающегося исследуемым образцом. Эта же аппаратура может быть использована для определения теплоемкости веществ в зависимости от температуры. Для проведения последнего типа исследований необходимо проводить сравнение положения базовой линии при записи кривых ДТА для пустого контейнера и для контейнера, заполненного исследуемым веществом (рис. 4.10). Здесь мы не будем подробно останавливаться на деталях такого рода исследований, так как проводимые расчеты сильно зависят от конструкции используемого прибора.

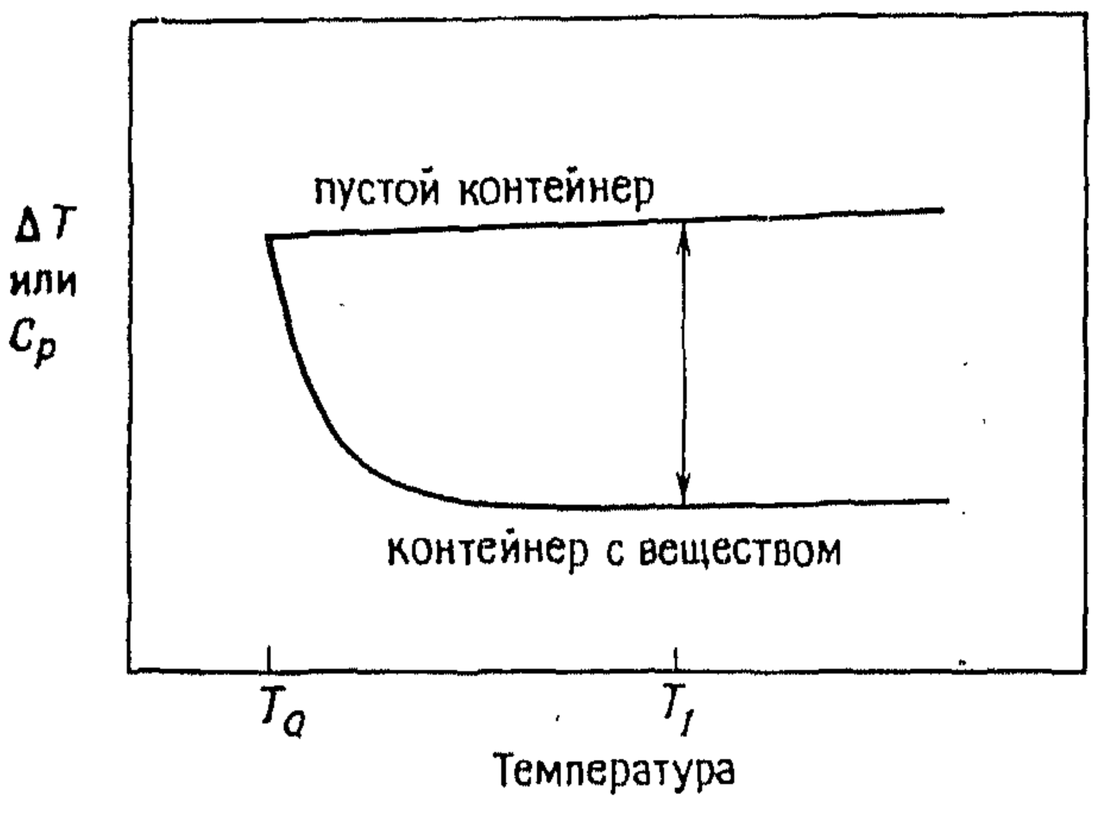



Рис. 4.10. Схематическое изображение кривых, получаемых при измерении теплоемкости вещества при температуре $T_1$, которая намного выше начальной температуры эксперимента $T_0$.

## Упражнения

4.1. Какой должна быть форма кривых ДТА и ТГА, регистрируемых при нагревании до температуры плавления следующих веществ: а) морского песка; б) оконного стекла; в) поваренной соли; г) кристаллической соды; д) горькой соли ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$); е) металлического никеля; ж) сегнетоэлектрика $BaTiO_3$; з) природной глины?

4.2. Являются ли обратимыми фазовые превращения и будет ли наблюдаться гистерезис при исследовании методом ДТА следующих процессов: а) плавления соли; б) разложения $CaCO_3$; в) плавления морского песка; г) окисления металлического магния; д) разложения $Ca(OH)_2$?

4.3. Зимой улицы городов часто посыпают солью. Можно ли методом ДТА изучить взаимодействие соли и льда? Каков ожидаемый результат?

## *Литература*

1. *Daniels T.*, Thermal Analisis, Kogan Page, 1973.
2. *Mackenzie R. C.*, Differential Thermal Analisis, Vol. I, II, Academic Press, 1970.
3. *Pope M. I., Judd M. D.*, Differential Thermal Analisis, Heyden, 1977.
4. *Wendlandt W. W.*, Thermal Methods of Analisis, Wiley, 1974.

*Дополнительная литература. Аносов В. Я., Озерова М. И., Фиалков Ю. А.* Основы физико-химического анализа. — М.: Наука, 1976; *Берг Л. Г.* Введение в термографию. — М.: Наука, 1969; *Пилоян Г. О.* Введение в теорию термического анализа. — М.: 1964; *Топор Н. Д., Огородова Л. П., Мельчакова Л. В.* Термический анализ минералов и неорганических соединений. — М.: МГУ, 1987; *Уэндланд У.* Термические методы анализа. — М.: Мир, 1978; *Шестак Я.* Теория термического анализа. — М.: Мир, 1987.

# Глава 5

# ДИФРАКЦИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

Несомненно, что рентгенография — дифракция рентгеновских лучей — наиболее важный и широко распространенный метод исследования в химии твердого тела. С начала XX в. этот метод применяется для идентификации кристаллических веществ и определения кристаллической структуры. В настоящей главе рассмотрены принципиальные основы рентгеновской дифракции, описаны некоторые подробности, касающиеся съемки и расшифровки порошкограмм, кратко обсуждены методы рентгенографического исследования монокристаллических образцов и области их применения. И хотя в книге вообще не содержится методических указаний относительно определения кристаллической структуры веществ, тем не менее материал, вошедший в гл. 5, а также гл. 6, по-видимому, во многом поможет читателю лучше разобраться в обширной кристаллографической литературе. Таким образом, цель настоящей главы состоит и в том, чтобы научить читателя извлекать полезную информацию из публикаций, посвященных результатам исследований новых кристаллических структур, не вдаваясь в подробности математического описания.

## 5.1. Рентгеновское излучение. Способы его генерации

Рентгеновские лучи — один из видов электромагнитного излучения, длина волны которого составляет $\sim 1$ Å ($10^{-10}$ м). В спектре электромагнитных волн область рентгеновского излучения расположена между областью $\gamma$-лучей и УФ-излучения. Рентгеновские лучи возникают под действием бомбардировки материала заряженными частицами высокой энергии, например электронами, ускоренными в поле напряжением 30 000 В. При столкновении с веществом электроны тормозятся, и часть потерянной ими энергии превращается в электромагнитное излу-

чение. Таким образом возникает сплошной (или белый) спектр испускания рентгеновских лучей. Этот спектр простирается от некоторой минимальной длины волны $\lambda_{min}$, которой соответствует наивысшая энергия излучения, в сторону увеличения длин волн. $\lambda_{min}$ можно рассчитать по уравнению $\lambda_{min}$ (Å) $= 12\,400/V$, где $V$ — ускоряющее напряжение. Излучение, характеризующееся максимальной энергией, возникает в случае, когда вся кине-

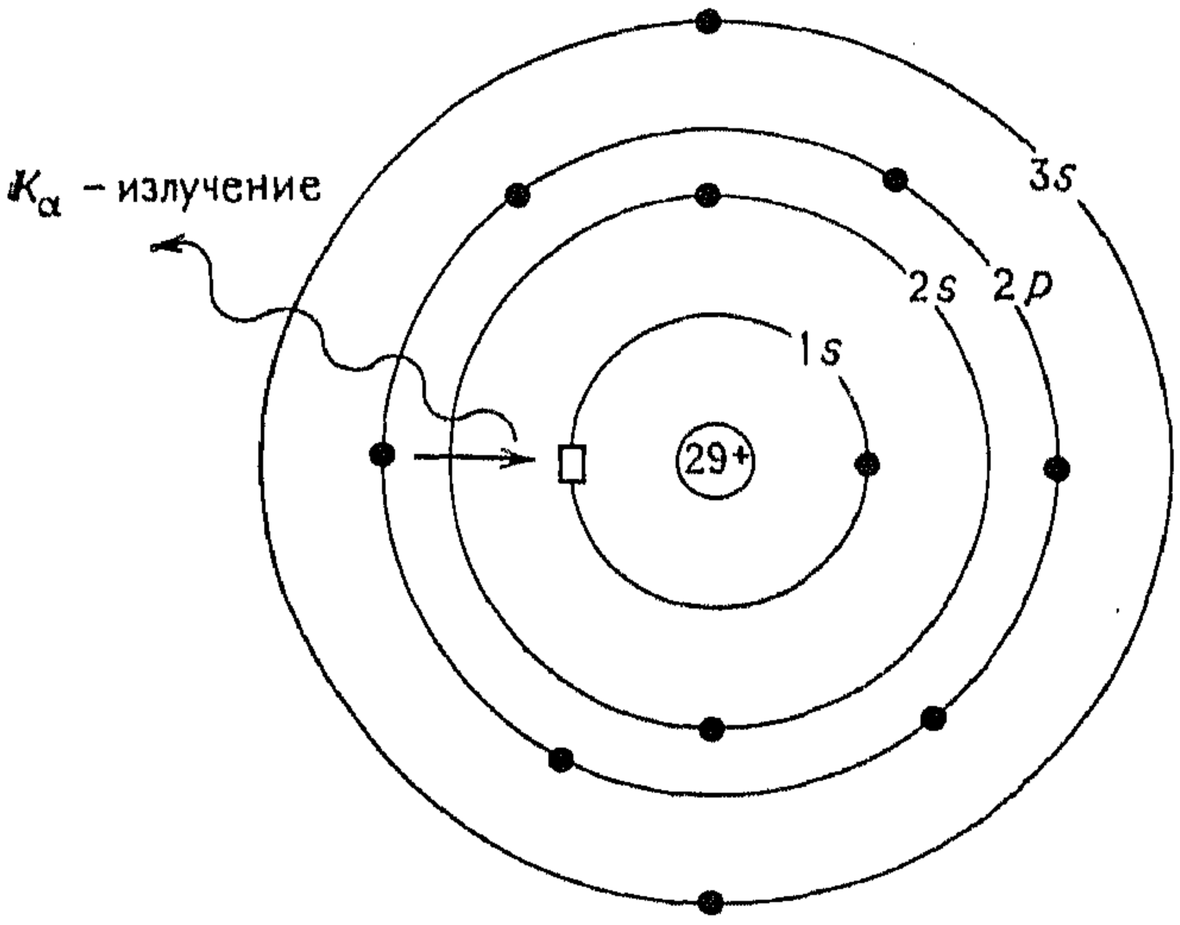



Рис. 5.1. Возникновение Cu$K_\alpha$-рентгеновского излучения. 2$p$-электрон переходит на незанятую 1$s$-орбиталь (обозначена прямоугольничком). Освободившаяся при этом энергия испускается в виде рентгеновских лучей.

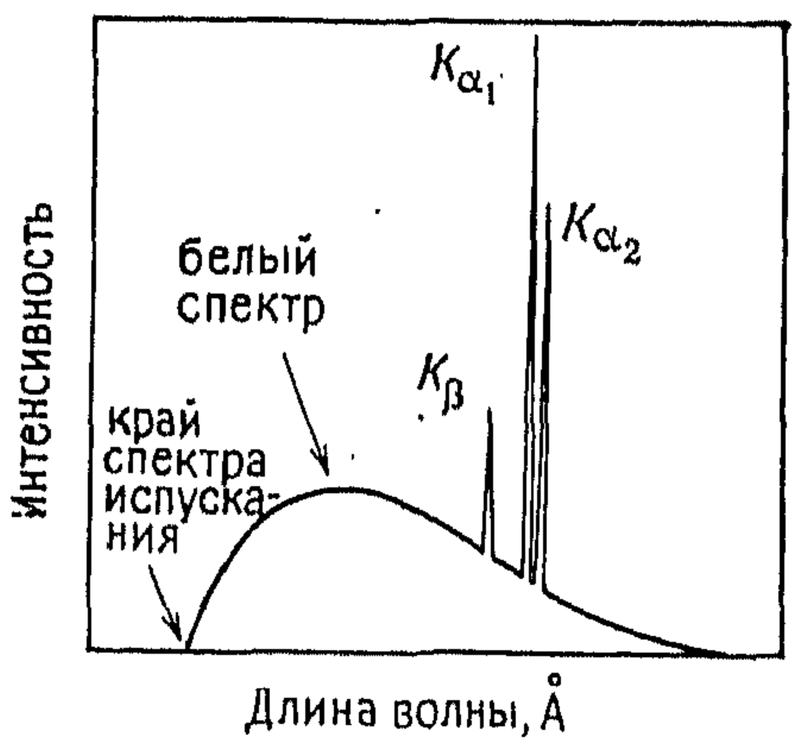



Рис. 5.2. Спектр испускания рентгеновских лучей металла (например, меди).

тическая энергия первичного пучка заряженных частиц превращается в энергию рентгеновских лучей.

Практически во всех дифракционных экспериментах используется *монохроматическое* рентгеновское излучение. Для его получения поток электронов, ускоренных в поле напряжением, например 30 кВ, бомбардирует металлическую мишень — анод рентгеновской трубки. (Часто в качестве анода используют металлическую медь.) Энергия первичных электронов достаточна для выбивания 1$s$-электронов ($K$-оболочка) меди (рис. 5.1). Электроны с внешних орбиталей (2$p$ или 3$p$) немедленно переходят на освободившиеся внутренние 1$s$-уровни. Выделяющаяся при этом энергия испускается в виде рентгеновского излучения. Энергия такого перехода — строго фиксированная величина. Отвечающий этим переходам спектр называется характеристическим (линейчатым) спектром испускания рентгеновских лучей (рис. 5.2). Для меди возможны два типа переходов: $2p \longrightarrow 1s$ ($K_\alpha$-излучение, длина волны 1,5418 Å) и $3p \longrightarrow 1s$ ($K_\beta$-излучение, длина волны 1,3922 Å). Переходы первого типа происходят гораздо чаще, чем переходы второго типа, поэтому $K_\alpha$-из-

Таблица 5.1. Длины волн рентгеновского излучения для наиболее распространенных анодных материалов

| Анод | $K\alpha_1$ | $K\alpha_2$ | $K\overline{\alpha}$[a] | Фильтр |
|---|---|---|---|---|
| Cr | 2,2896 | 2,2935 | 2,2909 | V |
| Fe | 1,9360 | 1,9399 | 1,9373 | Mo |
| Cu | 1,5405 | 1,5443 | 1,5418 | Ni |
| Mo | 0,7093 | 0,7135 | 0,7107 | Nb |
| Ag | 0,5594 | 0,5638 | 0,5608 | Pd |

[a] $K\overline{\alpha}$ — средневзвешенная по интенсивности длина волны.

лучение более интенсивно, чем $K_\beta$-излучение. По этой причине именно $K_\alpha$-излучение используют в практической рентгенографии. $K_\alpha$-линия спектра фактически представляет собой дублет: $K\alpha_1 = 1{,}54051$ Å, $K\alpha_2 = 1{,}54433$ Å. Дело в том, что различные переходы типа $2p \longrightarrow 1s$ характеризуются несколько различными значениями энергии, так как $2p$-электроны, участвующие в этом процессе, имеют два возможных спиновых состояния. В некоторых рентгеновских экспериментах рассеяние $K\alpha_1$- и $K\alpha_2$-излучения трудно разделить, и вместо ожидаемого дублета наблюдается единственная линия. В других экспериментах дублет хорошо разрешен. При желании проблемы, связанные с возникновением более слабой ($K\alpha_2$) составляющей дублета, могут быть решены путем удаления этого типа излучения из пучка рентгеновских лучей (разд. 5.6.1 и 5.6.2).

Длины волн, отвечающие $K_\alpha$-линиям материалов анодов, используемых в рентгеновских трубках, приведены в табл. 5.1. Согласно *закону Мозли*, длина волны испускаемых рентгеновских лучей связана с атомным номером элемента $Z$

$$f^{1/2} = (c/\lambda)^{1/2}\,\alpha Z \qquad (5.1)$$

где $f$ — частота $K_\alpha$-излучения. Следовательно, длина волны $K_\alpha$-излучения уменьшается с ростом атомного номера.

Спектр испускания таких элементов, как медь (рис. 5.2), имеет две главные особенности. Интенсивные линии, отвечающие электронным переходам в атомах, находятся при строго фиксированных значениях длин волн и являются характеристическими для данного элемента (в нашем случае меди). Фоном для этих линий служит уже упоминавшийся сплошной (белый) спектр, который отвечает взаимодействию летящих с большой скоростью первичных электронов с материалом анода. Чтобы возникло монохроматическое характеристическое рентгеновское излучение, необходимо достаточно сильно ускорить электроны

в электрическом поле напряжением $\geqslant 10$ кВ. Лишь в этом случае можно выбить 1*s*-электроны металлов.

На схеме устройства для генерации рентгеновских лучей, приведенной на рис. 5.3, показано, что электронный пучок, испускаемый при нагревании вольфрамовой нити, ускоряется в направлении анода в электрическом поле напряжением $\sim 30$ кВ. Электроны бомбардируют анод, сделанный из медных пластин. При этом возникает рентгеновское излучение, спектр которого приведен на рис. 5.2. Чтобы избежать столкновений первичных электронов и рентгеновских лучей с молекулами газов воздуха, камера, называемая *рентгеновской трубкой*, вакуумируется. Рентгеновские лучи выпускаются из трубки через «окошки» из бериллиевой фольги. Известно, что поглощение рентгеновских лучей при их прохождении через различные материалы пропорционально третьей степени порядкового номера элементов, присутствующих в них. Атомный номер бериллия — 4, поэтому бериллий — один из наиболее подходящих материалов для пропускания рентгеновских лучей. По той же причине свинец очень эффективно «гасит» (поглощает) рентгеновские лучи и применяется для изготовления защитных экранов вокруг рентгеновских трубок. В процессе эксплуатации рентгеновской трубки необходимо охлаждать ее анод. Лишь небольшая часть энергии первичного пучка электронов превращается в рентгеновское излучение. Бóльшая часть энергии превращается в тепло, и если бы не специальное охлаждение, анод бы быстро расплавился.

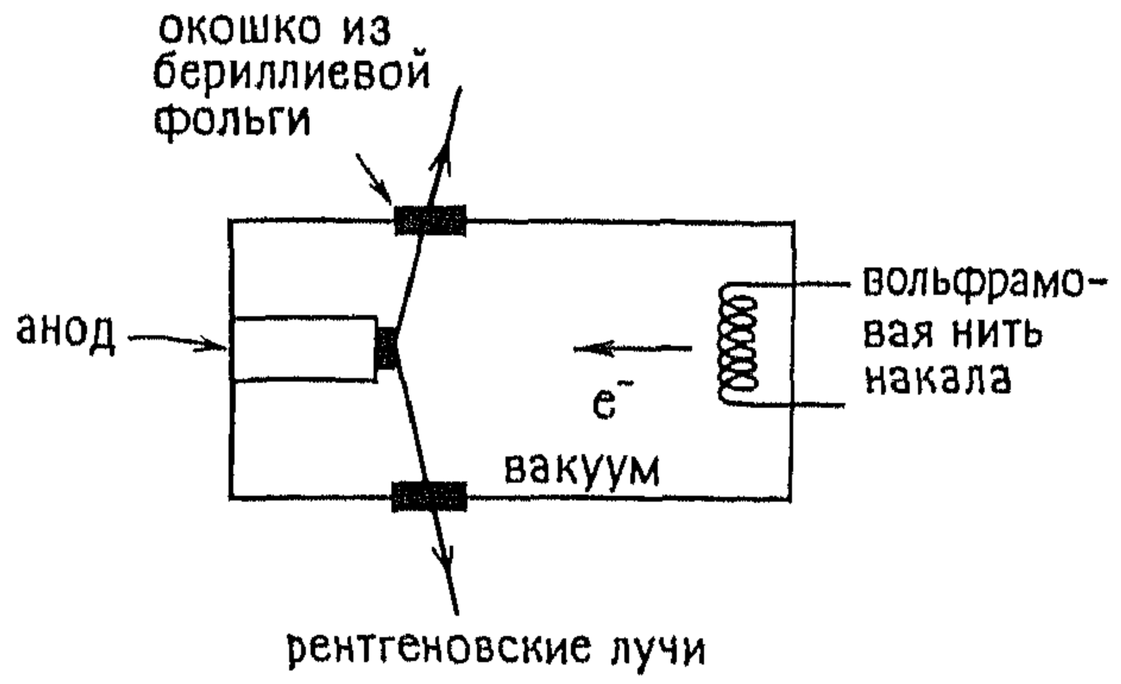



Рис. 5.3. Схема устройства рентгеновской трубки с вольфрамовым катодом.

Для большинства дифракционных экспериментов необходимо использовать монохроматическое рентгеновское излучение, а не излучение, отвечающее сплошному спектру. В спектре испускания рентгеновских лучей меди (или любого другого металла) наибольшую интенсивность имеет $K_\alpha$-линия (или $K_\alpha$-линии). Поэтому из первичного рентгеновского пучка желательно «отфильтровывать» лучи с другими длинами волн, оставив для дифракционных экспериментов лишь $K_\alpha$-излучение. Для фильтрации рентгеновских лучей, испускаемых медным анодом, очень эффективно применение никелевой фольги. Энергия, необходимая для выбивания 1*s*-электронов никеля, соответствует длине волны 1,488 Å, т. е. находится между $K_\alpha$- и $K_\beta$-линиями спектра

испускания меди. Поэтому энергия Cu$K_\beta$-излучения достаточна для выбивания 1$s$-электронов никеля, а энергия Cu$K_\alpha$-излучения — нет. В результате никелевая фольга эффективно поглощает Cu$K_\beta$-излучение и большинство других лучей сплошного спектра меди. Прошедшие непоглощенными рентгеновские лучи характеризуются практически постоянной длиной волны ($K_\alpha$-излучение). Более легкие элементы, например железо, поглощали бы как $K_\alpha$-, так и $K_\beta$-излучение, поскольку *край полосы поглощения* железа расположен в области больших длин волн. В то же время более тяжелые элементы, например цинк, пропускали бы как $K_\alpha$-, так и $K_\beta$-излучение меди, так как они поглощают лишь более жесткое рентгеновское излучение. Атомный номер элемента, из которого изготавливают фильтр, должен быть на одну или две единицы меньше атомного номера элемента, используемого в качестве анодного материала (табл. 5.1). Другой способ получения монохроматического рентгеновского излучения заключается в использовании монокристаллического монохроматора. Этот способ подробно описан в разд. 5.6.2.

## 5.2. Дифракция

### *5.2.1. Дифракционная решетка и дифракция света*

Чтобы понять законы дифракции рентгеновских лучей в кристалле, рассмотрим дифракцию света на дифракционной решетке. Этот пример является одномерным аналогом пространственной картины, наблюдающейся в кристаллической решетке.

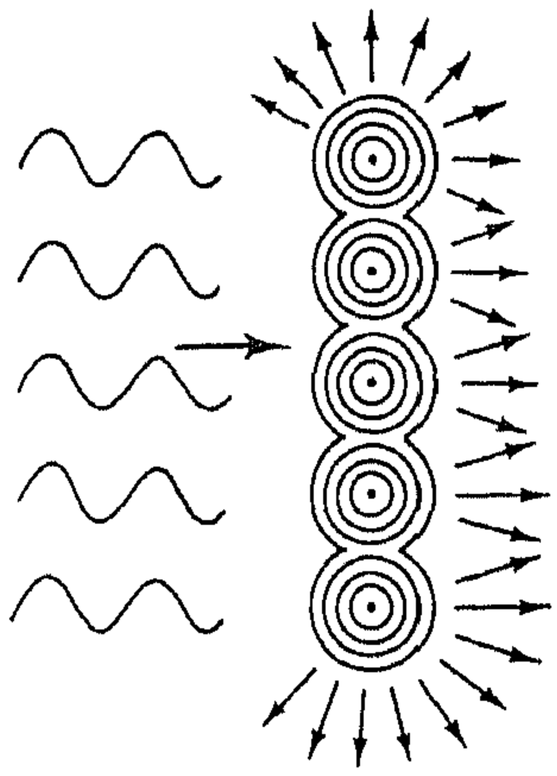


Рис. 5.4. Линии дифракционной решетки, играющие роль вторичных источников света.

Дифракционной решеткой может служить кусок стекла, на который нанесено большое количество точно параллельных и близко расположенных линий. Расстояния между линиями должны быть чуть больше длины волны света (~10 000 Å). На рис. 5.4 изображена проекция дифракционной решетки в виде набора точек. Пусть луч света распространяется перпендикулярно плоскости дифракционной решетки. Кусок стекла без нанесенных линий просто пропускал бы свет, а в дифракционной решетке линии являются как бы вторичными точечными (или даже линейными) источниками света. Они как бы излучают свет во всех направлениях. Лучи света, «возникающие» на каждом

вторичном источнике, интерферируют между собой. В некоторых определенных направлениях соседние лучи распространяются в одной фазе друг с другом. Их интерференция приводит к усилению интенсивности света на дифракционной картине. Пример такой интерференции приведен на рис. 5.5. Лучи, распространяющиеся в направлении *1*, параллельном падающему пучку света, находятся в одной фазе. Лучи, распространяющие в направлении *2*, также находятся в одной фазе, так как луч *B*

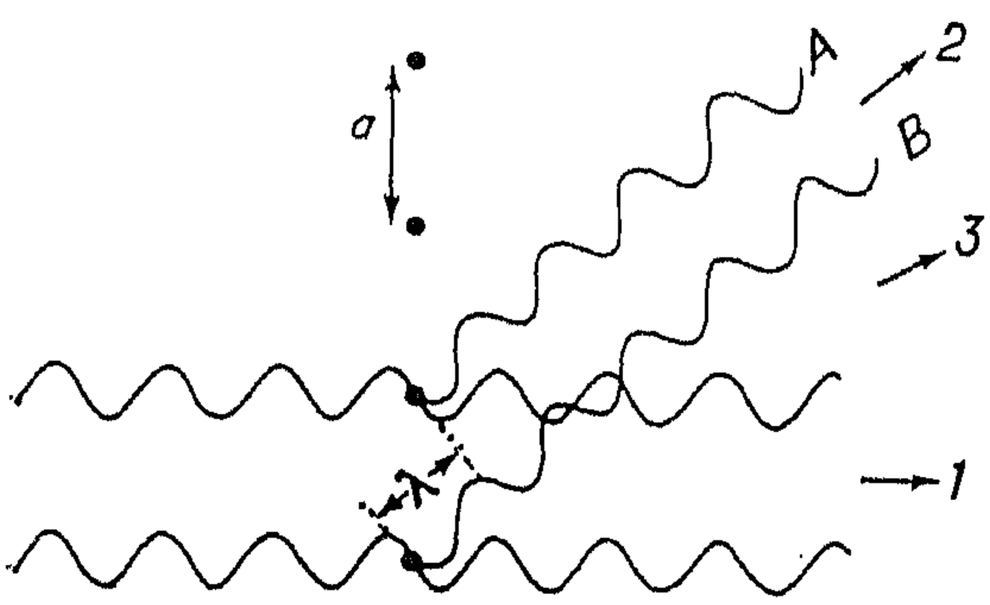



Рис. 5.5. Возникновение максимума интенсивности на дифракционной картине при интерференции лучей света, распространяющихся в направлениях *1* и *2* (в направлении *3* — минимум интенсивности).

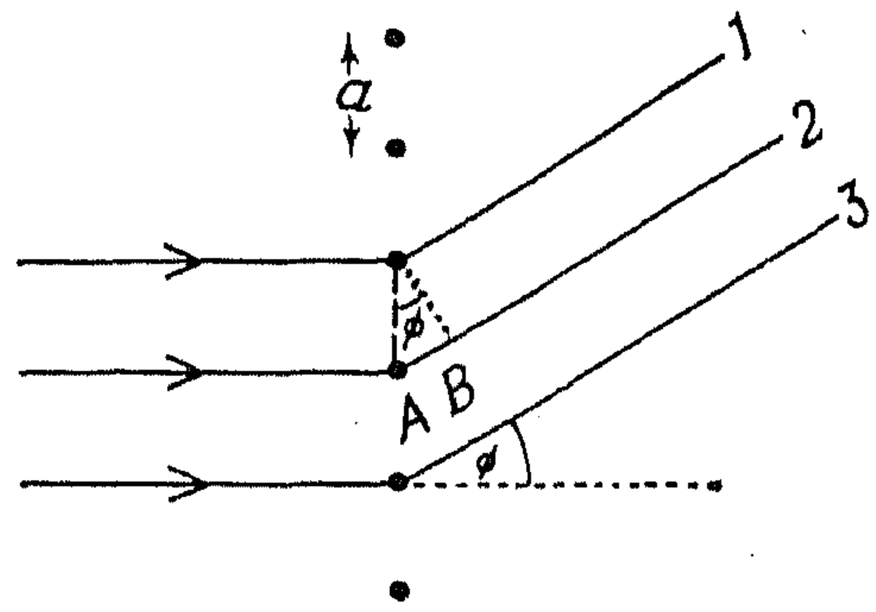



Рис. 5.6. Дифракция света на дифракционной решетке.

отстает от луча *A* на расстояние, точно равное длине волны света. Если рассматривать интерференцию лучей, распространяющихся в направлении *3*, то можно заметить, что луч *B* ровно на половину волны отстает от луча *A*, т. е. в этом направлении лучи *A* и *B* гасят друг друга. В других направлениях между *1* и *2* лучи *A* и *B* при интерференции гасят друг друга лишь частично. Таким образом, на дифракционной картине возникают максимумы (*1* и *2*) и минимумы интенсивности (*3*) света. В результате прохождения лучей через дифракционную решетку возникают не два параллельных луча света *A* и *B*, а сотни или тысячи таких лучей, рассеянных на каждой из линий решетки. Это приводит к появлению острых максимумов интенсивности света (в направлениях *1* и *2*) и практически полному отсутствию света между ними (между направлениями *1* и *2*).

Направления, в которых интерференция рассеянных лучей приводит к увеличению интенсивности света, определяются длиной волны света $\lambda$ и расстояниями между линиями решетки $a$. Рассмотрим рассеянные лучи *1* и *2* (рис. 5.6), которые распространяются под углом $\phi$ к направлению первичного луча. Если лучи *1* и *2* распространяются в одной фазе друг с другом, то

расстояние $AB$ должно быть равно целому числу длин волн:

$$AB = \lambda, 2\lambda, \ldots, n\lambda$$

Поскольку $AB = a \sin \phi$, то

$$a \sin \phi = n\lambda \tag{5.2}$$

Это условие возникновения максимумов интенсивности света на дифракционной картине. Оно связывает расстояние между линиями дифракционной решетки, длину волны света и порядок отражения $n$. Следовательно, в зависимости от величины $a \sin \phi$ могут наблюдаться отражения первого или более высоких порядков ($n = 1, 2, \ldots$ и т. д.).

Теперь становится понятным, почему расстояния между линиями дифракционной решетки должны быть примерно равны или чуть больше длины волны света. Условие возникновения максимума первого порядка ($n = 1$) вытекает из уравнения $a \sin \phi = \lambda$. Максимальное значение $\sin \phi$ равно 1, оно соответствует углу $\phi = 90°$. Однако на самом деле отражение первого порядка можно наблюдать и при $\sin \phi < 1$, и, следовательно, $a > \lambda$. Если же $a < \lambda$, можно наблюдать лишь проходящий свет, дифракция отсутствует.

В то же время если $a \gg \lambda$, то различные максимумы интенсивности, отвечающие $n = 1, 2, 3, \ldots$ и т. д., располагаются так близко друг к другу, что становятся неразрешенными, и дифракционная картина исчезнет. Причина этого заключается в том, что при больших значениях $a$ величины $\sin \phi$ и, следовательно, $\phi$ должны быть очень малы. Поэтому $\phi_{n=1} \geqslant 0$, и первый максимум будет практически совпадать с нерассеянным первичным пучком света. Длины волн видимого света лежат в области от 4000 до 7000 Å. Для наблюдения четкой дифракционной картины необходимо, чтобы расстояния между линиями дифракционной решетки составляли 10 000—20 000 Å.

Другое условие возникновения дифракционной картины — соблюдение строгой параллельности линий дифракционной решетки. Если это не так, то для разных участков решетки $\phi$ имеют различные значения. Дифракционная картина будет размытой, расстояния между максимумами и минимумами на ней окажутся не постоянными. В общем картина будет плохого качества.

### *5.2.2. Кристаллы и дифракция рентгеновских лучей*

Явления, аналогичные дифракции света на дифракционной решетке, могут наблюдаться при попадании на кристалл лучей, длина волны которых примерно равна межатомным расстояниям ($\sim 1$ Å). В этом случае кристалл можно рассматривать как дифракционную решетку, поскольку плоскости, на которых рассеивается излучение, расположены в нем строго периодически. Ди-

фракционная картина возникает при облучении кристаллических веществ рентгеновскими лучами, электронами и нейтронами. Рентгеновское излучение наиболее часто используется для изучения строения кристаллических объектов, однако электронография и нейтронография также имеют свои весьма важные области применения (гл. 3).

При проведении рентгеновских исследований часто используют характеристическое $K_\alpha$-излучение, испускаемое медью ($\lambda = 1{,}5418$ Å). При дифракции рентгеновских лучей атомы и ионы кристаллов служат как бы вторичными источниками излучения. Напомним, что в дифракционной решетке роль вторичных источников света выполняют линии, нанесенные на поверхность стекла, которые вызывают рассеяние света.

Рассмотрим два исторически сложившихся подхода к обработке результатов дифракционных экспериментов.

*5.2.2.1. Уравнения Лауэ.* Дифракцию на гипотетическом одномерном кристалле, состоящем из одного ряда равноудаленных атомов, можно свести к случаю дифракции света на дифракционной решетке, поскольку проекция дифракционной решетки представляет собой ряд равноудаленных точек. Уравнение, связывающее расстояние $a$ между атомами, длину волны рентгеновского излучения $\lambda$ и угол дифракции $\phi$, имеет вид

$$a \sin \phi = n\lambda$$

Реальный кристалл представляет собой трехмерную периодическую структуру, поэтому для него можно записать три уравнения Лауэ:

$$a_1 \sin \phi_1 = n\lambda$$
$$a_2 \sin \phi_2 = n\lambda$$
$$a_3 \sin \phi_3 = n\lambda$$

Каждое из уравнений отвечает условию дифракции на одном ряду атомов вдоль одного из направлений. Чтобы описать дифракцию в трехмерном кристалле, необходимо рассмотреть рассеяние рентгеновских лучей в трех направлениях или вдоль трех осей. Поэтому все три записанные выше условия дифракции должны выполняться одновременно.

Уравнения Лауэ представляют собой строгие и математически корректные выражения, описывающие дифракцию рентгеновских лучей на кристалле. Недостаток их состоит в чрезмерной громоздкости для практических расчетов. Другой теоретический подход, описывающий дифракцию рентгеновских лучей на кристалле, базируется на законе Брэгга. Он более прост и имеет практически универсальное применение в различных областях

химии твердого тела. В настоящей книге мы больше не будем возвращаться к обсуждению уравнений Лауэ.

*5.2.2.2. Закон Брэгга.* В подходе Брэгга принимается, что кристалл состоит из плоских слоев, каждый из которых представляет собой полупрозрачное зеркало. Часть рентгеновских лучей отражается от данной плоскости, причем угол отражения равен углу падения. Остальные лучи проходят сквозь плоскость и отражаются от следующей плоскости.

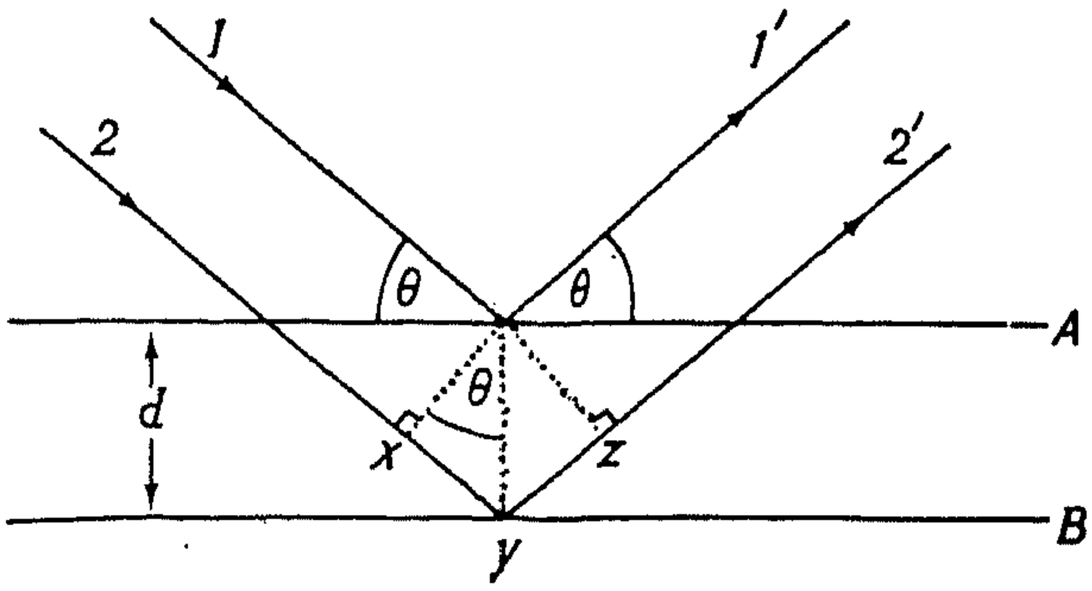



Рис. 5.7. К выводу закона Брэгга для дифракции рентгеновских лучей.

Для вывода закона Брэгга удобно использовать графическое построение, изображенное на рис. 5.7. Рентгеновские лучи *1* и *2* отражаются от двух соседних плоскостей *A* и *B* кристалла. Запишем условия, при которых отраженные лучи *1′* и *2′* распространяются в одной фазе. По сравнению с лучом *11′* луч *22′* проходит дополнительный путь (разность хода) — *xyz*. Чтобы лучи *1′* и *2′* были в фазе, разность хода *xyz* должна быть равна целому числу длин волн. Расстояние между парой соседних параллельных плоскостей — *межплоскостное расстояние d*, а угол падения — *брэгговский угол* θ; они связаны с расстоянием *xy* уравнением

$$xy = yz = d \sin \theta$$

Тогда $xyz = 2d \sin \theta$,

Поскольку $xyz = n\lambda$, то

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\textit{закон Брэгга}) \qquad (5.3)$$

Когда закон Брэгга выполняется, отраженные лучи распространяются в одной фазе, и их интерференция приводит к максимуму интенсивности на дифракционной картине. Если углы падения рентгеновских лучей отличаются от брэгговского угла, то отраженные лучи распространяются не в фазе, они гасят друг друга. Им отвечают дифракционные минимумы. В реальных кристаллах имеются не две плоскости отражения, как на рис. 5.7, а тысячи таких плоскостей. Поэтому закон Брэгга налагает строгие ограничения на величины углов, под которыми происходит отражение лучей. Даже если угол падения отличается от брэгговского угла больше, чем на несколько десятых градуса, отраженные лучи обычно гасят друг друга.

Для данного набора плоскостей отражения обычно возможно несколько решений уравнения Брэгга (для $n = 1, 2, 3$ и т. д.).

На практике, однако, принимают $n=1$, а для случая, когда, например, $n=2$, считают, что межатомное расстояние уменьшается вдвое, т. е. как бы удваивают число плоскостей отражения. Тогда отражение второго порядка от данного семейства плоскостей можно считать отражением первого порядка от семейства плоскостей, расстояния между которыми в два раза больше. Итак, всегда $n=1$. (Заметим, что уравнением $2\lambda=2d\sin\theta$ эквивалентно уравнению $\lambda=2(d/2)\sin\theta$.)

Трудно вполне убедительно объяснить появление таких «полупрозрачных» плоскостей или слоев, поскольку эти плоскости скорее являются отражением некоторой концепции, чем физической реальностью. Кристаллическую решетку с ее регулярно расположенными плоскостями можно рассматривать как трехмерную систему, в которой можно выделить элементы повторяемости — *элементарные ячейки* (см. следующий раздел). Эта решетка может быть разбита на семейства плоскостей различной ориентации, и именно такие плоскости мы рассматривали при выводе закона Брэгга. Иногда, в простых кристаллических структурах, такие плоскости совпадают с атомными слоями. Однако в общем случае это не так.

Некоторые предположения, на которых базируется закон Брэгга, видимо, могут показаться весьма сомнительными. Например, известно, что дифракционная картина появляется в результате взаимодействия рентгеновских лучей с атомами. В то же время атомы *не отражают* рентгеновские лучи, а *рассеивают* их в различных направлениях. Тем не менее упрощенный подход, использованный при выводе закона Брэгга, дает точно такой же конечный результат, что и строгое математическое описание рентгеновской дифракции. Таким образом, можно спокойно оперировать в некотором смысле ошибочным термином «отражение», сводя такое сложное явление, как дифракция, к простому и ясному (хотя и физически неадекватному) описанию. На этом пока приостановимся от дальнейшего обсуждения закона Брэгга и дифракции, а дадим некоторые основные правила и определения, касающиеся симметрии и структуры кристаллов.

## 5.3. Определения

### *5.3.1. Элементарные ячейки и кристаллографические системы*

Кристаллы состоят из регулярно расположенных в трехмерном пространстве атомов, что можно представить как повторение одного и того же структурного блока или структурного мотива, называемого *элементарной ячейкой.* Элементарную ячейку можно определить как *наименьший повторяющийся полиэдр, со-*

*хранящий все элементы симметрии кристаллической структуры.* Прежде всего разберем смысл этого определения на примере двумерной решетки. На рис. 5.8, *а* приведено сечение структуры NaCl. Возможные элементы повторяемости показаны на рис. 5.8, *б*—*д*. Каждый из них представляет собой квадрат, причем соседние квадраты одинаковы: так, в центре и вершинах

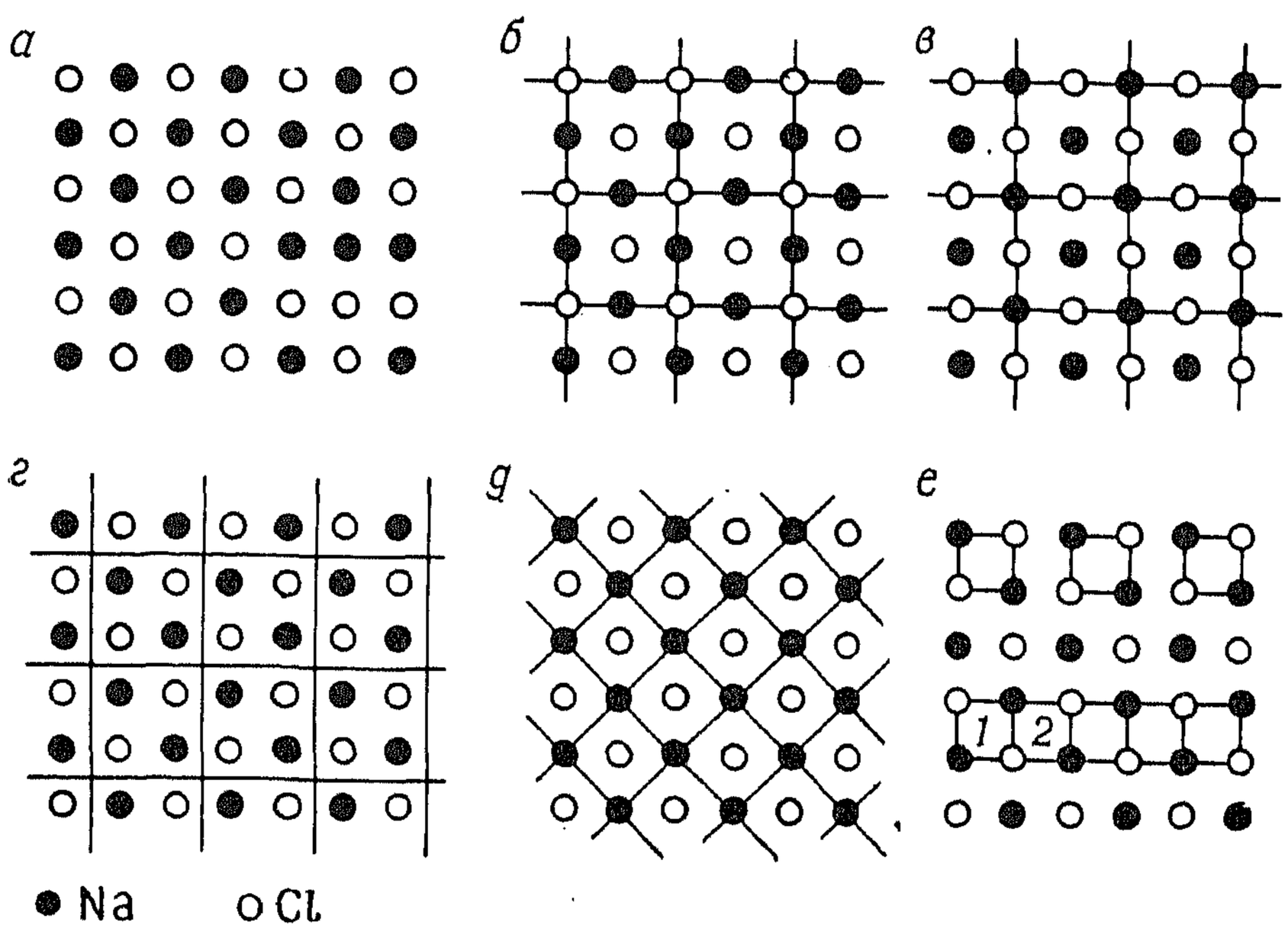



Рис. 5.8. Сечение структуры NaCl (*а*) с возможными элементами повторяемости (*б*—*д*) и неправильно выбранными элементами повторяемости (*е*).

всех квадратов на рис. 5.8, *б* находятся ионы $Cl^-$. Все квадраты — элементы повторяемости — на рис. 5.8, *б*—*г* одного размера. Они фактически различаются лишь относительным расположением в пространстве. Отсюда следует важный вывод: несмотря на то, что размер и форма элементарной ячейки строго фиксированы, выбор элемента повторяемости в определенной степени дело вкуса исследователя. В структуре NaCl, как правило, выбираются такие квадраты повторяемости, которые изображены на рис. 5.8, *б* и *в*, а не *г*. Это объясняется тем, что для более простого изображения и большей наглядности удобно иметь дело со структурой, в которой атомы или ионы занимают особые позиции, например вершины, центры ребер и т. п. Другим соображением при выборе элементарной ячейки является стремление более ясно подчеркнуть симметрию структуры (разд. 5.3.3).

В случае гипотетического двумерного кристалла NaCl элементом повторяемости может быть и выделенный на рис. 5.8, *д* квадрат или эквивалентные ему квадраты, в которых ионы хлора находятся в вершинах, а ионы натрия — в центре фигуры.

При сравнении рис. 5.8, *д* и *б* видно, что оба элемента повторяемости — квадраты, содержащие элементы симметрии всей кристаллической структуры. Однако квадраты повторяемости на рис. 5.8, *д* в два раза меньше, чем на рис. 5.8, *б*. Поэтому, согласно определению, именно такой элемент повторяемости следует предпочесть при выборе элементарной ячейки. В случае трехмерной структуры NaCl, однако, будет более правильно выбрать элементарную ячейку на основе квадратов, изображенных на рис. 5.8, *б*, так как именно они, а не квадраты, изображенные на рис. 5.8, *д*, преобразуются в кубы с такими же элементами симметрии, что и вся структура (разд. 5.3.3).

На рис. 5.8, *е* приведены примеры неверно выбранных элементов повторяемости. В верхней части рисунка изображены изолированные квадраты, площадь которых равна четверти площади квадратов, изображенных на рис. 5.8, *б*. Каждый из квадратов на рис. 5.8, *е* идентичен другому, однако недопустимо, чтобы элементарные ячейки были изолированы друг от друга. В нижней части рис. 5.8, *е* изображены квадраты, не идентичные друг другу: так, в квадрате *1* в верхнем правом углу находится ион натрия, а в квадрате *2* в этом положении расположен ион хлора.

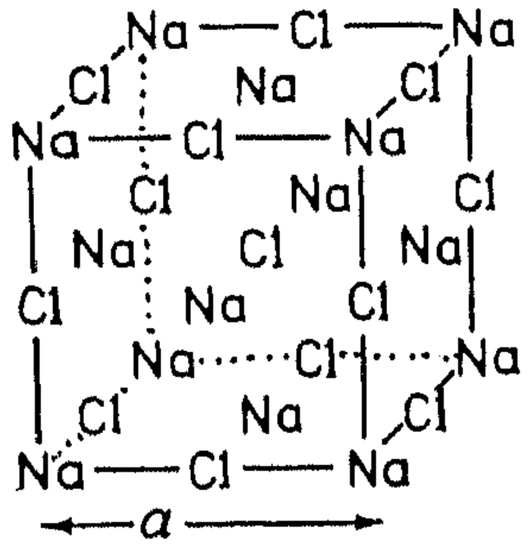



Рис. 5.9. Кубическая элементарная ячейка NaCl ($a=b=c$).

На рис. 5.9 приведена трехмерная элементарная ячейка NaCl. Ионы натрия занимают позиции в вершинах и центрах граней куба, а ионы хлора — в центрах ребер и центре куба. Каждая грань куба представляет собой квадрат, аналогичный тому, который выделен как элементарная ячейка на рис. 5.8, *в*. Как и в двумерном случае, выбор элементарной ячейки может быть неоднозначным: можно выбрать и такую ячейку, в которой ионы натрия и хлора как бы поменяются позициями по сравнению со случаем, изображенным на рис. 5.9. Элементарная ячейка имеет форму куба. Три ребра ячейки $a$, $b$ и $c$ равны между собой. Три угла ячейки $\alpha$ (между ребрами $b$ и $c$), $\beta$ (между $a$ и $c$) и $\gamma$ (между $a$ и $b$) равны 90°. Кубическая элементарная ячейка содержит также определенные элементы симметрии. Эти элементы симметрии, наряду с формой являются характеристическими параметрами кубической элементарной ячейки.

В табл. 5.2 описаны семь *кристаллографических систем*, которым соответствуют семь независимых типов элементарных ячеек, возможных в трехмерном кристалле. Каждая кристаллографическая система характеризуется наличием или отсутствием тех или иных элементов симметрии. Наиболее характерные

Таблица 5.2. Семь кристаллографических систем

| Кристаллографическая система | Параметры[а] элементарной ячейки | Наиболее характерные элементы симметрии | Типы трехмерных решеток |
|---|---|---|---|
| Кубическая | $a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90°$ | Четыре оси третьего порядка | $P$, $F$, $I$ |
| Тетрагональная | $a=b\neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90°$ | Одна ось четвертого порядка | $P$, $I$ |
| Ромбическая | $a\neq b\neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90°$ | Три оси второго порядка или плоскость зеркального отражения | $P$, $F$, $I$, $A$ ($B$ или $C$) |
| Гексагональная | $a=b\neq c$, $\alpha=\beta=90°$, $\gamma=120°$ | Одна ось шестого порядка | $P$ |
| Тригональная | 1) $a=b\neq c$, $\alpha=\beta=90°$, $\gamma=120°$ | Одна ось третьего порядка | $P$ |
| | 2) $a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma\neq 90°$ | То же | $R$ |
| Моноклинная[б] | $a\neq b\neq c$, $\alpha=\gamma=90°$, $\beta\neq 90°$ | Одна ось второго порядка или плоскость зеркального отражения | $P$, $C$ |
| Триклинная | $a\neq b\neq c$, $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90°$ | Нет | $P$ |

[а] Знак $\neq$ указывает на необязательное равенство. Иногда кристаллы характеризуются псевдосимметрией, т. е. элементарная ячейка имеет, например, форму куба, но не обладает элементами симметрии, характерными для кубической решетки. В этом случае кристалл принадлежит к более низкой кристаллографической системе (вероятно, тетрагональной).

[б] В литературе встречается два различных типа моноклинной решетки. Параметры другого, не отраженного в таблице типа следующие: $a\neq b\neq c$, $\alpha=\beta=90°$, $\gamma\neq 90°$.

элементы симметрии каждой кристаллографической системы помещены в третью колонку таблицы. В следующих разделах будет продолжено детальное знакомство с симметрией кристаллов, поскольку эти сведения имеют фундаментальное значение для химии твердого тела и особенно для кристаллографии.

### *5.3.2. Симметрия. Закрытые операции симметрии, точечные группы*

Определение понятия, „симметрия" легче всего дать, используя конкретные примеры. Рассмотрим тетраэдр — основной структурный мотив силикатов (рис. 5.10, *а*). Будем вращать тетраэдр вокруг оси, проходящей через одну из связей Si—O, например вокруг связи атома кремния с верхним атомом кислорода. При повороте на угол, кратный 120°, тетраэдр преобразуется в такой же тетраэдр. Действительно, три кислородных атома, находящихся в основании тетраэдра, меняются своими позициями через каждые 120°. При полном повороте на 360° тетраэдр трижды проходит через такие одинаковые положения.

Факт существования различных (т. е. более чем одна) одинаковых ориентаций тетраэдра в пространстве означает, что тетраэдр $SiO_4$ является симметричной фигурой. Ось, вокруг которой можно проводить поворот, называется *элементом симметрии*, а сам процесс вращения — *операцией симметрии*.

В табл. 5.3 перечислены используемые в кристаллографии элементы симметрии. Существуют две системы обозначений элементов симметрии: символика Германа — Могена, которая чаще употребляется в кристаллографии, и символика Шенфлиса, получившая большое распространение в спектроскопии. Было бы идеально использовать лишь одну систему обозначений, однако в настоящее время это невозможно по трем причинам: 1) обе системы уже прочно укоренились в научной литературе; 2) кристаллографы часто используют те закрытые операции симметрии, которыми не пользуются спектроскописты (то же можно сказать и о последних); 3) спектроскописты употребляют бóльший набор закрытых элементов симметрии, чем кристаллографы.

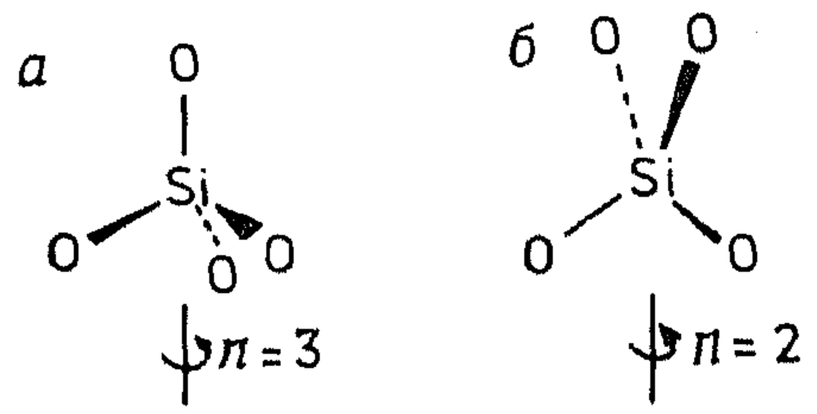



Рис. 5.10. Поворотные оси второго (*б*) и третьего (*а*) порядка.

Описанный выше элемент симметрии тетраэдра $SiO_4$ называется *поворотной осью*, которая обозначается символом $n$. Поворот вокруг этой оси на угол $360°/n$ не изменяет ориентацию тетраэдра в пространстве, а при повторении этой операции $n$ раз тетраэдр преобразуется в самого себя. В рассматриваемом

Таблица 5.3. Элементы симметрии

| Тип элементов симметрии | Элементы симметрии | Системы обозначений: Символика Германа — Могена (кристаллография) | Системы обозначений: Символика Шенфлиса (спектроскопия) |
|---|---|---|---|
| Закрытые элементы симметрии | Плоскость зеркального отражения | $m$ | $\sigma_v$, $\sigma_h$ |
| | Поворотная ось | $\underline{n}$ ($=\underline{2}$, $\underline{3}$, 4, 6) | $C_n$ ($C_2$, $C_3$ и т. д.) |
| | Инверсионная ось | $\overline{n}$ ($=\overline{1}$, $\overline{2}$ и т. д.) | |
| | Зеркально-поворотная ось | — | $S_n$ ($S_1$, $S_2$ и т. д.) |
| | Центр симметрии | $\overline{1}$ | $i$ |
| Открытые элементы симметрии | Плоскость скользящего отражения | $n$, $d$, $a$, $b$, $c$ | — |
| | Винтовая ось | $2_1$, $3_1$ и т. д. | — |

случае $n=3$, поэтому эту ось называют *поворотной осью третьего порядка*. Тетраэдр $SiO_4$ имеет четыре поворотные оси третьего порядка, каждая из которых совпадает с направлением одной из связей Si—O.

Если посмотреть на тетраэдр $SiO_4$ под другим углом, то можно заметить у него оси второго порядка (рис. 5.10). Эти оси проходят через центральный атом кремния и биссектрису угла

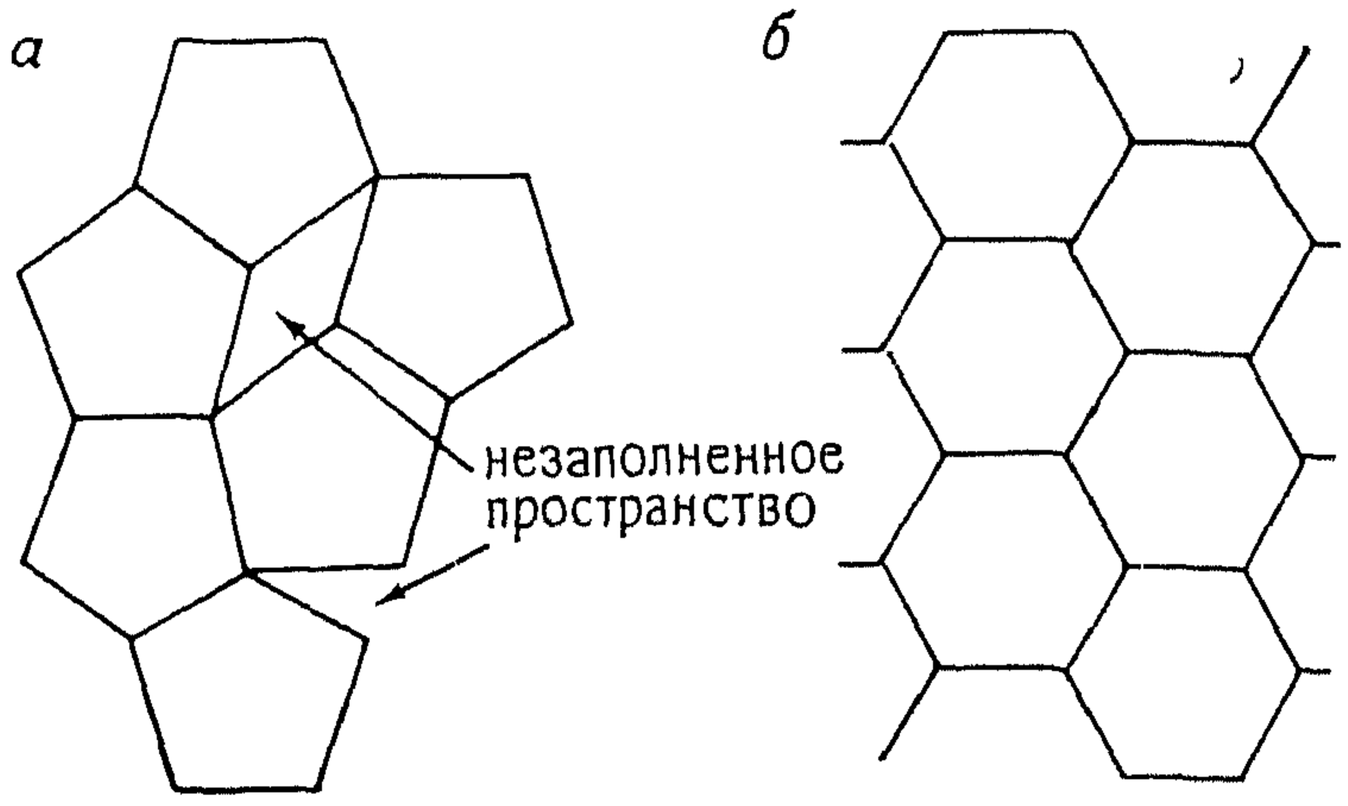



Рис. 5.11. Демонстрация невозможности построения плотной упаковки из правильных пятиугольников (*а*) и построение плотноупакованных слоев из правильных шестиугольников (*б*).

между связями O—Si—O. У тетраэдра имеется три оси второго порядка. (По систематике Шенфлиса имеется шесть осей второго порядка: каждая ось учитывается дважды, так как они имеют разные направления в пространстве, например вверх и вниз). Симметрический поворот, отвечающий $n=1$ (поворот на 360°), называется *единичной* операцией. Такая операция эквивалентна отсутствию какого-либо поворота фигуры. Тем не менее она важна для описания закрытых операций симметрии с помощью теории групп.

В кристалле могут присутствовать поворотные оси первого, второго, третьего, четвертого и шестого порядков. Оси других порядков (например, $n=5$, 7) невозможны. Это не означает, что вещества с молекулами, имеющими форму пентагона, не существуют в кристаллическом состоянии. Однако оси симметрии пятого порядка не характерны для всего кристалла в целом. На рис. 5.11, *а* показана бесполезность попыток сочленить пентагоны таким образом, чтобы образовался полностью комплектный слой; плотно упакованные слои из правильных шестиугольников с осью симметрии шестого порядка (рис. 5.11, *б*) получаются легко.

Говорят, что в полиэдре существует *плоскость зеркального отражения* $m$, если две половины молекулы можно преобразовать друг в друга путем мысленного отражения в данной плос-

кости (ее иногда называют *плоскостью симметрии*). В тетраэдре $SiO_4$ имеется три плоскости зеркального отражения (одна изображена на рис. 5.12, *а*), которые проходят через атом кремния и два атома кислорода. В ходе отражения положение этих атомов не изменяется. Два других атома кислорода тетраэдра $SiO_4$ меняются местами после отражения в плоскости.

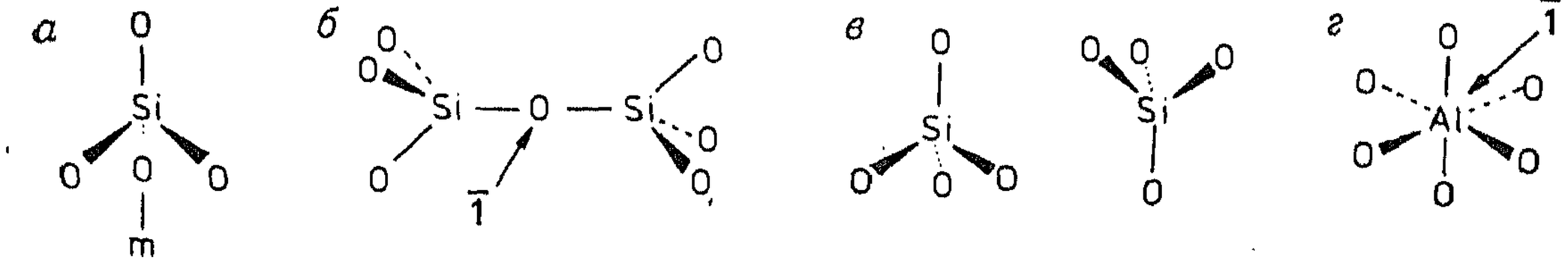



Рис. 5.12. Элементы симметрии. *а* — плоскость зеркального отражения; *б* — центр симметрии; *в* — отсутствие центра симметрии в тетраэдре; *г* — центр симметрии в октаэдре.

Если все составные части молекулы или иона центрально симметричны относительно некоторой точки, то говорят, что имеется *центр симметрии* $\bar{1}$ — точка, по разные стороны от которой находятся одинаковые части молекулы. Группа $Si_2O_7^{6-}$, состоящая из двух тетраэдров $SiO_4$, повернутых друг относительно друга на 90° и соединенных через кислород связью Si—O—Si, имеет центр симметрии, который расположен на мостиковом кислородном атоме (рис. 5.12, *б*). Если любой атом кислорода соединить прямой с центром симметрии, то на продолжении ее на равном расстоянии от центра симметрии окажется другой атом кислорода. Сам по себе тетраэдр (например, $SiO_4$) не является центрально-симметричной фигурой (т. е. атом Si не центр симметрии). При инверсии в точке, отвечающей положению центрального атома Si, тетраэдр не преобразуется в идентичную фигуру (рис. 5.12, *в*). А вот октаэдр (например, $AlO_6$) центрально-симметричен (рис. 5.12, *г*).

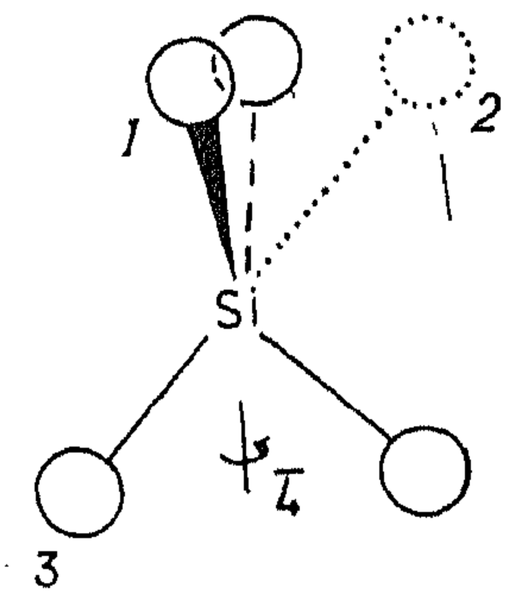



Рис. 5.13. Инверсионная ось четвертого порядка.

Операция, которая включает в себя одновременный поворот вокруг оси *n*-порядка и инверсию в точке, лежащей на оси поворота, называется поворотом и инверсией. Соответствующий этой операции элемент симметрии называется *инверсионной осью n-го порядка,* которая обозначается символом $\bar{n}$. На рис. 5.13 показана инверсионная ось симметрии четвертого порядка — $\bar{4}$. Первой стадией осуществления этой симметрической операции является поворот на угол 360°/4=90°. При этом атом кислорода в позиции *1* переходит в позицию *2*. При инвер-

сии (вторая стадия) в точке, отвечающей положению центрального атома Si, атом кислорода в позиции *2* переходит в позицию *3*. Таким образом, атомы *1* и *3* симметричны относительно инверсионной оси $\bar{4}$. Как и в случае поворотных осей, в кристалле могут существовать лишь следующие инверсионные оси: $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$ и $\bar{6}$. Элемент симметрии — инверсионная ось первого порядка — эквивалентен центру симметрии, а инверсионная ось второго порядка эквивалентна плоскости зеркального отражения, перпендикулярной оси поворота и проходящей через точку инверсии.

Обсуждавшиеся выше операции симметрии называют *закрытыми операциями симметрии* или *точечной симметрией.* Особенность закрытых операций симметрии состоит в том, что в ходе их осуществления остается хотя бы одна особая точка, положение которой не меняется. Например, атом, расположенный в центре симметрии, сохраняет свою первоначальную позицию; не перемещаются поворотные оси или плоскости зеркального отражения в процессе соответствующих симметрических преобразований. Закрытые операции симметрии присущи лишь непериодическим фигурам (например, молекулам конечных размеров). В периодических фигурах (например, в кристаллах) должны существовать такие операции симметрии, которые включают поступательное перемещение в пространстве как часть операции симметрии. Многие молекулы и кристаллы имеют более чем по одному элементу симметрии. Однако число возможных комбинаций элементов симметрии в кристалле ограничено 32 вариантами. Их называют *кристаллографическими точечными группами.*

### *5.3.3. Выбор элементарной ячейки и кристаллографическая система*

Общие сведения о параметрах элементарных ячеек различных кристаллографических систем приведены в табл. 5.2. Однако *не* эти параметры *определяют* тип элементарной ячейки; они лишь являются следствием существования определенных элементов симметрии. *Кубическая элементарная ячейка* — это такая ячейка, в которой имеется четыре оси третьего перядка (рис. 5.14). Откуда следует, что $a=b=c$ и $\alpha=\beta=\gamma=90°$. Наиболее *существенные элементы симметрии*, определяющие отнесение элементарной ячейки к той или иной кристаллографической системе, также приведены в табл. 5.2. Для большинства кристаллографических систем характерны и другие элементы симметрии. Например, кубической ячейке кроме осей третьего порядка присущи другие элементы симметрии, в том числе три оси чет-

вертого порядка, проходящие через центры каждой пары противоположных граней (рис. 5.14).

*Тетрагональная элементарная ячейка* характеризуется наличием одной оси четвертого порядка. Рассмотрим в качестве примера кристаллическую структуру $CaC_2$, которая представляет собой растянутую вдоль вертикальной оси структуру типа NaCl. Такое растяжение объясняется тем, что группы $C_2$ имеют не сферическую, а эллипсоидную форму (рис. 5.15, *а*). Данную тетрагональную ячейку можно получить из ячейки NaCl путем замещения ионов Na на ионы Ca, а ионов Cl на ионы $C_2$. Объем такой тетрагональной ячейки равен половине объема соответствующей кубической элементарной ячейки (рис. 5.15, *б*). Для NaCl выбор в качестве элементарной тетрагональной ячейки был бы неверен, так как она не содержит всех элементов симметрии кубического кристалла (см. рис. 5.8, *д* и обсуждение этого рисунка в тексте).

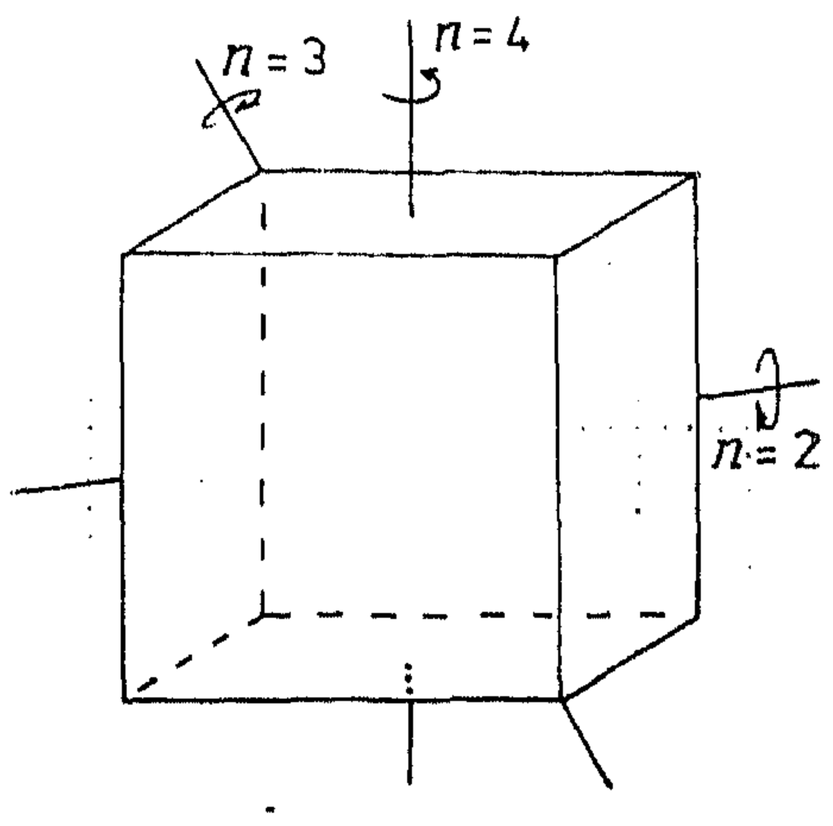



Рис. 5.14. Оси симметрии куба второго, третьего и четвертого порядков.

*Тригональная* кристаллографическая система характеризуется наличием одной оси третьего порядка. Ячейку такой формы

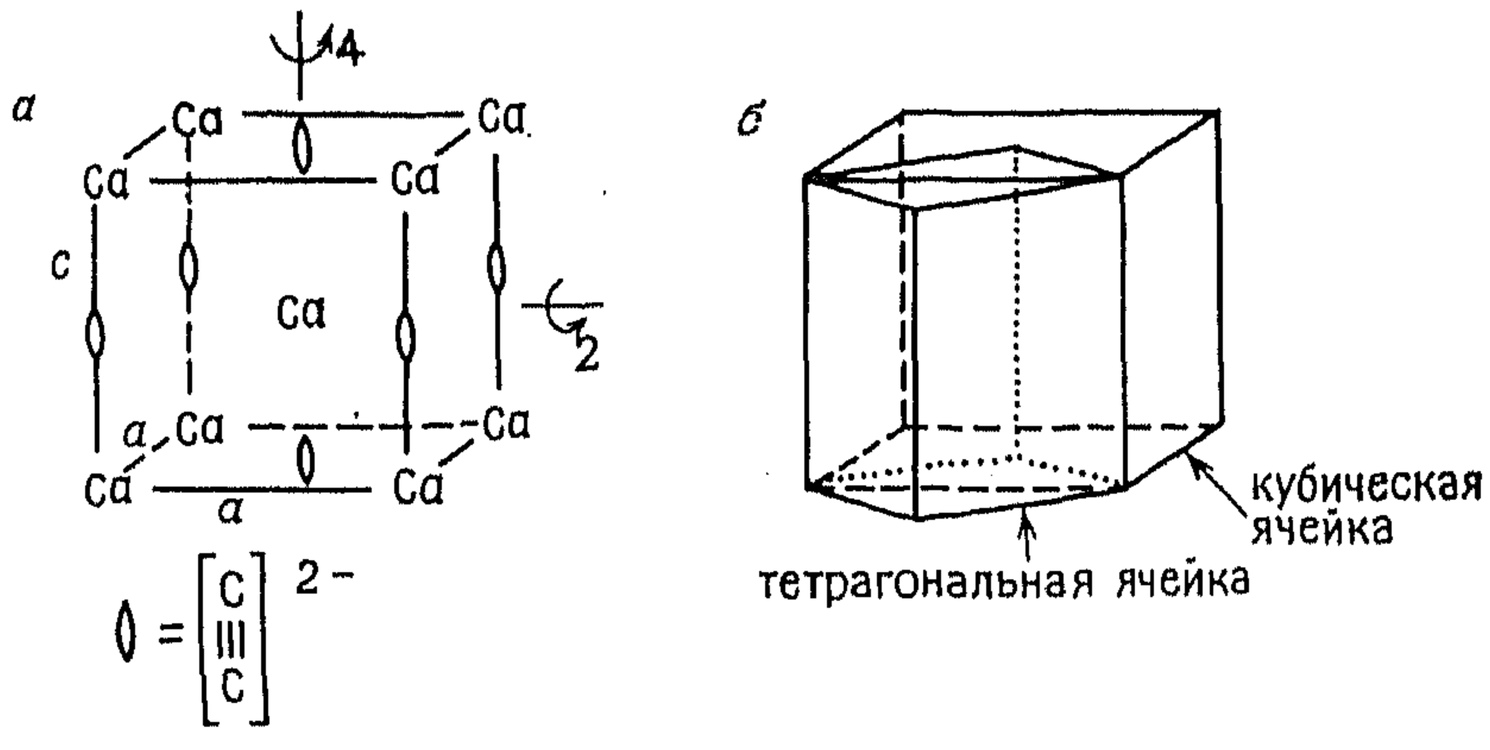



Рис. 5.15. Тетрагональная элементарная ячейка $CaC_2$ (*а*) и связь между тетрагональной и кубической ячейками NaCl (*б*).

можно получить путем растяжения или сжатия кубической элементарной ячейки вдоль одной из ее объемных диагоналей (рис. 5.16). Ось третьего порядка, параллельная этой объемной диагонали, сохраняется, а оси симметрии, направленные вдоль остальных объемных диагоналей, исчезают. Размеры всех трех ребер не изменяются, а все три угла, оставаясь равными между

собой, не равны 90°. В структуре типа NaCl можно также выделить тригональную элементарную ячейку с $\alpha=\beta=\gamma=60°$, в которой ионы натрия находятся в вершинах, а ионы хлора — в центре ячейки. Однако, как и в предыдущем случае, симметрия такой тригональной ячейки будет ниже симметрии кубического кристалла NaCl. Структуру $NaNO_3$ можно представить в виде тригонально искаженной структуры NaCl. В ней сферические ионы $Cl^-$ заменены на группы $NO_3^-$ треугольной формы. Наличие таких групп вызывает сжатие ячейки вдоль одной из объемных диагоналей (или, более точно, растяжение в плоскости, перпендикулярной этой диагонали). Все оси симметрии четвертого порядка и все, кроме одной, оси третьего порядка исчезают.

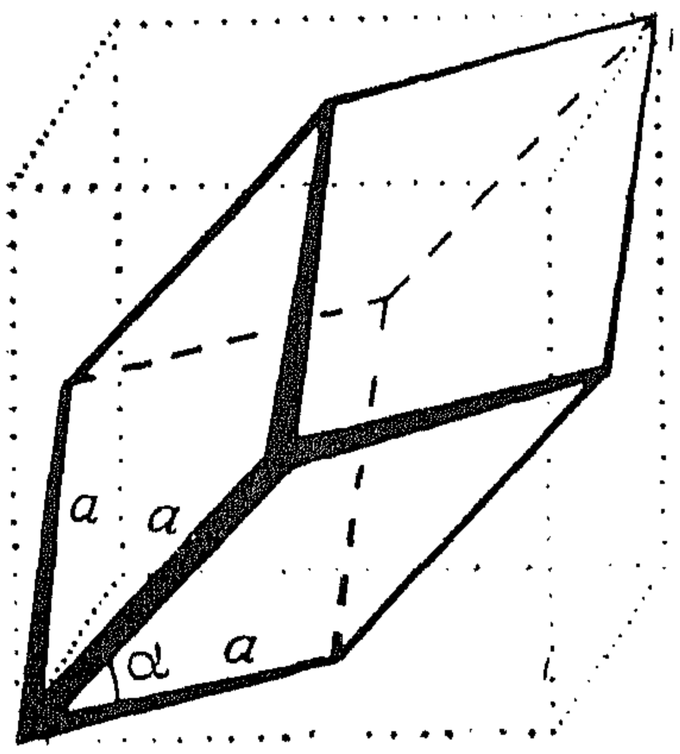



Рис. 5.16. Переход от кубической элементарной ячейки к тригональной.

Тригональная кристаллографическая система — одна из наиболее сложных. В тригональной элементарной ячейке могут существовать оси симметрии, характерные либо для ромбоэдрической (как в приведенном выше примере), либо для гексагональной системы (табл. 5.2). В течение многих лет продолжается дискуссия среди кристаллографов о статусе тригональной кристаллографической системы. Некоторые считают, что ее не следует выделять в отдельную систему, а можно рассматривать как подсистему гексагональной кристаллографической системы. Большинство склонны рассматривать ее как самостоятельную систему, как это сделано в табл. 5.2.

*Гексагональная кристаллографическая система* подробно рассматривается в гл. 7 (рис. 7.6).

*Ромбическая элементарная ячейка* имеет форму прямоугольного параллелепипеда, у которого все углы прямые, а все ребра разных размеров. Ей присущи такие элементы симметрии, как плоскости зеркального отражения и поворотные оси второго порядка. В минимальный набор элементов симметрии, характерный для ромбической ячейки, входят взаимно перпендикулярные плоскости зеркального отражения или оси симметрии второго порядка.

*Моноклинную элементарную ячейку* можно рассматривать как производную от ромбической ячейки. Она возникает как бы при некотором сдвиге верхней грани прямоугольного параллелепипеда относительно нижней грани в направлении, параллельном одному из ребер. Вследствие такой деформации один из

углов становится не равным 90°, и бóльшая часть элементов симметрии исчезает. В моноклинной элементарной ячейке существует лишь плоскость зеркального отражения и (или) одна ось симметрии второго порядка.

В *триклинной элементарной ячейке* отсутствуют какие-либо элементы симметрии. Это находит свое отражение и в форме элементарной ячейки.

### *5.3.4. Открытые операции симметрии и пространственные группы симметрии*

Молекулы, имеющие конечные размеры, характеризуются наличием лишь закрытых элементов симметрии. В отличие от этого кристаллам, представляющим собой бесконечные повторяющиеся структуры, присущи и *открытые элементы симметрии*.

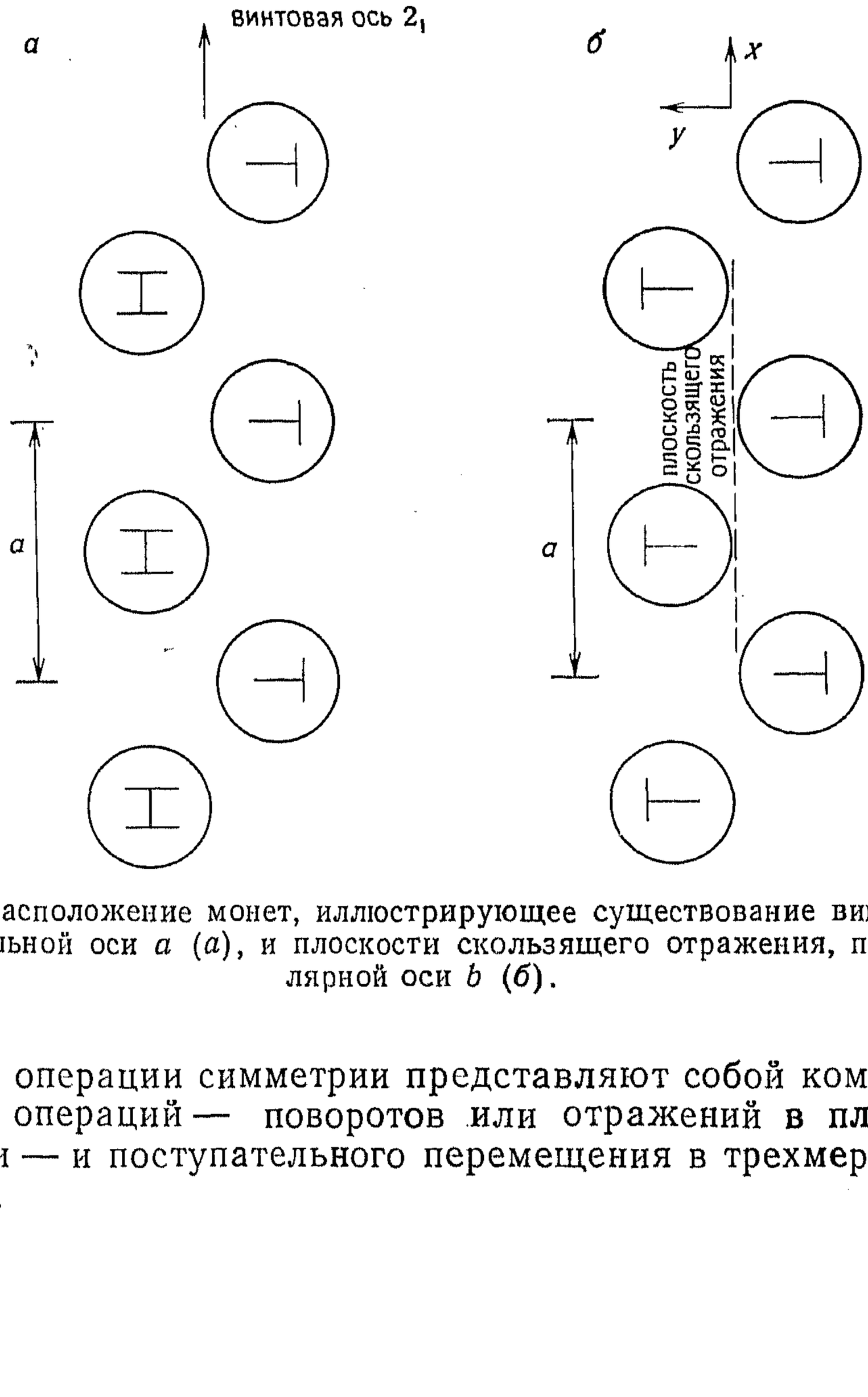



Рис. 5.17. Расположение монет, иллюстрирующее существование винтовой оси $2_1$, параллельной оси *a* (*а*), и плоскости скользящего отражения, перпендикулярной оси *b* (*б*).

Открытые операции симметрии представляют собой комбинацию закрытых операций — поворотов или отражений в плоскостях симметрии — и поступательного перемещения в трехмерном пространстве.

Операция, называемая *винтовым поворотом*, представляет собой поворот вокруг *винтовой оси* и сдвиг вдоль оси. Атомы или ионы в кристалле, которые расположены по спирали вдоль этой оси, можно преобразовать друг в друга с помощью винтового поворота. На рис. 5.17, *а* приведена схема такой симметрической операции. Винтовая ось обозначается символом $X_Y$. Этот символ означает трансляцию на $Y/X$-ю долю длины ребра элементарной ячейки параллельно винтовой оси с одновременным поворотом на угол, равный $1/X \cdot 360°$, относительно этой оси. Так, операция винтового поворота вокруг оси $4_2$, параллельной оси $X$, включает трансляцию на вектор $a/2$ и поворот на 90°. Этот процесс повторяется дважды для каждой элементарной ячейки.

Симметрическая операция *отражения со скольжением* сводится к отражению в плоскости с последующим сдвигом. Схематическое изображение этой операции приведено на рис. 5.17, *б*. Направление сдвига может быть параллельно любой из осей ячейки ($a$, $b$, $c$), плоской ($n$) или объемной ($d$) диагоналям. В ходе операции отражения со скольжением в плоскостях $a$, $b$, $c$, $n$ осуществляется сдвиг на $^1/_2$ кратчайшей трансляции по соответствующему направлению. По определению отражение со скольжением в плоскости $d$ содержит сдвиг на $^1/_4$ объемной диагонали. Для аксиальных плоскостей скольжения $a$, $b$ и $c$ важно знать как направление сдвига, так и положение плоскости отражения. Так, например, плоскость скольжения $a$ может быть перпендикулярна как $b$ (т. е. плоскость $ac$), так и $c$.

Основной характеристикой любой кристаллической структуры является ее *пространственная группа*. В обозначение пространственной группы входят символы, содержащие информацию о кристаллографической системе, типе решетки, имеющихся закрытых и открытых элементах симметрии. Если комбинировать всеми возможными способами закрытые и открытые операции симметрии и использовать при этом 14 типов решеток Бравэ, то получится 230 различных пространственных групп (так называемых федоровских групп). Гл. 6 посвящена описанию пространственных групп и соотношений между пространственными группами и кристаллическими структурами.

### *5.3.5. Кристаллическая решетка. Решетки Бравэ*

Часто бывает очень полезно уметь представить периодическое расположение атомов, ионов или молекул в кристалле в виде системы точек, называемой *кристаллической решеткой*. На рис. 5.18, *а* приведено сечение структуры NaCl, а на рис. 5.18, *б* — ее представление в виде системы *точек решетки*. Каждая точка отвечает либо иону $Na^+$, либо иону $Cl^-$, при этом

неважно, расположена ли точка в позиции иона $Na^+$, или в позиции иона $Cl^-$, или между ними. Элементарная ячейка образуется путем объединения отдельных точек кристаллической решетки. На рис. 5.18, *б* показаны два возможных пути составле-

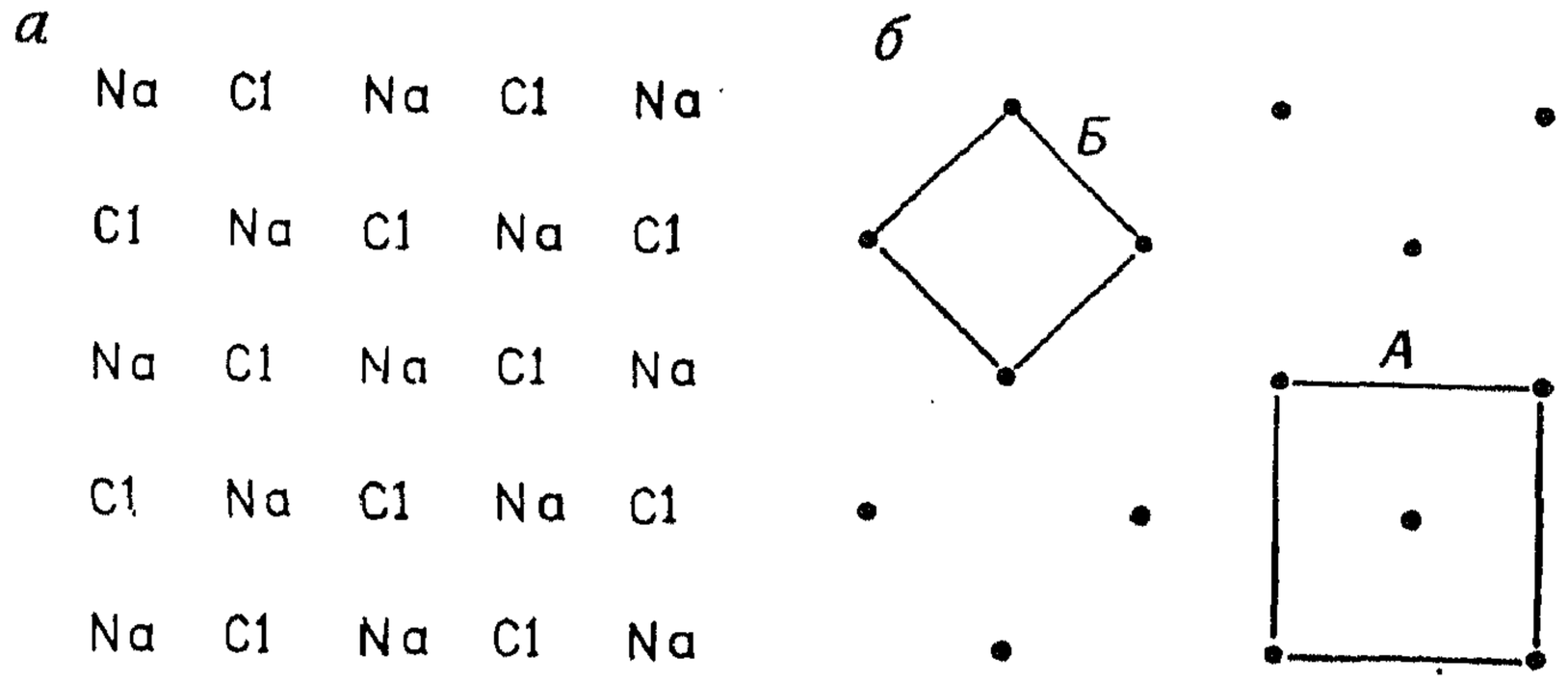



Рис. 5.18. Представление двумерной структуры NaCl (*а*) в виде системы точек решетки (*б*).

ния элементарной ячейки (*А* и *Б*). В ячейке типа *Б* точки кристаллической решетки расположены лишь в вершинах квадрата. Такая ячейка называется *примитивной* (обозначается *P*). В центре ячейки типа *А* имеется дополнительная точка по срав-

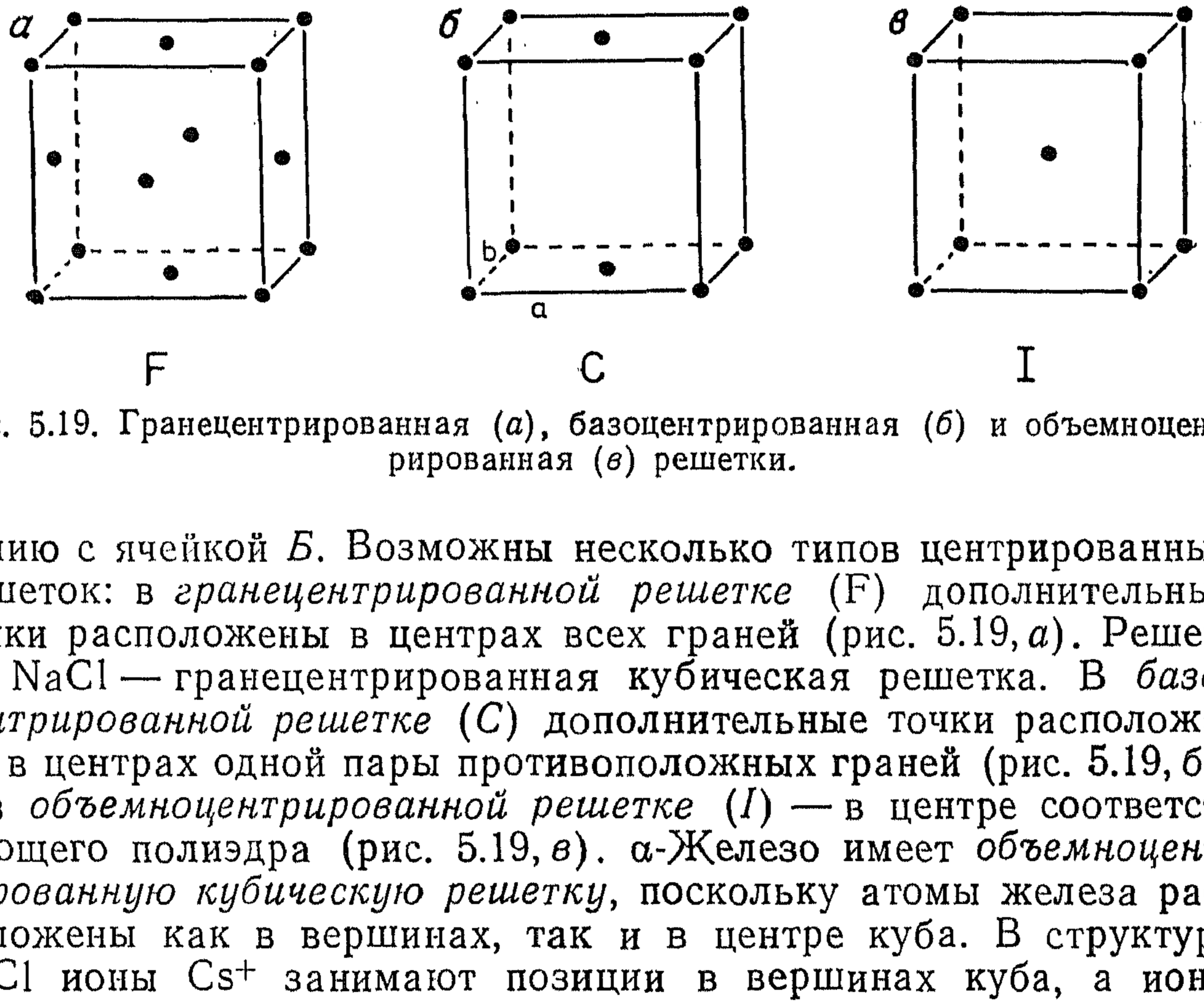



Рис. 5.19. Гранецентрированная (*а*), базоцентрированная (*б*) и объемноцентрированная (*в*) решетки.

нению с ячейкой *Б*. Возможны несколько типов центрированных решеток: в *гранецентрированной решетке* (F) дополнительные точки расположены в центрах всех граней (рис. 5.19, *а*). Решетка NaCl — гранецентрированная кубическая решетка. В *базоцентрированной решетке* (*C*) дополнительные точки расположены в центрах одной пары противоположных граней (рис. 5.19, *б*), а в *объемноцентрированной решетке* (*I*) — в центре соответствующего полиэдра (рис. 5.19, *в*). α-Железо имеет *объемноцентрированную кубическую решетку*, поскольку атомы железа расположены как в вершинах, так и в центре куба. В структуре CsCl ионы $Cs^+$ занимают позиции в вершинах куба, а ионы

$Cl^-$ — в центре куба (или наоборот). Однако кубическая решетка CsCl — примитивная. Это объясняется тем, что необходимым условием существования объемноцентрированной решетки является идентичность атомов, расположенных в вершинах и центре (или вблизи этих позиций) элементарной ячейки.

Всего существует 14 типов трехмерных кристаллических решеток, которые отличаются друг от друга кристаллографической системой и типом центрировки. Эти типы решеток называются *решетками Бравэ*. Различные решетки Бравэ можно получить комбинацией кристаллографической системы и типа пространственной решетки (табл. 5.2). Например, примитивная моноклинная, базоцентрированная моноклинная и примитивная триклинная решетки — это три из 14 решеток Бравэ. Однако для каждого случая симметрии решетки реализуются только некоторые из возможных комбинаций. Например, кубическая решетка не может быть базоцентрированной, поскольку последняя не содержала бы оси симметрии третьего порядка, необходимой для кубической системы. Элементарная ячейка Бравэ должна иметь минимальный объем из всех возможных ячеек. Так, вместо гранецентрированной тетрагональной ячейки в качестве элементарной ячейки следует выбрать объемноцентрированную тетрагональную ячейку. Симметрия ячейки при этом не меняется, а объем уменьшается вдвое (рис. 5.15, *б*).

### *5.3.6. Плоскости решетки, индексы Миллера и направления*

Концепция о наличии плоскостей в кристаллической решетке (разд. 5.2.2.2) без сомнения оказалась весьма плодотворной для рентгеновских исследований. В то же время она явилась источником сильной путаницы, так как при формальном подходе к сути этой концепции можно смешать два разных явления. Можно считать, что любая плотноупакованная структура, например структура металла или ионного соединения (NaCl, $CaF_2$ и т. д.), составлена из плоскостей, или слоев, атомов. Эти атомные слои часто играют роль составных частей элементарной ячейки кристалла, например они могут совпадать с одной из граней элементарной ячейки. Обратное утверждение не всегда верно, особенно для сложных кристаллических структур. Например, грани или сечения элементарных ячеек часто не совпадают с атомными слоями. *Плоскости решетки*, введенные в рассмотрение Брэггом, можно определить просто на основании формы и параметров элементарной ячейки. Плоскости решетки — это некий воображаемый образ, не имеющий непосредственного отношения к атомным слоям. Они составляют как бы решетку сравнения, относительно которой можно рассматривать положение атомов в кристаллической структуре. Иногда данный набор плоско-

стей решетки совпадает с атомными слоями, однако — далеко не всегда.

Рассмотрим двумерную систему точек решетки, представленную на рис. 5.20. Ее можно разделить на много различных семейств параллельных рядов. Каждое из семейств характеризуется расстоянием $d$ между парой соседних рядов. В трехмерном пространстве эти ряды становятся плоскостями. Расстояния между парой соседних плоскостей называют *межплоскостным расстоянием* $d$. Рентгеновские лучи рассеиваются на этих различных семействах плоскостей решетки. Углы дифракции $\theta$ на каждом семействе плоскостей связаны с межплоскостными расстояниями $d$ законом Брэгга (разд. 5.2.2.2).

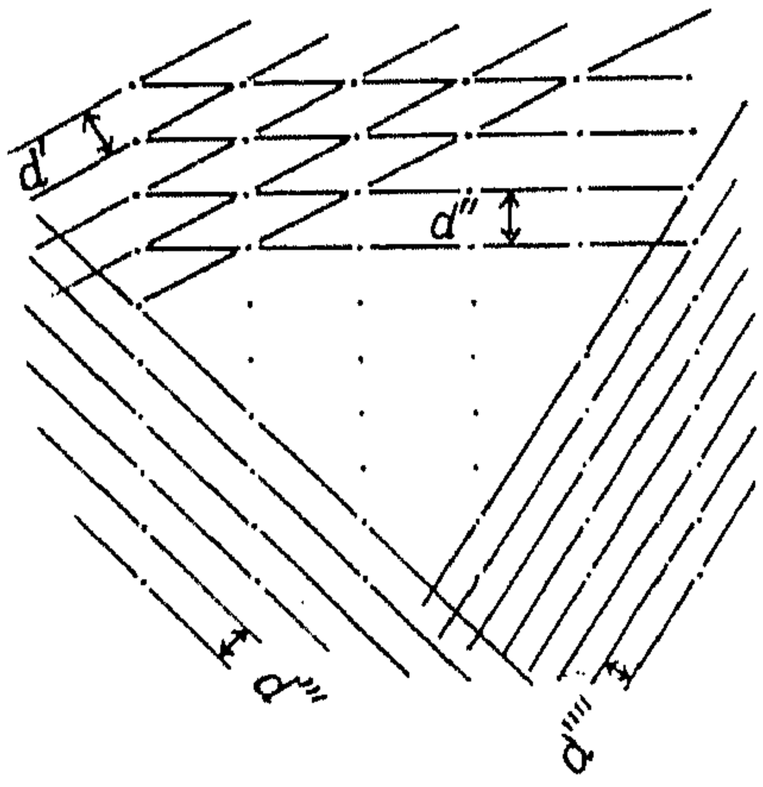



Рис. 5.20. Проекции плоскостей решетки.

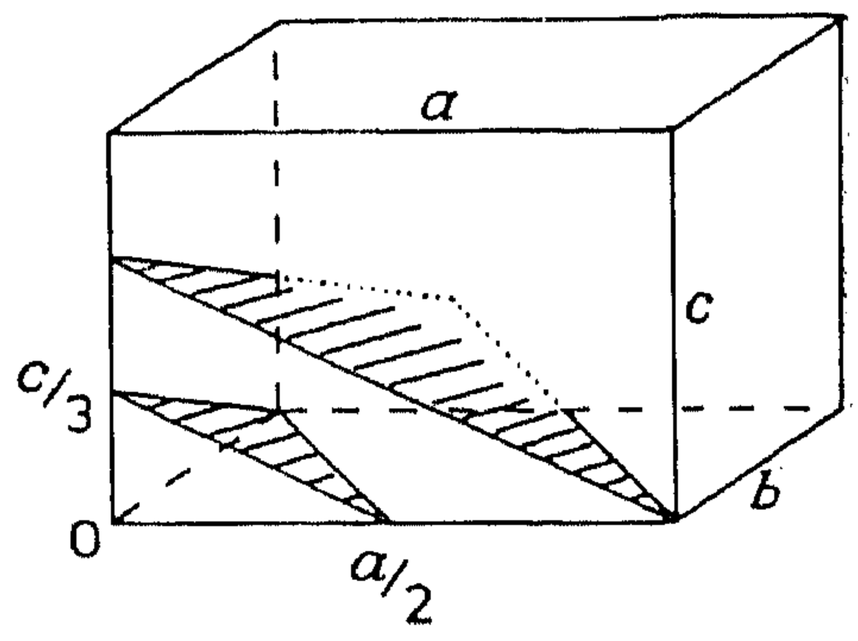



Рис. 5.21. Определение индексов Миллера плоскостей решетки.

Каждому семейству параллельных плоскостей решетки отвечает тройка индексов (*индексы Миллера*). На рис. 5.21 показано, как следует определять индексы плоскостей. Начало координат обозначено точкой 0. На рисунке изображены две параллельные наклонные плоскости. Третья плоскость этого семейства должна проходить через начало координат. Каждую из изображенных плоскостей можно продолжить за границы данной элементарной ячейки, тогда они пересекут многие другие элементарные ячейки. Кроме этих двух плоскостей в кристалле имеется еще много плоскостей, параллельных данным. Однако они не пересекают приведенную на рис. 5.21 элементарную ячейку. Чтобы определить индексы семейства плоскостей, рассмотрим плоскость, которая находится по соседству с плоскостью, проходящей через начало координат. Найдем точки пересечения этой плоскости с тремя осями элементарной ячейки. Величины отрезков, отсекаемых плоскостью, выразим в долях периодов элементарной ячейки. Рассматриваемая плоскость отсекает на оси $x$ отрезок $a/2$, на оси $y$ — отрезок $b$, на оси $z$ — отрезок $c/3$. Таким образом, в долях периодов ячейки это можно записать $^1/_2$, 1, $^1/_3$.

Теперь возьмем обратные значения этих чисел и получим индексы данной плоскости (213). Такая тройка целых чисел и есть индексы Миллера, которые относятся ко всем другим плоскостям, параллельным рассматриваемой плоскости. В этом семействе плоскостей расстояние между соседними плоскостями строго постоянное, равное $d$.

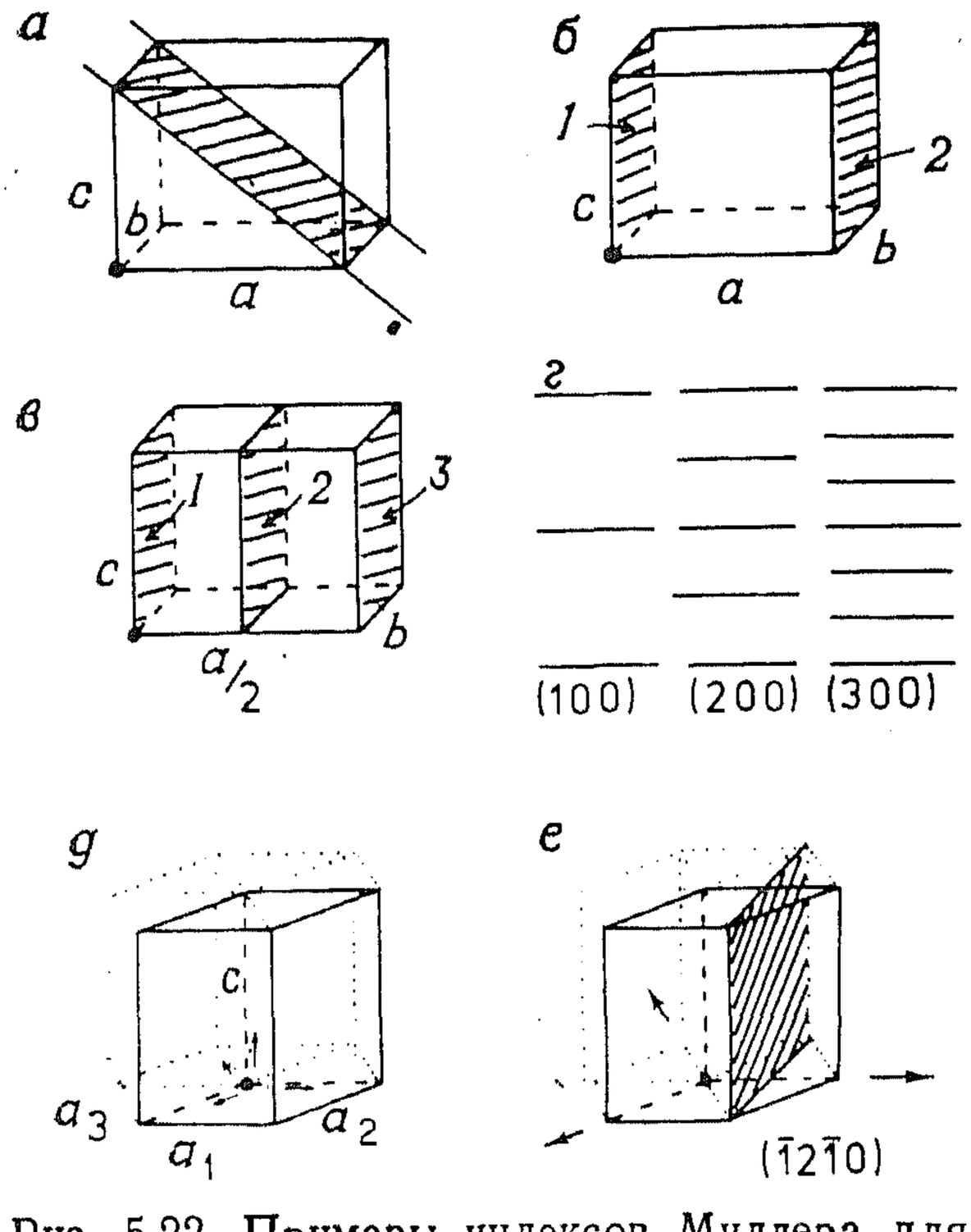



Рис. 5.22. Примеры индексов Миллера для различных плоскостей. *а* — (101); *б* — (100); *в* — (200); *г* — (*h*00); *д* — оси в гексагональной ячейке; *е* — положение плоскости $(\bar{1}2\bar{1}0)$ (начало координат в центре основания гексагональной ячейки); положительные направления *a* обозначены стрелками.

На рис. 5.22, *а* заштрихованная плоскость отсекает на осях $x$, $y$, $z$ отрезки, равные $1a$, $\infty b$, $1c$, так как плоскость параллельна $b$. Обратные значения этих чисел (1, ∞, 1) дают индексы Миллера плоскости (101). На рис. 5.22, *б* обсуждаемые плоскости играют роль противоположных граней элементарной ячейки. Непосредственно определить индексы плоскости *1* нельзя, поскольку она проходит через начало координат. Плоскость *2* отсекает на осях ячейки отрезки $1a$, $\infty b$, $\infty c$, следовательно, ее индексы (100). Рис. 5.22, *в* аналогичен рис. 5.22, *б*, однако число плоскостей здесь в два раза больше, чем на рис. 5.22, *б*. Чтобы определить индексы Миллера, рассмотрим плоскость *2*, которая ближе других расположена к началу координат и вместе с тем не проходит через него. Эта плоскость отсекает отрезки $^1/_2$, ∞, ∞, поэтому индексы Миллера запишутся так: (200). Таким образом, если среди индексов Миллера есть цифра 2, то такая плоскость отсекает на соответствующей оси отрезок, равный половине периода ячейки. Это иллюстрирует важное положение о несводимости одного семейства плоскостей к другому семейству параллельных плоскостей. Нельзя делить индексы Миллера на постоянное число. Так, распространенной ошибкой является считать семейство плоскостей (200) плоскостями, расположенными между плоскостями (100), и приводить

такую последовательность плоскостей (100), (200), (100), (200), (100) и т. д. Правильное обозначение плоскостей приведено на рис. 5.22, *г*. Если между соседними плоскостями (100) имеются дополнительные плоскости, то все они могут быть заданы едиными индексами, например (200).

В общем виде индексы Миллера записываются с помощью латинских букв (*hkl*). Запятые между цифрами (и буквами) обычно не ставятся. Индексы плоскостей заключены в круглые скобки. Фигурные скобки { } используют для обозначения семейства эквивалентных плоскостей. Например, в кубических кристаллах семейства (100), (010), (001) эквивалентны. Все вместе эти плоскости можно обозначить как {100}.

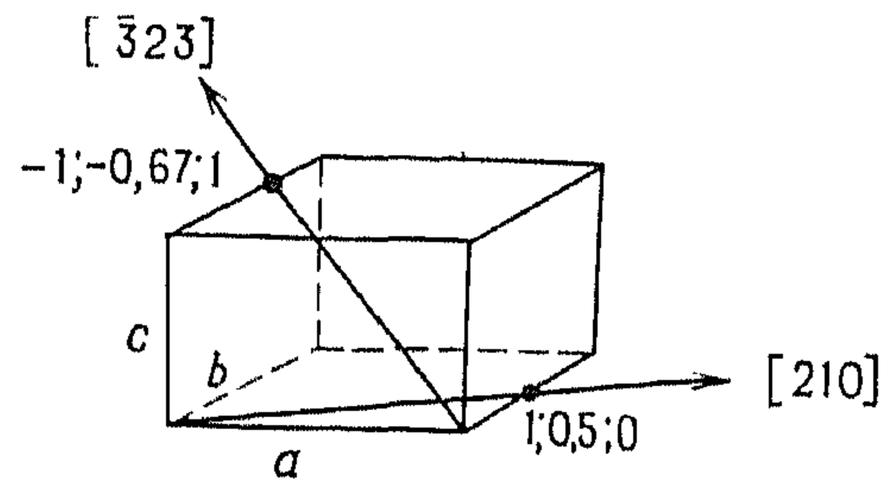



Рис. 5.23. Индексы направлений [210] и [$\bar{3}$23].

Особо следует остановиться на описании с помощью индексов Миллера плоскостей гексагональной ячейки. Для их обозначения часто используют четыре числа (*hkil*). Значения индекса *i* можно получить, взяв обратную величину длины отрезка на оси $a_3$, отсекаемого рассматриваемой плоскостью (рис. 5.22, *д*), т. е. точно так же, как и в случае остальных индексов *hkl*. Индекс *i* несет в какой-то степени избыточную информацию, поскольку справедливо следующее соотношение: $h+k+i=0$, например ($10\bar{1}1$), ($\bar{2}110$), ($1\bar{2}11$) и др. Черта над цифрой, используемой для обозначения индекса, отвечает пересечению плоскостью соответствующей оси в ее отрицательной части (разд. 5.3.10). На рис. 5.22, *е* в качестве примера приведена плоскость ($\bar{1}2\bar{1}0$). Иногда индексы плоскостей гексагональной ячейки записываются в виде тройки чисел с точкой, например ($\bar{1}2.0$), а иногда четвертый индекс просто опускают ($\bar{1}20$).

*Направлениями* в кристаллах и решетках называются прямые, проходящие через начало координат. Все прямые, параллельные данному направлению, имеют одинаковые обозначения. Пусть некоторая прямая проходит через начало координат и точку с координатами *x*, *y*, *z*, тогда она проходит также через точки с координатами 2*x*, 2*y*, 2*z*; 3*x*, 3*y*, 3*z* и т. д. Эти координаты, записанные в квадратных скобках [*x*, *y*, *z*], есть индексы данного направления; индексы представляют собой тройку наименьших целых чисел, которые можно получить путем деления или умножения на постоянный коэффициент. Так, набор $\left[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0\right]$, [110], [330] относится к обозначениям с помощью индексов од-

ного и того же направления, однако обычно для этого направления используют индексы [110]. В кубических системах направление [*hkl*] всегда перпендикулярно плоскости (*hkl*), имеющей те же индексы. В некубических системах это верно далеко не всегда. Семейства направлений, преобразующиеся друг в друга операциями симметрии, называют эквивалентными. Они обозначаются общим символом ⟨*hkl*⟩. Например, в кубической решетке направления [100], [010] и др. эквивалентны друг другу. Они обозначаются символом ⟨100⟩. На рис. 5.23 для выделенных направлений приведено их описание с помощью индексов.

### *5.3.7. Формулы для расчета межплоскостных расстояний*

Ранее уже было дано определение межплоскостных расстояний некоторого семейства плоскостей как расстояний между парами соседних плоскостей в данном семействе. Величина межплоскостного расстояния входит в уравнение Брэгга. В кубической элементарной ячейке межплоскостные расстояния между плоскостями (100) равны периоду ячейки $a$ (рис. 5.22, *б*). Для плоскостей (200) кубической ячейки $d=a/2$ и т. д. В ортогональных ячейках ($\alpha=\beta=\gamma=90°$) межплоскостные расстояния для любого семейства плоскостей связаны с параметрами решетки следующим соотношением:

$$\frac{1}{d^2_{hkl}}=\frac{h^2}{a^2}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2} \qquad (5.4)$$

Для тетрагональных ячеек ($a=b$) уравнение (5.4) упрощается. Еще более простой вид это уравнение имеет в случае кубических кристаллов ($a=b=c$):

$$\frac{1}{d^2}=\frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \qquad (5.5)$$

Проверим справедливость уравнения (5.5) на примере плоскостей семейства (200) кубической ячейки. Поскольку $h=2$, $k=l=0$, то $1/d^2=4/a^2$ и, следовательно,

$$d=a/2$$

Формулы для межплоскостных расстояний в моноклинных и особенно триклинных кристаллах имеют гораздо более сложный вид, так как углы в таких решетках отличны от 90°. В соответствующие формулы в качестве переменных входят не только линейные параметры решетки, но и углы. Формулы для расчета межплоскостных расстояний и объемов элементарных ячеек приведены в приложении (разд. 6).

### 5.3.8. *Плоскости решетки и межплоскостные расстояния. Сколько их может быть?*

Число возможных семейств плоскостей решетки и отвечающих им межплоскостных расстояний обычно велико, но выражается конечной величиной. Существует две причины конечности этого числа. Во-первых, нижний предел возможных значений межплоскостных расстояний определяется длиной волны рентгеновских лучей, используемых в дифракционных экспериментах. Так, согласно закону Брэгга, $n\lambda = 2d \sin\theta$ и, следовательно, $d = n\lambda/2 \sin\theta$. Максимальное значение $\sin\theta$ равно 1 (когда $2\theta = 180°$). Поэтому минимальное межплоскостное расстояние может быть равно $\lambda/2$ (для $n=1$). Для Cu$K_\alpha$-излучения $\lambda/2 \approx \approx 0{,}77$ Å. При необходимости измерять меньшие межплоскостные расстояния следует заменить медный анод рентгеновской трубки на другой с более жестким излучением (с меньшей длиной волны), например на молибденовый анод (табл. 5.1).

Во-вторых, число семейств плоскостей решетки ограничено, поскольку индексы Миллера, входящие в формулы для расчета межплоскостных расстояний, могут быть лишь целыми числами (т. е. $h$, $k$, $l = 0, 1, 2, \ldots$). Межплоскостные расстояния обратно пропорциональны значениям индексов Миллера. Так, наибольшие значения межплоскостных расстояний отвечают плоскостям (100), (010), (001), (110) и т. д. Если параметры элементарной ячейки известны, то можно рассчитать величины межплоскостных расстояний, подставляя в соответствующие формулы различные значения $h$, $k$, $l$. Рассмотрим, например, ромбическую элементарную ячейку с параметрами $a = 3{,}0$ Å, $b = 4{,}0$ Å, $c = 5{,}0$ Å. Для расчета межплоскостных расстояний используют формулу (5.4):

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{h^2}{9} + \frac{k^2}{16} + \frac{l^2}{25}$$

При этом ограничимся лишь двумя значениями индексов $h$, $k$, $l$: 0 и 1. В табл. 5.4 приведены возможные комбинации $hkl$ и рас-

Таблица 5.4. Рассчитанные значения межплоскостных расстояний для ромбической ячейки ($a = 3{,}0$ Å, $b = 4{,}0$ Å, $c = 5{,}0$ Å)

| *hkl* | *d*, Å | *hkl* | *d*, Å |
|---|---|---|---|
| 001 | 5,00 | 101 | 2,57 |
| 010 | 4,00 | 110 | 2,40 |
| 011 | 3,12 | 111 | 2,16 |
| 100 | 3,00 | | |

считанные значения $d$. Приведенные в табл. 5.4 значения межплоскостных расстояний расположены в порядке их уменьшения, поэтому комбинация индексов 100 идет позже, чем 011. Естественно, что приведенный перечень плоскостей может быть продолжен для бóльших значений $hkl$. Перечень плоскостей окончится при некотором минимальном значении межплоскостного расстояния $d$. Если бы мы договорились использовать и другие значения $hkl$, кроме 0 и 1 (например, 2), то можно было бы получить величины межплоскостных расстояний, бóльшие, чем некоторые из приведенных в табл. 5.4. Например, для комбинации $hkl$ 002 $d=2{,}5$ Å.

### *5.3.9. Систематическое погасание рефлексов*

В разд. 5.3.8 были перечислены факторы, определяющие максимальное число возможных семейств плоскостей решетки. В принципе рентгеновские лучи дифрагируют (или отражаются) на каждом из семейств плоскостей, однако результирующая интенсивность некоторых рефлексов на рентгенограмме может быть равна нулю. Рефлексы на рентгенограммах могут исчезать по двум причинам: либо из-за каких-либо особенностей структуры, либо в связи с конкретным типом решетки или наличием определенных открытых элементов симметрии. Отсутствие рефлексов по второй причине называется *систематическим погасанием.* Таким образом, систематическое погасание проявляется в случае непримитивных кристаллических решеток ($I$, $F$ и т. д.) или при наличии таких элементов симметрии, как винтовые оси или плоскости скользящего отражения.

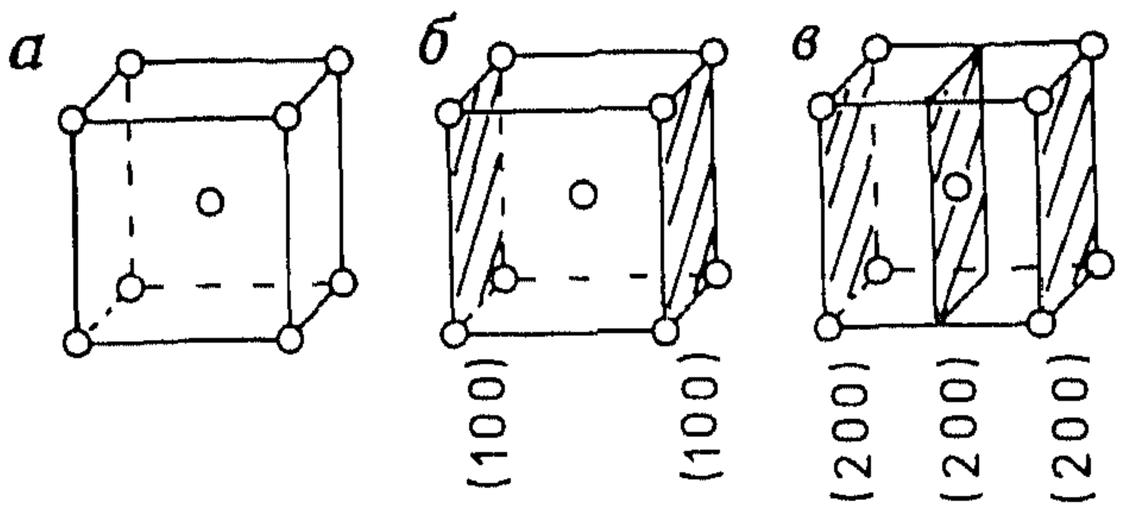



Рис. 5.24. Объемноцентрированная кубическая ячейка α-Fe (*а*) и плоскости (100) (*б*) и (200) (*в*).

В качестве примера решетки, в которой возникают систематические погасания, рассмотрим объемноцентрированную кубическую решетку α-Fe (рис. 5.24, *а*). Рефлексы плоскостей (100) (рис. 5.24, *б*) имеют нулевую интенсивность, они систематически погасают. Причина этого состоит в том, что атомы, находящиеся в центрах кубических ячеек на половине расстояния между соседними плоскостями (100), рассеивают рентгеновские лучи точно в противоположной фазе по сравнению с атомами, расположенными в плоскостях (100), в вершинах кубической ячейки. Во всем кристалле число атомов, расположенных в таких кристаллографических позициях (в вершинах и центрах кубических

Таблица 5.5. Систематические погасания, отвечающие различным типам решетки

| Тип решетки | Условия, необходимые для появления рефлексов на рентгенограммах[a] |
|---|---|
| Примитивная $P$ | Нет |
| Объемноцентрированная $I$ | $hkl$; $h+k+l=2n$ |
| Гранецентрированная $F$ | $hkl$; все $hkl$ либо четные, либо нечетные |
| Базоцентрированная, например $C$ | $hkl$; $h+k=2n$ |
| Ромбоэдрическая $R$ | $hkl$; $-h+k+l=3n$ или $h-k+l=3n$ |

[a] При наличии в структуре открытых элементов симметрии появляются дополнительные погасания рефлексов.

ячеек), одинаково. Поэтому рефлексы, отвечающие плоскостям (100), погасают. В то же время рефлексы, отвечающие плоскостям (200) (рис. 5.24, *б*), весьма интенсивны. Это объясняется тем, что между плоскостями (200) нет ни одного атома железа, поэтому погасание невозможно. С помощью аналогичных рассуждений нетрудно показать, что рефлексы 110 будут появляться на рентгенограммах α-Fe, а рефлексы 111 систематически отсутствовать. Для любой непримитивной решетки существуют простые формулы, определяющие условия систематического погасания (табл. 5.5). В объемноцентрированной решетке систематически погасают такие рефлексы, для которых сумма индексов $h+k+l$ — нечетная, т. е. рефлексы 100, 111, 320 и т. д.

Систематические погасания, связанные с наличием открытых элементов симметрии, гораздо более сложны. Объяснить их возникновение значительно труднее. Поэтому мы лишь кратко остановимся на данном вопросе. Причиной погасания в этом случае является то, что размеры одного или нескольких ребер элементарной ячейки как бы уменьшаются (часто в два раза). Так, если элементом симметрии элементарной ячейки с параметром $a$ является винтовая ось $2_1$ (рис. 5.17, *а*), то для плоскостей ($h$00) период повторяемости как бы становится равным $a/2$. Поскольку плоскости ($h$00) перпендикулярны оси $x$, то различие в ориентации частиц вокруг этой оси не скажется на дифракции на плоскостях ($h$00). Другими словами, положение атомов в плоскостях, перпендикулярных оси $x$, не влияет на интенсивность рефлексов ($h$00), так как эти интенсивности зависят только от позиций атомов вдоль оси $x$. Рассматривая дифракцию только на плоскостях ($h$00), невозможно отличить простой сдвиг на $a/2$ от сдвига на $a/2$ с поворотом на 180 °С относительно оси $x$. Таким образом, при наличии винтовой оси $2_1$, параллельной $x$, такие рефлексы, как (100), (300), ..., ($h$00) (где $h=2n+1$), систематически погасают.

Весьма трудно наглядно показать, почему наличие плоскости скользящего отражения приводит к систематическому погасанию. Достаточно сказать, что такое существует. В решетке часто имеется несколько типов плоскостей скользящего отражения, которые отличаются по направлению или величине сдвига, а также ориентацией плоскости отражения. Известно, что присутствие плоскости скользящего отражения, которая совпадает с плоскостью $bc$ ячейки и в которой происходит сдвиг на $b/2$, ведет к исчезновению рефлексов типа $0kl$, где $k=2n+1$. Другими словами, для плоскостей $0kl$ величина параметра ячейки $b$ уменьшается как бы в два раза. Более подробное обсуждение винтовых осей и плоскостей скользящего отражения проведено в гл. 6.

### *5.3.10. Фактор повторяемости*

В кубических решетках семейства плоскостей (013), (031), (103), (130) и т. д. характеризуются одинаковыми межплоскостными расстояниями. Это легко видеть из формулы для расчета межплоскостных расстояний кубических кристаллов [уравнение (5.5)]. Поскольку порошкограммы представляют собой набор рефлексов при определенных значениях межплоскостных расстояний (или брэгговских углов отражения), то рефлексы, отвечающие разным семействам плоскостей, но одинаковым значениям $d$, могут накладываться друг на друга. Фактор повторяемости линии порошкограммы равен числу линий от каждого такого семейства плоскостей, налагающихся друг на друга. Если известна симметрия кристалла, то фактор повторяемости линии может быть легко рассчитан. Суть такого расчета состоит в нахождении максимально возможного количества эквивалентных комбинаций $(hkl)$ с учетом положительных и отрицательных значений $h$, $k$ и $l$. Максимальный фактор повторяемости линии может быть равен 48 (для кубического кристалла при $h\neq k\neq \neq l\neq 0$):

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $hkl$ | $h\bar{k}\bar{l}$ | $hlk$ | $h\bar{l}\bar{k}$ | $lkh$ | $l\bar{k}\bar{h}$ |
| $hk\bar{l}$ | $\bar{h}k\bar{l}$ | $hl\bar{k}$ | $\bar{h}l\bar{k}$ | $lk\bar{h}$ | $\bar{l}k\bar{h}$ |
| $h\bar{k}l$ | $\bar{h}\bar{k}l$ | $h\bar{l}k$ | $\bar{h}\bar{l}k$ | $l\bar{k}h$ | $\bar{l}\bar{k}h$ |
| $\bar{h}kl$ | $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ | $\bar{h}lk$ | $\bar{h}\bar{l}\bar{k}$ | $\bar{l}kh$ | $\bar{l}\bar{k}\bar{h}$ |
| $lhk$ | $l\bar{h}\bar{k}$ | $klh$ | $k\bar{l}\bar{h}$ | $khl$ | $k\bar{h}\bar{l}$ |
| $lh\bar{k}$ | $l\bar{h}\bar{k}$ | $kl\bar{h}$ | $\bar{k}l\bar{h}$ | $kh\bar{l}$ | $\bar{k}h\bar{l}$ |
| $l\bar{h}k$ | $\bar{l}hk$ | $k\bar{l}h$ | $\bar{k}\bar{l}h$ | $k\bar{h}l$ | $\bar{k}\bar{h}l$ |
| $\bar{l}hk$ | $\bar{l}\bar{h}\bar{k}$ | $\bar{k}lh$ | $\bar{k}\bar{l}\bar{h}$ | $\bar{k}hl$ | $\bar{k}\bar{h}\bar{l}$ |

В ромбических кристаллах индексы $h$, $k$, $l$ нельзя менять местами, так как $a\neq b\neq c$, однако отрицательные и положитель-

ные значения $h$, $k$, $l$ возможны. Поэтому фактор повторяемости линий равен восьми:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $hkl$ | $hk\bar{l}$ | $h\bar{k}l$ | $\bar{h}kl$ |
| $h\bar{k}\bar{l}$ | $\bar{h}k\bar{l}$ | $\bar{h}\bar{k}l$ | $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ |

Если $h$, $k$ или $l=0$, то число возможных перестановок уменьшается. Например, линия 100 порошкограммы кубического вещества имеет фактор повторяемости, равный шести: 100, $\bar{1}00$, 010, $0\bar{1}0$, 001, $00\bar{1}$. Линия 100 на порошкограмме ромбического соединения имеет фактор повторяемости, равный двум: 100 и $\bar{1}00$.

Отрицательные значения индексов Миллера для некоторой плоскости означают, что она пересекает соответствующие оси в их отрицательных частях. Это видно из рис. 5.25, где изображена проекция моноклинной ячейки (выделена жирными линиями) на плоскость $ac$; обозначены начало координат (точка 0) и положительные направления осей $x$ и $z$. Для примера рассмотрим плоскости {101}. Все эти плоскости параллельны оси $y$, т. е. перпендикулярны плоскости рисунка, причем изображены по две плоскости каждого из семейств (101) и $(\bar{1}01)$ (сплошные тонкие линии). Плоскость $p$ семейства $(\bar{1}01)$, которая находится по соседству с плоскостью, проходящей через начало координат (не изображена), пересекает ось $x$ в точке $-1$, а ось $z$ — в точке $+1$. Из рисунка отчетливо видно, что в отличие, например, от ромбической кристаллографической системы, для которой $\beta=90°$, в данном случае $d_{101}\neq d_{\bar{1}01}$.

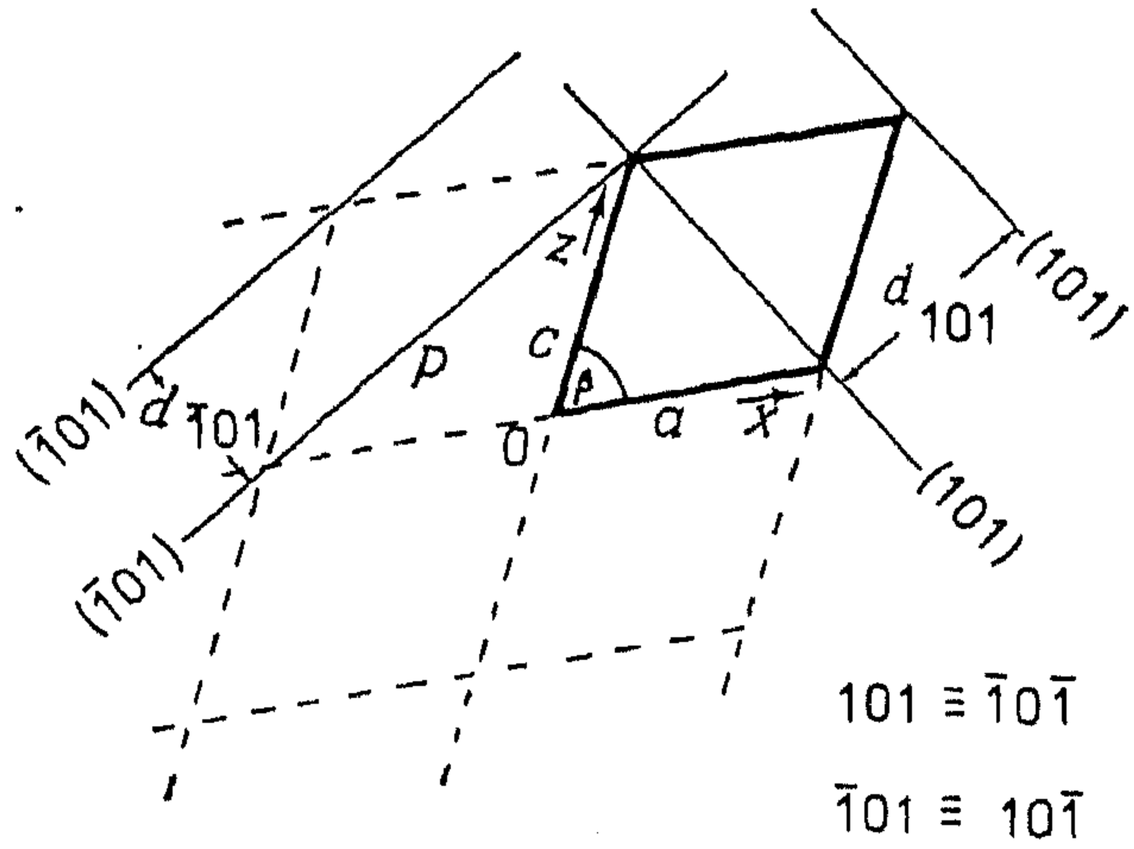



Рис. 5.25. Отрицательные и положительные индексы Миллера.

Ориентация плоскостей $(\bar{1}0\bar{1})$ (на рис. 5.25 не показаны) точно совпадает с ориентацией плоскостей (101), и первые можно было бы просто рассматривать как плоскости семейства (101), находящиеся по другую сторону от начала координат. Однако в ряде случаев, в частности при рентгеновском исследовании монокристаллов, полезно разделять эти семейства плоскостей. Сказанное выше относится и к плоскостям $(\bar{1}01)$ и $(10\bar{1})$, которые также совпадают друг с другом, но в дифракционных экспериментах рассматриваются отдельно. В общем случае для плоскостей $(hkl)$ одинаковые межплоскостные расстояния имеют

семейства $(hkl)$ и $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$. Поэтому все линии на порошкограммах имеют фактор повторяемости, равный по крайней мере двум. При исследовании монокристаллов рефлексы, отвечающие плоскостям $(hkl)$ и $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$, можно наблюдать отдельно. Интенсивности рефлексов $(hkl)$ и $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$, как правило, одинаковы, однако в некоторых случаях, например при *аномальной дисперсии,* интенсивности этих рефлексов не равны друг другу. Часто утверждают, что «дифракционные картины в обратном пространстве имеют центр симметрии». Это утверждение, означающее, что рефлексы $hkl$ и $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ эквивалентны, не относится к случаю аномальной дисперсии.

### *5.3.11. Число формульных единиц в ячейке. Плотность кристалла. Расчетные формулы*

По определению элементарная ячейка должна содержать по крайней мере одну формульную единицу (либо атом, либо пару ионов, либо молекулу и т.д .). Центрированные, а иногда и примитивные, элементарные ячейки содержат более чем одну формульную единицу. Можно вывести простое соотношение между объемом ячейки, числом формульных единиц в ячейке, формульной (молярной) массой и плотностью кристалла. Выражение для плотности имеет вид

$$D = \frac{\text{масса}}{\text{объем}} = \frac{\text{формульная масса}}{\text{мольный объем}} = \frac{M}{\text{объем одной формульной единицы} \times N}$$

где $N$ — число Авогадро. Если элементарная ячейка объема $V$ содержит $Z$ формульных единиц, то

$$V = \text{объем одной формульной единицы} \times Z$$

Поэтому

$$D = M \cdot Z / V \cdot N \qquad (5.6)$$

$V$ обычно выражается в Å$^3$. Чтобы получить плотность в г/см$^3$, величину $V$ необходимо умножить на $10^{-24}$. Подставим в формулу (5.6) значение числа Авогадро

$$D = \frac{M \cdot Z \cdot 1{,}66}{V} \qquad (5.7)$$

Если величина $V$ имеет размерность Å$^3$, то рассчитанная по уравнению (5.7) плотность $D$ выражается в г/см$^3$.

С помощью этой простой формулы можно:

а) проверить состоятельность полученных данных о кристаллической структуре вещества и выявить, например, ошибочные значения формульной массы;

2) рассчитать значение любой из четырех переменных, входящих в формулу (5.7), если значения трех других известны; обычно такой расчет проводят для $Z$ (должно быть получено целое число), но иногда и для $D$ или $M$;

3) сравнивая значения $D_{эксп}$ (экспериментально найденное значение плотности вещества) и $D_{расч}$ (рассчитанное из рентгеновских исследований по формуле (5.7)), получить информацию о наличии точечных дефектов в кристалле (вакансии, внедренные атомы), механизме образования твердых растворов, пористости керамического образца.

Определенные трудности возникают при определении числа формульных единиц $Z$ элементарной ячейки. Это связано с тем, что атомы или ионы, находящиеся в вершинах, на ребрах или гранях элементарной ячейки, одновременно принадлежат и соседним элементарным ячейкам, что необходимо учитывать при соответствующих расчетах.

Например, α-Fe (рис. 5.24,*а*) имеет $Z=2$. Атомы железа, находящиеся в вершинах кубической ячейки, одновременно принадлежат еще восьми элементарным ячейкам. Поскольку в каждой ячейке таких атомов восемь и лишь на $^1/_8$ каждый из них принадлежит данной ячейке, то число «чистых» атомов железа, находящихся в вершинах рассматриваемой ячейки, равно $8 \cdot \frac{1}{8} = 1$. Атом железа, расположенный в центре ячейки, целиком принадлежит данной ячейке. В итоге $Z=2$.

В ячейке NaCl (рис. 5.9) $Z=4$, т. е. ячейка содержит четыре пары ионов ($4\,Na^+$ и $4\,Cl^-$). Число ионов $Na^+$ в вершинах кубической ячейки, принадлежащих данной ячейке, также равно 1. Каждый из шести ионов $Na^+$, находящихся в центрах граней, принадлежит данной ячейке лишь наполовину. Итого: $8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 1+3=4$ иона $Na^+$. Каждый из 12 ионов $Cl^-$, расположенных на ребрах ячейки, принадлежат еще четырем ячейкам, а ион $Cl^-$ в центре принадлежит данной ячейке целиком. Всего имеем: $12 \cdot \frac{1}{4} + 1 = 4$ иона $Cl^-$.

## 5.4. Рентгеновский эксперимент

Для проведения рентгеновских исследований необходимы (рис. 5.26): источник рентгеновского излучения, исследуемый образец, детектор рассеянных рентгеновских лучей. Тот или иной

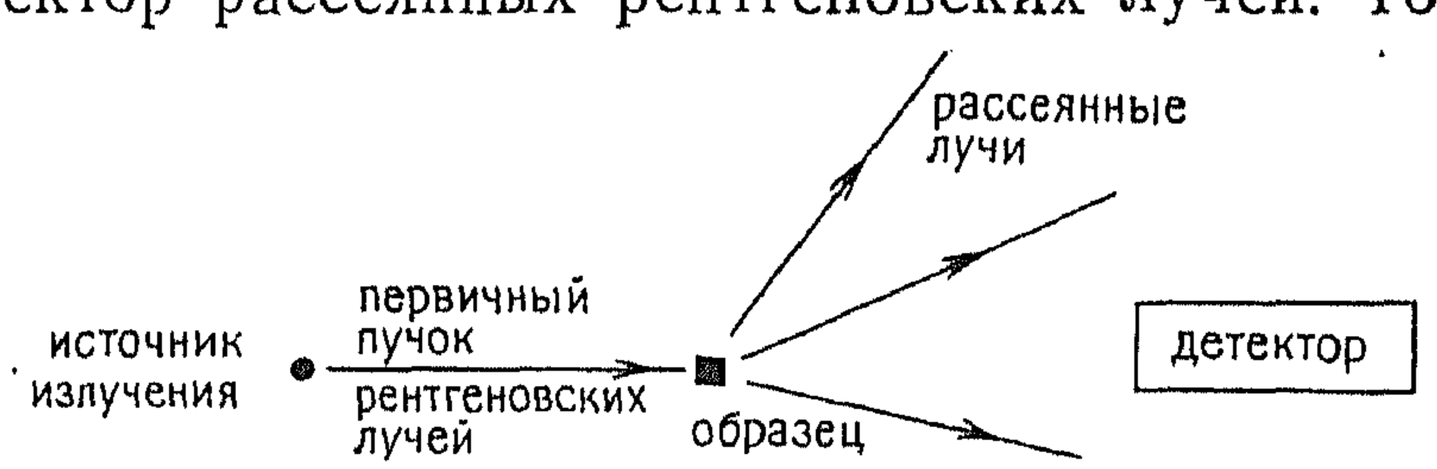



Рис. 5.26. Схема рентгеновского эксперимента.

вариант рентгеновской методики определяется главным образом вариацией этих трех элементов конструкции рентгеновской аппаратуры:

а) излучение — монохроматическое или немонохроматическое;

б) образец — монокристалл, порошок или твердый поликристаллический образец;

в) детектор излучения — счетчик или фотопленка.

Наиболее распространенные методики перечислены на рис. 5.27. За исключением метода Лауэ, который используется

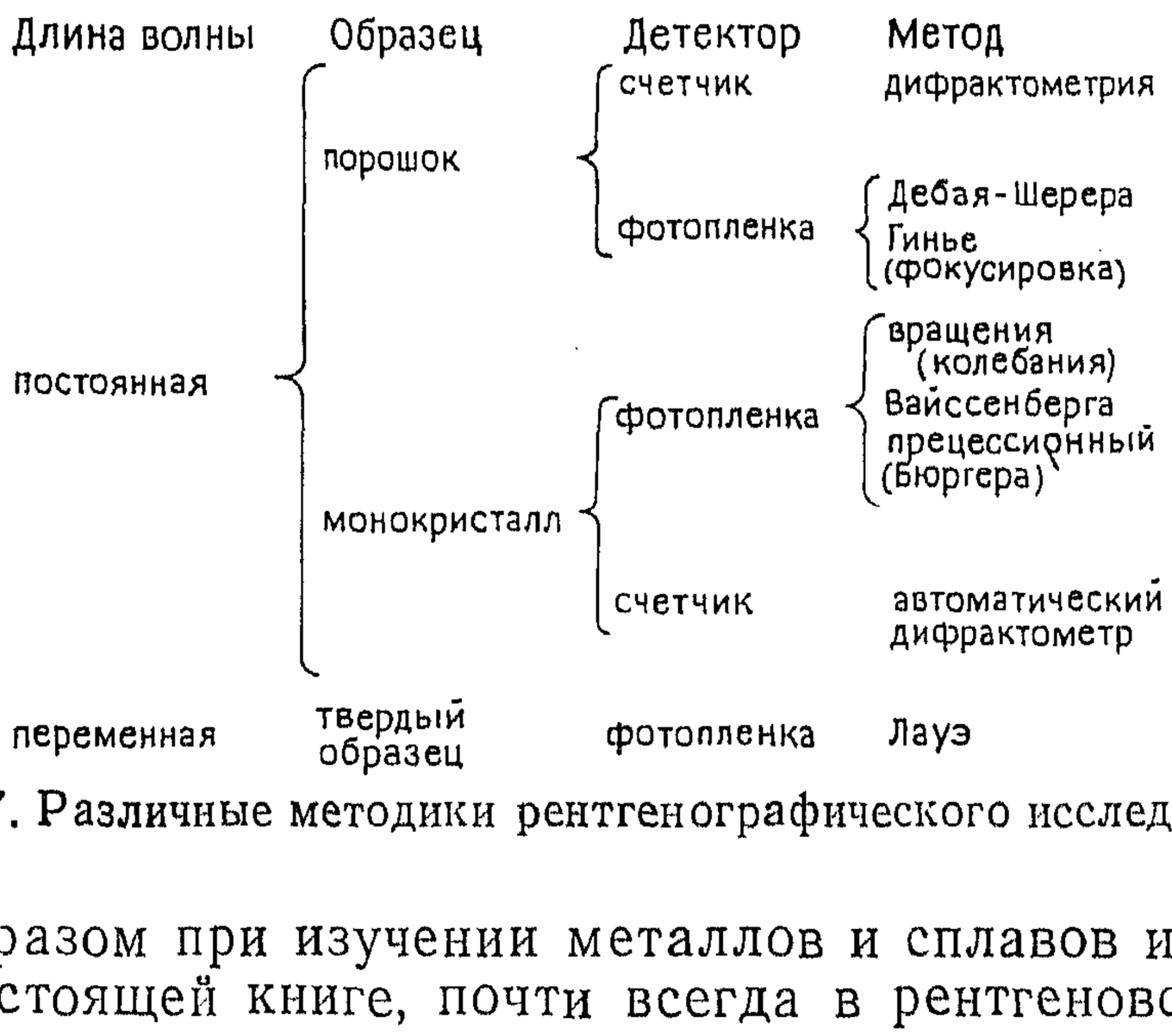



Рис. 5.27. Различные методики рентгенографического исследования.

главным образом при изучении металлов и сплавов и не обсуждается в настоящей книге, почти всегда в рентгеновских исследованиях используется монохроматическое излучение. Ниже в общих чертах будут описаны методы изучения как порошков, так и монокристаллов. В разд. 5.6 более подробно рассмотрены методы рентгенографического анализа порошковых веществ.

### *5.4.1. Метод порошка. Принципиальные основы и применения*

Схема установки для рентгеновского исследования порошкообразных веществ приведена на рис. 5.28. Монохроматический пучок рентгеновских лучей падает на тонко измельченный порошкообразный образец, в котором кристаллы расположены беспорядочно в различных направлениях. Различные плоскости кристаллической решетки в таком порошкообразном образце также ориентированы случайным образом во всех возможных направлениях. Поэтому по крайней мере в некоторых кристаллах каждое семейство плоскостей окажется ориентированным под брэгговским углом $\theta$ по отношению к первичному рентгеновскому пучку. На этих плоскостях и будет происходить дифракция рентгеновских лучей. Рассеянные рентгеновские лучи регистрируются либо на полоске фотопленки, расположенной вокруг исследуемого образца (методы Дебая — Шерера и Гинье), либо

с помощью вращающегося счетчика (например, счетчик Гейгера), соединенного с самописцем (дифрактометр).

Первый из порошковых методов — *метод Дебая — Шерера* — редко используется в настоящее время. Однако его простота весьма привлекательна для более детального знакомства с мето-

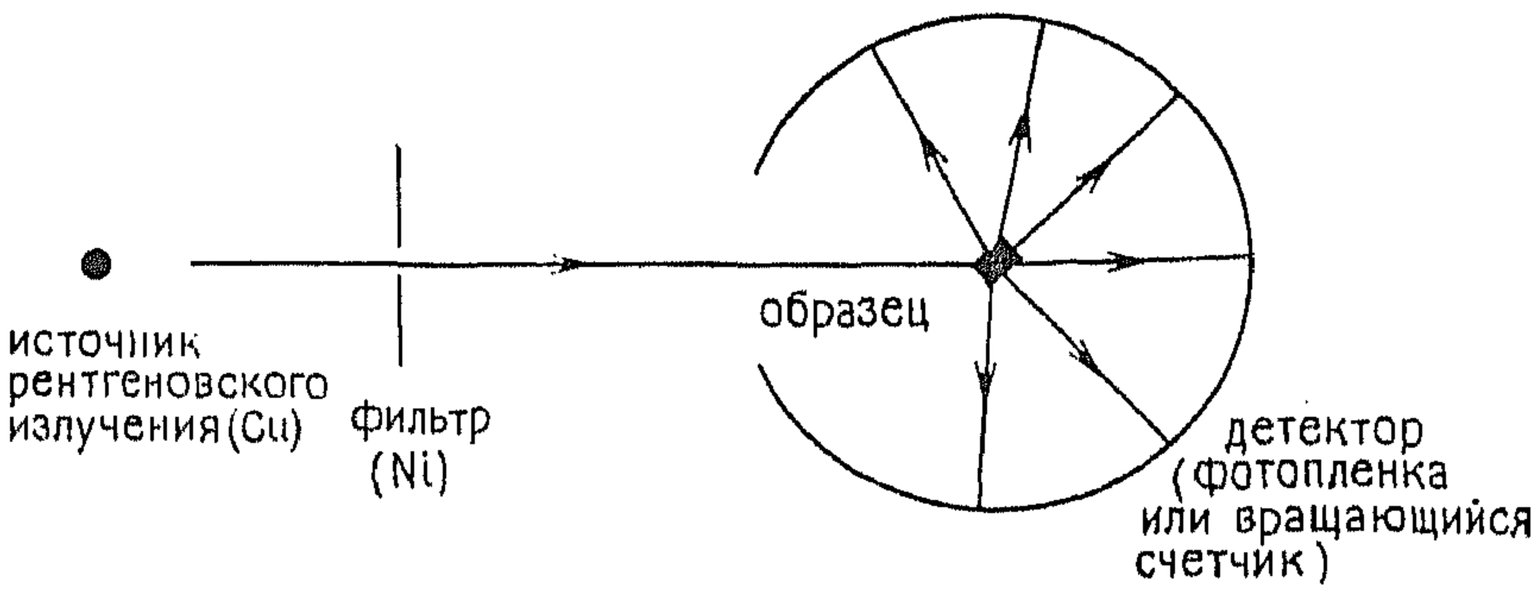



Рис. 5.28. Схема эксперимента в методе порошка.

дом порошка. Как показано на рис. 5.29, рентгеновские лучи, рассеянные на любой плоскости кристаллической решетки, образуют коническую поверхность. Единственным условием возник-

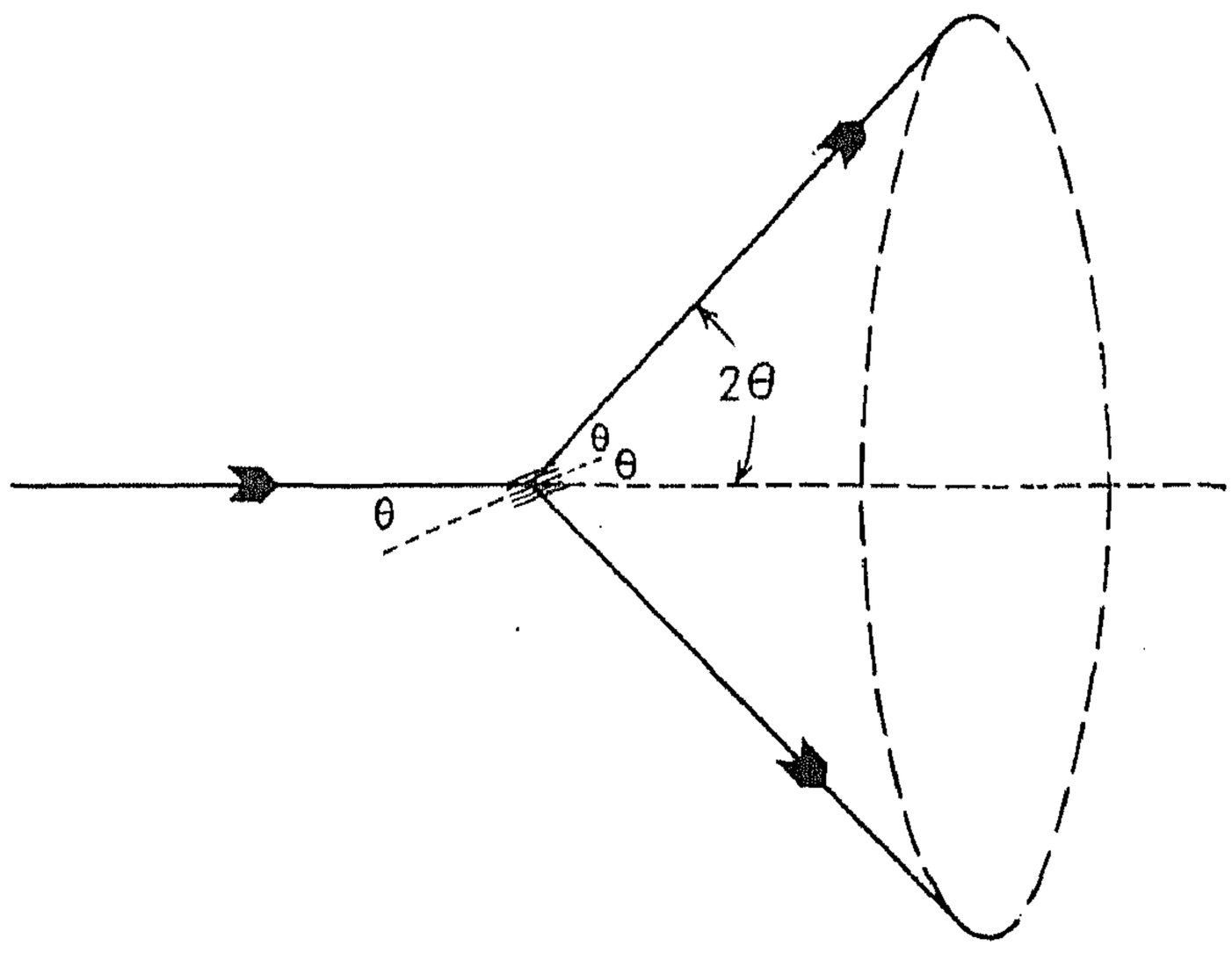



Рис. 5.29. Образование конуса рассеянного излучения в методе порошка.

новения дифракционной картины является расположение плоскостей под углом $\theta$ к падающим рентгеновским лучам. В тонкодисперсном порошке кристаллы ориентированы самим различным образом по отношению к направлению первичного рентгеновского пучка. Рассеянные лучи распространяются вдоль боковых поверхностей конусов. (На самом деле поверхность каждого конуса как бы составлена из близко расположенных друг к другу рассеянных лучей.) Если брэгговский угол равен $\theta$, то угол

между рассеянным и нерассеянным пучком — 2θ, а угол конуса — 4θ. Каждое семейство плоскостей образует свой конус рассеянного излучения. Конусы излучения регистрируются на полоске фотопленки, закрепляемой вокруг образца (рис. 5.28). Каждый конус оставляет на фотопленке след в виде двух коротких дуг (рис. 5.30), которые расположены симметрично относительно двух отверстий в фотопленке (это входное и выходное отверстия для падающего и нерассеянного рентгеновских

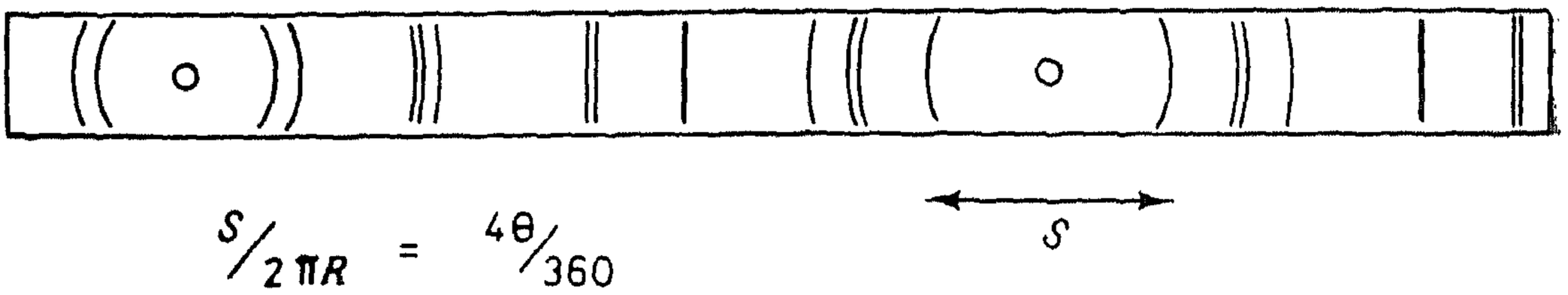



Рис. 5.30. Схема дебаеграммы.

пучков). При съемке тонко размельченного порошка каждая дуга представляет собой непрерывную линию. При съемке грубо растертого порошка эти дуги состоят из отдельных точек, поскольку лишь небольшое количество кристаллов ориентировано под брэгговским углом к падающему рентгеновскому лучу.

Чтобы рассчитать межплоскостные расстояния в методе Дебая — Шерера, необходимо измерить расстояние $S$ между парой соответствующих дуг. Если известен радиус рентгеновской камеры (пленки) $R$, то

$$\frac{S}{2\pi R} = \frac{4\theta}{360} \qquad (5.8)$$

По этой формуле для каждой пары дуг можно рассчитать угол 2θ, а затем $d$. Недостатками данного метода являются длительность проведения эксперимента (продолжительность съемки 6—24 ч) и плохое разрешение близко расположенных линий. Это объясняется тем, что хотя первичный рентгеновский пучок попадает в камеру через очень узкое отверстие и коллиматор, тем не менее такой пучок — расходящийся. Уширение пучка еще больше возрастает при дифракции. Для лучшего разрешения дифракционной картины можно использовать коллиматор с более узкой диафрагмой. Однако это приводит к уменьшению интенсивности рассеянных лучей и, следовательно, к увеличению продолжительности съемки. Последнее обстоятельство неприятно не только само по себе, но и из-за того, что с увеличением времени съемки усиливается фон, регистрируемый на фотопленке, поэтому слабые линии можно не заметить.

В современных методах с фоторегистрацией (*фокусирующие*

*камеры Гинье*) используют *сходящийся* интенсивный пучок. Это помогает достичь хорошего разрешения линий и заметно сократить время съемки (до 10—60 мин). Сходящийся пучок получают благодаря помещению между источником рентгеновских лучей и образцом изогнутого монокристалла кварца или графита. Такой изогнутый кристалл ориентируют таким образом, чтобы он отражал первичный пучок и превращал его из расходящегося в сходящийся. Затем сходящийся пучок попадает на образец, и рассеянные лучи регистрируются на фотопленке, поверхность которой находится в фокусе изогнутого монокристалла. Другие детали данного метода обсуждаются в разд. 5.6. Схема рентгенограммы, снятой в камере Гинье, приведена на рис. 3.1.

Другим современным методом исследования порошкообразных материалов является *дифрактометрия.* Дифрактограмма представляет собой набор линий (пиков) на диаграммной бумаге. В этом методе также применяют сходящийся падающий пучок рентгеновских лучей (разд. 5.6), что позволяет получать хорошее разрешение пиков. Из дифрактограммы можно легко и быстро получить информацию о положении и интенсивности (по высоте пика) дифракционных линий и, следовательно, весьма эффективно провести фазовый анализ.

Как наиболее важную область применения метода порошка следует назвать качественную идентификацию *кристаллических фаз и соединений.* В то время как большинство методов химического анализа позволяют изучать *элементный состав* образца, метод рентгеновской дифракции предоставляет уникальную возможность проводить фазовый анализ материалов. Рентгенофазовый анализ, правда, не дает прямой информации о химическом составе обнаруженных кристаллических фаз и соединений.

Каждая кристаллическая фаза имеет свою характерную порошкограмму, которую можно использовать для ее идентификации. Порошкограммы различных веществ отличаются друг от друга двумя параметрами: 1) положением дифракционных линий (т. е. межплоскостными расстояниями), которое при необходимости можно измерить весьма точно, и 2) интенсивностью линий, которую можно определить качественно или количественно. Известны случаи (хотя и очень редкие), когда порошкограммы двух веществ совпадают. Более часто, однако, два вещества имеют одну или две общие линии (т. е. одинаковые межплоскостные расстояния), остальные же линии (а их может быть от $\sim 5$ до 100) заметно отличаются друг от друга. В крайнем случае два вещества могут случайно иметь одинаковые параметры элементарных ячеек и, следовательно, одинаковые межплоскостные расстояния. Но поскольку в состав этих веществ входят различные химические элементы, то интенсивности линий будут различными. Обычно при использовании порошко-

грамм для фазового анализа основное внимание обращают на значение межплоскостных расстояний, а интенсивности линий сравнивают весьма грубо.

При идентификации неизвестных кристаллических веществ неоценимую помощь может оказать картотека порошкограмм, созданная Объединенным комитетом по стандартным порошкограммам (США). Ранее эта картотека называлась картотекой ASTM. Она содержит порошкограммы около 35 000 веществ, и ежегодно пополняется сведениями еще о ~2000 соединений. В поисковых указателях все вещества упорядочены либо по их наиболее интенсивным линиям, либо по первым восьми линиям на порошкограмме в порядке уменьшения межплоскостных расстояний. После того как получена и промерена порошкограмма, идентификация неизвестного вещества занимает, как правило, около 30 мин. Сложности возникают в том случае, если вещество не включено в картотеку (это естественно!) или если вещество содержит примеси и на порошкограмме присутствуют линии нескольких фаз.

Как правило, анализируемое вещество не является совершенно неизвестным соединением, т. е. число возможных фаз в образце, вообще говоря, ограничено. В этом случае удобнее всего иметь заранее снятые рентгенограммы всех фаз, которые могут присутствовать в образце. Сравнение порошкограммы исследуемого вещества с такими порошкограммами позволяет провести фазовый анализ в течение нескольких минут. Лучше всего для такого сравнения использовать фотопленки, снятые в камере Гинье, так как они имеют небольшой размер и их легко совмещать, начиная с линии, отвечающей углу $2\theta = 0$.

Метод порошка имеет и другие важные приложения, особенно в области прикладной кристаллографии. В табл. 5.6 обобщены наиболее важные из них. Эти приложения обсуждаются в разд. 5.6 и других разделах книги.

Таблица 5.6. Некоторые области применения метода порошка

| |
|---|
| Идентификация веществ |
| Качественный фазовый анализ (присутствие или отсутствие фаз) |
| Количественный фазовый анализ |
| Уточнение параметров элементарной ячейки |
| Изучение образования твердых растворов |
| Определение размеров кристаллов |
| Изучение деформации кристаллов под действием внешних напряжений |
| Измерение коэффициента термического расширения[a] |
| Изучение диаграммы состояния при высоких температурах[a] |
| Исследование фазовых переходов |
| Определение кристаллической структуры |
| Изучение твердофазных реакций |

[a] Метод высокотемпературной рентгенографии.

### *5.4.2 Методы исследования монокристаллов. Принципиальные основы и применение*

Как уже упоминалось в разд. 3.2.1.3, основная задача рентгеновских методов исследования монокристаллов состоит в определении параметров элементарной ячейки, пространственной группы и всей кристаллической структуры. Последнее проводят путем измерения интенсивности рефлексов. При исследовании монокристаллов обычно используют монохроматическое рентгеновское излучение. Оптимальный размер кристаллов составляет $\sim 0{,}2$ мм в диаметре. Для регистрации рассеянных лучей применяют фотопленку или счетчик. Далее обсуждаются только методы с фоторегистрацией. При применении счетчиков в монокристальных дифрактометрах можно получить надежные данные об интенсивности линий. Однако, поскольку монокристальный дифрактометр все еще остается весьма дорогостоящим, а также малодоступным инструментом в арсенале исследователей, занимающихся химией твердого тела, этот метод и не рассматривается в дальнейшем.

На практике используют три основные монокристальные методики с регистрацией дифракционной картины на фотопленку — метод вращения или качания, метод Вайссенберга и прецессионный метод. Далее кратко рассмотрена каждая из этих методик без детального разбирательства. Желающие глубже познакомиться с этими экспериментальными методами могут самостоятельно изучить описания рентгеновских установок и получить необходимый опыт работы на них.

В *методе вращения* монокристалл наклеивается, например, на стеклянный усик. Кристалл ориентируется таким образом, чтобы одна из осей элементарной ячейки была вертикальна*. Вокруг этой оси происходит вращение или качание монокристалла в процессе съемки (рис. 5.31). На кристалл направляется горизонтальный пучок рентгеновских лучей, а рассеянные лучи регистрируются на фотопленке, окружающей кристалл в виде цилиндра. После проявления фотопленки на ней можно увидеть параллельные ряды пятен (рис. 5.32). Каждое пятно соответствует дифракции на одном семействе плоскостей кристалла. Из такой фотографии можно получить сведения о следующих двух характеристиках кристалла. На рентгенограмме качания (кристалл качается около оси в небольшом угловом интервале $\sim 15°$) можно обнаружить симметричность распределения и проследить за интенсивностью отдельных пятен. Так, если верхняя половина рентгенограммы — зеркальное отражение нижней половины (как на рис. 5.32), то вертикальная ось, около которой

* В действительности вертикально ориентируется одна из осей элементарной ячейки в обратном пространстве. См. приложение (разд. 7).

качается кристалл, является осью симметрии. Не все оси элементарной ячейки будут осями симметрии. Например, в ромбических решетках все три оси — оси симметрии, а в моноклинной решетке лишь ось $b$ является таковой. Вторая характеристика кристалла, определяемая по рентгенограмме качания, — это

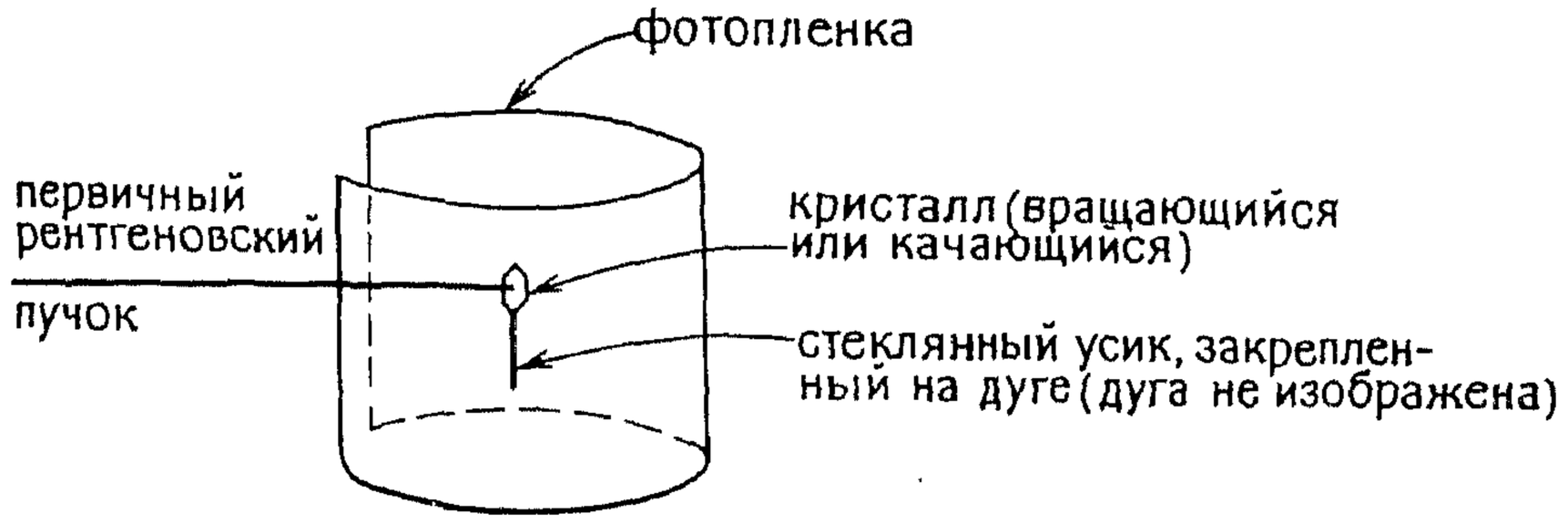



Рис. 5.31. Схема эксперимента для получения рентгенограммы монокристалла методом вращения.

размер элементарной ячейки в вертикальном направлении. Для того чтобы измерить расстояние между двумя соседними рядами пятен, необходимо пользоваться специальными графиками.




Рис. 5.32. Типичная рентгенограмма качания. Предполагается, что ось кристалла $c^*$ вертикальная. Другие детали рентгенограммы не приведены, так как для промера и расшифровки фотопленки необходимо использовать специальные графики.

Это расстояние в *обратном пространстве* связано обратно пропорциональной зависимостью с размером элементарной ячейки в *реальном пространстве*. Таким образом, чем ближе друг к другу расположены ряды пятен на рентгенограмме, тем больше размеры элементарной ячейки (и наоборот).

Объясним в общих чертах, как возникает *нулевая слоевая линия* на рентгенограмме (рис. 5.32). Нулевая слоевая линия — это ряд пятен, который проходит через центр пленки. Предположим, кристалл имеет ромбическую симметрию и ось $c$ расположена вертикально. Оси $a$ и $b$, следовательно, расположены горизонтально. Из определения индексов Миллера следует, что

все плоскости типа ($hk0$) имеют общее направление, и все они параллельны оси $c$. Поскольку падающий пучок рентгеновских лучей горизонтален (т. е. перпендикулярен оси $c$), то все лучи, рассеянные на плоскостях ($hk0$), также горизонтальны. Таким образом, эти лучи распространяются горизонтально, и отвечающий им ряд пятен и образует нулевую слоевую линию.

Следующий ряд пятен, *первая слоевая линия,* отвечает отражению от семейства плоскостей ($hk1$) и т. д. Положение отдельных пятен на слоевой линии зависит от межплоскостных расстояний в рассматриваемом семействе плоскостей, т. е. от значений $h$ и $k$. Семействам плоскостей с большими межплоскостными расстояниями соответствуют малые брэгговские углы отражения, поэтому отвечающие этим плоскостям пятна располагаются ближе других к отверстию в центре пленки. (Это — входное отверстие для нерассеянных рентгеновских лучей, которые соответствуют нулевому брэгговскому углу.)

При исследовании каждого нового кристалла работу обычно начинают с его ориентирования в камере. Когда кристалл установлен таким образом, что одна из его осей вертикальна, из рентгенограммы кристалла можно рассчитать период решетки в направлении этой оси. Для определения остальных параметров элементарной ячейки (два линейных и три угла) необходимо анализировать положение отдельных рядов пятен. Если кристалл имеет высокую симметрию, то на рентгенограмме вращения имеется не слишком большое количество рефлексов. В этом случае информацию об остальных параметрах ячейки можно получить, проведя соответствующий графический анализ рентгенограммы. Однако более часто для этого используют (при наличии соответствующего оборудования) съемку кристаллов либо в камере Вайссенберга, либо в прецессионной камере. Существенное преимущество этих двух методов заключается в возможности получения одной-единственной слоевой линии (о которой говорилось в методе вращения), все пятна которой «разворачиваются» на всю плоскость фотопленки.

В *методе Вайссенберга* съемка также производится на «цилиндрическую» фотопленку. Однако между кристаллом и пленкой помещают металлический экран, так что все дифракционные конусы, кроме одного, закрываются, т. е. все слоевые линии, кроме одной, исчезают. В процессе съемки кристалл слабо колеблется, и в то же время фотопленка синхронно перемещается вверх и вниз. (Способы синхронизации движения кристалла и фотопленки достаточно сложны, и здесь не рассматриваются.) Упрощенная схема вайссенбергограммы приведена на рис. 5.33. Дифракционная картина искривлена, что объясняется способом синхронизации качания кристалла и движения фотопленки. Прежде всего обратим внимание на две оси; если кристалл

ориентирован вдоль оси $c^*$, то оси в плоскости чертежа обозначаются $a^*$ и $b^*$. (Звездочки около символа оси означают, что это — оси обратной решетки. Подробности обсуждаются в приложении, разд. 7.) Заметим, что каждая из осей на рентгенограмме повторяется несколько раз. Аксиальные пятна расположены на прямых, остальные — на кривых. Расстояния между

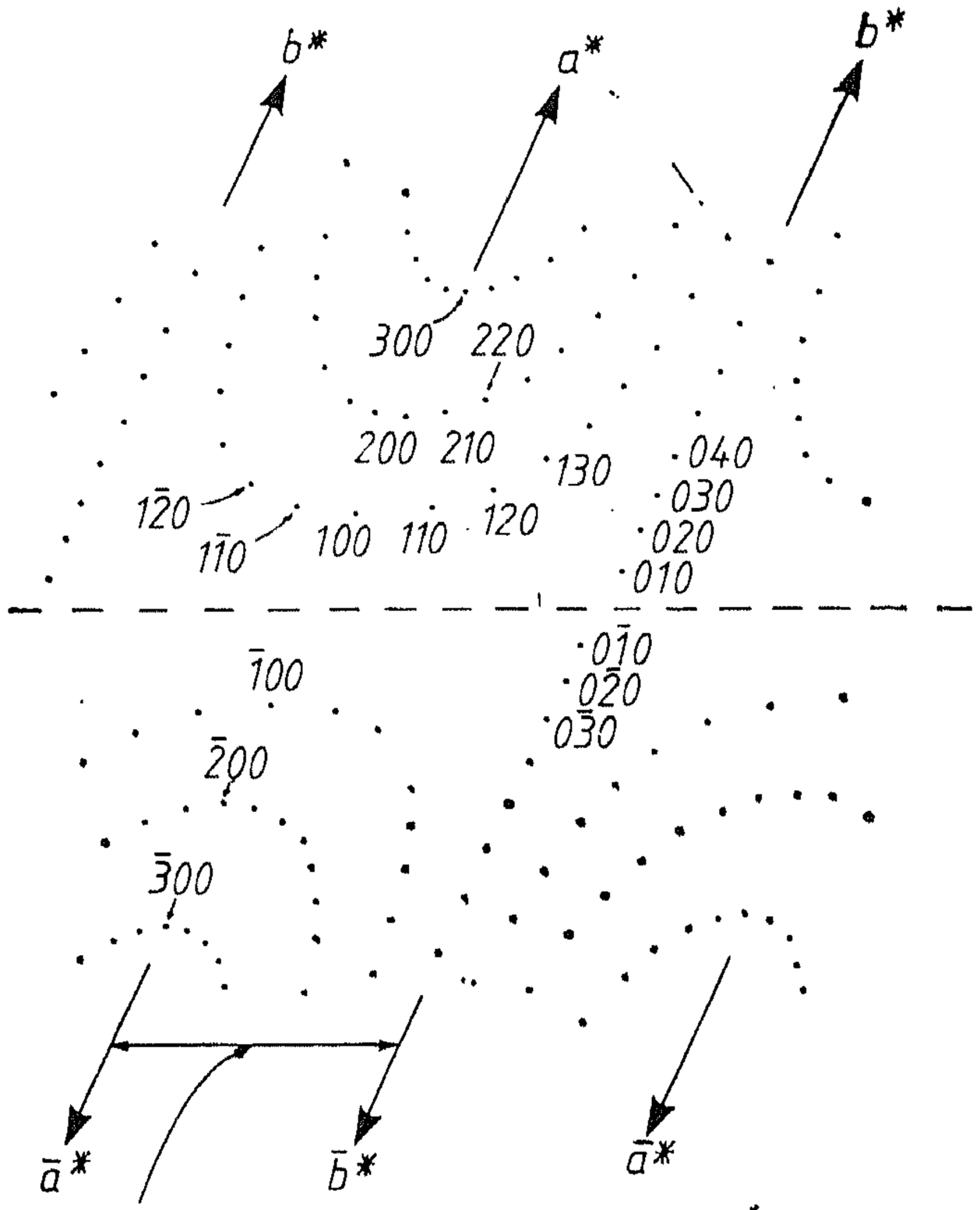



Рис. 5.33. Схема нулевой слоевой линии на рентгенограмме, снятой методом Вайссенберга. Все приведенные пятна имеют одинаковую интенсивность. На практике, однако, интенсивности рефлексов различны.

пятнами, расположенными вдоль осей $a^*$ и $b^*$, обратно пропорциональны величинам соответствующих параметров элементарной ячейки. Таким образом, из вайссенбергограммы можно получить значения двух остальных линейных параметров элементарной ячейки. Расстояние между двумя аксиальными рядами пятен связано с величиной угла между соответствующими осями элементарной ячейки, т. е. с величиной угла $\gamma$ между осями $a^*$ и $b^*$. Вследствие искривленности вайссенбергограммы, весьма существенно при промерах совместить ее с некоторой стандартной масштабной сеткой (на рисунке не изображена). Это дает возможность непосредственно рассчитать параметры эле-

ментарной ячейки. Некоторым из пятен на рис. 5.33 приписаны соответствующие индексы Миллера *hkl*. Метод индицирования рядов на вайссенбергограммах аналогичен тому, который применяется при индицировании рентгенограмм, снятых прецессионным методом.

Рентгенограмма, получаемая при съемке монокристалла *прецессионным методом*, выглядит гораздо более привлекательно и эстетично (рис. 3.2). Ее существенно легче промерить и интерпретировать. Каждая слоевая линия, получаемая на рентгенограмме в методе вращения, преобразуется в прецессионном методе в двумерную сетку рефлексов. Прежде всего при изучении рентгенограммы стараются установить, существует ли симметричность в распределении и интенсивности пятен. В случае положительного ответа на этот вопрос можно определить положение осей $a^*$ и $b^*$. (Иногда удается выбрать больше чем один набор таких осей, особенно если симметричность рентгенограммы проявляется не слишком отчетливо.) Затем (как и в методе Вайссенберга) важно приписать каждому из рефлексов определенные индексы Миллера. Чтобы разобраться, как это делают, предположим, что на рентгенограмме снята нулевая слоевая линия кристалла, ориентированного вдоль оси $c^*$ (рис. 5.34). Пусть угол между осями $a^*$ и $b^*$ не равен 90°. Таким образом, все рефлексы на рентгенограмме относятся к рентгеновским пучкам, рассеянным на плоскостях семейства (*hk*0). На рис. 5.34 все пятна имеют одинаковые размер и интенсивность. На практике такого, как правило, не наблюдается. Пятна ряда, образующего ось $a^*$, имеют индексы (*h*00). По мере удаления в ту или другую сторону от центра пленки значения индекса *h* по абсолютной величине увеличиваются. Соответственно пятна ряда, образующего ось $b^*$, имеют индексы (0*k*0). Отрицательные направления осей $a^*$ и $b^*$ обозначены с помощью черточек над индексом Миллера соответствующих пятен. После того как обозначены рефлексы, расположенные на осях, можно проиндицировать все остальные рефлексы (рис. 5.34).




Рис. 5.34. Индицирование рефлексов на рентгенограмме, полученной прецессионным методом (слой *hk*0).

Основная особенность рентгенограммы, снятой в прецессионной камере, состоит в том, что все расстояния на ней, т. е. расстояния между парами пятен, обратно пропорциональны соответствующим расстояниям в реальном кристалле. Рассмотрим рефлексы $h00$. Мы знаем, что $d_{100}=2d_{200}=3d_{300}$ и т. д. На рентгенограммах справедливо обратное: расстояние от начала координат (центра пленки) до пятна 100 равно половине расстояния от начала координат до рефлекса 200 и т. д. В этом состоит различие между *реальным пространством*, в котором существует кристалл, и *обратным пространством*, которое вводят для описания направлений распространения рассеянных лучей и, следовательно, для описания положения пятен на рентгенограммах монокристаллов. Звездочки над символами осей $a^*$ и $b^*$ позволяют отличать оси *обратной решетки* от их аналогов $a$ и $b$ в реальном пространстве. Если элементарная ячейка в реальном пространстве ортогональна ($\alpha=\beta=\gamma=90°$), то оси в прямой и обратной решетках параллельны, так как, например, $\alpha^*=180°-\alpha=90°=\alpha$ и т. д. Для неортогональных кристаллов параллельность этих осей не обязательна, если $\alpha\neq\alpha^*$ и т. д. Способы построения обратной решетки рассмотрены в приложении (разд. 7).

Достоинство прецессионного метода по сравнению с методом Вайссенберга заключается в том, что получаемые на рентгенограмме слои в обратной решетке регистрируются в неискаженном виде. Это заметно облегчает интерпретацию рентгенограмм, делает ее логичной. Недостаток — техническая сложность прецессионных камер.

Выше уже несколько раз упоминалось о возможности использования монокристальных методов для изучения формы и размеров элементарной ячейки. Распространение этих методов на изучение типа решетки, возможной пространственной группы связано с исследованием систематического погасания рефлексов на рентгенограммах, снятых методом Вайссенберга или прецессионным методом. После того как проведено индицирование рядов на рентгенограммах, можно легко заметить, что некоторые группы рефлексов отсутствуют. (Напомним, что наличие винтовых осей, плоскостей скользящего отражения или центрированных решеток приводит к систематическому погасанию рефлексов.) Например, из расположения пятен на рис. 5.35, *а* видно, что в ряду $a^*$ слоевой линии $hk0$ отсутствует каждый второй рефлекс. Пусть в слоевой линии $hk1$ (на рисунке не изображена) нет систематического погасания. Отсюда можно сделать вывод, что нет общего погасания рефлексов $hk0$ и нет общего погасания рефлексов $hk1$. Но часть рефлексов $h00$ погасает. Условием существования таких рефлексов является $h=2n$ (т. е. рефлексы 100, 300, 500 и т. д. погасают.). Отсюда следует, что

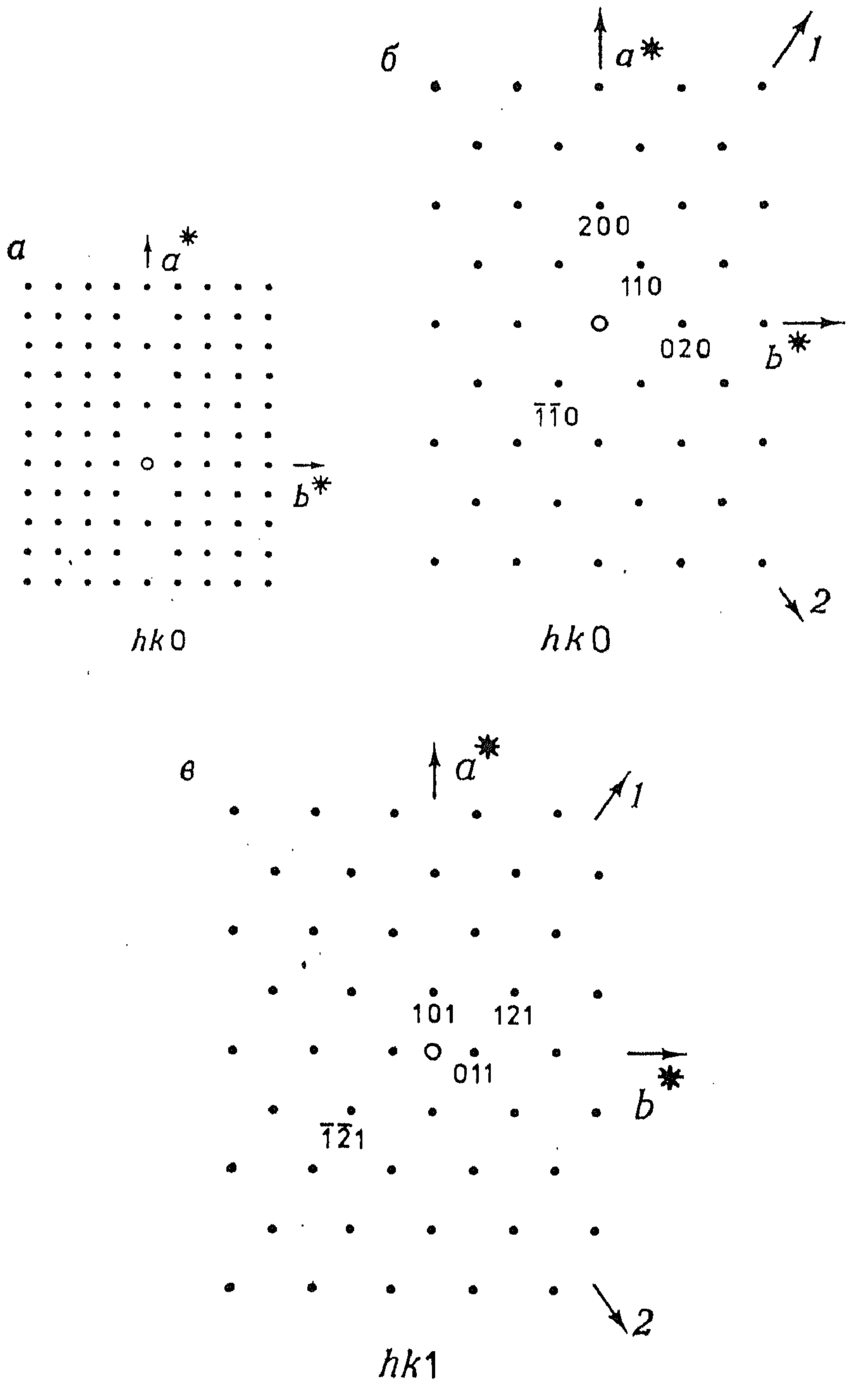



Рис. 5.35. Вид обратной решетки при наличии винтовой оси $2_1$, параллельной оси $a$ ($а$), и в случае объемноцентрированной решетки ($б$ и $в$).

в кристалле существует винтовая ось $2_1$, которая параллельна оси $a$.

На рис. 5.35, $б$ и $в$ схематически изображены снимки нулевой и первой слоевых линий объемноцентрированной решетки. Если посмотреть отдельно на рис. 5.35, $б$, то в качестве осей обратной

решетки можно было бы выбрать прямые *1* и *2*. Однако с учетом рис. 5.35, *в* такой выбор оказывается неверным, так как на этой рентгенограмме на прямых 1 и 2 не расположено ни одного пятна. Правильно выбранные оси обозначены $a^*$ и $b^*$. На рентгенограме 5.35, *б* рефлексы систематически погасают через один. Таким образом, условие существования рефлексов $hk0$ запишется так: $h+k=2n$ (т. е. рефлексы 200, 400, 110, 130 и т. д. существуют). На рентгенограмме, изображенной на рис. 5.35, *в*, рефлексы погасают также через один, но условие существования рефлексов $hk1$ другое: $h+k=2n+1$ (т. е. присутствуют рефлексы 101, 011, 211 и т. д.). Если предположить, что слоевые линии $hk2$, $hk4$ и т. д. имеют ту же картину систематического погасания, что и $hk0$, а слоевые линии $hk3$, $hk5$ и т. д. — ту же картину, что и $hk1$, то можно вывести общее условие появления рефлексов: $h+k+l=2n$. Это условие отвечает существованию объемноцентрированной решетки. Читатель может самостоятельно нарисовать, как выглядит обратная решетка в случае гранецентрированного кристалла.

После того как определены кристаллографическая система, тип решетки и условия систематического погасания, можно установить пространственную группу. Для этого следует сравнить систематическое погасание рефлексов данного кристалла с систематическим погасанием рефлексов кристаллов различных пространственных групп. (Такие сведения приводятся, например, в «Интернациональных таблицах по рентгеновской кристаллографии», т. 1.) При этом число возможных пространственных групп, подходящих для имеющегося набора кристаллографических параметров обычно невелико — иногда одна, чаще две или три пространственные группы. Предположим, например, что кристалл имеет примитивную ромбическую элементарную ячейку и винтовую ось $2_1$, параллельную одной из осей элементарной ячейки. (Последнее, как уже было сказано, можно установить на основании систематического погасания рефлексов на рентгенограмме.) При изучении возможных для этого случая пространственных групп можно сделать вывод, что кристалл принадлежит к пространственной группе $P222_1$ (гл. 6).

## 5.5. Интенсивность рефлексов

Определение интенсивностей рентгеновских рефлексов преследует две цели. Во-первых, количественное измерение интенсивности необходимо для определения неизвестных кристаллических структур. Во-вторых, количественные или полуколичественные данные по интенсивности используют для идентификации веществ в методе порошка, особенно при применении справочных таблиц из картотеки порошкограмм. Хотя настоящая книга

специально не посвящена изложению методов определения кристаллической структуры, тем не менее весьма важно понимать факторы, влияющие на интенсивность рентгеновских рефлексов. С этой целью прежде всего следует обсудить влияние различных факторов на интенсивности рентгеновских лучей, рассеянных на отдельном атоме, а затем уже необходимо рассмотреть данные об интенсивности рентгеновских лучей, рассеянных на большом числе атомов, которые периодически расположены в кристалле.

### *5.5.1. Рассеяние рентгеновских лучей атомом*

Причина рассеяния атомом рентгеновских лучей заключается в том, что под действием первичного рентгеновского пучка, который представляет собой электромагнитную волну, распространяющуюся в определенном направлении, каждый электрон атома начинает колебаться. Колеблющийся электрический заряд, в том числе и электрон, испускает электромагнитное излучение. Это излучение распространяется в одной фазе (*когерентно*) с первичным рентгеновским пучком. Таким образом, электроны атома являются вторичными источниками рентгеновского излучения. Когерентное рассеяние можно рассматривать как результат упругого столкновения волны и электрона: в результате взаимодействия с электроном направление распространения волны меняется, но потери энергии при этом не происходит. Поэтому длина волны не меняется. Интенсивность излучения, рассеянного когерентно «точечным вторичным источником» — электроном, задается, согласно классической теории, уравнением Томсона:

$$I_P \propto {}^1/_2 (1 + \cos^2 2\theta) \qquad (5.9)$$

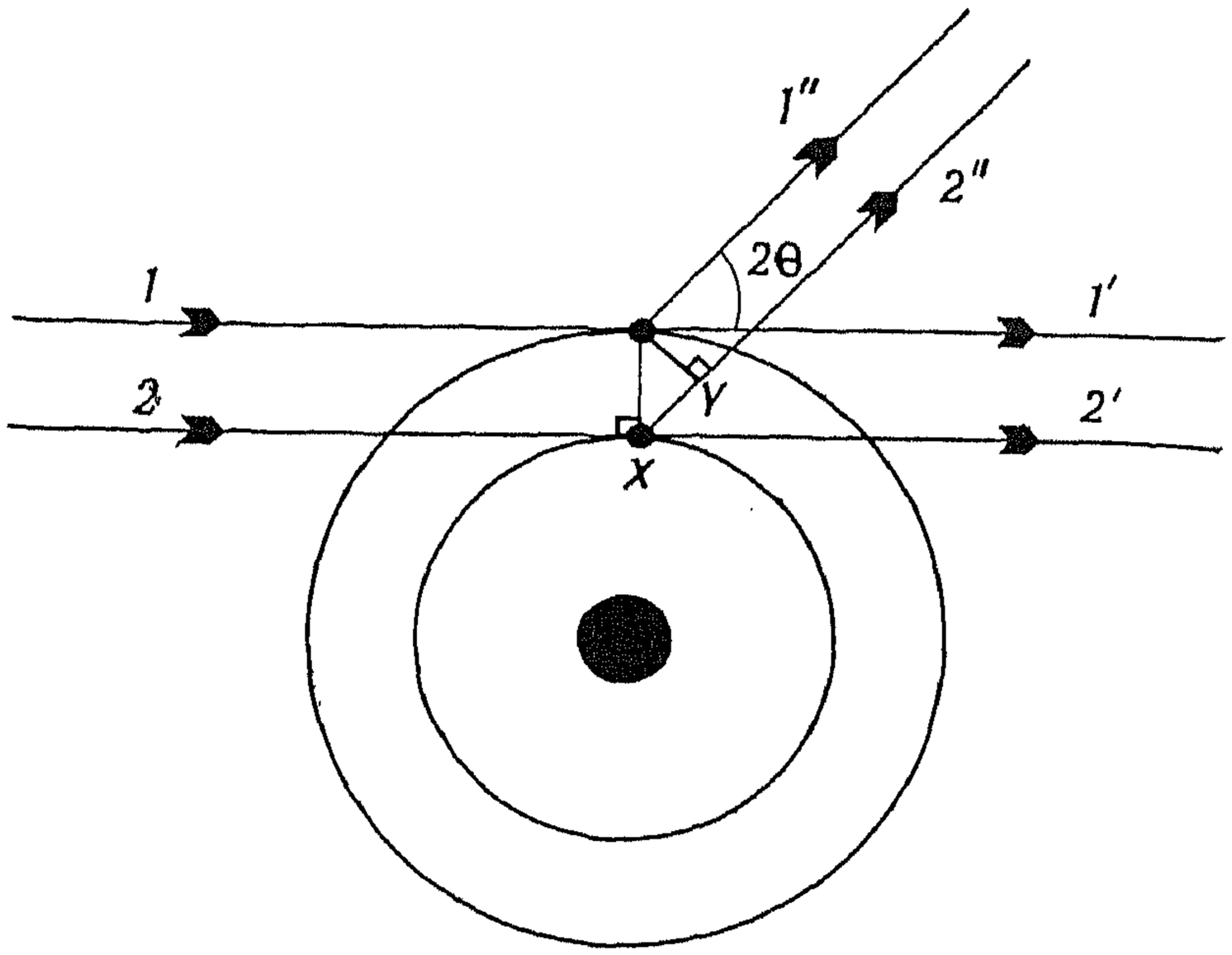
где $I_P$ — интенсивность рассеянного пучка в некоторой точке $P$, а $2\theta$ — угол между направлениями распространения первичного пучка и рассеянных лучей, проходящих через точку $P$. Из этого уравнения видно, что рассеянные лучи более интенсивны в том случае, если они распространяются параллельно или антипараллельно первичному пучку. Минимальная интенсивность рассеянных лучей наблюдается в направлении, перпендикулярном первичному пучку. Уравнение Томсона называют также *поляризационным фактором* или *поляризационной поправкой,* так как его обычно используют в качестве угловой поправки, которую вводят при обработке экспериментальных данных по интенсивности рассеянных рентгеновских лучей (например, в рентгеноструктурных исследованиях).

Здесь следует также упомянуть, что рентгеновские лучи могут взаимодействовать с электронами и другим способом. Так, неупругое «соударение» рентгеновского пучка с электронами,

при котором рентгеновское излучение теряет часть своей энергии, приводит к так называемому *комптоновскому рассеянию* (разд. 5.6.8). При комптоновском рассеянии длина волны рассеянных лучей увеличивается по сравнению с длиной волны первичного рентгеновского пучка; в результате рассеянные лучи распространяются не в фазе с падающим пучком, а также не в одной фазе и друг с другом. Существует близкая аналогия между комптоновским рассеянием и испусканием «белого» излучения в рентгеновской трубке. Оба типа излучения являются примерами некогерентного рассеяния, которое приводит к усилению фона на рентгеновских пленках или дифрактограммах. Поскольку причина комптоновского рассеяния заключается во взаимодействии рентгеновских лучей со слабо связанными валентными электронами, оно особенно заметно при изучении веществ, в состав которых входят атомы легких элементов. Комптоновское рассеяние поэтому затрудняет исследование органических веществ, в том числе полимеров (ухудшая качество порошкограмм).

Пучок рентгеновских лучей, рассеянных атомом, складывается из отдельных электромагнитных волн, рассеянных каждым электроном атома. Электроны можно рассматривать как частицы, которые занимают различные позиции в атоме. Поэтому рассеянные на них электромагнитные волны могут интерферировать друг с другом. Рассеянные в направлении первичного пучка лучи *1′* и *2′* (рис. 5.36, *а*) всегда распространяются в одной фазе, где бы электроны в атоме ни находились. Поэтому интенсивность рассеянного пучка в этом направлении равна сумме интенсивностей отдельных лучей. *Атомная функция рассеяния* (или *формфактор*) $f$ пропорциональна атомному номеру элемента или, более точно, числу электронов в атоме.

Рассеянные под некоторым углом $2\theta$ к направлению первичного пучка лучи *1″* и *2″* имеют некоторую разность хода $XY$ и соответствующий ей фазовый сдвиг. Этот фазовый сдвиг обычно гораздо меньше длины волны рентгеновских лучей (т. е. $XY < 1{,}5418$ Å для Cu$K_\alpha$-излучения), так как расстояния между электронами в атоме невелики. В результате лучи *1″* и *2″* незначительно гасят друг друга. Суммарный эффект интерференции лучей, рассеянных всеми электронами атома, сводится к постепенному уменьшению их интенсивности по мере увеличения угла рассеяния $2\theta$. Например, рассеивающая способность атомов меди при $2\theta = 0$ пропорциональна 29 ($Z$), при $2\theta = 90°$ — 14, при $2\theta = 120°$ — 11,5. Из рис. 5.36, *б* ясно видно, что для данного угла рассеяния $2\theta$ суммарная интенсивность уменьшается с уменьшением длины волны рентгеновского излучения. Формфакторы различных атомов приведены в «Интернациональных таблицах», т. 3. Они табулированы в зависимости от величины




*б*

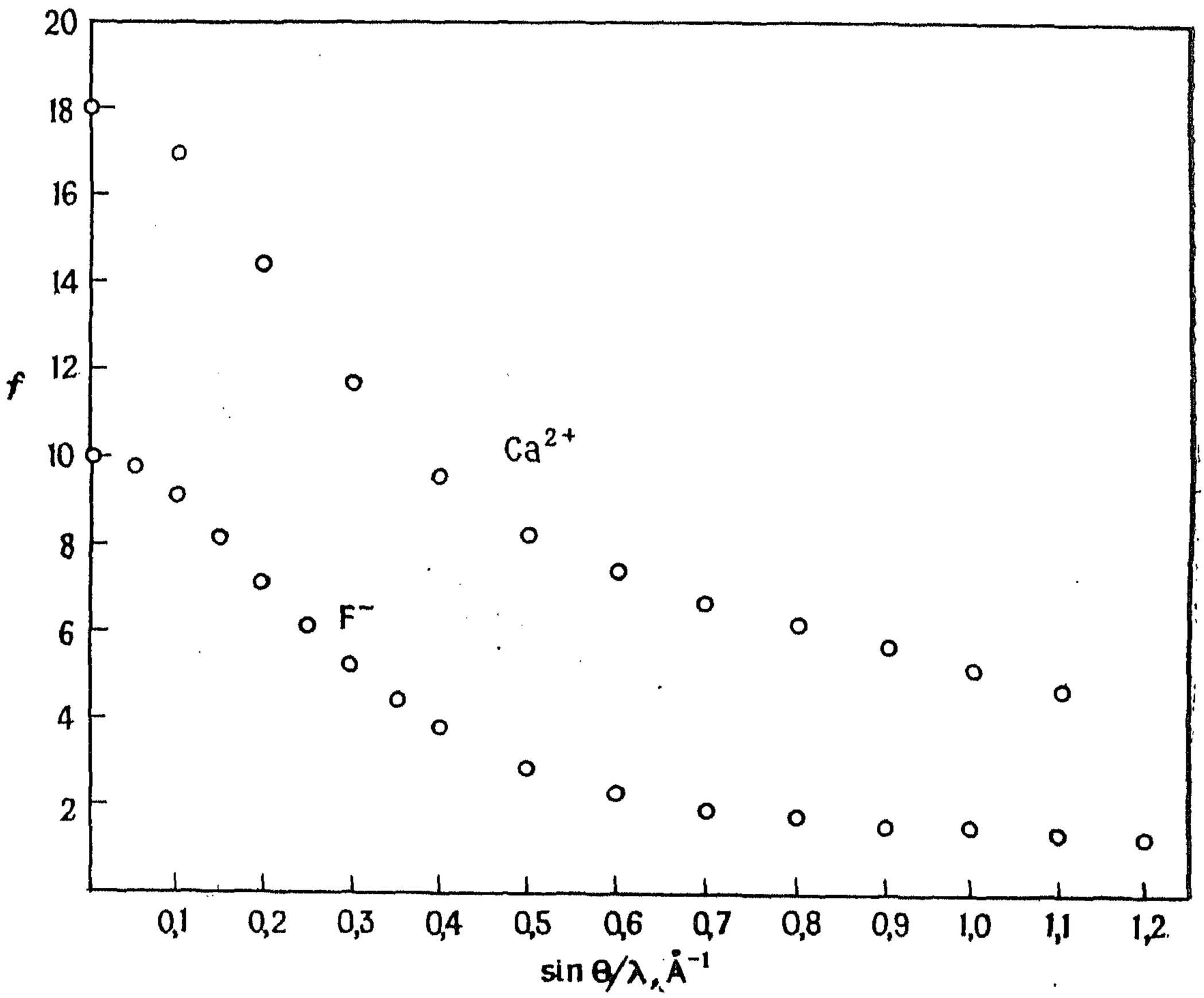



Рис. 5.36. Рассеяние рентгеновских лучей электронами атома (*а*) и формфакторы ионов $Ca^{2+}$ и $F^-$ (*б*).

отношения $\sin\theta/\lambda$. Такой способ представления формфактора позволяет учесть как влияние угла рассеяния, так и длины волны рентгеновского излучения; на рис. 5.36, *б* приведены в качестве примера зависимости формфакторов ионов $Ca^{2+}$ и $F^-$ от величины $\sin\theta/\lambda$.

Из зависимости формфактора от величины отношения $\sin\theta/\lambda$ и атомного номера $Z$ вытекают два следствия. Во-первых, дифракционные линии на порошкограммах многих веществ на больших углах ($2\theta > 60$—$70°$), как правило, слабы. Несмотря на то что в интенсивность этих линий вносят вклад формфакторы нескольких атомов, слабое рассеяние рентгеновских лучей атомами под большими углами приводит к их малой интенсивности (рис. 5.36, *б*). Во-вторых, путем рентгеноструктурного анализа трудно определить точные координаты атомов легких элементов, так как дифракция рентгеновских лучей на них слабая. Обычно невозможно определить координаты атомов водорода, даже в его соединениях с другими легкими элементами (например, в кристаллическом гидриде бора). Положение же многоэлектронных атомов (например, кислорода) в кристаллической структуре вещества установить можно и в случае, если их партнерами в химическом соединении являются достаточно тяжелые атомы (например, уран). Особые сложности возникают при расшифровке кристаллической структуры соединений, содержащих большое число атомов с одинаковой атомной массой, например если это большие органические молекулы, в состав которых входят углерод, азот, кислород. В таких случаях распространенным приемом является получение производных этих соединений, содержащих атомы тяжелых металлов. Положение тяжелых атомов в кристаллической структуре удается определить весьма просто, что облегчает выяснение расположения остальных атомов. Из-за близости атомных номеров алюминия и кремния возникают трудности при определении положения атомов этих элементов в кристаллической структуре алюмосиликатов. Один из возможных выходов заключается в использовании нейтронографии вместо (или наряду с) рентгеновской дифракции. Дело в том, что зависимость атомных функций рассеяния нейтронов от атомного номера элемента несколько другая, чем для атомных функций рассеяния рентгеновских лучей. Например, атомы легких элементов, таких, как водорода и лития часто хорошо рассеивают нейтроны (разд. 3.2.1.5).

### *5.5.2. Рассеяние рентгеновских лучей кристаллом*

Каждый атом вещества можно рассматривать как вторичный точечный источник рентгеновских лучей. Если вещество — некристаллическое, то атомы рассеивают рентгеновские лучи во

всех направлениях. В кристаллических же веществах рентгеновские лучи, рассеянные во множестве возможных направлений, гасят друг друга. В других направлениях интенсивность рассеянных лучей при интерференции усиливается, и именно эти лучи регистрируются в рентгеновских экспериментах. Интенсивность рефлекса на рентгенограмме зависит от фазового сдвига одного рассеянного луча относительного другого, распростра-

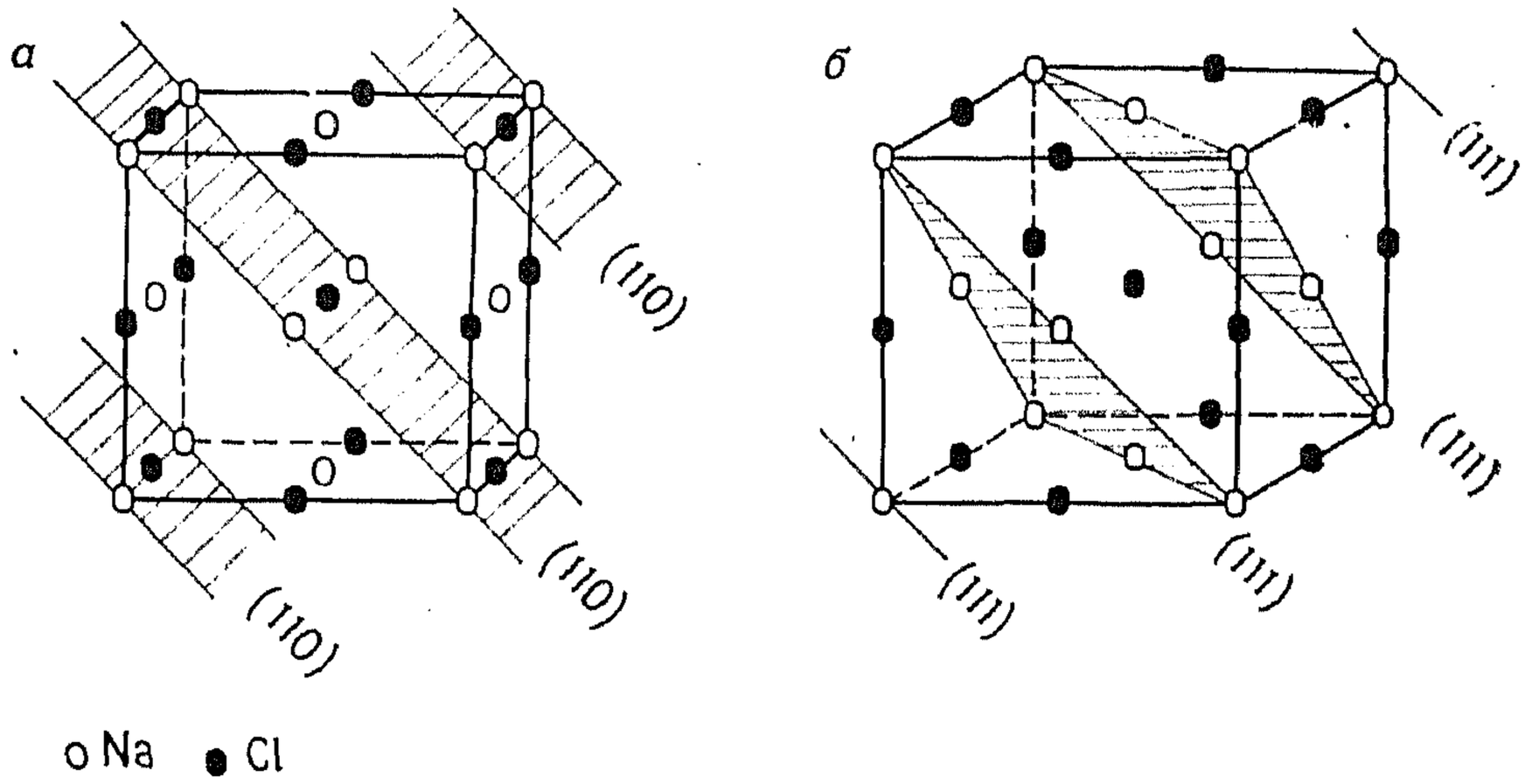



Рис. 5.37. Плоскости (110) (*а*) и (111) (*б*) в NaCl.

няющегося в том же направлении, а в конечном счете от положения атомов в кристаллической структуре.

В разд. 5.3.9 уже обсуждалось появление систематического погасания рефлексов. Приводились примеры, в которых центрировка решетки или наличие открытых элементов симметрии в ней обусловливали исчезновение семейств линий или пятен на рентгенограммах. Ниже продолжено обсуждение вопросов, связанных с частичным погасанием рассеянных рентгеновских лучей, а в заключение предложено общее выражение для интенсивности рефлексов.

Рассмотрим кристаллическую структуру NaCl. Известно, что в случае гранецентрированной кубической ячейки на рентгенограмме появляются отражения только от тех плоскостей, у которых все индексы Миллера *hkl* либо четные, либо нечетные (табл. 5.5). Согласно этому правилу, например, линии 110 систематически погасают, а линии 111 присутствуют на рентгенограммах. На рис. 5.37 изображены обе эти плоскости в кубической гранецентрированной ячейке. Из рис. 5.37, *а* видно, что в плоскостях (110) находятся как ионы $Na^+$, так и ионы $Cl^-$, причем равное количество этих ионов располагается между плоскостями (110) на половине расстояния между ними. Поэтому и происходит полное погасание рефлексов 110. В плоскостях (111) (рис. 5.37, *б*) расположены только ионы $Na^+$, а ионы $Cl^-$ занимают позиции между этими плоскостями. Хотя при

таком расположении ионы $Na^+$ и $Cl^-$ рассеивают рентгеновские лучи в противоположной фазе, наблюдается лишь частичное ослабление интенсивности рефлексов, так как ионы $Na^+$ и $Cl^-$ имеют различную рассеивающую способность. Таким образом, интенсивность рефлексов 111 в веществах со структурой NaCl зависит от разности атомных номеров аниона и катиона. Интенсивность линий 111 в галогенидах калия увеличивается в ряду

$$KCl < KF < KBr < KI$$

причем на рентгенограмме KCl эта линия отсутствует, поскольку ионы $K^+$ и $Cl^-$ содержат одинаковое число электронов. Некоторые данные, подтверждающие сказанное, приведены в табл. 5.7.

Аналогичные эффекты наблюдаются и в других простых кристаллических структурах. В примитивной кубической ячейке CsCl расположение ионов $Cs^+$ и $Cl^-$ (если пренебречь их разной химической природой) такое же, как в объемноцентрированной кубической ячейке α-Fe (рис. 5.24). На рентгенограмме α-Fe рефлексы 100 систематически погасают. На рентгенограмме CsCl эти рефлексы существуют, так как рассеивающая способность ионов $Cs^+$ и $Cl^-$ различна, т. е. $f_{Cs^+} \neq f_{Cl^-}$.

Таблица 5.7. Порошкограммы галогенидов калия
(по данным картотеки порошкограмм JCPDS)

| (*hkl*) | KF, $a$=5,347 Å | | KCl, $a$=6,2931 Å | | KI, $a$=7,0655 Å | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $d$, Å | $I$ | $d$, Å | $I$ | $d$, Å | $I$ |
| 111 | 3,087 | 29 | — | — | 4,08 | 42 |
| 200 | 2,671 | 100 | 3,146 | 100 | 3,53 | 100 |
| 220 | 1,890 | 63 | 2,224 | 59 | 2,498 | 70 |
| 311 | 1,612 | 10 | — | — | 2,131 | 29 |
| 222 | 1,542 | 17 | 1,816 | 23 | 2,039 | 27 |
| 400 | 1,337 | 8 | 1,573 | 8 | 1,767 | 15 |

### *5.5.3. Интенсивность рефлексов. Общие формулы и модельный расчет для $CaF_2$*

Каждый атом в кристалле рассеивает рентгеновские лучи в соответствии с его рассеивающей способностью. В суммарную интенсивность рассеянного всем кристаллом рентгеновского пучка вносят вклад волны, рассеянные каждым отдельным атомом. При таком наложении лучей важное значение приобретает как *амплитуда*, так и *фаза* каждой волны. Если известно положение атомов в кристаллической структуре, то можно рассчитать амплитуду и фазу волны, соответствующих каждому из атомов в элементарной ячейке. Проводя затем с помощью различных математических методов суммирование, удается моделировать процесс дифракции в кристалле. Проанализируем фазовый

сдвиг, возникающий при рассеянии рентгеновских лучей атомами разного сорта в элементарной ячейке. На рис. 5.38, *а* изображены две плоскости (100) кристалла, имеющего ортогональную элементарную ячейку (т. е. $\alpha=\beta=\gamma=90°$). Атомы A, B, C, A′ расположены на оси *a*, перпендикулярной плоскостям (100),

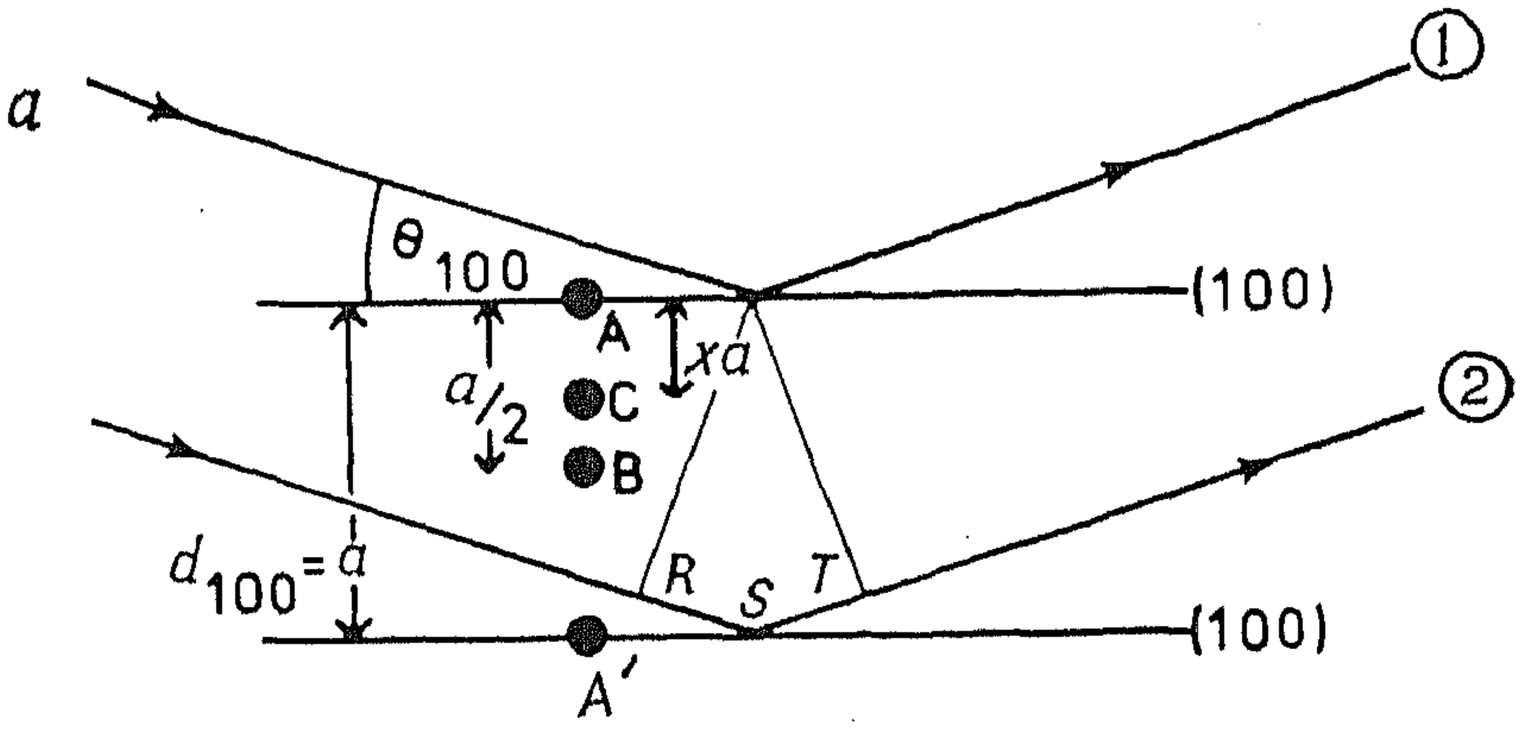



Рис. 5.38. Плоскости (100) (*а*) и (200) (*б*) ортогональной элементарной ячейки ($\alpha=\beta=\gamma=90°$). Атомы A, B, C, A′ расположены на ребре *a* ячейки.

причем атомы A и A′ находятся в началах координат соседних элементарных ячеек. Рентгеновские лучи, падающие на плоскости (100) под брэгговским углом, рассеиваются атомами A и A′ в одной фазе, так как разность хода точно равна длине волны, а фазовый сдвиг равен $2\pi$ (закон Брэгга). Атом B расположен посередине между соседними плоскостями (100), его координата *x*, выраженная в долях периода элементарной ячейки (относительно атома A), равна $^1/_2$. Фазовый сдвиг между волнами, рассеянными атомами A и B, равен $^1/_2 \cdot 2\pi = \pi$, поэтому волны, отраженные от A и B, распространяются в противофазе. Атом C имеет координату *x* (т. е. находится на расстоянии *xa* от атома A), поэтому создаваемый им фазовый сдвиг (относительно атома A) равен $2\pi x$.

Рассмотрим отражение рентгеновских лучей от плоскостей (200) той же элементарной ячейки (рис. 5.38, *б*). Чтобы на рентгенограмме возникали рефлексы 200, лучи, рассеянные атомами A и B, должны распространяться в одной фазе, т. е. фазовый сдвиг должен быть равен $2\pi$. Как отмечалось выше, при отражении от плоскостей (100) фазовый сдвиг между волнами, отраженными от A и B, равен $\pi$. (Согласно закону Брэгга, если значение $d$ уменьшилось вдвое, то $\sin\theta$ должен возрасти в два раза, т. е. $\theta_{200} \gg \theta_{100}$.) Сравнивая условия возникновения рефлексов 100 и 200, можно сделать вывод о том, что уменьшение межплоскостного расстояния $d$ в два раза связано с увеличением в два раза фазового сдвига между волнами, отраженными парой атомов (например, атомами A и B). Таким образом, при отражении от плоскостей (200) фазовый сдвиг, обусловленный отражением от A и C, равен $(2x \cdot 2\pi)$.

В ортогональной ячейке расстояния $d$ между соседними плоскостями семейства $(h00)$ равны $(1/h)a$. Фазовый сдвиг $\delta$, обусловленный отражением от A и C, в общем случае равен

$$\delta = 2\pi hx \qquad (5.10)$$

Таким образом, фазовый сдвиг между волнами, отраженными от двух атомов, зависит от двух факторов: индексов Миллера соответствующих рефлексов и координат атомов, выраженных в долях периодов элементарной ячейки. Приведенные выше рассуждения можно легко распространить на случай трехмерной решетки. При отражении от плоскостей семейства $(hkl)$ фазовый сдвиг $\delta$ между волнами, отраженными от двух атомов, один из которых находится в начале координат, а второй — в точке с координатами $(x, y, z)$, равен

$$\delta = 2\pi (hx + ky + lz) \qquad (5.11)$$

Эта важная формула пригодна для любых элементарных ячеек. Попытаемся применить ее к гранецентрированной кубической ячейке $\gamma$-Fe. Атомы железа расположены здесь в вершинах куба и в центрах граней, т. е. имеют следующие координаты:

$$(0, 0, 0);\ \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right);\ \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right);\ \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

Подставив координаты атомов в выражение для $\delta$ [уравнение (5.11)], имеем

$$0;\ \pi(h+k);\ \pi(h+l);\ \pi(k+l)$$

Как зависят фазовые сдвиги от индексов Миллера? Если все $h$, $k$ и $l$ либо четные, либо нечетные, то фазы волн, отраженных от каждого из атомов, смещены на угол, пропорциональный $2\pi$.

Таким образом, все эти волны распространяются в одной фазе, и на рентгенограмме наблюдаются рефлексы, имеющие либо четные, либо нечетные индексы.

Если же, например, $h$ — нечетное, а $k$ и $l$ — четные, то имеем следующие фазовые сдвиги:

$$0,\ (2n+1)\,\pi,\ (2n+1)\,\pi,\ 2n\pi$$

Волны, отраженные от первого и последнего атомов, находятся в противофазе с волнами, отраженными от второго и третьего атомов. Таким образом, отраженные лучи гасят друг друга. Структура $\gamma$-Fe — простой пример гранецентрированной кубической решетки, в которой атомы железа занимают узлы решетки. Приведенный пример с ячейкой $\gamma$-Fe фактически является проверкой правил систематического погасания рефлексов (табл. 5.5). Читатель может самостоятельно проверить справедливость условия систематического погасания в объемноцентрированной кубической структуре, рассмотрев, например, фазы волн, рассеянных атомами в структуре $\alpha$-Fe.

Вторым важным фактором, влияющим на интенсивность рефлексов на рентгенограммах, является амплитуда волны, рассеянной каждым атомом, т. е. атомная функция рассеяния $f$. В разд. 5.5.1 уже говорилось, что $f$ пропорциональна атомному номеру $Z$, а также уменьшается по мере увеличения брэгговского угла $\theta$.

Применим сказанное к случаю рассеяния рентгеновских лучей данным атомом элементарной ячейки. Рассеянная атомом $j$ волна, характеризующаяся амплитудой $f_j$ и фазой $\delta_j$, представляет собой синусоидальную волну:

$$F_j = f_j \sin(\omega t - \delta_j) \qquad (5.12)$$

Волны, рассеянные каждым атомом элементарной ячейки, имеют одинаковую угловую частоту $\omega$, но разные значения $f$ и $\delta$. Суммарная интенсивность рассеянных лучей получается сложением отдельных синусоидальных волн. Математически сложение волн можно рассматривать как сложение векторов в плоскости комплексных чисел. Амплитуда и фаза волны, рассеянной атомом $j$, определяется комплексным числом $F_j$:

$$F_j = f_j(\cos\delta_j + i\sin\delta_j) \qquad (5.13)$$

или

$$F_j = f_j e^{i\delta_j} \qquad (5.14)$$

Интенсивность излучения пропорциональна квадрату амплитуды волны, т. е.

$$I \propto f^2_j \qquad (5.15)$$

Эту формулу можно получить путем умножения $F_j$ на сопряженное с ним комплексное число:

$$I \propto (f_j e^{i\delta_j})(f_j e^{-i\delta_j})$$

откуда

$$I \propto f_j^2$$

или в другом виде:

$$[f_j(\cos\delta_j + i\sin\delta_j)][f_j(\cos\delta_j - i\sin\delta_j)] = f_j^2(\cos^2\delta_j + \sin^2\delta_j) = f_j^2$$

Подставляя в уравнения (5.13) и (5.14) выражения для $\delta$ [уравнение (5.11)], имеем

$$F_j = f_j \exp 2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)$$

$$F_j = f_j[\cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) + i\sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (5.16)$$

Записав эти формулы, можно легко провести суммирование $F_j$ для всех атомов $j$ в элементарной ячейке. Таким образом получают выражение для так называемой *структурной амплитуды* $F_{hkl}$:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1-n}^{n} f_j e^{i\delta_j}$$

или

$$F_{hkl} = \sum_j f_j(\cos\delta_j + i\sin\delta_j) \quad (5.17)$$

Интенсивность рефлекса $I_{hkl}$, отвечающего отражению от плоскостей $(hkl)$ кристалла, пропорциональна *структурному фактору* $|F_{hkl}|^2$, который имеет следующий вид:

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 = \left[\sum_j f_j(\cos\delta_j + i\sin\delta_j)\right]\left[\sum_j f_j(\cos\delta_j - i\sin\delta_j)\right] =$$

$$= \sum_j (f_j\cos\delta_j)^2 + \sum_j (f_j\sin\delta_j)^2 \quad (5.18)$$

Последняя формула имеет важное значение в кристаллографии, поскольку с ее помощью, зная координаты атомов в элементарной ячейке, можно рассчитать интенсивность рефлекса *hkl*. Рассмотрим один из примеров таких расчетов.

Фторид кальция $CaF_2$ кристаллизуется в структуре типа флюорита. Координаты ионов $Ca^{2+}$ и $F^-$ в гранецентрированной элементарной ячейке приведены ниже:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Ca | $0, 0, 0$ | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ | $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ | $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ |
| F | $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ | $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$ | $\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$ | $\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ |
| | $\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$ | $\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$ | $\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$ | $\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$ |

Подставляя эти координаты в уравнение для структурной амплитуды (5.17), получаем

$$F_{hkl} = f_{Ca}[\cos 2\pi(0) + \cos\pi(h+k) + \cos\pi(h+l) + \cos\pi(k+l)] +$$
$$+ if_{Ca}[\sin 2\pi(0) + \sin\pi(h+k) + \sin\pi(k+l) +$$
$$+ \sin\pi(k+l)] + f_F[\cos\pi/2(h+k+l) +$$
$$+ \cos\pi/2(h+k+3l) + \cos\pi/2(h+3k+l) +$$
$$+ \cos\pi/2(3h+k+l) + \cos\pi/2(3h+3k+l) +$$
$$+ \cos\pi/2(3h+k+3l) + \cos\pi/2(h+3k+3l) +$$
$$+ \cos\pi/2(3h+3k+3l] + if_F[\sin\pi/2(h+k+l) +$$
$$+ \sin\pi/2(h+k+3l) + \sin\pi/2(h+3k+l) + \sin\pi/2(3h+k+l) +$$
$$+ \sin\pi/2(3h+3k+l) + \sin\pi/2(3h+k+3l) +$$
$$+ \sin\pi/2(h+3k+3l) + \sin\pi/2(3h+3k+3l)]$$

Поскольку фторид кальция имеет гранецентрированную кубическую структуру, то условие существования рефлексов на рентгенограмме следующее: все $h$, $k$ и $l$ должны быть либо четными, либо нечетными. Любая иная комбинация индексов приводит к $F=0$ (убедитесь в этом самостоятельно!). Рассмотрим рефлекс 202:

$$F_{202} = f_{Ca}(\cos 0 + \cos 2\pi + \cos 4\pi + \cos 2\pi) +$$
$$+ if_{Ca}(\sin 0 + \sin 2\pi + \sin 4\pi + \sin 2\pi) +$$
$$+ f_F(\cos 2\pi + \cos 4\pi + \cos 2\pi + \cos 4\pi + \cos 4\pi + \cos 6\pi +$$
$$\cos 4\pi + \cos 6\pi) + if_F(\sin 2\pi + \sin 4\pi + \sin 2\pi + \sin 4\pi +$$
$$+ \sin 4\pi + \sin 6\pi + \sin 4\pi + \sin 6\pi)$$

Таким образом,

$$F_{202} = f_{Ca}(1+1+1+1) + if_{Ca}(0+0+0+0) +$$
$$+ f_F(1+1+1+1+1+1+1+1) +$$
$$+ if_F(0+0+0+0+0+0+0+0)$$

или

$$F_{202} = 4f_{Ca} + 8f_F$$

Межплоскостное расстояние $d$, отвечающее рефлексу 202 на рентгенограмме $CaF_2$, равно 1,929 Å ($a=5{,}464$ Å), поэтому для Cu$K_\alpha$-излучения ($\lambda=1{,}5418$ Å) имеем $\theta_{202}=23{,}6°$ и $\sin\theta/\lambda=0{,}259$. Формфакторы кальция и фтора приведены на рис. 5.36,*б*. Для значения $\sin\theta/\lambda=0{,}259$ величины $f_{Ca}$ и $f_F$ можно получить графической интерполяцией:

$$f_{Ca} = 12{,}65 \quad \text{и} \quad f_F = 5{,}8$$

Поэтому

$$F_{202} = 97$$

В табл. 5.8 приведены результаты расчетов атомных амплитуд для целого ряда рефлексов. Здесь же для сравнения представлены экспериментально полученные значения $F_{норм}^{эксп}$, приведенные в ту же шкалу, что и расчетные значения. Исследование любой неизвестной кристаллической структуры на практике сводится к построению такой модели этой структуры, для которой рассчитанные значения $F_{hkl}^{расч}$ хорошо согласовались бы с экспериментально полученными $F_{hkl}^{эксп}$.

Таблица 5.8. Расчет структурных амплитуд $CaF_2$[a]

| $d$, Å | $hkl$ | Интенсивность $I$ | Фактор повторяемости | $I_{уточ}=I/$(фактор повторяемости$\times L_p$) | $F^{эксп}$ | $F^{расч}$ | $F^{эксп}_{норм}$ | $\|\|F^{эксп}\|-\|F^{расч}\|\|$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3,143 | 111 | 100 | 8 | 0,409 | 0,640 | 67 | 90 | 23 |
| 1,929 | 202 | 57 | 12 | 0,476 | 0,690 | 97 | 97 | 0 |
| 1,647 | 311 | 16 | 24 | 0,098 | 0,313 | 47 | 44 | 3 |
| 1,366 | 400 | 5 | 6 | 0,193 | 0,439 | 75 | 62 | 13 |
| 1,254 | 331 | 4 | 24 | 0,047 | 0,217 | 39 | 31 | 8 |

[a] $\sum F^{эксп}_{норм}=324$; $\sum|F^{эксп}-F^{расч}|=47$; $R=\dfrac{\sum|\Delta F|}{\sum F^{эксп}}=\dfrac{47}{324}=0{,}15$.

Существенной особенностью проведенного расчета, заметно упростившей его, было то обстоятельство, что все синусы обратились в нуль. Причина этого заключается в том, что начало координат элементарной ячейки — центр симметрии. Иначе говоря, каждому атому с координатами $(x, y, z)$ соответствует атом с координатами $(-x, -y, -z)$. (Например, иону $F^-$ с координатами $(^1/_4, ^1/_4, ^1/_4)$ в данной элементарной ячейке центрально-симметричен ион $F^-$ с координатами $(-^1/_4, -^1/_4, -^1/_4)$ в другой элементарной ячейке. Последнему в данной ячейке эквивалентен ион $F^-$ с координатами $(1-^1/_4, 1-^1/_4, 1-^1/_4)$ или $(^3/_4, ^3/_4, ^3/_4)$.). Поскольку $\sin(-\delta)=-\sin\delta$, то сумма синусов координат всех атомов элементарной ячейки равна нулю. Если же в качестве начала координат выбрать ион $F^-$, то синусы не обратятся в нуль, так как ион $F^-$, находящийся в тетраэдрическом окружении четырех ионов $Ca^{2+}$, уже не центр симметрии. Конечно, многие соединения имеют нецентрированные кристаллические ячейки. Поэтому при расчете структурной амплитуды по формуле (5.17) бывает невозможно избавиться ни от синусов, ни от косинусов. Дальнейшее обсуждение табл. 5.8 проведено в разд. 5.5.5.

### *5.5.4. Факторы, влияющие на интенсивность*

Интенсивность рефлексов зависит не только от обсуждавшейся выше структурной амплитуды. К основным факторам, влияющим на интенсивность излучения, относятся:

1) поляризационный фактор (или поляризационная поправка); учет его необходим в связи с тем, что интенсивность рассеянного излучения зависит от угла рассеяния (разд. 5.5.1);

2) структурная амплитуда; как было показано ранее, интентивность рефлексов зависит от положения атомов в элементарной ячейке и их рассеивающей способности (разд. 5.5.3);

3) лоренцева поправка; это геометрический фактор, учитывающий конкретный тип рентгеновской аппаратуры и зависящей от угла $\theta$. На практике поляризационная и лоренцева поправки вводятся совместно для коррекции экспериментально полученной величины интенсивности рефлекса. Эта единая поправка обозначается $L_p$ и называется угловым множителем;

4) фактор повторяемости, т. е. число различных отражений, вносящих вклад в наблюдаемую экспериментально интенсивность рефлекса (разд. 5.3.10);

5) температурный фактор, поскольку тепловые колебания атомов уменьшают интенсивность рассеянного пучка и усиливают фон на рентгенограммах (разд. 5.6.8);

6) поглощение рентгеновских лучей образцом (абсорбционный фактор); этот фактор зависит от формы образца и геометрических размеров рентгеновских камер. Для того чтобы исследуемый образец обладал одинаковой поглощающей способностью во всех направлениях, он должен иметь сферическую форму;

7) преимущественная ориентация кристаллитов (текстура); этот фактор проявляется в том случае, когда при съемке порошкограмм кристаллы ориентированы не случайным образом, а вдоль определенного направления (разд. 5.4.1 и 5.6.1);

8) экстинкция, поскольку практически совершенные кристаллы обладают пониженной рассеивающей способностью по сравнению с порошком того же вещества. Этот фактор не влияет на интенсивность линий порошкограмм.

При расшифровке кристаллической структуры веществ все эти факторы необходимо охарактеризовать количественно. При определении формы и размеров элементарной ячейки монокристальными методами или при использовании метода порошка достаточно иметь обычные данные по интенсивности рефлексов без учета вышеперечисленных факторов, влияющих на интенсивность.

### *5.5.5. R-факторы и расшифровка структуры*

В разд. 5.5.3 показано, как можно рассчитать структурную амплитуду $F_{hkl}^{\text{расч}}$ для любого рефлекса $hkl$, исходя из известных координат атомов в элементарной ячейке. В табл. 5.8 приведены рассчитанные значения $F_{hkl}^{\text{расч}}$ для первых пяти линий порошкограммы $CaF_2$. Экспериментально полученные значения интенсивностей этих линий $I_{hkl}$ также представлены в той же таблице. Проводя коррекцию интенсивности с учетом поляризационной и лоренцевой поправок ($L_p$), а также факторов повторяемости линий (разд. 5.5.4, факторы 1, 3, 4), получают уточненные значения интенсивности $I_{\text{уточн}}$. Экспериментальное значение структурной амплитуды $F_{hkl}^{\text{эксп}}$ связано с величиной уточненной интенсивности уравнением $F_{hkl}^{\text{эксп}} = \sqrt{I_{\text{уточн}}}$. Чтобы можно было проводить сравнение значений $F_{hkl}^{\text{эксп}}$ и $F_{hkl}^{\text{расч}}$, необходимо перенести их в единую шкалу. Это делают путем следующей операции: приравнивают суммы структурных амплитуд $\Sigma F_{hkl}^{\text{эксп}} = \Sigma F_{hkl}^{\text{расч}}$. Отсюда получают коэффициент перевода значений $F_{hkl}^{\text{эксп}}$ в шкалу значений $F_{hkl}^{\text{расч}}$. В случае $CaF_2$ для такого перевода необходимо умножить все значения $F_{hkl}^{\text{эксп}}$ на 141; тогда будут получены величины, приведенные в колонке 7 табл. 5.8. Мерой согласованности значений $F_{hkl}^{\text{эксп}}$ и $F_{hkl}^{\text{расч}}$ является *фактор расходимости R* (*R-фактор*):

$$R = \frac{\Sigma \left| \left| F^{\text{эксп}} \right| - \left| F^{\text{расч}} \right| \right|}{\Sigma \left| F^{\text{эксп}} \right|} \qquad (5.19)$$

Разности $||F^{эксп}|-|F^{расч}||$ для различных рефлексов рентгенограммы, приведенные в табл. 5.8, позволяют рассчитать $R$-фактор, который в случае структуры $CaF_2$ оказывается равным 0,15.

$R$-фактор служит одним из критериев достоверности предложенной в результате рентгеноструктурных исследований модели кристаллической структуры. Чем меньше $R$, тем выше вероятность того, что структура расшифрована верно. Проведенный выше расчет для пяти рефлексов рентгенограммы $CaF_2$ весьма отдаленно напоминает реальные практические расчеты, так как обычно в аналогичных целях используют сотни или тысячи рефлексов. Тем не менее он позволяет достаточно наглядно познакомиться с обсуждаемым подходом. Невозможно сформулировать жесткие правила относительно связи между $R$ и достоверностью модели определяемой структуры. Однако можно утверждать, что если $R<0{,}1\div0{,}2$, то расшифровка структуры проведена достаточно корректно. Если на основании высококачественных данных по интенсивности кристаллическая структура вещества расшифрована полностью, то $R$ обычно составляет $0{,}02\div0{,}06$.

### *5.5.6. Карты электронной плотности*

Карта электронной плотности — это диаграмма, дающая представление о распределении электронной плотности в элементарной ячейке. Для определения положения атомов в элементарной ячейке при расшифровке неизвестной кристаллической структуры часто строят такие карты электронной плотности. По мере уточнения структуры качество карты электронной плотности улучшается: фоновая электронная плотность уменьшается, и в то же время максимумы электронной плотности, соответствующие отдельным атомам, разрешаются лучше. В настоящей книге методы постепенного уточнения кристаллической структуры вещества не обсуждаются. Остановимся лишь на результатах этой процедуры и окончательном виде карты электронной плотности, получаемой в результате сложных математических расчетов. Такая карта содержит весьма полезную информацию. Набор карт электронной плотности для одного вещества, как правило, представляет собой сечения кристаллической структуры, находящиеся на одинаковом расстоянии друг от друга; при расположении этих сечений в определенном порядке возникает трехмерная картина распределения электронной плотности во всем кристалле. На рис. 5.39 показано распределение электронной плотности в одном из сечений простой кристаллической структуры NaCl. Это сечение параллельно одной из граней элементарной ячейки, оно проходит через центры ионов $Na^+$ и $Cl^-$. Карта электронной плотности характеризуется следующими особенностями.

Карта электронной плотности по своему внешнему виду напоминает географическую карту рельефа земной поверхности. Линии на этой карте соединяют точки одинаковой электронной плотности. Отчетливо выраженные максимумы электронной плотности отвечают отдельным атомам; координаты атомов в элементарной ячейке совпадают с координатами этих максимумов. Выводы о том, какой из максимумов отвечает какому атому, делаются на основании изучения интенсивности максимумов: интенсивность максимума электронной плотности пропорциональна количеству электронов, т. е. атомному номеру элемента. Такая пропорциональность практически выполняется для всех, кроме самых легких элементов. На рис. 5.39 можно заметить два типа максимумов, интенсивности которых равны 100 и 50. Они отвечают ионам хлора и натрия ($Z_{Cl}=17$, $Z_{Na}=11$; ион $Cl^-$ имеет 18 электронов, ион $Na^+$ — 10, поэтому наблюдаемые интенсивности максимумов находятся в хорошем согласии с ожидаемыми величинами).

Из карт электронной плотности видно, что наши представления об атомах как о сферических частицах вполне оправданны. В некоторой точке прямой, соединяющей пары соседних атомов, электронная плотность понижается почти до нуля (рис. 5.39). Это подтверждает предположение об ионном характере связи в NaCl. На картах электронной плотности веществ с ковалент-

ным характером связи минимумы электронной плотности не равны нулю. При количественном определении распределения валентных электронов в более сложных структурах, чем структуры галогенидов щелочных металлов, возникают существенные трудности. Так, в большинстве методов постепенного уточнения кристаллической структуры возникает необходимость варьировать не только координаты атомов, но и температурные факторы, характеризующие их

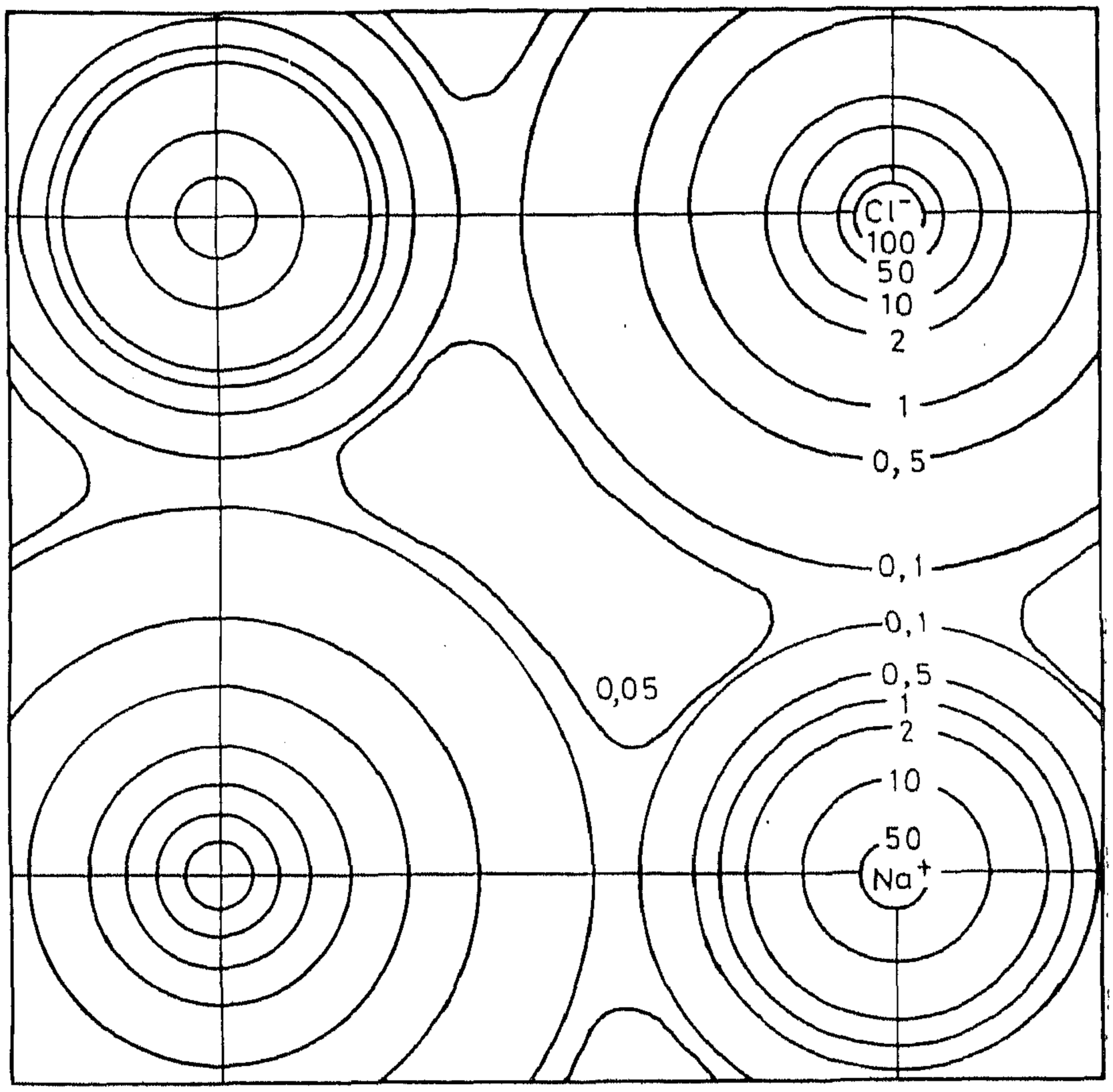



Рис. 5.39. Карта распределения электронной плотности в NaCl.

тепловые колебания. Только такой подход позволяет достичь хорошего согласия между рассчитанными и экспериментально определенными из интенсивностей рефлексов структурными амплитудами. Таким образом, на внешний вид карты электронной плотности существенно влияют термические колебания решетки. Поэтому карта электронной плотности вовсе не обязательно правильно отражает распределение валентных электронов. При расшифровке более простых кристаллических структур координаты атомов обычно известны с большой точностью. Это позволяет гораздо более надежно установить температурные факторы и, следовательно, построить четкую карту электронной плотности.

## 5.6. Современные методы съемки порошкограмм и их применение

### *5.6.1. Порошковые дифрактометры*

Наиболее распространенным прибором для съемки порошкограмм в настоящее время является дифрактометр. Принципы его работы рассмотрены в разд. 5.4.1. Рентгеновское излучение

в дифрактометрах регистрируют с помощью пропорциональных, сцинтилляционных счетчиков или счетчиков Гейгера, которые соединены с самописцем или имеют цифровой выход. Обычно счетчик вращается относительно образца с постоянной угловой скоростью. (На практике, как правило, регистрируют не брэгговский угол $\theta$, а угол между падающим и рассеянным пучком $2\theta$; см. разд. 5.2.9.) Съемку чаще всего проводят в области значений $2\theta$ $10 \div 80°$. Этого вполне достаточно для получения той части порошкограммы, которая содержит наиболее ценную информацию. Пример типичной порошкограммы, полученной с помощью дифрактометра, приведен на рис. 18.6, *а* (порошкограмма $SiO_2$). На ней в линейном масштабе отложены значения $2\theta$. Расчет межплоскостных расстояний $d$, отвечающих отдельным линиям, ведут по уравнению Брэгга. При этом часто используют справочные таблицы, в которых приведены значения $d$ как функции $2\theta$. Скорость вращения счетчика обычно составляет 2 град./мин. Для съемки одной порошкограммы необходимо $\sim 30$ мин. Интенсивности линий рассчитывают по высоте пиков, хотя более правильно рассчитывать площади под пиками (что и делают обычно при прецизионных исследованиях). Интенсивность самой сильной линии принимают равной 100, интенсивности остальных линий рассчитывают относительно этой линии.

Для более точного определения значений $d$ и интенсивности уменьшают скорость вращения счетчика (например, до $^1/_8$ град/мин). В этих же целях используют и другой прием — вводят в образец внутренний стандарт (чистое вещество, например KCl, с хорошо известными значениями межплоскостных расстояний). Путем сопоставления межплоскостных расстояний стандарта с табличными данными можно рассчитать поправку, которую необходимо вводить при расчете межплоскостных расстояний исследуемого вещества. Необходимо отметить, что вводимая поправка зависит от угла $2\theta$. Значения интенсивностей рентгеновских линий получают путем взвешивания диаграммной бумаги, вырезанной по контурам пика. Кроме того, значения интенсивности можно определить, измеряя площадь под ним с помощью планиметра или автоматического интегратора, подсоединенного к дифрактометру.

Исследуемые в дифрактометрах образцы имеют различную форму: это могут быть тонкие слои мелкодисперсного порошка, нанесенные на стеклянную пластинку с помощью вазелина, или тонкие слои, помещенные в специальную стеклянную кювету. Исследователи применяют различные способы приготовления образцов, но в любом случае стремятся получить мелкодисперсный порошок с беспорядочной ориентацией отдельных кристаллов в нем. Если в образце существует *преимущественная ориентация* кристаллов — текстура, это может привести к заметной

ошибке в измеряемой интенсивности рефлексов. Возникновение преимущественной ориентации кристаллитов — серьезная проблема, особенно при исследовании материалов, имеющих характерную, существенно отличную от сферической форму, например пластинчатую или кубическую. В частности, определенные трудности возникают при съемке природных глинистых минералов или материалов, содержащих кристаллы кубической формы, которые при размельчении распадаются на маленькие кубики. Такие кристаллиты в процессе приготовления образцов для

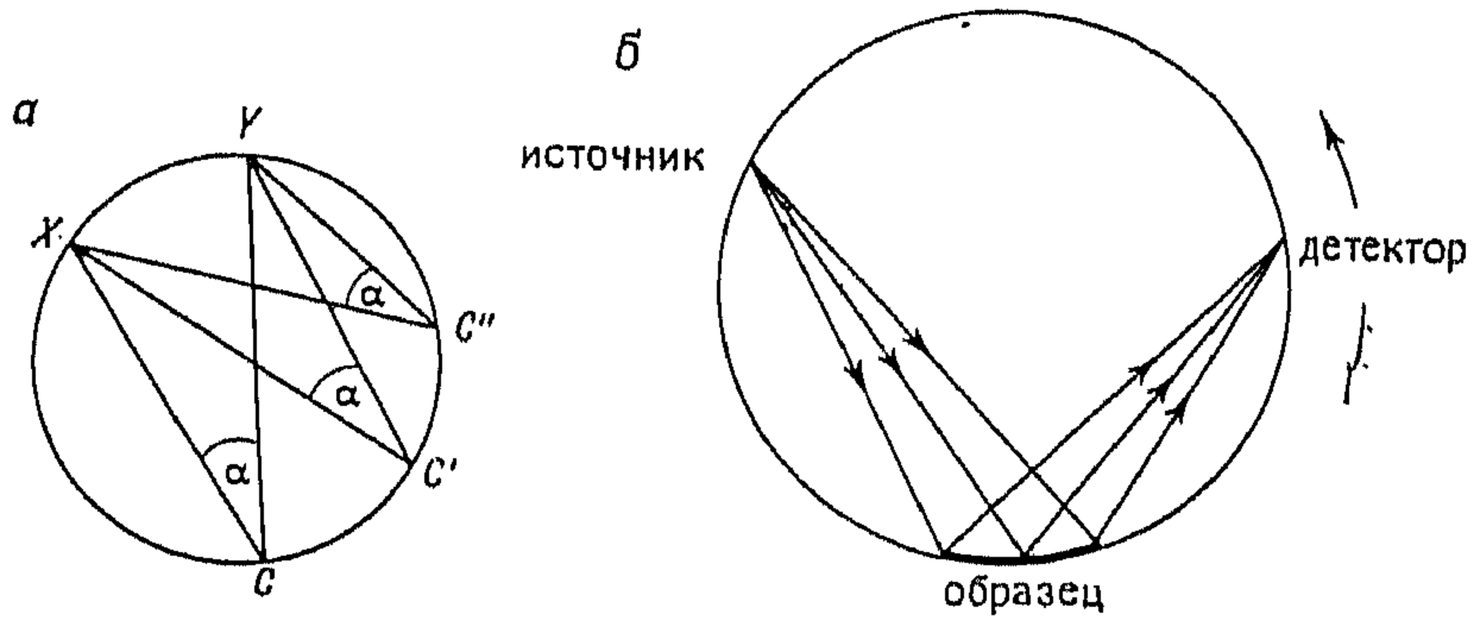



Рис. 5.40. Свойства окружности, используемые для фокусировки рентгеновских лучей (*а*) и взаимное расположение образца, источника излучения и детектора на окружности (*б*).

съемки ориентируются большей частью вовсе не случайным образом, а параллельно одной из граней кристалла.

Большим недостатком камер, применяемых для съемки по методу Дебая — Шерера, является некоторая неизбежная расходимость и малая интенсивность как первичного рентгеновского пучка, так и рассеянных лучей. В дифрактометрах и современных фокусирующих камерах для съемки применяют сходящийся пучок рентгеновских лучей. Это приводит к резкому увеличению разрешающей способности. Кроме того, благодаря увеличению интенсивности излучения заметно сокращается время съемки. К сожалению, для фокусировки рентгеновских лучей не существует приспособлений, аналогичных оптическим линзам. Для фокусировки используют некоторые особые геометрические свойства окружности (рис. 5.40, *а*). Дуга $XY$ составляет часть окружности, и все вписанные в круг углы, опирающиеся на эту дугу, равны друг другу, т. е. $\angle XCY = \angle XC'Y = \angle XC''Y = \alpha$. Предположим, что $X$ — источник рентгеновского излучения, а $XC$ и $XC'$ — границы расходящегося пучка, излучаемого источником $X$. Пусть этот пучок рассеивается образцом, который расположен на дуге между точками $C$ и $C'$, причем рассеивающие плоскости образца направлены по касательной к окружности. Тогда рассеянные лучи ($CY$ и $C'Y$) фокусируются в точке $Y$. Таким образом, фокусировка рентгеновских лучей основывается на взаимном расположении источника излучения, образца и де-

тектора, при котором они все располагаются на одной окружности (рис. 5.40, *б*).

Способ фокусировки рентгеновских лучей в дифрактометре схематически демонстрируется на рис. 5.41. Штриховая линия изображает *фокусирующую окружность*. На ней расположены источник излучения $S$, образец и входная щель детектора $F$. Фокусирующая окружность имеет непостоянный радиус: с увеличением брэгговского угла $\theta$ ее радиус уменьшается. (Направление движения детектора $F$ вокруг образца в дифрактометре в сторону больших углов $\theta$ показано стрелкой.) Очевидно, что образец должен обязательно иметь абсолютно плоскую поверхность. (В идеале образец должен изгибаться и менять радиус кривизны по мере изменения положения детектора, но на практике это, конечно, недостижимо.) Если поверхность образца не плоская или фокусирующая окружность искажена, то фокусировка нарушается.

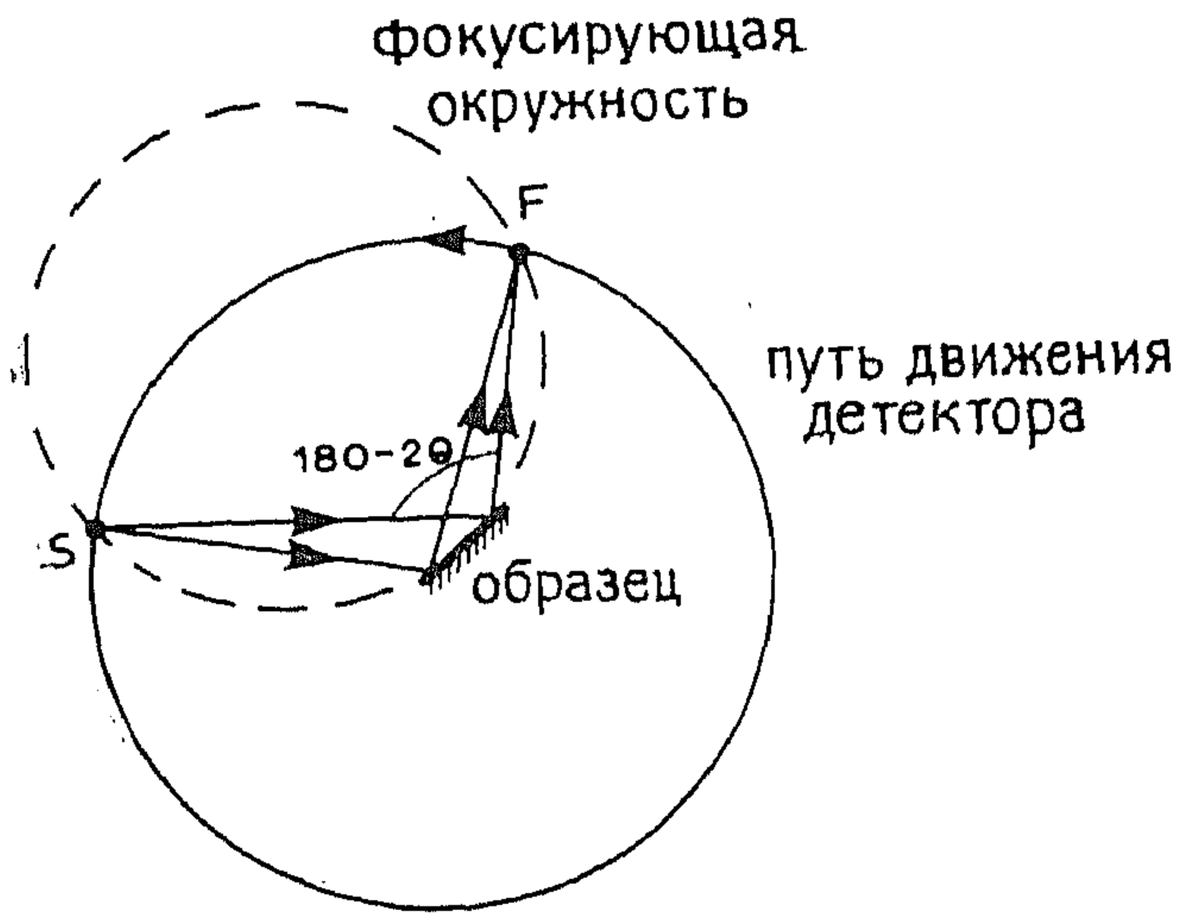



Рис. 5.41. Фокусировка рентгеновских лучей в дифрактометре.

Сплошной линией на рис. 5.41 показана граница круга, по которой движется детектор. Радиус этого круга постоянен. Образец находится в центре круга. Чтобы при изменении угла $2\theta$ фокусировка сохранялась, необходимо сохранение постоянного направления отражающей поверхности образца по касательной к фокусирующей окружности. Это достигается путем одновременного вращения образца и детектора, причем угловая скорость вращения детектора ($2\theta$/мин) вдвое больше угловой скорости вращения образца ($\theta$/мин) в том же направлении.

### *5.6.2. Фокусирующие камеры (камеры Гинье)*

Несмотря на то что конструкция фокусирующих камер отличается от конструкции дифрактометров, некоторые приемы фокусировки, используемые в дифрактометрах, нашли свое применение и при создании фокусирующих камер. Дополнительной особенностью фокусирующих камер является наличие в них *кристалла-монохроматора*. Такие монохроматоры предназначены, во-первых, для получения монохроматического излучения, а во-вторых, для образования интенсивного сходящегося первич-

ного пучка. Существует несколько источников фонового рассеяния в дифракционных экспериментах (разд. 5.6.8). Одной из причин возникновения фона является присутствие в первичном рентгеновском пучке лучей с длиной волны, отличной от длины волны $K_\alpha$-излучения. Монохроматическое $K_\alpha$-излучение может быть выделено путем использования фильтров или, более эффективно, кристаллов-монохроматоров.

Кристалл-монохроматор представляет собой большого размера монокристалл, например кварца, ориентированный таким образом, чтобы одно из семейств его плоскостей (в кварце — плоскости $10\bar{1}1$) отражало лучи точно под брэгговским углом к первичному пучку. Этот брэгговский угол соответствует только $\lambda_{K\alpha 1}$, поэтому от такого кристалла отражается лишь $K_{\alpha 1}$-излучение. В этом состоит суть монохроматизации излучения с помощью монокристаллов. (Фактически под тем же брэгговским углом $\theta$ от плоскостей $(20\bar{2}2)$ отражаются рентгеновские лучи с длиной волны $^1/_2\lambda_{K\alpha}$. Легко, однако, убедиться в том, что интенсивность этих отраженных лучей крайне мала.) При использовании в качестве монохроматоров монокристаллов с плоской поверхностью значительная часть $K_\alpha$-излучения теряется, так как испускаемый рентгеновский пучок — расходящийся и, следовательно, лишь для небольшой части $K_\alpha$-излучения выполняется условие дифракции Брэгга. С целью повышения интенсивности отраженного пучка используют изогнутый монокристалл-монохроматор. В этом случае первичный рентгеновский пучок может быть расходящимся. После отражения от монокристалла изогнутой формы он становится монохроматическим, сходящимся и интенсивным. На рис. 5.42 показано устройство фокусирующей камеры или камеры Гинье. В ней используется монокристалл-монохроматор $M$. Фокусировка лучей в такой камере также основана на геометрических свойствах окружности. Сходящийся пучок монохроматического излучения проходит через образец $X$. Нерассеянные лучи попадают в точку фокусировки $A$, в которой перед фотопленкой расположен поглотитель рентгеновского излучения, препятствующий почернению пленки. Различные лучи, отраженные от образца, собираются в точках $B$, $C$ и др., которые также являются фокусами изогнутого монокристалла $M$. Из геометрических свойств окружности известно, что все точки $A$, $B$, $C$ и $X$ должны лежать на ней. Фотопленка, помещенная в кассету цилиндрической формы, находится как раз на окружности $ABCX$. Расстояния между рефлексами на фотопленке, как и на диаграммной бумаге в дифрактометре, пропорциональны углам $2\theta$. Схема рефлексов на фотопленке приведена на рис. 3.1. В отличие от дифрактограммы, где регистрируются пики различной высоты, здесь линии различной интенсивности можно об-

наружить по различной степени почернения фотопленки. Небольшие размеры пленки (~1×15 см) делают ее весьма удобной для работы. Линия, отвечающая $2\theta=0$ или $d=\infty$, соответствует нерассеянному первичному лучу ($A$ на рис. 5.42). Эту линию можно использовать как начало отсчета при промере рентгенограммы. Ее получают на пленке путем кратковременного (на доли секунды) удаления поглотителя рентгеновского излучения. При необходимости на фотопленку может быть нанесена шкала. Расстояние от каждой линии рентгенограммы до линии — начала отсчета измеряют с помощью перемещающегося микроскопа (компаратора) или, лучше, с помощью микроденситометра. По результатам промеров рассчитывают $2\theta$, а затем из таблиц получают $d$.

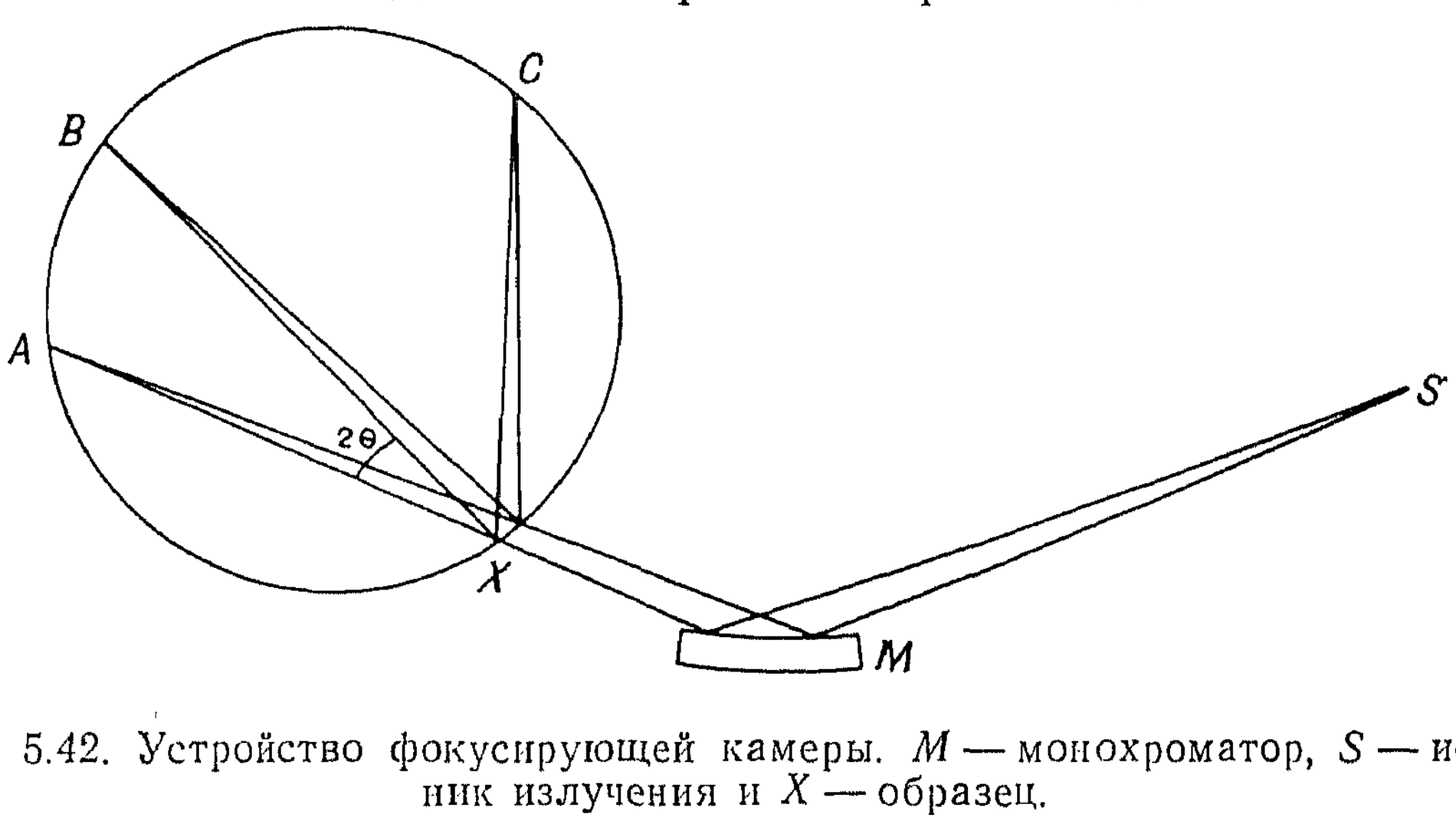



Рис. 5.42. Устройство фокусирующей камеры. $M$ — монохроматор, $S$ — источник излучения и $X$ — образец.

Съемка в камере Гинье позволяет весьма точно определить значения межплоскостных расстояний $d$. По своей точности эти результаты сравнимы с данными, получаемыми в дифрактометре при медленном вращении счетчика. Интенсивности линий оценивают либо визуально, либо количественно с помощью микроденситометра. Массы исследуемых веществ малы ($\leqslant$1 мг). Время съемки составляет 5—60 мин в зависимости от степени кристалличности образца, присутствия или отсутствия атомов тяжелых элементов, поглощающих рентгеновское излучение, и т. п.

### 5.6.3. *Расчет порошкограмм и сравнение дифрактограмм с рентгенограммами, полученными фотографическим методом*

Расчет порошкограмм имеет целью количественно измерить три основные характеристики (указаны в порядке важности): 1) межплоскостные расстояния; 2) интенсивности рефлексов; 3) форму (профиль) линий.

*5.6.3.1. Межплоскостные расстояния.* При проведении обычных рентгеновских исследований или фазового анализа, как правило, не требуется каких-либо серьезных ухищрений или особой тщательности в подготовке образцов и промерах фотопленки или дифрактограмм. Для идентификации совершенно неизвестных веществ лучше использовать съемку в дифрактометре, так как обычно это более быстрый и простой эксперимент. Из дифрактограмм сразу после съемки можно получить с достаточной точностью значения межплоскостных расстояний и примерно оценить интенсивности рентгеновских линий. При использовании фотографических методов регистрации рентгеновских лучей требуется примерно 1—2 ч на проявление пленки и подготовку ее к промеру.

Большое преимущество фотометода по сравнению с исследованием в дифрактометре заключается в простоте сравнения порошкограмм различных образцов. Практически невозможно сопоставить рентгеновские рефлексы на нескольких кусках диаграммной бумаги, каждая из которых имеет длину $\sim$1 м. Что касается рентгеновских пленок, то их можно легко наложить друг на друга прямо на экране, где проводится их изучение. При работе с одними и теми же объектами в течение длительного времени целесообразно создать собственный архив эталонных рентгеновских пленок всех фаз, которые могут встретиться в данной системе. В этом случае идентификация неизвестных фаз и, что, вероятно, более важно, фазовый анализ неизвестных смесей выполняются очень быстро и не вызывают никаких затруднений.

Для прецизионного определения межплоскостных расстояний как правило, проводят съемку порошкообразных веществ в дифрактометре. Большинство рентгенограмм, содержащихся в картотеке порошкограмм, получены именно таким методом. Для устранения приборных погрешностей в исследуемый образец вводят внутренний стандарт — вещество, межплоскостные расстояния которого хорошо известны. При медленном вращении счетчика ($\sim{}^1/_8$ град./мин) удается растянуть шкалу диаграммной бумаги. Для расчетов желательно использовать лишь линии, отвечающие большим углам отражения. Для получения качественной дифрактограммы необходимы 1) хорошая юстировка прибора и 2) плоская и гладкая поверхность образца (всякое отклонение от последнего требования приводит к ухудшению фокусировки). Недостатком этого метода является длительность съемки: иногда для получения дифрактограммы требуется несколько часов.

Достигнутый в последние годы прогресс в создании новых типов фокусирующих камер заметно повлиял на устоявшееся мнение о преимуществе дифрактометров перед рентгеновскими

камерами с фоторегистрацией при прецизионном определении межплоскостных расстояний. На фотопленке, снятой в камере Гинье, можно очень точно определить положение рентгеновских линий и их интенсивность (с помощью микроденситометра). Точность измерения межплоскостных расстояний в этом случае не уступает точности измерения $d$ в дифрактометре, а время съемки значительно сокращено. При этом на относительно небольшое время съемки не влияет то, для каких целей впоследствии будет использована рентгеновская пленка.

*5.6.3.2. Интенсивности.* Получение надежных данных об интенсивности рефлексов на порошкограммах вовсе не простая задача. Особое значение при рентгенографических исследованиях порошков имеет подготовка образца. Сложно (да и вряд ли возможно) полностью исключить преимущественную ориентацию кристаллитов в порошкообразных образцах. Размеры частиц после размельчения должны составлять 1—10 мкм (перед съем-

Таблица 5.9. Сравнение возможностей дифрактометров и фокусирующих камер[a]

| Сравниваемая характеристика метода | Дифрактометр | Фокусирующая камера |
|---|---|---|
| Время съемки | 30 мин (обычно) | 10 мин — 1 ч |
| Точность определения угла 2θ | Хорошая — очень хорошая | Хорошая — очень хорошая |
| Точность определения интенсивности | Очень хорошая | Плохая — средняя |
| Определение формы линии | Очень простая операция | Вызывает значительные затруднения — средние затруднения |
| Сравнение порошкограмм разных образцов | Затруднено (проводить неудобно) | Очень простая операция |
| Разрешение близко расположенных линий | Хорошее | Отличное |
| Количество образца для съемки | 0,05—2 г | ~1 мг |
| Удобство порошкограмм для хранения и отыскания нужной рентгенограммы | Неудобны для хранения, но для отыскания можно использовать ЭВМ | Легко создать картотеку порошкограмм, причем пользование такой картотекой не вызывает затруднений |
| Примерная стоимость оборудования (без стоимости генератора) | 15 000 ф. ст. | 5000 ф. ст. |

[a] Для сравнения были выбраны приборы фирмы Philips: дифрактометр 1020 и фокусирующая камера Хегга.

кой желательно просеять порошок через сито). Один или два крупных кристаллита (диаметром ~1 мм) в общей массе порошка могут внести полный беспорядок в распределение интенсивности на порошкограммах.

Интенсивность рефлексов наиболее удобно определять по дифрактограммам, так как высоту пика или площадь под ним легко промерить на диаграммной бумаге. Особенно точно это можно сделать при съемке на медленной скорости сканирования счетчика. Получить точные сведения об интенсивности рефлексов фотометодом весьма сложно, даже если для этого использовать микроденситометр.

*5.6.3.3. Форма (профиль) линии.* Для некоторых специальных видов исследований необходимо иметь информацию о форме рентгеновских линий. Линии обычно имеют некоторую конечную ширину, однако при определенных условиях может происходить уширение линий. (Подробно причины уширения линий обсуждаются позже.) К уширению линий приводят, в частности, напряжения в исследуемом образце, возникающие, например, при наклепе (разд. 5.6.6), или присутствие в порошке слишком мелких частиц диаметром менее ~2000 Å (разд. 5.6.5). Обычно для изучения профиля линий используют дифрактометрию.

Из табл. 5.9 можно получить представление о достоинствах и недостатках дифрактометров и фокусирующих камер.

### *5.6.4. Высокотемпературная рентгенография порошков*

Для съемки рентгенограмм при высоких температурах имеется несколько выпускаемых промышленностью рентгеновских аппаратов. Некоторые дифрактометры укомплектованы небольшой печью для нагревания образца. Съемка порошкограмм производится аналогично съемке при комнатной температуре. При работе в области очень высоких температур (~2000 °С) используются жаростойкие конструкционные материалы, например вольфрам и иридий.

Для высокотемпературных исследований применяется и фотометод. Так, для съемки порошкограмм до температур ~1200 °С используют камеру Гинье — Ленна. Платиновая сетка с нанесенным на нее тонко размельченным порошком подвешивается в горячей зоне небольшой печи. Сходящийся монохроматический рентгеновский пучок получают с помощью монокристаллического кварца. Дифракционная картина регистрируется на фотопленке, расположенной в фокусе кристалла-монохроматора. Печь с образцом нагревается и охлаждается в программном режиме с постоянной скоростью. Съемка рентгенограммы производится непрерывно. Фотопленка прямоугольной формы из-

гибается таким образом, чтобы ее можно было поместить на фокусирующую окружность (цилиндр) камеры. Пленка может перемещаться в камере с постоянной скоростью вверх или вниз. При таком перемещении в каждый момент времени дифракционная картина регистрируется на новой узкой полоске пленки шириной 5 мм. На рис. 5.43 приведена схема рефлексов на порошкограмме, полученной фотометодом при изучении полиморфных фазовых переходов в $Li_2ZnSiO_4$. Как всегда, горизонтальная ось — ось межплоскостных расстояний (или углов $2\theta$), а вертикальная ось — ось температур. Одно из достоинств такой камеры состоит в возможности непрерывной съемки рентгенограмм. Это позволяет непосредственно при нагревании образца следить за фазовым превращением в нем. Часто это оказывается более удобным, чем сравнивать фотопленки образцов, снятые до начала и после окончания фазового перехода.

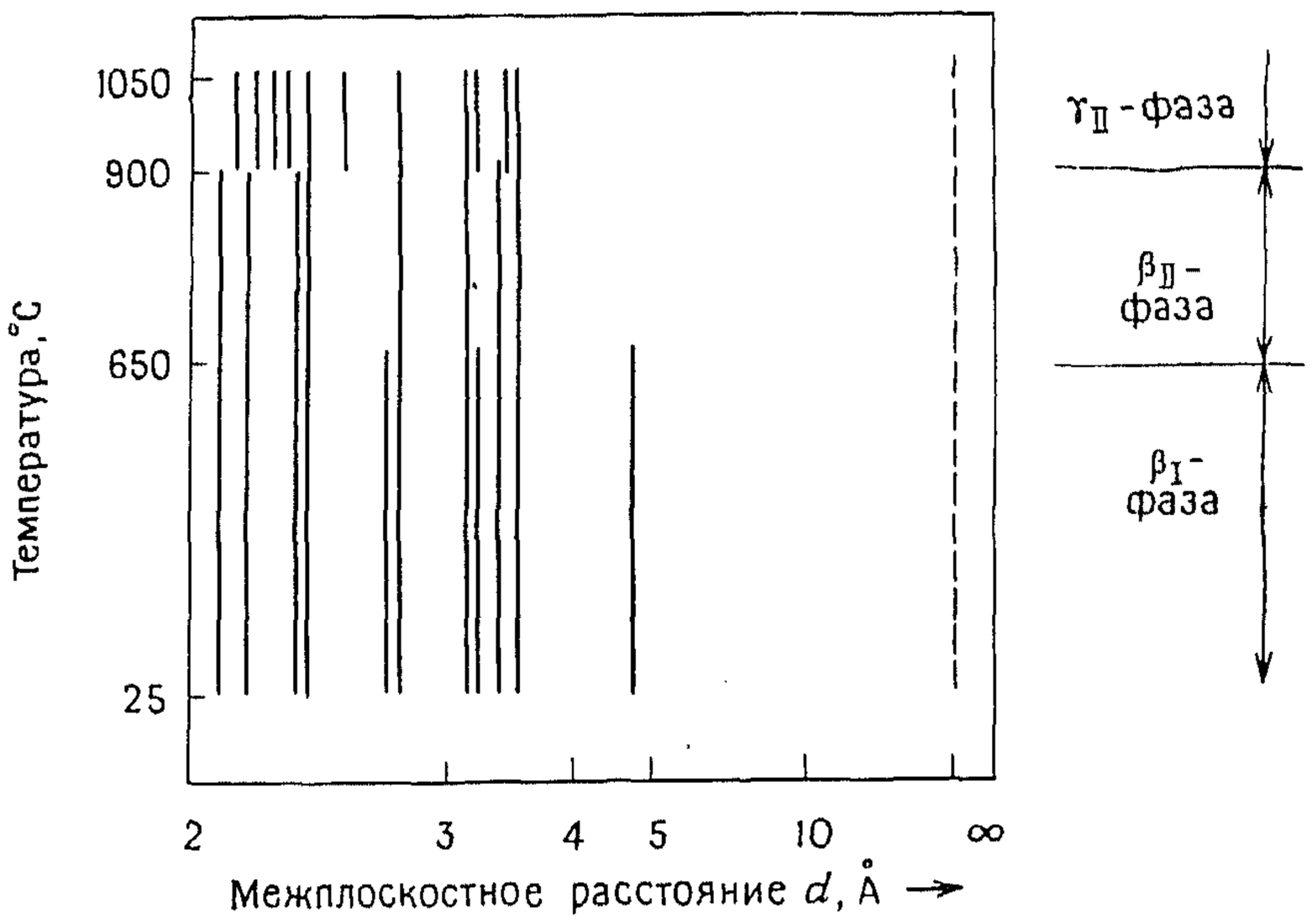



Рис. 5.43. Схема порошкограммы $Li_2ZnSiO_4$, снятой фотометодом в высокотемпературной камере Гинье.

Рассмотрим кратко изменения на порошкограмме (рис. 5.43), происходящие при повышении температуры. На ней отчетливо видны последовательные превращения в $Li_2ZnSiO_4$ типа $\beta_I \xrightarrow{650°C} \beta_{II} \xrightarrow{900°C} \gamma_{II}$. При 650 °C на порошкограмме исчезает часть линий, принадлежащих $\beta_I$-$Li_2ZnSiO_4$, что доказывает возникновение $\beta_{II}$-$Li_2ZnSiO_4$. Это превращение относится к фазовым переходам типа «порядок — беспорядок». В данном случае при низких температурах, по-видимому, происходит ориентационное упорядочение тетраэдров $MO_4$. Низкотемпературную модификацию $\beta$-$Li_2ZnSiO_4$ ($\beta_I$) можно рассматривать как сверхструктуру по

отношению к разупорядоченной высокотемпературной фазе. Фазовый переход $\beta_{II} \longrightarrow \gamma_{II}$ отличается от перехода $\beta_I \longrightarrow \beta_{II}$ тем, что на порошкограмме в этом случае часть линий исчезает, а некоторые новые линии появляются. Это означает, что в результате фазового перехода происходит существенная реорганизация структуры вещества. Тот факт, что некоторые линии на порошкограмме, снятой при температурах 900 °С. и представленной на рис. 5.43, не наблюдаются, дает основание считать, что фазовый переход $\beta_{II} \longrightarrow \gamma_{II}$ сопровождается изменением объема. Это позволяет отнести его к фазовым переходам I рода (гл. 12).

Высокотемпературная рентгенография порошков — очень важный метод идентификации и исследования фаз, существующих только при высоких температурах. Многие фазы, например β-кварц, стабильный при температурах выше 573 °С, претерпевают фазовые переходы (в α-кварц) при охлаждении. При этом никакие специальные приемы, в частности быстрая закалка образцов, не позволяют воспрепятствовать протеканию этого процесса. Единственная возможность для структурных исследований таких фаз связана с применением высокотемпературной рентгенографии.

Другой областью применения высокотемпературной рентгенографии порошков является измерение коэффициентов термического расширения материалов, для которых весьма сложно получить соответствующие данные обычным дилатометрическим методом. Расширение некубических кристаллов обычно происходит анизотропно. Рентгенографически можно легко зарегистрировать различные коэффициенты термического расширения кристалла вдоль его разных осей. Знание величин коэффициентов термического расширения очень важно для материалов, используемых в высокотемпературных установках, или для материалов, температура которых в процессе эксплуатации сильно изменяется (например, для металлов и керамики).

### *5.6.5. Влияние размеров кристаллов на вид порошкограммы. Измерение размеров частиц*

Если средний размер частиц образца ниже некоторого предела (~2000 Å в диаметре), то рассеянные рентгеновские пучки слегка расширяются. Измеряя уширение линий порошкограммы, можно определить средний размер частиц в порошке. Даже если в образце отсутствуют частицы малого размера, рентгеновские линии имеют некоторую конечную ширину. Объясняется это следующими причинами: 1) используемое рентгеновское излучение не абсолютно монохроматично; 2) $K_\alpha$-линии рентгеновского спектра в соответствии с принципом неопределенности Гейзенберга имеют также некоторую конечную ширину; 3) по

ряду причин не всегда удается достичь идеальной фокусировки лучей в рентгеновской аппаратуре. Для того чтобы понять, почему наличие частиц малых размеров приводит к уширению линий порошкограмм, необходимо рассмотреть дифракцию рентгеновских лучей в условиях, когда первичный пучок слегка отклоняется от направления, отвечающего брэгговскому углу. Ниже приведено качественное объяснение наблюдающихся при этом явлений.

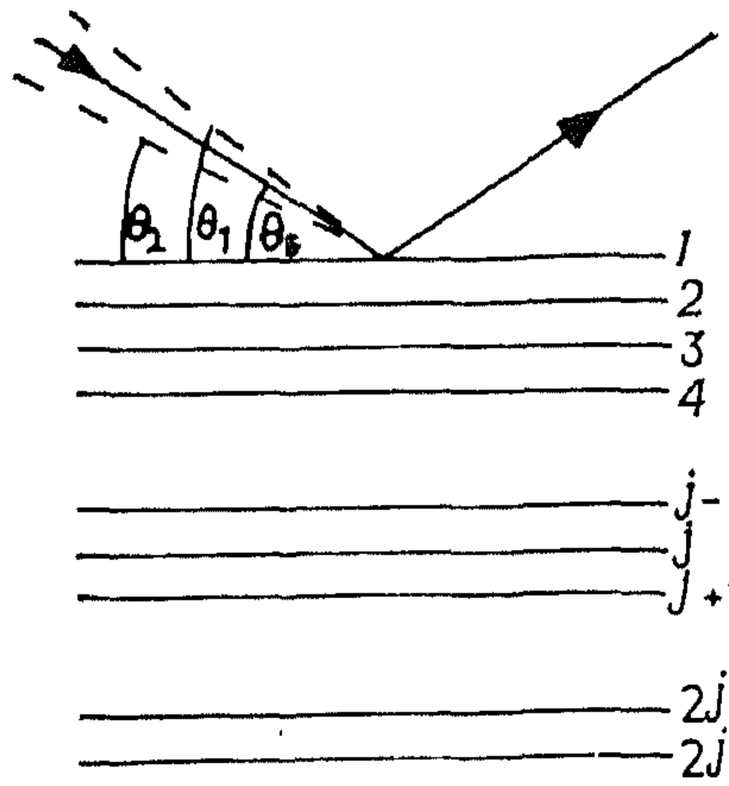



Рис. 5.44. Уширение рентгеновских линий, обусловленное малыми размерами частиц.

При попадании первичного рентгеновского луча на плоскость кристалла под брэгговским углом $\theta_Б$ волна, отраженная от данной плоскости, отстает от волны, отраженной от предыдущей плоскости того же семейства, ровно на одну длину волны. Поэтому все отраженные волны распространяются в одной фазе, и их интерференция приводит к возникновению максимума интенсивности на рентгенограмме. Если первичный пучок падает под несколько большим углом $\theta_1$ (рис. 5.44), то разность хода лучей, отраженных от соседних плоскостей, чуть больше длины волны: $\lambda+\delta\lambda$. Пусть для волны, отраженной от $(j+1)$-ой плоскости, суммарное увеличение отставания по сравнению с первой плоскостью достигает половины длины волны, т. е.

$$j\delta\lambda = \lambda/2$$

Таким образом, рентгеновскому пучку, падающему под углом $\theta_1$, соответствуют лучи, отраженные от плоскости *1* и $(j+1)$, которые распространяются в противофазе и гасят друг друга. Если общее количество плоскостей этого семейства в кристалле равно $2j$, то суммарная интенсивность лучей, рассеянных под углом $\theta_1$, равна нулю, так как лучи, отраженные от плоскостей $1 \longrightarrow j$, гасят лучи, отраженные от плоскостей $(j+1) \longrightarrow 2j$. В интервале углов от $\theta_Б$ до $\theta_1$ интенсивность рассеянных лучей падает от максимальной (при $\theta_Б$) до нуля (при $\theta_1$). Аналогичные рассуждения можно привести для пучка, падающего под углом $\theta_2$, которому соответствует разность хода лучей, отраженных от соседних плоскостей, $(\lambda—\delta\lambda)$. Таким образом, ширина дифракционной линии, отвечающая рассеянию под углами $\theta_1—\theta_2$, определяется числом плоскостей $2j$, т. е. толщиной кристалла. Если число плоскостей очень велико, то заметного уширения линии не наблюдается, так как $\delta\lambda$ и, следовательно, $\theta_2—\theta_1$ пренебрежимо малы. Обычно для определения среднего размера

частиц в порошке используют формулу Шерера:

$$t = \frac{0{,}9\lambda}{B\cos\theta_{\text{Б}}}$$

где $t$ — толщина кристалла (в ангстремах), $\lambda$ — длина волны рентгеновских лучей, $\theta_{\text{Б}}$ — брэгговский угол. Уширение линий $B$

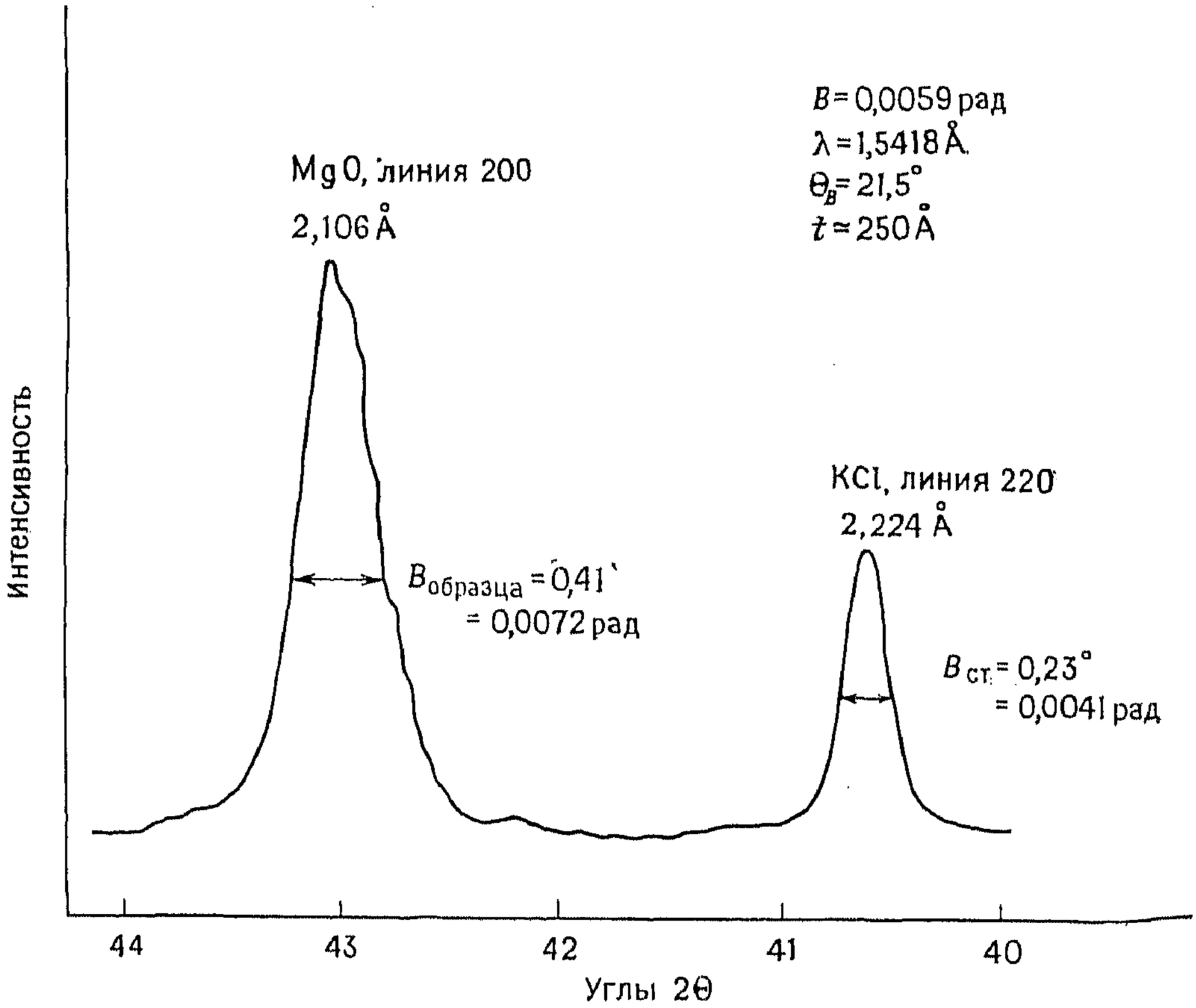



Рис. 5.45. Часть дифрактограммы смеси MgO (тонкодисперсный порошок) и KCl (внутренний стандарт).

вычисляется после измерения ширины линий на половине их высоты по формуле Уоррена:

$$B^2 = B^2_{\text{образца}} - B^2_{\text{ст}} \qquad (5.21)$$

где $B_{\text{образца}}$ — измеренная ширина линии (в радианах) на половине ее высоты (рис. 5.45), а $B_{\text{ст}}$ — ширина линии введенного в образец внутреннего стандарта, размеры частиц которого значительно больше 2000 Å. Линии исследуемого вещества и стандарта, ширина которых измеряется, должны находиться вблизи друг от друга.

При использовании надежной рентгеновской аппаратуры можно изучать уширение линий при больших углах для кристаллов толщиной до $\sim$2000 Å (т. е. для кристаллов, содержащих 2000 плоскостей с $d \approx 1$ Å). Особенно легко обнаружить и

измерить уширение линий для кристаллов толщиной 50—500 Å (рис. 5.45). Нижний предел для обнаружения уширения линий определяется тем, что если линия слишком широка, она сливается с фоном. Для частиц очень малых размеров приходится однако использовать лишь линии при малых углах, поскольку для кристаллов данного размера уширение линий возрастает с увеличением угла рассеяния. Для очень мелких кристаллов измерение ширины линий при малых углах предоставляет единственную возможность оценки их размеров, так как линии на больших углах практически не отличимы от фона.

### *5.6.6. Влияние напряжений на вид порошкограмм*

Порошкограммы кристаллов, находящихся в напряженном состоянии, по своему внешнему виду отличаются от порошкограмм ненапряженных кристаллов. Все линии порошкограммы могут быть сдвинуты в сторону более малых межплоскостных расстояний $d$. Это объясняется возможным сжатием элементарной ячейки. Если напряжение в разных частях образца непостоянно, то различные кристаллы или даже различные области одного и того же кристалла деформируются в разной степени. Это приводит к уширению линий порошкограммы. Оба эти эффекта могут проявляться на порошкограммах одновременно, вследствие чего дифракционные линии сдвигаются и уширяются.

Возникновение напряжений в образце может быть обусловлено как действием внешнего давления, так и протеканием в объеме кристалла химических реакций. Примером напряжений первого типа является наклеп в металлах, который связан с остаточной деформацией после механической обработки. Причин появления напряжений второго типа в образцах гораздо больше. Это и выделение второй фазы при распаде пересыщенного твердого раствора (упрочнение при старении металлов и керамики), и протекание фазовых переходов при охлаждении (в случае когда при фазовом переходе меняются объем и форма кристаллов и эти кристаллы зарождаются в матрице исходной фазы, тогда жесткая матрица исходной фазы препятствует полному протеканию фазового превращения).

### *5.6.7. Уточнение параметров элементарной ячейки и индицирование порошкограмм*

Параметры элементарной ячейки обычно определяют из результатов рентгенографического исследования монокристаллов. При изучении рефлексов на фотопленке, полученной при съемке монокристаллов, прежде всего устанавливают симметрию кристалла или тип элементарной ячейки. Затем с максимально воз-

можной точностью измеряют положения отдельных пятен на фотопленке, по которым рассчитывают параметры элементарной ячейки. Существует целый ряд ограничений, препятствующих увеличению точности таких измерений: невозможность введения внутреннего стандарта, сжатие фотопленки и т. п. Поэтому точность определения линейных параметров ячейки составляет 0,05—0,2%. Углы моноклинных и триклинных элементарных ячеек можно обычно измерить с точностью до $\sim 1°$. Для многих практических задач указанная точность определения параметров вполне достаточна, например, если такое определение является просто одним из этапов расшифровки кристаллической структуры вещества. Однако часто в химии твердого тела возникает необходимость измерения параметров элементарной ячейки с большей точностью. Весьма существенно также приписать каждой линии порошкограммы определенный индекс Миллера. Однако если параметры ячейки известны лишь приблизительно, то однозначно проиндицировать порошкограммы не всегда возможно. В то же время точные значения параметров элементарной ячейки получают методом наименьших квадратов из значений межплоскостных расстояний, отвечающих линиям при больших углах порошкограммы, индексы которых известны совершенно определенно. Таким образом, получается замкнутый круг: точное определение параметров ячейки должно основываться на знании индексов Миллера рефлексов, а однозначность индицирования порошкограммы невозможно без точных значений параметров. Как правило, эту проблему решают методом последовательных приближений. Из значений параметров элементарной ячейки, полученных при съемке монокристаллов, определяют однозначно индексы, по крайней мере нескольких рефлексов при малых углах. Методом наименьших квадратов по величинам межплоскостных расстояний этих линий уточняют параметры элементарной ячейки. Значения межплоскостных расстояний $d$, рассчитанные из уточненных параметров ячейки, позволяют провести надежное индицирование еще нескольких линий порошкограммы. После этого вновь повторяют расчет методом наименьших квадратов и т. д. С помощью такой итерационной процедуры удается повысить точность определения линейных параметров решетки до 0,002%, а углов — до $\sim 0{,}1°$.

Особенно полезно использовать результаты исследований монокристаллов при индицировании порошкограмм в тех случаях, когда некоторым или всем линиям порошкограммы можно приписать два или больше равновероятных наборов индексов $(hkl)$. Интенсивность отдельных линий порошкограммы можно оценить качественно для каждого из наборов $(hkl)$ на основании изучения рентгенограмм монокристаллов. Тот из набо-

ров (*hkl*), который дает наиболее интенсивные пятна на рентгенограмме монокристалла, отвечает линиям, которые возникают на порошкограмме. Это объясняется тем, что в случае, когда тип элементарной ячейки известен, индицирование рентгенограммы монокристалла становится относительно простой операцией, и слабые пятна на этой рентгенограмме, как правило на порошкограмме, не проявляются, даже если последняя сильно передержана.

Существуют различные программы для ЭВМ, позволяющие проводить предположительное индицирование порошкограмм без предварительных сведений о кристаллографической системе кристалла. Следует весьма осторожно применять эти программы, так как с их помощью иногда получают неверную информацию об элементарной ячейке и ее параметрах, которая может ввести в заблуждение. Если существуют независимые способы проверки справедливости предположений о типе элементарной ячейки, на основании которых проводится индицирование линий порошкограммы, такая программа может быть весьма полезной; в противном случае результаты машинного индицирования можно считать в лучшем случае как предварительные.

Определенные проблемы особенно часто возникают при индицировании порошкограмм кристаллов, которые не принадлежат ни к кубической, ни к триклинной системе. Положение линий на порошкограммах кубических веществ определяется единственным параметром — периодом элементарной ячейки—*a*. Поэтому индицирование рентгенограмм кубических веществ относится к не слишком трудным задачам. Для триклинных кристаллов нельзя выбрать корректно одну-единственную элементарную ячейку, поэтому ее выбор не имеет серьезных последствий для индицирования рентгенограмм. Для кристаллов остальных кристаллографических систем значения межплоскостных расстояний определяются двумя или несколькими параметрами. Поэтому совпадение расчетных значений *d* с величинами, полученными на основании предполагаемой элементарной ячейки, не может служить надежным доказательством правильности проведенного индицирования.

### *5.6.8. Источники фонового излучения. Флуоресценция*

Качество порошкограмм в значительной степени зависит от уровня фонового излучения. При наличии высокого фона в лучшем случае трудно обнаружить слабые рефлексы на рентгенограмме, в худшем — когда образец флуоресцирует — интенсивность всех дифракционных рефлексов заметно понижается а фоновое рассеяние резко усиливается.

Ниже перечислены некоторые источники фонового рассеяния и способы их устранения.

1) *Столкновение рассеянных рентгеновских лучей с молекулами газов воздуха.* Для улучшения качества рентгенограмм

получаемых в камере Гинье, полезно вакуумировать ту часть прибора, где находятся образец и фотопленка.

2) *Наличие в первичном рентгеновском пучке электромагнитных волн из области сплошного спектра.* Они легко устраняются с помощью кристалла-монохроматора.

3) *Флуоресценция.* Она начинается тогда, когда образец становится вторичным источником рентгеновских лучей. Если флуоресцентное излучение слабое, его можно поглотить поместив между образцом и детектором фильтр, например положив на фотопленку пластинку из никелевой фольги. Если излучение интенсивное, то лучше всего изменить длину волны первичного рентгеновского пучка, например заменив рентгеновскую трубку с медным анодом на трубку с железным или молибденовым анодом.

Причиной флуоресценции является выбивание первичным рентгеновским пучком (испускаемым, например, медным анодом) электронов с внутренних уровней атомов образца. Электроны с внешних орбиталей переходят на освободившиеся более низкорасположенные энергетические уровни, излучая при этом избыточную энергию в виде рентгеновских лучей. Поэтому образец становится источником вторичного рентгеновского излучения. Интенсивность флуоресцентного излучения зависит от природы элементов (их атомных номеров), присутствующих в образце, и от природы материала анода, используемого для получения первичного пучка. Рассмотрим сказанное на конкретном примере. Cu$K_\alpha$-излучение с длиной волны 1,5418 Å генерируется в ходе электронного перехода $2p \longrightarrow 1s$ (рис. 5.1). Чтобы удалить электрон из ближней к ядру электронной оболочки ($1s \longrightarrow \longrightarrow \infty$), необходимо затратить энергию, равную потенциалу ионизации. Для меди эта энергия соответствует излучению с длиной волны 1,3804 Å (рис. 3.19). Следовательно, первичное рентгеновское излучение с длиной волны 1,3804 Å или несколько меньшей может выбить 1$s$-электрон у атома меди. Аналогично рентгеновское Cu$K_\alpha$-излучение может выбить внутренние электроны у атомов, энергия ионизации которых соответствует излучению с длиной волны $\lambda > 1{,}5418$ Å. Так, для удаления 1$s$-электрона никеля, кобальта и железа требуется излучение с длиной волны, равной соответственно 1,4880, 1,6081 и 1,7433 Å. Поэтому под действием Cu$K_\alpha$-излучения 1$s$-электроны выбиваются из атомов кобальта и железа, а атомы никеля этим излучением не ионизируются. Таким образом, образцы, содержащие кобальт и железо, флуоресцируют под действием Cu$K_\alpha$-излучения. Более легкие, чем железо и кобальт, элементы также флуоресцируют в этих условиях. Но это флуоресцентное излучение слабое, так как флуоресценция наиболее интенсивна тогда, когда длина волны первичного пучка равна или совсем немного

меньше края полосы поглощения (т. е. потенциала ионизации) атома.

4) *Комптоновское рассеяние.* Когда рентгеновский пучок попадает на образец, возникают два типа рассеянных лучей. Во-первых, под действием первичного пучка электроны атома начинают колебаться и, согласно классической теории, испускать лучи той же длины волны, что и первичное излучение. Таким образом, возникает характеристическое рассеянное излучение, с которым мы уже познакомились. Оно называется *когерентным немодифицированным излучением.* Первичный рентгеновский пучок может также неупруго взаимодействовать с внешними, более слабо связанными электронами атомов образца. Такое взаимодействие связано с неизбежной потерей первичным пучком части энергии. Поэтому возникающие в результате такого взаимодействия рассеянные рентгеновские лучи — *комптоновское рассеяние* — имеют несколько бóльшую длину волны, чем длина волны первичного пучка. Комптоновское рассеяние вносит вклад в общий фон. Оно особенно сильно проявляется при исследовании соединений легких элементов. По этой причине рентгенограммы органических соединений и полимерных материалов часто бывают низкого качества. Интенсивность дифракционных линий на порошкограммах этих веществ относительно низкая, а фон — относительно высок. Интенсивность комптоновского рассеяния увеличивается с ростом угла рассеяния (интенсивность дифракционных линий на рентгенограммах, наоборот, уменьшается с ростом угла дифракции; см. разд. 5.5). Часто на порошкограммах, например, полимеров имеются хорошо разрешенные интенсивные линии при малых углах и практически незаметные на уровне фона слабые линии (или просто фон) при больших углах. Избежать комптоновского рассеяния практически невозможно.

5) *Несовершенства кристалла* и *термодиффузное рассеяние.* Любые типы несовершенств в кристаллическом образце приводят к диффузному рассеянию под углами, отличающимися от брэгговских углов. Такого диффузного рассеяния избежать невозможно. Идеальную порошкограмму можно получить при 0 K при дифракции на кристаллах с совершенной трехмерной решеткой в отсутствие напряжений, дефектов и поверхностных эффектов. О влиянии размеров частиц и напряжений на вид порошкограмм уже упоминалось ранее. Существенный вклад в диффузное рассеяние вносят колебания атомов, которые усиливаются по мере приближения температуры в точке плавления вещества. Диффузное рассеяние становится особенно заметным на порошкограммах, снятых при высоких температурах. С ростом температуры съемки интенсивность дифракционных линий закономерно понижается, а уровень фона повышается. Следует

обратить внимание на одно важное обстоятельство: для данного материала при данных условиях съемки общая интенсивность рассеянных рентгеновских лучей остается постоянной. Поэтому если интенсивность дифракционных линий уменьшается, то интенсивность фона должна увеличиваться.

### *5.6.9. Идентификация веществ по порошкограммам*

Рентгенографическое исследование порошкообразных материалов — важный метод качественного анализа, поскольку каждое кристаллическое вещество имеет свою особенную, лишь ему присущую порошкограмму. Иногда порошкограмму вещества сравнивают с «отпечатками пальцев». Вид порошкограммы определяется двумя основными факторами: 1) размером и формой элементарной ячейки; 2) атомным номером и координатами различных атомов в ячейке. Так, два вещества с одной и той же кристаллической структурой почти наверняка имеют совершенно разные порошкограммы. Например, KF, KCl и KI относятся к структурному типу NaCl и, казалось бы, должны иметь одинаковый набор линий на порошкограммах. Однако, как видно из табл. 5.7, положение линий на порошкограммах этих веществ и их интенсивность различны. Линии на порошкограммах сдвинуты друг относительно друга из-за того, что элементарные ячейки этих веществ имеют разные размеры, а так как параметр $a$ входит в формулу для расчета межплоскостных расстояний, то последние систематически изменяются. Интенсивности соответствующих линий порошкограмм KF, KCl и KI также различаются между собой, так как разные анионы с разными атомными номерами обладают различной рассеивающей способностью даже в том случае, если их окружение одинаково (катионы в этих структурах занимают позиции в вершинах и центрах граней кубической ячейки). KCl выпадает из этого ряда соединений, так как интенсивности рефлексов 111 и 311 данного вещества слишком малы, чтобы их можно было измерить. Пример этого соединения важен для иллюстрации различной рассеивающей способности атомов, входящих в состав веществ. Более подробно вопрос об интенсивности рефлексов обсуждается в разд. 5.5.

Порошкограммы различных веществ отличаются друг от друга двумя характерными особенностями: величинами межплоскостных расстояний $d$ и интенсивностями линий. Более важное значение из этих двух параметров для идентификации веществ имеют межплоскостные расстояния. Их можно измерять с большой точностью. Величины межплоскостных расстояний хорошо воспроизводятся от образца к образцу, если в исследуемом веществе отсутствуют примеси, способные образовывать

твердые растворы, а само вещество находится в ненапряженном упорядоченном равновесном состоянии. В то же время интенсивности рефлексов трудно измерить количественно. Интенсивности одних и тех же линий часто меняются от образца к образцу. Так, при полуколичественном измерении интенсивностей рентгеновских линий разных образцов разброс в данных может составлять ~20%, а в случае преимущественной ориентации кристаллов — значительно больше. Таким образом, различие в значениях интенсивностей одних и тех же линий рентгенограмм разных веществ, приведенных в табл. 5.7, например линий 220, вероятно, незначимо.

Вероятность того, что два вещества будут иметь одинаковые параметры ячейки и значения межплоскостных расстояний $d$, значительно уменьшается с понижением симметрии кристалла. Так, кубические кристаллы имеют лишь одну переменную $a$, и поэтому существует определенный шанс найти два вещества с одним и тем же значением периода решетки $a$. Что же касается триклинных кристаллов, то положение линий на их порошкограммах зависит от шести переменных ($a$, $b$, $c$, $\alpha$, $\beta$, $\gamma$), и просто невероятно ожидать случайного совпадения всех этих параметров у двух веществ. Проблема однозначной идентификации фазы (если такая проблема вообще существует) с большей вероятностью может возникнуть для высокосимметричных кристаллов, в частности для веществ с кубической структурой.

### *5.6.10. Определение структуры по порошкограммам*

Определение кристаллической структуры веществ обычно проводят по результатам рентгеновского исследования монокристаллов, однако известны примеры весьма удачного применения в этих целях метода порошка. Так, структуры многих металлов и сплавов были расшифрованы по их порошкограммам. Структуры этих веществ, как правило, кубические, гексагональные или тетрагональные, поэтому индицирование их рентгенограмм и расчет параметров элементарной ячейки — относительно несложные операции. Многие или даже все атомы в элементарных ячейках этих веществ занимают некоторые особые позиции, например начало координат, центры граней, центры ячеек и т. п. Таким образом, количество атомов, занимающих иные кристаллографические позиции, координаты которых необходимо определить, очень мало или равно нулю. Корректность предполагаемой структуры может быть затем подтверждена путем сравнения экспериментально обнаруженной и рассчитанной на основании модельных представлений интенсивности рефлексов. На порошкограмме имеется 5—10 рефлексов, но и этого количества рефлексов достаточно для определения структуры кристаллов.

Расшифровка кристаллической структуры неметаллических веществ — гораздо более сложная операция, поскольку элементарные ячейки этих материалов имеют низкую симметрию и (или) содержат очень большое количество атомов, для которых следует определять координаты. Иногда, если подходящий кристалл фазы получить не удается, кристаллографическую систему и параметры элементарной ячейки можно определить электронографически. Интенсивности же рефлексов, используемые для расшифровки структуры, определяют по порошкограммам. (Интенсивности рефлексов, полученных электронографически, ненадежны даже по сравнению с данными, получаемыми из порошкограмм.) Затруднения, возникающие при расшифровке кристаллической структуры по порошкограмме вещества, в первую очередь связаны с числом линий на рентгенограмме, интенсивности которых точно измерены и которые надежно проиндицированы. Расшифровка кристаллической структуры напоминает решение системы уравнений: система имеет единственное решение, если число уравнений равно числу переменных.

Несмотря на то что метод порошка не так уж часто используется для определения совершенно неизвестных структур, он имеет множество других областей применения в рентгеноструктурных исследованиях, в некотором роде как вспомогательный метод. С его помощью можно весьма быстро решить вполне определенные задачи. Например, представим себе, что была получена новая фаза, которая предположительно имеет структуру перовскита. С помощью ЭВМ по данному набору координат атомов можно рассчитать положение линий на порошкограмме. Если в программу кроме координат атомов были заложены и функции атомного рассеяния, то можно рассчитать интенсивности всех возможных рефлексов. Их следует сравнить с экспериментально найденными значениями интенсивностей рефлексов на порошкограмме новой фазы. Это позволит сделать вывод о корректности предложенной модели структуры.

В описанном выше примере не проводилось уточнения координат атомов в предполагаемой структуре. Все, что было сделано, имело своей целью проверить корректность предложенной модели. Другая задача возникает в том случае, если исследователь сомневается в правильной расшифровке какой-то части структуры. В качестве примера рассмотрим подход, используемый при изучении структуры шпинели. Шпинель может быть нормальной, обращенной или смешанной. Эти типы шпинелей различаются между собой способами размещения катионов по различным возможным позициям. Для данного вещества можно рассчитать положение и интенсивность линий на порошкограмме, исходя из различного катионного упорядочения. Та из моделей, которая дает наилучшее согласование с эксперименталь-

но полученными значениями интенсивности, очевидно, и более достоверна. Для решения таких задач, по-видимому, вовсе не обязательно проводить исследования монокристаллов. Ответ можно получить за несколько дней, располагая порошкограммой, и нет никакой необходимости тратить недели и месяцы на рентгеноструктурный анализ монокристаллов.

Ранее уже упоминалось, что метод порошка можно применять для исследования веществ, для которых не удается вырастить монокристаллы достаточных размеров. Это же относится и к кристаллографическому исследованию веществ при высоких температурах. Рентгеновское исследование монокристаллов при высоких температурах применяется не так уж часто, в то время как высокотемпературная рентгенография порошков — весьма распространенный метод исследования. Так, методом порошка было обнаружено структурное превращение в кристобалите $SiO_2$ при $\sim 270\,^{\circ}C$. Структура высокотемпературной модификации диоксида кремния также была расшифрована по порошкограмме. Высокотемпературная фаза представляет собой разупорядоченную структуру; атом кислорода может занимать одну из шести возможных позиций в нелинейной мостиковой группировке Si—O—Si. Были прослежены изменения структуры, происходящие при фазовом переходе низкотемпературной модификации в высокотемпературную.

Метод порошка имеет неоценимое значение для получения структурной информации о твердых растворах замещения, внедрения, а также о фазовых переходах типа «порядок — беспорядок», например, в сплавах. Более подробно эти вопросы обсуждаются в гл. 10.

### *5.6.11. Получение порошкограмм при исследовании монокристаллов. Камера Гандольфи*

Существуют определенные обстоятельства, при которых необходимо получить порошкограмму вещества, имея лишь его отдельные монокристаллы. Для этих целей служит специальным образом модифицированная рентгеновская камера Дебая — Шерера, известная как камера Гандольфи. В этой камере монокристаллический образец приклеивается на стеклянный капилляр и подвешивается на вращающееся устройство, с помощью которого монокристалл вращается одновременно вокруг двух осей с разной угловой скоростью. За время съемки кристалл ориентируется большим количеством способов относительно первичного рентгеновского пучка. Полностью случайная, усредненная во времени ориентация так и не достигается, но тем не менее за время съемки кристалл бывает ориентирован во многих направлениях. Это позволяет получить вполне обыч-

ную по внешнему виду порошкограмму. Время съемки составляет 1—2 сут.

Съемку в камере Гандольфи часто применяют минералоги, когда имеют дело с редкими образцами, которые необходимо сохранить неповрежденными и, следовательно, невозможно превратить в порошок для съемки порошкограммы. Известны случаи, когда исследователь имеет лишь одно-два зерна определенной кристаллической фазы, и этого количества вещества недостаточно для съемки порошкограммы. В этих случаях также проводят съемку в камере Гандольфи.

### *5.6.12. Расчет порошкограмм по данным о кристаллической структуре*

Расшифровку кристаллической структуры вещества обычно ведут по данным об интенсивности пятен на рентгенограммах монокристаллов и иногда по порошкограммам (разд. 5.6.10). Нередко бывает полезно проводить обратную операцию — по известной кристаллической структуре рассчитывать соответствующую порошкограмму. Эта операция заключается в расчете межплоскостного расстояния $d$ для каждой линии порошкограммы и ее интенсивности. Расчет значений $d$ относительно прост. Для его осуществления необходимо знание параметров элементарной ячейки и соответствующих формул (разд. 5.3.7 и приложение разд. 6). Расчет интенсивностей — несколько более сложная операция, поскольку требуются сведения о кристаллической структуре вещества, в частности координаты всех атомов в элементарной ячейке. Прежде всего устанавливают значения структурных амплитуд $F_{hkl}^{\text{расч}}$ для всех возможных рефлексов. Процедура проведения такого расчета была описана в разд. 5.5.3. Далее полученные значения структурных амплитуд пересчитывают в интенсивности рефлексов [уравнение (5.18)] с учетом поправки $L_p$ и фактора повторяемости.

Расчет порошкограмм используют для различных целей, в частности:

1) для получения независимых сведений об интенсивностях линий порошкограмм веществ, склонных к преимущественной ориентации кристаллов, т. е. текстурированных материалов;

2) для доказательства того, что выбранный из массы образца монокристалл, структура которого расшифрована, отражает строение всего образца в целом;

3) для подтверждения того, что новая кристаллическая фаза имеет предполагаемую кристаллическую структуру (если рассчитанные и полученные экспериментально порошкограммы хорошо согласуются друг с другом);

4) для теоретического моделирования порошкограмм гипотетических кристаллических структур;

5) для индицирования сложных порошкограмм, т. е. для нахождения индексов *hkl* каждой отдельной линии порошкограммы.

### *5.6.13. Влияние симметрии кристалла и фактора повторяемости на вид порошкограммы*

Ранее мы уже могли убедиться в том, что относительная сложность порошкограммы, т. е. число линий на ней, возрастает по мере понижения симметрии кристаллов. Так, порошкограмма простого кубического вещества состоит лишь из несколь-

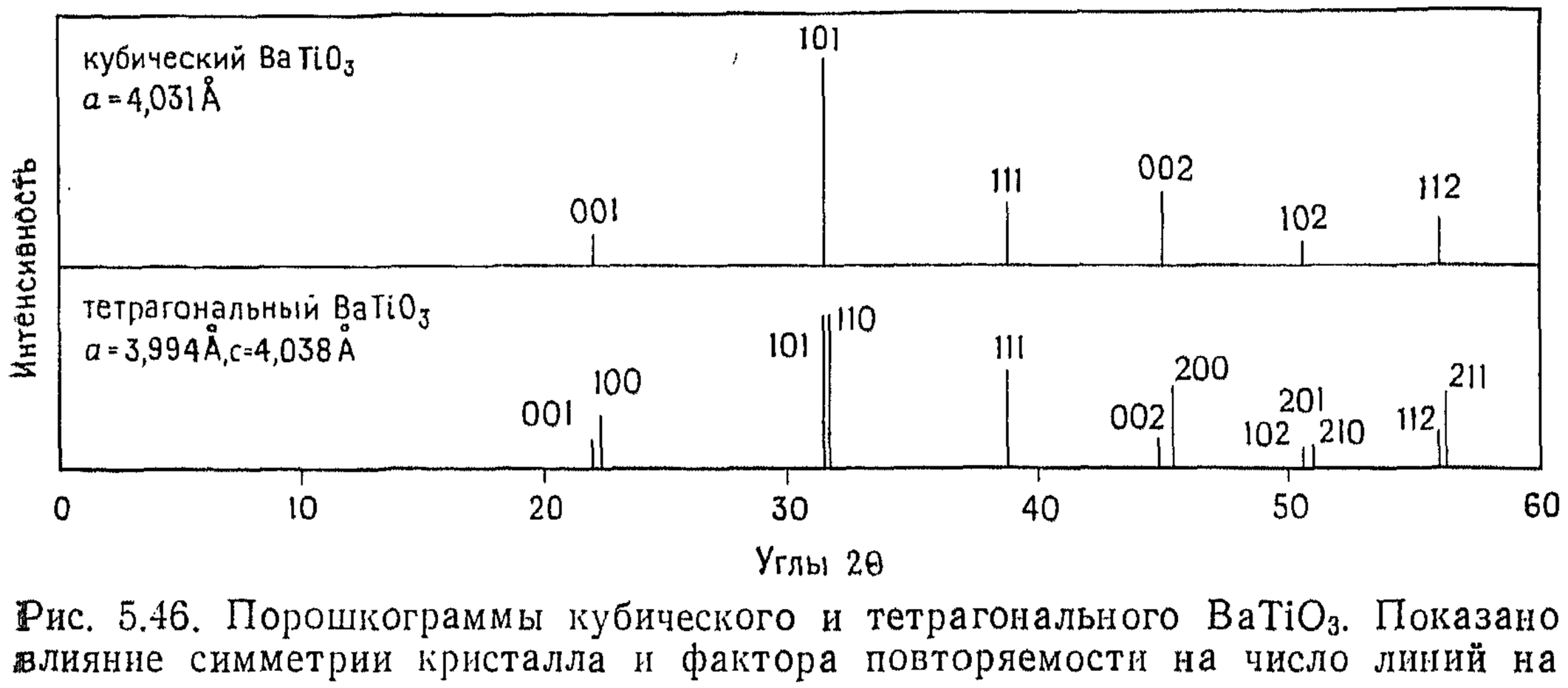



Рис. 5.46. Порошкограммы кубического и тетрагонального $BaTiO_3$. Показано влияние симметрии кристалла и фактора повторяемости на число линий на порошкограмме.

ких линий. На порошкограммах триклинных веществ число линий достигает сотни. В разд. 5.3.10 это было объяснено фактором повторяемости линий. Порошкограммы кубических веществ также состоят из большого количества линий. Их число такое же, как у веществ с триклинной элементарной ячейкой равного размера. Однако для кубических веществ многие линии рентгенограммы перекрываются, поэтому набор линий для этих веществ гораздо менее многочислен. На рис. 5.46 схематически изображены порошкограммы двух полиморфных модификаций перовскита $BaTiO_3$. Одна из полиморфных модификаций этого соединения имеет кубическую структуру, другая — тетрагональную. Однако тетрагональное искажение кубической ячейки у второй фазы выражено весьма слабо: параметр *c* только на $\sim 1\%$ превышает *a*. Как видно из рис. 5.46, тетрагональное искажение приводит к увеличению числа линий порошкограммы. Так, на порошкограмме тетрагональной фазы проявляются две линии 001 и 100, поскольку семейства плоскостей (001) и (100) характеризуются различными межплоскостными расстояниями. На порошкограмме кубической фазы эти рефлексы накладыва-

ются друг на друга. То же самое можно сказать о линиях 110 и 101 (≡011), накладывающихся друг на друга на порошкограмме кубической модификации и расщепляющихся на порошкограмме тетрагонального $BaTiO_3$. Не все линии рентгенограммы кубического вещества расщепляются при тетрагональном искажении решетки. Так, на порошкограммах обеих модификаций присутствует единственная линия 111, а линия 102 расщепляется на три линии 102, 201 и 210.

### *5.6.14. Рентгенофазовый анализ порошков*

С помощью рентгенограмм, снятых в камере Гинье, легко провести фазовый анализ смеси порошкообразных веществ. В этой связи интересно рассмотреть такой пример из собственной практики автора. Как-то автору потребовался ортосиликат лития $Li_4SiO_4$, и он получил банку с химическим реактивом,

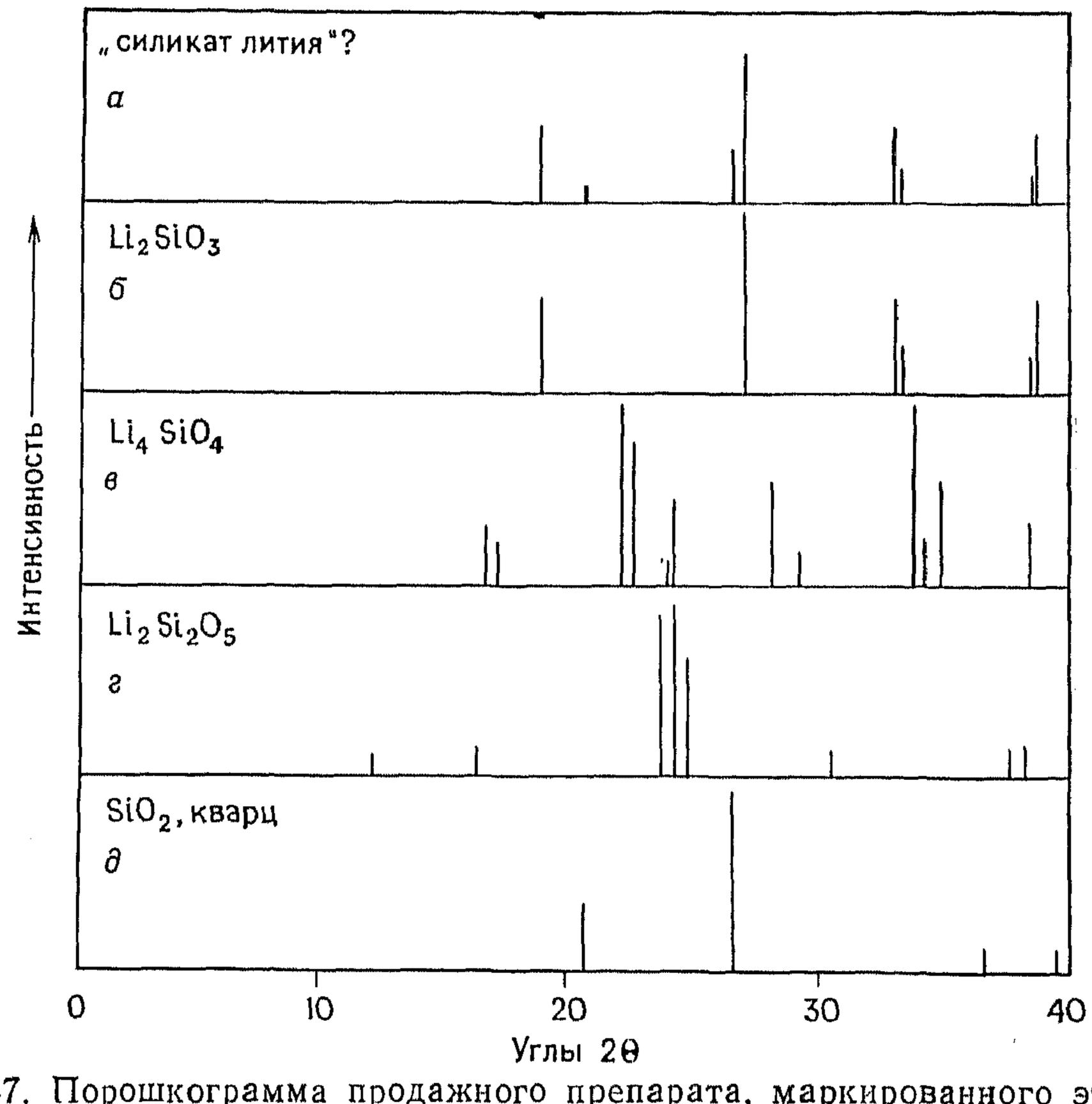



Рис. 5.47. Порошкограмма продажного препарата, маркированного этикеткой «Силикат лития» (*а*) и порошкограммы различных силикатов лития и диоксида кремния (*б*—*д*).

на котором была этикетка «Силикат лития». Фрагмент порошкограммы содержимого банки схематически приведен на рис. 5.47,*а*. Здесь же (рис. 5.47,*б*—*д*) изображены порошкограммы различных силикатов лития и диоксида кремния. Сравнение этих порошкограмм однозначно свидетельствует о том, что в банке находилась смесь метасиликата лития $Li_2SiO_3$ и небольшого количества диоксида кремния, а вовсе не $Li_4SiO_4$!

## Упражнения

5.1. Проверьте графически выполнение закона Мозли, используя для этого приведенные в табл. 5.1 данные по $K_\alpha$-излучению различных металлов. Какова, по вашим расчетам, должна быть длина волны Cu$K_\alpha$-излучения?

5.2. Какие элементы симметрии характерны для следующих молекул, имеющих форму тетраэдра: а) $CH_3Cl$; б) $CH_2Cl_2$; в) $CH_2ClBr$?

5.3. Покажите, что следующие решетки Бравэ эквивалентны: а) тетрагональная базоцентрированная и тетрагональная примитивная; б) тетрагональная гранецентрированная и тетрагональная объемноцентрированная; в) моноклинная бокоцентрированная и моноклинная примитивная; г) моноклинная базоцентрированная и моноклинная объемноцентрированная.

5.4. Определите вероятный тип решетки кристаллического вещества, на рентгенограмме которого имеются следующие рефлексы: а) 110, 200, 103, 202, 211; б) 111, 200, 113, 220, 222; в) 100, 110, 111, 200, 210; г) 001, 110, 200, 111, 201.

5.5. Рассчитайте значения 2$\theta$ и $d$ первых пяти линий порошкограммы (Cu$K_\alpha$-излучение) вещества, имеющего примитивную кубическую элементарную ячейку с параметром $a=5{,}0$ Å. Каков фактор повторяемости каждой линии?

5.6. При 20 °С железо имеет объемноцентрированную кубическую ячейку ($Z=2$, $a=2{,}866$ Å), при 950 °С — гранецентрированную кубическую ячейку ($Z=4$, $a=3{,}656$ Å), при 1425 °С — вновь объемноцентрированную кубическую ячейку ($Z=2$, $a=2{,}940$ Å). Рассчитайте для каждой температуры: а) плотность железа; б) атомный радиус железа.

5.7. Значение $n$ в уравнении Брэгга всегда принимается равным 1. Что происходит с отражениями более высоких порядков?

5.8. Оксид серебра $Ag_2O$ имеет кубическую элементарную ячейку ($Z=2$). Координаты атомов серебра: $^1/_4$, $^1/_4$, $^1/_4$; $^3/_4$, $^3/_4$, $^1/_4$; $^3/_4$, $^1/_4$, $^3/_4$; $^1/_4$, $^3/_4$, $^3/_4$. Координаты атомов кислорода: 0, 0, 0; $^1/_2$, $^1/_2$, $^1/_2$. Какими будут координаты этих атомов, если в начале координат будет находиться атом серебра? Каково координационное число Ag и O? Является ли структура $Ag_2O$ центросимметричной?

5.9. Первые шесть линий порошкограммы галогенида щелочного металла отвечают следующим значениям межплоскостных расстояний (Å): 4,08; 3,53, 2,50, 2,13, 2,04, 1,77. Проиндицируйте эти линии и рассчитайте параметры элементарной ячейки. Плотность галогенида щелочного металла 3,126 г/см$^3$. Определите, какой это галогенид.

5.10. На одну элементарную ячейку некоторого гипотетического ромбического кристалла приходится два атома одного и того же сорта. Их координаты: 0, 0, 0 и $^1/_2$, $^1/_2$, 0. Выведите уравнение для структурной амплитуды. Покажите, что для базоцентрированной решетки существуют следующие условия отражения: $h+k=2n$.

5.11. Выведите уравнение структурной амплитуды для структуры перовскита $SrTiO_3$. Координаты атомов: Sr $^1/_2$, $^1/_2$, $^1/_2$; Ti 0, 0, 0; O $^1/_2$, 0, 0; 0, $^1/_2$, 0; 0, 0, $^1/_2$.

5.12. Линия 111 порошкограммы KCl имеет нулевую интенсивность, а эта же линия на порошкограмме KF средняя по интенсивности. Почему?

5.13. При высоких температурах сплав золото — медь имеет гранецентрированную кубическую элементарную ячейку, в которой атомы Au и Cu распределены беспорядочно по вершинам и центрам граней ячейки. При более низких температурах происходит упорядочение: атомы Cu преимущественно занимают позиции в вершинах и центрах одной пары граней ячейки, атомы Au занимают позиции в центрах двух других пар граней. Как скажется такое упорядочение на внешнем виде порошкограммы этого сплава?

5.14. На порошкограмме ромбического $Li_2PdO_2$ имеются следующие линии: 4,68 Å (002), 3,47 Å (101), 2,084 Å (112). Рассчитайте значения параметров

элементарной ячейки. Плотность вещества 4,87 г/см$^3$. Чему равно число формульных единиц в элементарной ячейке?

5.15. Галогенид аммония $NH_4X$ имеет при комнатной температуре структуру типа CsCl ($a$=4,059 Å). При 138 °C происходит изменение типа структуры. Структура $NH_4X$ становится структурой типа NaCl ($a$=6,867 Å). а) Плотность равновесной при комнатной температуре модификации равна 2,431 г/см$^3$. Определите, какое это вещество. б) Рассчитайте значения межплоскостных расстояний первых пяти линий порошкограммы каждой полиморфной модификации. в) Рассчитайте (в процентах) разность объемов элементарных ячеек этих двух модификаций без учета влияния термического расширения. г) Предположив, что эффективный радиус иона $NH_4^+$ (сферической формы) равен 1,50 Å и что анионы и катионы контактируют друг с другом, рассчитайте радиус аниона в структуре каждой из полиморфных модификаций. Контактируют ли между собой анионы в этих структурах?

5.16. «Каждое кристаллическое вещество имеет специфическую порошкограмму, которую можно использовать для его идентификации». Обсудите причины справедливости этого утверждения. Объясните, почему два твердых вещества с одинаковой структурой NaCl и NaF могут иметь различные порошкограммы.

5.17. Покажите чисто качественно на схеме, как отличаются друг от друга порошкограммы двух следующих образцов: а) механическая (1 : 1) смесь порошков NaCl и AgCl; б) гомогенный твердый раствор этих веществ, образующийся при нагревании смеси.

5.18. Химический анализ гидроксида алюминия показал присутствие в нем примесей в виде ионов $Fe^{3+}$. Будет ли это влиять на вид порошкограммы $Al(OH)_3$, и если да, то каким образом? Рассмотрите два случая: а) $Fe(OH)_3$ присутствует как самостоятельная фаза; б) ионы $Fe^{3+}$ замещают ионы $Al^{3+}$ в структуре $Al(OH)_3$.

## *Литература*


1. *Azaroff L. V.*, Elements of X-ray Crystallography, McGraw-Hill, 1968.
2. *Barrett C. S., Massalski T. B.*, Structure of Metals, 3rd ed., McGraw-Hill, 1966.
3. *Bloss F. D.*, Crystallography and Crystal Chemistry, Holt, Rinehart and Winston, 1971.
4. *Buerger M. J.*, Crystal Structure Analysis, Wiley, 1960
5. *Bunn C. W.*, Chemical Crystallography, An Introduction to Optical and X-ray Methods, Clarendon Press, 1961.
6. *Cullity B. D.*, Elements of X-ray Diffraction, Addison Wesley, 1978.
7. *Dent Glasser L. S.*, Crystallography and its Applications, Van Nostrand Reinhold, 1977.
8. *Henry N. F. M., Lipson H., Wooster W. A.*, The Interpretation of X-ray Diffraction Photographs, Macmillan, 1960.
9. *Henry N. F. M., Lonsdale K.* (eds.), International Tables for X-ray Crystallography, Vol. 1, Kynoch Press, 1952.
10. *Jenkins R., DeVries J. L.*, Worked examples in X-ray Analysis, Springer-Verlag, 1970.
11. *Klug H. P., Alexander L. E.*, X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, 2nd ed., Wiley, 1974.
12. *Ladd M. F. C., Palmer R. A.*, Structure Determination by X-ray Crystallography, Plenum Press, 1978.
13. *Nuffield E. W.*, X-ray Diffractions Methods, Wiley, 1966.
14. *Peiser H. S., Rooksby H. P., Wilson A. J. C.*, X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials, Chapman and Hall, 1960.
15. *Sands D. E.*, Introduction to Crystallography, W. A. Benjamin, 1969.

16. *Stout G. H., Jensen L. H.*, X-ray Structure Determination: A Practical Guide, Macmillan, 1968.
17. *Vainstein B. K.*, Modern Crystallography, Springer-Verlag, 1981.
18. *Warren B. E.*, X-ray Diffraction, Addison Wesley, 1969.
19. *Whittaker E. J. W.*, Crystallography, Pergamon, 1981.
20. *Wilson A. J. C.*, Elements of X-ray Crystallography, Addison Wesley, 1970.
21. *Woolfson M. M.*, An Introduction to X-ray Crystallography, Cambridge University Press, 1970.
22. *Wormald J.*, Diffraction Methods, Clarendon Press, 1973.

*Дополнительная литература. Азаров Л., Бургер М.* Метод порошка в рентгенографии. — М.: ИЛ, 1961; *Боки й Г. Б.* Введение в кристаллохимию. — М.: Изд. МГУ, 1954; *Гинье А.* Рентгенография кристаллов. — М.: ИЛ, 1961; *Ковба Л. М., Трунов В. К.* Рентгенофазовый анализ. — М.: Изд-во МГУ, 1976; *Липсон Г., Стипл Г.* Интерпретация порошковых рентгенограмм. — М.: Мир, 1972; *Миркин Л. И.* Рентгеноструктурный анализ: Справочное руководство. Т. 1, 2. — М.: Наука, 1976, 1981; *Недома И.* Расшифровка рентгенограмм порошков. — М.: Металлургия, 1975; *Пенкаля Т.* Очерки по кристаллохимии. — Л.: Химия, 1974; *Порай-Кошиц М. А.* Практический курс рентгеноструктурного анализа. — М.: Изд-во МГУ, 1960; *Уманский Я. С.* Рентгенография металлов. — М.: Металлургиздат, 1960; *Хейкер Д. М., Зевин А. С.* Рентгеновская дифрактометрия. — М.: Физматгиз, 1963.

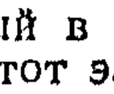
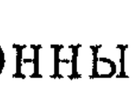
# Глава 6

# ТОЧЕЧНЫЕ ГРУППЫ, ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ГРУППЫ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Каждому, кто интересуется кристаллохимией, полезно иметь представления о пространственных группах симметрии, даже если он сам не собирается проводить работы по определению кристаллической структуры веществ. Без таких знаний возможности ученого в значительной степени ограничены. Он вынужден целиком опираться на информацию о кристаллической структуре веществ, которую можно получить лишь из хорошо выполненных рисунков в книгах и журналах либо рассматривая имеющиеся у него трехмерные модели кристаллических веществ. Если же постичь основные принципы организации пространственных групп, то перед ученым открывается возможность самостоятельного изображения структуры. При необходимости ее можно различным образом ориентировать в пространстве и даже конструировать для своих личных целей трехмерные модели кристаллов. Единственное, что необходимо, — это знание конкретных координат атомов в структуре и деталей соответствующей пространственной группы.

Излагаемый далее материал адресован в общем не кристаллохимикам, поскольку приводятся в весьма сжатом виде лишь основные сведения о пространственных группах. Многие сложные моменты и тонкости опущены, а все обсуждение направлено главным образом на выявление взаимосвязи между пространственными группами симметрии и координатами атомов, с одной стороны, и трехмерной кристаллической структурой, — с другой. При этом предполагается, что читатель уже знаком с такими понятиями, как элементарная ячейка, кристаллографическая система, решетки Бравэ, закрытые и открытые операции симметрии (эти сведения обобщены в табл. 5.2 и 5.3). Прежде всего познакомимся с кристаллографическими точечными группами, что очень полезно, хотя, как кажется на первый взгляд, лишь косвенно способствует достижению сформулированной выше цели. Точечные группы намного проще, чем пространственные, поскольку в первых отсутствуют элементы трансляционной симметрии. Поэтому вполне логично в качестве первого этапа изучения пространственных групп рассмотреть более простые точечные группы.

Таблица 6.1. Закрытые элементы симметрии

| Элементы симметрии | Символ | Графическое изображение, обозначение |
|---|---|---|
| Поворотные оси | 1 | Нет |
| | 2 |  |
| | 3 |  |
| | 4 |  |
| | 6 |  |
| Инверсионные оси | $\overline{1}$ ($\equiv m$) | Нет[а] |
| | $\overline{2}$ | —[б] |
| | $\overline{3}$ ($\equiv 3+\overline{1}$) |  |
| | $\overline{4}$ |  |
| | $\overline{6}$ ($\equiv 3/m$) |  |
| Плоскость зеркального отражения | $m$ | — |

[а] Инверсионная ось $\overline{1}$ эквивалентна центру симметрии, который в пространственных группах обозначается кружком (О). Однако в точечных группах этот элемент симметрии графического обозначения формально не имеет, несмотря на то что он встречается во многих точечных группах.

[б] Инверсионная ось $\overline{2}$ не имеет особого графического обозначения. Ее обычно обозначают так же, как плоскость зеркального отражения, поскольку эти элементы симметрии эквивалентны друг другу.

## 6.1. Кристаллографические точечные группы

Кристаллы могут иметь следующие закрытые элементы симметрии: поворотные оси 1, 2, 3, 4 и 6, инверсионные оси $\overline{1}$, $\overline{2}$, $\overline{3}$, $\overline{4}$ и $\overline{6}$, плоскости зеркального отражения $m$ (они эквивалентны оси $\overline{2}$), причем могут присутствовать как один какой-нибудь элемент симметрии, так и несколько различных сочетаний. Всего существует 32 различные кристаллографические точечные группы, в которые входят разные комбинации закрытых операций симметрии. Далее используются такие же способы обозначения точечных групп, которые рекомендуются в «Интернациональных таблицах» (International Tables for X-ray Grystallography, 1965, v. 1). В табл. 6.1 приведены применяемые символы для обозначения закрытых элементов симметрии. Все 32 то-

Таблица 6.2. Тридцать две кристаллографические точечные группы

| Кристаллографическая система | Точечные группы |
|---|---|
| Триклинная | 1, $\bar{1}$ |
| Моноклинная | 2, $m$, $2/m$ |
| Ромбическая | 222, $mm2$, $mmm$ |
| Тетрагональная | $\underline{4}$, $\bar{4}$, $4/m$, $42\underline{2}$, $4mm$, $\bar{4}2m$, $4/mmm$ |
| Тригональная | 3, $\underline{3}$, 32, $3m$, $3m$ |
| Гексагональная | 6, $\bar{6}$, $6/m$, 622, $6mm$, $\bar{6}m2$, $6/mmm$ |
| Кубическая | 23, $m3$, 432, $4\bar{3}m$, $m3m$ |

чечные группы, классифицированные по их принадлежности к различным кристаллографическим системам, перечислены в табл. 6.2 и в приложении (разд. 5).

### *6.1.1. Примеры некоторых точечных групп*

Для графического изображения закрытых элементов симметрии, входящих в комплекс элементов симметрии точечных групп, пользуются *стереографическими проекциями.* Их часто применяют, например, в геологии для изображения направлений в кристаллах и для графического представления взаимной ориентации граней кристалла. Для понимания следующего материала надо знать, что элементы симметрии точечных групп изображаются на плоскости внутри круга (проекция сферы), причем одна из осей симметрии, перпендикулярная плоскости круга, проходит через его центр. На рис. 6.1 изображены схемы трех точечных групп, относящихся к ромбической кристаллографической системе, причем каждой группе соответствуют по две диаграммы: справа показано расположение входящих в данную точечную группу элементов симметрии, слева — *системы эквивалентных позиций,* возникающие в результате проведения операций симметрии.

*6.1.1.1. Точечная группа 222.* Эта точечная группа ромбической кристаллографической системы содержит три взаимно перпендикулярные оси второго порядка. Ось, перпендикулярная плоскости рисунка, изображена соответствующим символом в центре круга (рис. 6.1, *а,* справа). Оси, расположенные горизонтально и вертикально в плоскости рисунка, изображены в виде двух пар соответствующих символов, находящихся на окружности.

Наличие трех взаимно перпендикулярных осей приводит к возникновению в круге *системы эквивалентных позиций.* В дан-

ную систему входят четыре точки. Говорят, что *кратность этих позиций* равна четырем. Эквивалентная позиция на самом деле аналог понятия *одинаковая ориентация,* которым мы пользовались при определении элементов симметрии. Так, наличие одной оси второго порядка означает, что фигура, обладающая такими элементами симметрии, имеет две одинаковые ориентации (т. е. поворот на 180° преобразует эту фигуру в эквивалентную ей фигуру). Другими словами, наличие оси второго порядка означает появление системы эквивалентных позиций, кратность которых равна двум. Темными и светлыми кружками на рис. 6.1, *а—в* (слева) обозначены эквивалентные позиции, не находящиеся в плоскости чертежа. Будем считать, что темные кружки относятся к позициям над плоскостью рисунка, а светлые — на таком же расстоянии за плоскостью рисунка.

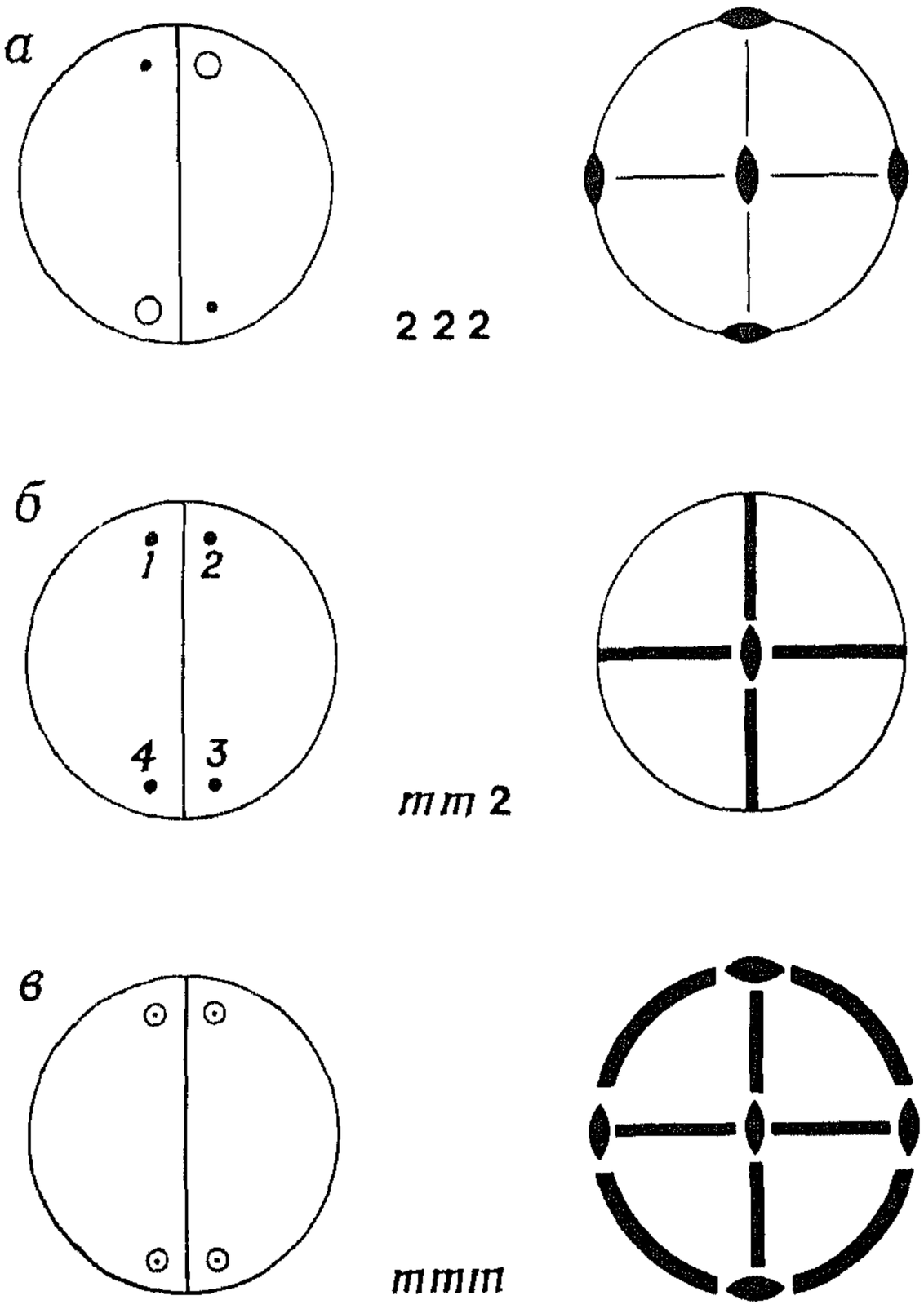



Рис. 6.1. Точечные группы ромбической кристаллографической системы.

На рис. 6.2 показана последовательность операций, приводящих к возникновению системы эквивалентных позиций в точечной группе 222. Выберем в качестве исходной позиции некоторую точку на рис. 6.2, *а.* (Вертикаль, делящая круг пополам, необходима просто для большей наглядности.) Пусть, кроме того, имеется ось второго порядка, перпендикулярная плоскости рисунка; поворот вокруг этой оси приводит к появлению второй эквивалентной точки (рис. 6.2, *б*). Обе точки расположены на одинаковой высоте над плоскостью чертежа, так как ось второго порядка перпендикулярна плоскости рисунка. При добавлении еще одной, например горизонтальной (в плоскости рисунка), оси второго порядка и проведении соответствующей симметрической операции каждая из точек рис. 6.2, *б* преобразуется в соответствующий светлый кружок (рис. 6.2, *в*). Возникает система эквивалентных позиций кратностью 4. Поскольку вторая поворот-

ная ось расположена в плоскости рисунка, то две новые позиции (светлые кружки) должны находиться за плоскостью рисунка. Сравнив рис. 6.2, *в* и *г*, можно заметить, что добавление третьей оси второго порядка, расположенной вертикально в плоскости рисунка, не ведет к возникновению новых эквивалентных позиций по сравнению с четырьмя уже имевшимися на рис. 6.2, *в*. Фактически третья ось симметрии второго порядка присутствует

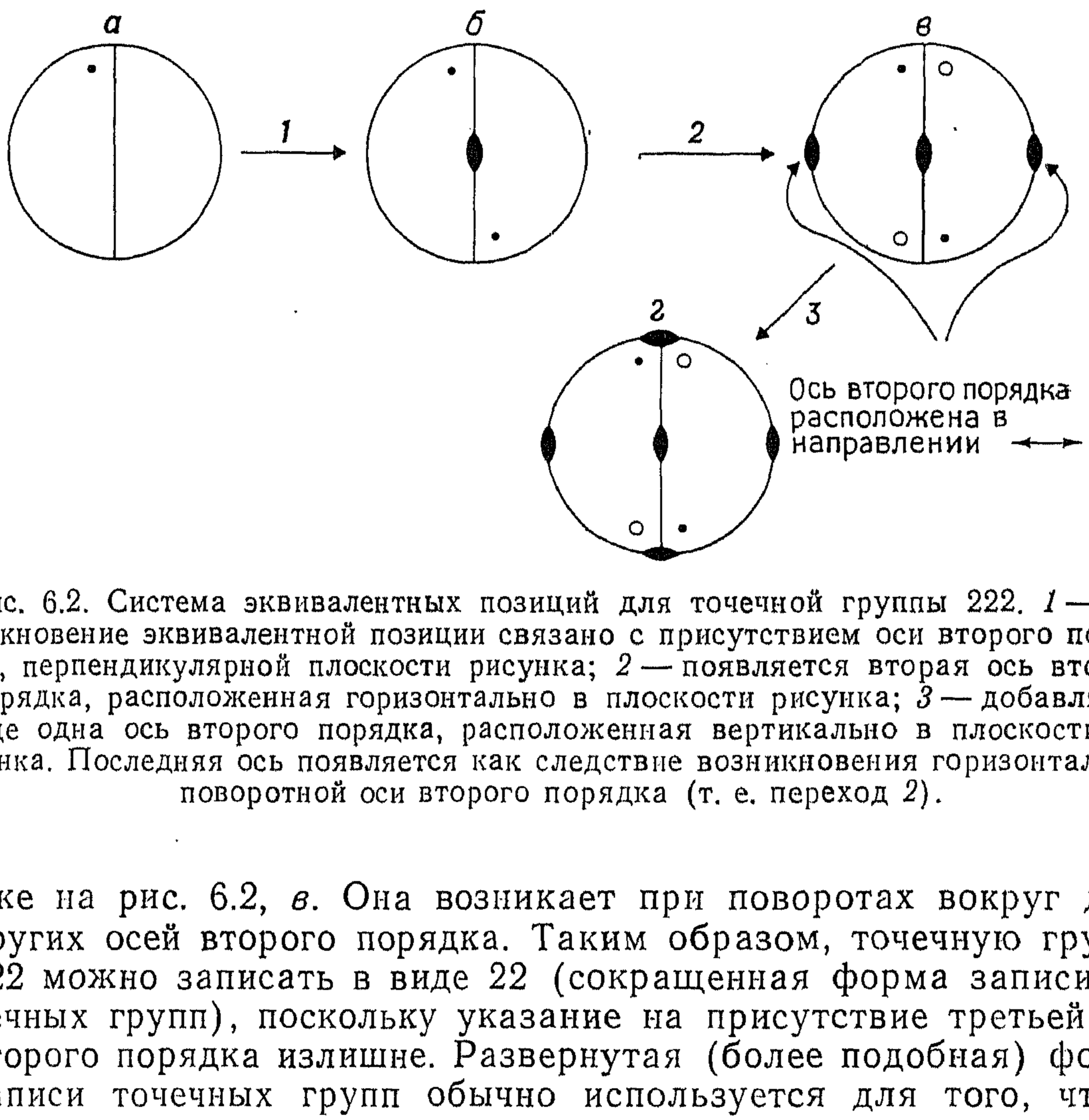



Рис. 6.2. Система эквивалентных позиций для точечной группы 222. *1* — возникновение эквивалентной позиции связано с присутствием оси второго порядка, перпендикулярной плоскости рисунка; *2* — появляется вторая ось второго порядка, расположенная горизонтально в плоскости рисунка; *3* — добавляется еще одна ось второго порядка, расположенная вертикально в плоскости рисунка. Последняя ось появляется как следствие возникновения горизонтальной поворотной оси второго порядка (т. е. переход *2*).

уже на рис. 6.2, *в*. Она возникает при поворотах вокруг двух других осей второго порядка. Таким образом, точечную группу 222 можно записать в виде 22 (сокращенная форма записи точечных групп), поскольку указание на присутствие третьей оси второго порядка излишне. Развернутая (более подобная) форма записи точечных групп обычно используется для того, чтобы показать соответствие этих элементов симметрии трем осям координат ромбической элементарной ячейки (табл. 5.2).

*6.1.1.2. Точечная группа mm2.* Эта точечная группа ромбической кристаллографической системы содержит две плоскости зеркального отражения, расположенные под прямым углом друг к другу, и ось второго порядка, проходящую вдоль линии пересечения этих плоскостей. На рис. 6.1, *б* (справа) ось второго порядка перпендикулярна плоскости чертежа. Плоскости зеркального отражения изображены жирными линиями, располо-

женными горизонтально и вертикально (фактически эти линии — проекция плоскостей зеркального отражения на плоскость рисунка). Система эквивалентных позиций для данной точечной группы также имеет кратность, равную четырем. Точки, входящие в эту систему, расположены на одинаковой высоте выше и ниже плоскости рисунка (рис. 6.1, *б*, слева). Если исходную точку обозначить цифрой *1*, то поворот вокруг оси второго порядка преобразует точку *1* в точку *3*. При отражении в вертикальной плоскости симметрии образуются точки *2* (из точки *1*) и *4* (из точки *3*). Точки *1* и *4*, а также *2* и *3* связаны другим элементом симметрии — горизонтальной плоскостью зеркального отражения. При отражении в этой плоскости симметрии кратность системы эквивалентных позиций увеличивается. Как и в предыдущем случае, третий элемент симметрии не является независимым, а порождается двумя другими элементами симметрии. В качестве независимых элементов симметрии выбираются два любых элемента симмметрии, так как они порождают третий элемент симметрии.

*6.1.1.3. Точечная группа mmm.* Эта точечная группа ромбической кристаллографической системы содержит в качестве основных элементов симметрии три взаимно перпендикулярные плоскости зеркального отражения и, следовательно, три взаимно перпендикулярные поворотные оси второго порядка. (Заметим, что обратное утверждение неверно: наличие трех поворотных осей в точечной группе 222 не означает присутствие трех плоскостей симметрии). Эти элементы симметрии изображены на рис. 6.1, *б* (справа). Обозначение элементов симметрии такое же, как и на предыдущих рисунках. Новый символ — жирная окружность — означает наличие плоскости зеркального отражения, расположенной в плоскости чертежа.

В систему эквивалентных позиций точечной группы *mmm* входят восемь точек: четыре из них находятся на одинаковой высоте над плоскостью рисунка, четыре другие — на такой же высоте за плоскостью рисунка (рис. 6.1, *в*, слева). Эта система эквивалентных позиций возникает следующим образом: отражение в двух плоскостях симметрии приводит к появлению четырех эквивалентных точек (как в случае, изображенном на рис. 6.1, *б*, слева для точечной группы *mm*2), а отражение в плоскости зеркального отражения, расположенной в плоскости рисунка, приводит к возникновению еще четырех точек (рис. 6.1, *в*, слева).

Для ромбической кристаллографической системы возможны лишь три точечные группы. Другие комбинации элементов симметрии не приводят к появлению новых по сравнению с перечисленными точечных групп. Например, легко показать, что

комбинация $22m$ дает ту же систему эквивалентных позиций, что и $mmm$.

Из трех рассмотренных точечных групп ромбической системы лишь группа $mmm$ характеризуется наличием центра симметрии $\bar{1}$. На рис. 6.3 показано наличие центра симметрии в точечной группе $\bar{1}$ триклинной кристаллографической системы. Инверсия в точке, отвечающей центру круга, преобразует позицию *1* в позицию *2* (и наоборот). Каждой позиции в точечной группе $mmm$ соответствует эквивалентная позиция, симметричная данной относительно центра симметрии. В точечных группах 222 и $mm2$ позиции, симметричные относительно какой-либо точки, отсутствуют. Особенности центросимметричных структур обсуждаются в разд 6.2.

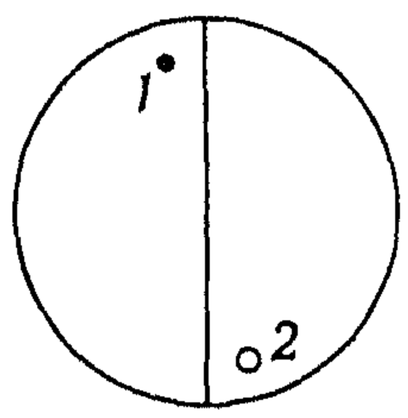



Рис. 6.3. Точечная группа 1 триклинной кристаллографической системы с центром симметрии.

*6.1.1.4. Точечная группа 32.* Рассмотрим пример точечной группы тригональной кристаллографической системы, которая содержит одну ось третьего порядка (рис. 6.4). На рис. 6.4, *б* эта ось ориентирована перпендикулярно плоскости рисунка. В эту точечную группу входят также три оси второго порядка (расположенные в плоскости рисунка) под углом 60° друг к другу. Фактически лишь одна из этих осей второго порядка — независимый элемент симметрии, поэтому данная точечная группа обозначается символом 32. Чтобы отыскать систему эквивалентных позиций в этой точечной группе, начнем рассмотрение с точки *1*. Повернем изображение на рис. 6.4 два раза на угол 120° вокруг оси симметрии третьего порядка. В результате получим еще две эквивалентные точки — *3* и *5*. Теперь осуществим поворот вокруг оси второго порядка (например, оси $xx'$ на рис. 6.4, *б*). Тогда в систему эквивалентных позиций войдут еще три точки: $1 \longrightarrow 4$, $3 \longrightarrow 2$, $5 \longrightarrow 6$. Оси $yy'$ и $zz'$ возникают автоматически в связи с наличием осей третьего и второго ($xx'$) порядка. Так, ось $yy'$ связывает позиции *1* и *6*, *2* и *5*, *3* и *4*.

Из 32 различных кристаллографических точечных групп 27 не относятся к кубической кристаллографической системе. Пять из этих точечных групп рассмотрены выше, для оставшихся 22 можно предложить совершенно аналогичные обсуждения. Основные трудности при этом связаны с определением взаимной ориентации различных элементов симметрии в них. Можно сформулировать следующие правила выбора направлений осей и плоскостей симметрии. В моноклинной, гексагональной, триклинной и тетрагональной кристаллографических системах особые оси располагаются перпендикулярно плоскости рисунка

(стереографической проекции). Косая линия в символе точечной группы (например, в $4/mmm$) указывает на то, что в данном случае поворотной оси четвертого порядка перпендикулярна плоскость зеркального отражения; более точно можно было бы записать: $(4/m)mm$. В точечных группах тетрагональной, тригональной и гексагональной кристаллографических систем ось второго порядка (например, в группе $\bar{4}2m$) всегда находится в плоскости, перпендикулярной особой оси (в данном случае перпендикулярной оси $\bar{4}$).

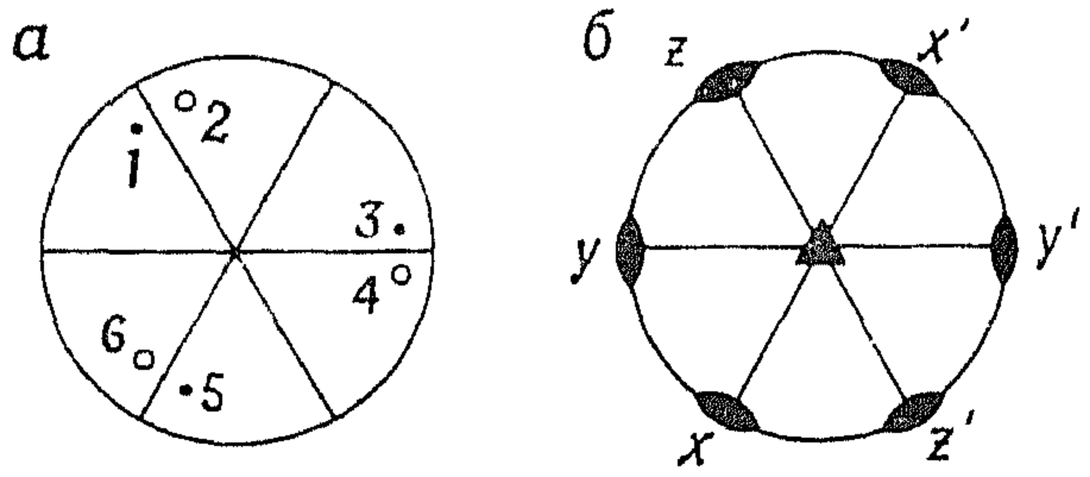



Рис. 6.4. Точечная группа 32 тригональной кристаллографической системы.

Комплекс элементов симметрии пяти точечных групп кубической кристаллографической системы гораздо более сложно изобразить на плоскости, чем в рассмотренных выше случаях. Это объясняется большим количеством элементов симметрии, входящих в данный комплекс. Многие из этих элементов симметрии расположены не под прямым углом друг к другу. Так, оси третьего и четвертого порядка образуют угол в 45°. В то время как элементы симметрии точечных групп некубических систем можно расположить либо в плоскости стереографической проекции, либо перпендикулярно ей, элементы симметрии точечных групп кубической системы изобразить в таком виде, вообще говоря, невозможно. Для изображения осей третьего порядка в таких точечных группах необходимо использовать наклонные проекции (см. приложение, разд. 5). Мы не будем более подробно останавливаться на точечных группах кубической кристаллографической системы.

### *6.1.2. Примеры закрытых операций симметрии в молекулах: общие и частные позиции*

Взаимосвязь закрытых операций симметрии со структурой легче всего проследить на некоторых конкретных примерах строения небольших молекул. Рассмотрим молекулу метилендихлорида $CH_2Cl_2$ (рис. 6.5). Она содержит одну ось 2-го порядка, которая делит пополам углы между химическими связями в группировках H—C—H и Cl—C—Cl (рис. 6.5,*а*) и две плоскости зеркального отражения (рис. 6.5,*б* и *в*). Ось второго порядка параллельна линии пересечения плоскостей зеркального отражения. Эти элементы симметрии могут быть изображены на стереографической проекции (рис. 6.5,*г*). На ней ось второго порядка расположена перпендикулярно плоскости рисунка, а плоскости зеркального отражения изображены в виде вертикальной и горизонтальной линий — проекций этих плоскостей симметрии на плоскость рисунка. Сравнив данную стереографическую проекцию с рис. 6.1,*б*, можно сделать вывод о том,

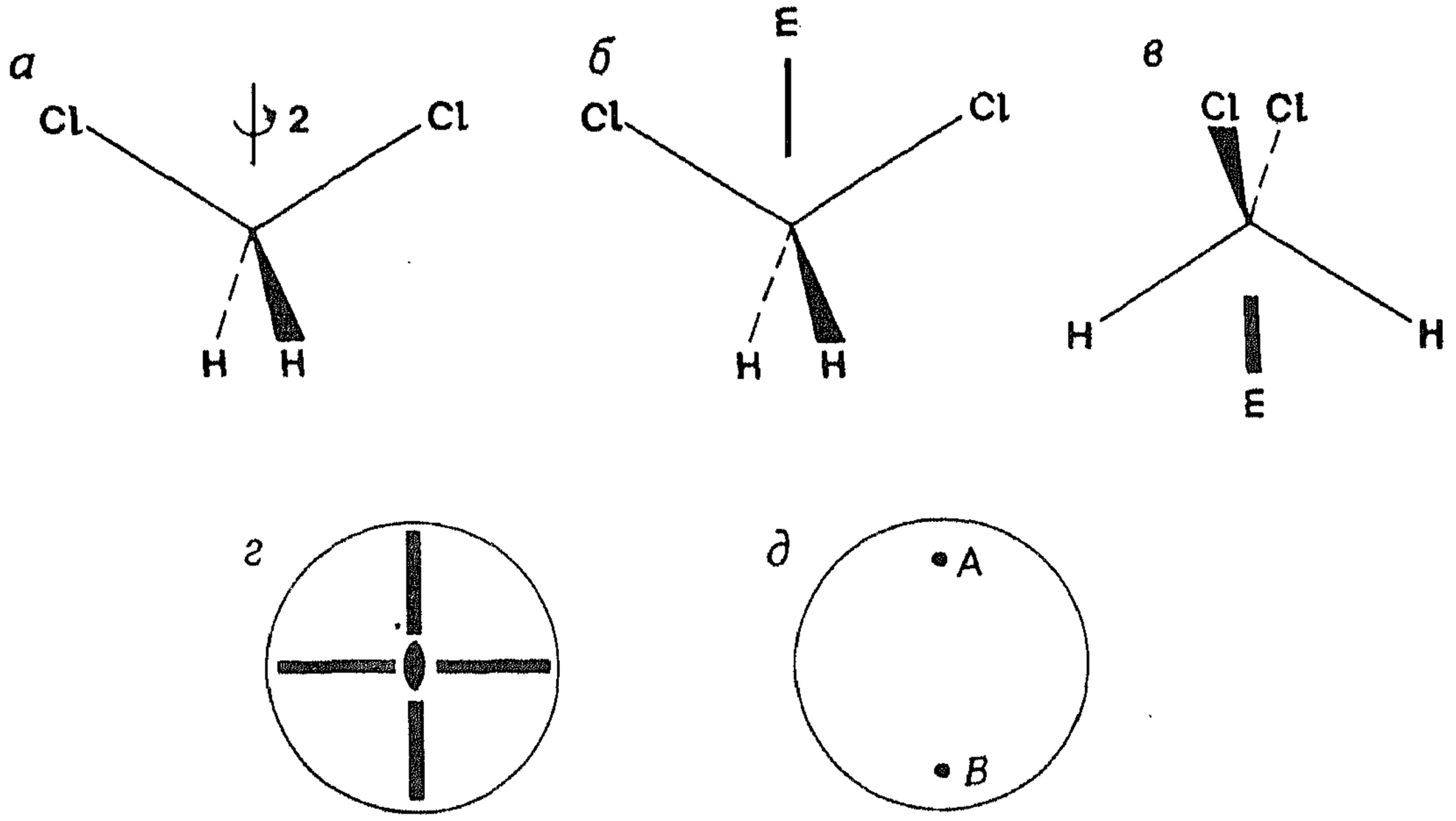



Рис. 6.5. Строение молекулы метилендихлорида и элементы симметрии точечной группы *mm*2.

что молекула $CH_2Cl_2$ содержит те же элементы симметрии, что и точечная группа *mm*2. Кратность позиций в точечной группе *mm*2 равна четырем (рис. 6.1,*б*, слева). В молекуле же $CH_2Cl_2$ ситуация несколько иная. Если атом водорода расположен в одной из эквивалентных позиций, то с учетом того, что в молекуле $CH_2Cl_2$ имеется только два атома водорода, можно заключить, что кратность этих позиций равна двум. Чтобы объяснить такое несоответствие, вернемся к рис. 6.1,*б* (слева). Представим себе, что эквивалентные позиции находятся не рядом с вертикальной плоскостью зеркального отражения, а непосредственно на ней. Тогда, как и в случае, изображенном на рис. 6.5,*д*, крат-

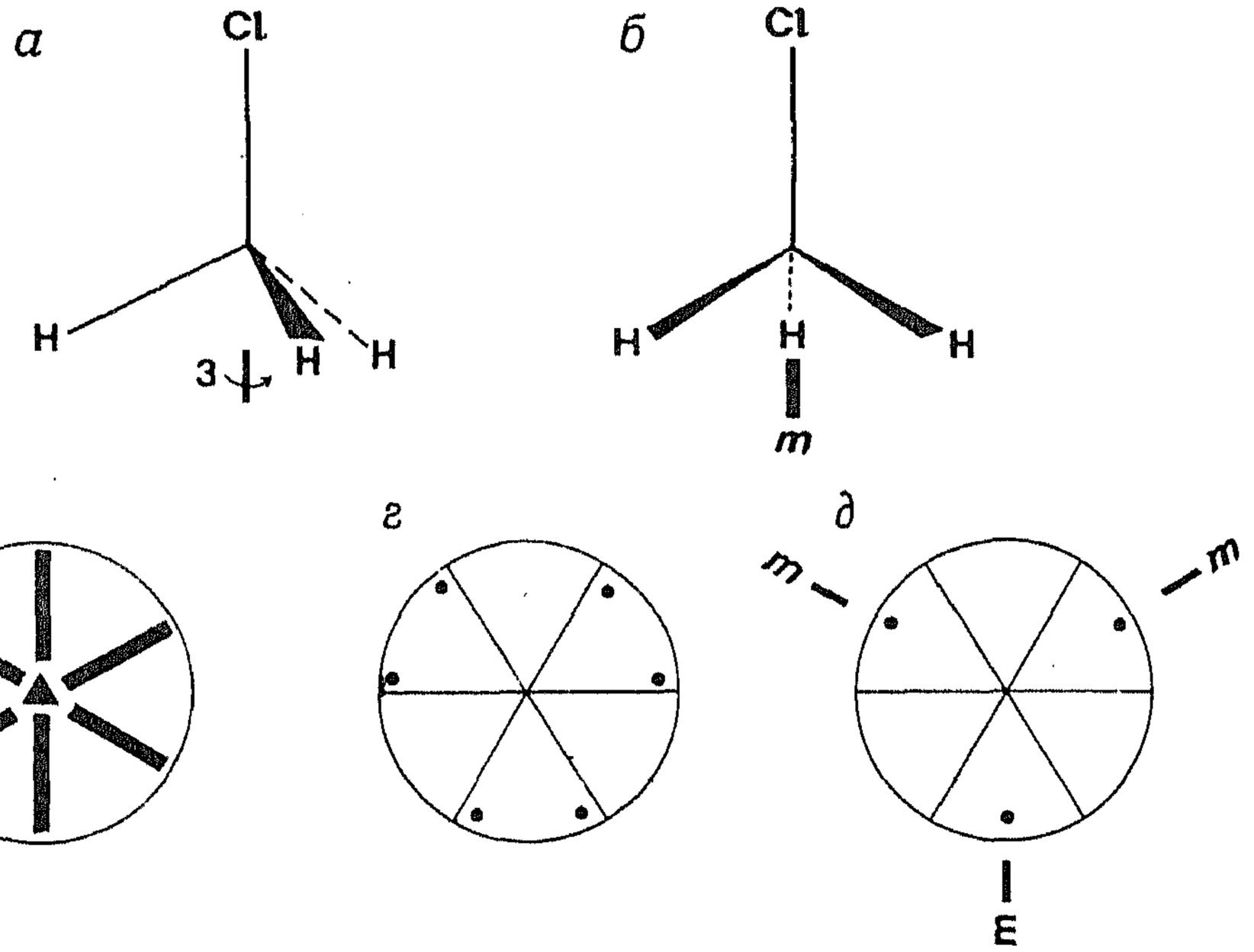



Рис. 6.6. Строение молекулы метилхлорида и элементы симметрии точечной группы 3*m*.

ность таких позиций будет равна только двум. Таким образом, точки *1* и *2* на рис. 6.1,*б* (слева) превратятся в одну точку *A* на рис. 6.5,*д*. Отсюда следует, что необходимо различать *общую позицию* точечной группы и *частную позицию*. Позиция называется частной, если она расположена на каком-либо элементе симметрии (например, на поворотной оси и т. д.).

Рассмотрим в качестве еще одного примера симметрию молекулы метилхлорида $CH_3Cl$ (рис. 6.6). Из рис. 6.6,*а* видно, что в молекуле имеется одна ось третьего порядка, направленная вдоль связи C—Cl. Оси второго порядка в молекуле отсутствуют, зато имеются три плоскости зеркального отражения, расположенные под углом 60° друг к другу. Одна из этих плоскостей изображена на рис. 6.6,*б*. Ось третьего порядка совпадает с линией пересечения плоскостей симметрии. Элементы симметрии молекулы показаны на стереографической проекции (рис. 6.6,*в*), которая совпадает со стереографической проекцией комплекса элементов симметрии точечной группы $3m$ (см. приложение, разд. 5). На рис. 6.6,*г* изображены шесть общих эквивалентных позиций точечной группы $3m$, т. е. вновь возникает проблема избыточной кратности позиций по сравнению с количеством одинаковых атомов. Чтобы обойти эту трудность, необходимо принять, что эти позиции расположены на плоскостях зеркального отражения (рис. 6.6,*д*). В этом случае кратность позиций уменьшается до трех.

### *6.1.3. Центросимметричные и нецентросимметричные точечные группы*

Из 32 точечных групп 21 группа не содержит центра симметрии. Отсутствие центра симметрии — необходимое, но не достаточное условие оптической активности молекул, а также проявления пироэлектрических и пьезоэлектрических свойств (гл. 15). Оптической активностью могут обладать кристаллы, точечные группы симметрии которых относятся к 15 из 21 нецентросимметричных точечных групп. Пьезоэлектрические свойства присущи кристаллам, точечные группы которых относятся к 20 нецентросимметричным точечным группам. Эти сведения полезно знать, например, при поиске новых пьезоэлектриков. Бессмысленно тратить время в попытках обнаружить пьезоэффект в кристаллах, точечные группы которых не относятся к упомянутым выше 20 нецентросимметричным группам! Информация о пьезоэлектрических свойствах тех или иных веществ весьма полезна и для кристаллографов. Она может существенно помочь при расшифровке кристаллической структуры неизвестного вещества, так как ограничивает набор точечных групп данного кристалла. Если у данного вещества обнаружены пьезоэлектрические свойства, то среди его элементов симметрии отсутствует центр симметрии. Однако отсутствие пьезоэффекта вовсе не означает, что точечная и пространственная группы данного кристалла центросимметричные.

## 6.2. Пространственные группы симметрии

Все возможные сочетания элементов симметрии 32 кристаллографических точечных групп и 14 решеток Бравэ (которые в свою очередь возникают при комбинации семи кристаллографи-

ческих систем и различных типов центрировки ячеек) приводят к появлению 230 пространственных групп симметрии*. Структура любого кристаллического вещества относится к одной из этих пространственных групп. Это, естественно, не означает, что существует всего 230 различных кристаллических структур. Их значительно больше. Ведь форму человеческого тела (внешнюю) также нельзя рассматривать как единственный пример геометрической фигуры, характеризующейся точечной группой $\overline{2}$. Та же точечная группа характеризует симметрию внешней формы чайника.

Пространственные группы симметрии возникают при добавлении к симметрическим операциям, входящим в точечную группу, поступательного перемещения (трансляции). Открытые элементы симметрии — винтовые оси и плоскости скользящего отражения — представляют собой комбинации соответствующих закрытых элементов симметрии — поворотных осей и плоскостей зеркального отражения — и трансляции на определенное расстояние (период трансляции). В открытых операциях симметрии поступательное перемещение чередуется с операцией поворота или отражения (разд. 5.3.4). В настоящей книге не приводится полный перечень всех возможных винтовых осей и плоскостей скользящего отражения, а также их условных обозначений. Знакомство с этими условными обозначениями будет происходить у читателя по мере необходимости, причем обсуждаются лишь отдельные примеры наиболее простых пространственных групп. Интересующимся этими вопросами читателям следует обратиться к «Интернациональным таблицам», т. 1. Если на основании приведенных в настоящей книге примеров читатель освоит основные правила работы с данными пространственными группами, ему в дальнейшем будет несложно распространить свои навыки на любые другие, не обсуждаемые здесь пространственные группы.

Для обозначения пространственных групп применяются символы, содержащие от двух до четырех позиций. В первой позиции всегда записывается заглавная буква, обозначающая тип решетки (P, I, A и т. д.). Остальные позиции отвечают некоторым имеющимся элементам симметрии. Если кристаллографическая система характеризуется наличием особых направлений или особых осей (например, ось четвертого порядка в тетрагональных кристаллах), то символ этого элемента симметрии следует непосредственно после буквы, характеризующей тип решетки. Для записи остальных знаков символики не существует

---

* В 1890 г. Е. С. Федоров впервые доказал, что 32 точечным группам соответствует 230 пространственных групп симметрии, которые часто называют *федоровскими. — Прим. перев.*

общих правил, точнее для различных кристаллических систем эти правила различны. Поскольку знание этих правил не является необходимым для характеристики пространственных групп и, как правило, не интересует неспециалистов, подробно останавливаться на них мы не будем.

Пространственные группы изображают обычно в виде параллелограмма, причем плоскость параллелограмма отвечает плоскости *xy* элементарной ячейки. Для удобства (рис. 6.7) точку начала координат помещают в левый верхний угол параллелограмма. В качестве оси *y* выбирают горизонтальную ось, в качестве оси *x* — вертикальную (на рисунке направление вниз от точки начала координат), а положительное направление оси *z* совпадает с прямой, направленной вверх от плоскости рисунка. Для изображения пространственной группы обычно используют два параллелограмма. На левом параллелограмме рисуют системы эквивалентных позиций, на правом — имеющиеся элементы симметрии. Рассмотрим некоторые примеры; каждый из них содержит новую информацию по сравнению с предыдущим.

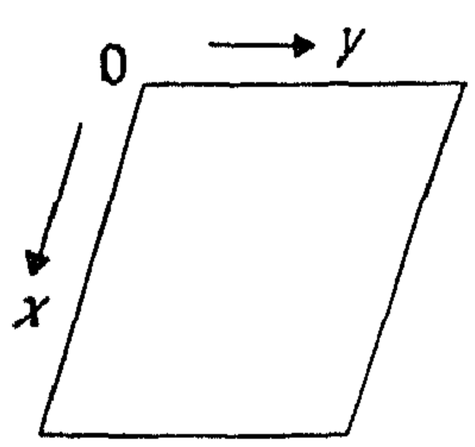



Рис. 6.7. Соглашение об обозначении осей при изображении комплекса элементов симметрии пространственных групп.

### *6.2.1. Триклинная группа $P\bar{1}$*

Данная пространственная группа (рис. 6.8) характеризуется примитивной решеткой и наличием центров симметрии. На правом параллелограмме обозначены элементы симметрии: центры симметрии в начале координат *t*, в середине ребер *a* и *b* и в центре грани *C* (т. е. грани, ограниченной ребрами *a* и *b*). Кроме того, центры симметрии (они не изображены на рис. 6.8) на-

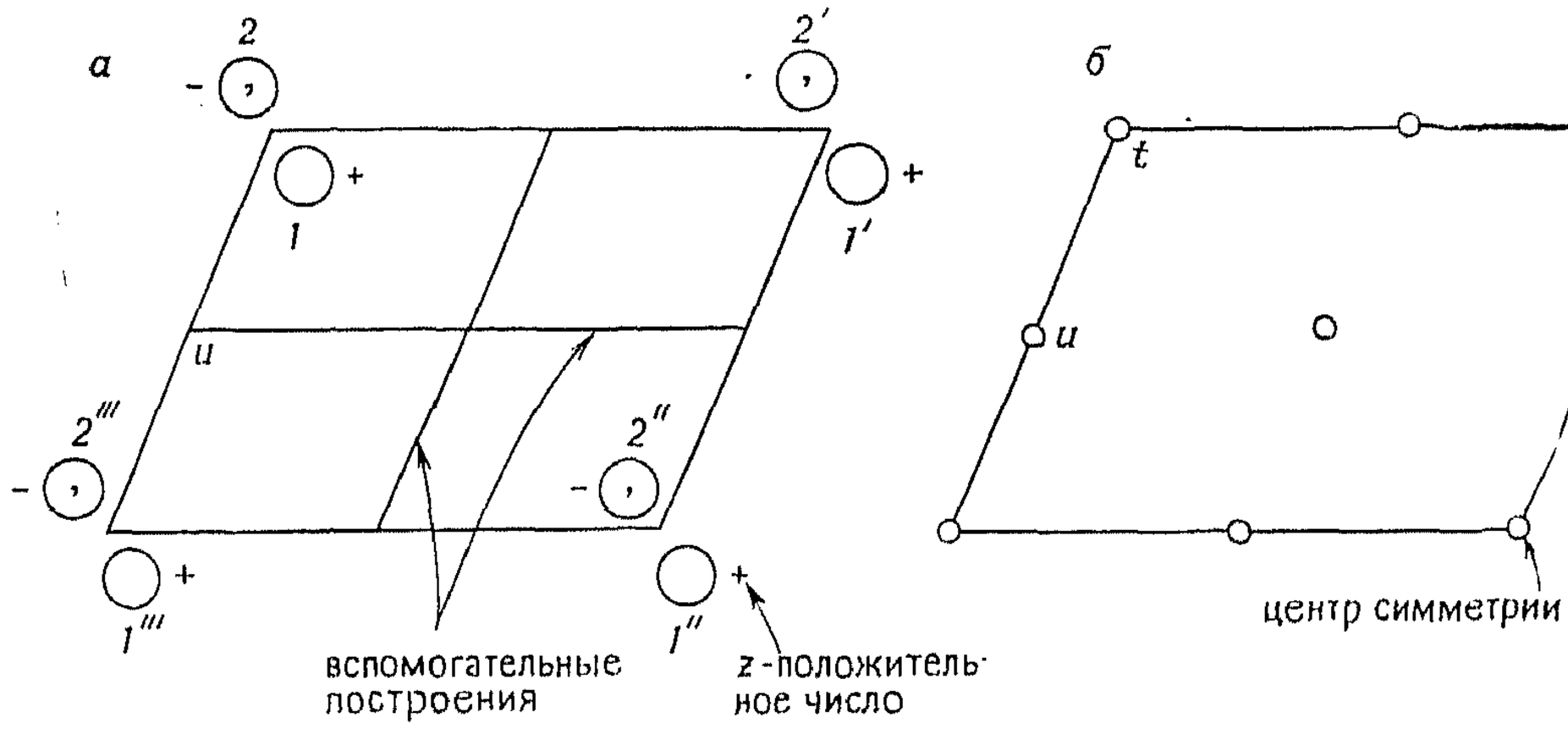



Рис. 6.8. Пространственная группа $P\bar{1}$. Координаты эквивалентных позиций: $x, y, z$ и $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$.

ходятся в центрах других граней, в середине ребра $c$ и в центре элементарной ячейки.

На левом параллелограмме показано семейство эквивалентных позиций пространственной группы $P\bar{1}$. Для его получения необходимо выбрать некоторую начальную точку и путем различных симметрических операций, характерных для данной пространственной группы, найти точки, эквивалентные данной. Удобна как исходная точка позиция *1*, расположенная вблизи начала координат. Координаты этой позиции $xyz$ ($x$, $y$, $z$ — небольшие положительные числа). Положительный знак около позиции 1 означает знак координаты $z$. По определению элементарной ячейки такая позиция должна присутствовать в любой другой элементарной ячейке. Три такие позиции обозначены на рис. 6.8 символами *1′*, *1″* и *1‴*.

Рассмотрим прежде всего инверсию в центре симметрии $t$, расположенном в начале координат. Точка *1* при такой инверсии преобразуется в точку *2*. Отрицательный знак при цифре *2* означает отрицательное значение координаты $z$, а запятая в кружке отражает тот факт, что позиция *2* энантиомерна относительно позиции *1*. Операция отражения или инверсии состоит в преобразовании левой фигуры в правую. На рис. 6.9 это показано на примере двух тетраэдров, которые расположены в пространстве таким образом, что могут преобразовываться один в другой путем инверсии в центре симметрии. Таким образом, несмотря на то, что отдельный тетраэдр не имеет центра симметрии, группы тетраэдров могут иметь центр симметрии. Позиции *2′*, *2″* и *2‴* на рис. 6.8 возникают из позиции *2*, так как это эквивалентные позиции в соседних элементарных ячейках.

Следующий этап состоит в определении координат эквивалентных позиций. Координаты $x$, $y$, $z$ выражаются в долях соответствующих периодов решетки и обозначают расстояния от данной позиции до соответствующей оси. Пусть позиция *1* имеет координаты $x$, $y$, $z$. Тогда координаты позиции *2*: $-x$, $-y$, $-z$. Координаты позиции *2″*: $1-x$, $1-y$, $-z$ и т. д. Если какая-либо позиция находится вне рассматриваемой элементарной ячейки, то эквивалентную ей позицию можно найти и внутри рассматриваемой ячейки. Это обычно делают путем добавления или вычитания 1 от одной или нескольких координат данной позиции. Позиция *2″* расположена вне ячейки, так как ее координата $z$ отрицательна. Эквивалентная ей позиция внутри рассматриваемой ячейки получается путем перемещения данной ячейки в направлении $z$. Таким образом, координаты эквивалентной позиции внутри данной элементарной ячейки запишутся следующим образом: $1-x$, $1-y$, $1-z$. Более кратко эти координаты можно записать в виде $\bar{x}$, $\bar{y}$, $\bar{z}$. Итак, кратность эквивалентных позиций в элементарной ячейке пространственной группы $P\bar{1}$

равна двум. Эквивалентные точки имеют координаты $x$, $y$, $z$ (позиция *1*) и $\bar{x}$, $\bar{y}$, $\bar{z}$ (на $c$ выше позиции $2''$).

Для получения системы эквивалентных позиций элементарной ячейки пространственной группы $P\bar{1}$ необходимо наличие лишь одного центра симметрии. Остальные центры симметрии порождаются данным центром симметрии. Например, центр симметрии в точке $u$ возникает потому, что такие позиции, как *1* и $2'''$, *2* и $1'''$ и др. симметричны относительно точки $u$. В этом

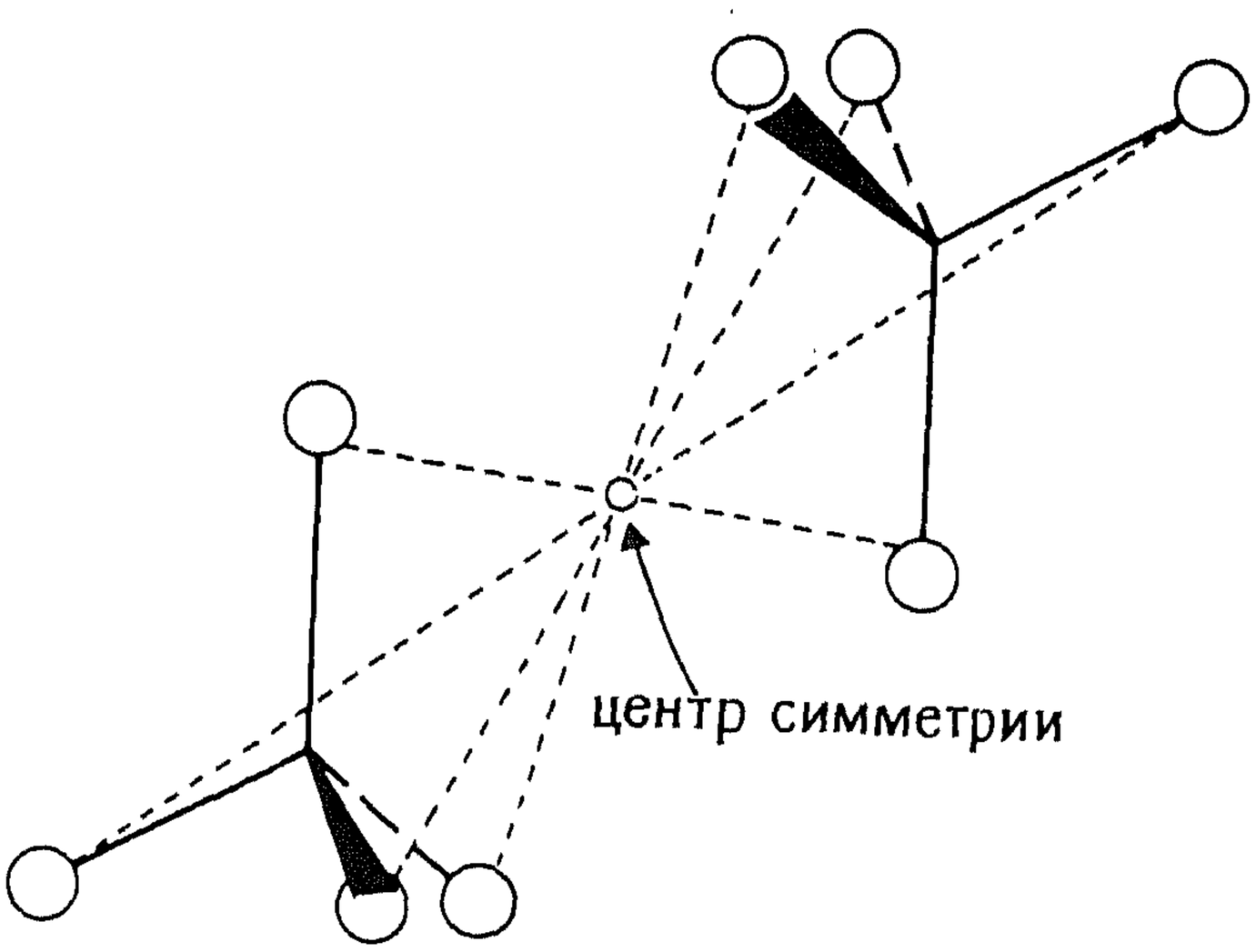



Рис. 6.9. Два тетраэдра, симметричные относительно центра симметрии.

можно убедиться, сравнив координаты всех четырех точек или обратив внимание на положение этих точек на рис. 6.8. Так, позиции $2'''$ и *1* находятся на одной прямой, проходящей через точку $u$ по разные стороны и на одинаковом расстоянии от этой точки.

Позиции $x$, $y$, $z$ и $\bar{x}$, $\bar{y}$, $\bar{z}$ называются *общими позициями.* Общей позицией называют любую позицию, для которой справедливо соотношение $0<x, y, z<1$. В некоторых случаях позиции $x$, $y$, $z$ и $\bar{x}$, $\bar{y}$, $\bar{z}$ совпадают друг с другом, например если $x=y=z={}^1/_2$. В таком случае кратность эквивалентных позиций равна единице. Эти позиции называют частными. Частные позиции в пространственной группе $P\bar{1}$ — это такие общие позиции, которые расположены в центрах симметрии. Поэтому координаты частных позиций: (0, 0, 0); (${}^1/_2$, 0, 0); (0, ${}^1/_2$, 0); (0, 0, ${}^1/_2$). (${}^1/_2$, ${}^1/_2$, 0); (${}^1/_2$, 0, ${}^1/_2$); (0, ${}^1/_2$, ${}^1/_2$); (${}^1/_2$, ${}^1/_2$, ${}^1/_2$). Они соответствуют вершинам, центрам ребер, граней и центру элементарной ячейки.

### *6.2.2. Моноклинная группа C2*

Согласно принятой договоренности об обозначении особых осей второго порядка в моноклинных пространственных группах, в качестве такой оси обычно принимают ось $b$. К сожалению, такой выбор не соответствует ситуации в тетрагональной, тригональной и гексагональной ячейках, где в качестве особой оси принята ось $c$. Однако для моноклинной ячейки такой подход настолько общепринят, что его вряд ли можно изменить. Итак, если ось второго порядка совпадает с осью $b$, то проекция элементарной ячейки на плоскость $xy$ представляет собой

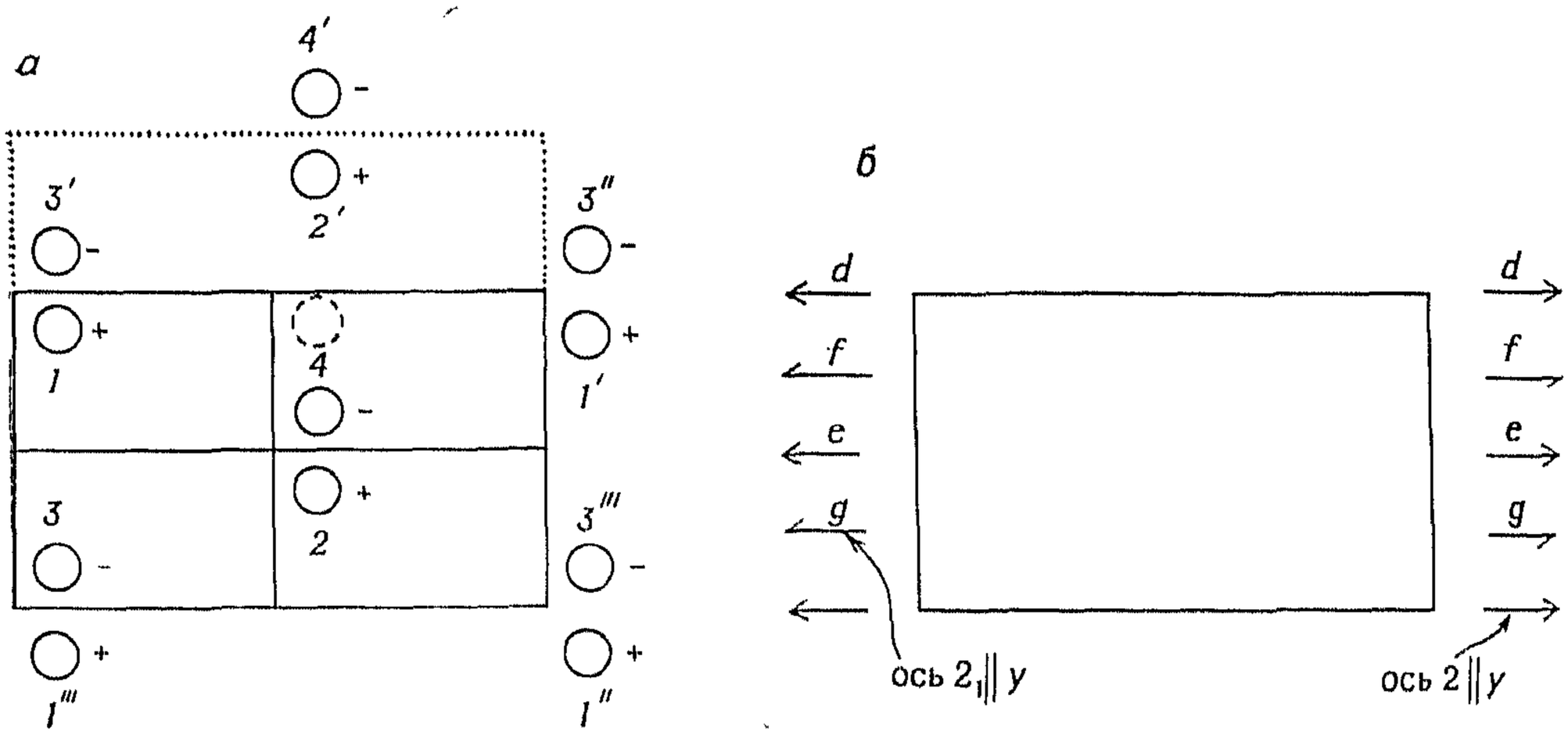



Рис. 6.10. Пространственная группа C2 моноклинной кристаллографической системы. Координаты эквивалентных позиций: 0, 0, 0: $x, y, z$; $\bar{x}, y, \bar{z}$; $1/2, 1/2, 0$: $x+1/2, y+1/2, z$; $1/2-x, 1/2+y, \bar{z}$.

прямоугольник (так как $\gamma=90°$), который изображен на рис. 6.10. Поскольку $\beta\neq 90°$, то ось $z$ расположена не перпендикулярно плоскости рисунка, а наклонно.

Моноклинная базоцентрированная решетка пространственной группы C2 характеризуется наличием узлов решетки в начале координат (координаты 0, 0, 0) и в центре граней, ограниченных ребрами $a$ и $b$ (координаты $1/2, 1/2, 0$). Поэтому любой позиции с координатами $x, y, z$ в данной пространственной группе соответствует позиция с координатами $x+1/2, y+1/2, z$ (т. е. $(x, y, z)+(1/2, 1/2, 0)$). Изображение такой центрировки отсутствует на рис. 6.10, *б*. Этот случай изображен только на рис. 6.10, *а*. Порождающим элементом симметрии в пространственной группе C2 выступает поворотная ось второго порядка $d$, совпадающая с $b$ (т. е. при $x=0, z=0$) и расположенная в плоскости рисунка (обозначена стрелкой). Другие элементы симметрии возникают в результате сочетания поворота вокруг оси второго порядка и центрировки ячейки. Этими элементами

симметрии являются поворотная ось второго порядка *e*, параллельная *b* и пересекающая ось *x* в точке $^1/_2$, а ось *z* в точке 0, и две винтовые оси второго порядка (*f* и *g*), также параллельные *b* и пересекающие ось *x* в точках $^1/_4$ и $^3/_4$ и ось *z* в точке 0. Винтовые оси, расположенные в плоскости рисунка, обозначены полустрелками.

Кратность эквивалентных позиций в пространственной группе C2 равна четырем. Проследим, как возникает система эквивалентных позиций. Выберем в качестве примера общей позиции точку *1*. Позиции *1′*, *1″* и *1‴* — эквивалентные ей позиции в соседних элементарных ячейках. Поскольку ячейка базоцентрирована, то внутри нее возникает еще одна эквивалентная позиция *2*, которая получается из позиции *1* путем ее перемещения на ($^1/_2$, $^1/_2$, 0). При повороте позиции *1* вокруг оси второго порядка *d* на угол 180° возникает позиция *3′*. Поскольку координата *z* позиции *1* положительна, то координата *z* позиции *3′* должна быть отрицательной. Аналогично позиции *2* и *4′* преобразуются друг в друга путем поворота вокруг той же оси второго порядка. Позиции *4* и *4′* — идентичные позиции в соседних элементарных ячейках. Позиция *4* возникает также из *3′* в результате того, что ячейка базоцентрированная.

Позиции *1* и *3*, *2* и *4*, *1‴* и *3′* и др. связаны порожденной поворотной осью второго порядка *e*. Винтовая ось второго порядка *f* связывает, например, позиции *1* и *4*: под действием трансляции позиция *1* перемещается на половину периода решетки вдоль оси *y* (при этом координаты *x* и *z* этой точки не меняются) и попадает в позицию, отмеченную штриховым кружком, а затем при повороте на 180° вокруг оси, параллельной оси *y* и пересекающей ось *x* в точке $^1/_4$, а ось *z* в точке 0, попадает в позицию *4*. Повторение этой симметрической операции преобразует позицию *4* в позицию *1′*, которая эквивалентна исходной позиции *1*. Аналогично связаны позиции *3′*, *2* и *3″*; *3*, *2′* и *3‴*; *1‴*, *4′* и *1″* и т. д. Винтовая ось *g* связывает в свою очередь позиции *3*, *2* и *3‴* и т. д.

Позиции *1*—*4* имеют следующие координаты: $x, y, z$; $x+^1/_2$, $y+^1/_2, z$; $\bar{x}, y, -z$; $^1/_2-x, ^1/_2+y, -z$. Поскольку позиции *3* и *4* находятся за плоскостью рисунка, они не попадают в выбранную элементарную ячейку. Внутри данной элементарной ячейки позиции, эквивалентные *3* и *4*, имеют координаты: $\bar{x}, y, \bar{z}$ и $^1/_2-x, ^1/_2+y, \bar{z}$. При этом вторая группа эквивалентных позиций связана с первой условием центрировки ячейки (т. е. к координатам позиций первой группы следует добавить ($^1/_2$, $^1/_2$, 0), чтобы получить координаты второй группы). В справочниках (например, в «Интернациональных таблицах») обычно приводятся координаты позиций лишь первой группы с указанием на то, что координаты остальных эквивалентных позиций полу-

чаются из условий центрировки. Это значительно сокращает и упрощает обозначения эквивалентных позиций в более сложных пространственных группах высшей категории.

Кратность общих позиций пространственной группы C2 равна четырем. Если эти позиции находятся на поворотных осях второго порядка, кратность их уменьшается до двух, и они становятся частными позициями. Так, например, если $x=z=0$, то две позиции имеют координаты 0, $y$, 0 и $^1/_2$, $y+^1/_2$, 0. Вторая группа частных позиций появляется при $x=0$, $z=^1/_2$. (Читатель может проверить самостоятельно, что существует еще одна ось второго порядка, параллельная $b$ и пересекающая ось $x$ в точке 0, а ось $z$ в точке $^1/_2$. Эта ось не изображена на рис. 6.10. Она находится на $c/2$ выше оси $d$.)

Ранее уже указывалось, что центрировка решетки или наличие открытых элементов симметрии ведет к систематическому погасанию рефлексов на рентгенограммах. Для кристаллов пространственной группы C2 на рентгенограммах присутствуют лишь такие рефлексы, индексы $hkl$ которых удовлетворяют условию $h+k=2n$, поскольку решетка базоцентрированная. Наличие винтовой оси $2_1$, параллельной $b$, налагает следующее условие появления рефлексов $0k0$: $k=2n$. Последнее условие, вообще говоря, является также следствием базоцентрированности решетки, так как в том случае, если $h=l=0$, условие $h+k=2n$ сводится к условию $k=2n$.

### *6.2.3. Моноклинная группа C2/m*

Комплекс элементов симметрии и система эквивалентных позиций данной пространственной группы приведена на рис. 6.11. Эта пространственная группа также характеризуется базоцентрированной решеткой (C), но в отличие от предыдущего примера в число элементов симметрии этой группы входит плоскость зеркального отражения, перпендикулярная (/) оси второго порядка. Согласно принятой договоренности, ось второго порядка расположена параллельно $b$, и, следовательно, плоскость зеркального отражения — это плоскость $xz$. В элементарной ячейке имеются две плоскости зеркального отражения: одна проходит через начало координат, другая сдвинута вдоль оси $y$ на расстояние $b/2$. На рис. 6.11 эти плоскости изображены жирными вертикалями. Как и в случае пространственной группы C2, в число элементов симметрии пространственной группы $C2/m$ входят две поворотные оси второго порядка, параллельные $b$ и пересекающие $a$ в точках 0 и $^1/_2$, и две винтовые оси второго порядка $2_1$, также параллельные $b$, но пересекающие $a$ в точках $^1/_4$ и $^3/_4$. Все эти оси 2 и $2_1$ расположены в плоскости $xy$, т. е. $c=0$. Еще одна группа осей симметрии распо-

ложена на высоте $c=1/2$ над плоскостью рисунка (на рис. 6.11 эти оси не изображены). Кроме того, как будет показано ниже, в число элементов симметрии данной пространственной группы входят центры симметрии и плоскости скользящего отражения.

Кратность системы общих эквивалентных позиций для пространственной группы $C2/m$ равна восьми. Вся система эквивалентных позиций генерируется из исходной позиции *1* путем про-

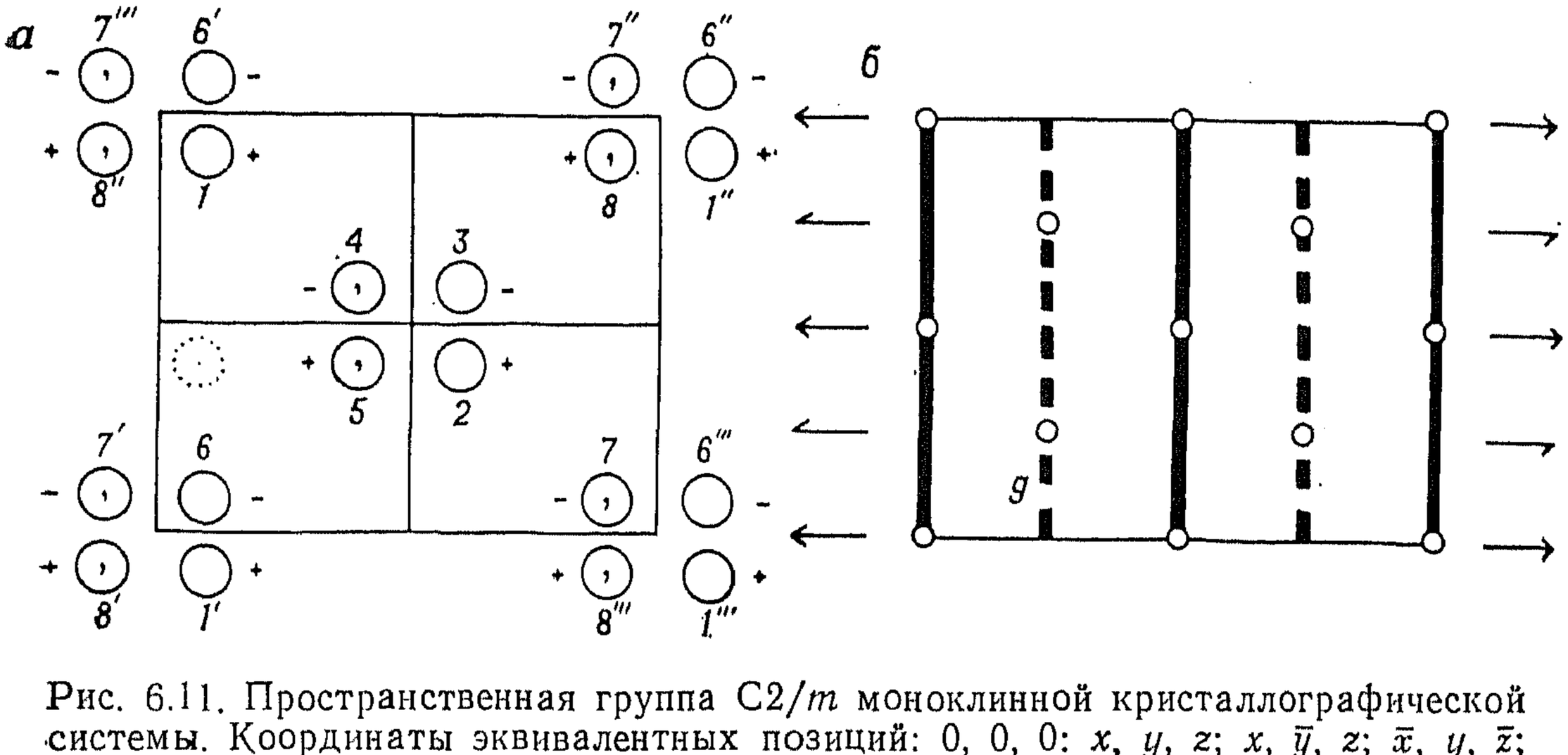



Рис. 6.11. Пространственная группа $C2/m$ моноклинной кристаллографической системы. Координаты эквивалентных позиций: 0, 0, 0: $x, y, z$; $x, \bar{y}, z$; $\bar{x}, y, \bar{z}$; $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$; $1/2, 1/2, 0$: $1/2+x, 1/2+y, z$; $1/2+x, 1/2-y, z$; $1/2-x, 1/2+y, \bar{z}$; $1/2-x, 1/2-y, \bar{z}$.

ведения различных симметрических операций (поворот вокруг оси второго порядка, отражение в плоскости симметрии) и использования особенностей центрировки элементарной ячейки. Так, условие центрировки ячейки позволяет получить позицию *2*, эквивалентную позиции *1*, путем трансляции на $1/2, 1/2, 0$. При повороте вокруг оси второго порядка, проходящей через начало координат, позиция *1* преобразуется в позицию *6′*. Аналогичным образом ось второго порядка, проходящая через точку $a=1/2$, $c=0$, связывает позиции *3* и *2*. В то же время позиция *3* возникает также как позиция, эквивалентная позиции *6′*, с учетом центрировки ячейки. При отражении в плоскости симметрии, проходящей через начало координат, позиция *1* преобразуется в *8″*, позиция *6′* — в *7‴*. Заметим, что и позиция *1*, и позиция *8″* лежат выше плоскости рисунка на одной высоте, а запятая внутри символа позиции *8″* означает, что она энантиомерна позиции *1*. Позиции *4* и *5* связаны с *3* и *2* плоскостью зеркального отражения, проходящей через точку с координатами $(0, 1/2, 0)$; позиции же *4* и *5* возникают как эквивалентные позиции точек *7‴* и *8″* при учете центрировки ячейки.

Приведем координаты всех восьми эквивалентных позиций (если в скобках указан номер позиции, то соответствующая точка находится внутри выбранной элементарной ячейки): $x$, $y$, $z$ (1); $x+{}^1/_2$, $y+{}^1/_2$, $z$ (2); ${}^1/_2-x$, ${}^1/_2+y$, $\bar{z}$; ${}^1/_2-x$, ${}^1/_2-y$, $\bar{z}$; ${}^1/_2+x$, ${}^1/_2-y$, $z$ (5); $\bar{x}$, $y$, $\bar{z}$; $\bar{x}$, $\bar{y}$, $\bar{z}$; $x$, $\bar{y}$, $z$ (8). Эту систему эквивалентных позиций можно разбить на две группы по четыре позиции, связанные друг с другом условием центрировки ячейки. Координаты позиций обеих групп указаны на рис. 6.11. В данной пространственной группе существуют также частные позиции, например если точка имеет координату $y=0$, то эта позиция будет иметь кратность, равную четырем (координаты эквивалентных точек: $x$, 0, $z$; $\bar{x}$, 0, $\bar{z}$; $x+{}^1/_2$, ${}^1/_2$, $z$; ${}^1/_2-x$, ${}^1/_2$, $\bar{z}$). Если две координаты позиции равны нулю ($x=y=0$), а координата $z={}^1/_2$, то возникает частная двукратная позиция (0, 0, ${}^1/_2$ и ${}^1/_2$, ${}^1/_2$, ${}^1/_2$).

Сочетание плоскости зеркального отражения, перпендикулярной оси второго порядка, и центрировки ячейки порождает несколько новых элементов симметрии. К ним относятся винтовые оси $2_1$, параллельные $b$, центры симметрии в плоскости скользящего отражения. Например, центр симметрии в начале координат связывает позиции *1* и *7‴*, *6′* и *8″*. Жирная штриховая линия на рис. 6.11, *б* обозначает плоскость скользящего отражения $g$. Соответствующей ей симметрической операцией является трансляция на расстояние $a/2$ и отражение в плоскости, перпендикулярной $b$. Проследим отражение со скольжением точки *1* в данной плоскости. При трансляции на $a/2$ позиция *1* преобразуется в позицию, обозначенную штриховой окружностью; при отражении в плоскости $g$, пересекающей ось $b$ в точке ${}^1/_4$, эта позиция преобразуется в позицию *5*. Повторение этой операции преобразует позицию *5* в позицию *1′*, которая эквивалентна исходной позиции *1*. Аналогично плоскость скользящего отражения, проходящая через точку с координатами (0, ${}^3/_4$, 0), связывает позиции *8*, *2* и *8‴*.

Наличие плоскостей скользящего отражения в кристалле можно иногда обнаружить по погасанию отдельных рефлексов на рентгенограмме. Так, при наличии плоскостей скользящего отражения, аналогичных плоскости $g$, условием существования рефлексов $h0l$ является $h=2n$ (т. е. наблюдаются отражения от плоскостей $h0l$, у которых $h$ — четное число). В пространственной группе $C2/m$ это условие вытекает из более общего условия систематического погасания рефлексов, связанного с центрировкой ячейки, поскольку в базоцентрированной решетке условием существования рефлексов $hkl$ является $h+k=2n$. Таким образом, в данном случае из рентгеновских данных невозможно однозначно сделать вывод о существовании плоскостей скользящего отражения.

### 6.2.4. *Ромбическая группа* $P222_1$

Эта пространственная группа ромбической кристаллографической системы характеризуется примитивной решеткой, наличием поворотных осей второго порядка, параллельных $x$ и $y$, и винтовой оси второго порядка, параллельной $z$. Особенность данной пространственной группы (рис. 6.12) заключается в том, что поворотная ось второго порядка, параллельная $y$, находится выше плоскости рисунка на $^1/_4$. Это затрудняет наглядное

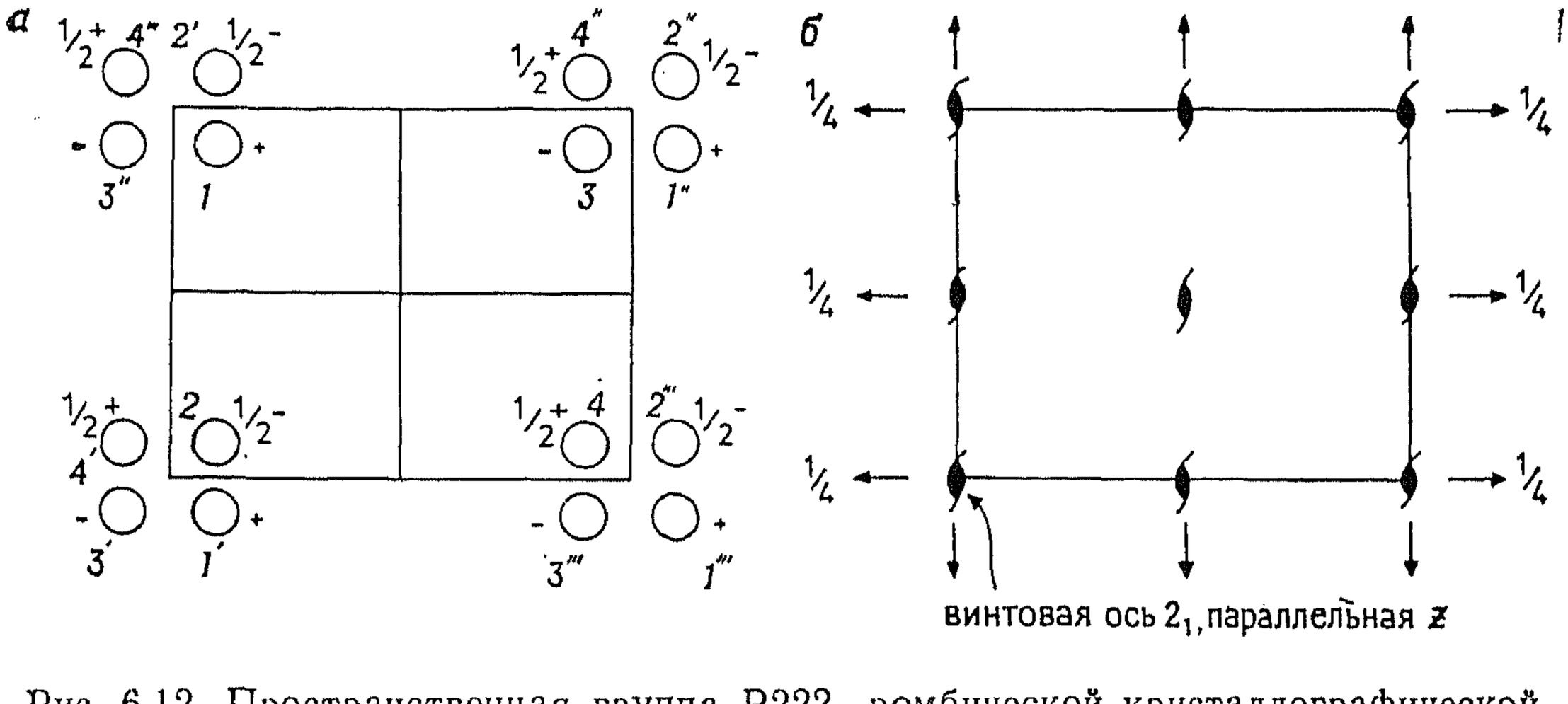



Рис. 6.12. Пространственная группа $P222_1$ ромбической кристаллографической системы. Координаты эквивалентных позиций: $x$, $y$, $z$; $x$, $\bar{y}$, $\bar{z}$; $\bar{x}$, $\bar{y}$, $^1/_2+z$; $\bar{x}$, $y$, $^1/_2-z$.

представление в сего семейства эквивалентных позиций. Рассмотрим прежде всего поворот вокруг оси, параллельной $y$ и проходящей через точку с координатами 0, 0, $^1/_4$). Координата $z$ исходной позиции *1* выражена небольшим положительным числом $+z$. Поворотная ось второго порядка находится на высоте $z=^1/_4$, поэтому позиция *1* находится *ниже* этой оси на расстоянии $^1/_4-z$. При повороте вокруг данной оси позиция *1* преобразуется в новую позицию *2′*, которая находится выше оси на расстоянии $^1/_4-z$ от нее. Таким образом, координата $z$ точки *2′* равна $^1/_4+(^1/_4-z)=^1/_2-z$. Рассмотрим теперь ось второго порядка, параллельную $x$ и проходящую через начало координат (т. е. $b=c=0$). При повороте вокруг этой оси позиция *1* преобразуется в *3″*, позиция *2′* — в *4‴*. Эти две симметрические операции (поворот вокруг осей, параллельных осям $y$ и $x$) порождают все семейство эквивалентных позиций для данной пространственной группы. Третья ось — винтовая ось $2_1$, параллельная $z$, — порождается двумя другими осями. Ось $2_1$ связывает, например, позиции *1* и *4‴*, т. е. позиция *1* преобразуется в *4‴* при трансляции на $c/2$ и последующем повороте на 180°

вокруг оси *c*. Аналогично связаны позиции *2′* и *3″*. На рис. 6.12 указаны координаты эквивалентных позиций. Единственным элементом симметрии, существование которого приводит к систематическому погасанию рефлексов на рентгенограммах, является винтовая ось $2_1$, параллельная *z*, т. е. из всех рефлексов с индексами $00l$ на рентгенограммах присутствуют только те, у которых $l=2n$. В пространственной группе $P222_1$ имеется несколько семейств частных двукратных позиций, например при $y=z=0$ (т. е. $x$, 0, 0; $\bar{x}$, 0, $^1/_2$).

### *6.2.5. Ромбическая группа F222*

Особенность данной пространственной группы состоит в том, что она характеризуется гранецентрированной решеткой. Как видно из рис. 6.13, это ведет к значительному увеличению числа элементов симметрии и эквивалентных позиций. Основными (порождающими) элементами симметрии являются три пересекающиеся оси второго порядка, параллельные *x*, *y* и *z* и прохо-

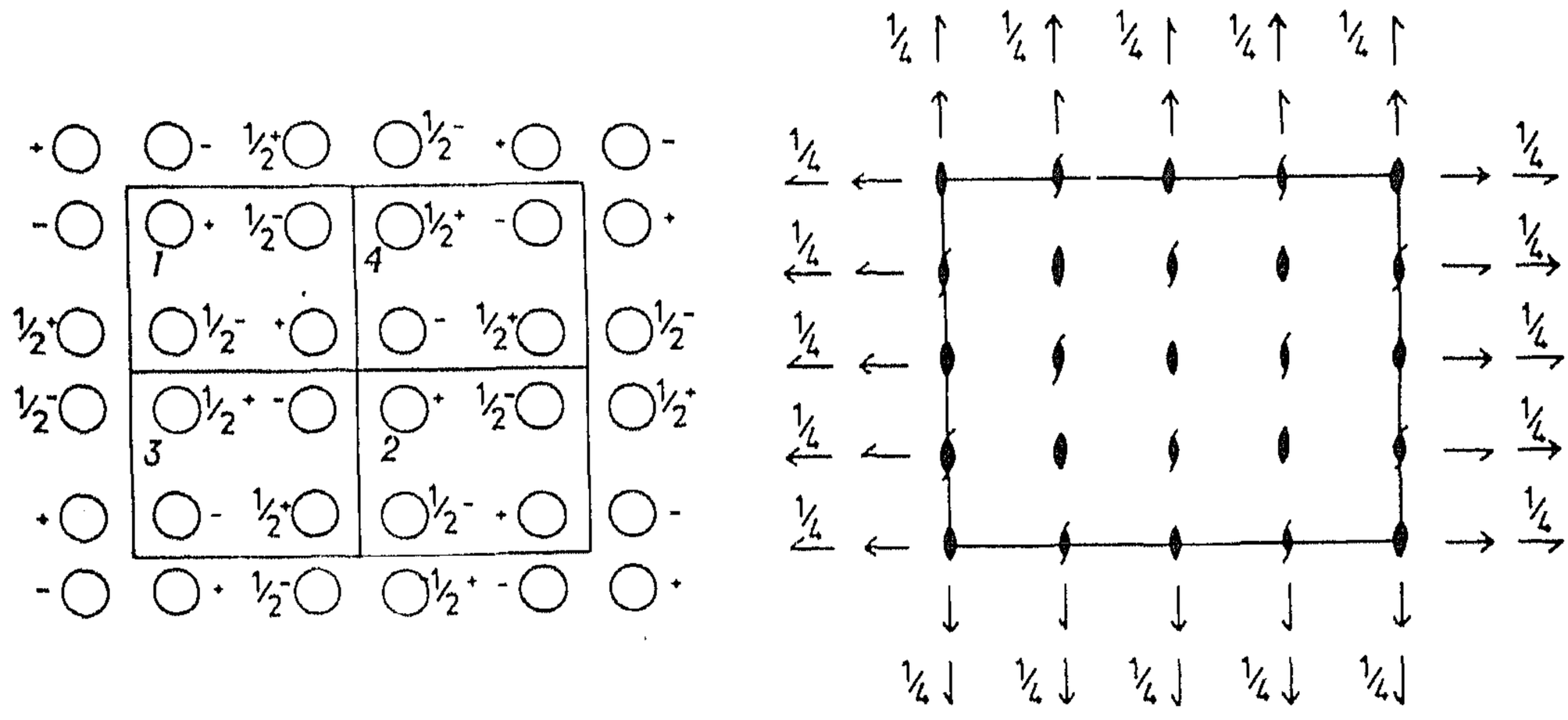



Рис. 6.13. Пространственная группа F222 ромбической кристаллографической системы. Координаты эквивалентных позиций: 0, 0, 0: $x$, $y$, $z$; $\bar{x}$, $\bar{y}$, $z$; $x$, $\bar{y}$, $\bar{z}$; $\bar{x}$, $y$, $\bar{z}$; 0, $^1/_2$, $^1/_2$: $x$, $y+^1/_2$, $z+^1/_2$; $\bar{x}$, $^1/_2-y$, $^1/_2+z$; $x$, $^1/_2-y$, $^1/_2-z$; $\bar{x}$, $^1/_2+y$, $^1/_2-z$; $^1/_2$, 0, $^1/_2$: $^1/_2+x$, $y$, $^1/_2+z$; $^1/_2-x$, $\bar{y}$, $^1/_2+z$; $^1/_2+x$, $\bar{y}$, $^1/_2-z$; $^1/_2-x$, $y$, $^1/_2-z$; $^1/_2$, $^1/_2$, 0: $^1/_2+x$, $^1/_2+y$, $z$; $^1/_2-x$, $^1/_2-y$, $z$; $^1/_2+x$, $^1/_2-y$, $\bar{z}$; $^1/_2-x$, $^1/_2+y$, $\bar{z}$.

дящие через начало координат. Другие оси второго порядка порождаются этими элементами. Среди них можно упомянуть в качестве примера ось, параллельную *b* и пересекающую элементарную ячейку в точке с координатами $^1/_4$, 0, $^1/_4$, или ось, параллельную *c* и пересекающую элементарную ячейку в точке с координатами $^1/_4$, $^1/_4$, 0. Кроме поворотных осей возникает много винтовых осей $2_1$, например ось, параллельная *c* при $a=0$ и $b=^1/_4$, или другая ось, параллельная *a* при $b=^1/_4$ и $c=0$.

Кратность общей системы эквивалентных позиций в пространственной группе F222 равна 16. В соответствии с условием центрировки эти позиции можно разбить на четыре группы: (0, 0, 0); ($^1/_2$, $^1/_2$, 0); ($^1/_2$, 0, $^1/_2$) и (0, $^1/_2$, $^1/_2$). Так, позиция *1* (*x*, *y*, *z*) связана с позициями *2*, *3* и *4* ($x+^1/_2$, $y+^1/_2$, *z*; $x+^1/_2$, *y*, $z+^1/_2$ и *x*, $y+^1/_2$, $z+^1/_2$) условием центрировки. Совсем несложно преобразовать позиции *1*—*4* в другие эквивалентные позиции, проводя соответствующие симметрические операции. На рис. 6.13 указаны координаты эквивалентных позиций.

### *6.2.6. Тетрагональная группа $I4_1$*

Основной осью симметрии данной пространственной группы (рис. 6.14) является винтовая ось $4_1$, параллельная *z*. Существуют четыре такие оси, которые пересекают элементарную ячейку в точках $x=^1/_4$, $y=^1/_4$; $x=^3/_4$, $y=^1/_4$; $x=^1/_4$, $y=^3/_4$ и

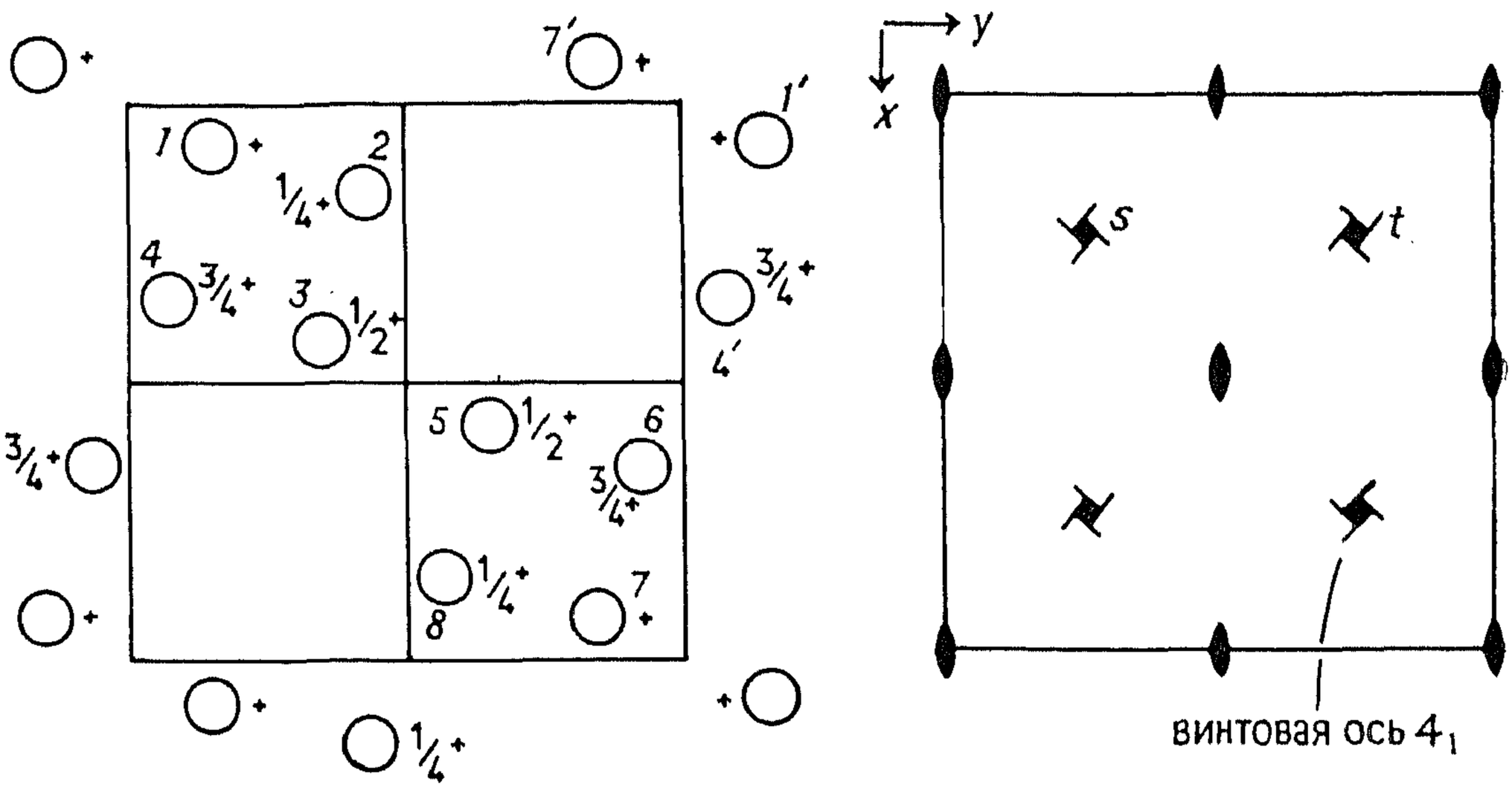



Рис. 6.14. Пространственная группа $I4_1$ тетрагональной кристаллографической системы. Координаты эквивалентных позиций: 0, 0, 0: *x*, *y*, *z*; $\bar{x}$, $\bar{y}$, *z*; $\bar{y}$, $^1/_2+x$, $^1/_4+z$; *y*, $^1/_2-x$, $^1/_4+z$; $^1/_2$, $^1/_2$, $^1/_2$: $x+^1/_2$, $y+^1/_2$, $z+^1/_2$; $^1/_2-x$, $^1/_2-y$, $^1/_2+z$; $^1/_2-y$, *x*, $^3/_4+z$; $^1/_2+y$, $\bar{x}$, $^3/_4+z$.

$x=^3/_4$, $y=^3/_4$. Операция винтового поворота вокруг оси $4_1$ представляет собой поворот на 90° вокруг этой оси и сдвиг вдоль оси поворота на $^1/_4$ трансляции по данному направлению. Позиции *1*—*4* связаны между собой винтовой осью $4_1$, обозначенной на рис. 6.14 символом *s*. Можно заметить, что эти позиции расположены по спирали вокруг оси *s*. Для обозначения винтовых осей $4_1$ использованы два разных символа — *s* и *t*, которые указывают на то, что поворот вокруг этих осей идет в разных направлениях. Символом *s* обозначена ось, вращающая по часо-

вой стрелке, а символом $t$ — ось, вращающая против часовой стрелки (т. е. последовательность позиций по высоте следующая: *7′, 2, 5, 4′*).

Позиции *1—4* и *5—8* связаны между собой, поскольку ячейка является объемноцентрированной. Кратность эквивалентных позиций равна восьми. Координаты эквивалентных позиций указаны на рис. 6.14. Основные элементы симметрии порождают оси второго порядка, параллельные оси $z$. При составлении правил систематического погасания рефлексов на рентгенограммах структур данной пространственной группы необходимо учитывать два обстоятельства. Во-первых, для объемноцентрированной решетки разрешенными являются такие рефлексы $hkl$, у которых $h+k+l=2n$. Во-вторых, при наличии винтовой оси $4_1$ из всех рефлексов $00l$ наблюдаются лишь те, у которых $l=4n$.

## 6.3. Пространственные группы и кристаллические структуры

Дальнейшее обсуждение имеет целью показать, как на основании известной пространственной группы и координат атомов построить модель кристаллической структуры (или изобразить ее графически с помощью рисунка). В качестве примера более или менее подробно рассмотрим две кристаллические структуры. Позже (гл. 7) дан более систематический кристаллохимический обзор структур.

### *6.3.1. Структура перовскита $SrTiO_3$*

Вот основные сведения, которые необходимо знать для построения модели кристаллической структуры перовскита:

*Элементарная ячейка:* кубическая, $a=3{,}905$ Å
*Пространственная группа:* $Pm3m$ (№ 221 в «Интернациональных таблицах», т. 1)
*Координаты атомов:* Ti 0, 0, 0; (позиция *1 (a)*)
Sr $^1/_2$, $^1/_2$, $^1/_2$ (позиция *1(b)*)
O 0, 0, $^1/_2$ (позиция *(3d)*)

Структура перовскита относительно проста, несмотря на то что она принадлежит к весьма сложной пространственной группе $Pm3m$. Дело в том, что все ионы в структуре перовскита занимают частные позиции. Кратность общей системы эквивалентных позиций для пространственной группы $Pm3m$ равна сорока восьми. Однако ионы расположены на закрытых элементах симметрии, и, следовательно, кратность частных позиций понижена. Ионы титана занимают частную однократную позицию в начале координат элементарной ячейки, символ *1(a)* указывает на то, что кратность позиции равна единице, а буква $a$ указывает на тип частной позиции, согласно классифика-

ции Викоффа. Ион стронция также занимает частную однократную позицию $1(b)$ в центре элементарной ячейки. Ион кислорода занимает частную трехкратную позицию $3(d)$. Координаты

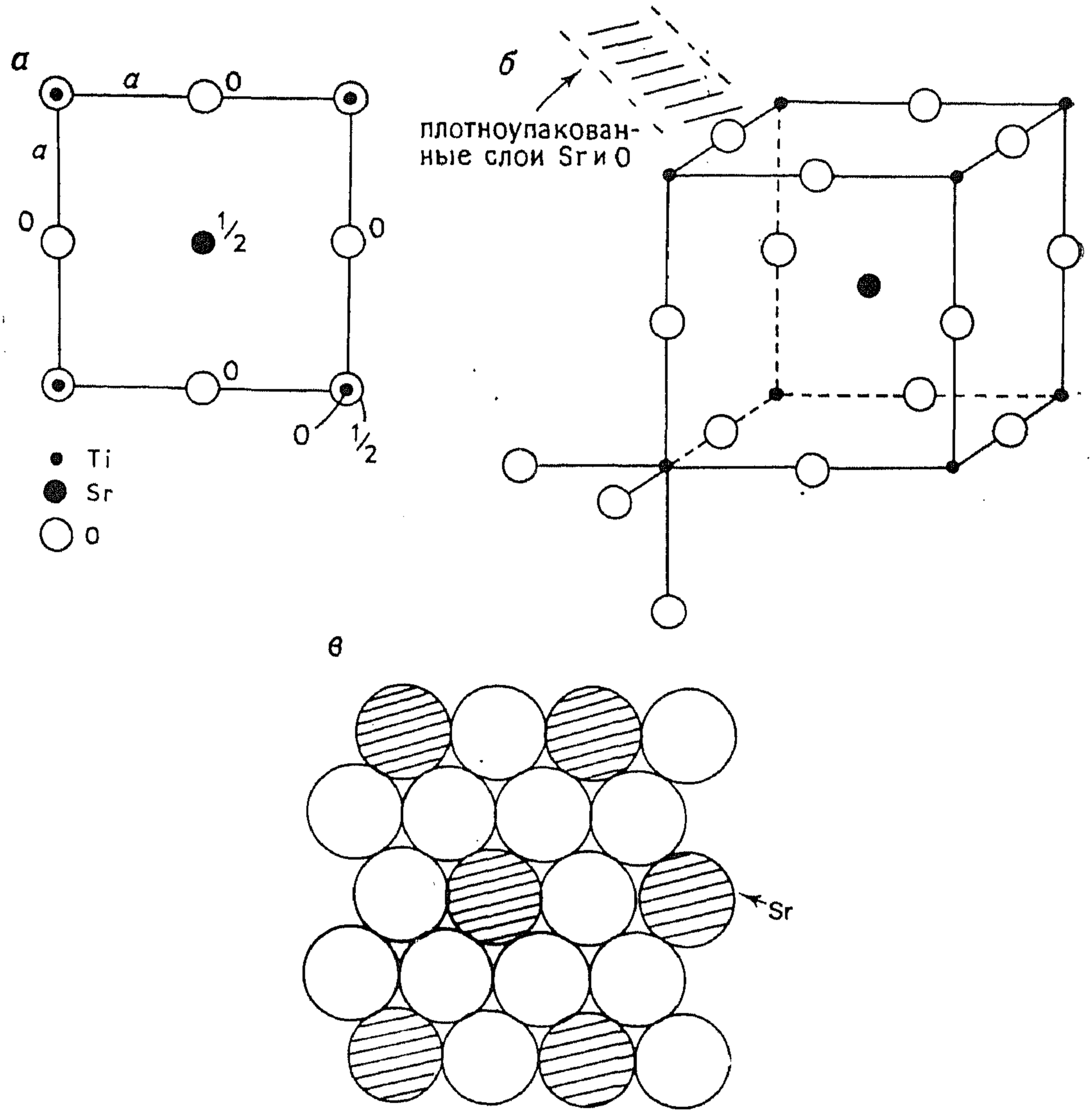



Рис. 6.15. Структура перовскита $SrTiO_3$.

одной из этих позиций: 0, 0, $^1/_2$. Таким образом, недостающей информацией являются лишь сведения о координатах остальных ионов кислорода. Эти сведения можно получить из «Интернациональных таблиц», так как известна пространственная группа, к которой относится структура перовскита. Итак, координаты двух других кислородных ионов: 0, $^1/_2$, 0 и $^1/_2$, 0, 0.

Имея всю эту информацию, прежде всего можно построить проекцию кубической элементарной ячейки (рис. 6.15, *а*), обозначив на ней координаты ионов. Затем можно дать объемное изображение ячейки на плоскости (рис. 6.15, *б*), которое позволит более ясно показать расположение ионов. Кроме того, изо-

бражение, аналогичное рис. 6.15, *б*, дает возможность определить координационное окружение каждого иона и весьма просто рассчитать межатомные расстояния. Например, из рис. 6.15, *б* видно, что ион титана в вершине кубической ячейки находится в октаэдрическом окружении ионов кислорода. Длина связи Ti—O равна $a/2=1{,}953$ Å. Ион стронция занимает позицию в центре куба. Он равноудален от двенадцати ионов кислорода, которые расположены в центрах ребер элементарной ячейки. Расстояние между ионами кислорода и стронция равно половине диагонали любой грани, т. е. $a\sqrt{2}=2{,}76$ Å (из планиметрии известно, что длина диагонали грани куба равна $\sqrt{a^2+a^2}$).

В ближайшем окружении иона кислорода находятся два иона титана (расстояние Ti—O 1,953 Å) и четыре иона стронция (расстояние Sr—O 2,76 Å). Заметим, что все четыре иона стронция расположены в одной плоскости с кислородом. На таком же расстоянии (2,76 Å) от данного иона кислорода находятся и восемь других кислородных ионов. Поэтому вопрос о координационном числе (КЧ) иона кислорода достаточно спорный. Можно принять, что КЧ 2 (линейная координация), 6 (сильно искаженный октаэдр с двумя короткими и четырьмя длинными связями) или 14 (шесть ионов металлов и восемь ионов кислорода). Дать какие-нибудь однозначные рекомендации трудно.

Рассмотрев элементарную ячейку $SrTiO_3$, установив в ней координаты всех ионов, координационные числа, длины химических связей, постараемся выйти за рамки одной элементарной ячейки. Сразу возникает несколько вопросов. Во-первых, существует ли плотнейшая упаковка кислородных ионов? Факт существования или отсутствия плотнейшей упаковки можно использовать для классификации различных кристаллических структур (гл. 7). Во-вторых, можно ли рассматривать структуру как некий трехмерный каркас, в пустотах которого находятся ионы, не участвующие в его образовании? Для многих силикатов предполагается именно такой характер кристаллической структуры. В-третьих, можно ли выделить в структуре более мелкие группировки атомов? Ортосиликаты, например, состоят из отдельных тетраэдров $SiO_4^{4-}$. Попытаемся дать ответы на эти вопросы.

В структуре перовскита ионы кислорода не создают плотнейшей упаковки. Однако совместно с ионами стронция они образуют плотнейшую кубическую упаковку, слои которой параллельны плоскостям (111) (рис. 6.15, *б* и *в*). Чтобы убедиться в этом, сравним структуру перовскита со структурой NaCl (рис. 5.9). В последней ионы $Cl^-$ расположены в центрах ребер и центрах элементарных ячеек. Они образуют плотнейшую куби-

ческую упаковку. В структуре перовскита в центрах ребер находятся ионы $O^{2-}$, а в центрах элементарных ячеек — ионы $Sr^{2+}$. Структура смешанных плотноупакованных слоев ионов стронция и кислорода в перовските такова, что ионы $Sr^{2+}$, составляющие четверть всех ионов слоя, строго упорядочены в нем (рис. 6.15, *в*).

Известно, что катионы больших размеров, например катионы $Sr^{2+}$ ($r=1{,}13$ Å), играют совершенно разную роль в различных кристаллических структурах. Так, в структуре перовскита ионы $Sr^{2+}$ окружены двенадцатью ближайшими кислородными ионами, а в структуре SrO (структура типа NaCl) ионы $Sr^{2+}$ имеют октаэдрическое окружение в плотнейшей кубической упаковке ионов кислорода.

Определенная аналогия между структурой перовскита и структурой NaCl состоит и в том, что ионы $Ti^{4+}$ и $Na^{+}$ расположены в них в октаэдрических позициях. Однако в то время как в структуре NaCl все октаэдрические позиции (в вершинах и центрах граней) заняты, в структуре перовскита занята лишь четверть таких позиций (в вершинах ячейки).

Перовскитовую структуру можно рассматривать также как трехмерную каркасную структуру, построенную из сочлененных вершинами октаэдров $TiO_6$. Ионы $Sr^{2+}$ расположены в пустотах этого каркаса, координируя вокруг себя 12 ионов кислорода. На рис. 6.15, *б* показана октаэдрическая координация иона титана. Каждый ион кислорода в данном октаэдре принадлежит одновременно и соседнему октаэдру. Таким образом, группировки Ti—O—Ti имеют линейную структуру. Октаэдры сочленяются между собой вершинами, образуя слои (см. приложение, разд. 2, рис. А2.4, *в*). Соседний слой сочленяется также вершинами октаэдров. Из таких сочлененных слоев возникает трехмерный каркас.

Более подробное обсуждение кристаллических структур, в том числе вопросов возникновения плотнейшей упаковки и сочленения координационных полиэдров, проведено в гл. 7. Что касается применения соединений со структурой перовскита в качестве сегнетоэлектриков и диэлектриков, то соответствующий материал изложен в гл. 15.

### *6.3.2. Структура рутила $TiO_2$*

Для построения модели структуры рутила требуется следующая информация:

*Элементарная ячейка:* тетрагональная, $a=4{,}594$ Å, $c=2{,}958$ Å

*Пространственная группа:* $P4_2/mnm$ (№ 136)

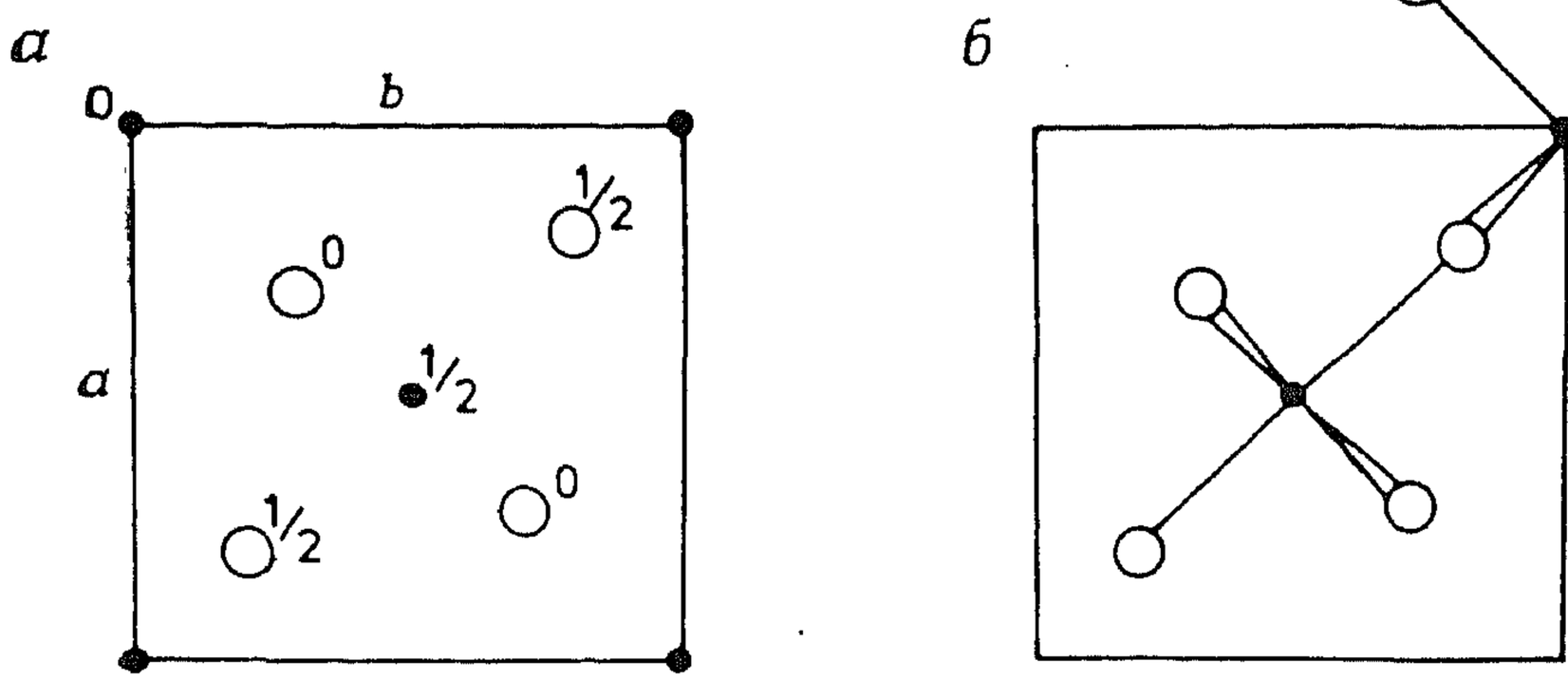
*Координаты атомов:* Ti 0, 0, 0; $^1/_2$, $^1/_2$, $^1/_2$ (позиция *2(a)*)

O $x$, $x$, 0; $\overline{x}$, $\overline{x}$, 0; $^1/_2+x$, $^1/_2-x$, $^1/_2$; $^1/_2-x$, $^1/_2+x$, $^1/_2$ (позиция 4 (*f*)).

Как в структуре перовскита, в структуре рутила все атомы занимают частные позиции. Общие позиции (а их кратность равна 16) остаются незанятыми. Атомы титана расположены в вершинах и в центре элементарной ячейки. Координаты позиций кислородных атомов зависят от некоторого переменного параметра $x$, который можно определить экспериментально. В результате исследования и уточнения кристаллической структуры рутила удалось установить, что в $TiO_2$ $x=0{,}30$. Проекция элементарной ячейки рутила на плоскость $xy$ приведена на рис. 6.16, *а*.

Далее определим координационное окружение отдельных атомов. Атом титана, расположенный в центре элементарной ячейки ($^1/_2$, $^1/_2$, $^1/_2$), находится в октаэдрическом окружении шести кислородных атомов. Четыре из них — два в плоскости рисунка ($z=0$), два других прямо над ними ($z=1$) — находятся в одной плоскости с атомом титана. Два оставшихся атома кислорода ($z=^1/_2$) лежат на одной прямой с атомом титана, перпендикулярной этой плоскости. Атомы титана в вершинах ячейки также имеют октаэдрическое окружение кислородных атомов, однако ориентация таких октаэдров в пространстве иная (рис. 6.16, *б*). Атомы кислорода находятся в центрах треугольников, образуемых атомами титана. Так, ближайшие соседи атома кислорода, занимающего позицию 0 на рис. 16.6, *а*, — это атомы титана, расположенные в вершине и центре данной элементарной ячейки, а также в центре ячейки, находящейся под данной ячейкой.

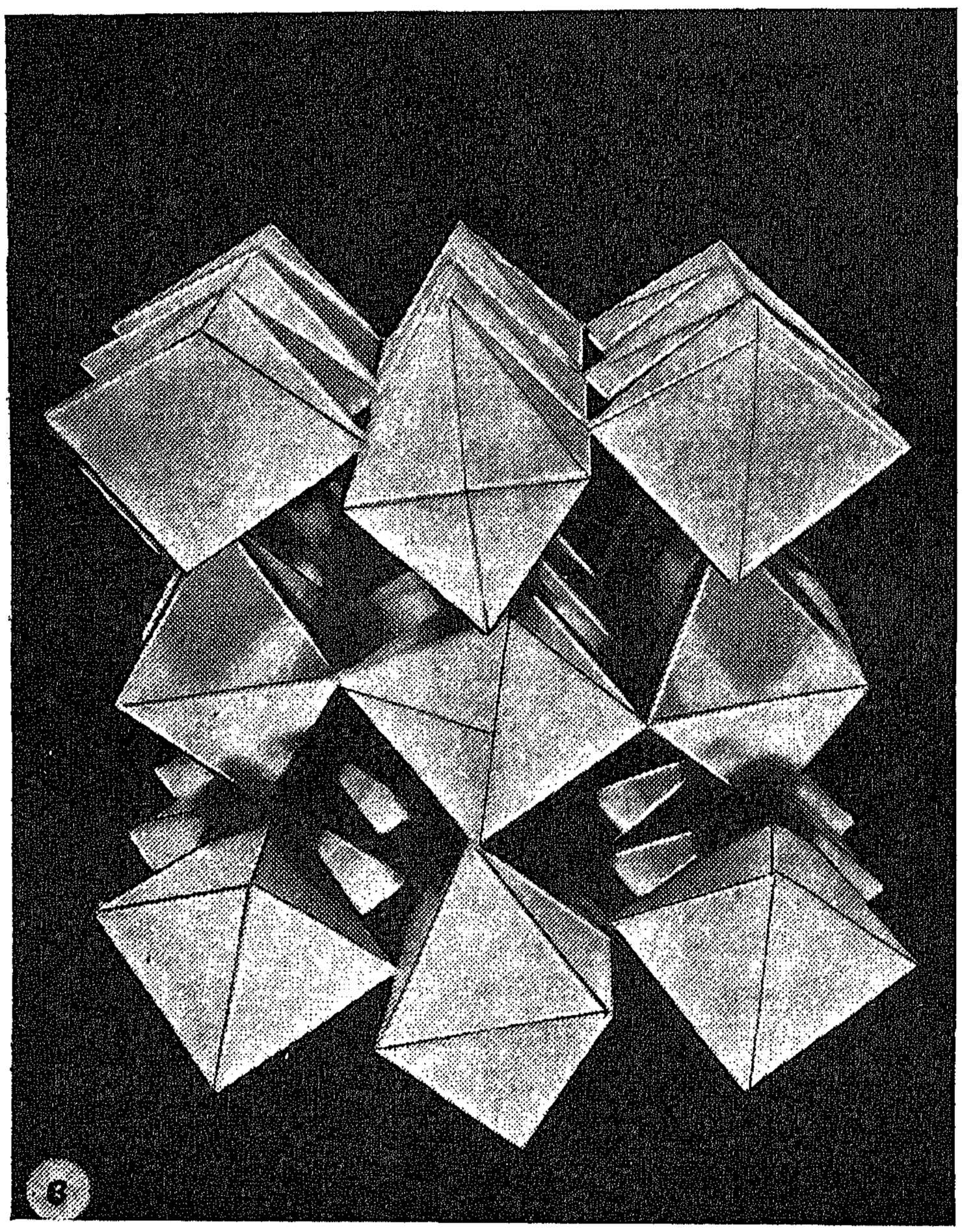
Итак, атомы кислорода занимают позицию в вершинах октаэдров $TiO_6$. Это означает, что каждый такой кислородный атом принадлежит одновременно трем октаэдрам. Все октаэдры сочленены друг с другом вершинами и ребрами таким образом, что возникает трехмерная каркасная структура. Рассмотрим октаэдр $TiO_6$ в центре ячейки (рис. 6.16, *б*); октаэдры, ориентированные в том же направлении, расположены и в верхней, и в нижней ячейках. Следовательно, октаэдры в соседних ячейках имеют общие ребра. Они образуют бесконечную цепочку, параллельную $c$ (см. приложение, разд. 2, рис. А2.4, *а*). Например, атомы титана с $z=+^1/_2$ и $z=-^1/_2$ в соседних ячейках находятся в центрах октаэдров, сочлененных ребром, которое образовано двумя атомами кислорода с $z=0$. Аналогичные цепочки образуются из октаэдров, внутри которых расположены атомы титана, находящиеся в вершинах элементарных ячеек. Оба типа цепочек, отличающиеся ориентацией в пространстве (октаэдры в одной из цепочек повернуты на 90° вокруг оси $c$ относительно октаэдров в другой цепочке) и сдвинутые друг относительно друга на $c/2$, сочленены между собой вершинами и образуют трехмерную каркасную структуру (рис. 6.16, *в*).




Координаты атомов:

● Ti 0,0,0; 0,5,0,5,0,5

○ O 0,3,0,3,0; 0,7,0,7,0; 0,8,0,2,0,5; 0,2,0,8,0,5



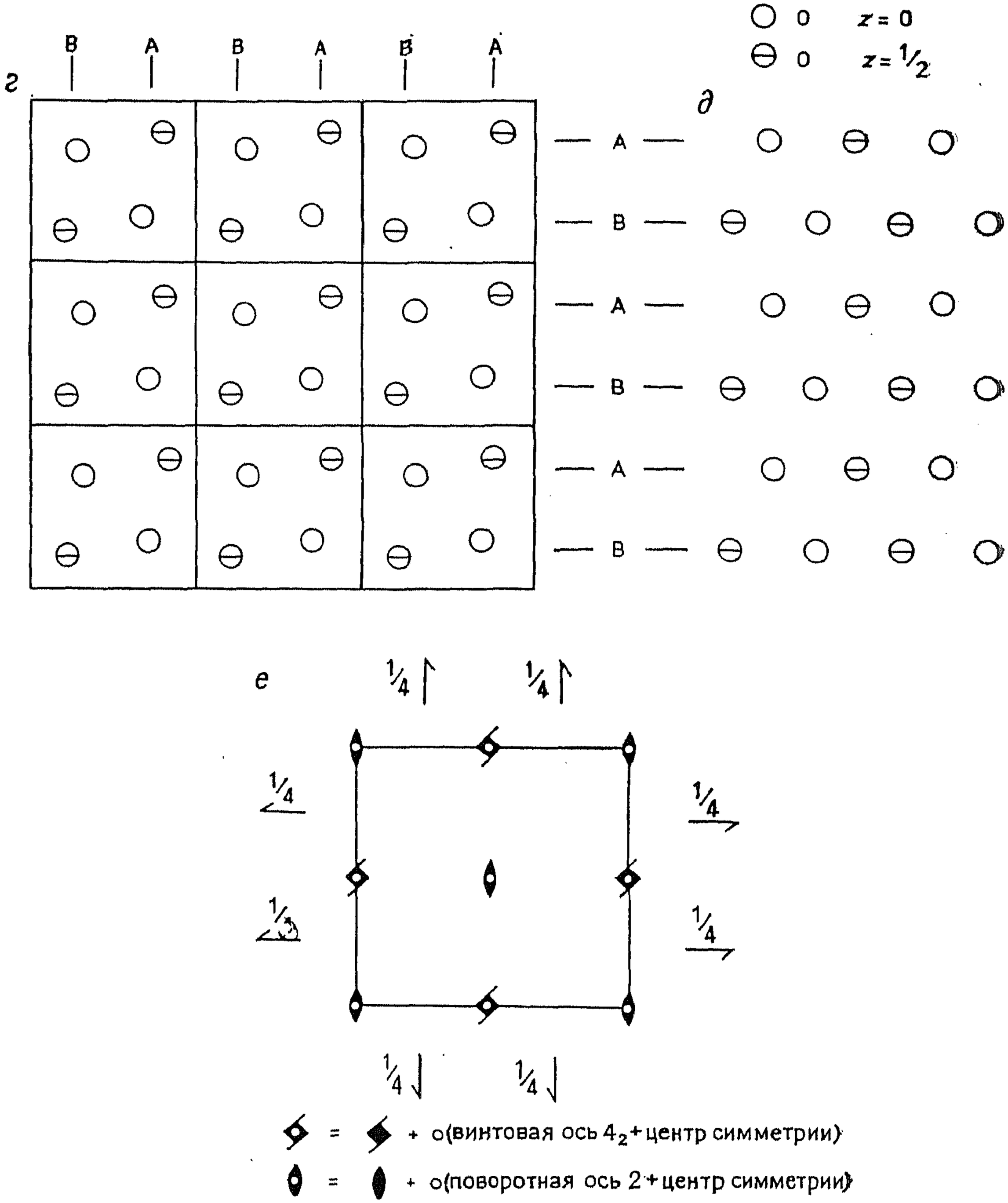



Рис. 6.16. Структура рутила $TiO_2$.

Структуру рутила часто описывают так же, как искаженную гексагональную плотнейшую упаковку кислородных атомов, половину октаэдрических позиций в которой занимают атомы титана. На рис. 6.16, *г* изображен блок из девяти (3·3) элементарных ячеек, в котором обозначены только позиции кислородных атомов. Волнистые плотноупакованные слои атомов кислорода распространяются как горизонтально, так и вертикально. На рис. 6.16, *д* показан вариант неискаженной гексагональной плотнейшей упаковки. Здесь слои кислородных атомов ориентированы лишь в одном направлении (горизонтально).

Совсем недавно был предложен иной способ описания плотнейшей упаковки в $TiO_2$. Считают, что расположение кислородных атомов в рутиле очень напоминает слегка искаженный новый тип упаковки, так называемую *примитивную тетрагональную упаковку* (ПТУ). ПТУ характеризуется наличием осей симметрии четвертого порядка и сферической координацией (КЧ 11). Этот тип упаковки отличается от других распространенных типов упаковки — гексагональной и кубической плотнейших упаковок (КЧ 12), а также от объемноцентрированной тетрагональной упаковки (КЧ 10). Некоторые детали ПТУ приведены в гл. 7.

Длины связей в $TiO_2$ можно рассчитать двумя способами: графически (если изображение, например рис. 6.16,*а*, выполнено с соблюдением масштаба на миллиметровой бумаге) или используя законы геометрии. Например, длина связи Ti—O равна расстоянию между соответствующими атомами с координатами Ti ($^1/_2$, $^1/_2$, $^1/_2$) и O (0,3, 0,3, 0). Координаты $x$ и $y$ этих атомов отличаются на величину $(^1/_2 - 0{,}3)a = 0{,}92$ Å. По теореме Пифагора расстояние между атомами Ti и O в проекции элементарной ячейки на плоскость $xy$ (рис. 6.16,*а*) равно $\sqrt{0{,}92^2 + 0{,}92^2}$. Однако координаты $z$ этих атомов также различны. Разность составляет $(^1/_2 - 0)c = 1{,}48$ Å. Таким образом, длина связи Ti—O равна $\sqrt{0{,}92^2 + 0{,}92^2 + 1{,}48^2} = 1{,}97$ Å. Рассчитать расстояние между атомами Ti и O, находящимися на одной высоте (т. е. между атомами с координатами Ti ($^1/_2$, $^1/_2$, $^1/_2$) и O (0,8, 0,2, 0,5)), проще. Оно равно $\sqrt{2(0{,}3 \cdot 4{,}594)^2} = 1{,}95$ Å.

На рис. 6.16, *е* изображены некоторые элементы симметрии пространственной группы $P4_2/mnm$. Часть из них легко обнаружить уже на рис. 6.16, *а*. Так, оси $4_2$ находятся в середине ребер элементарной ячейки, причем ни один из атомов не размещен на этих осях. Атомы кислорода расположены по спирали вокруг осей $4_2$ таким образом, что трансляция на $c/2$ и поворот на 90° вокруг этих осей преобразуют позицию одного кислородного атома в позицию другого атома кислорода. Кроме того, в число элементов симметрии данной пространственной группы входят центры симметрии, расположенные, например, в вершинах элементарной ячейки, оси 2 и $2_1$ (на рис. 6.16, *а* не изображены), плоскости зеркального отражения и плоскости скользящего отражения.

## Упражнения

6.1. Какие точечные группы возникнут при добавлении центра симметрии к элементам симметрии следующих точечных групп: а) 1; б) 2; в) 3; г) $\bar{4}$; д) 4; е) 222; ж) *mm*2; з) 4*mm*; и) 6; к) $\bar{6}$; л) 6*m*2?

6.2. Какие точечные группы возникнут при сочетании двух плоскостей зеркального отражения, расположенных друг относительно друга под углом: а) 90°; б) 60°; в) 45°; г) 30°?

6.3. Какие точечные группы возникнут при сочетании двух пересекающихся осей второго порядка, если угол между ними составляет: а) 90°; б) 60°; в) 45°; г) 30°?

6.4. Координаты атома в ромбической элементарной ячейке (0,1, 0,15, 0,2). Напишите координаты второго атома в той же ячейке, связанного с данным: а) центром симметрии в начале координат; б) осью 2, параллельной $z$ и проходящей через начало координат; в) осью $2_1$, параллельной $z$ и проходящей через начало координат. Напишите также координаты второго атома в случае, если ячейка а) объемноцентрированная; б) гранецентрированная.

6.5. $Li_2PdO_2$ имеет ромбическую элементарную ячейку ($a$=3,74 Å, $b$=2,98 Å, $c$=9,35 Å), $z$=2, пространственная группа I*mmm*. Координаты атомов: Pd 000 (позиция 2(a)), Li 00$z$: $z$=0,265 (позиции 4(*i*)), O $0\,^1/_2 z$: $z$=0,143 (позиции 4(j)). Нарисуйте проекцию элементарной ячейки, определите координационные числа атомов и длины химических связей, опишите кристаллическую структуру этого вещества [J. Solid State. Chem., **6**, 329, 1973].

6.6. Выполните задание 6.5 для следующих кристаллических структур: а) ильменита (см. табл. 16.8); б) граната (см. табл. 16.7); в) шпинели (см. табл. 16.5).

*Литература*

1. *Bloss F. D.*, Crystallography and Crystal Chemistry, Holt Rinehart, Winston, 1971.
2. *Dent Glasser S. L.*, Crystallography and Its Applications, Van Nostrand, Reinhold, 1977.
3. *Henry N. F. M., Lonsdale K.* (eds.), International Tables for X-ray Crystallography, Kynoch Press, Vol. 1, 1952.
4. *Ladd M C. F., Palmer R. A.*, Structure Determination by X-ray Crystallography, Plenum Press, 1978.
5. *Megaw H. D.*, Crystal Structures, A Working Approach, Saunders, 1973.
6. *West A. R., Bruce P. G.*, Tetragonal Packed Crystal Structures, Acta Cryst., **B**38, 1891 (1982).
7. *Wyckoff R. W. G.*, Crystal Structures, Wiley, Vol. 1—6, 1971.

*Дополнительная литература. Белов Н. В.* Структурная кристаллография. — М.: Изд-во АН СССР, 1951; *Бокий Г. Б.* Кристаллохимия. — М.: Наука, 1971; *Бокий Г. Б., Порай-Кошиц М. А.* Рентгеноструктурный анализ. — М.: Изд-во МГУ, 1964; *Зоркий П. М., Афонина Н. Н.* Симметрия молекул и кристаллов. — М.: Изд-во МГУ, 1979; *Шаскольская М. П.* Кристаллография. — М.: Высшая школа, 1976.

# Глава 7

# ОПИСАТЕЛЬНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ

В кристаллохимии, как и в кристаллографии, исследуется структура кристаллов. Однако если кристаллографы сосредотачивают свои усилия на развитии и использовании экспериментальных методов исследования кристаллической структуры, то интересы кристаллохимиков затрагивают следующие вопросы: 1) описание и классификация кристаллических структур; 2) изучение факторов, ответственных за образование при данном химическом составе того или иного структурного типа, и обратных связей между ними, т. е. факторов, определяющих возможные изменения состава для данного структурного типа; 3) исследование условий, в которых реализуется структура того или иного типа; 4) выявление взаимосвязи структуры кристаллов с их физическими и химическими свойствами. Именно этим вопросам и посвящена данная и следующие главы. Автор не стремится дать всестороннее обсуждение множества кристаллических структур в связи с ограниченностью объема книги и наличием прекрасных обзоров (см., например, работы [12, 15], а также журнал «Structure Reports»). Вместе с тем далее достаточно детально рассмотрены наиболее важные структурные типы, а также различные способы описания и классификации той или иной конкретной структуры.

Факторы, определяющие кристаллическую структуру соединений, обсуждаются в гл. 8.

## 7.1. Описание кристаллических структур

Структуру кристаллов можно описать несколькими способами. Наиболее традиционный путь, дающий информацию о структуре, опирается на понятие элементарной ячейки (разд. 5.3.1). При таком подходе структура определяется типом и размерами элементарной ячейки, а также расположением атомов внутри ее. Однако иногда информации о элементарной ячейке

и координатах атомов бывает недостаточно для ясного представления всех особенностей пространственной структуры вещества. В таких случаях выделяют бóльшую по объему область кристалла, например включают в рассмотрение несколько элементарных ячеек; при этом анализируют расположение атомов друг относительно друга, их координационные числа, межатомные расстояния, типы связи и т. д. Такой, более общий подход позволяет представить структуру в ином ракурсе, а также дает возможность сравнить разные структурные типы и выявить их отличия.

К числу наиболее плодотворных структурных подходов относятся описания строения вещества в приближении *плотнейших упаковок* и в приближении *пространственных полиэдров*. Каждый из этих двух способов имеет свои преимущества и ограничения, и ни один не может быть применен ко всем структурам без исключения. Однако с помощью этих подходов можно достичь более глубокого понимания кристаллохимии тех или иных объектов, чем из рассмотрения лишь одних элементарных ячеек.

### *7.1.1. Структуры с кубической и гексагональной плотнейшими упаковками (КПУ и ГПУ)*

Структуры многих металлических, ионных, ковалентных и молекулярных кристаллов могут быть описаны, исходя из представлений о плотнейшей упаковке, т. е. такого расположения

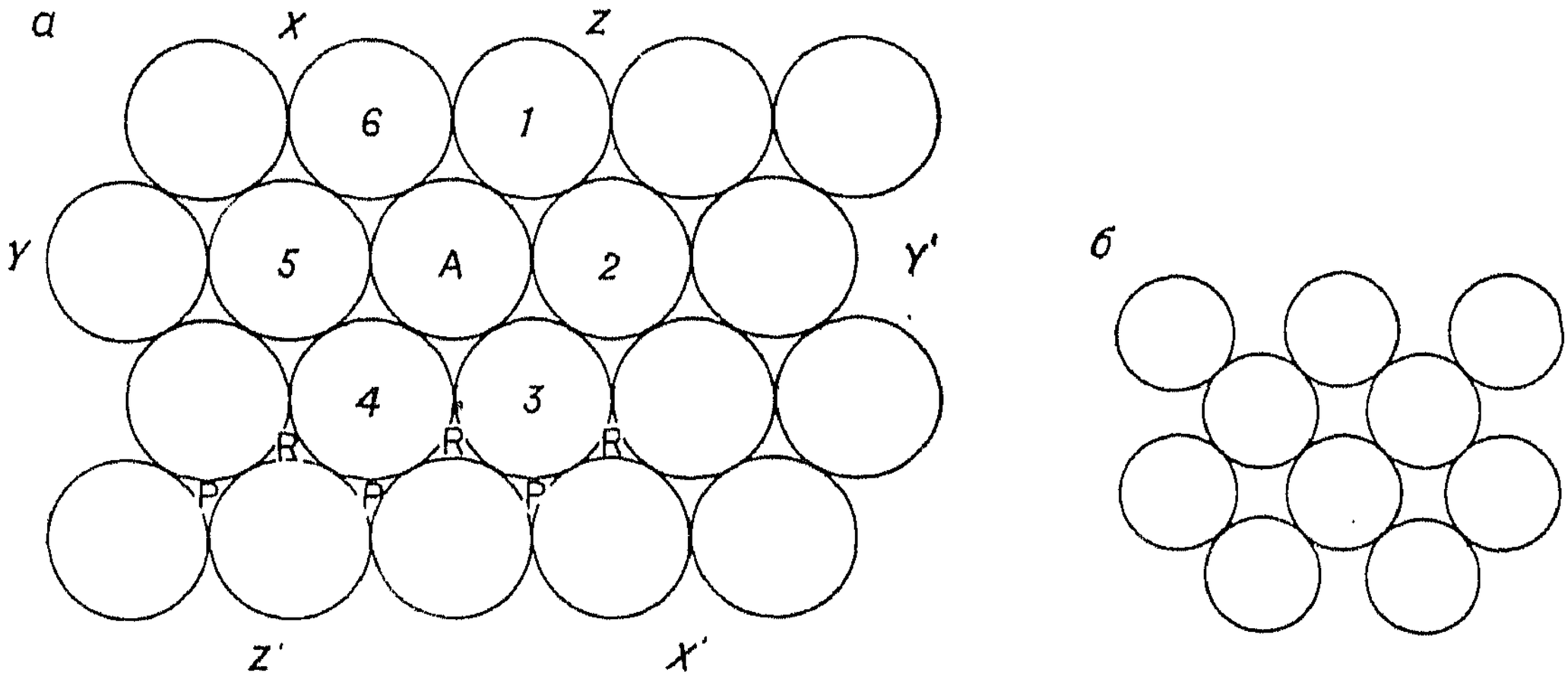



Рис. 7.1. Плотноупакованный слой шаров одинакового размера (*а*) и неплотная упаковка шаров (*б*).

частиц вещества, при котором достигается максимальная плотность (хотя для того, чтобы убедиться в последнем при рассмотрении ионных структур, иногда требуется некоторый навык). Принцип плотной упаковки можно усвоить, рассматривая наиболее эффективный способ пространственной упаковки

шаров одинакового диаметра. Плотная упаковка шаров одинакового размера в двух измерениях показана на рис. 7.1, *а*: каждый шар, например А, касается шести других окружающих его шаров. Путем регулярного повторения этого мотива образуются бесконечные *плотноупакованные слои.* При плоском размещении шаров одинакового размера один шар может касаться самое большее шести других, т. е. максимальное координационное число равно 6. Возможны, конечно, и меньшие значения

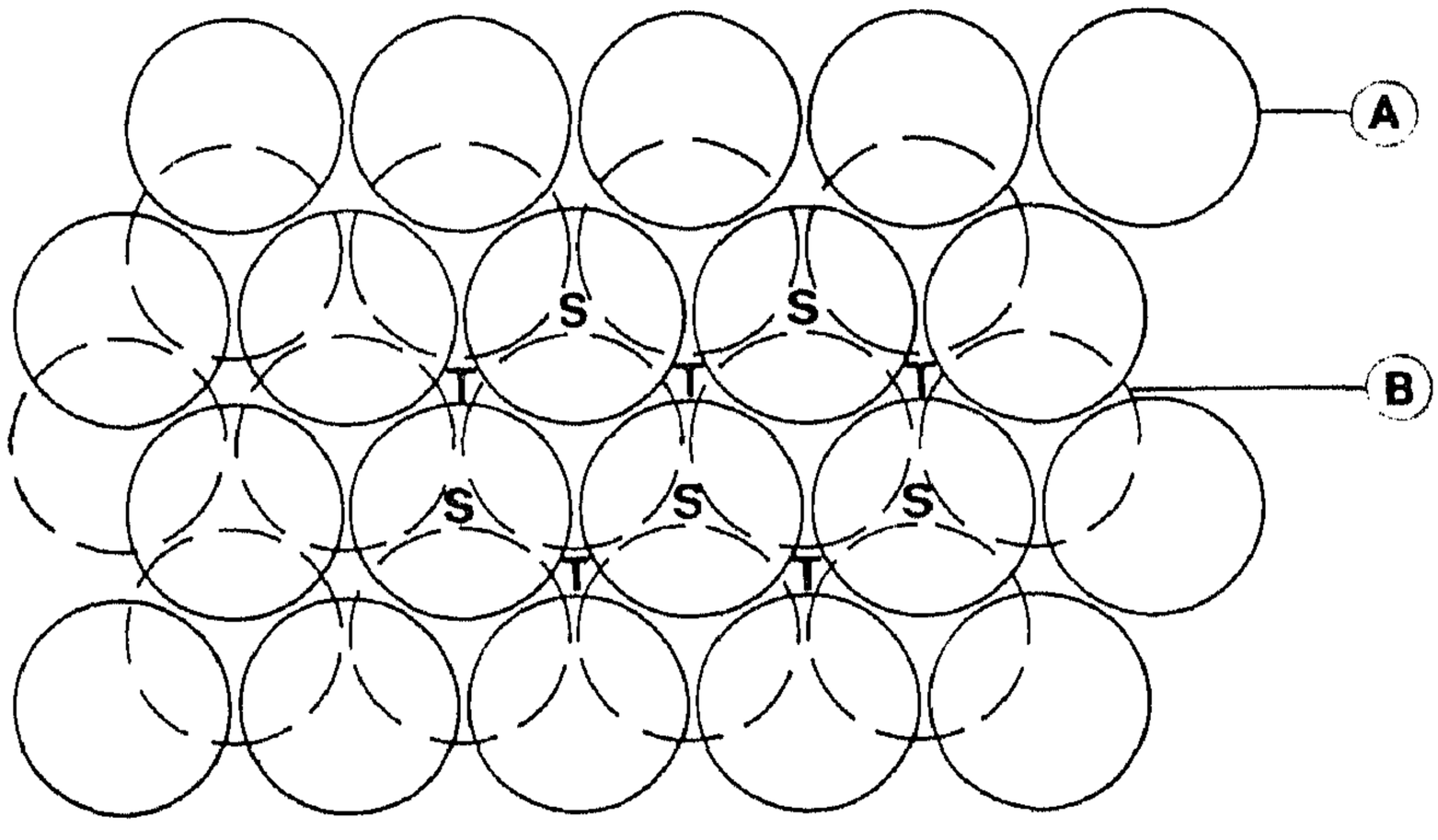



Рис. 7.2. Два плотноупакованных слоя А и В. Шары слоя В занимают позиции, обозначенные на рис. 7.1,*а* буквой *P*.

координационных чисел (пример такой упаковки показан на рис. 7.1, *б*), но такие слои уже не относятся к плотноупакованным. Отметим также, что в плотноупакованном слое выделяются три *направления плотной упаковки* (направления *XX′*, *YY′* и *ZZ′* на рис. 7.1, *а*), вдоль которых расположены ряды соприкасающихся шаров; шар А принадлежит одновременно всем трех рядам.

Наиболее эффективный способ *трехмерной* упаковки шаров заключается в последовательной укладке друг на друга плотноупакованных слоев, что приводит к образованию *структур* с *плотнейшей упаковкой.* Возможны два простых способа упаковки слоев, соответствующие структурам с *гексагональной плотнейшей упаковкой* и *кубической плотнейшей упаковкой.* Покажем, каким образом реализуется такая упаковка. Плотнейшая структура может образоваться тогда, когда каждый шар одного слоя будет входить в лунки (на рис. 7.1, *а* они обозначены буквами P и R) между тремя попарно касающимися шарами другого слоя. Два слоя, наложенные таким образом друг на друга, показаны на рис. 7.2. Атомы второго слоя могут занимать позиции только одного типа — или P, или R, но не могут занимать и

те и другие одновременно, а также не могут занимать частично позиции P, а частично — R. Каждый шар слоя B (штриховые окружности) касается таким образом трех шаров слоя A (сплошные окружности), а каждый шар A — трех шаров B.

Третий плотноупакованный слой может присоединяться к двум имеющимся слоям двумя способами, которые, будучи различными, и приводят к образованию гексагональной или кубической плотнейших упаковок. Представим, что на слой A нало-

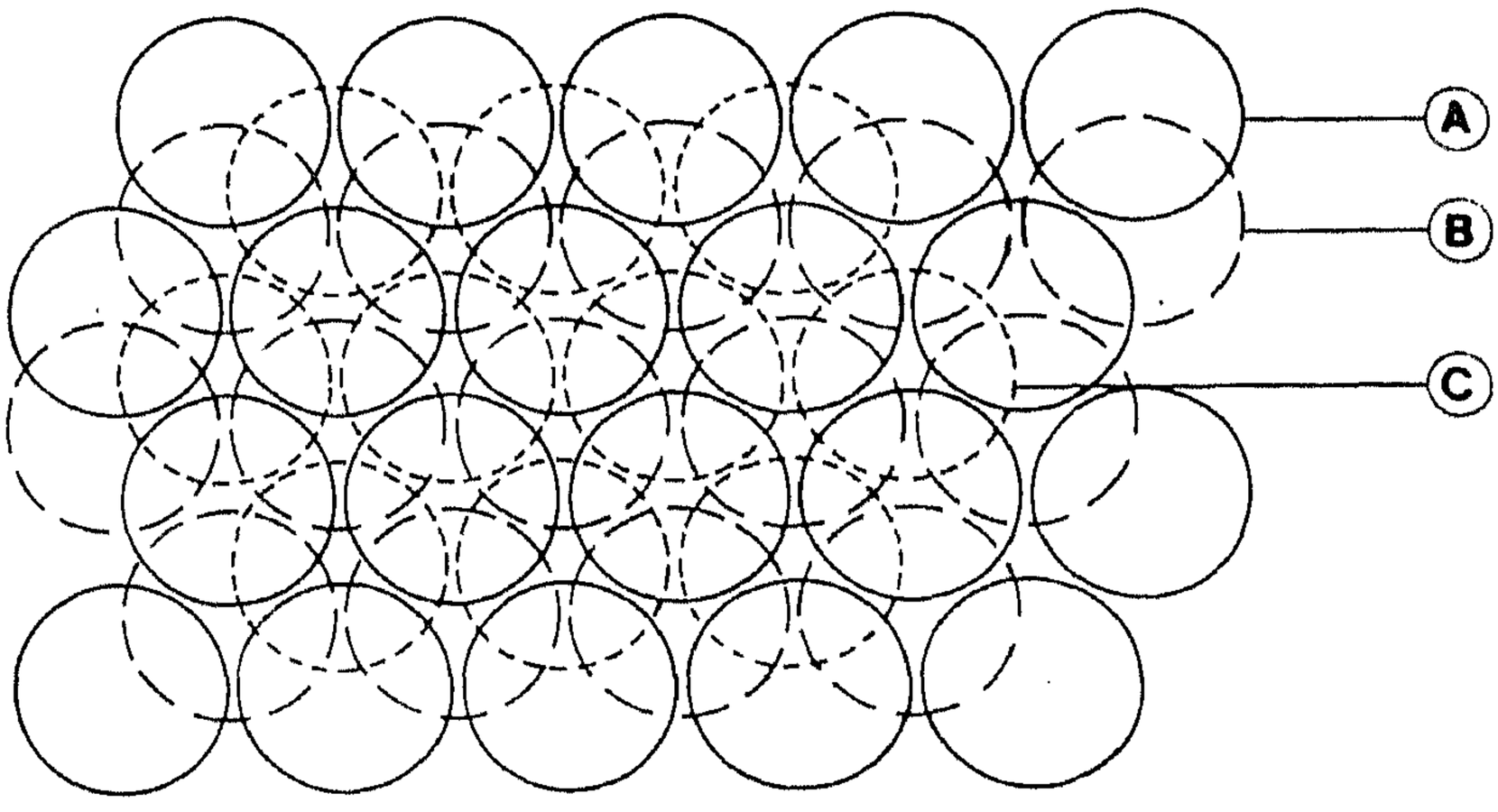



Рис. 7.3. Три шаровых слоя, образующие кубическую плотную упаковку.

жен слой B (рис. 7.2), на который в свою очередь накладывается третий слой. При этом, как и при размещении второго слоя, возникают две возможности: шары могут занимать позиции либо типа S, либо типа T, но не могут ни полностью, ни частично занимать позиции обоих типов. Если шары третьего слоя помещаются в позиции S, то этот слой оказывается в точности над слоем A. Присоединение следующих слоев по такому же принципу приводит к последовательности ...ABABAB..., называемой *гексагональной плотнейшей упаковкой* (ГПУ). Если же шары третьего слоя располагаются в позициях T, то все три слоя оказываются смещенными друг относительно друга, и последовательность их упаковки начинает повторяться лишь с добавлением четвертого слоя, который располагается, как слой A. Обозначив положение третьего слоя символом C, получаем последовательность слоев типа ...ABCABCABC..., называемую *кубической плотнейшей упаковкой* (КПУ) (рис. 7.3). ГПУ и КПУ относятся к простейшим и в то же время наиболее важным для структурной химии типам последовательностей при упаковке слоев. Другие (более сложные) последовательности ABCACB или ABAC встречаются редко; иногда большие периоды повторяемости связаны с явлением политипии кристаллов (см. ниже).

В структурах с плотной упаковкой каждый шар касается 12 других шаров; это максимально возможное координационное число, которое достигается лишь для сфер одинакового диамет-

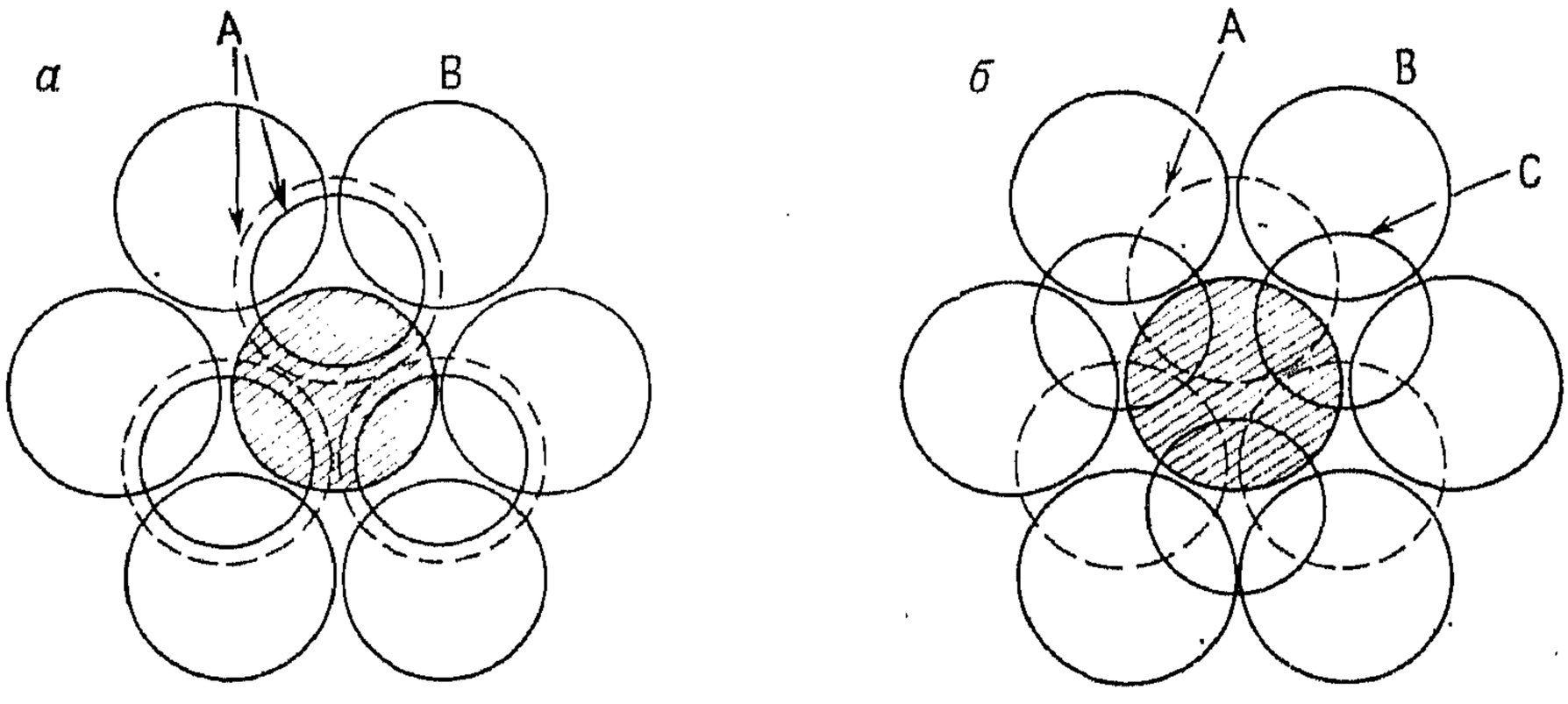



Рис. 7.4. Координационное окружение центрального (заштрихованного) шара с КЧ 12 в структурах с ГПУ (*а*) и КПУ (*б*).

ра. (Объемноцентрированная кубическая структура, например $\alpha$-Fe, имеет неплотную упаковку, и КЧ 8; см. рис. 5.24, *а*.) Шесть ближайших соседей лежат в одной плоскости с центральным шаром (рис. 7.1, *а*), а остальные шесть, как видно из рис. 7.2 и 7.3, расположены в слоях выше и ниже данного слоя, по три шара в каждом слое (рис. 7.4); в этом отношении ГПУ и КПУ различаются лишь относительной ориентацией этих троек шаров ближайшего окружения.

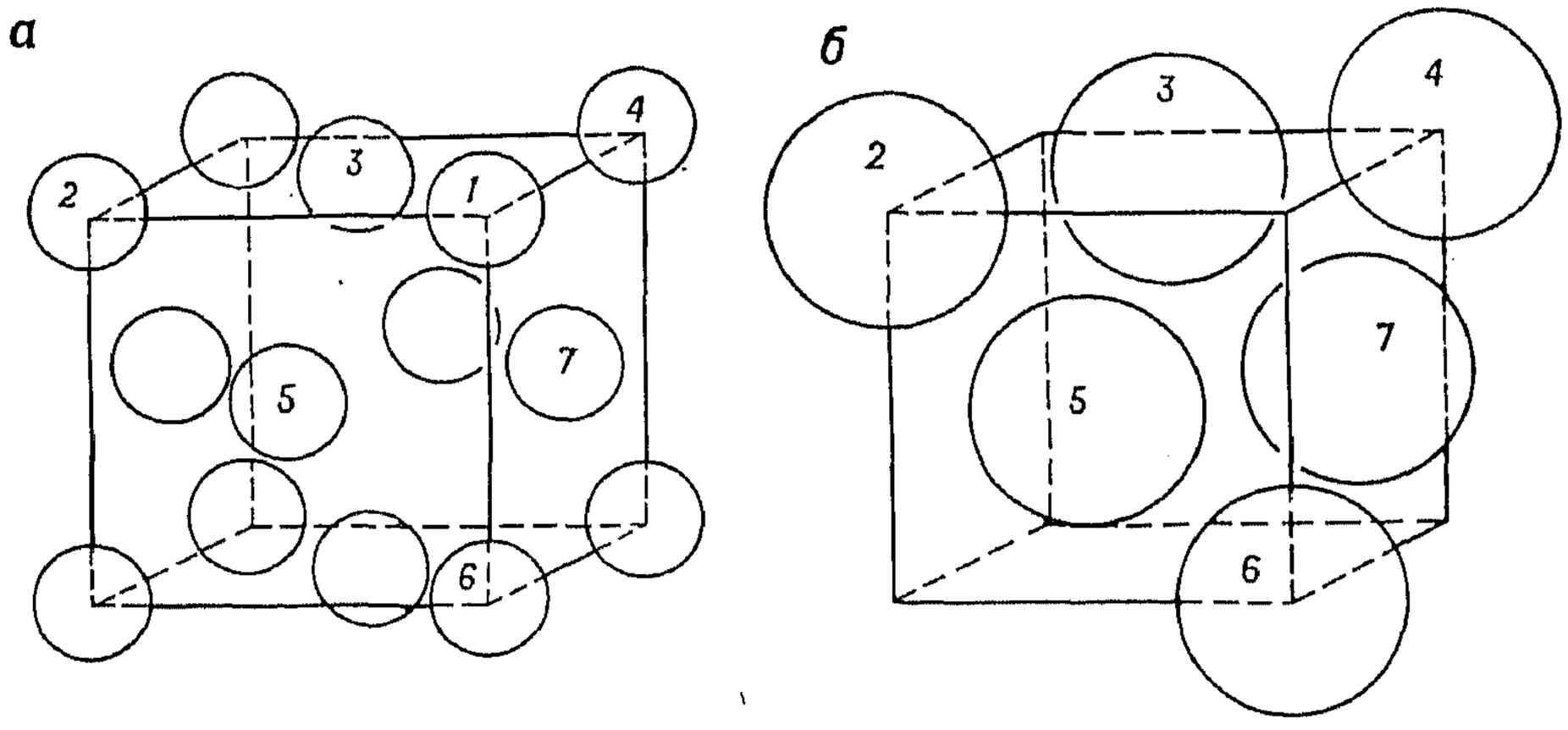



Рис. 7.5. Гранецентрированная кубическая элементарная ячейка, образованная кубической плотнейшей шаровой упаковкой.

Элементарные ячейки структур с КПУ и ГПУ представлены на рис. 7.5 и 7.6 соответственно.

Элементарная ячейка структуры с КПУ имеет много общего с гранецентрированной кубической (ГЦК) элементарной ячейкой (рис. 7.5, *а*), в которой шары располагаются по углам и

центрам граней куба. Соответствие КПУ- и ГЦК-ячеек не сразу очевидно, поскольку грани ГЦК-ячейки не совпадают с плотноупакованными слоями. Действительно, каждый шар, лежащий в центре грани, имеет только четырех соседей на одинаковом расстоянии (они занимают углы элементарной ячейки, подобно тому как показано на рис. 7.1, *б*). Слои с плотной упаковкой в ГЦК-ячейке параллельны плоскости {111} (разд. 5.3.6). Для наглядности на рис. 7.5, *б* удален шар, который должен зани-

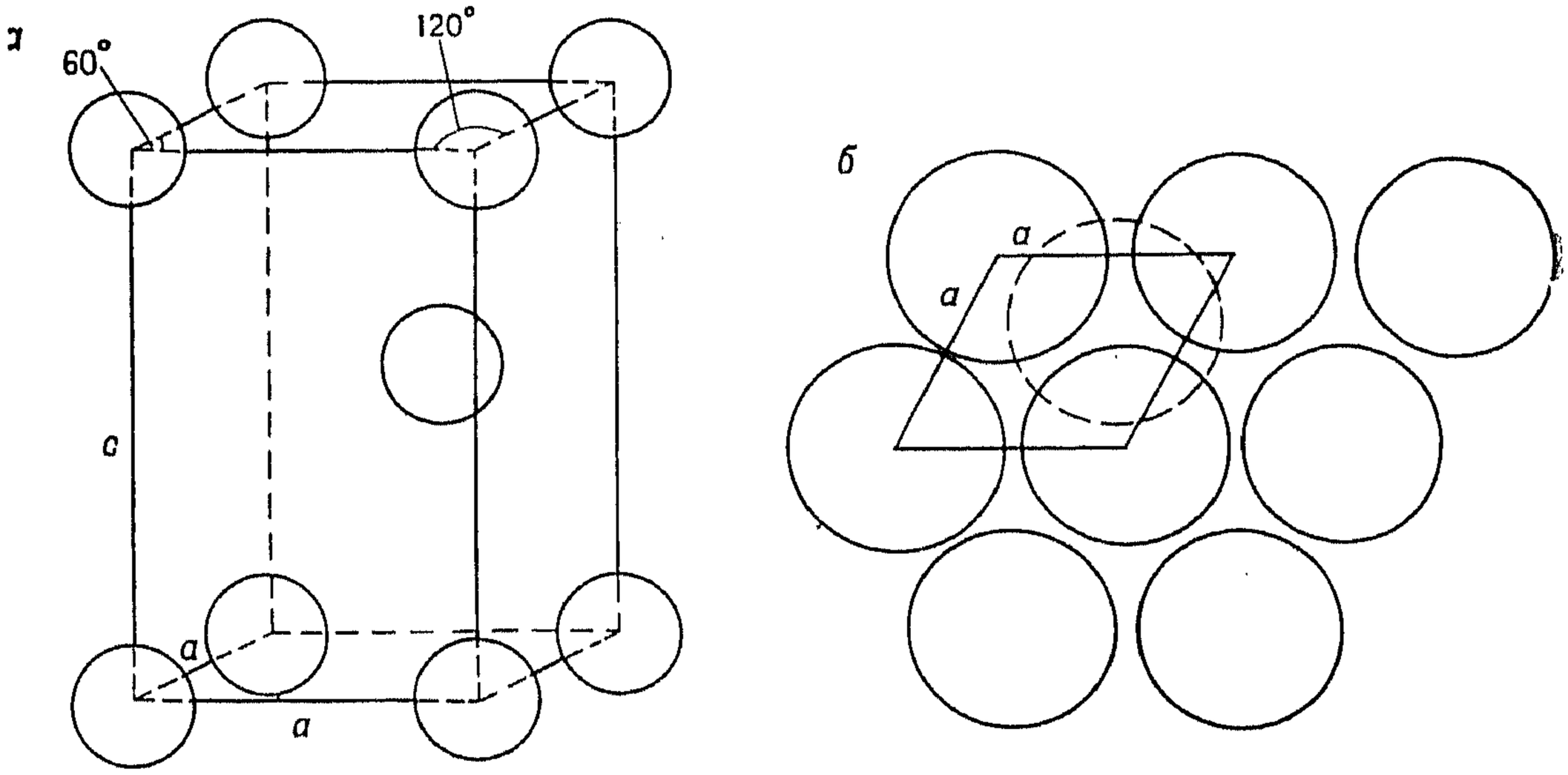



Рис. 7.6. Гексагональная элементарная ячейка, образованная гексагональной плотнейшей шаровой упаковкой.

мать вершину куба (см. позицию *1* на рис. 7.5. *а*), после чего обнажилась часть лежащего под ним слоя с плотной упаковкой (ср. рис. 7.5, *б* с рис. 7.1, *а*); ориентации элементарных ячеек на рис. 7.5, *а* и *б* идентичны, но размер шаров на рис. 7.5, *б* для наглядности увеличен настолько, что они почти касаются. Такое же расположение шаров обнаружится, если удалить любую другую вершину куба, из чего можно заключить, что в структуре с КПУ плотная упаковка образуется в четырех плоскостях, перпендикулярных объемным диагоналям куба (куб имеет восемь вершин, но ориентации каждого из лежащих под ними слоев с плотной упаковкой дважды повторяются, таким образом получаются четыре различные ориентации).

Гексагональная элементарная ячейка структуры с ГПУ (рис. 7.6) проще в том отношении, что *базовая плоскость* ячейки совпадает с плоскостью плотноупакованного слоя (рис. 7.6, *б*). В элементарной ячейке содержится только два атома: один поделен между восемью вершинами $\left(\frac{1}{8}\cdot 8=1\right)$, а другой (штриховая окружность) находится внутри ячейки в положении

с координатами $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}$. В структурах с ГПУ плотноупакованные слои имеют только одно направление.

В структурах с плотнейшей шаровой упаковкой занято 74,05% общего объема. Эта степень заполнения, предельно возможная для структур, построенных из шаров одинакового диаметра, может быть рассчитана из сравнения объема элементарной ячейки и объема заключенных в ней шаров. Например, структура с КПУ имеет гранецентрированную элементарную ячейку, содержащую четыре шара: один в вершине $(\frac{1}{8} \cdot 8 = 1)$ и три в центрах граней $(0{,}5 \cdot 6 = 3)$. Это эквивалентно утверждению, что в элементарной ГЦК-ячейке содержится четыре атома. Направления плотной упаковки (*XX′*, *YY′* и *ZZ′* на рис. 7.1, *а*), вдоль которых шары касаются друг друга, параллельны диагоналям граней элементарной ячейки. Например, шары *2*, *5* и *6* (рис. 7.5, *б*) образуют ряд с плотной упаковкой, параллельной направлениям типа ⟨110⟩. Следовательно, если диаметр шара равен $2r$, то длина диагонали — $4r$. Длина ребра ячейки составляет тогда $2\sqrt{2}r$, а объем ячейки — $16\sqrt{2}r^3$. Но так как объем каждого шара равен $1{,}33\pi r^3$, то отношение суммарного объема шаров к объему элементарной ячейки составит

$$\frac{4 \cdot 1{,}33\pi r^3}{16\sqrt{2}r^3} = 0{,}7405$$

Такой же результат получается и при рассмотрении гексагональной элементарной ячейки структуры с ГПУ (рис. 7.6).

В структурах, не имеющих плотной упаковки, коэффициент заполнения объема меньше чем 0,7405; так, например, для объемноцентрированной кубической структуры (ОЦК) коэффициент заполнения равен 0,6802 (для того чтобы убедиться в этом, необходимо учесть, что направлением с плотной упаковкой в ОЦК является направление ⟨111⟩, т. е. параллельное объемной диагонали куба).

### *7.1.2. Материалы, обладающие структурой с плотнейшей упаковкой*

*7.1.2.1. Металлы.* Большинство металлов кристаллизуется в одном из трех типов структуры — КПУ, ГПУ и ОЦК, из которых два первых обладают плотнейшей упаковкой. В распределении металлов по этим структурным типам (табл. 7.1) трудно проследить какую-нибудь явную закономерность, причем в вопросе о том, почему какой-либо металл кристаллизуется в этом, а не другом структурном типе, до сих пор нет настоящей ясности. Расчеты показывают, что энергии решеток металлов с ГПУ- и

Таблица 7.1. Структуры и параметры элементарных ячеек некоторых металлов

| КПУ | | ГПУ | | | ОЦК | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Металл | $a$, Å | Металл | $a$, Å | $c$, Å | Металл | $a$, Å |
| Cu | 3,6150 | Be | 2,2859 | 3,5843 | Fe | 2,8664 |
| Ag | 4,0862 | Mg | 3,2095 | 5,2104 | Cr | 2,8839 |
| Au | 4,0786 | Zn | 2,665 | 4,947 | Mo | 3,1472 |
| Al | 4,0494 | Cd | 2,9793 | 5,6181 | W | 3,1648 |
| Ni | 3,5238 | Ti | 2,950 | 4,686 | Ta | 3,3058 |
| Pd | 3,8898 | Zr | 3,232 | 5,147 | Ba | 5,025 |
| Pt | 3,9231 | Ru | 2,7058 | 4,2819 | | |
| Pb | 4,9506 | Os | 2,7341 | 4,3197 | | |
| | | Re | 2,760 | 4,458 | | |

КПУ-структурами сравнимы по величине и, следовательно, наблюдаемые структурные различия вызваны тонкими различиями их зонного строения.

Некоторые металлы обладают *полиморфизмом,* т. е. могут образовывать структуры различных типов. Железо, например, в зависимости от температуры может существовать в КПУ- или ОЦК-модификациях; кобальт наряду с КПУ- и ГПУ-модификациями образует также другие формы с более сложным чередованием слоев с плотной упаковкой. В этом случае наблюдается особый вид полиморфизма — *политипизм,* когда структурные различия отдельных модификаций *(политипов)* проявляются лишь в одном направлении. В металлах с плотной упаковкой структура всех атомных слоев одинакова, а структурные различия связаны лишь со способом наложения слоев друг на друга. Хотя существует всего два простых способа упаковки слоев — ГПУ (АВ) и КПУ (АВС), возможно образование неограниченно большого числа структур с более сложными последовательностями. Некоторые из таких структур с большими периодами повторяемости встречаются среди политипов, образуемых металлическим кобальтом. В других материалах, проявляющих политипизм, период повторяемости может достигать нескольких сотен атомных слоев; образование таких сложных регулярных структур заключает в себе много непонятного. В частности, неясна причина, приводящая к повторению структурного мотива с последовательностью в несколько сотен слоев, имеющего протяженность $\sim 500$ Å. До сих пор этому нет удовлетворительного объяснения, хотя существует предположение, что огромные периоды повторяемости могут быть связаны со спиральным механизмом роста кристаллов, реализацию которого обеспечивает наличие винтовых дислокаций.

Часто чередование слоев прерывается так называемыми *дефектами упаковки* (гл. 9), которые можно рассматривать как

результат обмена местами двух атомных слоев, что приводит к нарушению регулярной последовательности, например ...ABCABCABCA*CB*ABCABC... . Такие нарушения чередования слоев — примеры двумерных, или планарных, дефектов кристаллической решетки. В некоторых материалах с высокой разупорядоченностью наблюдается даже хаотическое чередование слоев.

*7.1.2.2. Сплавы.* Многие сплавы, представляющие собой интерметаллические фазы или твердые растворы, можно по аналогии с чистыми металлами рассматривать как структуры с плотной упаковкой. Например, медь и золото (и тот и другой металл кристаллизуется в КПУ-структуре) при высокой температуре образуют непрерывный ряд твердых растворов, в которых атомы меди и золота статистически размещены по узлам ГЦК-ячейки, следовательно, в слоях с КПУ эти атомы распределены также неупорядоченно. При отжиге сплавов состава AuCu и $AuCu_3$ при более низких температурах происходит упорядочение атомов меди и золота: КПУ слоев не нарушается, но распределение атомов золота и меди перестает быть статистическим.

Структурные переходы типа порядок — беспорядок обсуждаются в гл. 12.

*7.1.2.3. Ионные структуры.* Структуры таких веществ, как NaCl, $Al_2O_3$, $Na_2O$, ZnO и т. д. (анионы имеют больший размер, чем катионы), можно рассматривать как образованные из слоев с плотной упаковкой анионов, междоузлия которой заняты катионами. Изменения последовательности упаковки анионных слоев (т. е. ГПУ или КПУ), а также типа и числа междоузлий, занимаемых катионами, могут привести к возникновению различных структурных типов. Но прежде чем рассматривать индивидуальные структуры, следует сделать некоторые общие замечания (см. подробности в следующей главе).

Структуры металлов с плотнейшей упаковкой построены из однотипных атомов, причем ближайшие соседи касаются друг друга (это предположение здесь вполне оправданно). Ионные же соединения состоят из противоположно заряженных ионов, и возникающую структуру можно рассматривать как результат баланса электрических сил отталкивания и притяжения. Кроме того, поскольку в такие соединения входят как минимум два типа ионов, то на структуру оказывает влияние также соотношение ионных радиусов компонентов. Так, несмотря на то что многие соединения со структурой типа NaCl целесообразно рассматривать как образованные слоями с плотной упаковкой анионов, между которыми размещаются катионы, в действитель-

сти эти структуры часто не являются таковыми, так как катионы оказываются слишком велики, чтобы свободно входить в соответствующие междоузлия. Катионы могут войти в структуру только при условии расширения анионной подрешетки. В результате мотив расположения анионов остается все тем же, что и в структурах с плотной шаровой упаковкой, но анионы не контактируют друг с другом; подобные структуры предложено называть *эвтактическими* (О'Киф). Далее при обсуждении ионных структур следует иметь в виду, что упоминание о ГПУ или КПУ анионной подрешетки не подразумевает обязательного контакта анионов, а скорее говорит об эвтактическом характере структуры.

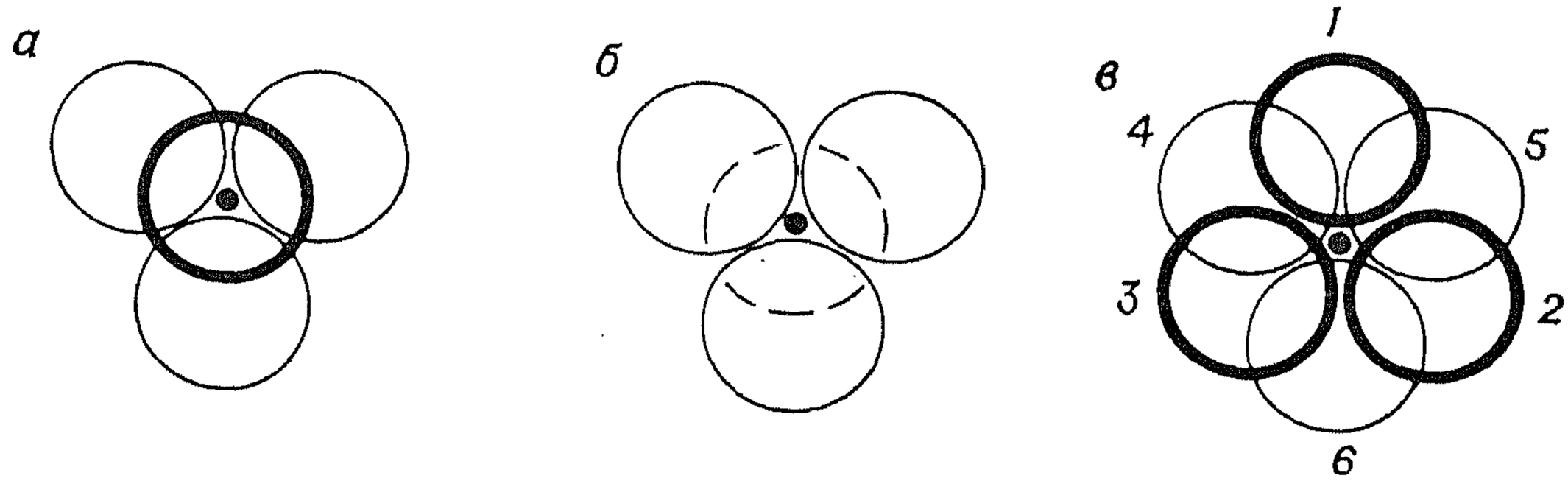



Рис. 7.7. Междоузлия в структурах с плотнейшей упаковкой. Жирные линии — шары, расположенные выше, штриховые — ниже плоскости рисунка. *а* — $T_+$-позиции; *б* — $T_-$-позиции; *в* — октаэдрические позиции.

Как уже упоминалось, в структурах с плотной упаковкой образуются два типа междоузлий — тетраэдрические и октаэдрические (рис. 7.7). В тетраэдрических междоузлиях три аниона, образующие основание тетраэдра, принадлежат одному слою с плотной упаковкой анионов, а анион, образующий вершину тетраэдра, относится к слою, примыкающему к слою основания сверху или снизу (рис. 7.7, *а* и *б*). В зависимости от этого образуются два типа тетраэдров — $T_+$ или $T_-$, обращенных вершиной вверх или вниз. Поскольку центр тяжести тетраэдра находится ближе к его основанию, чем к вершине (см. приложение, разд. 1), то катионы в тетраэдрических междоузлиях располагаются не посередине между соседними анионными слоями, а ближе к одному из слоев, чем к другому. В то же время октаэдрические междоузлия (О) образованы двумя тройками ионов, лежащих в соседних слоях (рис. 7.7, *в*), и занимающие их катионы располагаются посередине между этими слоями. Чаще октаэдрические позиции рассматривают, выделяя четыре иона (или атома), лежащие в одной плоскости, и два иона выше и ниже этой плоскости, образующие вершины октаэдра. На рис. 7.7, *в* в одной плоскости лежат ионы *1, 2, 4* и *6*, а в вершинах

октаэдра — ионы *3* и *5*. Можно также говорить, что в одной плоскости лежат ионы *2, 3, 4, 5* и *1, 3, 5, 6*.

Распределение междоузлий между двумя соседними анионными слоями с плотной упаковкой приведено на рис. 7.8. Подсчет числа междоузлий каждого типа показывает, что на один анион приходятся одно октаэдрическое и два тетраэдрических междоузлия, одно из которых $T_+$, а другое — $T_-$. Полное заполне-

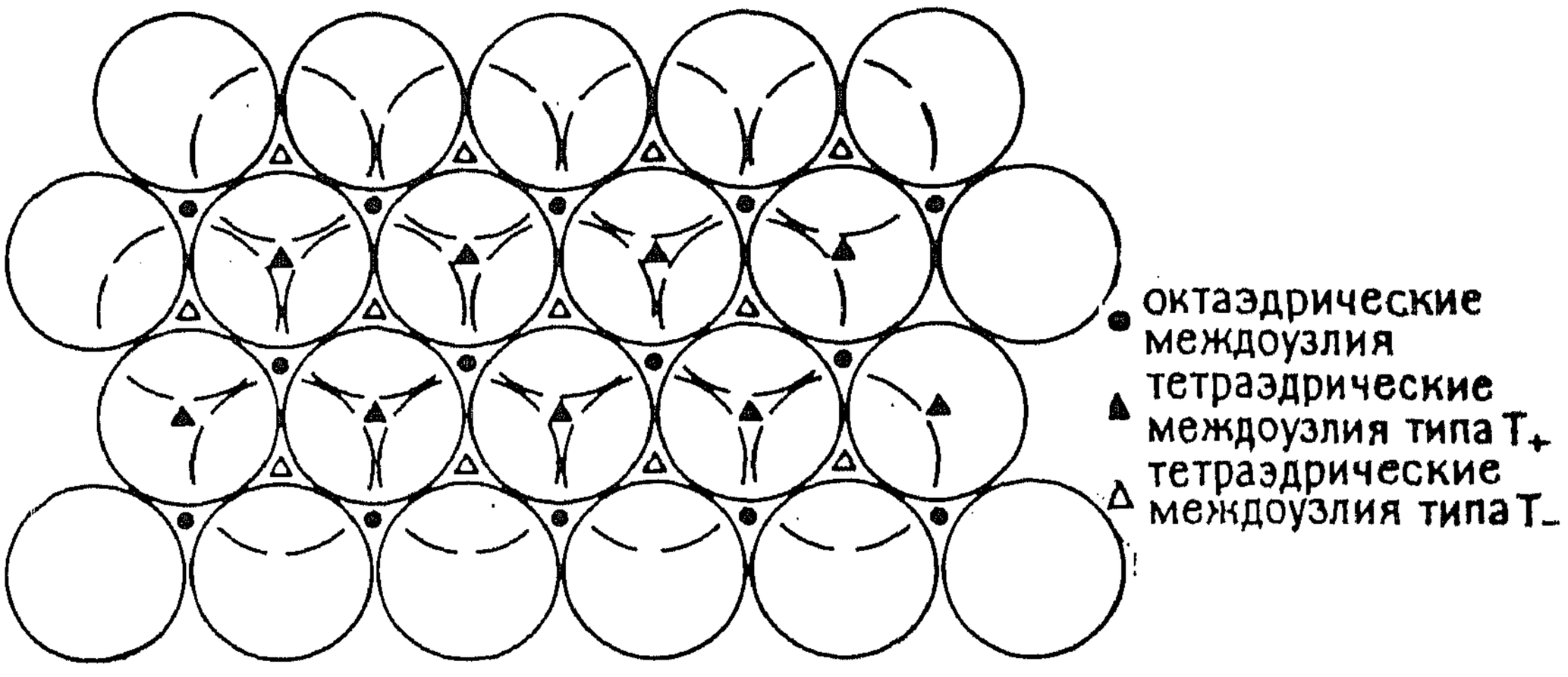



Рис. 7.8. Расположение междоузлий между двумя слоями с плотнейшей упаковкой. Штриховые линии — слой, лежащий ниже плоскости рисунка.

ние междоузлий всех типов в структурах с плотной упаковкой встречается крайне редко. Гораздо чаще полностью или частично заполняются междоузлия одного типа, а позиции двух других типов остаются пустыми. Классификация ионных структур с плотной упаковкой по способу упаковки анионных слоев и степени заполнения различных междоузлий содержится в табл. 7.2. Более детально индивидуальные структуры описаны ниже. Здесь же отметим только, что при таком подходе большое количество структур объединяется в одно семейство, что в свою очередь помогает выявить их общие черты и различия. Рассмотрим некоторые примеры.

*Структуры типа NaCl и арсенида никеля* сходны в том, что катионы в них размещаются в октаэдрических междоузлиях. Различие этих структур состоит только в последовательности укладки анионных слоев. Такая же аналогия наблюдается между структурами оливина и шпинели.

*Структуры рутила* $TiO_2$ *и* $CdI_2$ образованы путем укладки анионных слоев по принципу ГПУ (в рутиле слои несколько искажены) и заполнения половины октаэдрических позиций катионами. Различие состоит лишь в способе заполнения октаэдрических междоузлий: в рутиле половина октаэдров между любой парой анионных слоев упорядоченным образом заполняется ионами $Ti^{4+}$, а в $CdI_2$ слои, в которых все октаэдры заполнены,

Таблица 7.2. Некоторые структуры с плотной упаковкой

| Упаковка анионов | Междоузлия $T_+$ | Междоузлия $T_-$ | Междоузлия O | Примеры |
|---|---|---|---|---|
| КПУ | — | — | 1 | NaCl (каменная соль) |
| | 1 | — | — | ZnS (сфалерит или цинковая обманка) |
| | $^1/_8$ | $^1/_8$ | $^1/_2$ | $MgAl_2O_4$ (шпинель) |
| | — | — | $^1/_2$ | $CdCl_2$ |
| | 1 | — | — | $CuFeS_2$ |
| | — | — | $^1/_3$ | $CrCl_3$ |
| | 1 | 1 | — | $K_2O$ (антифлюорит) |
| ГПУ | — | — | 1 | NiAs |
| | 1 | — | — | ZnS (вюртцит) |
| | — | — | $^1/_2$ | $CdI_2$ |
| | — | — | $^1/_2$ | $TiO_2$ (рутил)[a] |
| | — | — | $^2/_3$ | $Al_2O_3$ |
| | $^1/_8$ | $^1/_8$ | $^1/_2$ | $Mg_2SiO_4$ (оливин) |
| | 1 | — | — | $\beta$-$Li_3PO_4$ |
| | $^1/_2$ | $^1/_2$ | — | $\gamma$-$Li_3PO_4$[a] |
| КПУ слоев «$CaO_3$» | — | — | $^1/_4$ | $CaTiO_3$ (перовскит) |

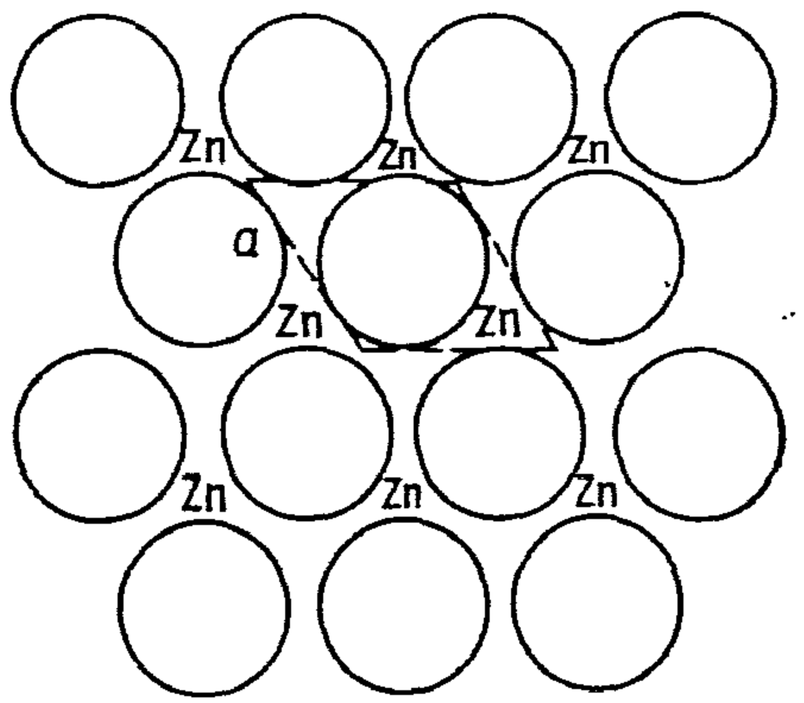
[a] В рутиле и $\gamma$-$Li_3PO_4$ кислородные слои с ГПУ не плоские, а зигзагообразные. Такое расположение кислорода в этих структурах можно также описать, пользуясь тетрагональной упаковкой.

чередуются со слоями, в которых все октаэдры свободны. Такое заселение октаэдров придает $CdI_2$ выраженный слоистый характер и определяет физические свойства этого соединения.

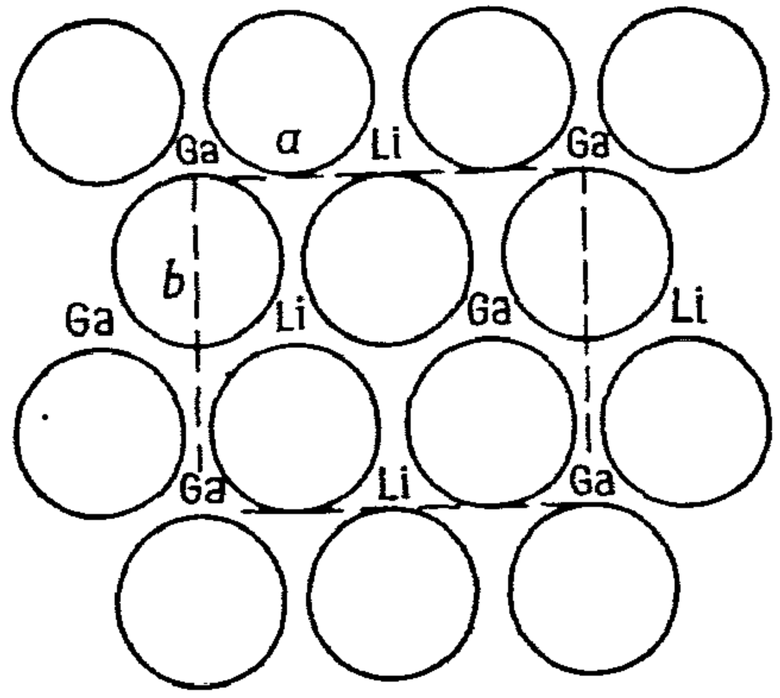
*Обе полиморфные модификации* $Li_3PO_4$ ($\beta$ и $\gamma$) имеют ГПУ ионов кислорода (в действительности структура слоев несколько искажена, особенно в $\gamma$-модификации), а катионы занимают половину тетраэдрических междоузлий. В $\beta$-$Li_3PO_4$ заняты все $T_+$-междоузлия, а все $T_-$-междоузлия оказываются пустыми. В $\gamma$-$Li_3PO_4$ упорядоченным образом занята половина междоузлий как одного, так и другого типа.

Существует также возможность образования большого количества более сложных структур с плотной упаковкой за счет упорядочения. Так, например, структуры $LiGaO_2$, $\beta$-$Li_3PO_4$ и $\beta$-$Li_2ZnSiO_4$ весьма близки *структуре ZnO*. $T_+$-междоузлия во всех этих соединениях полностью заняты, и структурные различия возникают лишь благодаря различным способам упорядочения катионов по этим позициям (рис. 7.9).

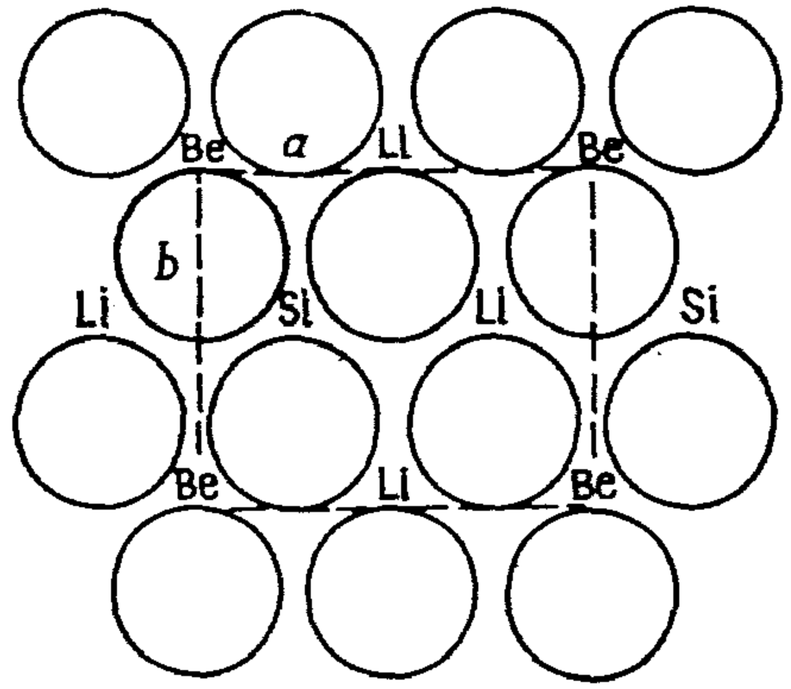
Некоторые (впрочем, немногочисленные) *структуры* можно представить как образованные слоями *с плотной упаковкой катионов*, между которыми находятся анионы. Наиболее типичный пример таких структур флюорит $CaF_2$, в котором ионы $Ca^{2+}$ образуют КПУ, а все $T_+$- и $T_-$-междоузлия заняты ионами $F^-$.



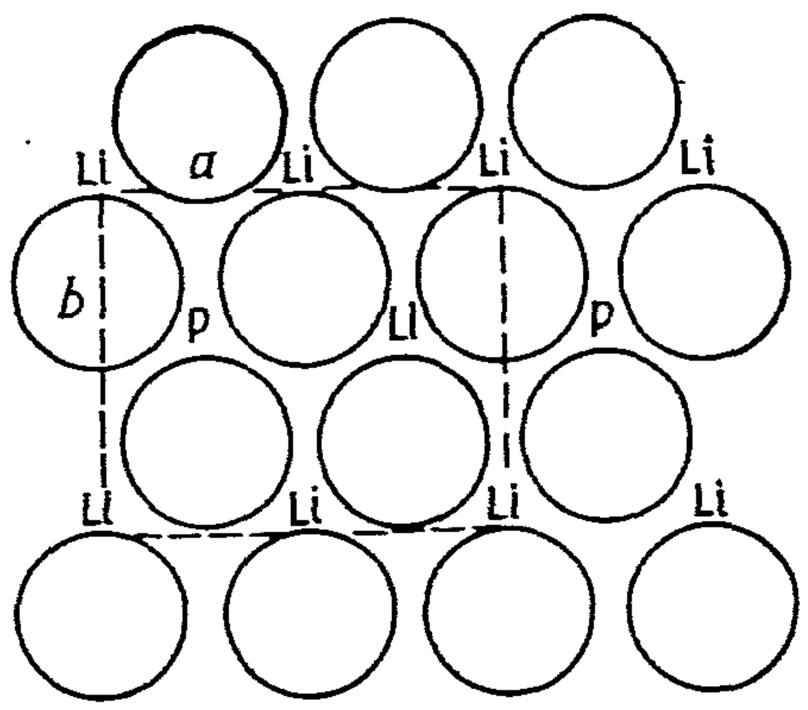

ZnO, $P6_3mc$



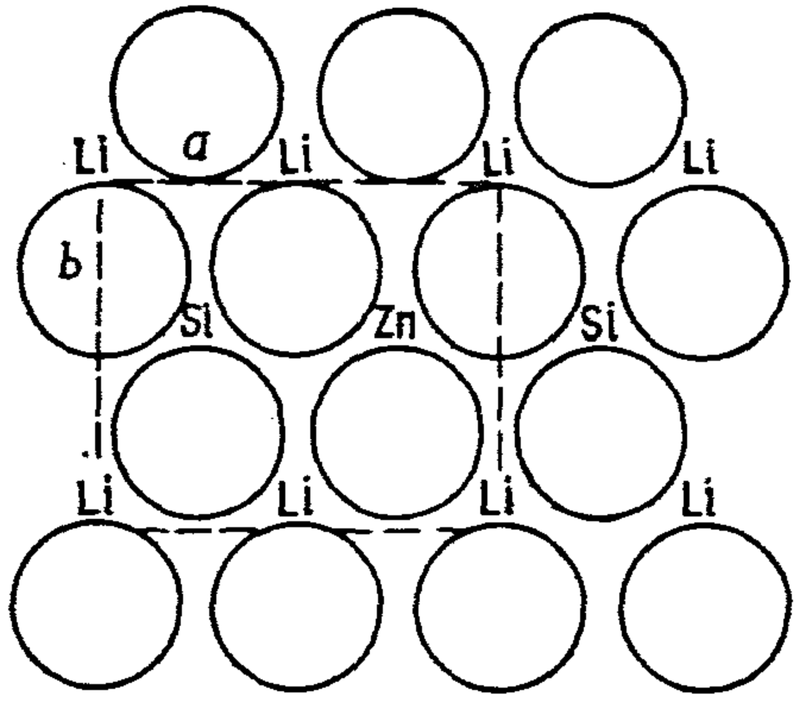

β-$LiGaO_2$, $Pbn2_1$




β-$Li_2BeSiO_4$, Pn




$\beta_{II}$-$Li_3PO_4$, $Pmn2_1$




$\beta_{II}$-$Li_2ZnSiO_4$, $Pmn2_1$

Рис. 7.9. Упорядоченные тетраэдрические структуры, родственные структуре вюртцита ZnO. Показаны один слой ионов кислорода и размещение катионов по $T_+$-междоузлиям. Обратите внимание на различные типы катионного упорядочения [13].

Структура антифлюорита, в которой кристаллизуется, например, $K_2O$, в этом смысле действительно является обратной структуре флюорита (табл. 7.2).

Концепция плотной упаковки распространяется и на такие структуры, в которых *плотноупакованные слои содержат в своем составе крупные катионы и анионы,* а междоузлия заполнены катионами меньшего размера. Так, в перовските, имеющем состав $CaTiO_3$, слои с КПУ отвечают стехиометрии «$CaO_3$», а $^1/_4$ октаэдрических междоузлий между этими слоями занята ионами титана. Последние находятся только в тех октаэдрах, у которых все шесть вершин заняты ионами кислорода; в структуре перовскита имеются еще октаэдры, две вершины которых образованы ионами $Ca^{2+}$ (рис. 6.15).

Некоторые структуры можно представить как *структуры с плотной упаковкой и дефицитом анионов,* иначе говоря, подрешетка анионов в них, будучи образованной по принципу плотной упаковки, имеет в некоторых местах пропуски. Так, структуру $ReO_3$ можно рассматривать как составленную из КПУ-кислородных слоев, в которых $^1/_4$ позиций ионов $O^{2-}$ незанята. Эта структура подобна описанной в предыдущем примере структуре перовскита с той разницей, что ионы $Ti^{4+}$ заменены на $Re^{6+}$, а ионы $Ca^{2+}$ удалены и их позиции оставлены свободными.

β-Глинозем, формально отвечающий формуле $NaAl_{11}O_{17}$, имеет структуру, образованную плотноупакованными слоями кислорода, причем в каждом пятом слое отсутствуют $^3/_4$ ионов кислорода по сравнению с плотноупакованным слоем.

*7.1.2.4. Структуры с ковалентными решетками.* В рамках представлений о плотной упаковке или эвтактических структурах можно описать также структуры веществ с ковалентными связями, характеризующимися большой прочностью и направленностью; при таком подходе выясняется, что многие ковалентные структуры тождественны структурам ионных соединений (разд. 7.1.2.3).

Так, одна из полиморфных модификаций SiC имеет структуру вюртцита; при этом оказывается несущественным, атомы какого элемента — углерода или кремния — рассматривать в качестве образующих упаковку слоев, так как в конечном итоге оба предположения приведут к одному результату — трехмерной решетке из тетраэдров, соединенных вершинами. Алмаз можно представить себе в виде структуры сфалерита, в которой половина атомов углерода образует решетку с КПУ, а вторая половина занимает в этой решетке тетраэдрические междоузлия $T_+$; в этом случае также оба типа атомов эквивалентны. Структуру алмаза правильнее классифицировать как эвтактическую, поскольку все атомы в ней имеют одинаковый размер, и разделять

их на атомы, образующие упаковку и междоузельные атомы, абсурдно.

По характеру связи многие соединения занимают промежуточное положение между ковалентными и ионными; таковы, например, ZnS и $CrCl_3$ (табл. 7.2). Преимущество описания структур таких соединений в рамках представлений о плотных упаковках состоит в том, что это можно сделать, не учитывая реального характера связи.

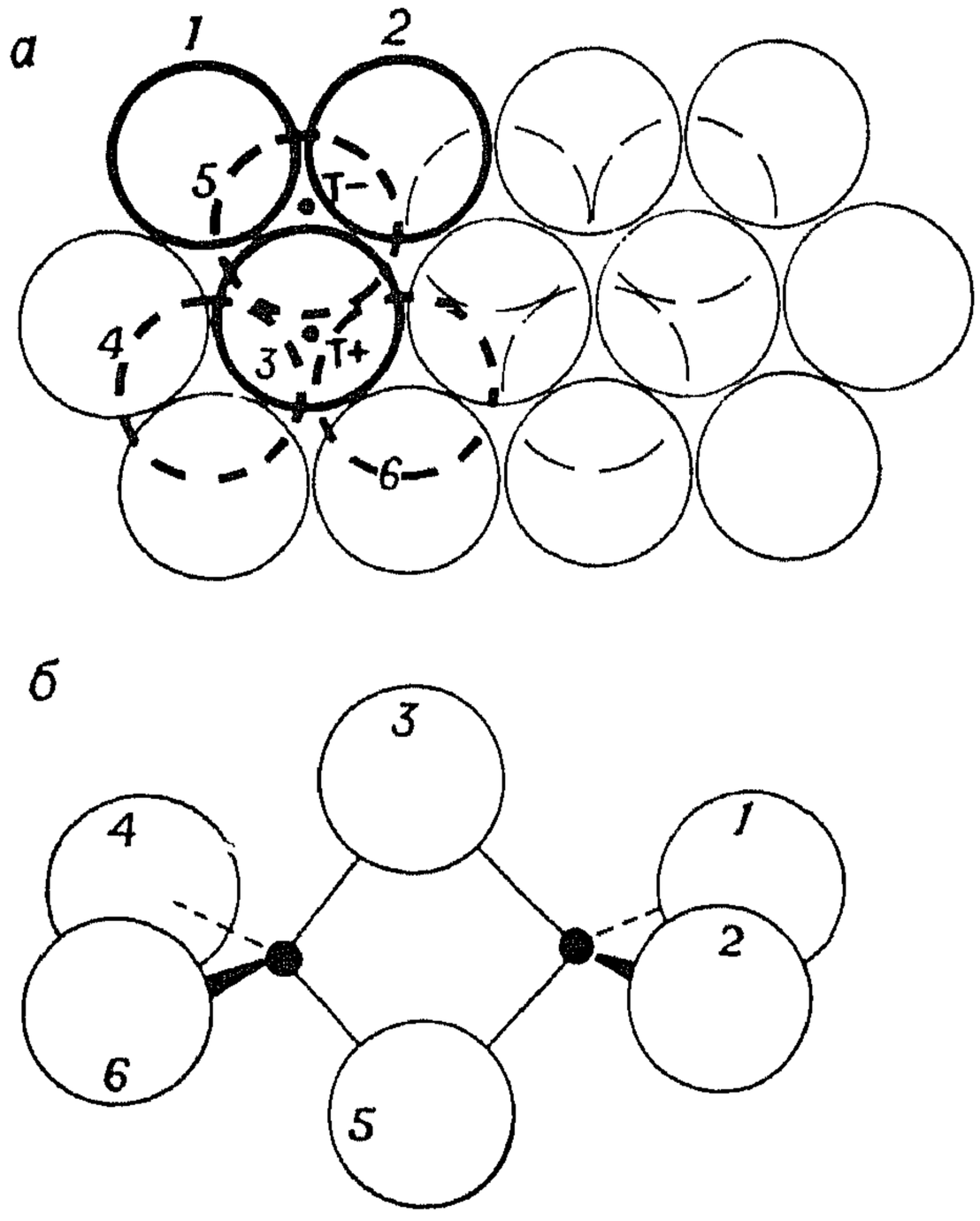



Рис. 7.10. ГПУ атомов брома в кристаллическом $AlBr_3$ и молекула $Al_2Br_6$; атомы алюминия занимают $T_+$- и $T_-$-позиции. Штриховые линии — атомы, лежащие ниже плоскости рисунка.

*7.1.2.5. Молекулярные структуры.* Плотная упаковка реализуется при образовании структур не только из атомов или ионов: многие молекулярные соединения кристаллизуются, образуя структуры с плотной упаковкой, несмотря на то что между соседними молекулами в них действуют лишь слабые вандерваальсовы силы. Если молекулы имеют форму, близкую к сферической, или могут проявлять себя как сферические вследствие того, что способны вращаться или принимать различную пространственную ориентацию, то образуются простые структуры с КПУ или ГПУ (таковы, например, структуры $H_2$, $CH_4$ и HCl). Несферические молекулы, в особенности молекулы, построенные из тетраэдрических и октаэдрических фрагментов, могут также образовывать структуры с мотивом плотной упаковки. Так, например, димерные молекулы $Al_2Br_6$ (рис. 7.10, *б*), состоящие из двух тетраэдров $AlBr_4$, соединенных общим ребром (атомы брома *3* и *5* общие для обоих тетраэдров), при переходе в кристаллическое состояние образуют ГПУ атомов брома, в которой атомы алюминия занимают $^1/_6$ имеющихся тетраэдрических пустот. На рис. 7.10, *а* выделены две тройки атомов брома и два междоузлия ($T_+$- и $T_-$-позиции) для атомов алюминия, входящие в состав одной молекулы. Соседние молекулы $Al_2Br_6$ расположены так, что каждый атом

брома в ГПУ-решетке принадлежит только одной молекуле. Молекулы $SnBr_4$ имеют тетрагональную форму и при кристаллизации также образуют ГПУ-решетку атомов брома, тетраэдрические междоузлия которой в данном случае заполнены лишь на $^1/_8$.

### *7.1.3. Другие способы организации структуры. Тетрагональная упаковка*

Гексагональная и кубическая плотные упаковки относятся к наиболее «экономным» способам укладки шаров в пространстве; для этих структур характерны координационное число 12 и высокая степень заполнения объема, равная 74,05%. *Примитивная тетрагональная упаковка* (ПТУ) и *объемноцентрированная тетрагональная упаковка* (ОЦТУ) приводят к несколько меньшим координационным числам (11 и 10) и меньшему заполнению объема (71,87 и 69,81%). Хотя ПТУ как способ упаковки рассматривается сравнительно недавно, кристаллы с такой организацией структуры не редкость. По такому принципу, в частности, построены анионные подрешетки рутила $TiO_2$, рамсделлита $MnO_2$ и некоторых тетраэдрических γ-модификаций, в частности γ-$Li_3PO_4$ и γ-$LiAlO_2$.

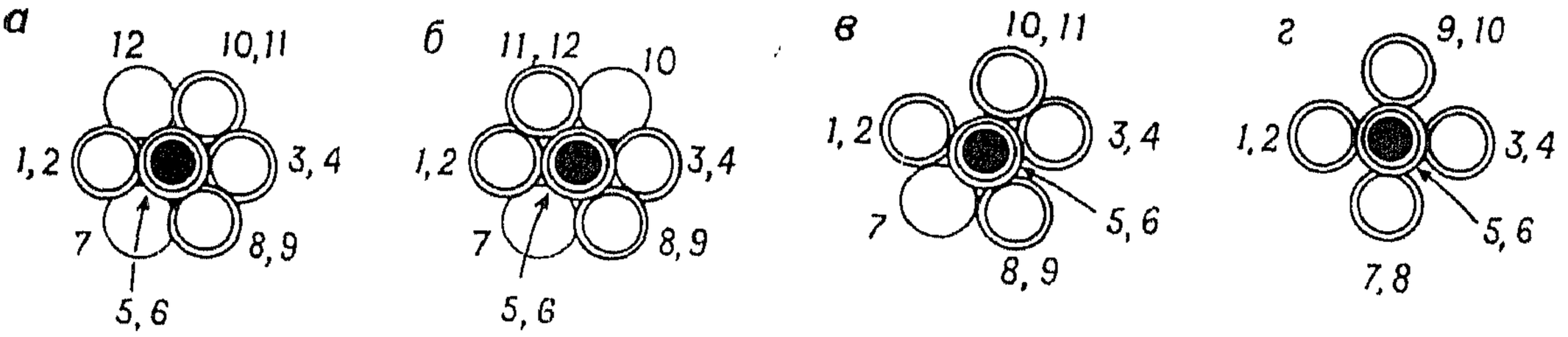



Рис. 7.11. Координационное окружение центральных атомов при КЧ 12 в ГПУ (*а*) и КПУ (*б*), 11 в ПТУ (*в*) и 10 в ОЦТУ (*г*). Координация типа *в* встречается в различных структурах, включая рутил, рамсделлит $MnO_2$, γ-$LiAlO_2$ и γ-$Li_3PO_4$ [14].

Характер окружения центральных атомов и координационные числа для ПТУ и ОЦТУ в сравнении с ГПУ и КПУ показаны на рис. 7.11. Структуру с ПТУ (рис. 7.11, *в*) можно рассматривать как производную от ГПУ-структуры, получающуюся при удалении из координационной сферы на рис. 7.11, *а* атома 12 и при некотором нарушении копланарности атомов *1—6* (в ГПУ-структуре эти атомы лежат в одной плоскости с центральным атомом). Более детальное по сравнению с рис. 7.11, *в* изображение ПТУ-структуры приведено на рис. 6.16, *г*, воспроизводящем упаковку ионов кислорода в рутиле.

Межузельные позиции в структурах с ПТУ можно разделить на две категории: 1) неискаженные тетраэдры и октаэдры, подобные имеющимся в ГПУ, и 2) искаженные тетраэдры и окта-

эдры. В неискаженные позиции могут входить разнообразные катионы, например октаэдрические междоузлия в $TiO_2$ и $MnO_2$ заняты титаном и марганцем, а тетраэдрические междоузлия в тетрагональных $\gamma$-фазах — литием и алюминием ($\gamma$-$LiAlO_2$) или литием и фосфором ($\gamma$-$LiPO_4$). Искаженные позиции, напротив, как правило, остаются незаполненными.

Реальных кристаллических структур с ОЦТУ (рис. 7.11, *г*), по-видимому, не встречается. Возможно, это объясняется тем, что в случае ОЦТУ не образуется правильных (неискаженных) междоузлий, в которых могут помещаться катионы.

### *7.1.4. Структуры, построенные из пространственных полиэдров*

Рассмотрим другой подход к описанию кристаллов, который основан на представлении их структуры в виде полиэдров, соединяющихся друг с другом вершинами или гранями. Например, в NaCl каждый ион $Na^+$ имеет в ближайшем окружении шесть расположенных по октаэдрическому мотиву ионов $Cl^-$. Такая структура хорошо моделируется октаэдром, причем подразумевается, что в вершинах октаэдра расположены ионы $Cl^-$, а внутри его — ион $Na^+$. Пространственное строение становится понятным из характера соединения полиэдров. Решетка NaCl образована октаэдрами, которые соединены ребрами (каждое ребро принадлежит одновременно двум октаэдрам). Соединение полиэдров при образовании решетки не приводит, однако, к 100%-ному заполнению имеющегося объема; в NaCl, в частности, между соединенными октаэдрами образуются тетраэдрические пустоты (рис. А.2.4 в приложении 2). На рис. А.2.3 показаны различные способы соединения полиэдров, а также выкройки для изготовления самодельных моделей полиэдров из бумаги.

Необходимо отметить, что в отличие от модели плотнейшей упаковки модель координационных полиэдров не дает возможности рассчитать коэффициент заполнения структуры. Причина этого заключается в том, что анионы, как правило наиболее объемные частицы структуры, представляются как точечные вершины полиэдров. Но несмотря на явное несоответствие действительности, модель координационных полиэдров имеет преимущество в наглядности изображения топологии или порядка сочленения элементов решетки, а также положения незаполненных позиций. Примеры структур, которые можно рассмотреть в рамках модели координационных полиэдров, приведены в табл. 7.3. При моделировании структур неорганических соединений используются различные типы полиэдров, но более распространены тетраэдры и октаэдры.

Таблица 7.3. Примеры структур, для которых можно построить пространственные модели из правильных полиэдров

| Общие элементы | Структурный тип |
|---|---|
| *Сочленение октаэдров* | |
| 12 ребер | $NaCl$ |
| 6 вершин | $ReO_3$ |
| 3 ребра | $CrCl_3$, $BiI_3$ |
| 2 ребра и 6 вершин | $TiO_2$ |
| 4 вершины | $KAlF_4$ |
| *Сочленение тетраэдров* | |
| 4 вершины (соединены 4 тетраэдра) | $ZnS$ |
| 4 вершины (соединены 2 тетраэдра) | $SiO_2$ |
| 1 вершина (соединены 2 тетраэдра) | $Si_2O_7^{6-}$ |
| 2 вершины (соединены 2 тетраэдра) | $(SiO_3)_n^{2n-}$ (цепи или кольца) |

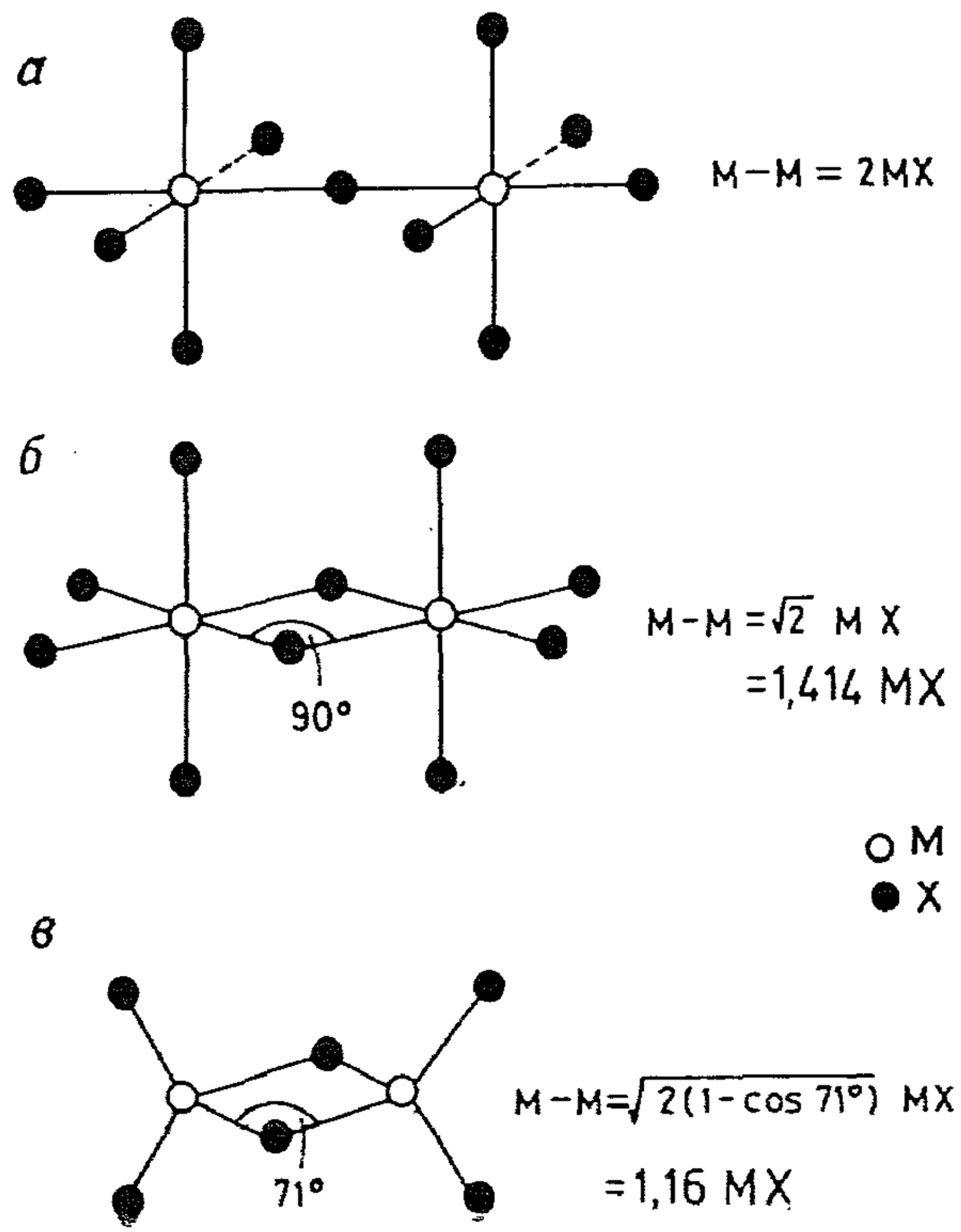
Очень подробно модель координационных полиэдров рассмотрена в книге Уэллса [12], где на конкретных примерах с привлечением геометрических соображений разбираются возможные типы структур, образованных путем сочленения полиэдров. Рассматривая различные структуры с этих позиций, следует иметь в виду, что сочленение соседних полиэдров может осуществляться по некоторым или всем вершинам, по ребрам или граням; соседние полиэдры могут быть одинаковыми или различными. Вершина и ребро могут быть общими не только для двух, но и для большего числа полиэдров (очевидно, однако, что общая грань может быть лишь у двух полиэдров); так, например, если в $SiO_2$ каждая вершина (в которой расположен атом кислорода) связывает два тетраэдра $SiO_4$, то в $ZnS$ каждая вершина принадлежит уже четырем тетраэдрам. В шпинели $MgAl_2O_4$ каждая вершина связывает три октаэдра и один тетраэдр. Принципиально можно построить таким образом огромное множество структур; рассмотрение реальных структур с этих позиций интересно как упражнение.

Для неметаллических веществ этот способ классификации пока еще, однако, не получил широкого распространения, возможно, потому, что, будучи всеобъемлющим, он устанавливает структурное сходство таких соединений, которые ни в химическом, ни в физическом отношениях не похожи друг на друга. Чисто топологический подход к образованию структур из полиэдров не принимает во внимание природу сил, связывающих атомы или ионы. Кроме того, используя этот подход, не следует делать однозначный вывод о том, что такие полиэдры существуют в структуре как отдельные частицы. Так, в $NaCl$, где связи близки к идеально ионным, невозможно физически выделить

октаэдрические частицы $NaCl_6$; аналогично и в SiC, имеющем структуру с ковалентной решеткой, нет отдельных тетраэдрических частиц $SiC_4$. Однако в некоторых случаях *полиэдры существуют* как реальные самостоятельные частицы а) в молекулярных соединениях (например, молекула $Al_2Br_6$ состоит из двух тетраэдров, сочлененных общим ребром) и б) в соединениях со сложными ионами (например, структуры силикатов построены из тетраэдров $SiO_4$, сочлененных в сложные анионы, характер которых изменяется от изолированных мономерных частиц до бесконечно протяженных цепей и слоев и далее до трехмерных каркасов).

При анализе предпочтительных типов сочленения полиэдров в различных кристаллических структурах весьма полезно руководствоваться третьим правилом Полинга для структур сложных ионных кристаллов (гл. 8), согласно которому сочленение полиэдров ребрами и в особенности гранями понижает устойчивость структуры. Этот эффект довольно значителен, когда речь идет о катионах с высокими степенями окисления и малыми координационными числами, т. е. о небольших полиэдрах, в особенности о тетраэдрах, заключающих внутри себя катионы с высокими зарядами. При соединении полиэдров ребрами и гранями расстояние катион — катион (т. е. расстояние между центрами полиэдров) уменьшается, в результате чего электростатическое отталкивание катионов усиливается. На рис. 7.12 показаны пары октаэдров, имеющих общую вершину *(а)* и общее ребро *(б)*. Очевидно, что катион-катионное расстояние во втором случае меньше, чем в первом; при сочленении октаэдров гранями (этот случай на рисунке не показан) расстояние между катионами еще уменьшается. При одном и том же катион-анионном расстоянии M—X в тетраэдрах, сочлененных ребрами, межкатионное расстояние меньше, чем в октаэдрах с общими ребрами, поскольку угол между связями M—X—M составляет в тетраэдрах (рис. 7.12, *в*) 71°, а в октаэдрах (рис. 7.12, *б*) 90°. Составить представление о величинах расстояний M—M при различных способах сочленения полиэдров позволяют данные, приведенные в табл. 7.4. Как видно, максимальное межкатионное расстояние реализуется при сочленении как октаэдров, так и тетраэдров общими вершинами, а минимальное — при сочленении тетраэдров гранями. Отметим, что указанные в таблице значения межкатионных расстояний для полиэдров, сочлененных вершинами и ребрами, являются максимально возможными, так как при повороте полиэдров вокруг общей вершины или общего ребра угол между связями M—X—M может стать меньше 180°, что, естественно, уменьшает и межкатионное расстояние. Как видно из приведенных данных, расстояние M—M в тетраэдрах, сочлененных гранями, значительно меньше длины

Рис. 7.12. Катион-катионные расстояния в октаэдрах, сочленяющихся вершинами (*а*) и ребрами (*б*), в тетраэдрах, сочленяющихся ребрами (*в*), и междоузельная катионная позиция в анионной подрешетке типа ГЦК (*г*).



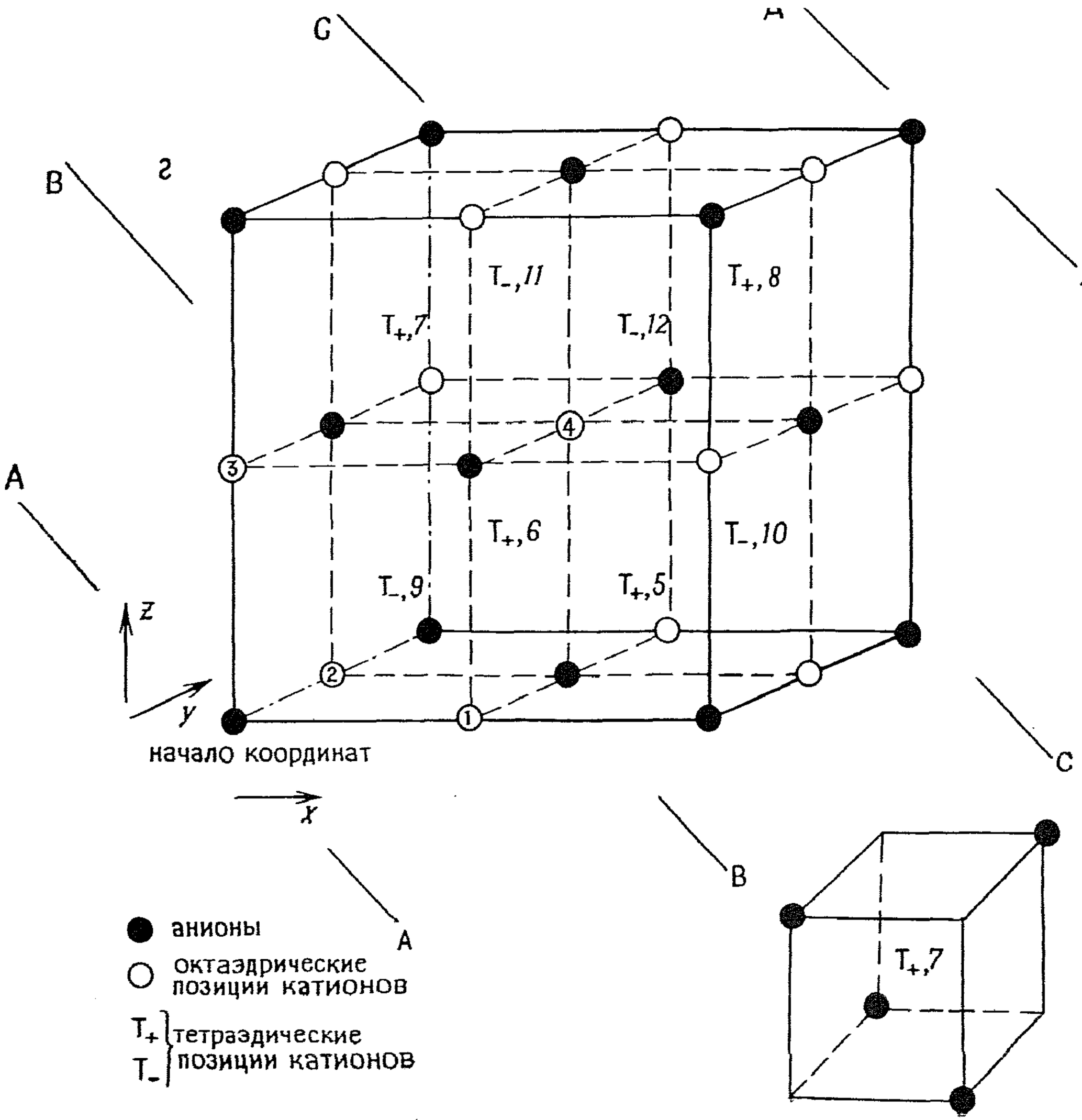



Таблица 7.4. Расстояния между центрами соседних полиэдров $MX_4$ или $MX_6$, сочлененных через общие атомы X [12]

| Сочленяющиеся полиэдры | Расстояния M—M (Å) при сочленении | | |
|---|---|---|---|
| | вершинами [a] | ребрами [a] | гранями |
| Два тетраэдра | 2,00 MX (тетр.) | 1,16 MX (тетр.) | 0,67 MX (тетр.) |
| Два октаэдра | 2,00 MX (окт.) | 1,41 MX (окт.) | 1,16 MX (окт.) |

[a] Указаны максимально возможные значения.

связи M—X. Такая конфигурация оказывается неустойчивой (поскольку возникает сильное взаимное отталкивание катионов) и обычно не встречается. Яркое доказательство этого — отсутствие в природе кристаллов, структура которых являлась бы ГПУ-эквивалентом структуры флюорита (или антифлюорита). Например, в $Na_2O$ — тип антифлюорита — имеется КПУ ионов кислорода; такую решетку можно представить как результат сочленения тетраэдров $NaO_4$ общими ребрами. В случае же ГПУ для кислородной подрешетки при условии полной занятости тетраэдрических позиций катионов тетраэдры $MX_4$ должны были бы соединяться гранями. Таким образом, соединение гранями можно отнести к принципиально невозможному способу сочленения тетраэдров. Хотя при соединении ребрами межкатионное расстояние всего лишь на 16% больше длины связи M—X (табл. 7.4), такой способ сочленения тетраэдров оказывается энергетически уже допустимым, что подтверждается существованием соединений со структурой флюорита.

Сказанное выше не распространяется, однако, на полиэдры, образованные катионами с большим зарядом, когда возможно лишь соединение вершинами. Так, в силикатах, структуры которых построены из тетраэдров $SiO_4$, никогда не встречается сочленение этих тетраэдров ребрами. В идеальной ионной структуре на кремнии должен бы быть сосредоточен заряд +4, но в действительности этот заряд значительно меньше благодаря частично ковалентному характеру связей Si—O. Сравнивая возможности сочленения тетраэдров и октаэдров, следует иметь также в виду, что катион-анионное расстояние M—X для данного катиона и аниона не постоянно, а зависит от типа образуемого ими полиэдра. В плотноупакованных структурах размер тетраэдрических позиций меньше, чем октаэдрических, что иллюстрирует, в частности, соотношение, полученное при сравнении расстояния M—X, например в ГЦК-ячейках структур типа NaCl и флюорита (табл. 7.8):

$$M-X \text{ в } MX_4 \text{ (тетр.)}/M-X \text{ в } MX_6 \text{ (окт.)} = \sqrt{3}/2 = 0{,}866$$

## 7.2. Некоторые наиболее важные структурные типы

### *7.2.1. Структуры типа каменной соли NaCl, цинковой обманки (сфалерита) ZnS и антифлюорита $Na_2O$*

Перечисленные структуры рассматриваются совместно потому, что они имеют одинаковую КПУ анионов (с ГЦК-ячейкой) и отличаются только способом размещения катионов. На рис. 7.12, *г*, изображающем ГЦК-ячейку, показаны положения анионов, октаэдрических и тетраэдрических катионных позиций. Октаэдрические позиции расположены посередине ребер (*1, 2* и *3*) и в центре объема ячейки (*4*). Для более ясного представления тетраэдрических позиций $T_+$ и $T_-$ целесообразно разделить элементарную ячейку на восемь кубиков меньшего размера, проведя сечения через середины всех ребер ячейки (штриховые линии). В таких кубиках анионы занимают только четыре из имеющихся восьми вершин, а в середине между ними образуется тетраэдрическая позиция (рис. 7.12, *г*). Разделение элементарной ячейки на октанты не только позволяет непосредственно представить тетраэдрические позиции, но и облегчает вычисления таких параметров тетраэдра, как длина связи, угол между связями и т. д. Тетраэдрические позиции образуются в каждом из октантов, а их тип ($T_+$ и $T_-$) чередуется вдоль каждой из осей.

Слои с плотной упаковкой анионов ориентированы параллельно плоскостям элементарной ячейки {111} (рис. 7.5); на рис. 7.12, *г* показаны четыре таких слоя — ABCA. Анионы в элементарной ячейке имеют координаты (гл. 6):

$$000,\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0,\ \frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2},\ 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$$

В этот ряд включен только один угловой анион с координатами 000, поскольку другие, имеющие координаты 100, 110 и т. д., эквивалентны и их можно считать вершинами примыкающих элементарных ячеек. Аналогично из двух анионов, лежащих на каждой паре противоположных граней (например, $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$ и $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 1$), в этот ряд помещен только один, поскольку второй эквивалентен и получается путем трансляции на длину элементарной ячейки в соответствующем направлении (в рассмотренном примере вдоль оси *z*). Образовавшиеся катионные позиции имеют следующие координаты:

| | |
|---|---|
| Октаэдрические позиции | *1*—$^1/_2 00$, *2*—$0^1/_2 0$, *3*—$00^1/_2$, *4*—$^1/_2\ ^1/_2\ ^1/_2$ |
| Тетраэдрические позиции $T_+$ | *5*—$^3/_4\ ^1/_4\ ^1/_4$, *6*—$^1/_4\ ^3/_4\ ^1/_4$, *7*—$^1/_4\ ^1/_4\ ^3/_4$, *8*—$^3/_4\ ^3/_4\ ^3/_4$ |
| Тетраэдрические позиции $T_-$ | *9*—$^1/_4\ ^1/_4\ ^1/_4$, *10*—$^3/_4\ ^3/_4\ ^1/_4$, *11*—$^1/_4\ ^3/_4\ ^3/_4$, *12*—$^3/_4\ ^1/_4\ ^3/_4$. |

Заметим, что элементарная ячейка, включающая в себя 4 аниона, содержит по четыре катионные позиции каждого типа — О, $T_+$ и $T_-$. При помещении катионов в позиции того или иного

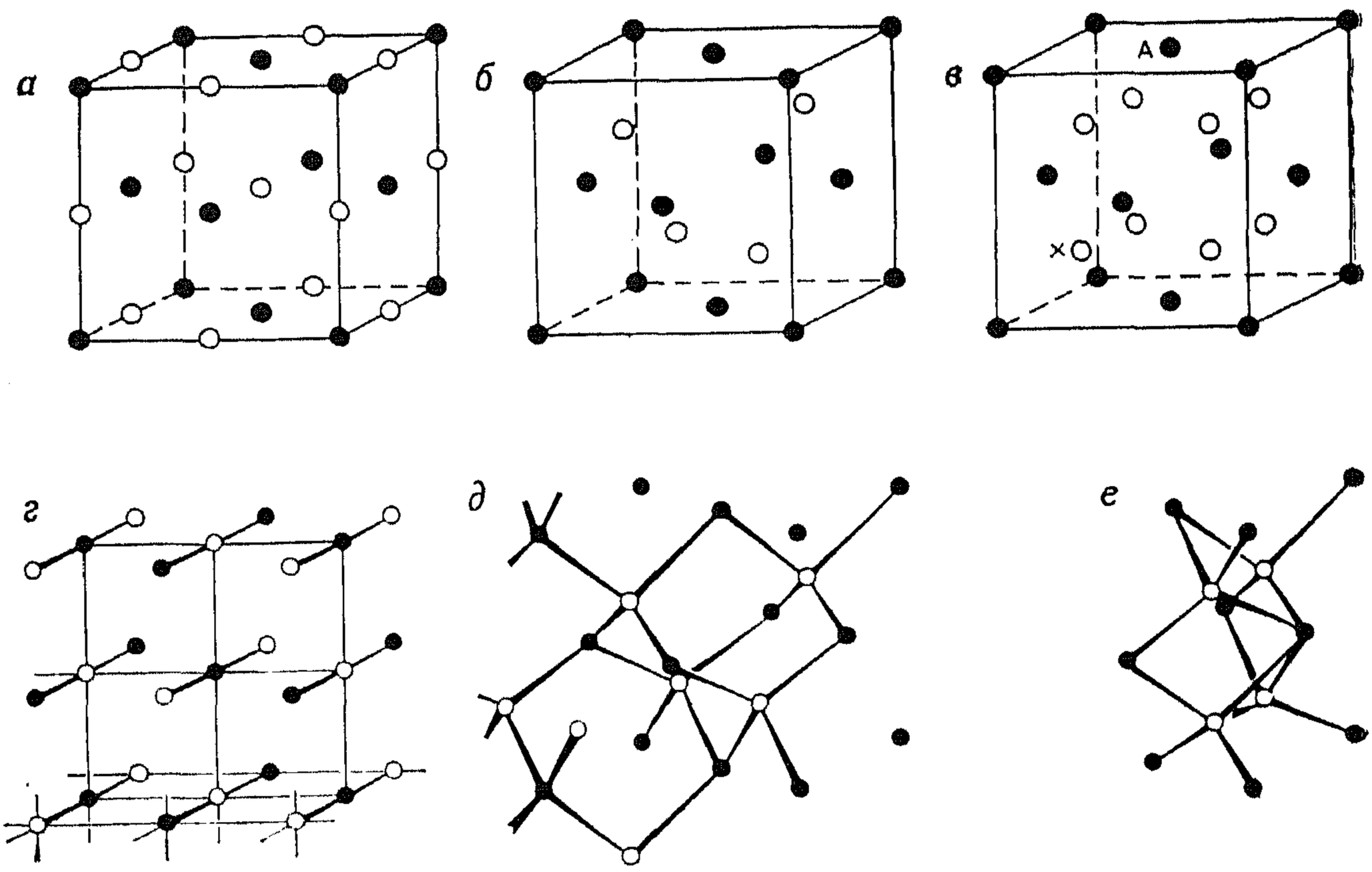



Рис. 7.13. Элементарные ячейки NaCl (*а*), сфалерита ZnS (*б*), $Na_2O$ (*в*) и координационное окружение ионов в NaCl (*г*), ZnS (*д*) и $Na_2O$ (*е*). Светлые кружки — катионы, темные — анионы.

сорта происходит образование различных структур, в частности каменной соли (○ заняты катионами, $T_+$ и $T_-$ свободны), цинковой обманки ($T_+$ или $T_-$ заняты, ○, $T_-$ или $T_+$ свободны), антифлюорита ($T_+$, $T_-$ заняты, ○ свободны).

Элементарные ячейки этих трех структур показаны на рис. 7.13, *а*—*в*. На рис. 7.13, *г*—*е* они воспроизведены в той же ориентации, но с выделением координационного окружения ионов. В NaCl (*г*) анионы и катионы имеют октаэдрическую координацию, тогда как в сфалерите (*д*) они находятся в тетраэдрическом окружении. В антифлюорите (*е*) катионы имеют тетраэдрическую координацию, а КЧ анионов (на рисунке не показаны) равно 8.

Для координационных чисел действует общее правило, согласно которому в любой структуре со стехиометрией $A_nX_m$ КЧ A и X должны относиться как $m:n$. И в NaCl, и в сфалерите $m=n$, и, следовательно, в этих структурах анионы и катионы имеют одинаковые КЧ. В антифлюорите, отвечающем стехиометрии $A_2X$, КЧ катионов и анионов относятся как 1:2, а поскольку катионы занимают тетраэдрические позиции, то понятно, почему КЧ атомов должно быть равно 8.

Тетраэдрическая координация катионов в антифлюорите показана на рис. 7.13, *е*. Для того чтобы убедиться, что КЧ анионов действительно 8, целесообразно совместить начало элементарной ячейки с катионным, а не анионным узлом. Это можно достигнуть, сместив элементарную ячейку вдоль одной из объемных диагоналей на $^1/_4$ ее длины. В частности, катион с координатами $^1/_4$ $^1/_4$ $^1/_4$, отмеченный на рис. 7.13, *в* крестиком, может быть принят за новое начало координат. В таком случае координаты остальных ионов в новой ячейке получаются вычитанием $^1/_4$ из соответствующих координат в первоначальной («старой») ячейке.

| | *Старые координаты* | *Новые координаты* |
|---|---|---|
| *Анионы* | 000 | $-\frac{1}{4}\ -\frac{1}{4}\ -\frac{1}{4} \rightarrow \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}$ |
| | $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$ | $\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ -\frac{1}{4} \rightarrow \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}$ |
| | $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$ | $\frac{1}{4}\ -\frac{1}{4}\ \frac{1}{4} \rightarrow \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}$ |
| | $0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$ | $-\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4} \rightarrow \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}$ |
| *Катионы* | $\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}$ | 000 |
| | $\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}$ | $00\frac{1}{2}$ |
| | $\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}$ | $0\frac{1}{2}\ 0$ |
| | $\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}$ | $\frac{1}{2}\ 00$ |
| | $\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}$ | $0\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$ |
| | $\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}$ | $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$ |
| | $\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}$ | $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$ |
| | $\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}$ | $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$ |

Если в результате вычитания получаются отрицательные координаты, например $-1/4\ -1/4\ -1/4$, то это означает, что эти позиции лежат вне новой элементарной ячейки и надо найти эквивалентные им позиции внутри ячейки. В данном случае, прибавив единицу к каждой отрицательной координате, получим $3/4\ 3/4\ 3/4$. Прибавление единицы к какой-либо координате означает передвижение вдоль соответствующего направления в аналогичную позицию соседней элементарной ячейки; детальнее это показано в приложении (разд. 4). Новая элементарная ячейка структуры антифлюорита с началом координат, совпа-

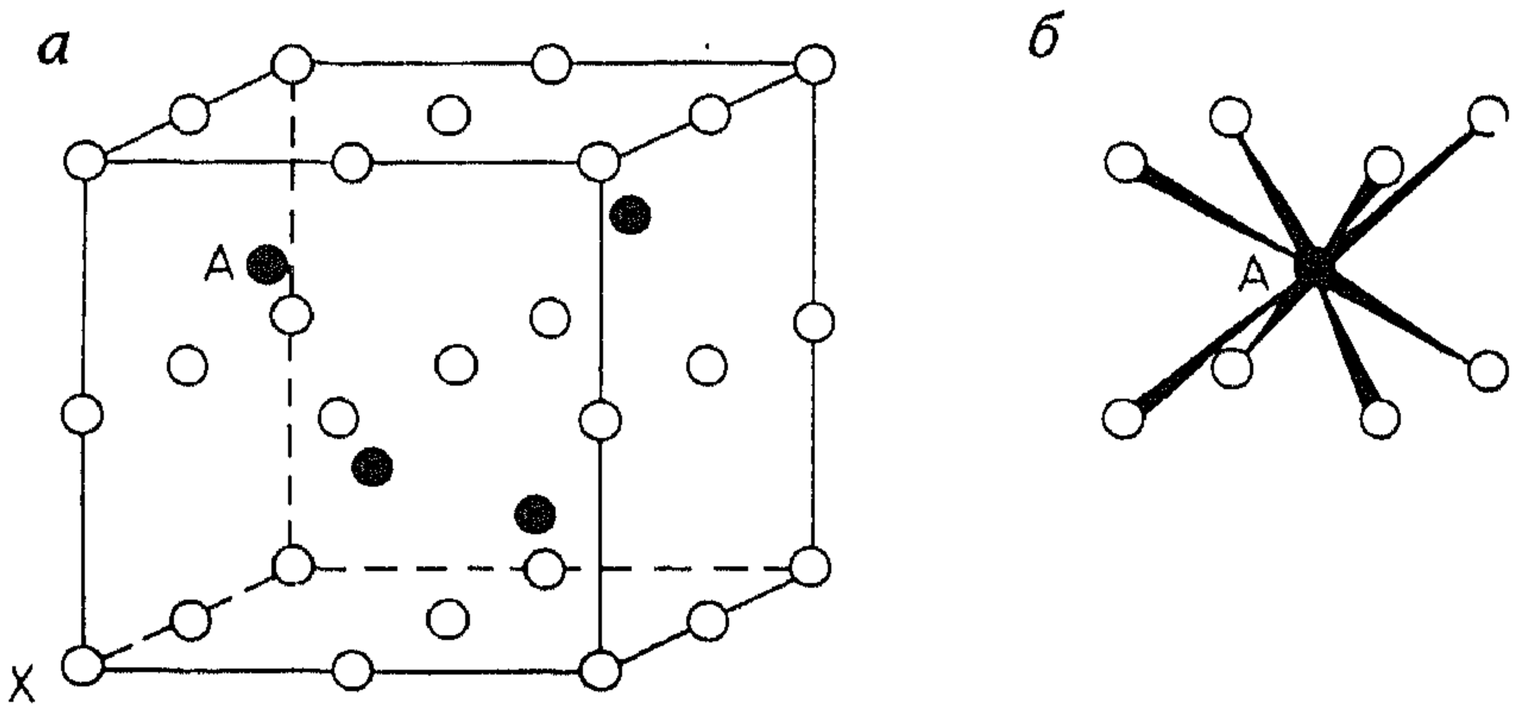



Рис. 7.14. Структуры флюорита и антифлюорита с началом координат в катионном узле.

дающим с катионом, отмеченным крестиком, показана на рис. 7.14, *а*. Катионы размещаются в этой ячейке в вершинах, на серединах ребер, в центре граней и объема. Для того чтобы выявить окружение анионов, надо вновь, как и на рис. 7.12, мысленно разделить элементарную ячейку на восемь кубиков меньшего размера. В каждом таком кубике катионы занимают все восемь вершин, и, следовательно, позиция в центре куба имеет КЧ 8. Располагающиеся в этих позициях анионы заполняют четыре из восьми кубов в таком порядке, что вдоль любой из координатных осей занятая позиция чередуется с незанятой. Координационное окружение выделенного аниона изображено на рис. 7.14, *б*.

Перемещение начала координат из анионного узла в катионный дает возможность увидеть структуру антифлюорита совсем в другом ракурсе. В случае структур каменной соли и сфалерита перемещение начала координат не приводит к иному изображению структур, поскольку в них позиции катионов и анионов взаимозаменяемы.

Итак, при рассмотрении структур NaCl, ZnS и $Na_2O$ были использованы оба подхода: 1) концепция плотнейшей упаковки и 2) концепция элементарной ячейки (с соответствующими терминами). Рассмотрим теперь их структуры как построенные из

пространственных полиэдров. На рис. 7.13, *г—е* и 7.14, *б* показано координационное окружение всех ионов в названных структурах. Каждый ион с его ближайшим окружением можно представить в виде соответствующего полиэдра, например в сфалерите расположение иона цинка и четырех ближайших к нему ионов серы (или ион серы+четыре иона цинка) соответствует

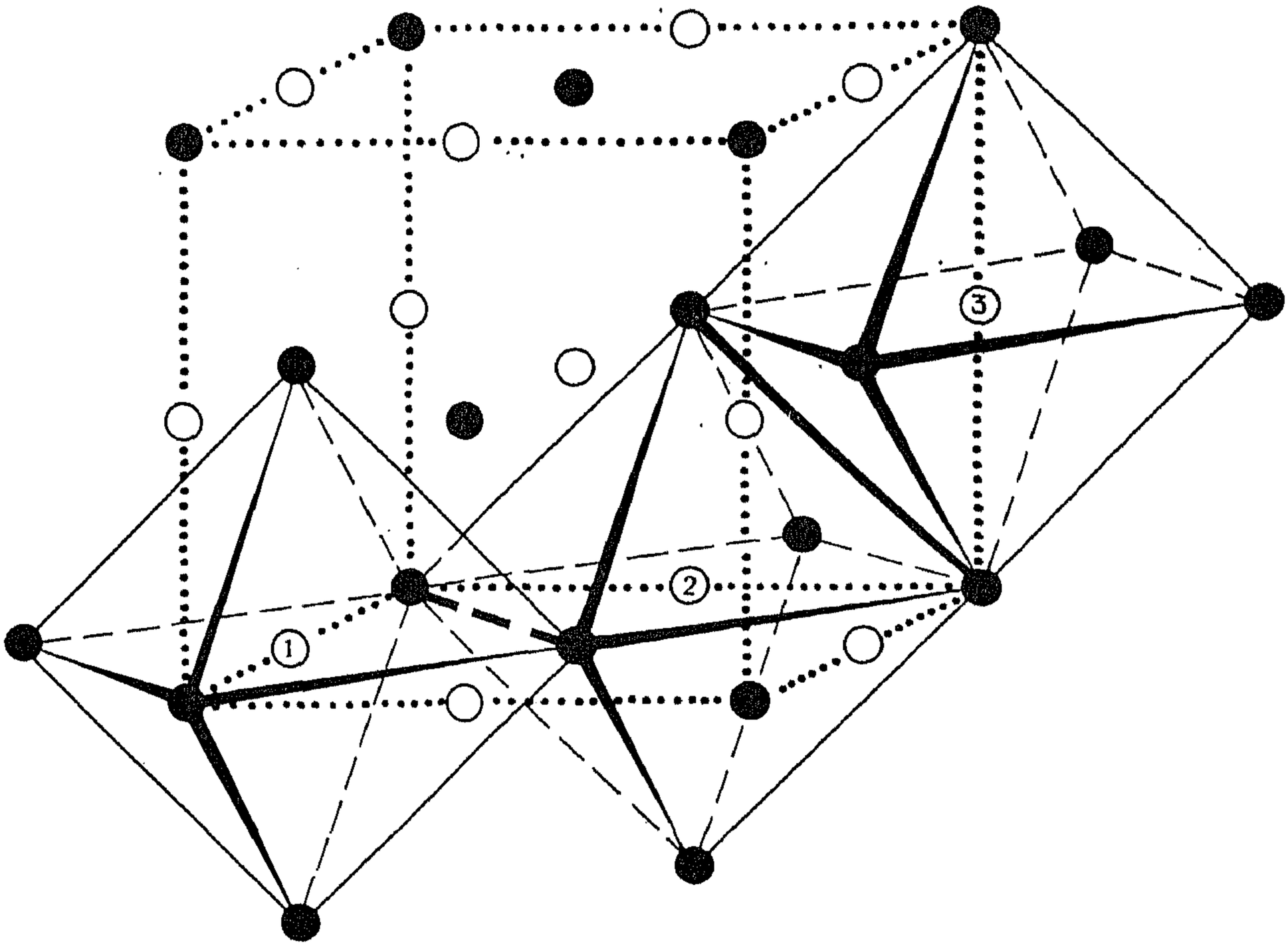



Рис. 7.15. Элементарная ячейка структуры, каменной соли, представленная в виде октаэдров, сочлененных ребрами.

тетраэдру. Далее необходимо выяснить, каким образом эти полиэдры соединены: вершинами, ребрами или гранями.

В структуре каменной соли октаэдры $NaCl_6$ соединяются общими ребрами. Каждый октаэдр имеет 12 ребер, и каждое ребро является общим для двух оэктаэдров. На рис. 7.15 показаны элементарная ячейка NaCl (в той же ориентации, что и на рис. 7.13, *а*) и октаэдры, построенные вокруг катионов *1, 2* и *3*, лежащих на серединах ребер. Общее ребро октаэдров *1* и *2* выделено жирной штриховой линией, а соединяющее октаэдры *2* и *3* — жирной сплошной линией. Поскольку каждый октаэдр соединяется ребрами с двенадцатью другими октаэдрами, то детально изобразить все это на одном рисунке довольно трудно. Вместо этого на рис. 7.16 приведено схематическое изображение структуры NaCl в виде слоев октаэдров с тетраэдрическими междоузлиями между последними ($T_+$ и $T_-$). Как правило, в структуре типа NaCl эти междоузлия незаполнены.

Каждая грань октаэдра в этой структуре параллельна анионным слоям с плотной упаковкой. Для большей наглядности параллельные грани октаэдров пронумерованы, а также маркированы графическими средствами; таким образом выявлены четыре серии граней, соответствующие четырем ориентациям плотноупакованных плоскостей в структуре с КПУ анионов.

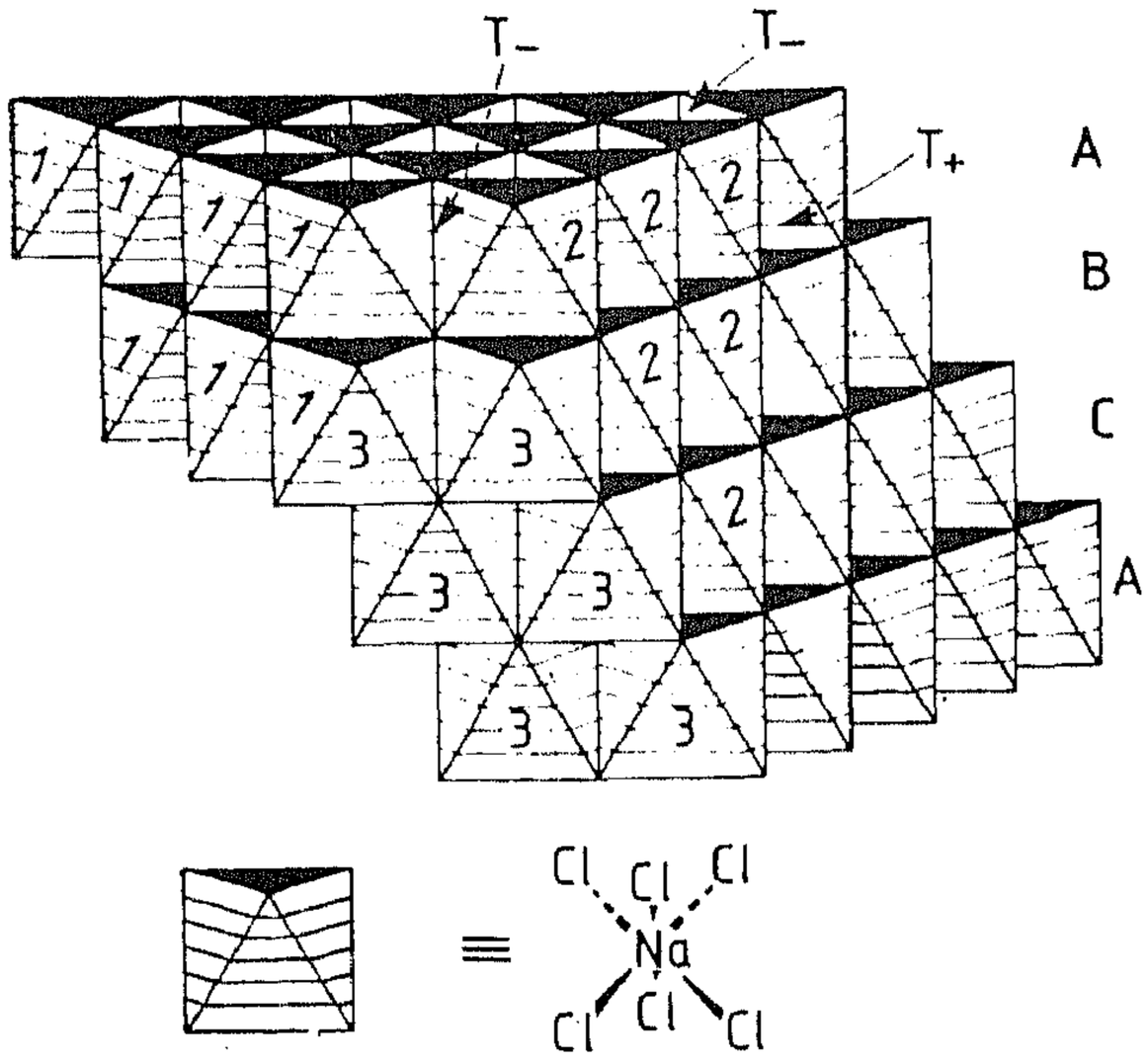


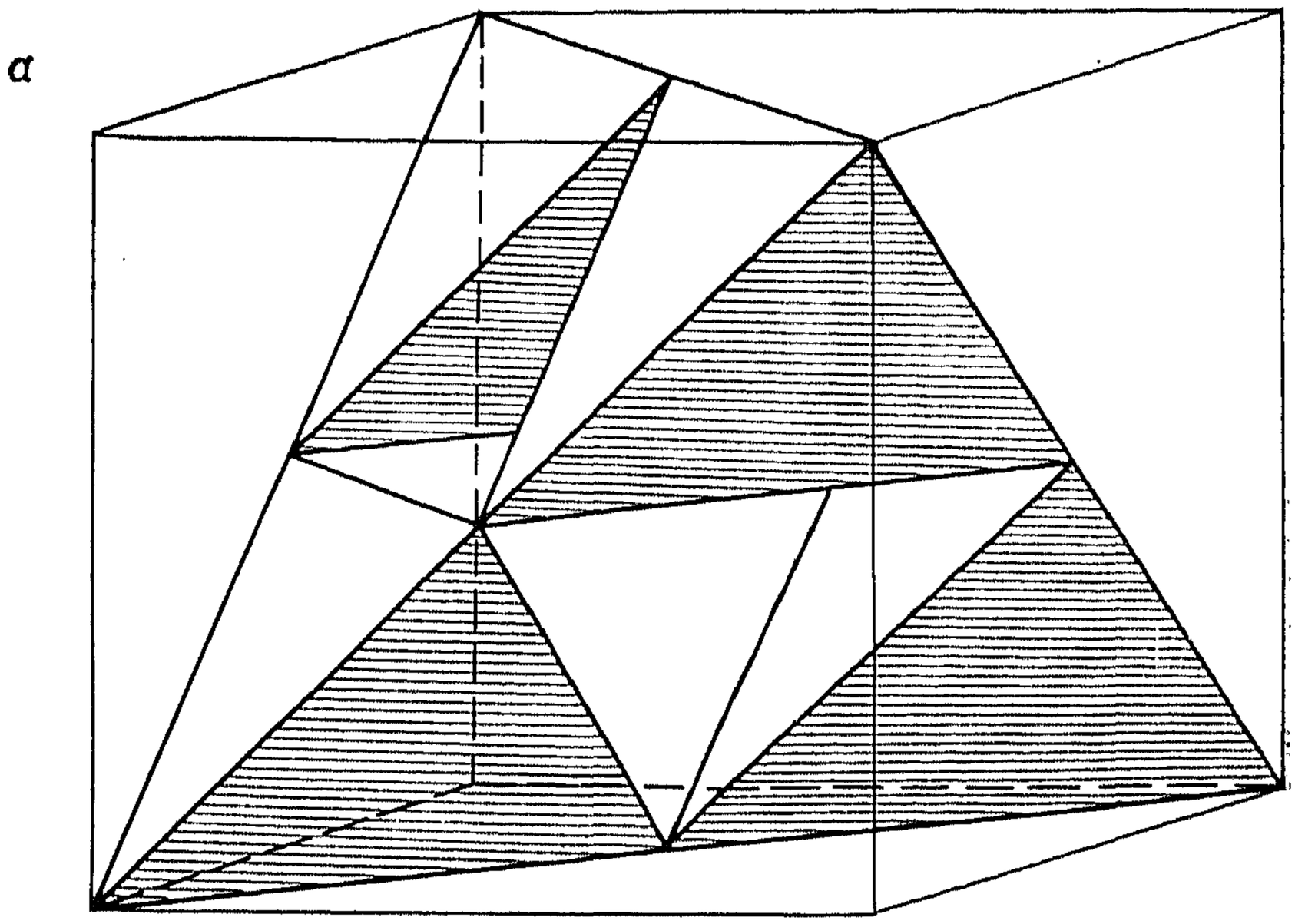

Рис. 7.16. Структура каменной соли, построенная из октаэдров, сочлененных ребрами.

В структуре каменной соли кристаллизуется большое число соединений со стехиометрией AB. Параметры кубических элементарных ячеек этих соединений приведены в табл. 7.5. К этому структурному типу относятся многие галогениды и гидриды щелочных металлов, серебра и аммония, многочисленные халькогениды (включая оксиды) двухвалентных металлов, в том числе щелочноземельных и переходных. Многие из этих соединений являются ионными, а другие, например TiO, имеют металлический характер.

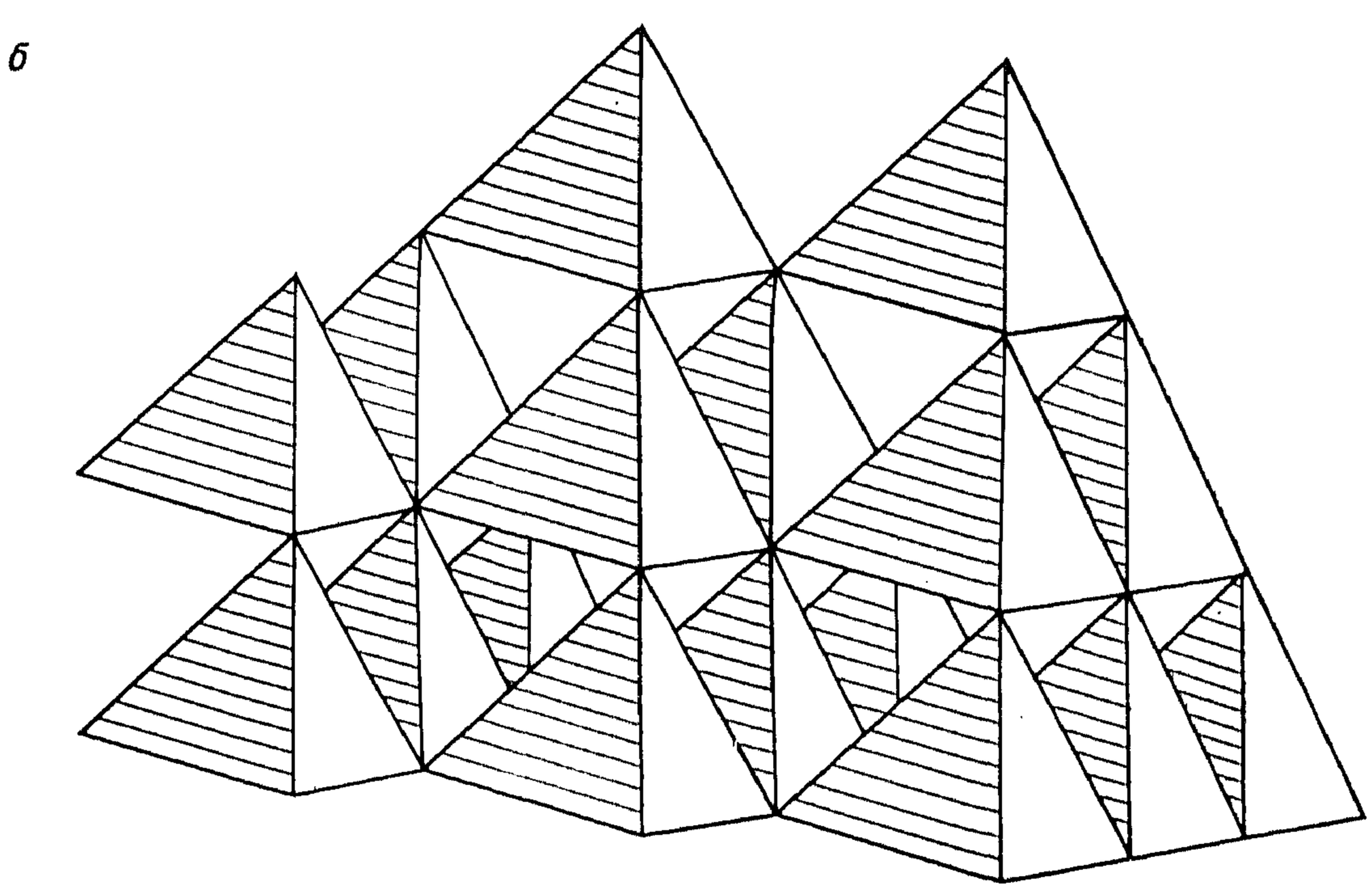
Структура сфалерита состоит из тетраэдров $ZnS_4$ или $SZn_4$, соединенных вершинами (рис. 7.13, *д*). Каждая вершина — об-

Таблица 7.5. Некоторые соединения со структурой типа NaCl

| Соединение | *a*, Å | Соединение | *a*, Å | Соединение | *a*, Å | Соединение | *a*, Å |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| MgO | 4,213 | MgS | 5,200 | LiF | 4,0270 | KF | 5,347 |
| CaO | 4,8105 | CaS | 5,6948 | LiCl | 5,1396 | KCl | 6,2931 |
| SrO | 5,160 | SrS | 6,020 | LiBr | 5,5013 | KBr | 6,5966 |
| BaO | 5,539 | BaS | 6,386 | LiI | 6,00 | KI | 7,0655 |
| TiO | 4,177 | α-MnS | 5,224 | LiH | 4,083 | RbF | 5,6516 |
| MnO | 4,445 | MgSe | 5,462 | NaF | 4,64 | RbCl | 6,5810 |
| FeO | 4,307 | CaSe | 5,924 | NaCl | 5,6402 | RbBr | 6,889 |
| CoO | 4,260 | SrSe | 6,246 | NaBr | 5,9772 | RbI | 7,342 |
| NiO | 4,1769 | BaSe | 6,600 | NaI | 6,473 | AgF | 4,92 |
| CdO | 4,6953 | CaTe | 6,356 | NaH | 4,890 | AgCl | 5,549 |
| SnAs | 5,7248 | SrTe | 6,660 | ScN | 4,44 | AgBr | 5,7745 |
| TiC | 4,3285 | BaTe | 7,00 | TiN | 4,240 | | |
| UC | 4,955 | LaN | 5,30 | UN | 4,890 | | |



*а*




*б*

Рис. 7.17. Элементарная ячейка структуры сфалерита (*а*) и фрагмент структуры, построенный из тетраэдров, сочлененных вершинами (*б*).

Таблица 7.6. Некоторые соединения со структурой цинковой обманки (сфалерита)

| Соединение | $a$, Å | Соединение | $a$, Å | Соединение | $a$, Å | Соединение | $a$, Å | Соединение | $a$, Å |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| CuF | 4,255 | BeS | 4,8624 | β-CdS | 5,818 | BN | 3,616 | GaP | 5,448 |
| CuCl | 5,416 | BeSe | 5,07 | CdSe | 6,077 | BP | 4,538 | GaAs | 5,6534 |
| γ-CuBr | 5,6905 | BeTe | 5,54 | CdTe | 6,481 | BAs | 4,777 | GaSb | 6,095 |
| γ-CuI | 6,051 | β-ZnS | 5,4060 | HgS | 5,8517 | AlP | 5,451 | InP | 5,869 |
| γ-AgI | 6,495 | ZnSe | 5,667 | HgSe | 6,085 | AlAs | 5,662 | InAs | 6,058 |
| β-MnS (красный) | 5,600 | ZnTe | 6,1026 | HgTe | 6,453 | AlSb | 6,1347 | InSb | 6,4782 |
| β-MnSe | 5,88 | β-SiC | 4,358 | | | | | | |

щая для четырех таких тетраэдров; это обусловлено уже тем, что КЧ катионов и анионов ZnS равны. Элементарная ячейка сфалерита в виде соединенных вершинами тетраэдров $ZnS_4$ изображена на рис. 7.17, *а*. Грани тетраэдров параллельны плотноупакованным слоям анионов (т. е. плоскостям {111}); для наглядности на рис. 7.17, *б* изображен фрагмент структуры сфалерита, где одна из граней тетраэдра ориентирована горизонтально. Традиционно структуру ZnS представляют образованной плотноупакованными слоями анионов серы, тетраэдрические пустоты между которыми занимают меньшие по размеру ионы цинка. Поскольку при обмене местами ионов $Zn^{2+}$ и $S^{2-}$ получается та же самая решетка, то эту структуру можно описать и как плотную упаковку ионов $Zn^{2+}$ с ионами серы $S^{2-}$, занимающими один из типов тетраэдрических позиций. Третье эквивалентное описание можно получить с помощью КПУ тетраэдров $ZnS_4$ (или $SZn_4$).

Параметры элементарных ячеек соединений, кристаллизующихся в структуре сфалерита, приведены в табл. 7.6. Связь в этих соединениях менее ионная, чем в соответствующих соединениях AB со структурой каменной соли, поэтому оксиды обычно не образуют структуры сфалерита (ZnO, имеющий две полиморфные модификации — сфалерит и вюртцит, является исключением; в табл. 7.6 он не включен). Сульфиды, селениды и теллуриды щелочноземельных металлов имеют структуру каменной соли, тогда как более ковалентные халькогениды Be, Zn, Cd и Hg относятся к структурному типу сфалерита. Большая часть галогенидов одновалентных металлов имеет структуру NaCl, за исключением более ковалентных галогенидов меди (I) и γ-AgI.

Структура антифлюорита (рис. 7.13, *е* и 7.14) содержит катионы в тетраэдрической координации и анионы с КЧ 8. Это дает возможность рассматривать структуру двояко: как трехмерный

Таблица 7.7. Некоторые соединения со структурой типа флюорита и антифлюорита

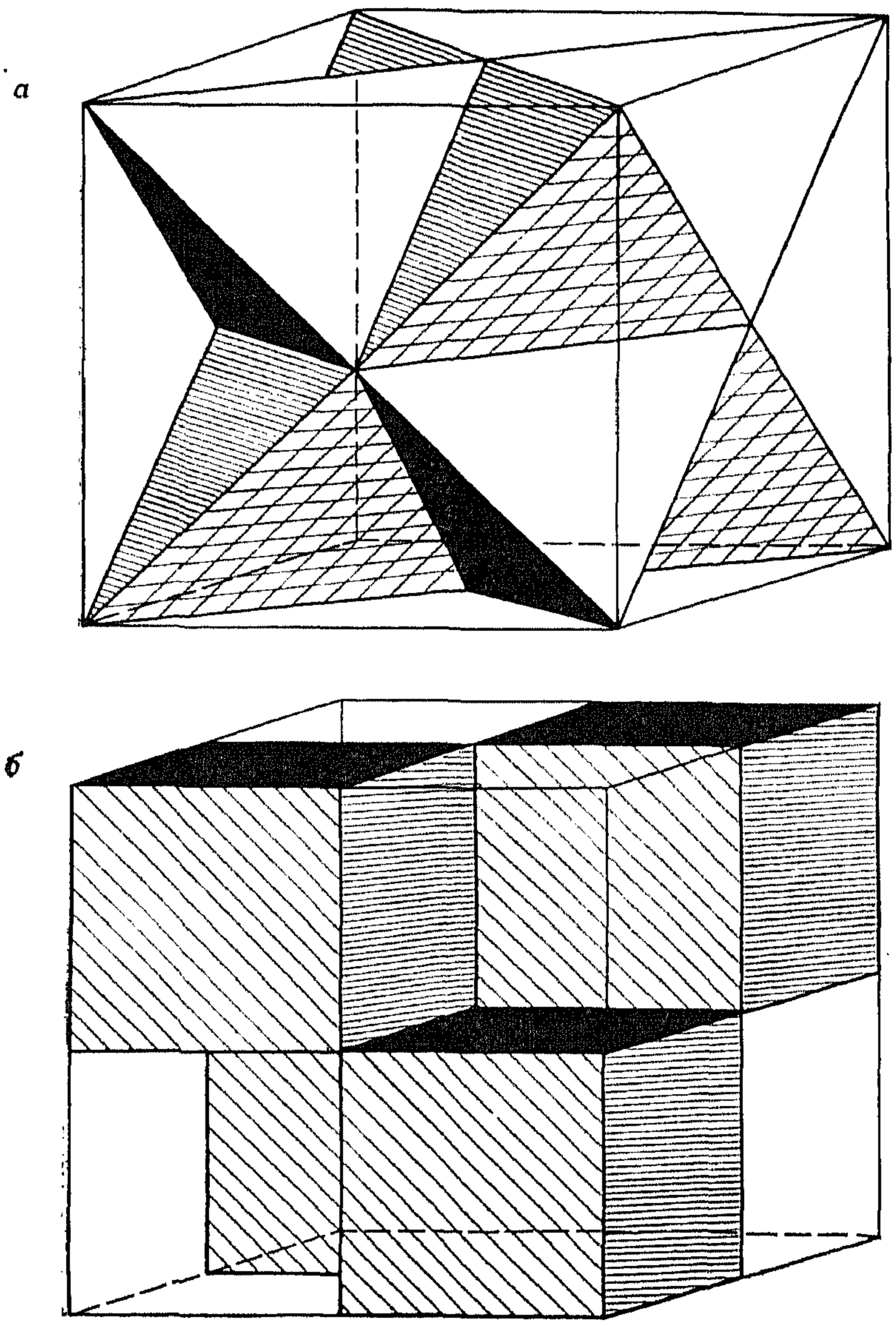
| Структура флюорита | | | | Структура антифлюорита | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Соединение | $a$, Å | Соединение | $a$, Å | Соединение | $a$, Å | Соединение | $a$, Å |
| $CaF_2$ | 5,4626 | $PbO_2$ | 5,349 | $Li_2O$ | 4,6114 | $K_2O$ | 6,449 |
| $SrF_2$ | 5,800 | $CeO_2$ | 5,4110 | $Li_2S$ | 5,710 | $K_2S$ | 7,406 |
| $SrCl_2$ | 6,9767 | $PrO_2$ | 5,392 | $Li_2Se$ | 6,002 | $K_2Se$ | 7,692 |
| $BaF_2$ | 6,2001 | $ThO_2$ | 5,600 | $Li_2Te$ | 6,517 | $K_2Te$ | 8,168 |
| $BaCl_2$ | 7,311 | $PaO_2$ | | $Na_2O$ | 5,55 | $Rb_2O$ | 6,74 |
| $CdF_2$ | 5,3895 | $UO_2$ | 5,372 | $Na_2S$ | 6,539 | $Rb_2S$ | 7,65 |
| $HgF_2$ | 5,5373 | $NpO_2$ | 5,4334 | $Na_2Se$ | 6,823 | | |
| $EuF_2$ | 5,836 | $PuO_2$ | 5,386 | $Na_2Te$ | 7,329 | | |
| $\beta$-$PbF_2$ | 5,940 | $AmO_2$ | 5,376 | | | | |
| | | $CmO_2$ | 5,3598 | | | | |

каркас из тетраэдров или как трехмерный каркас из кубов (рис. 7.18, *а* и *б*). Элементарная ячейка может состоять 1) из восьми тетраэдров $NaO_4$ или 2) из четырех кубов $ONa_8$. Сочленение тетраэдров в каркас осуществляется ребрами, при этом каждое ребро принадлежит двум тетраэдрам. Кубы же сочленяются вершинами, и каждая вершина становится общей только для четырех кубов (максимальное число кубов, которое может соединяться в одной вершине, равно 8). Кубы также соединяются по ребрам, но каждое ребро — общее только для двух кубов, тогда как в предельном случае по общему ребру может сочленяться четыре куба. Архитектурное сооружение, фотография которого воспроизведена на рис. 7.18, представляет собой одну из самых крупных в мире моделей антифлюорита в виде пространственного каркаса, построенного из кубов с общими вершинами.

Двум способам описания полиэдрической структуры антифлюорита соответствуют два различных класса соединений с этой структурой. До сих пор обсуждались оксиды и другие халькогениды щелочных металлов со структурой *антифлюорита* (табл. 7.7) с общей формулой $A_2^{+}X^{2-}$. Вторая группа соединений, включающая фториды крупных двухзарядных катионов $M^{2+}F_2$ и оксиды четырехзарядных катионов $M^{4+}O_2$, имеет структуру типа флюорита, в которой КЧ катионов 8, а КЧ анионов 4, что действительно противоположно структуре антифлюорита. Кубические полиэдры на рис. 7.18, *б* и *в* в равной степени изображают также группировки $MF_8$ и $MO_8$ в структуре флюорита. Обычно описывая эту структуру, говорят о примитивной кубической решетке анионов, в которой центры кубических объемов через один заняты катионами, имеющими таким образом КЧ 8. Подобное описание находится в соответ-

ствии с рис. 7.18, *б* и *в*. Необходимо, однако, подчеркнуть, что в действительности флюорит имеет не примитивную, а гранецентрированную кубическую решетку, а примитивные кубы соответствуют лишь $^1/_8$ элементарной ГЦК-ячейки. Приведенное описание структуры флюорита выявляет ее сходство со структурой CsCl (см. следующий раздел). Различие этих структур состоит в том, что в последней катионы занимают все позиции в центрах объемов кубов.

Очень часто бывает нужно найти длину связи или какое-либо другое межатомное расстояние в кристаллических структурах; как правило, это легко сделать, в особенности для кристаллов с ортогональными элементарными ячейками (т. е. такими, в которых $\alpha=\beta=\gamma=90°$), на основе простых геометрических соображений. Например, в структуре типа NaCl



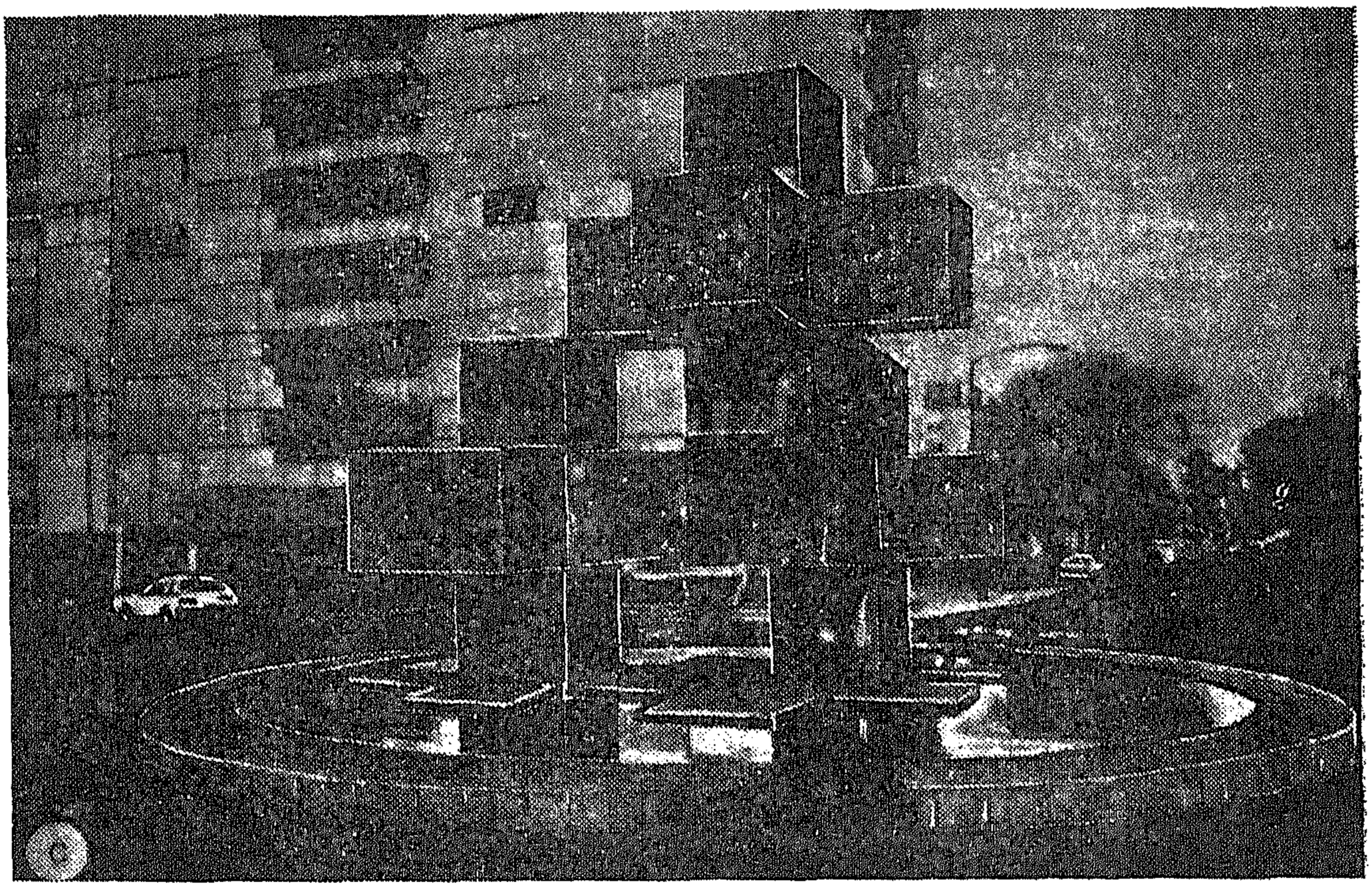


Рис. 7.18. Структура антифлюорита. Элементарная ячейка, построенная из тетраэдров $NaO_4$ (*а*) и кубов $ONa_8$ (*б*), а также архитектурное сооружение (на окружной дороге Мехико-Сити) — «модель» структуры, построенной из кубов (*в*).

максимальное катион-анионное расстояние составляет $a/2$, а межанионное $a/\sqrt{2}$. С целью облегчения таких расчетов для основных структурных типов в табл. 7.8 приведены соответствующие формулы. Используя эти формулы и данные о параметрах элементарных ячеек (например, данные табл. 7.5), можно рассчитать межионные (межатомные) расстояния для конкретных соединений.

Возвращаясь к трем рассмотренным выше структурным типам, можно убедиться в том, что концепция плотнейшей упаковки анионов с размещением катионов в междоузлиях не подходит для описания структуры флюорита. Например, структуру $Na_2O$ можно представить как КПУ ионов $O^{2-}$, в тетраэдрических пустотах которой размещены ионы $Na^+$; в то же время в соединениях со структурой типа флюорита, например $CaF_2$, КПУ образуют ионы $Ca^{2+}$, а тетраэдрические пустоты занимают ионы $F^-$. Расчеты, однако, показывают, что хотя расположение ионов $Ca^{2+}$ и соответствует КПУ, эти катионы удалены друг от друга; из табл. 7.7 и 7.8 следует, что расстояние Ca—Ca равно 3,86 Å, что намного превышает диаметр иона $Ca^{2+}$ (~2,2÷2,6 Å в зависимости от используемой шкалы ион-

Таблица 7.8. Расчет межатомных расстояний в некоторых простых структурах

| Структура | Межатомное расстояние | Число соседей на таком расстоянии | Формула для расчета расстояния через параметры решетки |
|---|---|---|---|
| Каменная соль (кубическая) | Na—Cl | 6 | $a/2=0{,}5\,a$ |
| | Cl—Cl | 12 | $a/\sqrt{2}=0{,}707\,a$ |
| | Na—Na | 12 | $a/\sqrt{2}=0{,}707\,a$ |
| Сфалерит (кубическая) | Zn—S | 4 | $a\sqrt{3}/4=0{,}433\,a$ |
| | Zn—Zn | 12 | $a/\sqrt{2}=0{,}707\,a$ |
| | S—S | 12 | $a/\sqrt{2}=0{,}707\,a$ |
| Флюорит (кубическая) | Ca—F | 4 или 8 | $a\sqrt{3}/4=0{,}433\,a$ |
| | Ca—Ca | 12 | $a/\sqrt{2}=0{,}707\,a$ |
| | F—F | 6 | $a/2=0{,}5\,a$ |
| Вюртцит[a] (гексагональная) | Zn—S | 4 | $a\sqrt{3/8}=0{,}612\,a=3c/8=0{,}375\,c$ |
| | Zn—Zn | 12 | $a=0{,}612\,c$ |
| | S—S | 12 | $a=0{,}612\,c$ |
| Арсенид никеля[a] (гексагональная) | Ni—As | 6 | $a/\sqrt{2}=0{,}707\,a=0{,}433\,a$ |
| | As—As | 12 | $a=0{,}612\,c$ |
| | Ni—Ni | 2 | $c/2=0{,}5\,c=0{,}816\,a$ |
| | Ni—Ni | 6 | $a=0{,}612\,c$ |
| Хлорид цезия (кубическая) | Cs—Cl | 8 | $a\sqrt{3}/2=0{,}866\,a$ |
| | Cs—Cs | 6 | $a$ |
| | Cl—Cl | 6 | $a$ |
| Иодид кадмия (гексагональная) | Cd—I | 6 | $a/\sqrt{2}=0{,}707$ $a=0{,}433\,c$ |
| | I—I | 12 | $a=0{,}612\,c$ |
| | Cd—Cd | 6 | $a=0{,}612\,c$ |

[a] Соотношения не выполняются, если $c/a\neq1{,}633$.

ных радиусов); следовательно, $CaF_2$ — типичный пример соединения с эвтактической структурой. Расстояние F—F в этом соединении составляет 2,73 Å, что в сопоставлении с ионным радиусом фтора (1,2÷1,4 Å) говорит о том, что анионы касаются (или почти касаются) друг друга. Мотив образуемой ими примитивной кубической решетки не соответствует плотнейшей упаковке, но так как они касаются друг друга, то, возможно, что этот путь описания структуры ближе к реальности, чем предположение о КПУ ионов $Ca^{2+}$.

### *7.2.2. Структурные типы вюртцита ZnS и арсенида никеля NiAs*

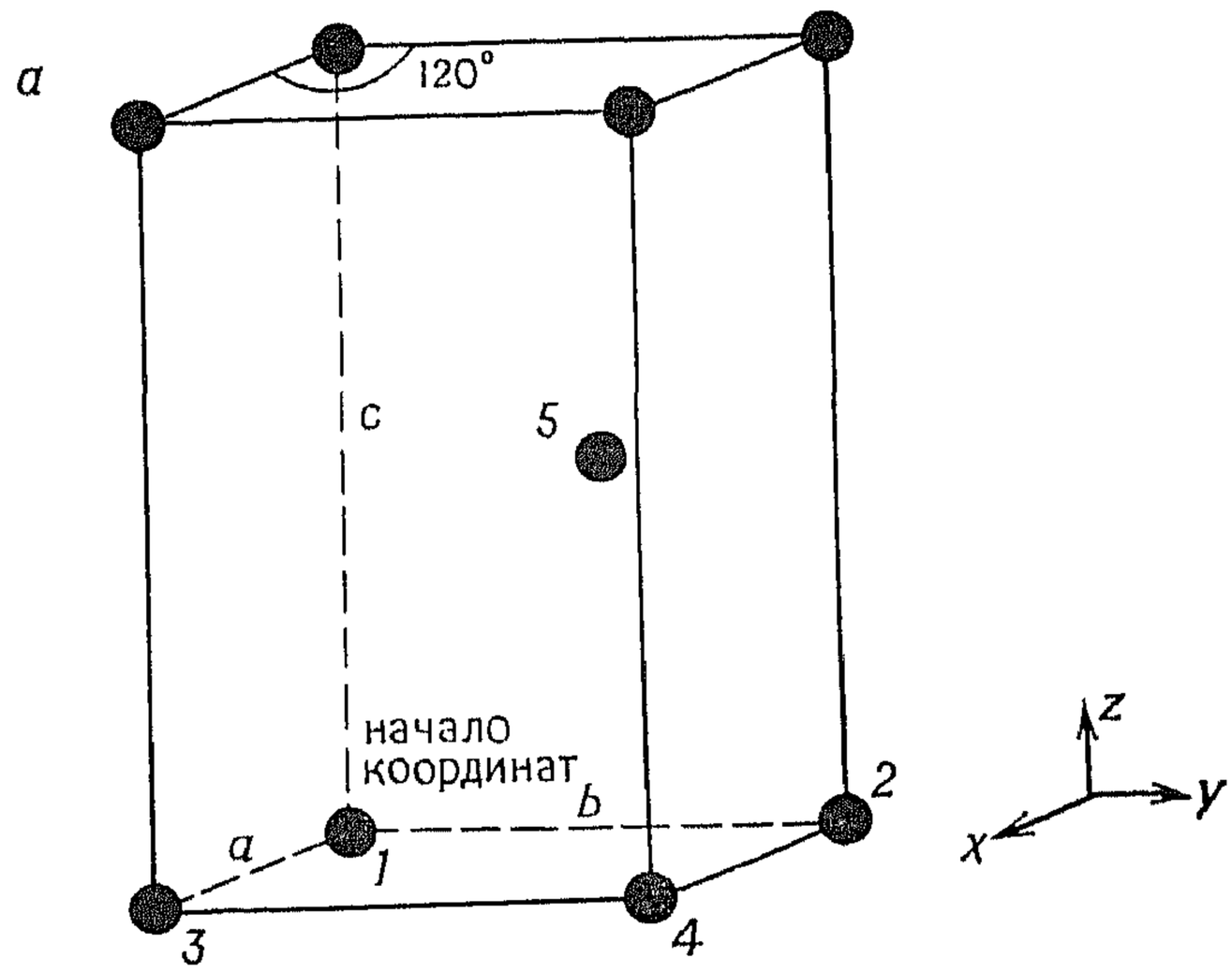
Сходство этих структур состоит в наличии ГПУ анионов, а различие — в расположении катионов. Так, в вюртците позиции $T_+$ (или $T_-$) заняты, а $T_-$ (или $T_+$) и O свободны; в NiAs по-

зиции О заняты, а $T_+$ и $T_-$ свободны. Эти структуры — гексагональные аналоги соответствующих кубических плотноупакованных структур — сфалерита и NaCl. Отметим, что гексагональных аналогов флюорита и антифлюорита не существует.

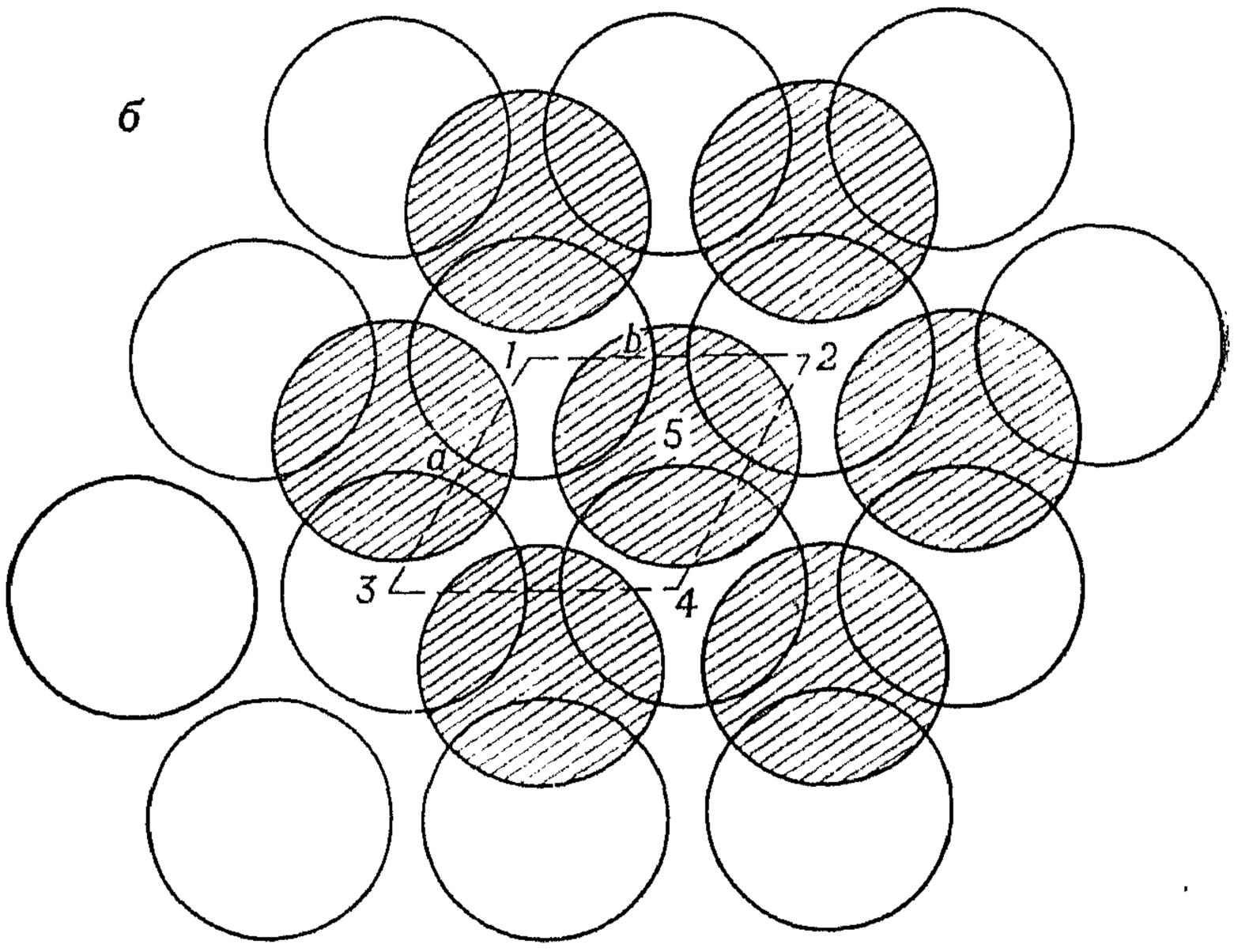
И вюртцит, и арсенид никеля обладают гексагональной симметрией и гексагональными элементарными ячейками. На рис. 7.19, *а* показана элементарная ячейка, содержащая анионы с плотной упаковкой. Такую ячейку довольно трудно изобразить на плоскости, поскольку в ней в отличие от кубической угол $\gamma = 120°$. Элементарная ячейка содержит два аниона (один в начале координат и один в объеме ячейки) с координатами 0, 0, 0 и $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}$. На рис. 7.19, *б* приведена проекция той же ячейки вдоль оси *c*. Слои с плотнейшей упаковкой лежат в базовой плоскости при $c=0$ (светлые кружки) и при $c=\frac{1}{2}$ (заштрихованные кружки). Поскольку последовательность упаковки слоев соответствует ГПУ (...АВАВА...), то расположение слоя при $c=0$ повторяется при $c=1$. Атомы *1—4*, лежащие в базовой плоскости, образуют основание элементарной ячейки (изображено штриховыми линиями). Одна элементарная ячейка показана на рис. 7.19, *в* (штриховые окружности — атомы, находящиеся в четырех верхних углах ячейки, т. е. при $c=1$). В отличие от металлов с ГПУ, где атомы касаются (например, атом 1 касается атомов *2*, *4* и *5*), в эвтактических ионных структурах анионы не всегда могут контактировать друг с другом из-за отталкивания катионов, находящихся в междоузлиях. Если представить себе все-таки, что ионы касаются, то такая гексагональная ячейка должна иметь размеры с отношением $c/a = 1{,}633$. Это значение получается из геометрических соображений (см. приложение, разд. 1), если учесть, что $a$ равно кратчайшему расстоянию X—X, т. е. диаметру аниона, а $c$ — удвоенной высоте тетраэдра из четырех анионов.

Пустоты, предоставляемые катионам в гексагональной плотнейшей упаковке анионов, показаны на рис. 7.19, *г*. Поскольку ячейка содержит два аниона, то в ней образуется по два междоузлия каждого типа — $T_+$, $T_-$ и О. Обозначим (рис. 7.19, *д*) одно из них как $T_-(A)$. Его центр лежит на ребре *c* элементарной ячейки на высоте $^3/_8\,c$ над анионом *1*, находящимся в начале координат. Это междоузлие $T_-(A)$ окружено тремя анионами (*5*, *6* и *7*), лежащими на высоте $c=^1/_2$, и анионом *1* ($c=0$); вершина образовавшегося тетраэдра обращена вниз. Катионная позиция расположена в центре тяжести этого тетраэдра, т. е. на $^1/_4$ расстояния по вертикали от его основания до вершины (см. приложение, разд. 1). Так как вершина и основание расположены соответственно при $c=0$ и $^1/_2$, то получа-

а




б




в

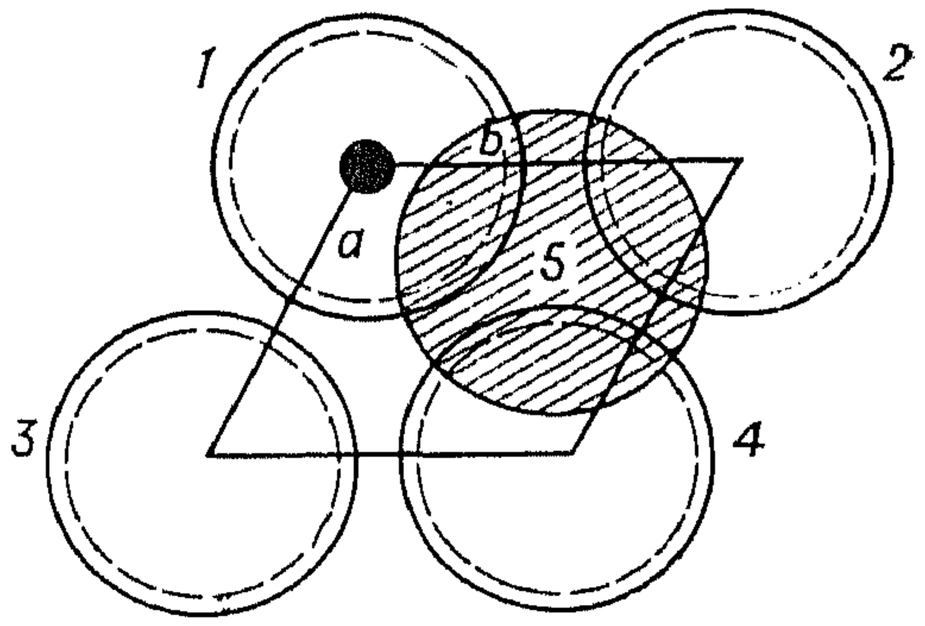
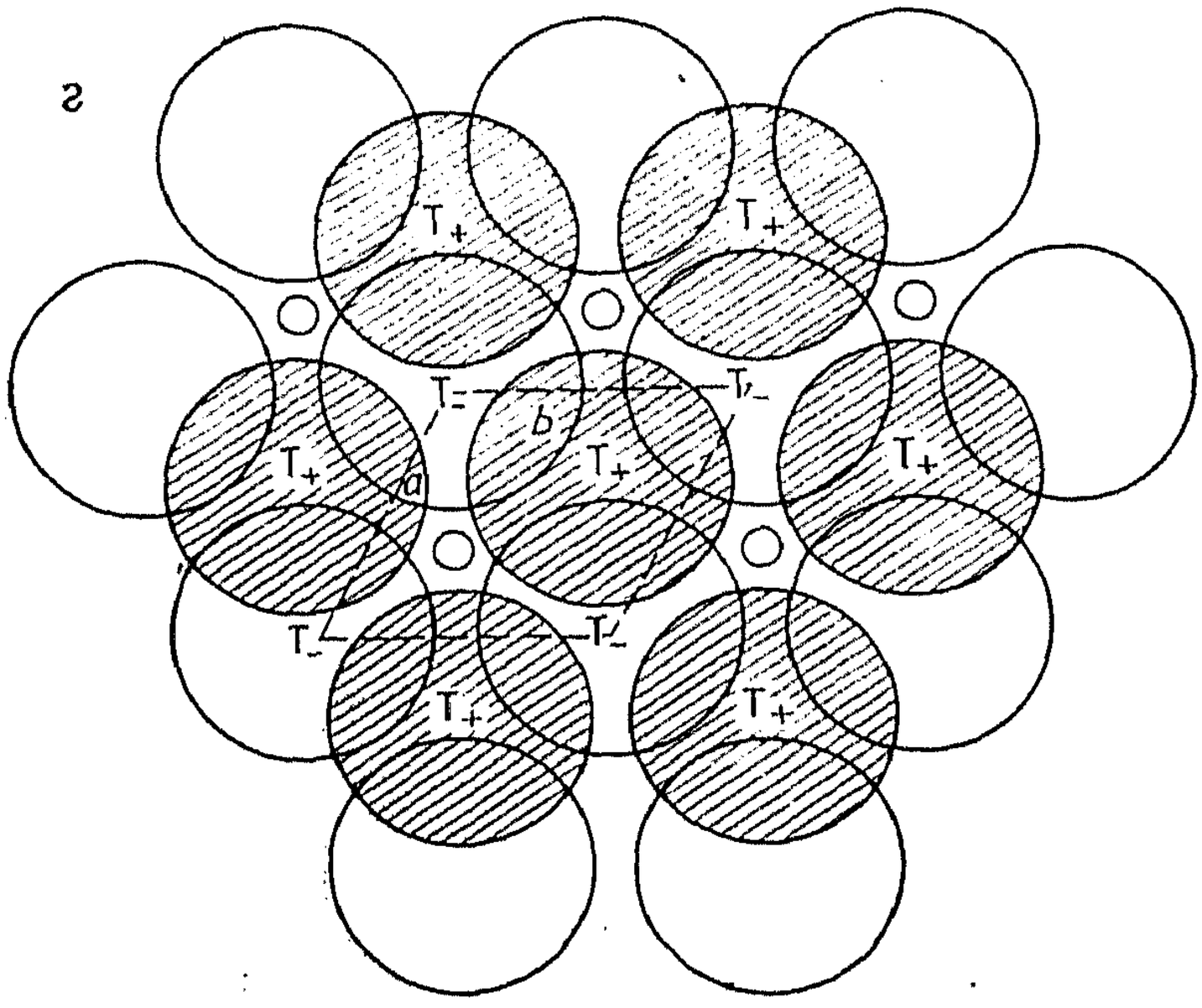



Рис. 7.19, *а—в*.

г




| | | |
|---|---|---|
| T−; | 0, 0, 3/8; | 1/3, 2/3, 7/8 |
| T+; | 1/3, 2/3, 1/8; | 0, 0, 5/8 |
| O; | 2/3, 1/3, 1/4; | 2/3, 1/3, 3/4 |
| Анион: | 0, 0, 0; | 1/3, 2/3, 1/2 |

д

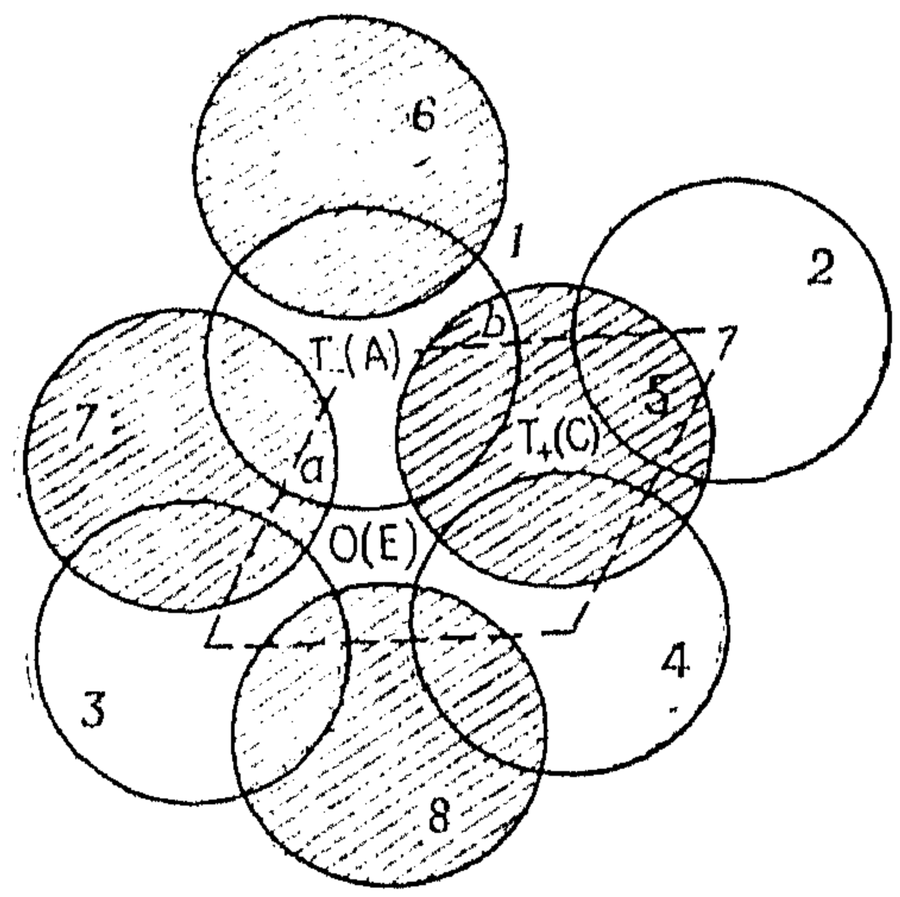
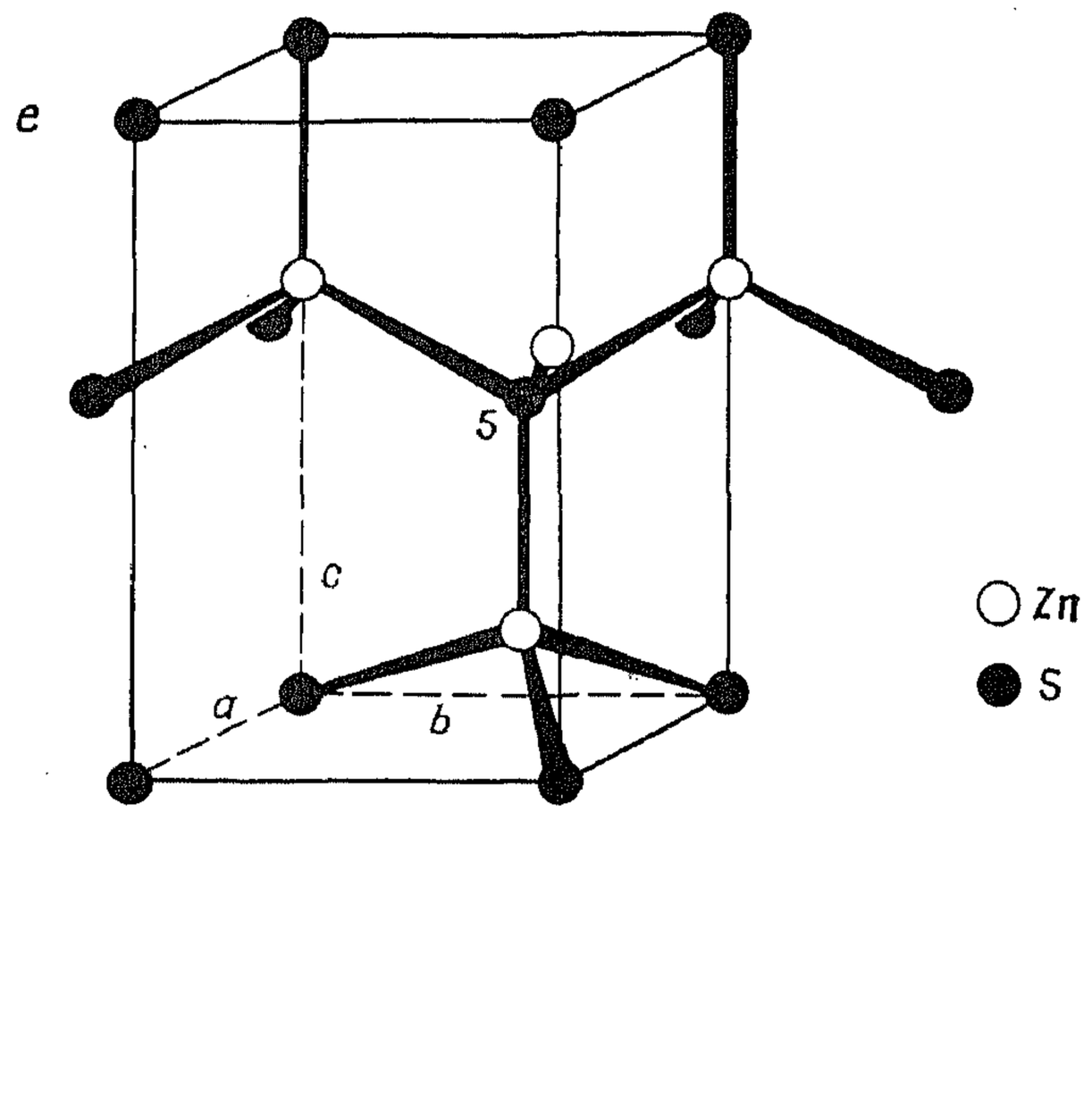
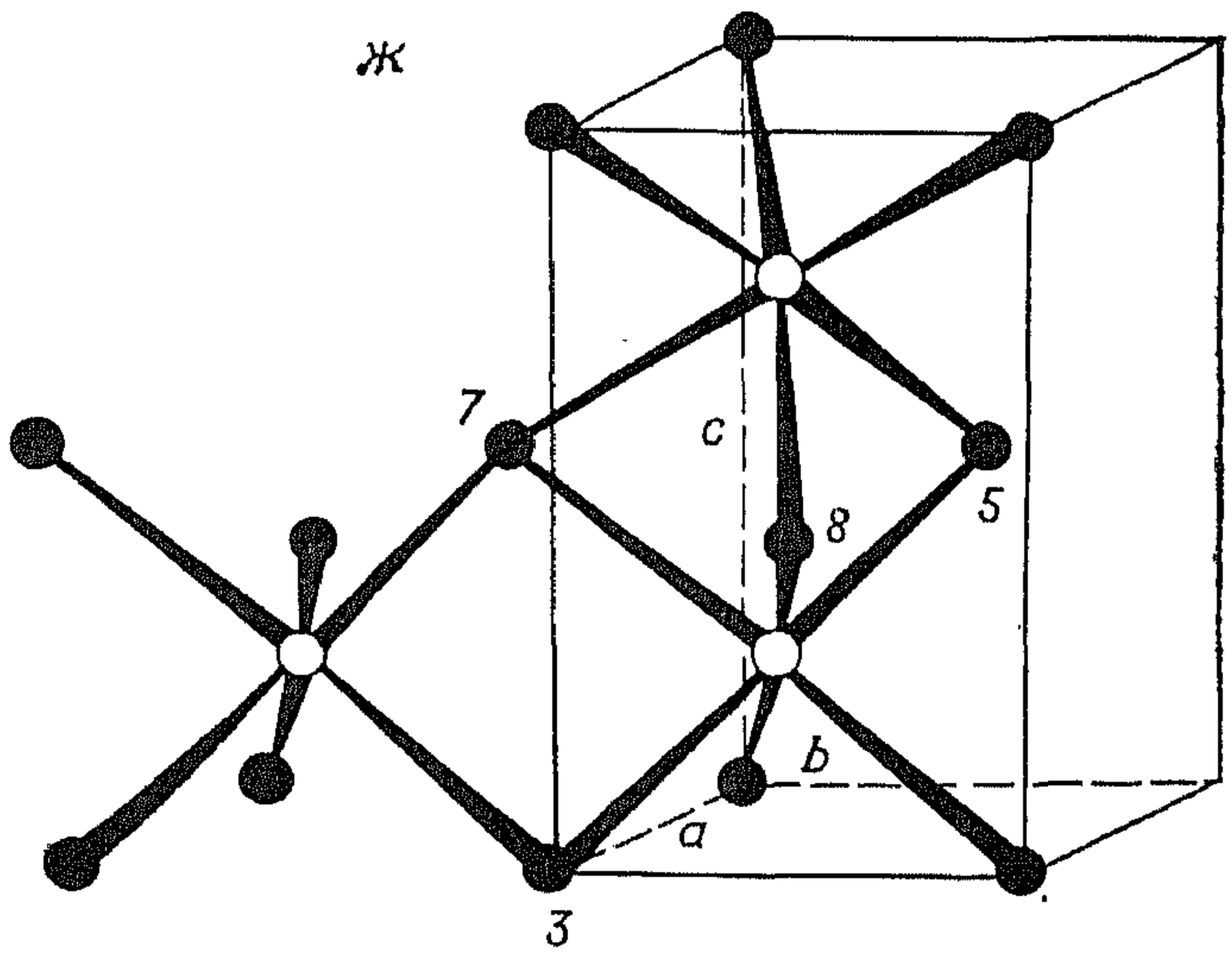



Рис. 7.19, *г*—*д*.



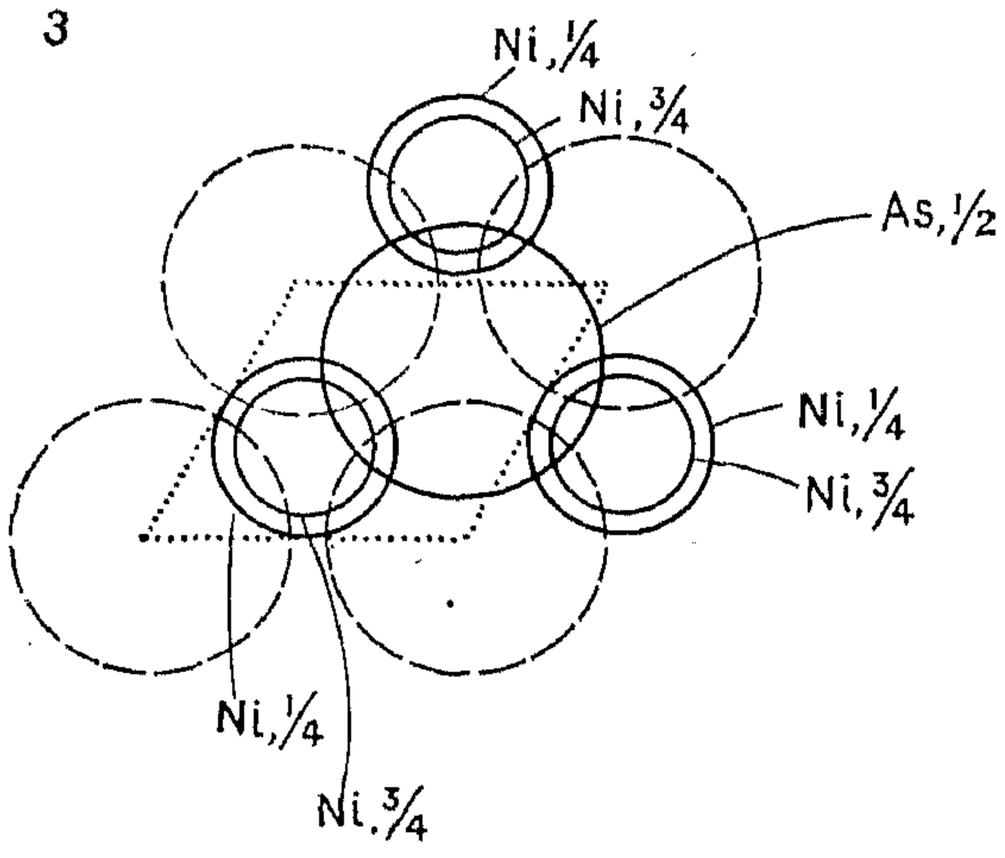




Рис. 7.19, *е*—*з*.

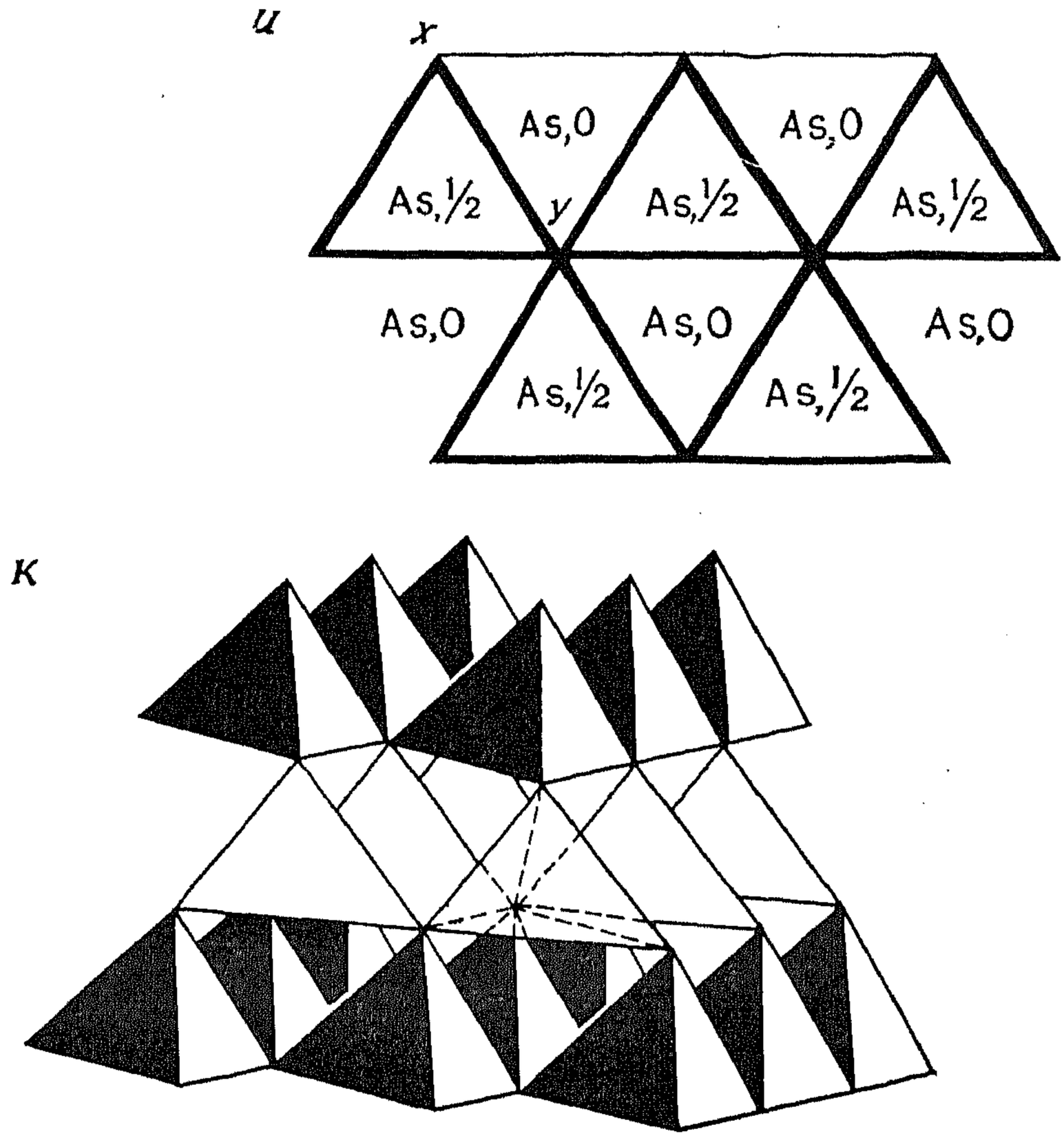



Рис. 7.19, *и—л*.

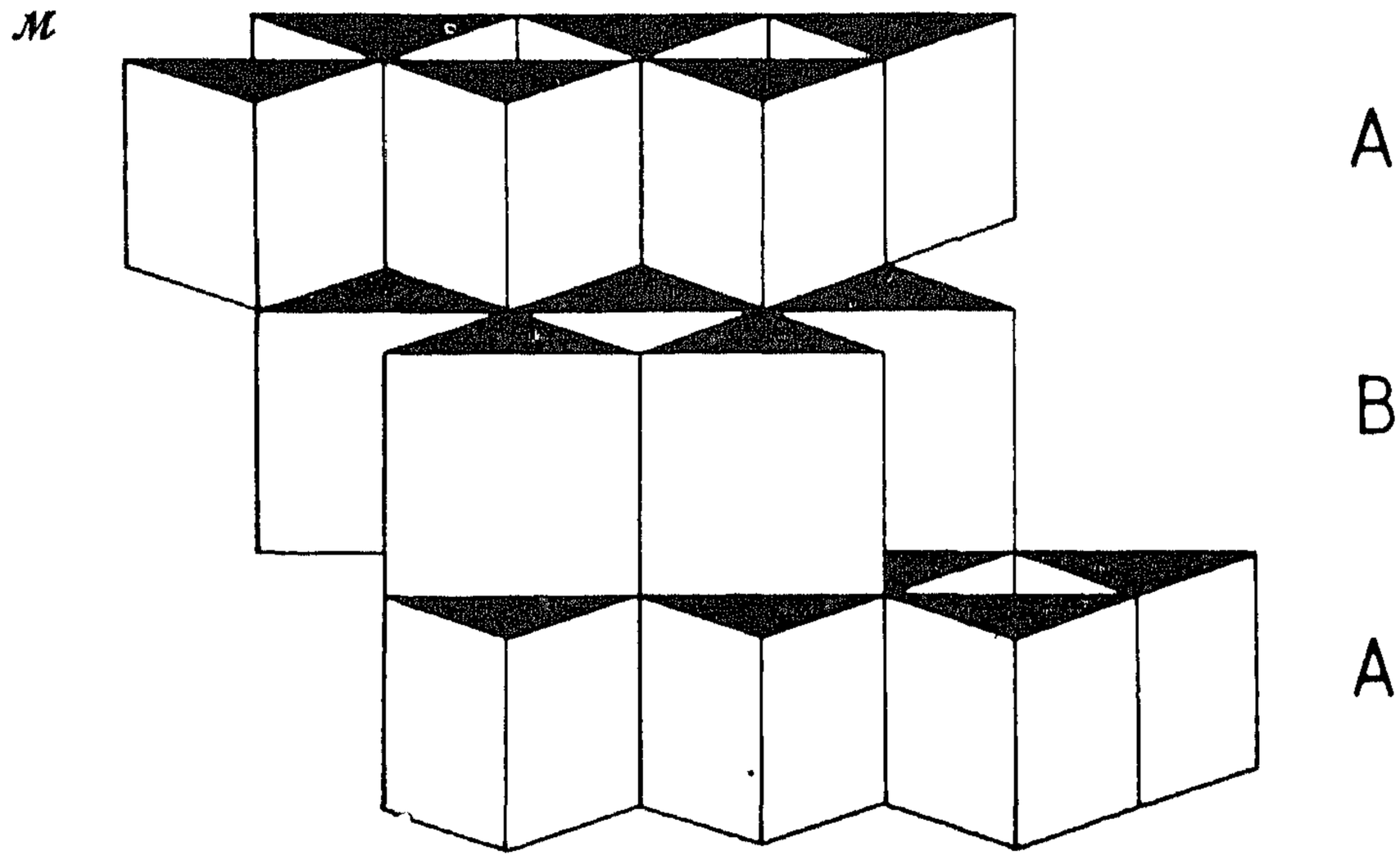



Рис. 7.19. Структуры вюртцита и арсенида никеля. *а÷в* — гексагональная элементарная ячейка с ГПУ анионов; *г*, *д* — междоузельные позиции структуры с ГПУ; *е*, *ж* — структуры вюртцита и NiAs; *з*, *и* — координационное окружение мышьяка в NiAs в форме тригональной призмы; *к*—*м* — полиэдрические модели структур ZnS и NiAs.

ется, что катионная позиция лежит при $c=3/8$. На практике, однако, оказывается, что катион, занимающий это $T_-(A)$-междоузлие в структуре вюртцита, может и не находиться точно в положении 0,375 *с*. Для ряда весьма детально изученных структур (табл. 7.9) позиция катиона меняется в интервале (0,345÷0,385) *с*.

Тройка анионов (*5*—*7*), расположенных на высоте $c=1/2$ и образующих основание тетраэдра $T_-(A)$, образует одновременно основание тетраэдра $T_+(B)$ (на рисунке не показан). Вершиной последнего служит анион в верхнем углу элементарной ячейки с координатами 0, 0, 1, а центр тяжести имеет ко-

Таблица 7.9. Соединения со структурой вюртцита [15]

| Соединение | *a*, Å | *c*, Å | *u* | *c*/*a* | Соединение | *a*, Å | *c*, Å | *u* | *c*/*a* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ZnO | 3,2495 | 5,2069 | 0,345 | 1,602 | MnSe | 4,12 | 6,72 | | 6,631 |
| ZnS | 3,811 | 6,234 | | 1,636 | AgI | 4,580 | 7,494 | | 1,636 |
| ZnSe | 3,98 | 6,53 | | 1,641 | AlN | 3,111 | 4,978 | 0,385 | 1,600 |
| ZnTe | 4,27 | 6,99 | | 1,637 | GaN | 3,180 | 5,166 | | 1,625 |
| BeO | 2,698 | 4,380 | 0,378 | 1,623 | InN | 3,533 | 5,693 | | 1,611 |
| CdS | 4,1348 | 6,7490 | | 1,632 | TaN | 3,05 | 4,94 | | 1,620 |
| CdSe | 4,30 | 7,02 | | 1,633 | $NH_4F$ | 4,39 | 7,02 | 0,365 | 1,600 |
| MnS | 3,976 | 6,432 | | 1,618 | SiC | 3,076 | 5,048 | | 1,641 |

ординаты 0, 0, $^5/_8$. Центр другого междоузлия $T_+(C)$ находится в точке $^1/_3$, $^2/_3$, $^1/_8$. Это междоузлие образовано тремя анионами *1*, *2* и *4* — вершинами элементарной ячейки, лежащими в базовой плоскости, и анионом *5* с координатами $^1/_3$, $^2/_3$, $^1/_2$. Треугольное основание этого междоузлия находится при $c=0$ и является одновременно основанием междоузлия $T_-$ (на рисунке не показано), лежащего ниже рассматриваемой элементарной ячейки и имеющего координаты центра тяжести $^1/_3$, $^2/_3$, $-^1/_8$. Эквивалентное междоузлие $T_-$, лежащее внутри ячейки (оно также не показано на рисунке), имеет координаты центра тяжести $^1/_3$, $^2/_3$, $^7/_8$.

Октаэдрическое междоузлие *E* (рис. 7.19, *д*) образовано анионами *1*, *3* и *4* ($c=0$) и анионами *5*, *7* и *8* ($c=^1/_2$). Центр тяжести октаэдра лежит посередине между этими двумя тройками анионов и имеет координаты $^2/_3$, $^1/_3$, $^1/_4$. Второе октаэдрическое междоузлие *F* (не показанное на рисунке) лежит внутри ячейки над междоузлием *E*, его центр тяжести находится при $c=^3/_4$ и имеет координаты $^2/_3$, $^1/_3$, $^3/_4$. Анионы *5*, *7* и *8*, таким образом, общие для этих двух октаэдров.

Координационное окружение катионов в вюртците и NiAs показано на рис. 7.19, *е* и *ж*. Цинк, находящийся в междоузлиях $T_+$, образует тетраэдры $ZnS_4$ (рис. 7.19, *е*), которые сочленяются в трехмерный каркас общими вершинами (рис. 7.19, *к*). Идентичная структура получится, если рассматривать тетраэдры, образуемые четырьмя атомами цинка вокруг атома серы, с таким же способом их сочленения друг с другом; тетраэдрическое окружение атома серы (*5*) показано также на рис. 7.19, *е*. Все тетраэдры $SZn_4$ обращены вниз в противоположность тетраэдрам $ZnS_4$, вершины которых «смотрят» вверх; переворот тетраэдров не приводит к изменению структуры.

Сравнение крупномасштабных изображений структур сфалерита (рис. 7.17, *б*) и вюртцита (рис. 7.19, *к*) показывает близкое сходство этих структур — каркас обеих можно представить как состоящий из тетраэдров. В сфалерите слои тетраэдров образуют при упаковке последовательность типа ABC, сохраняя ориентацию тетраэдров при переходе от слоя к слою. Отличие вюртцита состоит в том, что слои тетраэдров в нем образуют последовательность типа AB, а соседние слои развернуты друг относительно друга на 180° вокруг оси *c*.

На рис. 7.19, *ж* показаны октаэдры $NiAs_6$ в структуре NiAs. Используя для сочленения друг с другом по две противоположные грани (одна такая грань образована, например, ионами *5*, *7* и *8*), они образуют цепи октаэдров, вытянутые вдоль оси *c*. В плоскости *ab*, однако, сочленение октаэдров происходит только по общим ребрам (например, ионы мышьяка

*3* и *7* связывают два октаэдра), так что параллельно оси *b* образуются цепи октаэдров, связанных ребрами.

Аналогичные цепи октаэдров образуются и вдоль оси *a* (на рисунке они не показны). В более общем виде способ сочленения октаэдров показан на рис. 7.19, *л*.

Структура NiAs необычна в том отношении, что анионы и катионы в ней, обладая одинаковыми координационными числами, имеют в то же время различный тип координационного окружения. В других структурах со стехиометрией AB, таких, как NaCl, сфалерит, вюртцит и CsCl, анионы и катионы взаимозаменяемы, так как их координационные числа и координационные многогранники одинаковы. Поскольку отношение КЧ катионов и анионов в NiAs также равно 1 : 1, а никель находится в октаэдрическом окружении, то арсенид-ионы, следовательно, тоже должны быть в шестерной координации. Геометрия последней, однако, оказывается иной: шесть ближайших соседей никеля образуют не октаэдр, а тригональную призму (рис. 7.19, *з*). Атом мышьяка при $c = {}^1/_2$ окружен тремя атомами никеля при $c = {}^1/_4$ и тремя при $c = {}^3/_4$. Эти две тройки атомов никеля накладываются друг на друга в проекции вдоль оси *c* и образуют тригональную призму вокруг мышьяка. (Обратите внимание, что для таких же проекций октаэдрического окружения тройки атомов смещены с поворотом вокруг вертикальной оси *c* друг относительно друга; это можно видеть на примере октаэдрического междоузлия *E* на рис. 7.19, *д*.) Из сказанного следует, что структуру NiAs можно рассматривать и как построенную из тригональных призм $AsNi_6$, которые при образовании трехмерного каркаса сочленяются ребрами. На рис. 7.19, *и*, представляющем структуру в проекции вдоль оси *c*, каждый треугольник соответствует призме. Ребра призмы, вытянутые параллельно *c* (т. е. те, которые образованы атомами никеля, расположенными на уровнях $c = {}^1/_4$ и ${}^3/_4$ (рис. 7.19, *з*)), — общие для трех соседних призм. Таким образом, вертикальные ребра принадлежат сразу трем призмам (призмы касаются ребрами), т. е. трем атомам мышьяка, лежащим на высоте $c = {}^1/_2$. В проекции (рис. 7.19, *и*) этим ребрам отвечают точки (например, *y*). Те ребра призмы, которые лежат в плоскости *ab*, сочленяют только две призмы. Так, на рис. 7.19, *и* ребро *xy* относится к двум атомам мышьяка, лежащим на высотах $c = {}^1/_2$ и 0.

Эту структуру можно также рассматривать как построенную из призм, уложенных в слои. Два слоя показаны на рис. 7.19, *и*; их середины находятся на высотах $c = {}^1/_2$ и 0, а сами слои повернуты на 180° друг относительно друга вокруг оси *c*. Следующий слой призм (с центром тяжести при $c = 1$) совпадает по ориентации со слоем при $c = 0$, что приводит к гексагональной

Таблица 7.10. Соединения структурного типа NiAs [15]

| Соединение | $a$, Å | $c$, Å | $c/a$ | Соединение | $a$, Å | $c$, Å | $c/a$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| NiS | 3,4392 | 5,3484 | 1,555 | CoS | 3,367 | 5,160 | 1,533 |
| NiAs | 3,602 | 5,009 | 1,391 | CoSe | 3,6294 | 5,3006 | 1,460 |
| NiSb | 3,94 | 5,14 | 1,305 | CoTe | 3,886 | 5,360 | 1,379 |
| NiSe | 3,6613 | 5,3562 | 1,463 | CoSb | 3,866 | 5,188 | 1,342 |
| NiSn | 4,048 | 5,123 | 1,266 | CrSe | 3,684 | 6,019 | 1,634 |
| NiTe | 3,957 | 5,354 | 1,353 | CrTe | 3,981 | 6,211 | 1,560 |
| FeS | 3,438 | 5,880 | 1,710 | CrSb | 4,108 | 5,440 | 1,324 |
| FeSe | 3,637 | 5,958 | 1,638 | MnTe | 4,1429 | 6,7031 | 1,618 |
| FeTe | 3,800 | 5,651 | 1,487 | MnAs | 3,710 | 5,6 1 | 1,534 |
| FeSb | 4,06 | 5,13 | 1,264 | MnSb | 4,120 | 5,784 | 1,404 |
| δ′-NbN[a] | 2,968 | 5,549 | 1,870 | MnBi | 4,30 | 6,12 | 1,423 |
| PtB[a] | 3,358 | 4,058 | 1,208 | PtSb | 4,130 | 5,472 | 1,325 |
| PtSn | 4,103 | 5,428 | 1,323 | PtBi | 4,315 | 5,490 | 1,272 |

[a] Структура анти-NiAs.

упаковке слоев, т. е. к последовательности ...ABABA.... Структурный фрагмент большего размера со слоевой упаковкой призм показан на рис. 7.19, *м*.

В табл. 7.9 и 7.10 приведены параметры гексагональных ячеек соединений, кристаллизующихся в структурах вюртцита и NiAs. Структура вюртцита характерна в основном халькогенидам некоторых двухвалентных металлов, и ее можно считать преимущественно ионной структурой (гл. 8). Соединения со структурой NiAs имеют более металлический характер; по такому типу кристаллизуются многочисленные интерметаллические соединения, а также халькогениды (сульфиды, селениды, теллуриды) некоторых переходных металлов. В «семействе» вюртцита отношение параметров $c/a$ остается примерно постоянным, тогда как в «семействе» NiAs оно значительно меняется от одного соединения к другому. Можно показать, что последнее находится в тесной взаимосвязи с взаимодействием металл — металл, возникающим вдоль $c$-направления; для этого рассмотрим окружение атомов никеля и мышьяка.

Каждый атом мышьяка окружен (табл. 7.7 и 7.8) 6 атомами никеля (в вершинах тригональной призмы) на расстоянии 0,707 $a$ и 12 атомами мышьяка (ГПУ) на расстоянии $a$.

Каждый атом никеля окружен октаэдром из 6 атомов мышьяка на расстоянии 0,707 $a$, 2 атомами Ni (вдоль прямой, параллельной $c$) на расстоянии 0,816 $a$ ( т. е. $c/2$), 6 атомами Ni (в вершинах шестиугольника, лежащего в плоскости $ab$) на расстоянии $a$.

Изменение отношения параметров $c/a$ влияет в основном на величину расстояний M—M вдоль оси $c$. Так, в интерметаллиде FeTe $c/a=1{,}49$ и расстояние Fe—Fe вдоль оси $c$ уменьшается до 0,745 $a$ [т. е. $c/2={}^1/_2(1{,}49\ a)$]. Более тесный контакт атомов железа усиливает металлическую связь в $c$-направлении. Количественные выводы с помощью отношения $c/a$ сделать сложнее, поскольку далеко не всегда возможно в изменении $c/a$ выделить изменение самих параметров (например, увеличение $a$ и уменьшение $c$ одинаково влияет на отношение $c/a$).

Выше уже упоминалось о том, что среди соединений со стехиометрией $AX_2$ не бывает гексагональных эквивалентов кубических структур типа флюорита и антифлюорита. Этот факт находит объяснение при рассмотрении межатомных расстояний, которые должны были бы наблюдаться в этих структурах. Гипотетическая гексагональная флюоритоподобная структура $AX_2$ должна состоять из гексагонально упакованных слоев катионов A и анионов X, полностью заполняющих междоузлия $T_+$ и $T_-$. Если катионы займут междоузлия с координатами 0, 0, ${}^3/_8$ ($T_-$) и 0, 0, ${}^5/_8$ ($T_+$), показанные на рис. 7.19, *г*, то расстояние X—X между ними составит $c/4=0{,}25\ c$. Сравним теперь эту величину с расстоянием A—X в гексагональной структуре (в качестве типичного примера можно взять данные для вюртцита из табл. 7.8), составляющим $\sim 0{,}375\ c$. Поскольку практически во всех других ионных структурах расстояние катион — анион наименьшее, то чрезвычайно маловероятно, чтобы существовала структура, в которой расстояние между анионами было намного меньше расстояния катион — анион. То же самое касается эквивалента структуры антифлюорита, в котором катионы и анионы меняются местами в сравнении с флюоритом.

### *7.2.3. Структуры типа хлорида цезия CsCl*

Элементарная ячейка CsCl (рис. 7.20) относится к примитивному кубическому типу. В вершинах куба расположены анионы $Cl^-$, а в центре объема куба — ион $Cs^+$ (или наоборот). (Следует подчеркнуть, что ячейка CsCl не является объемноцентрированной, поскольку в вершинах и в центре куба расположены *различные ионы*.) КЧ и $Cs^+$, и $Cl^-$ равно восьми, а катион-анионное расстояние составляет 0,866 $a$ (табл. 7.8). Структуру CsCl нельзя рассматривать как плотноупакованную.

В NaCl каждый ион $Cl^-$ окружен двенадцатью другими ионами $Cl^-$, образующими вторую координационную сферу; такое строение — характерная особенность структур с плотной упаковкой. В CsCl вторая координационная сфера иона $Cl^-$ содержит только шесть ионов $Cl^-$, расположенных октаэдри-

Таблица 7.11. Соединения структурного типа CsCl

| Соединение | $a$, Å | Соединение | $a$, Å | Соединение | $a$, Å |
|---|---|---|---|---|---|
| CsCl | 4,123 | TlCl | 3,8340 | AuZn | 3,19 |
| CsBr | 4,286 | TlBr | 3,97 | AgZn | 3,156 |
| CsI | 4,5667 | TlI | 4,198 | LiAg | 3,168 |
| CsCN | 4,25 | CuZn | 2,945 | AlNi | 2,881 |
| $NH_4Cl$ | 3,8756 | CuPd | 2,988 | LiHg | 3,287 |
| $NH_4Br$ | 4,0594 | AuMg | 3,259 | MgSr | 3,900 |

чески. Некоторые соединения, обладающие структурой CsCl, перечислены в табл. 7.11; как видно, среди них легко выделить две группы: одна включает галогениды крупных одноразрядных ионов, а другая — различные интерметаллиды.

### 7.2.4. *Другие структуры со стехиометрией AX*

Существует пять основных структурных типов со стехиометрией AX: NaCl, CsCl, NiAs, сфалерит и вюртцит; каждый из этих структурных типов объединяет множество соединений. Кроме них имеются и другие, менее распространенные структурные типы AX, причем некоторые можно рассматривать как искаженные разновидности основных структурных типов. Рассмотрим несколько примеров.

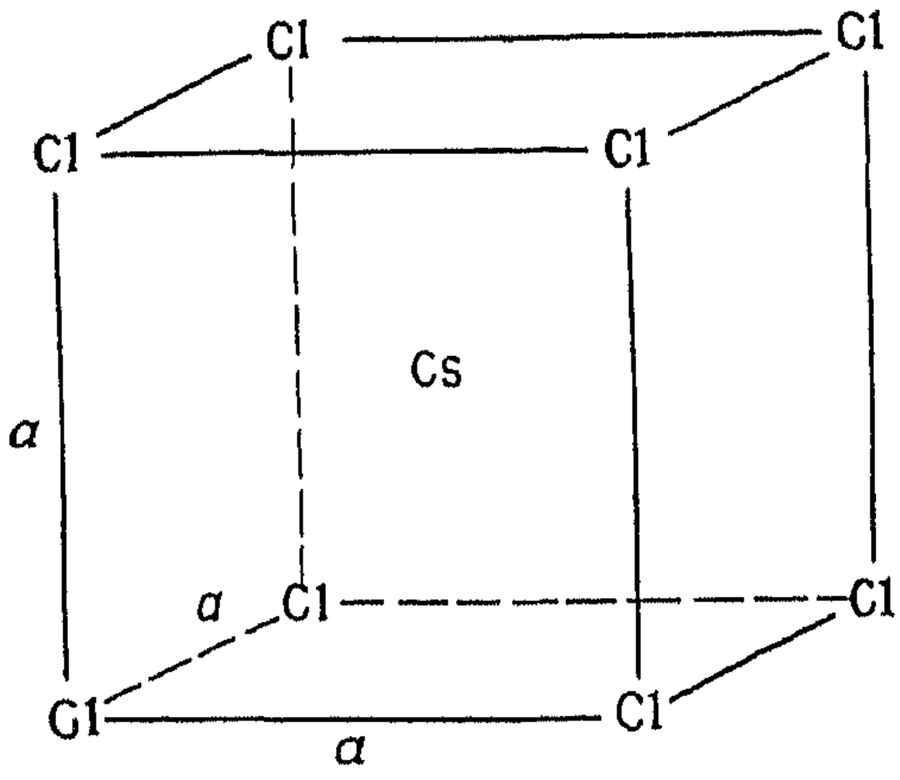



Рис. 7.20. Примитивная кубическая элементарная ячейка CsCl.

1) При температуре ниже 90 К FeO, имеющий структуру NaCl, претерпевает слабое искажение ромбоэдрического типа, связанное с низкотемпературным магнитным упорядочением (гл. 16). Происходящее при этом небольшое сжатие вдоль одной оси третьего порядка приводит к увеличению угла $\alpha$ от 90 до 90,07°.

2) Структура TlF также связана со структурой NaCl. Гранецентрированная ромбическая элементарная ячейка TlF получается из ГЦК-ячейки NaCl при непропорциональном изменении длины ее сторон.

3) $NH_4CN$ имеет искаженную структуру CsCl в отличие от $NH_4Cl$, в котором структура CsCl не искажена. Причина этого состоит в том, что ионы $CN^-$, будучи несферическими, ориентируются вдоль направления [110] (т. е. направления диагонали одной из граней), что искажает симметрию до тетрагональной и значительно увеличивает параметр $a$ по сравнению с параметром $c$.

Известны также соединения AX, радикально отличающиеся по структуре от основных структурных типов. Приведем примеры.

1) $d^8$-Ионы, образуемые Pd и Pt, часто имеют координационное окружение в виде плоского квадрата; структура их соединений (PdO, PtS и т. д.)

в целом приобретает тетрагональную или ромбическую симметрию. Этот эффект проявляется также в соединениях ионов с электронной конфигурацией $d^9$ (например, в CuO).

2) Катионы тяжелых *p*-элементов, находящихся в низших степенях окисления ($Pb^{2+}$, $Bi^{3+}$ и т. д.), часто образуют полиэдры, искажающиеся под влиянием *эффекта инертных пар*. Так, PbO и SnO обладают структурами, в которых катион $M^{2+}$ соседствует с четырьмя ионами $O^{2-}$, расположенными по одну сторону от плоскости, в которой находится катион, что приводит к образованию окружения в форме бипирамиды с квадратным основанием; окружение ионов кислорода составляют тетраэдры катионов $M^{2+}$. Подобной структурой обладает InBi, в котором $Bi^{3+}$ имеет асимметричное окружение, обусловленное эффектом инертных пар.

### *7.2.5. Структуры типа рутила ($TiO_2$), $GdI_2$, $CdCl_2$ и $Cs_2O$*

Вместе с флюоритом (разд. 7.2.2) структуры, перечисленные в названии раздела, составляют основные структурные типы со стехиометрией $AX_2$. Строение рутила $TiO_2$ уже обсуждалось в гл. 6; его кислородную подрешетку можно рассматривать либо как искаженную ГПУ, либо как обладающую тетрагональной упаковкой. И в том и в другом вариантах описания структуры половина октаэдрических позиций занята ионами $Ti^{4+}$. Каждый из октаэдров $TiO_6$ сочленяется с соседними октаэдрами посредством двух противоположных ребер. Возникающие при этом бесконечные и параллельные оси *c* цепи октаэдров в свою очередь соединяются вершинами с соседними цепями, образуя трехмерный каркас октаэдров.

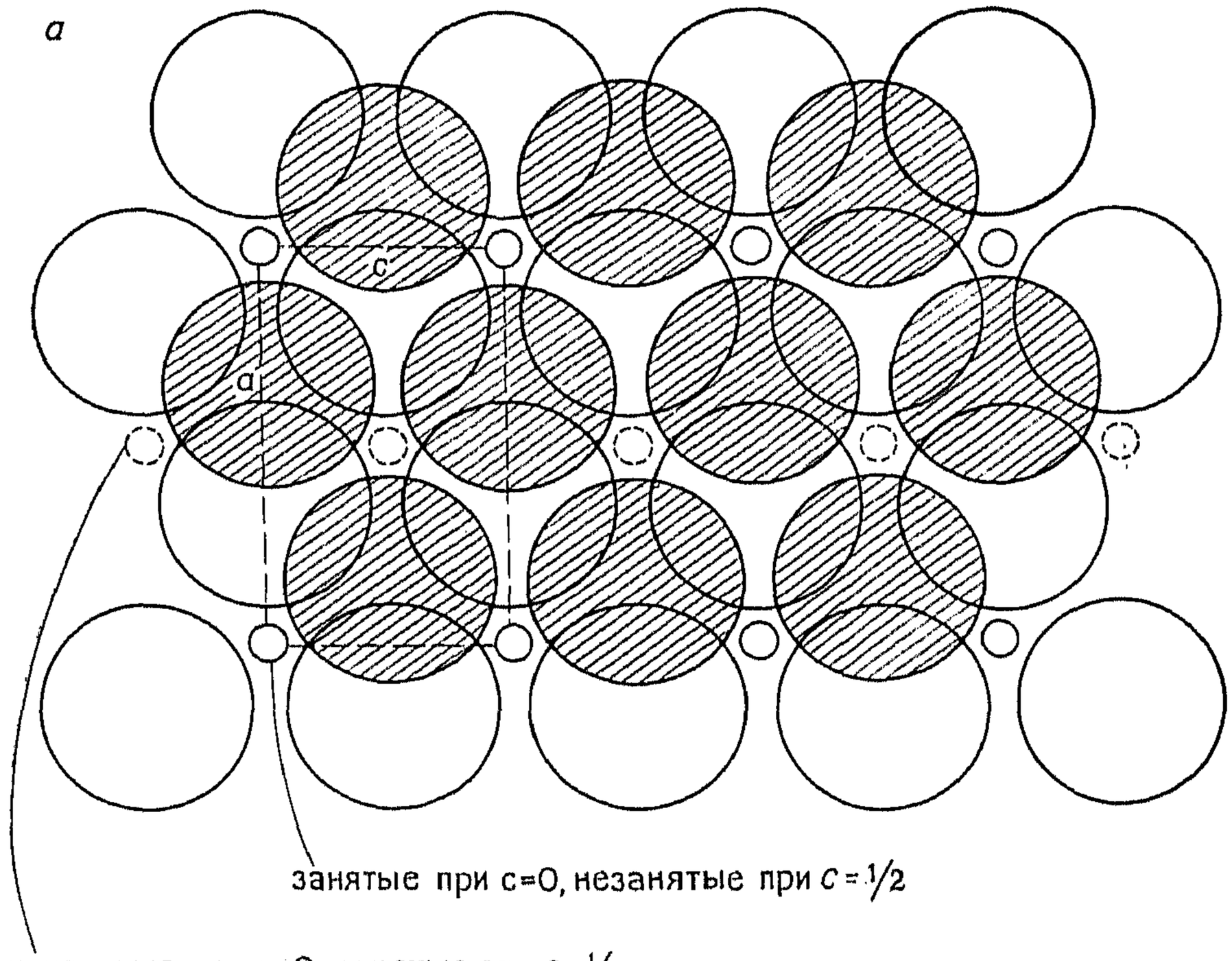
Октаэдрические позиции в идеальной ГПУ-подрешетке анионов показаны на рис. 7.21, *а*. В отличие от структуры NiAs (рис. 7.19, *з*), где все позиции этого типа заняты, в рутиле заполнена только половина октаэдров, причем таким образом, что ряды октаэдров, заполненных через один, чередуются с рядами пустых октаэдров. Необходимо подчеркнуть, что описанная картина сильно идеализирована, так как в действительно-

Таблица 7.12. Соединения структурного типа рутила [15]

| Соединение | *a*, Å | *c*, Å | *x* | Соединение | *a*, Å | *c*, Å | *x* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $TiO_2$ | 4,5937 | 2,9581 | 0,305 | $SnO_2$ | 4,7373 | 3,1864 | 0,307 |
| $CrO_2$ | 4,41 | 2,91 | | $TaO_2$ | 4,709 | 3,065 | |
| $GeO_2$ | 4,395 | 2,859 | 0,307 | $WO_2$ | 4,86 | 2,77 | |
| $IrO_2$ | 4,49 | 3,14 | | $CoF_2$ | 4,6951 | 3,1796 | 0,306 |
| $\beta$-$MnO_2$ | 4,396 | 2,871 | 0,302 | $FeF_2$ | 4,6966 | 3,3091 | 0,300 |
| $MoO_2$ | 4,86 | 2,79 | | $MgF_2$ | 4,623 | 3,052 | 0,303 |
| $NbO_2$ | 4,77 | 2,96 | | $MnF_2$ | 4,8734 | 3,3099 | 0,305 |
| $OsO_2$ | 4,51 | 3,19 | | $NiF_2$ | 4,6506 | 3,0836 | 0,302 |
| $PbO_2$ | 4,946 | 3,379 | | $PdF_2$ | 4,931 | 3,367 | |
| $RuO_2$ | 4,51 | 3,11 | | $ZnF_2$ | 4,7034 | 3,1335 | 0,303 |

сти кислородные слои рутила (параллельные плоскости рисунка) не плоские, а зигзагообразные.

На рис. 7.21, *а* показана также ориентация тетрагональной элементарной ячейки рутила. Ребра, сочленяющие октаэдры



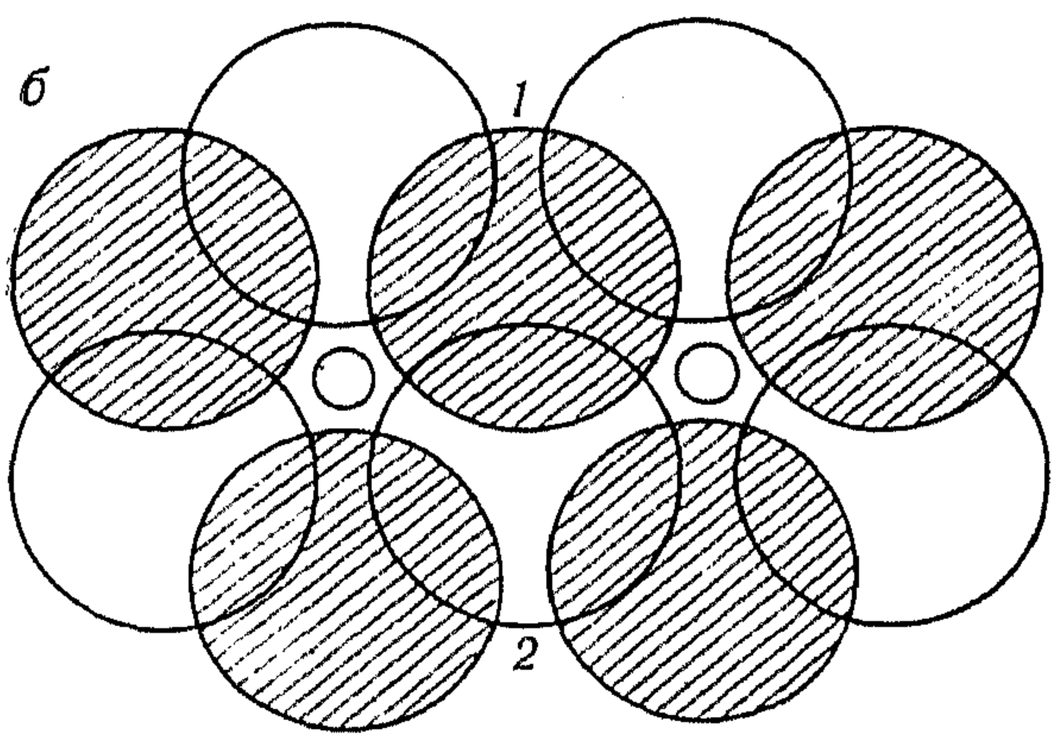
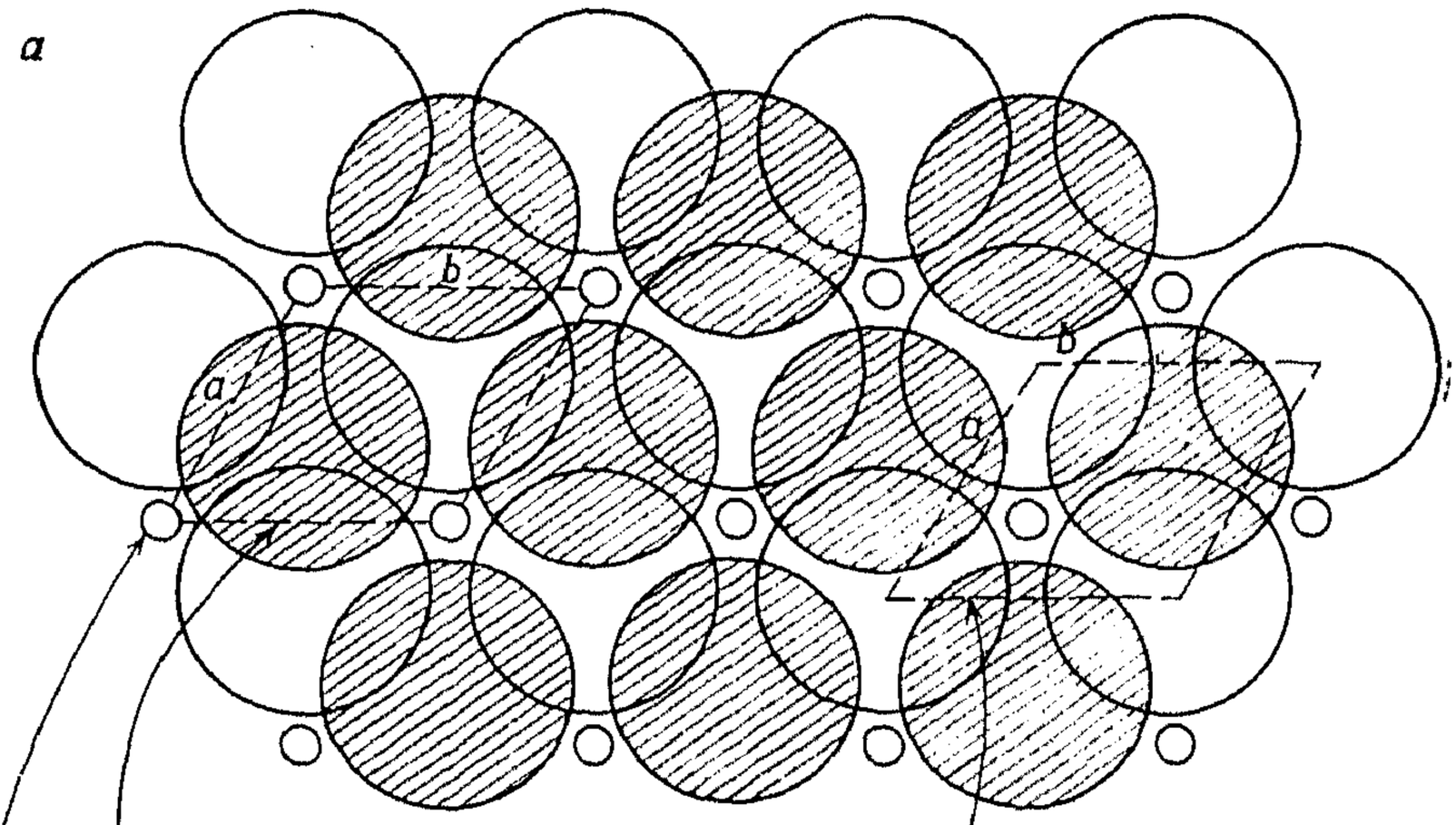



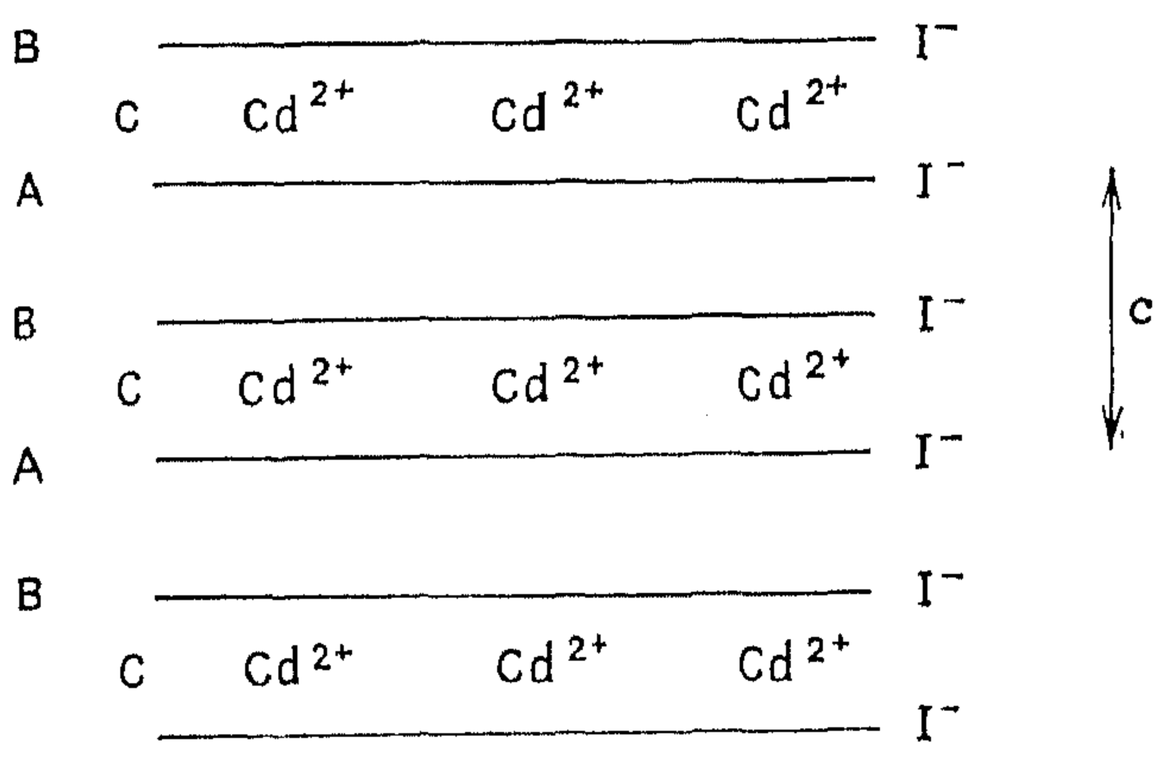

Рис. 7.21. Структура рутила: идеализированное изображение с плоскими слоями ионов кислорода (*а*) и октаэдры, сочлененные ребрами (*б*).

$TiO_6$, ориентированы параллельно тетрагональной оси *c*. На рис. 7.21, *б* это показано на примере двух октаэдров, сочленяющихся ребром, образованным ионами кислорода *1* и *2* (см. также приложение, разд. 2, где показано, как несколько октаэдров образуют цепь).

*а*




*б*




*в*

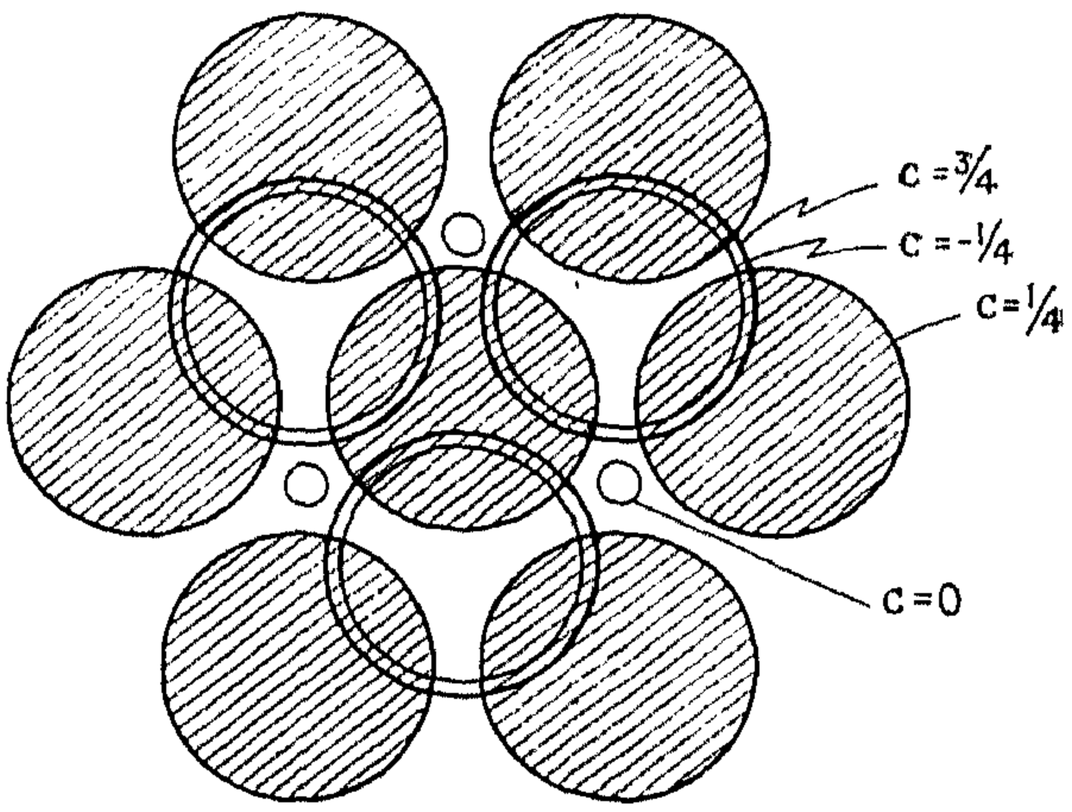



Рис. 7.22. Структура $CdI_2$: элементарная ячейка с двумя различными способами выбора начала координат (*а*), последовательность укладки слоев (*б*) и координационное окружение иода (*в*).

В структуре рутила кристаллизуются соединения двух основных групп (табл. 7.12): оксиды некоторых четырехвалентных металлов и фториды двухвалентных металлов, обладающих небольшими ионными радиусами. Вследствие небольшого размера катионы этих металлов не могут образовывать структуры флюорита с участием ионов $O^{2-}$ и $F^-$. Рутил следует рассматривать как преимущественно ионную структуру.

Структура $CdI_2$ формально близка к структуре рутила: ее тоже можно представить как ГПУ анионов с заполнением половины октаэдрических позиций катионами $M^{2+}$. Однако порядок заполнения октаэдров существенно отличается: в $CdI_2$ слои полностью занятых октаэдров чередуются через один со слоями свободных октаэдров (рис. 7.22). Таким образом, $CdI_2$ имеет слоистую природу (что проявляется в некоторых свойствах), в то время как рутил имеет жесткие связи во всех трех измерениях.

Два слоя иодид-ионов с ГПУ изображены на рис. 7.22, *а*; там же показаны образующиеся между ними октаэдрические позиции, заполненные ионами $Cd^{2+}$. Октаэдры, располагающиеся выше и ниже изображенных иодидных слоев, свободны. Этим рассматриваемая структура отличается от структуры NiAs (рис. 7.19, *д* и *з*), в которой при том же расположении анионов заняты все октаэдрические позиции. Последовательность упаковки слоев вдоль оси *c*, подчеркивающая слоистость $CdI_2$, схематически изображена на рис. 7.22, *б*. Слои ионов $I^-$ образуют последовательность ...ABABA..., занимаемые ионами $Cd^{2+}$ октаэдрические позиции можно рассматривать как позиции типа C в отличие от позиций A и B, занимаемых иодид-ионами. Структура в целом представляет собой совокупность «сандвичей», в которых ионы $Cd^{2+}$ зажаты между слоями $I^-$-ионов, а соединение соседних «сандвичей» происходит благодаря слабым вандерваальсовым взаимодействиям между соприкасающимися слоями иодид-ионов. В этом отношении $CdI_2$ имеет определенное сходство с молекулярными соединениями. В твердом $CCl_4$, например, в пределах молекулы имеется сильное взаимодействие C—Cl, но связи Cl—Cl между соседними молекулами очень слабы. Именно слабость межмолекулярных сил ответственна за летучесть $CCl_4$, а также низкие температуры плавления и кипения этого соединения. Подобным образом и $CdI_2$ можно рассматривать как совокупность бесконечных «сандвичевых молекул» с сильными связями Cd—I внутри «молекул» и слабым вандерваальсовым взаимодействием между ними.

На рис. 7.22, *в* показано координационное окружение иодид-иона в $CdI_2$. Ближайшими соседями $I^-$, расположенного на высоте $c = 1/4$ (слой таких ионов выделен штриховкой), являют-

ся три иона $Cd^{2+}$, лежащие ниже, на высоте $c=0$. Следующую координационную сферу составляют двенадцать ионов $I^-$, образующих ГПУ.

Слоистый характер $CdI_2$ становится еще более очевидным при построении модели этой структуры из полиэдров: октаэдры $CdI_6$ соединяются ребрами, образуя бесконечные слои (приложение, разд. 2). Непосредственного соединения октаэдров, принадлежащих разным слоям, не происходит, и поэтому связанную воедино трехмерную модель структуры $CdI_2$ из октаэдров нельзя изготовить в отличие, например, от модели структуры рутила.

Соединения, изоморфные $CdI_2$, сведены в табл. 7.13. Этот тип структуры встречается преимущественно среди иодидов переходных металлов, а также среди некоторых бромидов, хлоридов и гидроксидов.

Структура $CdCl_2$ имеет много общего с $CdI_2$ и отличается лишь способом упаковки анионов: в $CdCl_2$ хлорид-ионы имеют КПУ, а не ГПУ, как ионы иода в $CdI_2$. Между $CdCl_2$ и $CdI_2$ существует такое же соответствие, как между структурами вюртцита и сфалерита или NaCl и NiAs: различие во всех этих парах состоит в последовательности упаковки анионов.

Структура $CdCl_2$ характеризуется гексагональной элементарной ячейкой, хотя возможен выбор и ромбоэдрической ячейки меньшего размера. Основание гексагональной ячейки имеет размер и форму, близкие к основанию ячейки $CdI_2$, но вдоль оси *c* ячейка $CdCl_2$ втрое длиннее, чем ячейка $CdI_2$. Это связано с тем, что в $CdCl_2$ позиции, занимаемые ионами $Cd^{2+}$, т. е. октаэдры $CdCl_6$ вдоль оси *c*, расположены зигзагообразно, что приводит к повторению положения $Cd^{2+}$ через три слоя

Таблица 7.13. Соединения структурного типа $CdI_2$ [15]

| Соединение | *a*, Å | *c*, Å | Соединение | *a*, Å | *c*, Å |
|---|---|---|---|---|---|
| $CdI_2$ | 4,24 | 6,84 | $VBr_2$ | 3,768 | 6,180 |
| $CaI_2$ | 4,48 | 6,96 | $TiBr_2$ | 3,629 | 6,492 |
| $CoI_2$ | 3,96 | 6,65 | $MnBr_2$ | 3,82 | 6,19 |
| $FeI_2$ | 4,04 | 6,75 | $FeBr_2$ | 3,74 | 6,17 |
| $MgI_2$ | 4,14 | 6,88 | $CoBr_2$ | 3,68 | 6,12 |
| $MnI_2$ | 4,16 | 6,82 | $TiCl_2$ | 3,561 | 5,875 |
| $PbI_2$ | 4,555 | 6,977 | $VCl_2$ | 3,601 | 5,835 |
| $ThI_2$ | 4,13 | 7,02 | $Mg(OH)_2$ | 3,147 | 4,769 |
| $TiI_2$ | 4,110 | 6,820 | $Ca(OH)_2$ | 3,584 | 4,896 |
| $TmI_2$ | 4,520 | 6,967 | $Fe(OH)_2$ | 3,258 | 4,605 |
| $VI_2$ | 4,000 | 6,670 | $Co(OH)_2$ | 3,173 | 4,640 |
| $YbI_2$ | 4,503 | 6,972 | $Ni(OH)_2$ | 3,117 | 4,595 |
| $ZnI_2$ (I) | 4,25 | 6,54 | $Cd(OH)_2$ | 3,48 | 4,67 |

(CBA) и положения $Cl^-$-ионов через шесть слоев (ABCABC) (рис. 7.23). В отличие от этого в $CdI_2$ позиции ионов $Cd^{2+}$ и октаэдры $CdI_6$ расположены вдоль оси *c* строго друг над другом, и, таким образом, период повторяемости включает только два слоя иодид-ионов (AB) и один слой ионов $Cd^{2+}$ (C-слой).

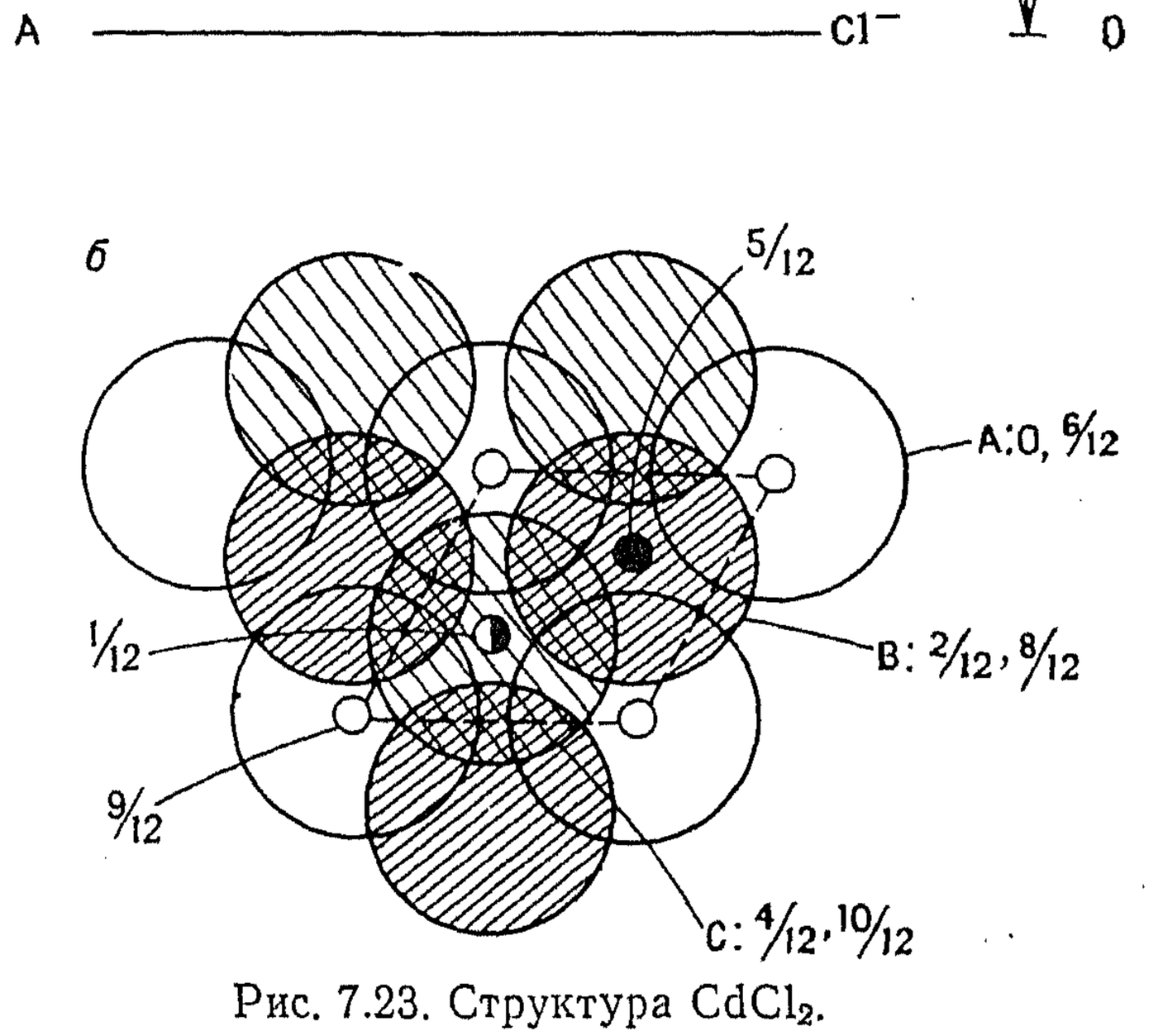



Рис. 7.23. Структура $CdCl_2$.

Проекция элементарной ячейки $CdCl_2$ вдоль оси *c* изображена на рис. 7.23, *б*. Изображенные слои хлорид-ионов расположены на уровнях $c=0$ (A), $\frac{2}{21}$ (B) и $\frac{4}{12}$ (C), а далее эта последовательность повторяется при $c={}^{6}/_{12}$, ${}^{8}/_{12}$ и ${}^{10}/_{12}$. Между слоями с $c=0$ и ${}^{2}/_{12}$ находятся ионы $Cd^{2+}$ в октаэдрических позициях с центром при $c={}^{1}/_{12}$. В то же время незанятыми остаются октаэдрические позиции между слоями хлорид-ионов на уровнях $c={}^{2}/_{12}$ и ${}^{4}/_{12}$ (эти позиции, имеющие $c={}^{3}/_{12}$, расположены точно под ионами $Cd^{2+}$, лежащими на высоте ${}^{9}/_{12}$).

Таблица 7.14. Соединения структурного типа $CdCl_2$ [15]

| Соединение | $a$, Å | $c$, Å | Соединение | $a$, Å | $c$, Å |
|---|---|---|---|---|---|
| $CdCl_2$ | 3,854 | 17,457 | $NiCl_2$ | 3,543 | 17,335 |
| $CdBr_2$ | 3,95 | 18,67 | $NiBr_2$ | 3,708 | 18,300 |
| $CoCl_2$ | 3,544 | 17,430 | $NiI_2$ | 3,892 | 19,634 |
| $FeCl_2$ | 3,579 | 17,536 | $ZnBr_2$ | 3,92 | 18,73 |
| $MgCl_2$ | 3,596 | 17,589 | $ZnI_2$ | 4,25 | 21,5 |
| $MnCl_2$ | 3,686 | 17,470 | $Cs_2O$[a] | 4,256 | 18,99 |

[a] $Cs_2O$ имеет структуру анти-$CdCl_2$.

Замечания, сделанные выше по поводу слоистого характера структуры и связи в $CdI_2$, относятся в такой же степени к структуре $CdCl_2$, имеющей также слоистую природу. Некоторые соединения, относящиеся к структурному типу $CdCl_2$, приведены в табл. 7.14. Помимо перечисленных в этой структуре кристаллизуется также ряд других галогенидов переходных металлов.

Структура $Cs_2O$ необычна в том отношении, что она является «антиструктурой» по отношению к $CdCl_2$ (как флюорит и антифлюорит). Ионы $Cs^+$ образуют в ней слои с КПУ, а ионы кислорода занимают октаэдрические позиции, образующиеся между попарно чередующимися цезиевыми слоями. В связи с этим возникает вопрос о характере связи в этом соединении, так как цезий относится к наиболее электроположительным элементам и его соли обычно рассматриваются как практически чисто ионные соединения. В то же время в структуре $Cs_2O$ ионы кислорода расположены относительно ионов $Cs^+$ асимметрично, что не характерно для ионных структур; в качестве ближайших соседей иона $Cs^+$ можно назвать лишь три иона кислорода, причем все они лежат по одну сторону от иона $Cs^+$. Трехмерная структура удерживается связями между ионами цезия, принадлежащими соприкасающимся слоям.

Скорее всего, в структуре $Cs_2O$ проявляется не какой-то особый вид связи, а просто реализуется наиболее удобное расположение ионов, обладающих данным размером, в соединении с такой стехиометрией. Так, из формулы $Cs_2O$ следует, что КЧ $Cs^+$ и $O^{2-}$ должны относиться друг к другу как 1 : 2, а так как ион $Cs^+$ значительно больше, чем ион $O^{2-}$, то максимально возможное КЧ кислорода по цезию может быть равно 6, из чего следует, что КЧ цезия по кислороду равно 3.

Подобная ситуация возникает также в структурах других щелочных оксидов, $K_2O$ и в особенности $Rb_2O$. Эти соединения имеют структуру антифлюорита с КЧ катионов и кислорода 4

и 8. Необычность этого случая состоит в том, что ион $Rb^+$, будучи слишком большим для нормального вхождения в кислородный тетраэдр, все-таки вынужден входить в него, поскольку другой, более простой структурной альтернативы нет. В случае $Cs_2O$ вхождение $Cs^+$ в кислородные тетраэдры, по-видимому, невозможно, и тогда структура анти-$CdCl_2$ становится предпочтительнее антифлюорита. Эти соображения подкрепляются термодинамическими данными: $Cs_2O$ и $Rb_2O$ довольно неустойчивы, они легко окисляются, образуя пероксиды $M_2O_2$ и супероксиды $MO_2$, в которых объем, приходящийся на анионы, сильно возрастает.

## 7.3. Общие сведения о структурах силикатов

Состав силикатов, в особенности природного происхождения, часто выражается очень сложными формулами. Цель настоящего раздела состоит не в том, чтобы дать полный обзор кристаллических структур силикатов, а в том, чтобы показать, что значительная структурная информация может быть получена уже на основании формулы силиката. Используя определенные правила, а не полагаясь на механическое запоминание большого числа сложных формул, можно установить, относится ли структура рассматриваемого силиката к каркасному, слоистому или цепочечному типу.

Общепринят способ представления структуры силикатов в виде совокупности катионов и силикатных анионов. Последние могут быть весьма различных типов — от изолированных тетраэдров $SiO_4^{4-}$ в ортосиликатах, таких, как оливин $Mg_2SiO_4$, до бесконечного трехмерного каркаса, как в диоксиде кремния. При образовании структур различных силикат-анионов выполняются следующие правила:

1) почти все силикаты построены из тетраэдров $SiO_4$;

2) тетраэдры $SiO_4$ могут соединяться вершинами и образовывать полимерные единицы большого размера;

3) общая вершина (т. е. атом кислорода) может соединять только два тетраэдра и не больше;

4) тетраэдры $SiO_4$ никогда не соединяются друг с другом ни ребрами, ни гранями.

Исключения из первого правила составляют лишь структуры, в которых кремний находится в октаэдре атомов кислорода, как, например, в одной из полиморфных модификаций $SiP_2O_7$. Однако таких структур очень немного, поэтому вполне оправданно считать тетраэдр $SiO_4$ нормальной строительной единицей силикатных структур. Третье правило фактически формулирует требование локальной электронейтральности, а четвертое отражает невозможность слишком близкого размещения

Таблица 7.15. Взаимосвязь между химическими формулами и структурами силикатных анионов

| Отношение Si : O | Число атомов кислорода на атом кремния | | Тип силикатного аниона | Примеры соединений |
|---|---|---|---|---|
| | мостиковые | концевые | | |
| 1 : 4 | 0 | 4 | Изолированные $SiO_4^{4-}$ | Оливин $Mg_2SiO_4$, $Li_4SiO_4$ |
| 1 : 3,5 | 1 | 3 | Димеры $Si_2O_7^{6-}$ | Ранкинит $Ca_3Si_2O_7$, тортвейтит $Sc_2Si_2O_7$ |
| 1 : 3 | 2 | 2 | Цепи $(SiO_3)_n^{2n-}$ | $Na_2SiO_3$, пироксен $MgSiO_3$ |
| | | | Кольца, например состава $Si_3O_9^{6-}$ | $CaSiO_3$[а], бенитоит $BaTiSi_3O_9$ |
| | | | $Si_6O_{18}^{12-}$ | Берилл $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ |
| 1 : 2,5 | 3 | 1 | Бесконечные слои $(Si_2O_5)_n^{2n-}$ | $Na_2Si_2O_5$ |
| 1 : 2 | 4 | 0 | Трехмерный каркас | $SiO_2$[б] |

[а] $CaSiO_3$ имеет две полиморфные модификации: в одной имеются кольца $SiO_3O_9^{6-}$, в другой — бесконечные цепи $(SiO_3)_n^{2n-}$.

[б] Все три основные полиморфные модификации $SiO_2$ — кварц, тридимит и кристобалит — имеют различные структуры каркасного типа.

катионов с высокими зарядами, таких как $Si^{4+}$. В гл. 8 эти правила разбираются более детально.

Рассмотрим теперь, каким образом структуры силикат-анионов связаны с их формульным составом. Важной характеристикой является отношение числа атомов кремния к числу атомов кислорода, которое может быть переменным потому, что атомы кислорода, присутствующие в структуре силикатного аниона, делятся на две разновидности: *мостиковые* и *концевые*. Мостиковыми называются те атомы, которые соединяют два тетраэдра, т. е. общие для двух тетраэдров. Можно считать, что такие атомы наполовину принадлежат одному атому Si, а наполовину — другому; поэтому для силикатов, содержащих только мостиковые атомы кислорода, отношение $Si : O = 1/2$. Концевые атомы кислорода — это такие, которые имеют связи с одним атомом кремния, т. е. принадлежат одному силикатному тетраэдру.

Из суммарной электронейтральности кристалла ясно, что избыточный заряд концевых атомов кислорода уравновешивается другими катионами (не кремнием), входящими в решетку. Для силикатов, содержащих только концевые атомы кислорода, отношение $Si : O = 1$. Отношение Si : O, характеризующее всю структуру силиката, зависит от относительных количеств мостиковых и концевых атомов кислорода. В табл. 7.15 приве-

ден ряд примеров, иллюстрирующих эту взаимосвязь; следует, однако, иметь в виду, что в этих примерах щелочные и щелочноземельные катионы не входят в состав силикат-аниона, хотя в других случаях катионы (например, $Al^{3+}$ в алюмосиликатах) могут частично замещать кремний в анионе. Примеры в табл. 7.15 дают представление о том, как определить строение силикатного аниона на основании химической формулы, и не требуют дополнительных комментариев.

Существует, однако, множество других, более сложных случаев, когда по формуле удается предсказать лишь тип силикатного аниона, но не детали его строения. Например, в фазе $Na_2Si_3O_7$ отношение $Si:O=1:2{,}33$, что соответствует структуре, в которой концевыми являются в среднем $^2/_3$ атомов кислорода на один тетраэдр $SiO_4$. Очевидно, это возможно лишь в том случае, если в этой структуре некоторые тетраэдры $SiO_4$ будут содержать только мостиковые кислороды, а другие — по одному концевому кислороду. Структура такого силикат-аниона, по-видимому, промежуточная между каркасной и слоистой. Экспериментально показано, что структура $Na_2Si_3O_7$ действительно содержит бесконечные сдвоенные слои, в которых $^2/_3$ тетраэдров имеют по одному концевому атому кислорода.

В тех случаях, когда происходит замещение части кремния, например ионами $Al^{3+}$, соответствие структуры аниона и формульного состава становится не столь однозначным. Поясним это на следующих примерах.

Альбит $NaAlSi_3O_8$, анортит $CaAl_2Si_2O_8$ и взаимные твердые растворы этих разновидностей полевого шпата (плагиоклазы) относятся к алюмосиликатам (кремний в анионах частично замещен на алюминий). Поэтому в данном случае следует рассматривать отношение $(Si+Al):O$; для обоих соединений оно равно $^1/_2$, что свидетельствует о трехмерной каркасной структуре. Такой же характер структуры наблюдается в ортоклазе $KAlSi_3O_8$, кальсилите $KAlSiO_4$, эвкриптите $LiAlSiO_4$ и сподумене $LiAlSi_2O_6$.

Замещение кремния на алюминий необходимо учитывать также во многих слоистых структурах, в частности в слюдах и глинистых минералах. Например, в тальке, состав которого выражается формулой $Mg_3(OH)_2Si_4O_{10}$, $Si:O=1:2{,}5$, что соответствует наличию в структуре бесконечных силикатных слоев. Слюда флогопит отличается тем, что $^1/_4$ атомов кремния, имеющихся в структуре талька, заменяется атомами Al, а сохранение электронейтральности достигается добавлением ионов $K^+$, что отражается формулой $KMg_3(OH)_2(Si_3Al)O_{10}$. Ионы магния в тальке и флогопите занимают октаэдрические позиции между силикатными слоями, а ионы $K^+$ — места с КЧ 12.

Еще бóльшие осложнения возникают в тех алюмосиликатах, в которых ионы $Al^{3+}$ могут занимать наряду с тетраэдрическими и октаэдрические позиции. В таких случаях необходимо иметь дополнительную информацию о КЧ алюминия, так как просто из формулы ее получить невозможно. Пример такого соединения — слюда мусковит $KAl_2(OH)_2(Si_3Al)O_{10}$, имеющая структуру, похожую на структуру флогопита с бесконечными слоями состава $(Si_3Al)O_{10}$, характеризующимися отношением $(Si+Al):O=1:2{,}5$. Два других иона $Al^{3+}$ замещают три иона $Mg^{2+}$ в флогопите и располагаются в октаэдрических позициях. Считается, что в состав сложного аниона входят только те ионы $Al^{3+}$,

которые замещают кремний, а роль ионов $Al^{3+}$, находящихся в октаэдрах, подобна роли щелочных и щелочноземельных катионов (табл. 7.15).

## Упражнения

7.1. Оксид натрия $Na_2O$ имеет структуру антифлюорита (табл. 7.7). Рассчитайте: а) длину связи натрий — кислород; б) расстояние кислород — кислород; в) плотность $Na_2O$.

7.2. Какие структурные типы образуются при заполнении катионами следующих позиций в КПУ анионов: а) всех тетраэдрических позиций; б) половины тетраэдрических позиций (например, только $T_+$); в) всех октаэдрических позиций; г) при полном заполнении каждого второго слоя октаэдров?

7.3. Ответьте на предыдущий вопрос при условии, что катионами заполняется ГПУ анионов. Объясните отсутствие в природе соединений, образующихся на основе ГПУ по типу а).

7.4. Титанат стронция $SrTiO_3$ имеет структуру перовскита с $a=3{,}905$ Å. Рассчитайте: а) длину связи Sr—O; б) длину связи Ti—O; в) плотность $SrTiO_3$. Что такое тип решетки?

7.5. Металлическое золото и платина имеют гранецентрированные кубические элементарные ячейки с параметрами 4,08 и 3,91 Å. Рассчитайте атомные радиусы золота и платины.

7.6. Определите, к какому структурному типу относятся элементарные ячейки со следующими координатами атомов:

а) MX: M $^1/_2$ 00; 0 $^1/_2$ 0; 00 $^1/_2$; $^1/_2$ $^1/_2$ $^1/_2$;
X 000; $^1/_2$ $^1/_2$ 0; $^1/_2$ 0 $^1/_2$; 0 $^1/_2$ $^1/_2$

**б)** MX: M 000; $^1/_2$ $^1/_2$ 0; $^1/_2$ 0 $^1/_2$; 0 $^1/_2$ $^1/_2$;
X $^1/_4$ $^1/_4$ $^1/_4$; $^3/_4$ $^1/_4$ $^3/_4$; $^3/_4$ $^3/_4$ $^1/_4$; $^1/_4$ $^3/_4$ $^3/_4$;

в) MX: M 000;
X $^1/_2$ $^1/_2$ $^1/_2$;

г) $MX_2$: M 000; $^1/_2$ $^1/_2$ 0; $^1/_2$ 0 $^1/_2$; 0 $^1/_2$ $^1/_2$;
X $^1/_4$ $^1/_4$ $^1/_4$; $^3/_4$ $^1/_4$ $^1/_4$; $^1/_4$ $^3/_4$ $^1/_4$; $^1/_4$ $^1/_4$ $^3/_4$; $^3/_4$ $^3/_4$ $^1/_4$;
$^3/_4$ $^1/_4$ $^3/_4$; $^1/_4$ $^3/_4$ $^3/_4$; $^3/_4$ $^3/_4$ $^3/_4$.

7.7. Какие структурные типы получаются из структуры каменной соли в результате следующих операций: а) удаления всех атомов или ионов одного типа; б) удаления половины атомов или ионов одного типа из слоев, чередующихся через один с нетронутыми слоями; в) замены всех катионов, находящихся в октаэдрических позициях, равным количеством катионов в одном из типов тетраэдрических позиций.

7.8. Объясните, почему структура NiAs чаще встречается среди соединений с металлической, а не с ионной связью.

7.9. Сравните плотности упаковки в структурах NaCl и CsCl в предположении, что в обоих случаях имеет место касание анионов с анионами и анионов с катионами.

7.10. Какие типы сложных анионов образуются в следующих соединениях: а) $Ca_2SiO_4$; б) $NaAlSiO_4$ (Al — в тетраэдрическом окружении); в) $BaTiSi_3O_9$; г) мелилит $Ca_2MgSi_2O_7$; д) диопсид $CaMgSi_2O_6$; е) амфибол, тремолит $Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH, F)_2$ (ионы $OH^-$ и $F^-$ не связаны непосредственно с Si); ж) слюда маргарит $CaAl_2(OH)_2(Si_2Al_2)O_{10}$ (два $Al^{3+}$ в тетраэдрах и два — в октаэдрах); з) каолинит $Al_2(OH)_4Si_2O_5$ ($Al^{3+}$ в октаэдрах, $OH^-$ не связан с Si)?

## *Литература*


1. *Adams D. M.*, Inorganic Solids, An Introduction to Concepts in Solid-State Structural Chemistry, Wiley, 1974.
2. *Bragg L., Claringbull G. F., Taylor W. H.*, Crystal Structure of minerals, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1965.
3. *Brunner G. O.*, An Unconventional view of the «Closest Sphere Packings», Acta Cryst., A27, 388, 1971.
4. *Clark G. M.*, The Structures of Non-Molecular Solids. A Coordinated Polyhedron Approach, Applied Science Publishers, 1972.
5. *Evans R. C.*, An Introduction to Crystal Chemistry, 2nd ed., Cambridge University Press, 1964.
6. *Ho S. M., Douglas B. E.*, J. Chem. Ed., **46**, 207, 1969.
7. *Кребс Г.* Основы кристаллохимии неорганических соединений: Пер. с англ. — М.: Мир, 1971.
8. *Naray-Szabo I.*, Inorganic Crystal Chemistry, Akademiai Szabo, 1969.
9. *Parthé E.*, Crystal Chemistry of Tetrahedral Structures, Gordon and Breach. Structure Reports, International Union of Crystallography, 1964.
10. *Verma A. R., Krishna P.*, Polymorphism and Polytypism in Crystals, Wiley, New York, 1966.
11. *Ward R.*, Mixed metal oxides, Prog. Inorg. Chem., **1**, 465, 1959.
12. *Уэллс А.* Структурная неорганическая химия: В 3-х т.: Пер. с англ. — М.: Мир, 1987, 1988.
13. *West A. R.*, Z. Krist., **141**, 422—436, 1975.
14. *West A. R., Bruce P. G.*, Acta Cryst., **B38**, 1891—1986, 1982.
15. *Wyckoff R. W. G.*, Crystal Structures, Vols 1 to 6, Wiley, 1971.

# Глава 8

# НЕКОТОРЫЕ ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СТРУКТУРУ КРИСТАЛЛОВ

В предыдущей главе, посвященной описанию и классификации кристаллических структур, практически не обсуждались причины «предпочтения» тем или иным соединением одного структурного типа другому. В то же время принадлежность соединения к определенному типу структуры определяется целым рядом факторов — размером атомов, типом связи, электронной конфигурацией и т. д., и если воздействие каждого из этих факторов в отдельности более или менее ясно, то учет их совокупного влияния — более трудная задача. Поэтому прогнозировать структуру новых соединений весьма сложно, если вообще возможно, за исключением тех случаев, когда принадлежность соединений к структурному типу очевидна, как например, при синтезе новых фаз со структурой шпинели или перовскита. В настоящей главе помимо рассмотрения некоторых факторов, влияющих на структуру, сделана попытка обзора современных кристаллохимических представлений.

## 8.1. Предварительные замечания

В первом приближении структура конкретного соединения определяется тремя главными факторами: стехиометрией соединения (или валентностями входящих в его состав элементов), природой связи между атомами и относительными размерами атомов или ионов.

### *8.1.1. Стехиометрия (общая формула) и валентность элементов. Координационные числа*

Общие формулы определяют относительные количества атомов, составляющих соединение, без конкретизации того, какие это элементы, т. е. в формуле $A_xB_y$ указываются только зна-

чения $x$ и $y$ без уточнения A и B. Имеется непосредственная связь координационных чисел с общей формулой, выражаемая следующим утверждением: *координационные числа атомов A и B в соединении $A_xB_y$ относятся как $y:x$ (при условии, что связи A—A или B—B в соединении отсутствуют)*. Это правило применимо к большинству ионных, полярных и ковалентных твердых веществ, но неприменимо к соединениям, содержащим цепочки гомоатомных связей, например к полимерам с C—C-связями. Так, в соединениях $AB_2$ отношение координационных чисел (КЧ) A (окруженного атомами B) и B (окруженного атомами A) равно 2 : 1 (в $SiO_2$ это отношение равно 4 : 2, в $TiO_2$ — 6 : 3, в $CaF_2$ — 8 : 4). Доказательство этого правила здесь не приводится, однако уже после некоторого размышления сделанный вывод будет очевидным, по крайней мере для соединений с простыми формулами типа AB, $AB_2$ и т. д. Исходя из общей формулы, в соответствии с этим правилом можно устанавливать *отношение* КЧ, но не *абсолютные* значения последних.

Взаимосвязь координационных чисел с общей формулой соединения можно распространить и на более сложные структуры. Для соединения $A_xB_yC_z$ (A и B — катионы, окружение которых состоит только из анионов C) среднее КЧ катионов $\overline{КЧ}_{кат}$, вычисляемое по формуле

$$\frac{x\,(КЧ_A) + y\,(КЧ_B)}{x+y} \tag{8.1}$$

связано с КЧ анионов соотношением

$$\frac{\overline{КЧ}_{кат}}{КЧ_{ан}} = \frac{z}{x+y} \tag{8.2}$$

Подставляя (8.1) в (8.2), получим

$$x\,(КЧ_A) + y\,(КЧ_B) = z\,(КЧ_C) \tag{8.3}$$

Проверим справедливость последнего уравнения на следующих примерах.

а) В перовските $CaTiO_3$ ионы $Ti^{+4}$ имеют октаэдрическое окружение, а ионы $Ca^{2+}$ — КЧ 12. Из уравнения (8.3) следует, что КЧ анионов должно быть равно 6, что и наблюдается в действительности: ионы кислорода находятся в октаэдрическом окружении, образованном четырьмя $Ca^{2+}$ и $Ti^{4+}$.

б) Шпинель $MgAl_2O_4$ содержит тетраэдрические ионы $Mg^{2+}$ и октаэдрические ионы $Al^{+3}$. Из уравнения (8.3) следует, что КЧ кислорода должно быть равно 4. И действительно, кислород шпинели тетраэдрически окружен тремя $Al^{+3}$ и одним $Mg^{+2}$.

Обсуждаемое соответствие общей формулы и координационных чисел само по себе дает немногое для прогнозирования, поскольку при отсутствии информации о структуре таким образом нельзя получить значения координационных чисел. Однако

такой подход все-таки вносит некоторую определенность в вопрос о возможных значениях КЧ, а также полезен при установлении КЧ анионов в сложных структурах. Правило «не срабатывает», когда в соединении осуществляется связь между одинаковыми атомами, например в случае $CdCl_2$, в структуре которого атомы хлора непосредственно контактируют друг с другом.

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

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

### *8.1.2. Типы химической связи*

Природа межатомной связи оказывает значительное влияние на координационные числа атомов и, следовательно, на структуру, в которой кристаллизуется данное вещество. Ионная связь в общем случае приводит к высокосимметричным структурам, в которых КЧ принимают максимально возможные значения, поскольку при этом силы электростатического притяжения, обеспечивающие существование кристалла как единого целого, достигают максимума. В то же время ковалентная связь обладает резко выраженной направленностью, благодаря чему атомы испытывают явное предпочтение к определенным типам координационного окружения вне зависимости от того, каковы другие атомы, входящие в структуру. В структурах с ковалент-

ным типом связи КЧ атомов обычно невелики и, как правило, меньше, чем в соответствующих ионных структурах, если размеры составляющих их ионов близки к размерам атомов рассматриваемой ковалентной структуры.

Типы связи в химических соединениях хорошо коррелируют с электроотрицательностью составляющих атомов и их положением в периодической таблице.

Щелочные и щелочноземельные элементы образуют структуры с доминирующим ионным типом связи (исключение составляют некоторые соединения бериллия), в особенности при соединении с наиболее электроотрицательными элементами небольшого радиуса ($O^{2-}$ и $F^{-}$). Структуры с ковалентным типом связи наблюдаются преимущественно в соединениях небольших атомов, проявляющих высокую валентность, которые, находясь в высоких степенях окисления, обладают сильной поляризующей способностью (например, $B^{+3}$, $Si^{+4}$, $P^{+5}$, $S^{+6}$ и т. д.), а также (но реже) в соединениях больших атомов, которые, находясь в отрицательной степени окисления, легко поляризуются (например, $I^{-1}$, $S^{-2}$).

В большинстве немолекулярных соединений связь является промежуточной между ионной и ковалентной; в каждом конкретном случае, как показано ниже, природу связи можно охарактеризовать количественно с помощью *степени ионности*, т. е. определив долю чисто ионной составляющей. В соединениях некоторых переходных металлов образуются также связи металлического характера.

Рассмотрим несколько наиболее показательных примеров влияния типа связи на кристаллическую структуру.

а) *Ряд SrO, BaO, HgO.* Оксиды SrO и BaO обладают структурой типа NaCl, в которой ионы $M^{+2}$ находятся в октаэдрическом окружении. Принимая во внимание только размерный фактор и предполагая чисто ионный характер связи, для HgO надо ожидать также реализации этой структуры. Однако КЧ ртути в HgO равно лишь двум, а структуру этого соединения следует рассматривать как ковалентную. Наблюдающаяся в HgO цепочечная структура составлена из линейных фрагментов O—Hg—O, что можно объяснить *sp*-гибридизацией ртути. В основном состоянии атом ртути имеет следующую электронную конфигурацию:

$$(\text{оболочка ксенона})\ 4f^{14}\,5d^{10}\,6s^{2}$$

а в возбужденном состоянии, соответствующем проявлению валентности ртути, равной двум, следующую:

$$(\text{оболочка ксенона})\ 4f^{14}\,5d^{10}\,6s^{1}\,6p^{1}$$

Гибридизация одной 6*s* и одной 6*p* орбиталей приводит к возникновению двух вытянутых вдоль одной оси гибридных *sp*-орбиталей, каждая из которых, перекрываясь с орбиталью кислорода, образует обычную ковалентную связь при помощи общей электронной пары. Отсюда понятно, почему КЧ ртути в HgO равно двум.

б) *В ряду* $AlF_3$, $AlCl_3$, $AlBr_3$, $AlI_3$ осуществляется постепенный переход от

ионного типа связи к ковалентному, что связано с уменьшением разности электроотрицательностей алюминия и галогена. Так, $AlF_3$ — тугоплавкое соединение с преимущественно ионной связью и структурой, близкой к $ReO_3$, в которой ионы $Al^{+3}$ находятся в искаженных октаэдрах. $AlCl_3$, подобно $CrCl_3$, имеет в твердом состоянии слоистую полимерную структуру, родственную структурам $CdCl_2$ и $CdI_2$. Связь в $AlCl_3$ носит смешанный ионно-ковалентный характер. $AlBr_3$ и $AlI_3$ образуют молекулярные решетки, построенные из димерных единиц $Al_2X_6$ (рис. 7.10); связь между алюминием и атомами галогенов в этих соединениях преимущественно ковалентная.

В рядах галогенидов других элементов, например Be, Mg, Ga и In, также наблюдаются изменения характера связи и структуры при переходе от одного галогена к другому с той же тенденцией: фториды, в которых разность электроотрицательностей двух элементов максимальна, образуют соединения с наиболее ионным характером связи; в других галогенидах степень ионности связи уменьшается от хлоридов к иодидам.

### *8.1.3. Размеры атомов или ионов*

Относительные размеры атомов (ионов) оказывают определяющее влияние на структуру соединения, в особенности когда речь идет о структурах с преимущественно ионной связью. Основной принцип образования ионных структур состоит в том, что каждый ион должен проявлять максимально возможное КЧ при условии, что он может непосредственно касаться всех своих ближайших соседей с противоположным зарядом. Это правило не действует, однако, если катион оказывается настолько мал, что может свободно «болтаться» в отведенном ему междоузлии анионной подрешетки; такая гипотетическая структура неустойчива. Предельный размер ионов, определяемый размером междоузлий в ГЦК- и ОЦК-анионных решетках, можно оценить, исходя из правил соотношения радиусов (разд. 8.2.3), но следует иметь в виду, что в реальных структурах эти правила часто не выполняются. В общем случае взаимосвязь относительных размеров ионов и координационных чисел весьма проста: при увеличении отношения радиуса катиона к радиусу аниона КЧ катиона увеличивается. Это правило хорошо выполняется, например среди оксидов с общей формулой $MO_2$: с ростом радиуса M КЧ увеличивается:

| *Оксид $MO_2$* | $CO_2$ | $SiO_2$ | $TiO_2$ | $PbO_2$ |
|---|---|---|---|---|
| *Координационное число атома M* | 2 | 4 | 6 | 8 |

Подтверждение этой закономерности можно видеть также в следующем ряду соединений:

| *Соединение* | $BeF_2$ | $MgF_2$ | $CaF_2$ | $Rb_2O$ | $Cs_2O$ | BeO | MgO |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *Структурный тип* | $SiO_2$ | $TiO_2$ | | | | ZnS | NaCl |
| *Координационное число* | 4 | 6 | 8 | 4 | 6 | 4 | 6 |

Для молекулярных структур размерные соображения оказываются не столь значимыми. В некоторой степени это свя-

зано с тем, что координационные числа в таких структурах определяются валентностями, а частично с тем, что ковалентные радиусы элементов не меняются столь сильно, как ионные радиусы. Вообще для некоторого элемента справедливо следующее соотношение радиусов:

$$\text{радиус катиона} < \text{ковалентный радиус} < \text{радиус аниона}$$

В то же время надо заметить, что очень немногие элементы могут существовать во всех этих трех состояниях. Магний, например, может существовать в форме катиона или ковалентного атома, но никогда — в форме аниона; фтор, напротив, может образовывать анион или быть ковалентным атомом, но никогда не бывает катионом. Из элементов, которые могут быть во всех трех состояниях, можно назвать, например, водород и иод.

Поскольку элементы не так уж сильно различаются по своим ковалентным радиусам (табл. 8.10), то в большинстве случаев образование связей с соблюдением валентностей осуществляется без ограничений размерного характера. Рассмотрим, например, тетраэдрическую молекулу $CI_4$ с ковалентными связями. Ковалентный радиус углерода достаточен для того, чтобы могли образоваться четыре ковалентные связи C—I. Если бы структура имела ионный характер, то ион $C^{4+}$ (в действительности таковой не существует) был бы слишком мал для образования тетраэдрического окружения из больших ионов $I^-$.

## 8.2. Ионные структуры

Чисто ионную связь в кристаллах надо рассматривать как идеализированный случай, редко реализующийся на практике. Даже такие вещества, как NaCl и CaO, представляют собой в действительности лишь *преимущественно* ионные соединения, так как в них имеется определенная доля ковалентной связи между катионами и анионами, что понижает заряд каждого из них. Степень ковалентности возрастает с увеличением зарядов ионов настолько сильно, что ионов с *истинным* зарядом, большим +1 или —1, по-видимому, вовсе не существует. Поэтому, если NaCl можно обоснованно представить себе построенным из катионов $Na^+$ и анионов $Cl^-$, то TiC (также относящийся к структурному типу NaCl) безусловно не содержит ионов $Ti^{4+}$ и $C^{4+}$. Этот факт ставит проблему правомочности использования далее ионной модели, — ведь известно, что во многих соединениях, например $Al_2O_3$, $CdCl_2$ и т. д., образуемая связь характеризуется большим вкладом неионного характера. Если отвергнуть ионную модель, то следует найти альтернативный способ описания связи. В настоящей главе в целом, однако, отдано

предпочтение ионной модели благодаря ее широкой применимости и полезности в качестве *первого приближения* для описания соединений, имеющих в действительности значительную долю ковалентности. В разд. 8.3 и 8.4 обсуждаются два способа оценки степени ковалентности в соединениях, которые принято относить к «ионным структурам».

### *8.2.1. Ионы и ионные радиусы*

Обсуждение каких бы то ни было кристаллохимических соображений невозможно без соответствующих сведений о размерах ионов в кристаллах. В настоящий момент, однако, в кристаллохимии происходит своего рода революционный пересмотр представлений об ионных радиусах. Теперь признано, что системы ионных радиусов, введенные много лет назад Полингом, Гольдшмидтом и другими исследователями, имеют серьезные недостатки; предлагаемые изменения касаются и самих представлений о ионах и ионных структурах. В последних сводках ионных радиусов — например, Шеннона и Пруитта [19] — для катионов предлагаются бóльшие размеры, чем это было принято раньше, тогда как для анионов, наоборот, меньшие. Так, по Полингу ионные радиусы $Na^+$ и $F^-$ составляли 0,98 и 1,36 Å соответственно; по Шеннону и Пруитту радиус $Na^+$ в зависимости от координационного числа меняется в пределах 1,14÷1,30 Å, а для $F^-$ равен 1,19 Å.

Эти изменения связаны преимущественно с тем, что современная техника рентгеновской дифракции позволяет построить более точные карты распределения электронной плотности в ионных кристаллах. Благодаря этому удается фактически «увидеть» ионы, охарактеризовать их размеры и форму. На рис. 8.1 приведена такая «контурная» карта электронной плотности (разд. 5.5.6) для структуры LiF в сечении, параллельном одной из граней элементарной ячейки. Это сечение проходит через центры ионов $Li^+$ и $F^-$, расположенных в плоскостях (100). На рис. 8.2 показано изменение электронной плотности вдоль прямой, соединяющей соседние ионы $Li^+$ и $F^-$. На основании этих (рис. 8.1 и 8.2) и подобных данных для других структур (см., например, для NaCl рис. 5.39, *а*) можно сделать следующие выводы о природе ионов в кристаллах:

1) форму ионов можно считать в основном сферической;

2) ионы можно рассматривать как состоящие из двух частей: внутренней сферы, в которой сосредоточена основная электронная плотность и внешней оболочки с очень низкой электронной плотностью;

3) точное определение ионных радиусов представляет собой проблему: даже если предположить, что ионы непосредственно контактируют друг с другом, то и в этом случае не вполне

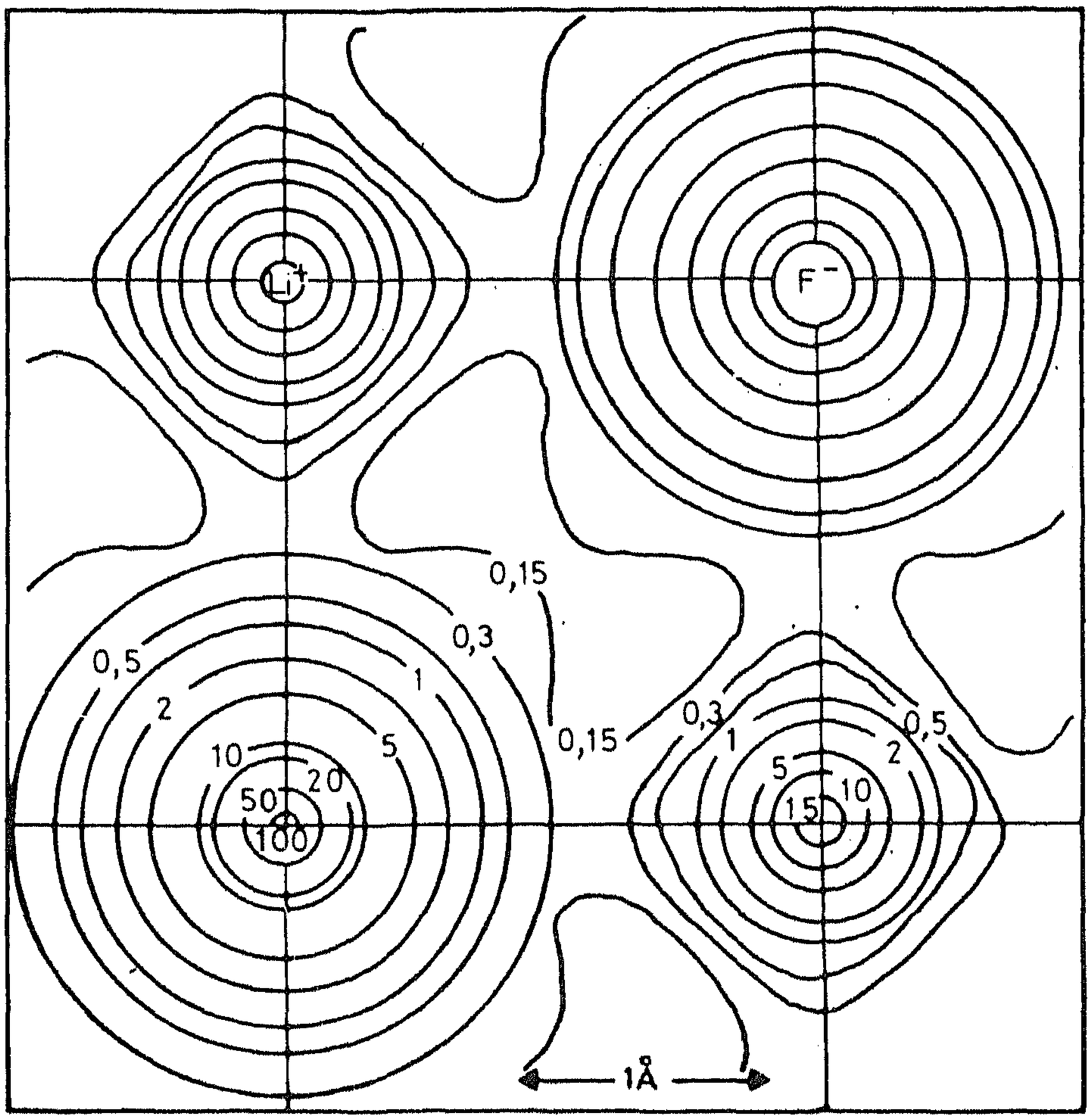



Рис. 8.1. Карта электронной плотности LiF (часть грани элементарной ячейки). Вдоль каждой контурной линии электронная плотность (в $e/Å^3$) постоянна [11].

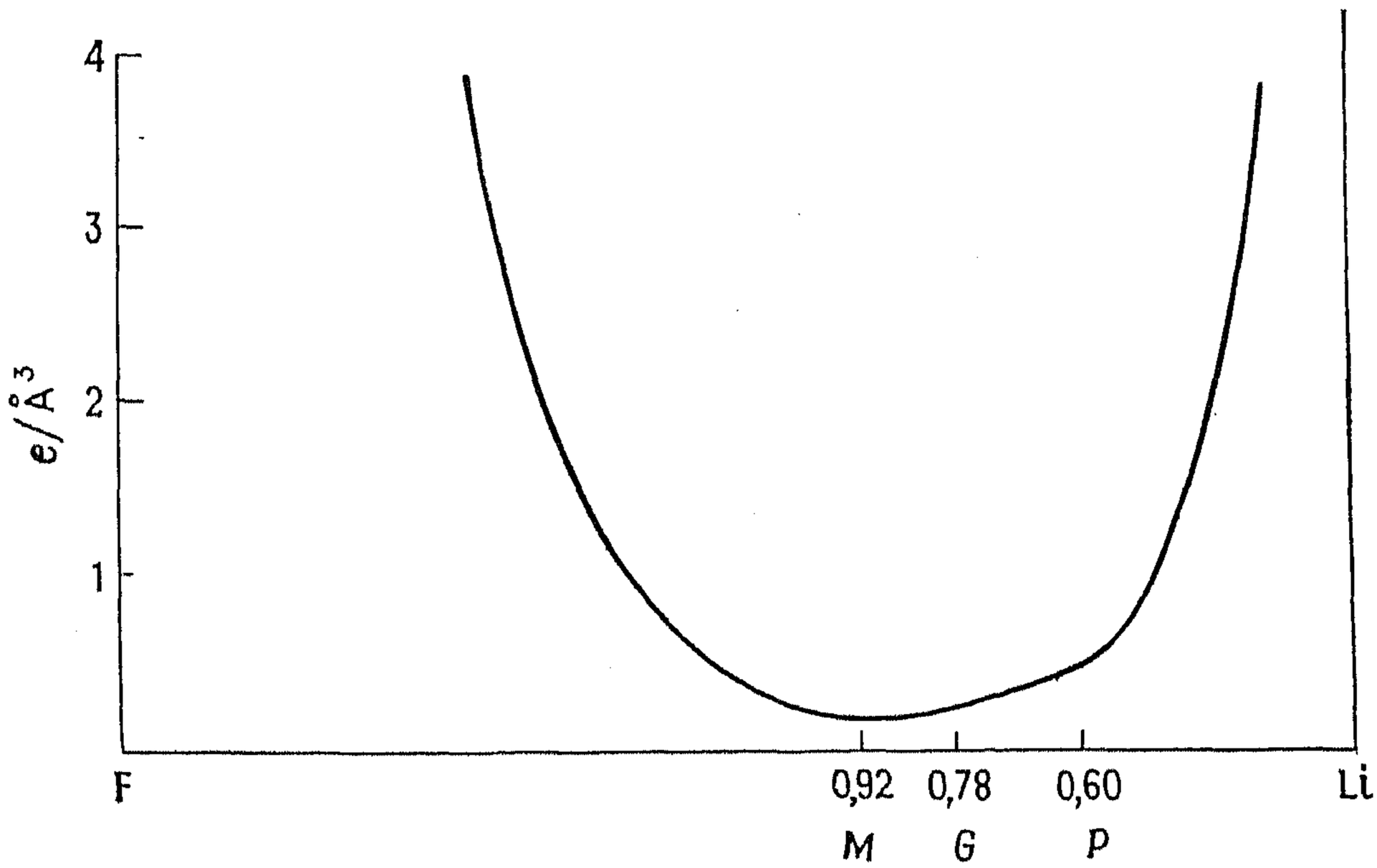



Рис. 8.2. Изменение электронной плотности в LiF вдоль линии, соединяющей ядра соседних ионов лития и фтора [10]. *M* — минимум экспериментальной электронной плотности; *G*, *P* — ионный радиус иона Li по Гольдшмидту и Полингу соответственно.

очевидно, где проходит граница между одним и другим ионом (рис. 8.2).

Второе положение противоречит представлению о ионах как «заряженных, несжимаемых и неполяризуемых сферах». Заряд у ионов, безусловно, существует, однако их нельзя рассматривать как сферы с точно определенным радиусом, так как электронная плотность не падает резко до нуля на определенном расстоянии от ядер, а постепенно уменьшается с ростом расстояния. Ионы, по-видимому, достаточно эластичны (а не несжимаемы) благодаря тому, что внешняя сфера подвижна в отличие от внутренней, сохраняющей неизменные форму и размеры. Такое представление об ионах позволяет объяснить изменения кажущихся ионных радиусов в зависимости от координационных чисел и от типа окружения (см. ниже): ионы могут расширяться или сжиматься в определенных пределах, если этого требует ситуация.

Из рис. 8.1 и 8.2 видно, что электронная плотность в основном сконцентрирована вблизи ядер ионов, а бóльшая часть общего объема кристалла представляет собой практически пустое пространство с относительно низкой электронной плотностью.

Трудности определения ионных радиусов возникают в связи с тем, что электронная плотность между соседними противоположно заряженными ионами проходит через размытый минимум. На рис. 8.2, отображающем изменение электронной плотности вдоль прямой, соединяющей ядра лития и фтора, сопоставлены значения ионных радиусов $Li^+$ по Полингу и Гольдшмидту с положением действительного минимума электронной плотности. Можно заметить, что, несмотря на значительный интервал значений ионного радиуса $Li^+$ (от 0,60 до 0,92 Å), все эти значения лежат в области малой электронной плотности (т. е. в области размытого минимума).

Не будем останавливаться на описании многочисленных применявшихся ранее методов определения ионных радиусов. Заметим, однако, что ионные радиусы, несмотря на трудности определения их абсолютных значений, должны быть согласованы друг с другом (образовывать аддитивную систему). Бóльшая часть систем ионных радиусов отвечает этим требованиям, поэтому достаточно надежные значения межионных расстояний в кристаллах могут быть получены при использовании любой из систем, но при этом недопустимо смешение (одновременное использование) ионных радиусов, табулированных в разных системах*.

* При решении многих кристаллохимических задач эффективной альтернативой системе ионных радиусов оказалась система характеристических расстояний ионов, введенная Пуа и широко использованная в применении к оксидам и халькогенидам (см. дополнительную литературу). — *Прим. ред.*

Шеннон и Пруитт разработали две системы радиусов; одна их них, подобная системам Полинга, Гольдшмидта и т. д., основана на значении $r_{O^{2-}}=1{,}40$ Å, в другой в качестве базовой принята величина $r_{F^-}=1{,}19$ Å. (в этой системе $r_{O^{2-}}=1{,}26$ Å), а другие значения радиусов определены из карт электронной плотности, полученных с помощью рентгеноструктурного анализа. Далее в данной книге используется последняя система ионных радиусов. В обеих системах радиусы катионов определены для различных координационных чисел, но следует иметь в виду, что эти значения относятся только к оксидным и фторидным соединениям. Зависимости радиусов катионов $M^+$, $M^{2+}$, $M^{3+}$ и $M^{4+}$ от их координационных чисел приведены на рис. 8.3. Катионов с более высоким зарядом, по-видимому, вообще не существует, так как поляризация анионов, а также возникающий в связи с этим ковалентный вклад в катион-анионное взаимодействие понижают этот заряд.

Отметим следующие тенденции изменений ионных радиусов в зависимости от положения в периодической системе, формального заряда и координационного числа:

1) ионные радиусы *s*- и *p*-элементов по группам увеличиваются с ростом порядкового номера (например, радиусы ионов щелочных металлов в октаэдрическом окружении);

2) в ряду изоэлектронных катионов радиусы уменьшаются с ростом заряда катиона (например, для ряда $Na^+$—$Mg^{2+}$—$Al^{3+}$—$Si^{4+}$);

3) катионы элементов, имеющих несколько степеней окисления, уменьшаются с ростом степени окисления (например, для ряда $V^+$, $V^{3+}$, $V^{4+}$, $V^{5+}$);

4) радиусы катионов, для которых характерно несколько координационных чисел, с ростом последних возрастают;

5) в ряду лантаноидов наблюдается «лантаноидное сжатие»: при увеличении порядкового номера размер ионов одинакового заряда уменьшается из-за неполного экранирования заряда ядер электронами *d*- и особенно *f*-подуровней ($r_{La^{3+}}=1{,}20$ Å, ..., $r_{Eu^{3+}}=1{,}09$ Å, ..., $r_{Lu^{3+}}=0{,}99$ Å); подобные эффекты наблюдаются и в рядах ионов переходных элементов;

6) радиусы ионов переходных элементов, входящих в побочные подгруппы, меньше, чем радиусы соответствующих ионов главных подгрупп (по тем же причинам, что и для лантаноидов); ср., например, $r_{Rb^+}=1{,}63$ Å и $r_{Ag^+}=1{,}29$ Å, $r_{Ca^{2+}}=1{,}14$ Å и $r_{Zn^{2+}}=0{,}89$ Å;

7) некоторые пары элементов, расположенных в периодической таблице по диагонали друг относительно друга, имеют близкие ионные радиусы (и сходные химические свойства), например $Li^+$ (0,88 Å) и $Mg^{2+}$ (0,86 Å); эта закономерность — результат одновременного проявления первых двух тенденций.

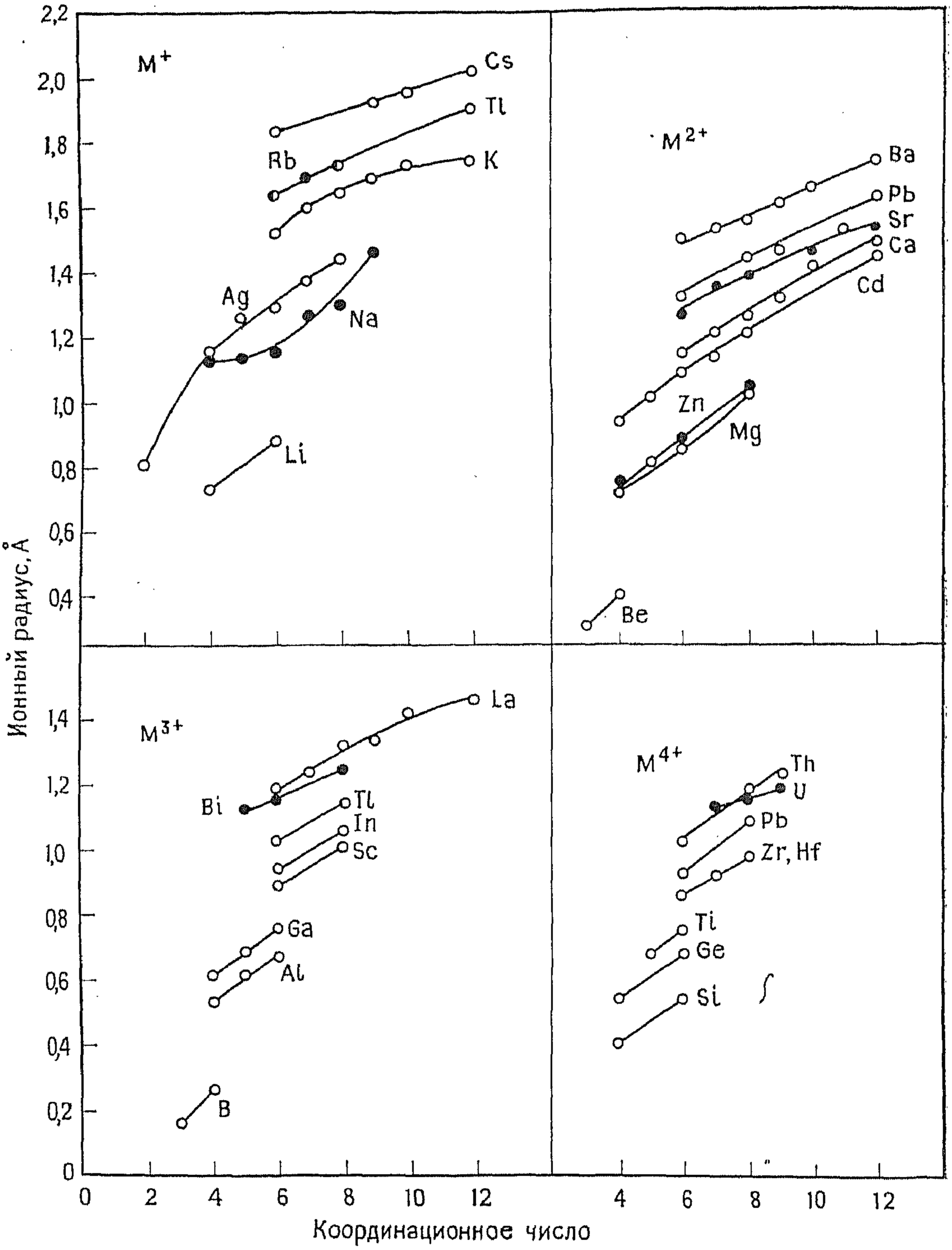



Рис. 8.3. Зависимость ионного радиуса катионов $M^+$, $M^{2+}$, $M^{3+}$ и $M^{4+}$ от координационных чисел [19]. Величины ионных радиусов основаны на $r_{F^-}=1{,}19$ Å ($r_{O^{2-}}=1{,}26$ Å).

### *8.2.2. Ионные структуры. Общие закономерности*

Вначале сформулируем ряд принципиальных положений, которые важны для понимания ионных структур:

1) ионы следует рассматривать как заряженные, деформируемые и поляризуемые сферы;

2) структуры ионных соединений возникают под действием электростатических сил; каждый катион при этом окружен анионами, и наоборот;

3) стремление к максимизации электростатического притяжения между ионами в структуре (т. е. к увеличению энергии решетки) приводит к тому, что если все ближайшие соседи центрального иона имеют противоположные ему заряды, то всегда реализуется максимально возможное КЧ;

4) ионы — соседи второго порядка — имеют заряд того же знака, что и центральный ион, и между ними действует отталкивание. В результате этого однотипные ионы располагаются в структуре так, чтобы быть друг от друга как можно дальше, что в свою очередь приводит к образованию высокосимметричных структур, обладающих максимально возможным объемом;

5) в структурах, как правило, соблюдается локальная электронейтральность, т. е. заряд каждого иона равен сумме электростатических зарядов, связанных с ним ионов противоположного знака.

Первое положение уже рассмотрено в предыдущем разделе. Добавим только, что заряженное состояние ионов очевидно; эластичность ионов следует из того факта, что их размеры различны для различных значений координационных чисел, а поляризуемость ионов проявляется при отклонениях от чисто ионного типа связи. Например, на карте электронной плотности для LiF (рис. 8.1) заметны некоторые искажения шаровой поверхности в периферической части сферы влияния иона $Li^+$, что можно приписать наличию небольшого ковалентного вклада в связь между ионами $Li^+$ и $F^-$.

Второе и четвертое положение означают, что, если представить кристалл как трехмерную решетку точечных зарядов, то корректность расчета сил, обеспечивающих единство кристалла, и полной энергии взаимодействия ионов как суммарной кулоновской энергии решетки будет соблюдена. По закону Кулона сила $F$, действующая между двумя частицами с зарядами $Z_+e$ и $Z_-e$, находящимися на расстоянии $r$ друг от друга, равна

$$F = (Z_+ e)(Z_- e)/r^2 \qquad (8.4)$$

Применив это выражение к каждой паре ионов в кристалле и подсчитав таким образом суммарную силу взаимодействия

между всеми ионами, можно найти в конечном итоге энергию решетки кристалла (разд. 8.2.5).

Третье положение устанавливает условие «контакта» соседних ионов. Однако, учитывая характер распределения электронной плотности в ионных кристаллах (рис. 8.1 и 8.2), трудно количественно оценить степень «контакта». Тем не менее сформулированное положение имеет важное значение, поскольку, несмотря на зависимость кажущихся размеров ионов от координационного числа, большинство ионов, особенно небольших, проявляет максимальные координационные числа. Так, КЧ $Be^{2+}$ и $Li^{+}$ равны 4 и 6. Размеры ионов не постоянны, но изменяются в довольно узких пределах.

Четвертое положение о *максимизации объема* ионного кристалла (идея О'Кифа) [5] кажется неожиданным, так как на первый взгляд надо рассматривать структуры ионных соединений и другие плотноупакованные структуры, как имеющие *минимальный объем.* Однако здесь нет никакого противоречия. В ионных кристаллах в основном действует сила катион-анионного взаимного притяжения ближайших соседей, и эта сила достигает максимума при некотором удалении катиона от аниона (при слишком сильном сближении катиона и аниона силы отталкивания электронных оболочек становятся больше сил притяжения; разд. 8.2.5). На притяжение ближайших соседей накладывается эффект отталкивания одинаково заряженных ионов — соседей второго порядка. Ионы одного знака должны располагаться как можно дальше друг от друга, что ослабляет их взаимное отталкивание; это общее правило ограничено необходимостью минимальных катион-анионных расстояний и максимальных КЧ. Суммарное действие этих факторов приводит к образованию упорядоченной и высокосимметричной подрешетки одинаково заряженных ионов. О'Кифом было показано, что такое их расположение характеризуется максимальным объемом, а искажения структур, вообще говоря, приводят к уменьшению объема.

Показательной в этом отношении может быть структура рутила (гл. 6 и 7). Зигзагообразный изгиб кислородных слоев (рис. 6.16) вызывает в ней уменьшение КЧ кислорода от 12 (типично для ГПУ) до 11 (как в примитивной тетрагональной упаковке). Это искажение не меняет окружения титана кислородом, а также обратного окружения, однако общий объем структуры возрастает благодаря этому на 2—3%.

Пятое положение выражает сущность правила электростатических валентностей, второго в наборе правил, сформулированных Полингом для ионных кристаллов. Согласно этому правилу, заряд любого иона, например аниона, должен быть уравновешен равным по величине, но противоположным по знаку

зарядом окружающих катионов. Однако не следует забывать, что эти катионы одновременно связаны с другими анионами, и при расчете необходимо учитывать лишь тот положительный заряд, который относится к связи катиона с рассматриваемым анионом. *Валентное усилие связи* $\chi$ катиона $M^{m+}$, окруженного $n$ анионами $X^{x-}$, с отдельным анионом рассчитывается по формуле

$$\chi = m/n \tag{8.5}$$

Отрицательный заряд любого аниона должен быть уравновешен суммарным зарядом окружающих его катионов, т. е.

$$\sum m/n = x \tag{8.6}$$

Рассмотрим некоторые примеры.

а) В шпинели $MgAl_2O_4$ имеются октаэдрические ионы $Al^{3+}$ и тетраэдрические ионы $Mg^{2+}$, каждый ион кислорода находится в тетраэдрическом окружении трех ионов $Al^{3+}$ и одного иона $Mg^{2+}$. Проверим это:

для $Mg^{2+}$ $\chi = 2/4 = 1/2$

для $Al^{3+}$ $\chi = 3/6 = 1/2$

Тогда

$$\chi\,(3Al^{3+} + 1Mg^{2+}) = 2$$

б) Можно показать, что в силикатных структурах три тетраэдра $SiO_4$ не могут соединяться в общей вершине. Для $Si^{4+}$ $\chi = {}^4/_4 = 1$; тогда для кислорода, соединяющего два тетраэдра $SiO_4$, $\Sigma\chi = 2$, что соответствует правилу электростатических валентностей. Три тетраэдра, гипотетически имеющие общий кислородный ион, давали бы для него $\Sigma\chi = 3$, чего быть не может.

Обсуждаемое правило Полинга является ключом к пониманию возможных и невозможных типов соединения полиэдров в структурах кристаллов. В табл. 8.1 для некоторых часто встречающихся катионов приведены формальные заряды, координационные числа и усилие связи $\chi$. В табл. 8.2 приведены примеры некоторых допустимых и недопустимых комбинаций кислородных полиэдров. Читатель сможет самостоятельно обосновать и другие типы комбинаций, но при этом следует

Таблица 8.1. Валентное усилие связи катионов

| Катион (с формальным зарядом) | Координационное число | Валентное усилие связи | Катион (с формальным зарядом) | Координационное число | Валентное усилие связи |
|---|---|---|---|---|---|
| $Li^+$ | 4,6 | $^1/_4$, $^1/_6$ | $Al^{3+}$ | 4,6 | $^3/_4$, $^1/_2$ |
| $Na^+$ | 6,8 | $^1/_6$, $^1/_8$ | $Cr^{3+}$ | 6 | $^1/_2$ |
| $Be^{2+}$ | 3,4 | $^2/_3$, $^1/_2$ | $Si^{4+}$ | 4 | 1 |
| $Mg^{2+}$ | 4,6 | $^1/_2$, $^1/_3$ | $Ge^{4+}$ | 4,6 | 1, $^2/_3$ |
| $Ca^{2+}$ | 8 | $^1/_4$ | $Ti^{4+}$ | 6 | $^2/_3$ |
| $Zn^{2+}$ | 4 | $^1/_2$ | $Th^{4+}$ | 8 | $^1/_2$ |

Таблица 8.2. Разрешенные и запрещенные варианты соединения кислородных полиэдров в общей вершине

| Разрешенные варианты | Пример | Запрещенные варианты |
|---|---|---|
| 2 $SiO_4$ (тетр.) | Кремнезем | >2 $SiO_4$ (тетр.) |
| 1 $MgO_4$ (тетр.)+3 $AlO_6$ (окт.) | Шпинель | 3 $AlO_4$ (тетр.) |
| 1 $SiO_4$ (тетр.)+3 $MgO_6$ (окт.) | | 1 $SiO_4$ (тетр.) +2$AlO_4$ (тетр.) |
| 8 $LiO_4$ (тетр.) | Оливин | 4 $TiO_6$ (окт.) |
| 2 $TiO_6$ (окт.)+4 $CaO_{12}$ (додек.) | Перовскит | |
| 3 $TiO_6$ (окт.) | Рутил | |

иметь в виду, что существуют также топологические ограничения числа соединяющихся полиэдров; так, число октаэдров, имеющих общую вершину, не может быть больше шести (как в структуре NaCl) и т. д. Топологию полиэдров определяет третье правило Полинга, сущность которого рассмотрена в предыдущей главе. Первое правило Полинга утверждает: «Вокруг каждого катиона образуется анионный полиэдр, причем катион-анионные расстояния определяются суммой радиусов, а координационное число катиона — отношением радиусов». Идея равенства катион-анионного расстояния и суммы ионных радиусов в неявном виде входит в любую систему ионных радиусов, поскольку основное назначение такой системы и состоит в корректном предсказании межионных расстояний.

Рассмотрим теперь правила о соотношениях радиусов и те выводы из них, которые существенны для определения координационных чисел.

### *8.2.3. Правила о соотношениях радиусов*

В структурах идеальных ионных кристаллов координационные числа ионов определяются преимущественно электростатической природой их взаимодействий. Катионы окружают себя как можно большим количеством анионов, и наоборот. Достигающее при этом максимума электростатическое притяжение между соседними ионами с противоположными зарядами обеспечивает максимальную энергию решетки кристалла (разд. 8.2.5). Это требование приводит к формулировке правил о *соотношении радиусов в ионных структурах,* в соответствии с которыми возможные сочетания ионов, образующих то или иное соединение, и принимаемая последним структура зависят от *относительных* размеров ионов. Используя эти правила, следует учитывать два соображения. Во-первых, рассматриваемый катион должен непосредственно касаться своих соседей-анионов, а это сразу же ставит *нижний* предел радиуса катиона,

могущего занять ту или иную позицию. Свободное положение катиона, при котором он может испытывать «болтанку», неустойчиво. Во-вторых, превышение допустимого размера катиона может нарушить контакт соседних анионов. Учитывая эти соображения, можно рассчитать допустимый интервал радиусов катионов, которые могут входить в те или иные междоузлия анионной подрешетки.

Рассмотрим это на примере гранецентрированной кубической решетки (например, структуры NaCl), в которой при условии касания анионов минимальный размер октаэдрических междоузлий $r_m$ определяется соотношением

$$(2r_x)^2 + (2r_x)^2 = [2(r_m + r_x)]^2$$

происхождение которого ясно из рис. 8.4, и, следовательно,

$$r_m/r_x = \sqrt{2} - 1 = 0{,}414$$

Октаэдрическое междоузлие расположено посередине между тройками анионов *1, 2, 3* и *4, 5, 6,* лежащими в соседних слоях с плотной упаковкой. В каждой тройке анионы касаются друг друга; имеется также межслоевое касание ионов *2* и *3* с ионами *4* и *5*. Катионы, размер которых меньше, чем удовлетворяющий условию $r_m/r_x = 0{,}414$, не могут одновременно касаться всех шести ближайших анионных соседей; при такой ситуации должна образоваться структура с меньшим КЧ катионов. (Заметим, что структуры, в которых катионы меньше занимаемых ими междоузлий, в действительности существуют; например, в структуре β-глинозема $Na^+$ занимает очень «просторные» междоузлия.)

При отношении радиусов $r_m/r_x > 0{,}414$ катионы должны раздвигать анионы, причем с увеличением отношения радиусов вплоть до 0,732 этот эффект должен возрастать. При этом и еще более высоких отношениях катион становится достаточно крупным, чтобы координировать вокруг себя 8 соседей-анионов. КЧ катионов, равное восьми, наблюдается в структуре CsCl (рис. 7.20). Для этой структуры

$$[2(r_m + r_x)]^2 = (\text{объемная диагональ куба})^2 = 3(2r_x)^2$$

$$r_m/r_x = \sqrt{3} - 1 = 0{,}732$$

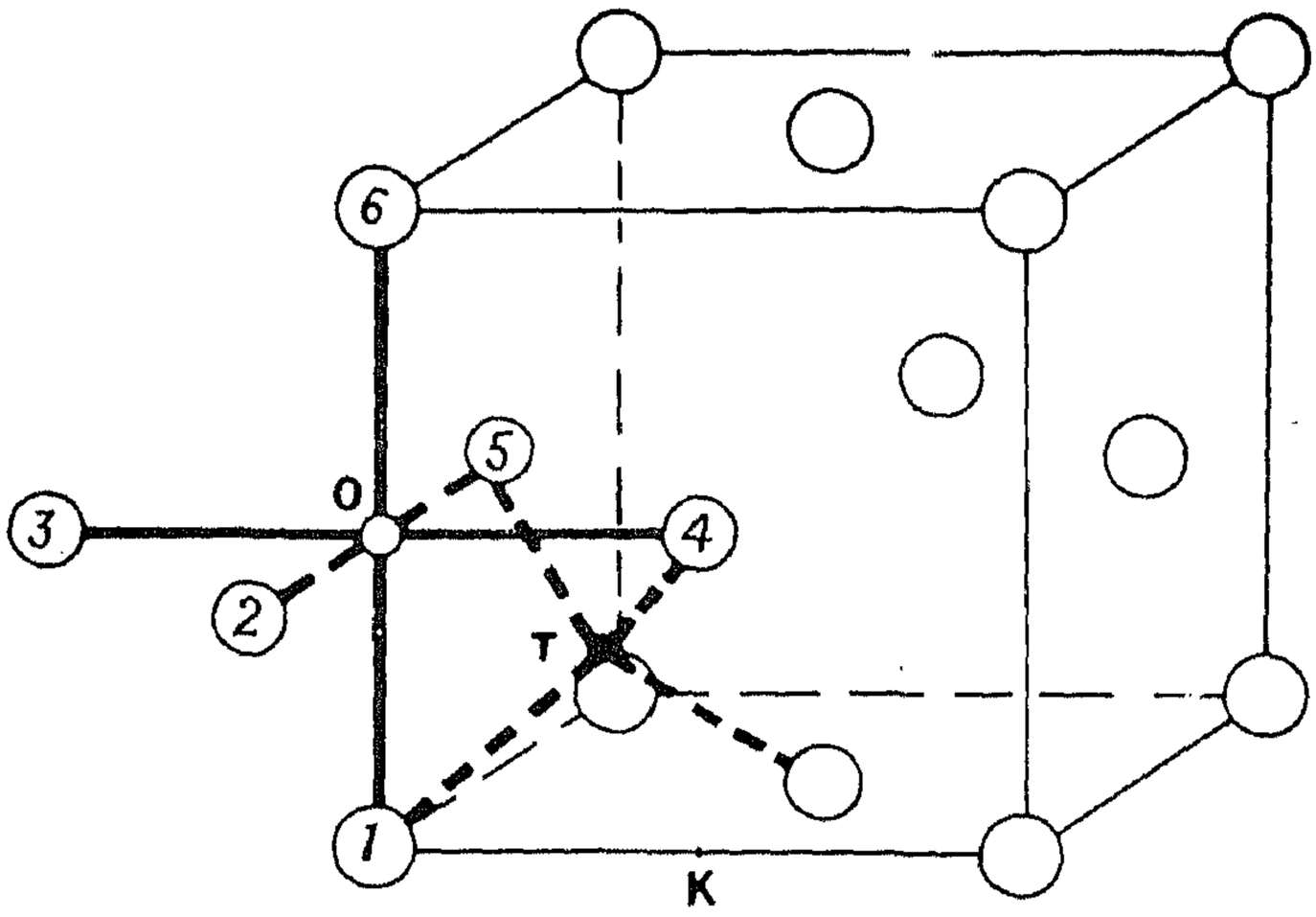
В тетраэдрическом окружении (рис. 8.4) расстояние от иона *5* до точки *K* совпадает с объемной диагональю малого куба* и равно $2(r_m + r_x)$; тогда

$$(2r_x)^2 + (\sqrt{2}r_x)^2 = [2(r_m + r_x)]^2$$

$$r_m/r_x = {}^1/_2(\sqrt{6} - 2) = 0{,}225$$

---

* То есть $^1/_8$ элементарной ячейки ГЦК-структуры. — *Прим. перев.*



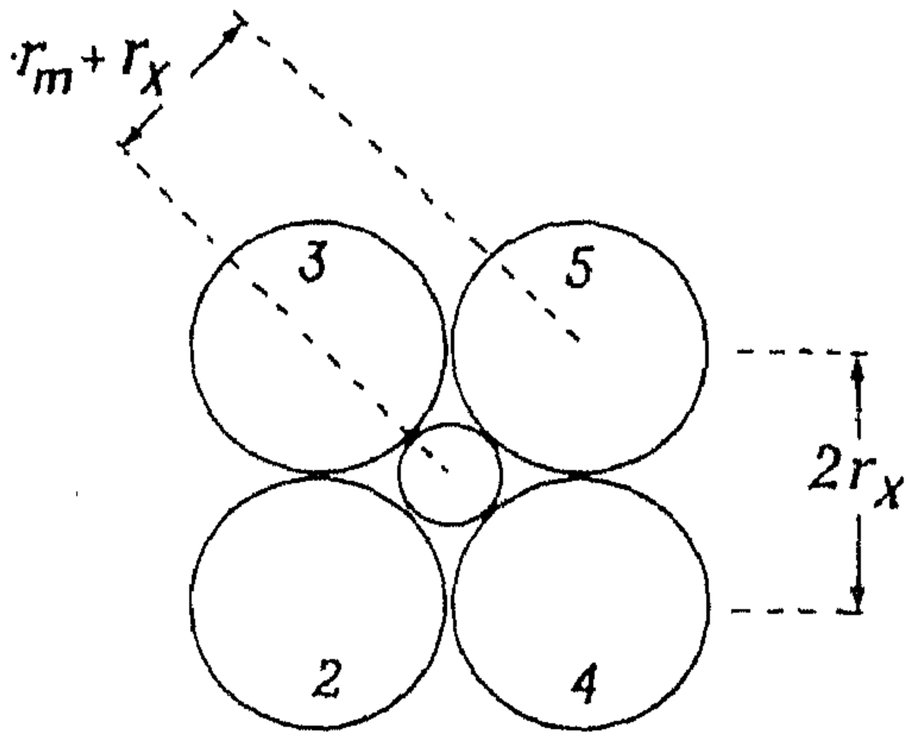




Рис. 8.4. Октаэдрическая и тетраэдрическая катионные позиции гранецентрированной кубической решетки (КПУ) анионов.

Минимальные значения отношений ионных радиусов для различных КЧ приведены в табл. 8.3; все данные, исключая структуры с КЧ 8, относятся к структурам с плотной упаковкой. Заметим также, что отсутствуют данные для структур с КЧ 5, поскольку в плотноупакованных структурах невозможно координационное окружение из пяти ионов (или атомов) с одинаковыми длинами связей М—Х.

Таблица 8.3. Минимальные отношения радиусов для различных координационных чисел катионов

| Координация | Минимальное отношение | Координация | Минимальное отношение |
|---|---|---|---|
| Линейная, 2 | — | Октаэдрическая, 6 | 0,414 |
| Тригональная, 3 | 0,155 | Кубическая, 8 | 0,732 |
| Тетраэдрическая, 4 | 0,225 | | |

Таблица 8.4. Структуры и отношения радиусов в оксидах

| Оксид | Рассчитанное отношение радиусов[a] | Наблюдаемый структурный тип |
|---|---|---|
| $CO_2$ | 0,1 (КЧ 2) | Молекулярное соединение (КЧ 2) |
| $SiO_2$ | 0,32 (КЧ 4) | Кремнезем (КЧ 4) |
| $GeO_2$ | 0,43 (КЧ 4)<br>0,54 (КЧ 6) | » (КЧ 4)<br>Рутил (КЧ 6) |
| $TiO_2$ | 0,59 (КЧ 6) | » (КЧ 6) |
| $SnO_2$ | 0,66 (КЧ 6) | » (КЧ 6) |
| $PbO_2$ | 0,73 (КЧ 6) | » (КЧ 6) |
| $HfO_2$ | 0,68 (КЧ 6)<br>0,77 (КЧ 8) | (КЧ 8)<br>Флюорит (КЧ 8) |
| $CeO_2$ | 0,75 (КЧ 6)<br>0,88 (КЧ 8) | » (КЧ 8) |
| $ThO_2$ | 0,95 (КЧ 8) | » (КЧ 8) |

[a] Поскольку значения катионных радиусов зависят от координационных чисел (рис. 8.3), в скобках указано значение КЧ, для которого рассчитано отношение радиусов. В качестве базовой величины использован $r_{O^{2-}}=1{,}26$ Å.

Реальные возможности применения правил соотношения ионных радиусов для прогнозирования координационных чисел и структурных типов весьма ограничены. В лучшем случае эти правила могут быть полезными для объяснения общих тенденций. Абсолютные значения отношений очень сильно зависят от используемой системы ионных радиусов, и в то же время ни одна из этих систем (будь то «классические» или вновь введенные, основанные на рентгеновских дифракционных данных) в этом смысле не имеет, по-видимому, явных преимуществ. Например, для RbI отношение $r_+/r_-=0{,}69$ или 0,80 в зависимости от того, используется ли система, основанная на величине $r_{O^{2-}}=1{,}40$ или 1,26 Å соответственно. При отношении радиусов, равном 0,69, можно ожидать КЧ катионов, равное 6 (структура NaCl), что и наблюдается в действительности, а для значения 0,80 — КЧ 8 (структура CsCl). Для LiI в рамках тех же систем радиусов отношение $r_+/r_-$ равно 0,28 или 0,46. Первая из величин приводит к тетраэдрической координации, тогда как вторая — к октаэдрической, которая и наблюдается в действительности. Для соединений катионов с большим радиусом, например для CsF, $r_+/r_->1$, и, по-видимому, более правильно в таких случаях рассматривать обратное отношение, т. е. $r_-/r_+$.

Для большей убедительности полезности правила о соотношениях радиусов рассмотрим ряды оксидов и фторидов с общей формулой $MX_2$. Для этих соединений возможны структурные типы кремнезема (КЧ 4), рутила (КЧ 6) и флюорита (КЧ 8). В табл. 8.4 приведены отношения радиусов ио-

нов в некоторых оксидах, относящихся к этим структурным типам. Как показано выше, изменения координационных чисел следует ожидать при отношениях радиусов 0,225, 0,414 и 0,732. Не забывая об отмеченной зависимости отношений $r_+/r_-$ от используемой системы ионных радиусов, следует признать, что выводы теории в данном случае неплохо согласуются с действительностью. Например, отношение радиусов кислорода и германия в тетраэдрической координации лежит на границе, предсказываемой для КЧ 4 и КЧ 6; это коррелирует с фактом полиморфизма $GeO_2$, который может иметь структуру как $SiO_2$, так и рутила.

### *8.2.4. Граничные отношения радиусов и структурные искажения*

При увеличении размера катиона структурный переход, сопровождаемый изменением КЧ от 4 до 6, часто бывает отчетливо выраженным. Особенно наглядно это можно показать на примере полиморфизма $GeO_2$, в котором отношение радиусов близко к граничному значению. Обе полиморфные модификации характеризуются высокой симметрией; одна из них (тип $SiO_2$) имеет КЧ 4, другая (тип рутила) — КЧ 6. Модификация, в которой КЧ было бы равно 5, не образуется.

В других случаях граничное соотношение радиусов приводит к искажению полиэдров, при этом могут образовываться структуры с КЧ 5. Так, в одной из полиморфных модификаций $V_2O_5$ координационное окружение иона $V^{5+}$ (для которого при КЧ 4 отношение радиусов равно 0,39, при КЧ 6 0,54) представляет собой сильно искаженный октаэдр: длины пяти связей V—O лежат в интервале 1,5—2,0 Å, тогда как длина шестой связи намного больше и составляет 2,8 Å. Такое координационное окружение правильнее рассматривать как искаженную бипирамиду с квадратным основанием. Ион $V^{5+}$, по-видимому, слишком мал для октаэдрических позиций, и поэтому вокруг него образуется окружение, промежуточное между октаэдрическим и тетраэдрическим. Подобный тип искажений наблюдается также при переходе от КЧ 6 к КЧ 8. Так, диоксид циркония $ZrO_2$, имеющий граничные значения отношений радиусов 0,68 (для КЧ 6) и 0,78 (для КЧ 8), выше 2000 °C существует в виде флюорита, в котором КЧ циркония равно восьми. При комнатной же температуре нормальной формой $ZrO_2$ является минерал бадделеит с КЧ циркония 7.

Если размер катиона лишь немногим меньше необходимого для данного анионного окружения, то наблюдаются менее сильные искажения. Характер анионного окружения при этом не меняется, но катионы могут испытывать смещения внутри своих

полиэдров. Например, в $PbTiO_3$ ($r_+/r_-=0{,}59$, КЧ 6) титан может смещаться на ~0,2 Å от центра октаэдра по направлению к одной из кислородных вершин. Направление смещения может изменяться под действием приложенного электрического поля, что является причиной сегнетоэлектрических свойств этого вещества (гл. 15).

Концепция «максимального расстояния между ионами при их контакте» была предложена Данитцем и Оргелом [6]. Если расстояние катион — анион превышает максимальное, то катион может свободно «болтаться» в координационном полиэдре. При сокращении расстояния M—X ион металла подвергается сжатию. Заметим, однако, что максимальное расстояние между ионами при их контакте не является суммой ионных радиусов в их традиционном определении; это понятие трудно охарактеризовать количественно.

### *8.2.5. Энергия решетки ионных кристаллов*

Ионный кристалл можно рассматривать как трехмерную упорядоченную упаковку точечных зарядов. Силы, благодаря которым обеспечивается единство кристалла, имеют электростатическую природу, и их можно рассчитать, суммируя все парные электростатические притяжения и отталкивания в кристалле. *Энергия кристаллической решетки* $U$ определяется как суммарная потенциальная энергия взаимодействия зарядов, образующих структуру. Она эквивалентна энергии, требующейся для сублимации кристалла и перевода его паров в состояние газообразных ионов, например

$$Na\,Cl\ (тв) \longrightarrow Na^+\ (газ) + Cl^-\ (газ) \quad \Delta H = U$$

Энергия кристаллической решетки $U$ зависит от типа структуры, зарядов ионов и катион-анионных расстояний.

Структура ионного кристалла определяется двумя главными типами взаимодействий: 1) электростатическим притяжением и отталкиванием ионов и 2) короткодействующими силами отталкивания, которые становятся существенными, когда ионы сближаются настолько, что происходит перекрывание их электронных облаков.

Сила притяжения $F$ между ионами $M^{z+}$ и $X^{z-}$, разделенными расстоянием $r$, определяется законом Кулона:

$$F = Z_+ Z_- e^2/r^2 \tag{8.4}$$

Тогда для потенциальной энергии $V$ можно записать

$$V = \int_{\infty}^{r} F dr = -Z_+ Z_- e^2/r \tag{8.7}$$

Согласно Борну, энергию отталкивания одноименных ионов можно оценить по формуле

$$V = B/r^n \tag{8.8}$$

где $B$ — константа, а показатель степени $n$ может принимать значения от 5 до 12. Большая величина $n$ приводит к тому, что $V$ быстро падает до нуля при увеличении $r$.

Энергию кристаллической решетки $U$ можно рассчитать, суммируя полную энергию электростатических взаимодействий с энергией борновского отталкивания и находя затем максимум этой величины при некотором межъядерном расстоянии $r_e$.

Рассмотрим детальнее эти вычисления на примере структуры NaCl. Вначале рассчитаем сумму всех парных кулоновских взаимодействий, имеющихся в кристалле. В первую очередь рассмотрим взаимодействие иона $Na^+$, находящегося в центре объема элементарной ячейки (рис. 7.13, *а*), с его соседями. Потенциальная энергия взаимодействия с шестью ближайшими ионами $Cl^-$, занимающими центры граней куба и находящимися на расстоянии $r$ (параметр ячейки равен $2r$), определяется выражением

$$V = -6e^2 Z_+ Z_-/r \tag{8.9}$$

Соседями следующего порядка по отношению к рассматриваемому иону являются 12 ионов $Na^+$, лежащие посередине ребер элементарной ячейки, т. е. на расстоянии $\sqrt{2}r$; взаимное отталкивание с ними дает вклад в потенциальную энергию:

$$V = +12e^2 Z_+ Z_-/\sqrt{2}r \tag{8.10}$$

Соседями третьего порядка являются 8 ионов $Cl^-$ в вершинах элементарного куба, расстояние до которых составляет $\sqrt{3}r$. Их притяжение к центральному иону $Na^+$ дает вклад

$$V = -8e^2 Z_+ Z_-/\sqrt{3}r \tag{8.11}$$

Суммарная энергия взаимодействия центрального иона $Na^+$ со всеми остальными ионами кристалла выражается бесконечным рядом:

$$V = (-e^2 Z_+ Z_-/r)\left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \ldots\right) \tag{8.12}$$

Повторив такое суммирование для каждого из 2N ионов, составляющих 1 моль кристаллического NaCl, и разделив результат на два (поскольку взаимодействие в каждой паре ионов вошло в расчет дважды), получим

$$V = -(e^2 Z_+ Z_-/r) NA \tag{8.13}$$

где $A$ — константа Маделунга, численно равная сумме ряда, заключенного в скобки в уравнении (8.12). Константа Маделунга зависит только от геометрии расположения точечных зарядов; для всех соединений, обладающих структурой типа NaCl, $A = 1{,}748$. Значения констант Маделунга для других простых структурных типов приведены в табл. 8.5.

Если бы потенциальная энергия, описываемая уравнением (8.13), была единственным фактором, определяющим энергию решетки, то должен был неизбежно произойти коллапс структуры, поскольку $V \sim 1/r$ (рис. 8.5). Этой «катастрофе» препятствует взаимное отталкивание ионов, проявляющееся в соответствии с уравнением (8.8) вне зависимости от знака заряда ионов при их чрезмерном сближении. Зависимость отталкивающей силы от $r$ представлена на рис. 8.5. Полная энергия кристалла, именуемая энергией решетки $U$, получается суммированием уравнений (8.8) и (8.13) с последующим дифференцированием суммы по $r$ для нахождения минимума $U$ при равновесном межатомном расстоянии $r_e$:

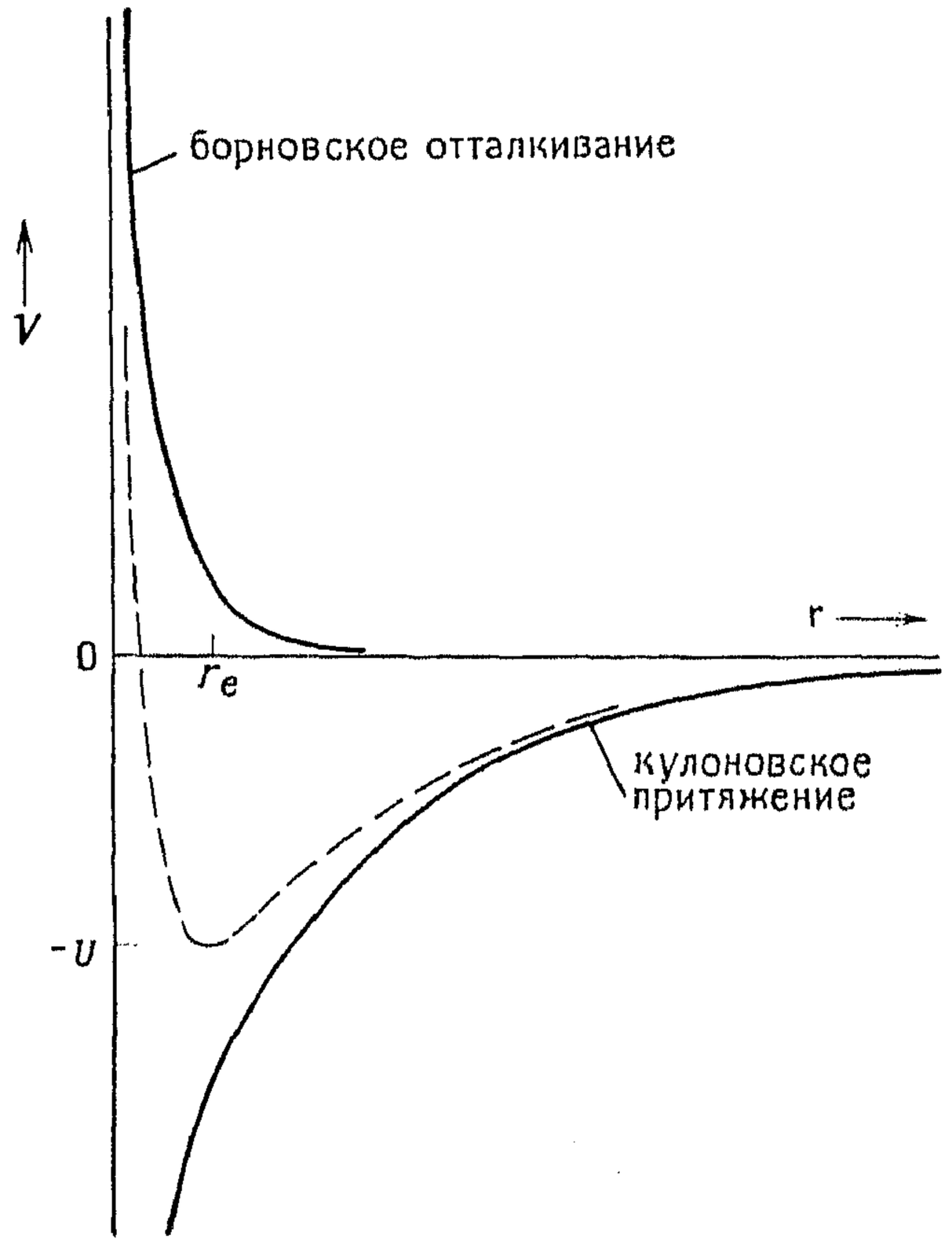



Рис. 8.5. Зависимость энергии решетки ионного кристалла (штриховая кривая) от межъядерного расстояния.

$$U = (-e^2 Z_+ Z_- NA/r) + (BN/r^n) \qquad (8.14)$$

Отсюда

$$dU/dr = (e^2 Z_+ Z_- NA/r^2) - (nBN/r^{n+1}) \qquad (8.15)$$

а при $dU/dr = 0$

$$B = e^2 Z_+ Z_- Ar^{n-1}/n \qquad (8.16)$$

и, следовательно,

$$U = (-e^2 Z_+ Z_- NA/r_e)(1 - {}^1/_n) \qquad (8.17)$$

На рис. 8.5 штриховой линией нанесена зависимость $U$ от $r$, проходящая через минимум при $r = r_e$.

Таблица 8.5. Константы Маделунга для некоторых типов структур

| Структурный тип | $A$ | Структурный тип | $A$ |
|---|---|---|---|
| Каменная соль | 1,748 | Сфалерит | 1,638 |
| CsCl | 1,763 | Флюорит | 5,039 |
| Вюртцит | 1,641 | Рутил | 4,816 |

В большинстве случаев применение уравнения (8.17) в целом дает удовлетворительные результаты, но для более детального анализа в него вводят некоторые изменения.

Во-первых, борновское отталкивание лучше описывается экспоненциальной функцией вида

$$V = B \exp(-r/\rho) \tag{8.18}$$

где $\rho$ — постоянная (обычно $\rho = 0{,}35$). При значениях $r \ll r_e$ уравнения (8.8) и (8.18) дают сильно различающиеся значения $V$, но для реальных межатомных расстояний (т. е. при $r \approx r_e$) эти уравнения дают близкие результаты. Подстановка функции (8.18) в выражение для расчета $U$ приводит к *уравнению Борна — Майера*

$$U = (-e^2 Z_+ Z_- AN/r_e)(1 - \rho/r_e) \tag{8.19}$$

Во-вторых, в расчете энергии решетки следует учесть также нулевой уровень энергии кристалла в виде $2{,}25\, h\nu_{0\,max}$, где $\nu_{0\,max}$ — частота наивысшего заполненного колебательного уровня в кристалле. Учет этого вклада приводит к небольшому уменьшению $U$.

В-третьих, взаимодействие наведенных диполей приводит к возникновению вандерваальсова притяжения между ионами. Учет этого взаимодействия с помощью члена $NC/r^6$ увеличивает значение $U$.

Введение указанных поправок приводит к уравнению, дающему более точные значения энергии решетки:

$$U = (-Ae^2 Z_+ Z_- N/r) + BNe^{-r/\rho} - CNr^{-6} + 2{,}25Nh\nu_{0_{max}} \tag{8.20}$$

О величинах вкладов каждого из четырех слагаемых можно судить по приведенным ниже данным для NaCl и MgO (в кДж/мол) [8]:

| | $NAe^2 Z_+ Z_- r^{-1}$ | $NBe^{-r/\rho}$ | $NCr^{-6}$ | $2{,}25Nh\nu_{0_{max}}$ | $U$ |
|---|---|---|---|---|---|
| NaCl | —859,4 | 98,6 | —12,1 | 7,1 | —765,8 |
| MgO | —4631 | 698 | —6,3 | 18,4 | —3921 |

Борновское отталкивание составляет 10—15% энергии решетки; энергия нулевого колебательного уровня и вандерваальсовы взаимодействия — по ~1%, но поскольку они противоположны по знаку (т. е. действуют в противоположных направлениях), можно говорить об их взаимной компенсации. Таким образом для большинства расчетов можно использовать упрощенное уравнение (8.17). Остановимся подробнее на вкладе каждого члена этого уравнения в энергию решетки.

Величина $U$ зависит от шести параметров: $A$, $N$, $e$, $Z$, $n$ и $r_e$; четыре из них постоянны для всех веществ, относящихся к данному структурному типу. Переменными являются заряды ионов $Z_+$ и $Z_-$ и межъядерное расстояние $r_e$. Наибольшую значимость имеют заряды ионов, поскольку в уравнение (8.20) входит произведение $Z_+Z_-$. Так, энергия решетки веществ, образованных двухзарядными ионами, должна быть в четыре раза больше, чем энергия изоструктурных кристаллов с однозарядными ионами и тем же расстоянием $r_e$. (Конкретный пример: щелочноземельные оксиды по сравнению с галогенидами щелочных металлов, см. приведенные выше данные для NaCl и MgO.)

В ряду изоструктурных фаз с одинаковыми величинами $Z$ увеличение $r_e$ приводит к уменьшению $U$ (например, в рядах фторидов щелочных металлов, а также щелочноземельных оксидов со структурой NaCl). В табл. 8.6 приведены энергии решетки для веществ со структурой NaCl (совокупность этих данных подтверждает отмеченные закономерности).

Таблица 8.6. Энергии решетки некоторых оксидов и галогенидов (кДж/моль) [12]

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| MgO | 3938 | LiF | 1024 | NaF | 911 |
| CaO | 3566 | LiCl | 861 | KF | 815 |
| SrO | 3369 | LiBr | 803 | RbF | 777 |
| BaO | 3202 | LiI | 744 | CsF | 748 |

Поскольку энергия решетки кристалла эквивалентна теплоте диссоциации, то наблюдается корреляция $U$ и температур плавления кристаллов (еще лучшую корреляцию следовало бы ожидать между $U$ и энергией сублимации, но последняя величина малодоступна). О влиянии произведения $Z_+Z_-$ на температуру плавления можно убедиться, сравнивая огнеупорные оксиды щелочноземельных ($t_{пл}$ CaO 2572 °C) и галогениды щелочных металлов ($t_{пл}$ NaCl 800 °C); влияние $r_e$ на $t_{пл}$ демонстрирует ряд

| | MgO | CaO | BaO |
|---|---|---|---|
| $t_{пл}$, °C | 2800 | 2572 | 1923 |

### *8.2.6. Уравнение Капустинского*

Капустинский [9] обратил внимание на эмпирическую закономерность возрастания константы Маделунга при увеличении КЧ ионов; для ряда ZnS—NaCl—CsCl эту закономерность иллюстрируют данные в табл. 8.5.

Учитывая, что для конкретной пары катион — анион с увеличением КЧ увеличивается также $r_e$ (рис. 8.3), Капустинский

предложил общее уравнение для энергии решетки, в котором вариации $A$ и $r_e$ компенсируют друг друга. Допущения, сделанные при выводе этого уравнения, состоят в возможности использовать для расчета $r_e$ единое значение $A$ (вычисленное для структуры NaCl) и октаэдрические ионные радиусы (по Гольдшмидту). Уравнение Капустинского для $U$ (в кДж/моль) получается после подстановки в уравнение (8.19) $r_e = r_k + r_a$, $\rho = 0{,}345$, $A = 1{,}745$, а также численных значений $N$ и $e$

$$U = \frac{1200{,}5 V Z_+ Z_-}{r_k + r_a}\left(1 - \frac{0{,}345}{r_k + r_a}\right) \qquad (8.21)$$

где $V$ — число ионов в одной формульной единице (т. е. в NaCl $V=2$, в $PbF_2$ $V=3$ и т. д.). Это уравнение может быть использовано для расчета энергии решетки любых известных или гипотетических ионных соединений, и результаты этих вычислений, несмотря на сделанные при выводе допущения, оказываются на удивление точными.

С помощью уравнения Капустинского удалось успешно прогнозировать стабильное существование многих ранее неизвестных соединений. В тех случаях, когда энергия решетки была известна из независимых вычислений по циклу Борна — Габера (разд. 8.2.7), по уравнению Капустинского удавалось рассчитать значения ионных радиусов. Особенно полезными такие расчеты были для сложных анионов, таких, как $SO_4^{2-}$, $PO_4^{3-}$, для которых определение эффективного размера в кристаллах было трудно выполнить другими способами. Радиусы, найденные таким образом, носят название *термохимических радиусов* (табл. 8.7). Необходимо отметить, что термохимические радиусы несферических ионов (таких, например, как $CN^-$) не отражают их действительной геометрии и, поскольку при их установлении были приняты многие упрощения, такие значения могут применяться лишь для расчетов энергий других решеток.

### *8.2.7. Цикл Борна — Габера и термохимические расчеты*

Энергия решетки кристалла равна энтальпии $\Delta H$ образования 1 моля из составляющих ионов, находящихся в газовой фазе, например:

$$Na^+ (газ) + Cl^- (газ) \longrightarrow NaCl (тв) \qquad \Delta H = U$$

Энтальпию образования нельзя измерить непосредственно. Однако экспериментально можно получить энтальпию образования $\Delta H_{обр}$ кристалла из составляющих веществ, находящихся в стандартном состоянии:

$$Na (тв) + 1/2\, Cl_2 (газ) \longrightarrow NaCl (кр) \qquad \Delta H = \Delta H_{обр}$$

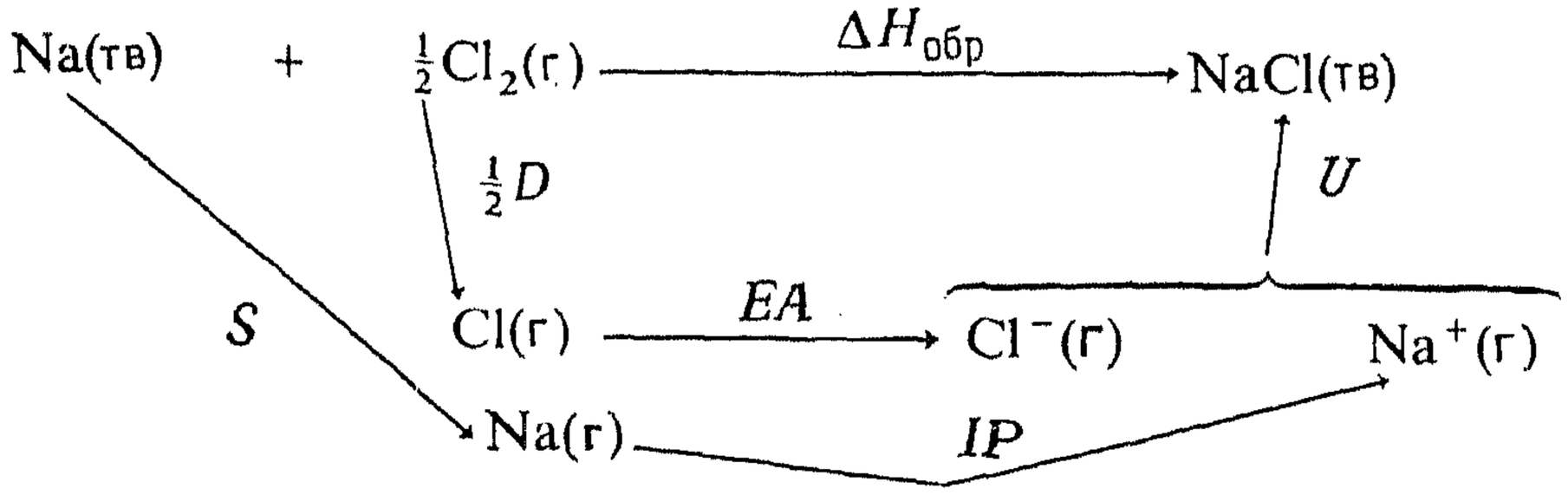
Таблица 8.7. Термохимические радиусы (Å) сложных анионов [9]

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $BF_4^-$ | 2,28 | $CrO_4^{2-}$ | 2,40 | $IO_4^-$ | 2,49 |
| $SO_4^{2-}$ | 2,30 | $MnO_4^-$ | 2,40 | $MoO_4^{2-}$ | 2,54 |
| $ClO_4^-$ | 2,36 | $BeF_4^-$ | 2,45 | $SbO_4^{3-}$ | 2,60 |
| $PO_4^{3-}$ | 2,38 | $AsO_4^{3-}$ | 2,48 | $BiO_4^{3-}$ | 2,68 |
| $OH^-$ | 1,40 | $O_2^{2-}$ | 1,80 | $CO_3^{2-}$ | 1,85 |
| $NO_2^-$ | 1,55 | $CN^-$ | 1,82 | $NO_3^-$ | 1,89 |

$\Delta H_{обр}$ и $U$ связаны друг с другом термохимическим циклом, называемым циклом Борна — Габера, в котором $\Delta H_{обр}$ представляют в виде суммы энтальпий гипотетических стадий реакции. Для NaCl эта схема, начинающаяся с простых веществ в их стандартных состояниях, выглядит следующим образом:

| | |
|---|---|
| Сублимация твердого Na | $\Delta H = S$ |
| Ионизация газообразных атомов Na | $\Delta H = IP$ ($IP$ — потенциал ионизации) |
| Диссоциация молекул $Cl_2$ | $\Delta H = {}^1/_2 D$ |
| Образование иона $Cl^-$ | $\Delta H = EA$ ($EA$ — энергия образования аниона) |
| Соединение ионов в газовой фазе с образованием кристаллического NaCl | $\Delta H = U$ |

Сумма этих пяти реакций эквивалентна образованию NaCl (кр) из твердого Na и молекулярного газообразного хлора:




Согласно закону Гесса,

$$\Delta H_{обр} = S + {}^1/_2 D + IP + EA + U \qquad (8.22)$$

Ниже приведены некоторые примеры применения цикла Борна — Габера и уравнения (8.22).

1) При возможности независимого определения энтальпий всех шести процессов для какого-либо соединения цикл позволяет оценить правильность найденных значений. Так, для NaCl получены следующие экспериментальные значения:

| $S$ | $IP$ | ${}^1/_2 DEA$ | $U$ | $\Delta H_{обр}$ |
|---|---|---|---|---|
| 109 | 493,7 | 121 | — 356 | — 764,4 | — 410,9 кДж/моль |

Сумма первых пяти из перечисленных величин дает $\Delta H_{обр}$=—396,7 кДж/моль, что неплохо согласуется с экспериментальной величиной $\Delta H_{обр}$= =—410,9 кДж/моль.

2) В тех случаях, когда известно только пять составляющих энергетического цикла, уравнение (8.22) позволяет найти шестую составляющую. В ранних работах (ориентировочно 1918 г.) цикл Борна — Габера использовали для нахождения неизвестных тогда величин сродства к электрону.

3) С помощью уравнения (8.22) можно оценить стабильность неизвестного соединения. С этой целью для некоторой предполагаемой структуры соединения рассчитывают энергию решетки $U$; хотя при этом делают неизбежные допущения, в частности связанные с выбором величины $r_e$, их роль, как правило, не столь важна по сравнению с ролью ошибок других членов уравнения (8.22). Имея оценочное значение $U$, можно рассчитать и $\Delta H_{обр}$. Если $\Delta H_{обр}$ оказывается большой положительной величиной, то это объясняет, почему соединение не было обнаружено: оно неустойчиво и распадается на элементы. Если же $\Delta H_{обр}$ (расч) — отрицательная величина, это значит, что в некоторых условиях это соединение можно синтезировать. Соответствующие примеры рассмотрены в разд. 8.2.8.

4) При сравнении величин энергий решетки, полученных по Борну — Габеру на основе термохимических данных, и величин, теоретически рассчитанных из ионной модели, их расхождения можно интерпретировать как проявление неионного характера связи. Так, данные для галогенидов серебра (табл. 8.8), таллия и меди показывают, что различия в энергиях решетки, полученных этими двумя методами, имеют наименьшие значения у фторидов и наибольшие — у иодидов. Последние характеризуются наличием большого ковалентного вклада в химическую связь, что приводит к увеличению термохимических значений энергии решетки. Частичная ковалентность связи в солях серебра, в особенности в AgI, коррелирует также с их малой растворимостью в воде. Для галогенидов щелочных металлов различия расчетных и термохимических значений энергий решетки, напротив, не велики, что подтверждает правомочность применения ионной модели к этим соединениям.

Таблица 8.8. Энергии решеток галогенидов серебра (кДж/моль) [24]

| Галогенид серебра | $U_{расч}$ | $U_{Б\text{-}Г}$ | $\Delta U$ |
|---|---|---|---|
| AgF | 920 | 953 | 33 |
| AgCl | 832 | 903 | 71 |
| AgBr | 815 | 895 | 80 |
| AgI | 777 | 882 | 105 |

В то же время для AgCl и AgBr очевидно, что ковалентный вклад недостаточно велик, чтобы могла образоваться структура с меньшими координационными числами, отличная от структуры NaCl. AgI, однако, кристаллизуется уже в других структурных типах: это соединение, обладая полиморфизмом, может существовать по крайней мере в трех модификациях, каждая из которых характеризуется меньшими значениями КЧ (обычно КЧ 4). Изменения структурных типов и значений КЧ, связанные с увеличением ковалентного вклада, рассмотрены в разд. 8.1.2.

5) В соединениях некоторых переходных металлов проявляется эффект стабилизации кристаллическим полем, зависящий от конфигурации $d$-электронов и приводящий к увеличению энергии решетки этих соединений. Так, для энергии решетки $CoF_2$ разность экспериментальной величины и рассчитанной по циклу Борна — Габера составляет 83 кДж/моль, что неплохо соответствует энергии стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП), составляющей для

$Co^{2+}$, находящегося в $CoF_2$ в высокоспиновом состоянии, 104 кДж/моль. Ионы с электронными конфигурациями $d^0$ (например, $Ca^{2+}$), $d^5$ ($Mn^{2+}$) и $d^{10}$ ($Zn^{2+}$) не подвержены стабилизации кристаллическим полем. Более подробно об этом см. разд. 8.6.1.1.

6) Цикл Борна — Габера используется часто и для других целей, в частности для расчетов энергий комплексообразования и гидратации ионов в растворах. Такие расчеты требуют, как правило, знания энергий решетки соответствующих твердых соединений; поскольку подобные расчеты не дают никакой новой информации о природе твердого состояния, мы на этом вопросе не останавливаемся.

### *8.2.8. Устойчивость реальных и гипотетических соединений*

*8.2.8.1. Соединения инертных газов.* Зададимся вопросом: разумна ли попытка синтеза такого соединения, как, например, ArCl? В уравнении (8.22), позволяющем оценить $\Delta H_{обр}$, единственной неизвестной является $U$. Предположим, что гипотетическое соединение ArCl имеет структуру типа NaCl, а ионный радиус $Ar^+$ лежит между радиусами $Na^+$ и $K^+$. Оценочное значение энергии решетки ArCl составит тогда — 745 кДж/моль (для NaCl —764,4 и KCl —701,4 кДж/моль). Подставим в уравнение (8.22) следующие значения:

| $S$ | $^1/_2D$ | $IP$ | $EA$ | $U$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 121 | 1524 | —356 | —745 кДж/моль |

Тогда энтальпия образования ArCl — большая положительная величина ($\Delta H_{обр} = +544$), что свидетельствует о неустойчивости этого соединения и возможности распада на простые вещества.

Таблица 8.9. Энтальпии образования некоторых гипотетических (*) и реальных соединений (кДж/моль)

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| HeF* | +1066 | NeCl* | +1028 | $CsCl_2$* | +213 | $CuI_2$ | — 21 |
| ArF* | +418 | NaCl | —411 | $CsF_2$* | —125 | $CuBr_2$ | —142 |
| XeF* | +163 | MgCl* | —125 | $AgI_2$* | +280 | $CuCl_2$ | —217 |
| $MgCl_2$ | —639 | AlCl* | —188 | $AgCl_2$ | +96 | $CuF_2$ | —890 |
| $NaCl_2$* | +2144 | $AlCl_3$ | —694 | $AgF_2$ | —205 | | |

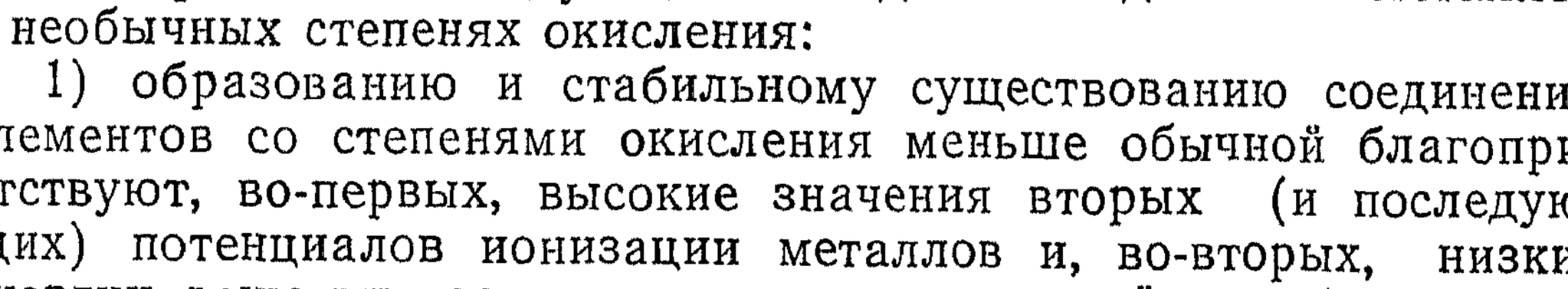
Сделанный расчет позволяет, кроме того, понять, почему ArCl неустойчив и не может быть синтезирован. При сравнении величин, входящих в расчет для ArCl и NaCl, можно видеть, что неустойчивость ArCl связана с очень высоким потенциалом ионизации аргона. Расчетные значения теплот образования некоторых других гипотетических соединений приведены в табл. 8.9*.

* Строго говоря, возможность образования соединений из простых веществ определяется знаком свободной энергии образования $\Delta G_{обр} = \Delta H_{обр} - T\Delta S_{обр}$, но при низких температурах (~300 К) величина энтропийного члена $T\Delta S$, как правило, мала по сравнению с $\Delta H$, поэтому знак $\Delta G$ определяется знаком энтальпии реакции. — *Прим. перев.*

В настоящее время известно большое число соединений инертных газов, последовавших за $XePtF_6$, который был синтезирован Бартлетом в 1962 г. Предпринимая синтез этого соединения путем прямого взаимодействия газообразных $PtF_6$ и ксенона, Бартлет исходил из предварительных оценок энергии решетки и энтальпии образования. Еще раньше при случайном взаимодействии кислорода с $PtF_6$ ему удалось получить ионное соединение $(O_2)^+(PtF_6)^-$. Вслед за этим на основании близости значений первых потенциалов ионизации молекулярного кислорода (1176 кДж/моль) и ксенона (1169 кДж/моль) им был сделан обоснованный вывод о том, что подобное соединение ксенона также должно быть устойчиво.

*8.2.8.2. Соединения элементов с пониженной и повышенной степенями окисления.* Рассмотрим в качестве примера соединения щелочноземельных металлов, степень окисления которых всегда равна двум.

Поскольку вторичная ионизация атома щелочноземельного металла требует значительной дополнительной затраты энергии, то резонно задаться вопросом: почему не образуются соединения этих элементов с валентностью, равной 1, например MgCl? Рассчитанная энтальпия образования (—125 кДж/моль, табл. 8.9) свидетельствует о том, что MgCl устойчив к распаду на элементы, однако устойчивость $MgCl_2$ оказывается намного выше ($\Delta H$ = —639 кДж/моль), что можно пояснить с помощью следующей схемы:




Пытаясь синтезировать MgCl, следует поддерживать низкую температуру реакции и/или удалять продукт, чтобы предотвратить его дальнейшее взаимодействие с хлором или диспропорционирование. Подобные соображения относятся и к другим гипотетическим соединениям, таким, как ZnCl, $Zn_2O$, AlCl и $AlCl_2$.

Рассмотрение факторов, влияющих на устойчивость соединений, приводит к следующим выводам о соединениях металлов в необычных степенях окисления:

1) образованию и стабильному существованию соединений элементов со степенями окисления меньше обычной благоприятствуют, во-первых, высокие значения вторых (и последующих) потенциалов ионизации металлов и, во-вторых, низкие энергии решетки соответствующих соединений металлов в нормальной степени окисления;

2) образованию же соединений металлов в более высоких, нежели обычные, степенях окисления способствуют, напротив, низкие значения второго (и последующих) потенциалов иони-

зации металла и высокая энергия решетки этого гипотетического соединения.

По результатам расчетов для моногалогенидов щелочноземельных металлов удобно проследить указанные тенденции: при том, что все эти соединения неустойчивы и распадаются на дигалогениды и металл, энтальпии их диспропорционирования, подтверждая сделанный выше вывод, оказываются наименьшими (по абсолютной величине. — *Прим. перев.*) в случае иодидов ($U_{MI} < U_{MBr_2}$ и т. д.). Образование дигалогенидов элементов I группы наиболее благоприятно для цезия и элементов подгруппы меди в сочетании с фтором (соответствие второму выводу). Все дигалогениды цезия, кроме $CsF_2$, характеризуются положительными значениями $\Delta H_{обр}$ (табл. 8.9) и, следовательно, должны быть неустойчивы. В отличие от них соединение $CsF_2$ в принципе устойчиво ($\Delta H_{обр} < 0$) (к распаду на простые вещества. — *Прим. перев.*), но оно не было получено, поскольку диспропорционирование сопровождается большими отрицательными величинами $\Delta H$:

$$Cs + F_2 \xrightarrow{-125} CsF_2 \xrightarrow{-405} CsF + \tfrac{1}{2}F_2$$
$$Cs + F_2 \xrightarrow{\qquad -530 \qquad} CsF + \tfrac{1}{2}F_2$$

В ряду дигалогенидов серебра $\Delta H_{обр}$ уменьшается от положительных значений для $AgI_2$ до отрицательных для $AgF_2$. В этом вновь проявляется влияние $r_e$ на $U$ и в конечном итоге на $\Delta H_{обр}$ (второй вывод). В отличие от $CsF_2$ дифторид серебра является устойчивым соединением, так как AgF и $AgF_2$ имеют близкие энтальпии образования и, следовательно, энтальпия диспропорционирования $AgF_2$ (на AgF и $^1/_2$ $F_2$) близка нулю.

Особенно интересны в этом отношения галогениды меди. Двухвалентное состояние — наиболее обычное состояние меди в ее соединениях ($d^9$-конфигурация), а устойчивость дигалогенидов, как и в других рядах $MHal_2$, понижается от $CuF_2$ к $CuI_2$ (табл. 8.9), причем настолько, что $CuI_2$, по-видимому, не существует (рассчитанное значение $\Delta H$ имеет малое отрицательное значение).

В то же время для соединений Cu(1+) наблюдается прямо противоположное, т. е. все галогениды устойчивы, кроме CuF. Расчет показывает, что CuF устойчив к распаду на простые вещества, но неустойчив к диспропорционированию на Cu и $CuF_2$:

$$2Cu + F_2 \xrightarrow{-36} 2CuF \xrightarrow{-91} CuF_2 + Cu$$
$$2Cu + F_2 \xrightarrow{\qquad -127 \qquad} CuF_2 + Cu$$

Рассмотренные примеры показывают, что формульный состав и устойчивость соединений связаны с рядом факторов: потенциалом ионизации, энергией решетки (через межъядерные расстояния и заряды ионов), относительной стабильностью элементов в различных степенях окисления. Часто устойчивость (или неустойчивость) того или иного соединения определяется суммарным эффектом противоположных факторов, в таких случаях (как для галогенидов меди) требуются детализированные расчеты.

### *8.2.9. Поляризация и частично ковалентная связь*

Ковалентная связь (чисто ковалентная или частично ковалентная) образуется при смещении электронов внешней оболочки от аниона к соседнему катиону под поляризующим воздействием последнего. В результате электронная пара, принадлежащая в чисто ионных структурах только аниону, смещается настолько, что, находясь между анионом и катионом, становится общей для них обоих. В частично ковалентной связи общей для обоих атомов является лишь некоторая доля электронной плотности, когда как остальная часть связана с более электроотрицательным атомом.

Наличие ковалентного вклада в связь в ионных соединениях можно в ряде случаев выявить по аномально большой величине энергии решетки (разд. 8.2.7). В других случаях из характера структуры и величины координационных чисел атомов (разд. 8.1.2) ясно, что связь не может быть чисто ионной. Еще сравнительно недавно было трудно охарактеризовать количественно степень ковалентности той или иной структуры, несмотря на полную убежденность в том, что связь в большинстве структур, считающихся ионными, должна обладать значительной долей ковалентности. Решение этого вопроса удалось значительно продвинуть благодаря двум подходам — модели координационных полимерных структур (модели Сандерсона) и диаграммам ионности Музера — Пирсона.

## 8.3. Координационные полимерные структуры — модель Сандерсона

Новый теоретический подход к описанию структур немолекулярных кристаллов развит Сандерсоном (1967, 1976), который предложил рассматривать связь между любыми атомами в таких кристаллах как полярную ковалентную. Используя предложенную им новую шкалу электроотрицательности, можно легко рассчитать величины частичных зарядов, сосредоточенных на атомах, что в свою очередь дает возможность оце-

нить соотношение ионного и ковалентного вкладов в общую энергию связи. В свете этих воззрений ионная связь представляет собой крайнюю форму связи, не реализующуюся в действительности. Так, в KCl рассчитанные заряды на атомах составляют $\pm 0{,}76$, а не $\pm 1$, как полагают в рамках ионной модели. Важными аспектами этого нового подхода к описанию немолекулярных твердых тел, входящими в более общую и широко приложимую теорию связи, являются представления о том, что физические и химические свойства атомов определяются, во-первых, их электронной конфигурацией и, во-вторых, эффективным зарядом ядра, действующим на валентные электроны. Признание существенного значения последнего фактора послужило отправной точкой в теории Сандерсона.

### *8.3.1. Эффективный заряд ядра*

Эффективный положительный заряд ядра атома действует на «чужие» электроны, появляющиеся на периферии атома. В целом атомы, безусловно, электронейтральны, но тем не менее валентные электроны не полностью экранируют положительный заряд атомных ядер. Вследствие этого приближающийся электрон (т. е. электрон соседнего атома, «изучающий» возможность образования связи) испытывает притяжение положительного заряда. Если бы поверхность атома была полностью экранирована от заряда ядра, то такой атом обладал бы нулевым сродством к электрону и не образовывал бы ни ионных, ни ковалентных связей.

Наибольшим эффективным зарядом ядер обладают атомы тех элементов, в валентной электронной оболочке которых имеется одна вакансия, т. е. атомы галогенов. Внешний электронный уровень атомов инертных газов полностью заполнен, и приближающиеся электроны должны были бы занимать свободные орбитали, на которых эффективный заряд ядер сильно уменьшен в силу того, что эти орбитали слишком удалены от ядра.

Расчеты «констант экранирования», выполненные Слейтером, показали, что электроны внутренних оболочек экранируют заряд ядер намного более эффективно, чем электроны внешнего уровня. Для последних константы экранирования составляют около $^1/_3$; это означает, что заряд ядра, увеличивающийся на единицу при переходе к соседнему по периоду элементу (например, в ряду от натрия до хлора), экранируется только на одну треть. Следовательно, эффективный заряд ядер увеличивается от атома к атому с шагом $^2/_3$ и притяжение валентных электронов к ядрам в ряду от натрия до хлора сильно возрастает. Этот эффект наблюдается во всех периодах: у щелочных металлов эффективный заряд мал, он увеличива-

ется, достигая максимума у галогенов. С изменением эффективных зарядов ядер связаны многие закономерности в свойствах атомов, в частности:

1) постепенное возрастание потенциалов ионизации при движении по периоду слева направо;

2) возрастание сродства к электрону в том же направлении;

3) последовательное уменьшение атомных радиусов слева направо;

4) возрастание электроотрицательностей в том же направлении.

Рассмотрим детальнее два свойства из этого перечня — атомные радиусы и электроотрицательности.

### *8.3.2. Атомные радиусы*

Атомный радиус того или иного атома существенно изменяется в зависимости от типа образуемой связи и координационного числа, что находит свое отражение в существовании нескольких шкал радиусов; как уже отмечалось, понятие ионного радиуса также неоднозначно. К счастью, *неполярные ковалентные радиусы* атомов могут быть точно определены и представляют собой точку отсчета, с которой сравниваются другие радиусы. Так, ковалентный атомный радиус углерода, за который принимается половина длины неполярной одинарной связи С—С, равен 0,77 Å; эта величина сохраняет постоянство даже в столь различающихся веществах, как алмаз и парафиновые углеводороды. Используя значения ковалентных (атомных) радиусов (табл. 8.10) и метод Сандерсона, можно оценить влияние, оказываемое частичными зарядами, сосредоточенными на атомах, на их радиусы. Общие закономерности такого влияния состоят в том, что с увеличением положительного частичного заряда радиусы уменьшаются (поскольку после удаления части электронов с валентного уровня при том же заряде ядра остающиеся валентные электроны сильнее притягиваются к ядру и атом сжимается) и, напротив, с ростом отрицательного заряда на атоме радиусы возрастают. Сандерсон предложил простую эмпирическую формулу для расчета изменений радиуса под влиянием частичных зарядов:

$$r = r_c - B\delta \qquad (8.23)$$

где $r_c$ — ковалентный радиус, $B$ — константа для данного атома (приведены в табл. 8.10), а $\delta$ — его частичный заряд. Непосредственно измерить частичные заряды на атомах невозможно, но их можно оценить, используя сандерсоновскую шкалу электроотрицательностей (см. далее).

Таблица 8.10. Электроотрицательности и размеры атомов некоторых элементов [18]

| Элемент | $S$ | $r_c$, Å | $B$ (для твердого состояния) | $\Delta S_c$ | $r_i$, Å |
|---|---|---|---|---|---|
| H | 3,55 | 0,32 | | 3,92 | |
| Li | 0,74 | 1,34 | 0,812 | 1,77 | 0,53 |
| Be | 1,99 | 0,91 | 0,330 | 2,93 | 0,58 |
| B | 2,93 | 0,82 | | 2,56 | |
| C | 3,79 | 0,77 | | 4,05 | |
| N | 4,49 | 0,74 | | 4,41 | |
| O | 5,21 | 0,70 | 4,401 | 4,75 | 1,10 |
| F | 5,75 | 0,68 | 0,925 | 4,99 | 1,61 |
| Na | 0,70 | 1,54 | 0,763 | 1,74 | 0,78 |
| Mg | 1,56 | 1,38 | 0,349 | 2,60 | 1,03 |
| Al | 2,22 | 1,26 | | 3,10 | |
| Si | 2,84 | 1,17 | | 3,51 | |
| P | 3,43 | 1,10 | | 3,85 | |
| S | 4,12 | 1,04 | 0,657 | 4,22 | 1,70 |
| Cl | 4,93 | 0,99 | 1,191 | 4,62 | 2,18 |
| K | 0,42 | 1,96 | 0,956 | 1,35 | 1,00 |
| Ca | 1,22 | 1,74 | 0,550 | 2,30 | 1,19 |
| Zn | 2,98 | | | 3,58 | |
| Ga | 3,28 | | | 3,77 | |
| Ge | 3,59 | 1,22 | | 3,94 | |
| As | 3,90 | 1,19 | | 4,11 | |
| Se | 4,21 | 1,16 | 0,665 | 4,27 | 1,83 |
| Br | 4,53 | 1,14 | 1,242 | 4,43 | 2,38 |
| Rb | 0,36 | 2,16 | 1,039 | 1,25 | 1,12 |
| Sr | 1,06 | 1,91 | 0,429 | 2,14 | 1,48 |
| Ag | 2,59 | 1,50 | 0,208 | | 1,29 |
| Cd | 2,84 | 1,46 | 0,132 | 3,35 | 1,33 |
| Sn | 3,09 | 1,40 | | 3,16; 3,66 | |
| Sb | 3,34 | 1,38 | | 3,80 | |
| Te | 3,59 | 1,35 | 0,692 | 3,94 | 2,04 |
| I | 3,84 | 1,33 | 1,384 | 4,08 | 2,71 |
| Cs | 0,28 | 2,35 | 0,963 | 1,10 | 1,39 |
| Ba | 0,78 | 1,98 | 0,348 | 1,93 | 1,63 |
| Hg | 2,93 | | | 3,59 | |
| Tl | 3,02 | 1,48 | | 2,85 | |
| Pb | 3,08 | 1,47 | | 3,21; 3,69 | |
| Bi | 3,16 | 1,46 | | 3,74 | |

### *8.3.3. Электроотрицательность и частичные заряды атомов*

Электроотрицательность атома представляет собой показатель, характеризующий силу притяжения, испытываемого внешними электронами при их взаимодействии с ядром (Горди, Олред и Рошоу). Понятие электроотрицательности как параметра коррелирующего с экспериментально наблюдаемой полярностью связей между разнородными атомами было введено Полингом. Атомы с высокой электроотрицательностью в кова-

лентных связях притягивают электроны сильнее, чем атомы с малой электроотрицательностью, и в результате приобретают частичный отрицательный заряд. Величина этого заряда зависит от исходной разности электроотрицательностей атомов, образующих связь. Раньше электроотрицательность было трудно использовать для корректных расчетов, поскольку это понятие не имело точного определения и нельзя было использовать абсолютную шкалу электроотрицательностей. Полинг установил корреляцию полярности и валентного усилия связи. Он предположил, что усилие связи определяется суммой энергии гомеополярной связи и избыточной ионной энергией, связанной с полярностью связи и, следовательно, разностью электроотрицательностей. Корреляцию полярности и избыточной ионной энергии Полинг использовал для построения шкалы электроотрицательностей. Впоследствии эти идеи были разработаны и видоизменены Сандерсоном для того, чтобы сделать возможными вычисления энергии связей для широкого круга соединений. Однако для построения шкалы электроотрицательностей Сандерсон использовал иной метод. Поскольку электроотрицательность является мерой притяжения, действующего между эффективным зарядом ядра и внешним электроном, то ясно, что она (электроотрицательность) связана с компактностью атома. Для оценки электроотрицательности $S$ Сандерсон использовал соотношение

$$S = D/D_a \tag{8.24}$$

в котором $D$ означает электронную плотность в атоме, определяемую отношением атомного номера к объему атома, а $D_a$ — электронную плотность, которую следовало бы ожидать для данного атома из линейной экстраполяции величин $D$ для атомов инертных газов. Электроотрицательности, рассчитанные по этому способу, приведены в табл. 8.10 (в некоторые значения Сандерсоном введены небольшие поправки).

Важным вкладом в понимание природы связи является выдвинутый Сандерсоном *принцип уравнивания электроотрицательностей,* утверждающий, что в химическом соединении, состоящем из двух или большего количества атомов, исходно имеющих различные электроотрицательности, эти атомы приобретают одинаковую промежуточную электроотрицательность. Установлено, что промежуточная электроотрицательность является средним геометрическим электроотрицательностей составляющих атомов, например для NaF:

$$S_b = \sqrt{S_{\mathrm{Na}}\, S_{\mathrm{F}}} = 2{,}006 \tag{8.25}$$

Уравнивание электроотрицательностей означает, что в связях, образованных разными атомами, связывающие электроны

частично смещены от менее электроотрицательного к более электроотрицательному атому. В результате на последнем возникает частичный отрицательный заряд, величина которого по Сандерсону равна отношению изменения электроотрицательности, испытываемого данным атомом при образовании связи, к тому изменению, которое должно было бы произойти, чтобы атом превратился в ион с зарядом $+1$ или $-1$.

Для расчетов частичных зарядов необходимо было установить некую точку отсчета. В качестве таковой выступает предположение, что в NaF связи являются на 75% ионными (последующее развитие подтвердило достоверность такого предположения). Кроме того, необходимо было предположить, что электроотрицательность связана линейной зависимостью с изменениями заряда. Исходя из этих предпосылок, можно показать, что изменение электроотрицательности $\Delta S_c$, необходимое для приобретения единичного положительного или единичного отрицательного заряда, определяется выражением

$$\Delta S_c = 2{,}08\sqrt{S} \tag{8.26}$$

В таком случае можно определить частичный заряд $\delta$

$$\delta = \Delta S/\Delta S_c \tag{8.27}$$

где $\Delta S = S - S_b$. Величины $\Delta S_c$ приведены в табл. 8.10.

Возвращаясь к радиусам атомов с частичным зарядом, напомним, что проблема установления радиусов индивидуальных атомов или ионов сводилась к проблеме разделения экспериментально определяемого межъядерного расстояния на радиусы компонентов, образующих связь. Для решения этой проблемы предлагались многие подходы, в результате чего и возникли различные шкалы атомных и ионных радиусов. Для всех этих шкал справедлива аддитивность, т. е. все они правильно предсказывают длину связей.

Метод, предложенный Полингом (и Сандерсоном), состоит в том, что экспериментальное межъядерное расстояние в изоэлектронных «ионных» кристаллах, таких, как NaF, делят между двумя «ионами» пропорционально обратному отношению эффективных ядерных зарядов, которое можно рассчитать из констант экранирования. Зная частичные заряды атомов и предполагая, что изменения радиусов связаны с ними линейной зависимостью $r = r_c - B\delta$, можно рассчитать ионные радиусы $Na^+$ и $F^-$. В дальнейшем эти радиусы выступают в качестве базовых при определении радиусов других ионов в соединениях, не являющихся изоэлектронными. В табл. 8.10 приведены рассчитанные по этому методу радиусы однозарядных ионов в твердых телах; наряду с этим приведены значения $B$ и $r_c$, позволяющие рассчитать радиусы атомов с частичными заря-

дами, и значения электроотрицательностей $S$ и $\Delta S_c$ для расчета частичных зарядов.

Продемонстрируем использование этих данных на примере $BaI_2$.

В соответствии с данными табл. 8.10 $S_{Ba}=0{,}78$ и $S_I=3{,}84$; промежуточная электроотрицательность $S_b=\sqrt[3]{S_{Ba}S_I^2}=2{,}26$. Тогда для бария $\Delta S=2{,}26-0{,}78=1{,}48$, а для иода $\Delta S=3{,}84-2{,}26=1{,}58$; соответствующие величины $\Delta S_c$ составляют 1,93 (Ba) и 4,08 (I). Следовательно, $\delta_{Ba}=1{,}48/1{,}93=0{,}78$, а $\delta_I=1{,}58/4{,}08=-0{,}39$, т. е., судя по значениям частичных зарядов, $BaI_2$ является примерно на 39% ионным соединением, а на 61% — ковалентным. Теперь рассчитаем радиусы атомов, несущих частичный заряд. Для бария $r_c=1{,}98$, $B=0{,}348$, $\delta=0{,}78$, откуда $r_{Ba}=r_c-B\delta=1{,}71$ Å. Аналогично для иода $r_c=1{,}33$, $B=1{,}384$ и $\delta=-0{,}39$, откуда $r_I=1{,}87$ Å.

Рассчитанное значение расстояния барий — иод, равное $1{,}87+1{,}71=3{,}58$ Å, очень хорошо соответствует экспериментально полученной величине 3,59 Å.

Таблица 8.11. Частичный заряд и радиус хлора в некоторых кристаллических хлоридах

| Соединение | $-\delta_{Cl}$ | $r_{Cl}$, Å | Соединение | $-\delta_{Cl}$ | $r_{Cl}$, Å |
|---|---|---|---|---|---|
| $CdCl_2$ | 0,21 | 1,24 | $BaCl_2$ | 0,49 | 1,57 |
| $BeCl_2$ | 0,28 | 1,26 | LiCl | 0,65 | 1,76 |
| CuCl | 0,29 | 1,34 | NaCl | 0,67 | 1,79 |
| AgCl | 0,30 | 1,35 | KCl | 0,76 | 1,90 |
| $MgCl_2$ | 0,34 | 1,39 | RbCl | 0,78 | 1,92 |
| $CaCl_2$ | 0,40 | 1,47 | CsCl | 0,81 | 1,95 |
| $SrCl_2$ | 0,43 | 1,50 | | | |

Используя этот подход, Сандерсон рассчитал частичные заряды и атомные радиусы для большого количества соединений. В табл. 8.11 в качестве примера приведены радиусы и частичные заряды хлора в хлоридах одно- и двухвалентных металлов; заряд хлора меняется от —0,21 в $CdCl_2$ до —0,81 в CsCl, а радиус атома хлора — соответственно от 1,24 до 1,95 Å. (Сравните эти величины с ковалентным радиусом хлора 0,99 Å и ионным радиусом 2,18 Å из табл. 8.10.) Расчетные величины могут быть в количественном отношении не вполне корректными, что связано с эмпирическим характером некоторых допущений, использованных в расчетах, однако тем не менее они, по-видимому, соответствуют действительности.

Почти все соединения, приведенные в табл. 8.11, обычно рассматриваются как ионные, и если рассчитанные для них значения в основном верны, то из них с очевидностью следует, что приписывать иону хлора постоянный для всех хлоридов ионный радиус нереалистично и обманчиво. В табл. 8.12 приведен подобный, но еще более представительный, перечень окси-

Таблица 8.12. Частичный заряд кислорода в некоторых кристаллических оксидах

| Соединение | $-\delta_O$ | Соединение | $-\delta_O$ | Соединение | $-\delta_O$ | Соединение | $-\delta_O$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Cu_2O$ | 0,41 | HgO | 0,27 | $Ga_2O_3$ | 0,19 | $CO_2$ | 0,11 |
| $Ag_2O$ | 0,41 | ZnO | 0,29 | $Tl_2O_3$ | 0,21 | $GeO_2$ | 0,13 |
| $Li_2O$ | 0,80 | CdO | 0,32 | $In_2O_3$ | 0,23 | $SnO_2$ | 0,17 |
| $Na_2O$ | 0,81 | CuO | 0,32 | $B_2O_3$ | 0,24 | $PbO_2$ | 0,18 |
| $K_2O$ | 0,89 | BeO | 0,36 | $Al_2O_3$ | 0,31 | $SiO_2$ | 0,23 |
| $Rb_2O$ | 0,92 | PbO | 0,36 | $Fe_2O_3$ | 0,33 | $MnO_2$ | 0,29 |
| $Cs_2O$ | 0,94 | SnO | 0,37 | $Cr_2O_3$ | 0,37 | $TiO_2$ | 0,39 |
| | | FeO | 0,40 | $Sc_2O_3$ | 0,47 | $ZrO_2$ | 0,44 |
| | | CoO | 0,40 | $Y_2O_3$ | 0,52 | $HfO_2$ | 0,45 |
| | | NiO | 0, 0 | $La_2O_3$ | 0,56 | | |
| | | MnO | 0,41 | | | | |
| | | MgO | 0,50 | | | | |
| | | CaO | 0,56 | | | | |
| | | SrO | 0,60 | | | | |
| | | BaO | 0,68 | | | | |

дов, где изменения частичного заряда на кислороде охватывают почти весь интервал от 0 до —1. Расчеты показывают, что, хотя оксиды традиционно рассматривают как соединения, содержащие ион $O^{2-}$, действительный заряд на кислороде никогда не превышает —1, а в большинстве случаев много меньше —1.

Идеи Сандерсона и выполненные им вычисления дают возможность установить множество корреляций между частичными зарядами и химическими свойствами. Например, кислотные, амфотерные и основные свойства оксидов хорошо коррелируют с частичными зарядами кислородных ионов, а изменения в этих свойствах оксидов наступают при частичном заряде ~—0,30. Следует не забывать, однако, что все эти соображения относятся лишь к структуре твердых тел. Поскольку ионная модель оказалась непригодной или лишь частично справедливой для большинства твердых соединений, Сандерсон предложил координационную полимерную модель, допускающую возможность сочетания в твердых телах двух крайних форм связи — ионной и ковалентной.

### *8.3.4. Координационные полимерные структуры*

В соответствии с принципом уравнивания электроотрицательностей электроны в гипотетической ковалентной связи частично смещены к более электроотрицательному атому. Удаление электронов от электроположительного атома ведет к повышению эффективного заряда его ядра, уменьшению размера и,

следовательно, к возрастанию эффективной электроотрицательности. Атом с высокой электроотрицательностью, приобретая электроны, напротив, уменьшает свою способность притягивать еще большее количество электронов, и его электроотрицательность понижается. Таким образом, электроотрицательности этих двух атомов приближаются друг к другу и в конечном итоге сравниваются. Принцип уравнивания электроотрицательностей приложим как к двухатомным газовым молекулам, в которых имеется только одна связь, так и к твердым телам с трехмерной структурой, в которой каждый атом связан с несколькими другими окружающими его атомами. Это соображение поясняет, каким образом исходно неполярная ковалентная связь может становиться полярной в результате выравнивания электроотрицательностей.

Другой подход рассматривает превращение чисто ионной связи в частично ковалентную. В ионных структурах катионы окружены анионами (как правило, четырьмя, шестью или восьмью). Катионы, однако, имеют незаполненную валентную оболочку и являются потенциальными акцепторами электронной пары; анионы, обладая заполненной электронной оболочкой, напротив, могут выступать как доноры электронов. Взаимодействие катионов с анионами можно рассматривать подобно взаимодействию кислот и оснований Льюиса: анионы с их свободными электронными парами образуют координационное окружение катионов. Сила взаимодействия катионов с анионами и степень ковалентности образующейся связи определяются электроотрицательностями рассматриваемых атомов. Например, такой электроотрицательный катион, как $Al^{3+}$, — гораздо более сильный акцептор электронов (более сильная кислота Льюиса), чем электроположительный катион $K^+$.

Модель координационных полимерных структур, предложенная Сандерсоном, основана на идее кислотно-основного взаимодействия между ионами и перекидывает мост между крайними типами химической связи — ионным и ковалентным.

### *8.3.5. Расчеты энергии связи*

В большинстве случаев химическая связь в твердых телах представляет собой сумму ковалентного и ионного вкладов. Для удобства расчетов можно считать такие связи полностью ионными в течение некоторого времени и полностью ковалентными в остальное время.

Соотношение указанных вкладов непосредственно связано с частичными зарядами атомов. По Полингу ионный вклад в энергию полярной связи, связанный с различием в электроотрицательностях атомов, следует рассматривать как добавление к энергии идеально ковалентной (неполярной) связи.

В модели Сандерсона, напротив, принимается, что ионный вклад в энергию связи частично заменяется на ковалентный вклад, но поскольку энергия ионной связи во всех случаях выше энергии ковалентной связи, то повышение полярности связи влечет и увеличение ее энергии.

Ионный вклад в энергию связи можно рассчитать, используя уравнение Борна — Майера (8.19) (разд. 8.2.5). Рассчитав величину энергии решетки для идеального ионного кристалла, ее следует затем умножить на долю ионности связи. Энергию ковалентного вклада оценивают следующим образом.

Для энергии $E$ гомеополярной ковалентной связи Сандерсон предложил уравнение

$$E = CrS \tag{8.28}$$

где $S$ — электроотрицательность, $r$ — неполярный ковалентный радиус атома, а $C$ — эмпирическая константа. Константа $C$ сохраняет постоянство в ряду от Li до F, что показывает приведенная на рис. 8.6 зависимость $E$ от $rS$. Линейный характер этой зависимости подтверждается экспериментальными данными для Li, Be, B и C, полученными из энергий диссоциации двухатомных молекул газообразных веществ. Экстраполируя эту зависимость, можно оценить энергию простых связей между парами атомов азота, кислорода и фтора. Известно, что экспериментально определенные энергии этих связей имеют аномальные значения, например энергия диссоциации $F_2$ намного меньше, чем ожидаемая из сравнения с другими галогенами. Экспериментальные энергии разрыва связей в молекулах $O_2$, $N_2$ и $F_2$ уменьшены под действием эффекта, называемого Сандерсоном «эффектом ослабления связи свободными электронными парами» (разд. 8.3.6).

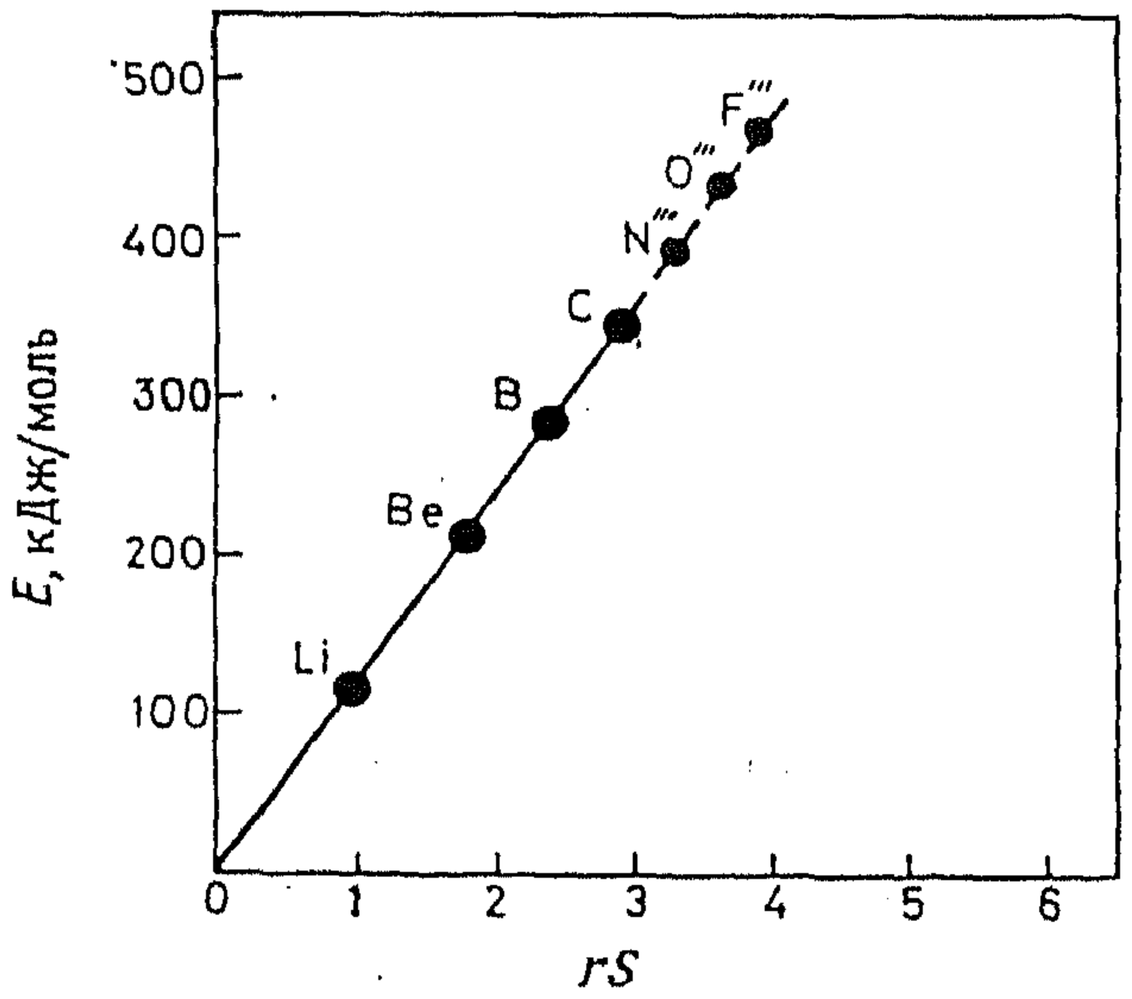



Рис. 8.6. Зависимость энергии гомеополярной связи $E$ от $rS$ ($r$ — ковалентный неполярный радиус; $S$ — электроотрицательность по Сандерсону). Величины $E$ для азота, кислорода и фтора получены экстраполяцией.

Рисунок 8.6 позволяет оценить энергию связи для этих элементов, не учитывающую эффект ослабления связи свободными электронными парами. Для фтора, например, величина, полученная из экстраполяции зависимости, приведенной на рис. 8.6,

равна 466 кДж/моль, тогда как экспериментальная величина, полученная из диссоциации молекулы $F_2$, составляет лишь 165 кДж/моль. Подобным образом в тех случаях, когда эти величины не были получены ранее из экспериментальных данных, были оценены энергии одинарных ковалентных связей для большинства элементов главных подгрупп.

Рассмотрим теперь, каким образом рассчитывается энергия гетероядерных связей $E_c$. Сандерсон использовал для этого уравнение Полинга, но ввел в него поправку, учитывающую длину связи; энергия связи между атомами A и B равна

$$E_c = (R_c/R_0)\sqrt{E_{AA}E_{BB}} \qquad (8.29)$$

т. е. энергия связи определяется как среднее геометрическое энергий двух гомоядерных связей $E_{AA}$ и $E_{BB}$, умноженное на отношение суммы табулированных ковалентных радиусов $R_c$ и реальной длины связи $R_0$.

Для кристаллических твердых тел необходимо ввести, кроме того, поправку на общее число электронных пар $n$, участвующих в образовании связей. Так, если в газовой фазе в молекуле NaCl имеется только одна общая электронная пара, т. е. одна связь, которую следует принимать во внимание, то в кристаллическом NaCl каждый атом находится в координационном окружении шести других атомов, и согласно координационной полимерной модели связи четыре электронных пары должны быть распределены по шести связям вокруг рассматриваемого атома. Для большинства твердых оксидов и галогенидов использование в расчетах $n=4$ приводит к хорошему согласию рассчитанных и экспериментальных энергий связи. В ряде случаев, особенно для небольших атомов, по не вполне понятным причинам для того, чтобы получить совпадение, приходится использовать $n=3$, а в некоторых редких случаях $n=6$.

Суммарная энергия связи $E$ в кристаллическом твердом теле вычисляется в виде суммы ионного и ковалентного вкладов

$$E = t_c E_c n + \frac{t_i U}{f} \qquad (8.30)$$

где $t_c$ и $t_i$ — доли ковалентного и ионного вкладов; $U/f$ — «исправленная» энергия решетки. Введение этой поправки частично связано с тем, что энергия, необходимая для превращения твердого вещества в газовую фазу с полной диссоциацией, тождественна энергии атомизации этого вещества. Эта величина не равна энергии его решетки, поскольку последняя характеризует работу при переходе кристалла в газовую фазу, состоящую из *ионов*. Однако, вводя поправочный коэффициент $f$ в уравнение (8.30), равный 1 для галогенидов и 0,63 для окси-

Таблица 8.13. Энергии связи

| Соединение | $n$ | $-\delta_x$ [a] | $E_{расч}$, кДж/моль | $E_{эксп}$, кДж/моль |
|---|---|---|---|---|
| $Li_2O$ | 6 | 0,80 | 1172 | 1168 |
| $Na_2O$ | 4 | 0,80 | 851 | 881 |
| $K_2O$ | 4 | 0,84 | 777 | 791 |
| $Rb_2O$ | 4 | 0,86 | 762 | 743 |
| $Cs_2O$ | 4 | 0,90 | 721 | 723 |
| BeO | 4 | 0,42 | 1174 | 1175 |
| MgO | 4 | 0,50 | 1020 | 1040 |
| CaO | 4 | 0,57 | 1038 | 1061 |
| SrO | 4 | 0,60 | 1007 | 1002 |
| BaO | 4 | 0,67 | 958 | 982 |
| LiF | 3 | 0,74 | 869 | 852 |
| NaF | 3 | 0,75 | 766 | 760 |
| KF | 4 | 0,84 | 736 | 735 |
| RbF | 4 | 0,86 | 711 | 710 |
| CsF | 4 | 0,90 | 688 | 688 |
| $BeF_2$ | 3 | 0,34 | 1462 | 1502 |
| $MgF_2$ | 4 | 0,41 | 1499 | 1471 |
| $CaF_2$ | 4 | 0,47 | 1546 | 1549 |
| $SrF_2$ | 4 | 0,50 | 1522 | 1534 |
| $BaF_2$ | 4 | 0,57 | 1532 | 1533 |

[a] Частичный заряд аниона.

дов, Сандерсон получил хорошее согласие экспериментальных и расчетных энергий связи (примеры приведены в табл. 8.13).

### *8.3.6. Энергия связи и структура*

Для иллюстрации влияния энергии связи на структуру, в которой может кристаллизоваться то или иное соединение, приведем несколько очевидных примеров. Рассмотрим сначала причины огромных различий в структурах $CO_2$ и $SiO_2$. $CO_2$ — газообразное соединение, тогда как $SiO_2$ — твердое вещество с высокой температурой плавления. В то же время углерод и кремний расположены в соседних клетках IV группы периодической таблицы, из чего следует ожидать большое сходство физических и химических свойств этих элементов. Ясно, что, имея две двойные связи углерод — кислород, молекула $CO_2$ должна быть более устойчивой, чем другие структуры, содержащие четыре одинарные связи углерод — кислород. Обычно прочность двойных связей не достигает удвоенной прочности одинарных связей, однако в случае $CO_2$ двойная связь должна быть именно вдвое прочнее. Почему это происходит? Расчеты Сандерсона полагают дать ответ на этот и ряд других вопросов; рассмотрим вкратце эти соображения.

Как упоминалось в разд. 8.3.5, азот, кислород и фтор претерпевают ослабление связей под действием свободных электронных пар, так что энергии одинарных связей в них оказываются значительно меньше ожидаемых. Приведенное выше объяснение состояло в том, что присутствие свободных пар у соседних атомов приводит к некоторым пространственным затруднениям и взаимному отталкиванию атомов, ослабляющему связь. Сандерсон доказал некорректность этого объяснения (в аммиаке, например, связи N—H слабее ожидаемых, однако атом водорода не имеет свободных пар) и вместо этого показал, что свободные пáры могут экранировать валентные электроны от эффективного заряда ядер. Это явление уменьшает эффективную электроотрицательность [уравнение (8.28)], в результате чего уменьшается и энергия связи. Энергии «неослабленных» одинарных связей были оценены на основе корреляции, иллюстрируемой рис. 8.6. Для кислорода $E''=$ $=434$ кДж/моль, что примерно втрое превышает энергию связи O—O, экспериментально найденную из диссоциации $H_2O_2$ (142 кДж/моль). Полезно сравнить эти значения с диссоциацией молекулярного кислорода, идущей с разрывом двойной связи, которая составляет 498 кДж/моль.

Установление ослабляющего влияния свободных электронных пар в азоте, кислороде и фторе позволяет объяснить ряд описанных ниже явлений.

1) Кислород находится (в обычных условиях. — *Прим. перев.)* в состоянии двухатомного газа, тогда как сера — в состоянии полимеризованного твердого тела: одна двойная связь O=O устойчивее, чем две одинарные O—O связи. В сере ослабление связей под влиянием электронных пар намного меньше (так же как у фосфора, хлора и т. д.), поэтому две одинарные связи оказываются устойчивее, чем одна двойная связь.

2) Аналогично объясняется и тот факт, что азот — двухатомный газ, тогда как фосфор — полимерное твердое тело.

3) Поскольку в ряду галогенов нет возможности образования двойных связей, то становится возможным прямое сравнение энергий одинарных связей в молекулах $Hal_2$. Энергия диссоциации фтора много меньше таковой для хлора. Пониженное значение энергии F—F-связи в значительной степени ответственно за высокую реакционную способность фтора.

4) Диоксид углерода — газ, состоящий из отдельных молекул, тогда как диоксид кремния — полимеризованное твердое тело. Используя значения электроотрицательностей и энергий двойных связей в углероде и кислороде и изложенный выше алгоритм расчета, Сандерсон получил, что энергия полной диссоциации $CO_2$ равна 1608 кДж/моль. Эта величина находится в хорошем согласии с экспериментально найденной энергией

атомизации $CO_2$. В то же время в гипотетически полимеризованной структуре, содержащей четыре одинарные C—O-связи на один атом углерода, расчетная энергия диссоциации меньше (1413 кДж/моль). Это объясняет, почему $CO_2$ существует обычно в виде трехатомной молекулы. (Энергия диссоциации $O_2$ составляет 498 кДж/моль; предполагается, что эта величина также уменьшена наличием одной свободной электронной пары на каждом атоме кислорода. Энергию двойной связи между атомами кислорода без эффекта ослабления оценивают в 574 кДж/моль, и, следовательно, на атом кислорода приходится половина этой энергии, т. е. 287 кДж/моль).

Для $SiO_2$ эффект ослабления связи свободной электронной парой менее значителен по двум причинам. Во-первых, ослабление связи касается только ковалентного вклада, а так как кремний более электроположительный элемент, чем углерод, то связь Si—O оказывается более ионной, чем связь C—O; во-вторых, благодаря наличию незанятых *d*-орбиталей кремний обладает некоторой способностью к частичному образованию двойных связей, при этом он предоставляет свободную электронную пару атому кислорода.

В результате действия этих факторов энергия одинарной связи кремния с кислородом ослаблена в меньшей степени, чем связь углерода с кислородом. Вводя в расчеты значение $E''=287$ кДж/моль, Сандерсон получил энергию диссоциации полимеризованного $SiO_2$, равную 1859 кДж/моль, что хорошо согласуется с экспериментом. В противоположность этому расчеты для «молекулярного» $SiO_2$, содержащего две двойные связи Si=O, привели к энергии диссоциации 1264 кДж/моль. Следовательно, $SiO_2$ имеет явное предпочтение к образованию полимерной структуры с одинарными Si—O-связями.

### *8.3.7. Итоговые замечания о приближении Сандерсона*

Сандерсон распространил свой полуэмпирический подход к расчету электроотрицательностей и частичных зарядов атомов на вычисления энергий связей в полярных соединениях (разд. 8.3.6), что явилось значительным шагом вперед в сравнении с возможностями методов, разработанных ранее. Однако значения некоторых параметров в этих вычислениях (в частности, величины $n$, используемой при расчете энергии ковалентной связи) приходилось выбирать из соображений достижения наилучшего соответствия расчетных и экспериментальных результатов. Несовершенство такого подхода и «круговой» характер некоторых рассуждений были отмечены самим Сандерсоном. Однако все недостатки метода не умаляют прогресса в понимании природы связи в твердых телах, достигнутого благо-

даря выполненным расчетам и, в особенности, благодаря тому, что концепции частичных зарядов атомов, ионности связи и уравнивания электроотрицательностей приобрели количественный характер.

## 8.4. Диаграммы Музера — Пирсона и ионность связи

Значительным шагом в предсказании и объяснении структурных типов, к которым относится то или иное соединение, например состава AB, по сравнению с неудовлетворительно «работающими» правилами о соотношениях радиусов явился подход, разработанный Музером и Пирсоном (1959).

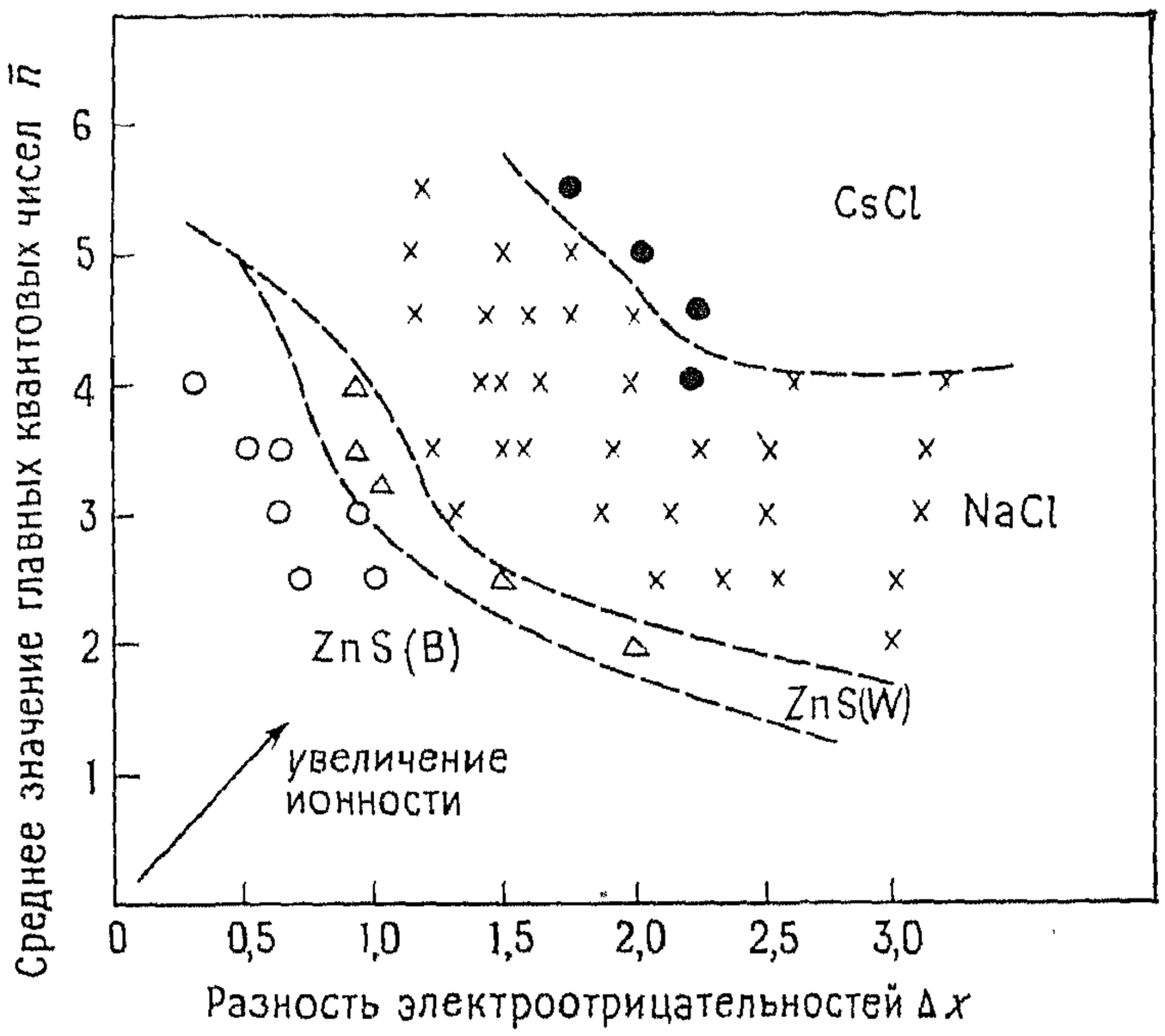



Рис. 8.7. Диаграмма Музера — Пирсона для соединений типа AB элементов основных подгрупп [14]. Стрелкой указано направление возрастания ионности связи.

В рамках этого подхода, фокусирующего внимание на направленности или ковалентности связей, предполагается, что ковалентность связи в кристаллах определяется двумя величинами — средним значением главных квантовых чисел $\bar{n}$ атомов, входящих в соединение, и разностью их электроотрицательностей $\Delta x$. При построении диаграмм Музера — Пирсона эти две величины откладывают по осям координат (для соединений типа AB это показано на рис. 8.7). Самая примечательная особенность состоит в том, что все соединения на этой диаграмме хорошо разделяются на четыре группы, соответствующие структурам цинковой обманки ZnS (B), вюртцита ZnS (W), NaCl и CsCl. Столь же успешно происходит разделение на структурные типы при построении подобных диаграмм

для соединений $AB_2$, $AB_3$ и т. д. Чисто интуитивно представляется, что из соединений четырех структурных типов наиболее ковалентными должны быть соединения со структурой цинковой обманки (или вюртцита), а наиболее ионными — типа CsCl или NaCl. В диаграммах Музера — Пирсона эти интуитивные соображения обретают графический образ. На рис. 8.7 ионность возрастает, как показывает стрелка, от нижнего левого угла к правому верхнему. Это означает, что ионность зависит не только от разности электроотрицательностей, но и от основного валентного уровня атома и, следовательно, от размеров атомов.

Ковалентные связи, имеющие ярко выраженную направленность, как правило, образуются более легкими элементами (они располагаются в нижней части рис. 8.7) и элементами, характеризующимися малыми значениями $x$, располагающимися в левой части рис. 8.7.

Достаточно резкая граница между различными структурными полями на рис. 8.7 свидетельствует о том, что для каждого структурного типа существуют критические значения ионности, в пределах которых соединения могут кристаллизоваться в данном структурном типе. Теоретическое обоснование диаграммы Музера — Пирсона получили в работах Филлипса [16] и Ван Фехтена и Филлипса [22], посвященных расчетам электроотрицательностей и ионностей в некоторых соединениях типа AB на основе результатов изучения оптических спектров поглощения. Спектральные данные позволяют вычислить ширину запрещенной зоны $E_g$ (гл. 14). Для ряда изоэлектронных соединений и простых веществ, например ZnSe, GaAs, Ge, ширину запрещенной зоны можно разделить на две составляющие: $E_h$ — характеризующую гомеополярную связь, как в чистом германии, и $C$, связанную с переносом заряда между $A$ и $B$ и называемую «ионной энергией». Эти две составляющие связаны соотношением

$$E_g^2 = E_h^2 + C^2 \tag{8.31}$$

которое позволяет рассчитать $C$, используя для этого значения $E_g$ и $E_h$ из оптических спектров. Величина $C$ связана с энергией, требующейся для переноса заряда электрона в полярной связи, и является, таким образом, мерой электроотрицательности в определении Полинга. Исходя из этого, шкалу ионностей $f_i$ можно построить на основе соотношения

$$f_i = C^2/E_g^2 \tag{8.32}$$

где ионность $f_i$ меняется от 0 (в гомеополярной ковалентной связи) до 1 (в ионной связи $C = E_g$). Анализируя спектроскопические данные для 68 соединений типа AB, кристаллизую-

щихся как в октаэдрических, так и тетраэдрических структурах, Филлипс нашел, что эти соединения делятся на две группы, для одной из которых характерное значение $f_i$ больше, а для другой меньше критической величины 0,785.

Соответствие между координатами диаграмм Музера—Пирсона (слева) и ионностями по Филлипсу — Ван Фехтену (справа) таково:

$$\Delta x \approx C$$

$$\bar{n} \approx E_h$$

Последнее из этих соотношений основано на том факте, что при возрастании главного квантового числа элемента внешние орбитали увеличиваются в размерах и становятся более диффузными; при этом энергетические различия между внешними орбиталями ($s$, $p$, $d$ и/или $f$) уменьшаются, что приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны $E_h$ вплоть до наступления металлического поведения при $E_h=0$. Использование величины $\bar{n}$ усредняет поведение анионов и катионов. Хотя работы Филлипса и Ван Фехтена ограничивались анализом соединений типа AB, они теоретически обосновали более широкое применение диаграмм Музера — Пирсона, которые несложно построить и для других типов соединений.

Есть основания предполагать, что эта область кристаллохимии получит дальнейшее развитие; интересный и детальный обзор по этому вопросу составлен Адамсом [1].

## 8.5. Валентность связи и длина связи

Структуры большинства органических и неорганических веществ *молекулярной* природы удовлетворительно описываются с применением теории валентных связей, предполагающей образование одинарных, двойных, тройных и в некоторых случаях нецелочисленных связей между атомами. Однако попытки применения этой теории к кристаллическим неорганическим материалам *немолекулярного* строения сопряжены с принципиальными трудностями даже в тех случаях, когда связь в кристаллических соединениях носит преимущественно ковалентный характер. Связано это с тем, что число связывающих электронов обычно бывает недостаточным для того, чтобы можно было считать каждую связь образованной отдельной электронной парой; в таких случаях связи в большинстве своем оказываются нецелочисленными.

Эмпирический, но тем не менее продуктивный подход к описанию связей в таких соединениях на основе оценки *порядка связей,* или *валентностей связей,* был развит в работах Полинга, Брауна, Шеннона, Донней и др.

Определение валентности связи подобно определению валентного усилия связи в правиле электростатических валентностей Полинга для ионных соединений (разд. 8.2.2). Можно считать, что понятие валентности связей возникло как результат распространения правила Полинга на структуры, не обязательно являющиеся ионными. Валентности связей определяются эмпирически на основе валентностей атомов и экспериментальных значений длин связей; при этом не делается различий, по крайней мере на начальном этапе, между ионными и ковалентными связями.

Правило электростатических валентностей Полинга требует равенства суммы валентных усилий связей аниона с ближайшими к нему катионами и величины формального заряда аниона [уравнения (8.5) и (8.6)]. Для распространения на структуры, которые могут быть и не ионными, это правило следует видоизменить, заменив, во-первых, валентное усилие связи на валентность связи и, во-вторых, формальный заряд аниона на валентность данного атома (валентность определяется при этом как число электронов, участвующих в образовании связи). В таком виде это правило носит название *правила суммы валентностей;* оно связывает валентность $V_i$ $i$-го атома с валентностями связей $b_{ij}$, образующимися между атомом и соседним атомом:

$$V_i = \sum_j b_{ij} \tag{8.33}$$

Таким образом, валентность атома должна быть равной сумме валентностей всех связей, образованных данным атомом. В тех случаях, когда $b_{ij}$ выражается целым числом, это правило превращается в обычное правило для подсчета числа связей, образуемых атомом в молекулярных соединениях, т. е. валентность атома равна числу образуемых им связей (двойная связь считается при этом за две связи и т. д.). Однако в немолекулярных неорганических структурах целочисленные валентности связей являются скорее исключением, чем правилом.

По правилу Полинга валентное усилие связи определяется отношением катионного заряда к координационному числу катиона. Понятно, что для структур, где координационное число катиона имеет неединственное значение или имеются связи катион — анион неодинаковой длины, это правило дает среднее значение усилия связи. Одно из преимуществ приближения валентности связи состоит в том, что в нем каждая связь рассматривается индивидуально, и, следовательно, могут быть учтены различия в координационном окружении, а также искажения. Валентность связи рассматриваемой пары элементов связана с длиной связи обратной зависи-

мостью; на рис. 8.8 эта зависимость показана для связей кислорода с атомами элементов второго периода, находящимися в валентном состоянии, отвечающем номеру группы, т. е. $Na^{I}$, $Mg^{II}$, $Al^{III}$, $Si^{IV}$, $P^{V}$ и $S^{VI}$. Несмотря на то что каждому атому и каждой степени окисления (или валентности) отвечает своя функция валентности связи от длины связи, проще пользоваться «универсальными» зависимостями такого типа, как на рис. 8.8, справедливыми для ряда изоэлектронных ионов. Для

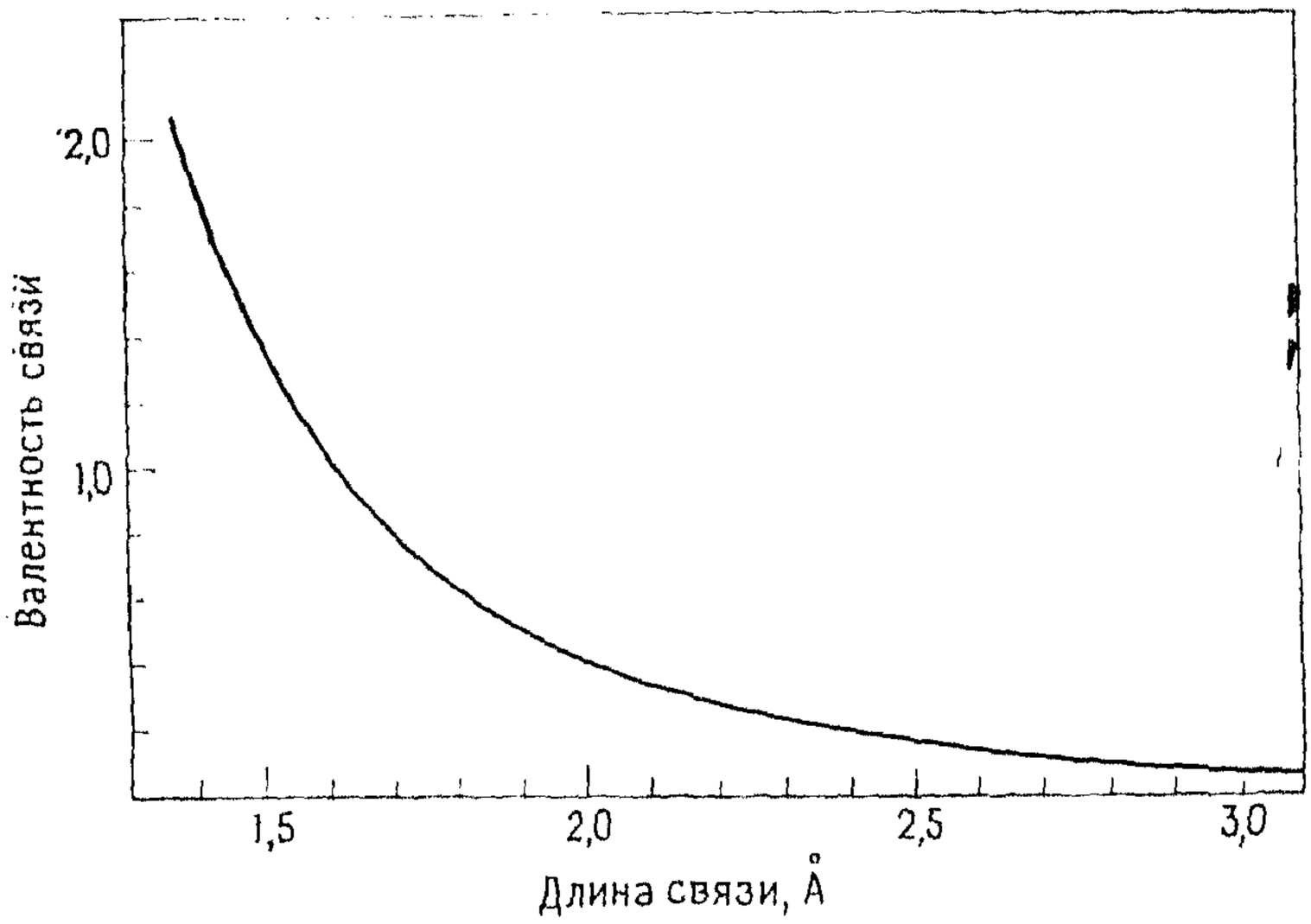



Рис. 8.8. Корреляция валентности связи и длины связей, образуемых кислородом с элементами второго периода Na, Mg, Al, Si, P и S [3].

описания таких зависимостей используют различные аналитические выражения, например

$$b_{ij} = (R_0/R)^N \tag{8.34}$$

где $R$ — длина связи, $R_0$ — длина связи для валентности связи, равной 1, а $N$ — константа; для зависимости, представленной на рис. 8.8, $R_0 = 1{,}622$ и $N = 4{,}290$. Из рис. 8.8 становится очевидным, что длина связи возрастает при уменьшении валентности связи, а следовательно, для данного атома валентность связи неизбежно уменьшается с ростом координационного числа; возрастание координационного числа коррелирует также с возрастанием длины связи, о чем в несколько иной форме уже говорилось выше. Вернемся к рис. 8.3; в частности, из него очевидно, что ионные радиусы катионов при увеличении координационных чисел увеличиваются. Однако по оси ординат можно с таким же успехом вместо ионных радиусов отложить длины связей металл — кислород, поскольку ионный радиус

кислорода при построении этого графика считается постоянным.

Зависимости типа представленной на рис. 8.8 важны по нескольким причинам, и в первую очередь потому, что помогают лучше понять природу кристаллического состояния. Они используются также в ряде случаев, связанных с определением кристаллической структуры. Приведем несколько примеров.

1) Проверка правильности предлагаемой структуры: каждый атом в структуре должен подчиняться правилу суммы валентностей с отклонением, не превышающим несколько процентов.

2) Решение задачи расположения атомов водорода, «невидимых» при рентгеноструктурных исследованиях из-за своей чрезвычайно низкой рассеивающей способности. Рассчитывая сумму валентностей связей для каждого атома, можно выделить те атомы, для которых наблюдается сильное расхождение валентности и суммарной валентности связей (например, атомы кислорода в гидратах). Именно с этими атомами скорее всего будут связаны атомы водорода.

3) Установление различий в положениях алюминия и кремния в структурах алюмосиликатов. Близкая рассеивающая способность атомов этих элементов не дает возможности различить их положения рентгеновским методом, но, находясь в позициях с одним и тем же координационным числом, атомы этих элементов имеют различные валентности связей. Например, в тетраэдрах $MO_4$ валентность Si—O составляет 1, тогда как валентность связи Al—O равна 0,75. Местоположение атомов можно, таким образом, определить, используя правило суммы валентностей и/или путем сравнения экспериментальных значений длин связей M—O с величинами, характерными для связей Si—O и Al—O.

## 8.6. Влияние несвязывающих электронов

Рассмотрим влияние на структуру двух типов несвязывающих электронов — *d*-электронов в соединениях переходных металлов и $s^2$-электронных пар в соединениях тяжелых *p*-элементов, находящихся в низких степенях окисления. Электроны этих двух типов не принимают участия как таковые в образовании связей, но тем не менее оказывают значительное влияние на окружение и координационное число атома металла.

### *8.6.1. Влияние d-электронов*

В соединениях переходных элементов *d*-электроны обычно не принимают участия в образовании связи, но влияют на координационное окружение атома металла и отвечают за прояв-

ление тех или иных свойств, в частности магнетизма. Адекватное качественное описание наблюдающихся при этом эффектов дает теория кристаллического поля (ТКП). Предполагая, что читатель знаком с ТКП, коротко изложим здесь лишь основные положения этой теории.

*8.6.1.1. Расщепление энергетических уровней в кристаллическом поле.* В октаэдрическом окружении снимается вырож-

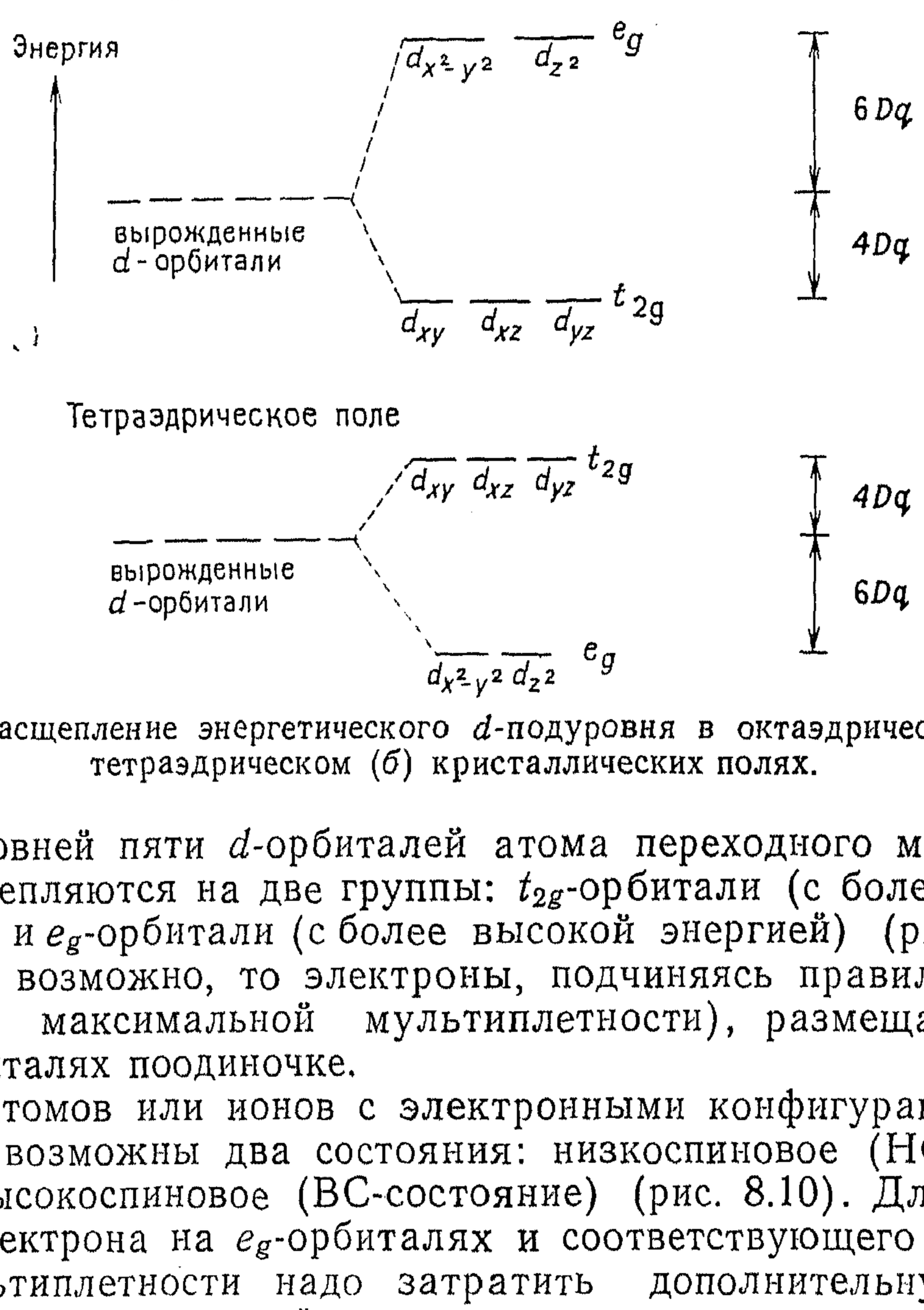



Рис. 8.9. Расщепление энергетического *d*-подуровня в октаэдрическом (*а*) и тетраэдрическом (*б*) кристаллических полях.

дение уровней пяти *d*-орбиталей атома переходного металла и они расщепляются на две группы: $t_{2g}$-орбитали (с более низкой энергией) и $e_g$-орбитали (с более высокой энергией) (рис.8.9, *а*). Если это возможно, то электроны, подчиняясь правилу Гунда (правило максимальной мультиплетности), размещаются на этих орбиталях поодиночке.

Для атомов или ионов с электронными конфигурациями от $d^4$ до $d^7$ возможны два состояния: низкоспиновое (НС-состояние) и высокоспиновое (ВС-состояние) (рис. 8.10). Для размещения электрона на $e_g$-орбиталях и соответствующего увеличения мультиплетности надо затратить дополнительную энергию $\Delta$, величина которой равна энергии отталкивания или спаривания $P$, возникающей при размещении двух электронов на одной $t_{2g}$-орбитали. Величина *энергии расщепления (расщепление)* $\Delta$ зависит от типа лиганда или аниона, с которым связан металл: для анионов, создающих слабое поле, расщепление $\Delta$ мало и образуется ВС-состояние, лиганды с сильным полем стабилизируют НС-состояние. Расщепление $\Delta$ зависит также

от типа металла-комплексообразователя, в особенности от того, к какому периоду он принадлежит: обычно $\Delta(5d) > \Delta(4d) > \Delta(3d)$. Поэтому ВС-состояние редко наблюдается в соединениях $4d$- и $5d$-элементов. Возможные спиновые конфигурации для различного числа $d$-электронов приведены в табл. 8.14.

Радиусы ионов переходных металлов зависят от строения их $d$-подуровня, как видно из рис. 8.11, *а* на примере двухзарядных ионов, находящихся в октаэдрической координации. При увеличении порядкового номера выявляются некоторые тенденции в изменении радиусов. Прежде всего надо отметить, что по мере заполнения $d$-подуровня наблюдается общее постепенное уменьшение радиусов, как показано штриховой линией, проходящей через $Ca^{2+}$, $Mn^{2+}$ (ВС) и $Zn^{2+}$. В перечисленных ионах распределение плотности $d$-электронов имеет сферическую симметрию, так как $d$-орбитали этих ионов или не

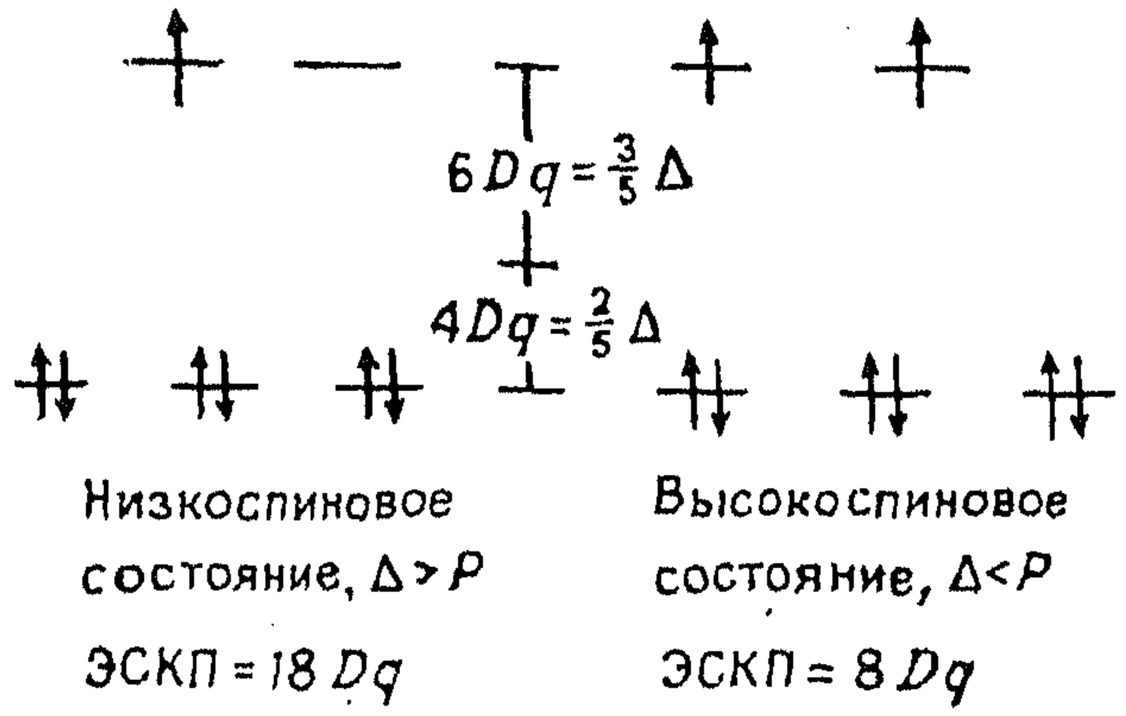



Рис. 8.10. Низкоспиновое и высокоспиновое состояния $d^7$-ионов в октаэдрическом поле лигандов.

Таблица 8.14. $d$-Электронные конфигурации атомов в октаэдрическом поле лигандов

| Число электронов | Низкоспиновое состояние, $\Delta > P$ | | Высокоспиновое состояние $\Delta < P$ | | Выигрыш в энергии для низкоспинового состояния | Примеры |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $t_{2g}$ | $e_g$ | $t_{2g}$ | $e_g$ | | |
| 1 | ↑ | | ↑ | | | $V^{4+}$ |
| 2 | ↑↑ | | ↑↑ | | | $Ti^{2+}$, $V^{3+}$ |
| 3 | ↑↑↑ | | ↑↑↑ | | | $V^{2+}$, $Cr^{3+}$ |
| 4 | ↑↓↑↑ | | ↑↑↑↑ | | $\Delta$ | $Cr^{2+}$, $Mn^{3+}$ |
| 5 | ↑↓↑↓↑ | | ↑↑↑↑↑ | | $2\Delta$ | $Mn^{2+}$, $Fe^{3+}$ |
| 6 | ↑↓↑↓↑↓ | | ↑↓↑↑↑↑ | | $2\Delta$ | $Fe^{2+}$, $Co^{3+}$ |
| 7 | ↑↓↑↓↑↓ | ↑ | ↑↓↑↓↑↑↑ | | $\Delta$ | $Co^{2+}$ |
| 8 | ↑↓↑↓↑↓ | ↑↑ | ↑↓↑↓↑↓↑↑ | | | $Ni^{2+}$ |
| 9 | ↑↓↑↓↑↓ | ↑↓↑ | ↑↓↑↓↑↓↑↓↑ | | | $Cu^{2+}$ |
| 10 | ↑↓↑↓↑↓ | ↑↓↑↓ | ↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓ | | | $Zn^{2+}$ |

заполнены (Ca), или заполнены наполовину (Mn), или полностью заполнены (Zn).

Постепенное уменьшение радиусов с увеличением порядкового номера связано с плохим экранированием заряда ядра

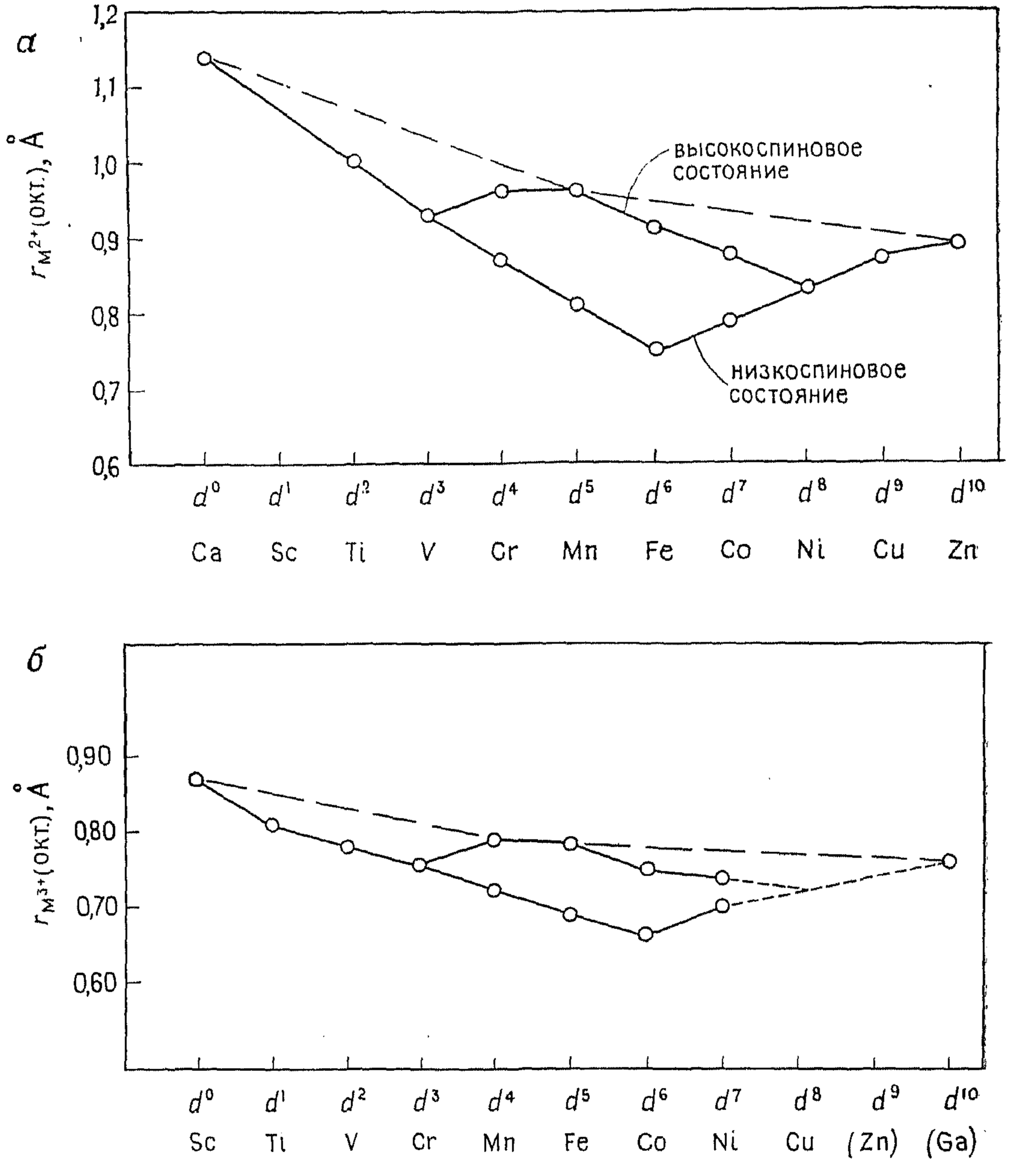



Рис. 8.11. Ионные радиусы двух- (*а*) и трехзарядных (*б*) ионов переходных металлов в октаэдрическом поле лигандов ($r_{F^-}$=1,19 Å) [19].

*d*-электронами; в результате внешние электроны, образующие связи, испытывают влияние большого эффективного заряда, что приводит к постепенному уменьшению радиусов. Подобное изменение наблюдается в каждом ряду периодической таблицы по мере заполнения валентной оболочки, но для ряда переходных элементов оно особенно хорошо изучено.

В ионах $d^1$—$d^4$ и $d^6$—$d^9$ распределение $d$-электронной плотности не является сферическим. Заряд ядер экранируется этими электронами в еще меньшей степени, и радиусы таких ионов оказываются меньше ожидаемых. Так, ион $Ti^{2+}$ имеет конфигурацию $(t_{2g})^2$, т. е. на двух из трех $t_{2g}$-орбиталей расположено по одному электрону. Если ион $Ti^{2+}$ находится в октаэдрической координации, то эти электроны (не являющиеся связывающими) располагаются в тех областях пространства, которые лежат в стороне от оси $Ti^{2+}$ — анион. По сравнению, например, с $Ca^{2+}$ ион $Ti^{2+}$ обладает избыточным зарядом ядра +2, но два дополнительных электрона на $t_{2g}$-орбиталях не экранируют связывающие электроны от этого заряда. Более сильное притяжение связывающих электронов в ионе $Ti^{2+}$ проявляется в том, что в TiO, например, связи Ti—O короче, чем связи Ca—O в CaO. Эта тенденция прослеживается и далее в ряду ионов $V^{2+}$, $Cr^{2+}$(НС), $Mn^{2+}$(НС) и $Fe^{2+}$(НС), в каждом из которых электроны занимают только $t_{2g}$-орбитали (табл. 8.14). При образовании следующих за $Fe^{2+}$(НС) ионов $M^{2+}$ электроны начинают заселять $e_g$-орбитали, а такие электроны экранируют заряд ядер гораздо более эффективно. В результате ионные радиусы в ряду $Fe^{2+}$(НС), $Co^{2+}$(НС), $Ni^{2+}$, $Cu^{2+}$ и $Zn^{2+}$ увеличиваются.

Для ионов, находящихся в высокоспиновом состоянии, наблюдается другая закономерность; при переходе от $V^{2+}$ к $Cr^{2+}$(ВС) и $Mn^{2+}$(ВС) электроны заселяют $e_g$-орбитали, хорошо экранирующие заряды ядер, что приводит к увеличению радиусов. Однако в ряду $Mn^{2+}$(ВС)—$Fe^{2+}$(ВС)—$Co^{2+}$(ВС)—$Ni^{2+}$ дополнительные электроны занимают $t_{2g}$-орбитали и радиусы снова уменьшаются.

Похожая закономерность изменения ионных радиусов (но в меньшем интервале) действует в ряду трехзарядных ионов переходных металлов (рис. 8.11, *б*). Наблюдающиеся эффекты, однако, в данном случае смещены в сторону более высоких атомных номеров (т. е. вправо) на одну клетку; ионом с самым маленьким радиусом среди них оказывается $Co^{3+}$(НС), тогда как в ряду двухзарядных ионов им был $Fe^{2+}$ (НС).

До сих пор мы рассматривали ионы переходных металлов в октаэдрической координации. Тетраэдрическая координация также достаточно распространена, но диаграмма энергетических уровней $d$-электронов имеет для нее другой вид. Тетраэдрическое поле также расщепляет $d$-орбитали на две группы, но характер расщепления противоположен тому, который наблюдается в октаэдрическом поле: три орбитали $d_{xy}$, $d_{xz}$ и $d_{yz}$ имеют в тетраэдрическом поле более высокую энергию, а две другие, $d_{x^2-y^2}$ и $d_{z^2}$, — более низкую (рис. 8.9, *б*).

В разделе 8.2.7 уже упоминалось о том, что расщепление

*d*-орбиталей ионов переходных металлов в кристаллическом поле приводит к появлению *энергии стабилизации кристаллическим полем* (ЭСКП) и возрастанию энергии решетки ионных соединений. Рассмотрим, например, $CoF_2$, кристаллизующийся в структуре рутила; в этом соединении ион $Co^{2+}$ находится в октаэдрической координации, способствующей высокоспиновому состоянию (рис. 8.10). Разность энергий $\Delta$ между полностью заполненными $t_{2g}$- и $e_g$-орбиталями составляет $10Dq$*, из которых на стабилизацию $t_{2g}$-орбиталей приходится $4Dq$, а на дестабилизацию $e_g$-орбиталей — $6Dq$**. Можно рассчитать ЭСКП иона $Co^{2+}$ в высоко- и низкоспиновом состояниях по отношению к состоянию с пятью вырожденными орбиталями без кристаллического поля. (рис. 8.9). Для низкоспинового состояния ЭСКП составляет $6 \cdot 4Dq - 1 \cdot 6Dq = 18Dq$, а для высокоспинового $5 \cdot 4Dq - 2 \cdot 6Dq = 8Dq$.

Наличие ЭСКП приводит к увеличению энергии решетки. В частности, ЭСКП, рассчитанная для $Co^{2+}$(ВС) в структуре рутила, равна 104 кДж/моль, что неплохо согласуется с разностью в 83 кДж/моль, которая получается при сравнении величин, рассчитанных по уравнению Борна — Майера (2876 кДж/моль) и с помощью цикла Борна — Габера (2959 кДж/моль).

На рис. 8.12 приведены энергии решеток фторидов двухвалентных металлов первого ряда переходных элементов, полученные с помощью цикла Борна — Габера. Подобные зависимости наблюдаются и для других галогенидов. Для ионов $d^0$(Ca), $d^5$(ВС) (Mn) и $d^{10}$(Zn) ЭСКП равна нулю, и энергии решеток соответствующих фторидов попадают на нижнюю штриховую линию; для остальных ионов ЭСКП отлична от нуля, энергии решеток соответствующих фторидов лежат выше и образуют зависимость, показанную сплошной кривой. Для фторидов (рис. 8.12) наблюдается вполне разумное соответствие между рассчитанной ЭСКП и величиной $\Delta U$ (т. е. разность между величинами энергии решеток по Борну — Габеру и Борну — Майеру), и это указывает на то, что связь в данном случае может считаться ионной. Для других же галогенидов $\Delta U \gg$ ЭСКП; очевидно, что есть еще какие-то другие причины этого расхождения, возможно связанные с ковалентным вкладом.

* Здесь $D$ — разность потенциалов уровней $t_{2g}$ и $e_g$, $q$ — заряд электрона. — *Прим. перев.*

** Эти соотношения вытекают из принципа сохранения центра тяжести, согласно которому сумма произведений энергии подуровней после расщепления на кратность их вырождения равна произведению энергии подуровня до расщепления на кратность его вырождения. Для октаэдрического поля $2E(e_g) + 3E(t_{2g}) = 5E_d$, а так как $E(e_g) - E(t_{2g}) = \Delta$, то $E(e_g) - E_d = 0{,}6\Delta$ и $E(t_{2g}) - E_d = -0{,}4$. — *Прим. перев.*

*8.6.1.2. Ян-теллеровские искажения.* Во многих соединениях переходных элементов *октаэдрическое координационное окружение* металла искажается таким образом, что две связи, вытянутые вдоль одной оси, становятся или короче, или длиннее остальных четырех связей. Такие искажения, наблюдающиеся в случае ионов $d^9$, $d^7$(НС) и $d^4$(ВС), возникают вследствие эф-

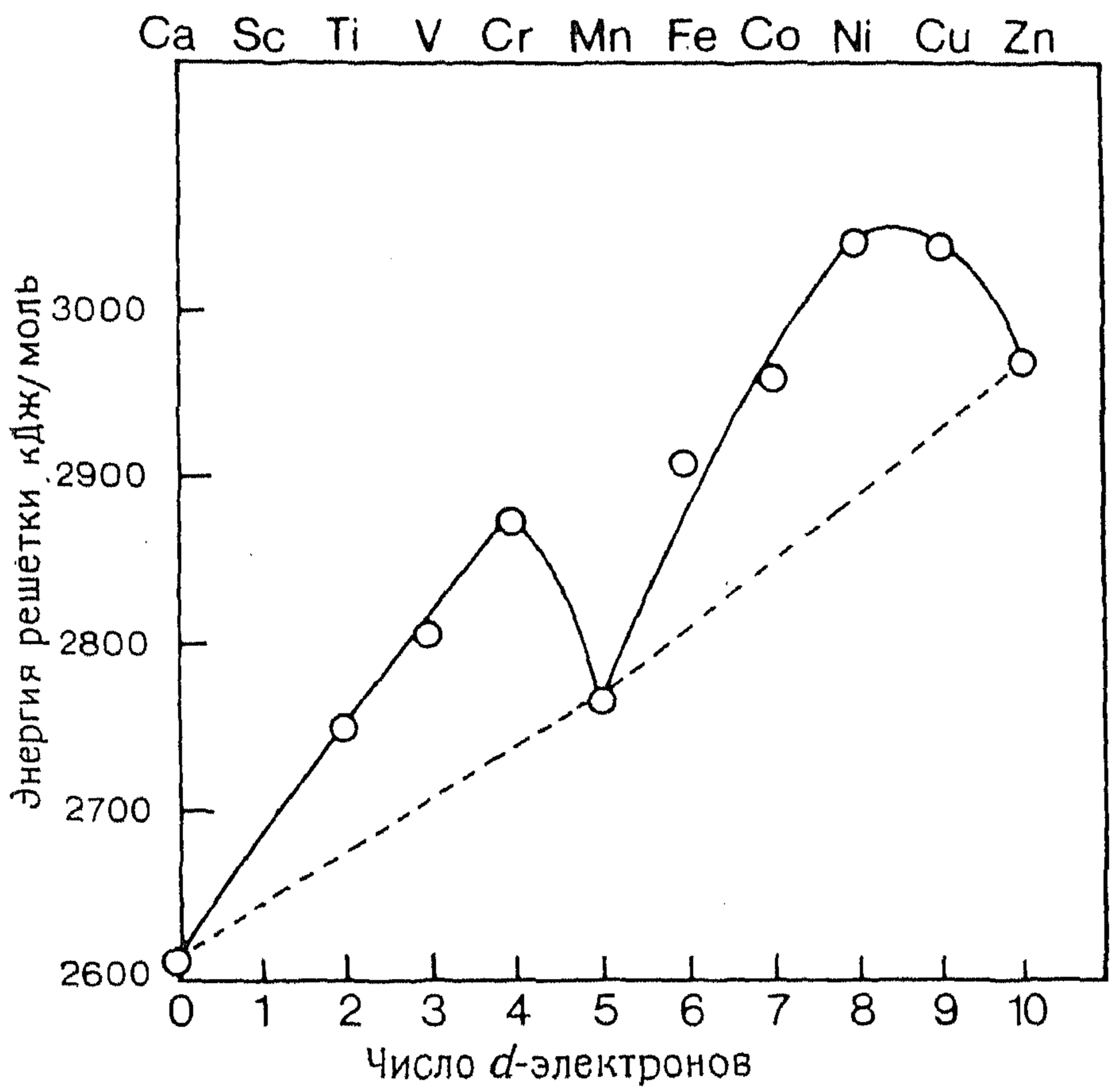



Рис. 8.12. Энергии решеток фторидов двухвалентных переходных металлов, рассчитанные с помощью цикла Борна — Габера [23].

фекта Яна — Теллера. Рассмотрим ион $d^9$($Cu^{2+}$), имеющий электронную конфигурацию $(t_{2g})^6\,(e_g)^3$. На доной из $e_g$-орбиталей расположены два электрона, на другой — один. Одиночный электрон может занимать орбиталь $d_{z^2}$ *или* $d_{x^2-y^2}$; в изолированном ионе эти конфигурации энергетически равноценны. Однако если ион находится в октаэдрическом окружении лигандов, то энергетические уровни двух орбиталей $e_g$, занятых соответственно одним электроном и парой электронов, перестают быть вырожденными. Энергия $e_g$-орбиталей больше энергии $t_{2g}$-орбиталей, поскольку первые направлены непосредственно на окружающие лиганды. $e_g$-орбиталь, занятая электронной парой, испытывает более сильное отталкивание и, следовательно, имеет более высокую энергию, нежели орбиталь, занятая

одним электроном. Это приводит к увеличению длины связи металл — лиганд в том направлении, в котором вытянута орбиталь, занятая электронной парой: если такой орбиталью является $d_{z^2}$, то две связи вдоль оси $z$ становятся длиннее четырех других связей металл — лиганд. Диаграмма энергетических уровней для этого случая приведена на рис. 8.13, *а*. Увеличение длины связи металл — лиганд вдоль оси $z$ приводит к *понижению* энергии $d_{z^2}$-орбиталей. Искаженная структура, представляющая собой равновесное состояние системы, стабилизиру-

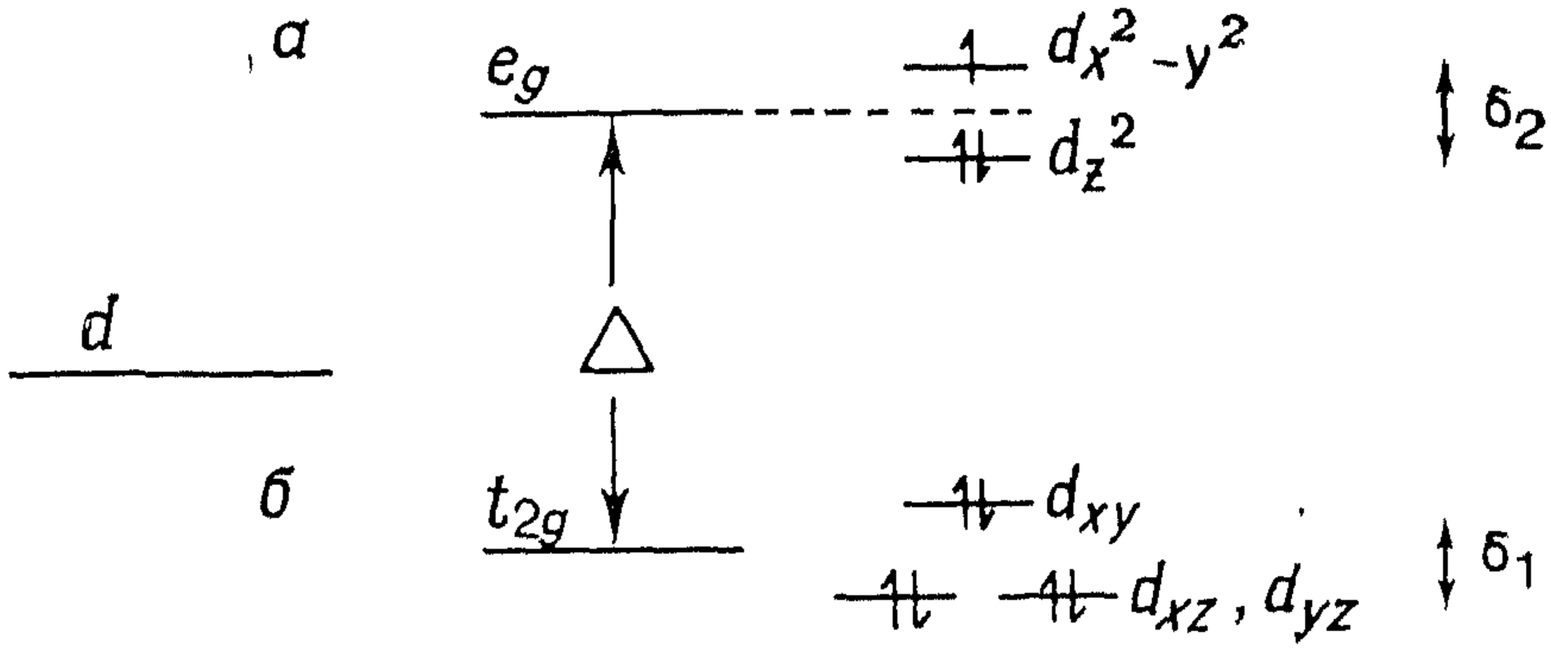



Рис. 8.13. Расщепление энергетического уровня $d$-электронов иона $d^9$ при наличии ян-теллеровских искажений. Две связи, параллельные оси $z$, длиннее, чем четыре остальные.

ется при достижении половины расщепления (т. е. $\frac{1}{2}\delta_2$), характеризующего нормальное неискаженное октаэдрическое окружение.

Ионы $d^4$(ВС) и $d^7$(НС), обладающие нечетным числом $e_g$-электронов, тоже дают ян-теллеровские искажения. Вопрос о том, какой тип искажений (две короткие и четыре длинные связи, или наоборот) предпочтительнее, a priori неясен, и реальный тип образуемой структуры необходимо установить экспериментально. Эффект Яна — Теллера может приводить и к снятию вырождения $t_{2g}$-уровней, но величина возникающего расщепления $\delta_1$ (рис. 8.13, *б*) мала и его влияние также сравнительно невелико.

Нормальным координационным полиэдром для иона $Cu^{2+}$ является деформированный октаэдр с четырьмя короткими и двумя длинными связями, причем в различных соединениях наблюдается различная степень деформации октаэдров, например, в $CuF_2$ (структура искаженного рутила) искажение сравнительно невелико (Cu—4F — длина четырех связей 1,93 Å, а двух других Cu—2F 2,27 Å), в $CuCl_2$ более существенно (Cu—4Cl 2,30 Å, а Cu—2Cl 2,95 Å), а в тенорите CuO октаэдр уже вырождается в практически плоский квадрат (Cu—4O 1,95 Å, Cu—2O 2,78 Å).

В важности ян-теллеровских искажений для соединений $Cu^{2+}$ и $Cr^{2+}(d^4)$ можно убедиться, сравнивая структуры оксидов и фторидов первого ряда переходных металлов в степени окисления +2. Оксиды типа MO (где $M^{2+}$=Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni и Cu) имеют структуры типа NaCl с обычной октаэдрической координацией, за исключением: а) CuO, состоящего из сильно искаженных октаэдров $CuO_6$, и, возможно, б) CrO, структура которого неизвестна. Все члены ряда фторидов $MF_2$ имеют обычную структуру типа рутила, за исключением $CrF_2$ и $CuF_2$, кристаллизующихся в структуре искаженного рутила.

Проявления эффекта Яна — Теллера в искажении октаэдрического окружения наблюдаются также в соединениях $Mn^{3+}$(BC) и $Ni^{3+}$(HC).

*8.6.1.3. Окружение в форме плоского квадрата.* Ионы $d^8$ ($Ni^{2+}$, $Pd^{2+}$, $Pt^{2+}$) в своих соединениях образуют обычно окружения типа плоского квадрата или плоского прямоугольника. Чтобы понять это явление, рассмотрим энергетическую диаграмму $d$-подуровней этих ионов в нормальном (1) и искаженном (2) октаэдрических полях.

1) Обычно в нормальном октаэдрическом поле ионы $d^8$ имеют конфигурацию $(t_{2g})^6(e_g)^2$. Два $e_g$-электрона поодиночке расположены на орбиталях $d_{z^2}$ и $d_{x^2-y^2}$, уровни которых вырожденны. При наличии двух неспаренных электронов у ионов $d^8$ такие соединения обладают парамагнитными свойствами.

2) Рассмотрим теперь структуры с искаженными октаэдрами. Длины связей металл — лиганд, вытянутых вдоль оси $z$, в этих структурах увеличены, при снятии вырождения уровня $e_g$ орбиталь $d_{z^2}$ становится энергетически более выгодной; энергия ее стабилизации составляет $^1/_2\,\delta_2$ (рис. 8.13). При небольших удлинениях вдоль оси $z$ энергия спаривания, необходимая для того, чтобы на орбитали $d_{z^2}$ расположились два электрона, больше, чем разность энергий орбиталей $d_{z^2}$ и $d_{x^2-y^2}$, т. е. $P>\delta_2$. Энергетического выигрыша от спаривания электронов на орбитали $d_{z^2}$ в таком случае не возникает и, следовательно, не возникает причины для устойчивости малых искажений координационных октаэдров. Однако при большем удлинении вдоль оси $z$ достигается такое состояние, при котором $P<\delta_2$, а электронная конфигурация с полностью заселенной устойчивой $d_{z^2}$-орбиталью становится предпочтительным основным состоянием иона $d^8$. Искажение координационных октаэдров в таком положении настолько велико, что окружение центрального иона следует рассматривать скорее как плоский квадрат; во многих случаях, например в PdO, наблюдается действительное отсутствие лигандов вдоль оси $z$, т. е. трансформация октаэдрического окружения в окружение типа плоского квадра-

та. Соединения с координацией плоского квадрата диамагнитны, поскольку $d^8$-ионы не имеют неспаренных электронов.

Окружение в виде плоского квадрата более характерно для 4*d*- и 5*d*-, чем для 3*d*-элементов, поскольку 4*d*- и, в особенности, 5*d*-орбитали имеют более диффузный характер и сильнее вытянуты в радиальных направлениях от ядра. В результате расщепление ($\Delta$ и $\delta$) в кристаллическом поле (или в поле лигандов) при одном и том же лиганде, например $O^{2-}$, возрастает по ряду $3d<4d<5d$. Этим объясняется, в частности, почему NiO кристаллизуется в структуре каменной соли, где ионы $Ni^{2+}(3d^8)$ находятся в правильных октаэдрических позициях, тогда как в структурах PdO и PtO ионы металлов ($4d^8$ и $5d^8$) занимают позиции с координацией плоского квадрата. $PdF_2$ (структура рутила) — единственный пример соединений палладия, в которых $Pd^{2+}$ имеет октаэдрическое окружение; для $Pt^{2+}$ или $Au^{3+}$ подобные соединения неизвестны.

*8.6.1.4. Тетраэдрическое поле.* Как было отмечено, тетраэдрическое поле также вызывает расщепление энергетического уровня *d*-орбиталей, но это расщепление отличается от того, которое наблюдается в октаэдрическом поле (рис. 8.9, *б*).

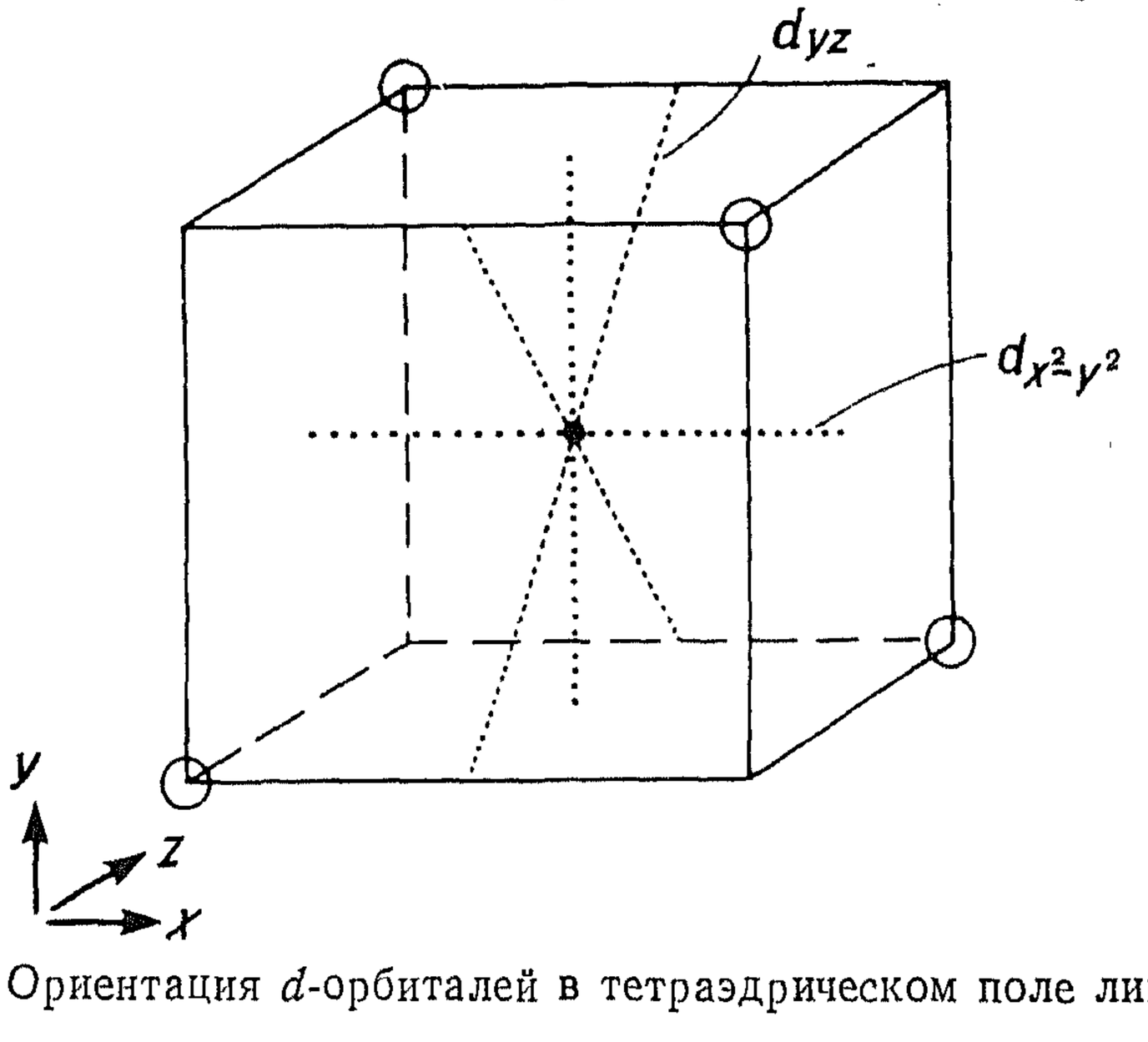



Рис. 8.14. Ориентация *d*-орбиталей в тетраэдрическом поле лигандов.

Расщепление $\Delta$ в тетраэдрическом поле меньше, поскольку ни одна из *d*-орбиталей не ориентирована точно в направлении вершин тетраэдра, образованного лигандами. Орбитали $d_{xy}$, $d_{xz}$ и $d_{yz}$ оказываются ближе к лигандам, чем две другие орбитали (на рис. 8.14 показаны направления только двух орбиталей $d_{yz}$ и $d_{x^2-y^2}$). В этом случае также возникают ян-теллеровские искажения, особенно сильные, когда на обладающих

более высокой энергией $t_{2g}$-орбиталях расположены 1, 2, 4 или 5 электронов [ионы $d^3$(ВС), $d^4$(ВС), $d^5$ и $d^9$]. Эти искажения (они могут быть различного типа, например тетрагонального или тригонального) изучены в целом не столь детально, как искажения в октаэдрическом поле (в связи с чем этот вопрос далее не обсуждается).

Обычный вид искажений — вытягивание тетраэдра в направлении одной из осей второго порядка (например, вдоль оси $z$; рис. 8.14). $Cs_2CuCl_4$ — пример соединений, в которых имеются вытянутые таким образом тетраэдры $CuCl_4$.

*8.6.1.5. Сравнение тетраэдрического и октаэдрического окружений.* Для многих ионов переходных металлов предпочтительно октаэдрическое (или искаженное октаэдрическое) окружение, что связано, как показывает приведенный выше расчет, с большой величиной ЭСКП этих ионов в октаэдрах.

В октаэдрическом поле энергия стабилизации каждого $t_{2g}$-электрона составляет $(4/10)\Delta^{\text{окт}}$, а энергия дестабилизации $e_g$-электрона $(6/10)\Delta^{\text{окт}}$. Так, для иона $Cr^{3+}$, имеющего конфигурацию $d^3$ $(t^3_{2g})$, ЭСКП составляет $1{,}2\,\Delta^{\text{окт}}$, а для иона $Cu^{2+}$ $d^9(t_{2g})^6\,(e_g)^3$ $0{,}6\Delta^{\text{окт}}$. В тетраэдрическом поле энергия стабилизации каждого $e_g$-электрона составляет $(6/10)\,\Delta^{\text{тетр}}$, а энергия дестабилизации каждого $t_{2g}$-электрона $(4/10)\Delta^{\text{тетр}}$ (рис. 8.9). Поэтому ион $Cr^{3+}$ в тетраэдрическом поле должен иметь ЭСКП $=0{,}8\Delta^{\text{тетр}}$, а $Cu^{2+}$ $0{,}4\Delta^{\text{тетр}}$. Принимая во внимание, что

$$\Delta^{\text{тетр}} \simeq 0{,}4\Delta^{\text{окт}}$$

можно, сравнивая значения ЭСКП в тетраэдрическом и октаэдрическом окружениях, предсказать предпочтение ионов к тому или иному типу окружения. Более точные значения ЭСКП получают из спектроскопических данных; такие данные для ря-

Таблица 8.15. Энергии стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП) в оксидах переходных элементов [6]

| Ион | ЭСКП в октаэдрах, кДж/моль | ЭСКП в тетраэдрах, кДж/моль | Энергия предпочтения к октаэдрам, кДж/моль |
|---|---|---|---|
| $Ti^{3+}$ $d^1$ | 87,4 | 58,5 | 28,9 |
| $V^{3+}$ $d^2$ | 160,1 | 106,6 | 53,5 |
| $Cr^{3+}$ $d^3$ | 224,5 | 66,9 | 157,6 |
| $Mn^{3+}$ $d^4$ | 135,4 | 40,1 | 95,3 |
| $Fe^{3+}$ $d^5$ | 0 | 0 | 0 |
| $Mn^{2+}$ $d^5$ | 0 | 0 | 0 |
| $Fe^{2+}$ $d^6$ | 49,7 | 33,0 | 16,7 |
| $Co^{2+}$ $d^7$ | 92,8 | 61,9 | 30,9 |
| $Ni^{2+}$ $d^8$ | 122,1 | 35,9 | 86,2 |
| $Cu^{2+}$ $d^9$ | 90,3 | 26,8 | 63,5 |

Таблица 8.16. Параметры обращенности $\gamma$ ряда шпинелей [8, 6]

| $M^{3+}$ \ $M^{2+}$ | $Mg^{2+}$ | $Mn^{2+}$ | $Fe^{2+}$ | $Co^{2+}$ | $Ni^{2+}$ | $Cu^{2+}$ | $Zn^{2+}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Al^{3+}$ | 0 | 0,3 | 0 | 0 | 0,75 | 0,4 | 0 |
| $Cr^{3+}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $Fe^{3+}$ | 0,9 | 0,2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 |
| $Mn^{3+}$ | 0 | 0 | 0,67 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| $Co^{3+}$ | — | — | — | 0 | — | — | 0 |

да оксидов переходных металлов приведены в табл. 8.15. Очевидно, что ионы $d^5$(ВС), $d^0$ и $d^{10}$ не обнаруживают предпочтения ни к октаэдрам, ни к тетраэдрам. Такие ионы, как $Cr^{3+}$, $Ni^{2+}$ и $Mn^{3+}$, проявляют наиболее сильное предпочтение к октаэдрам: для иона $Ni^{2+}$, например, тетраэдрическое окружение представляет собой редкий случай координационного полиэдра.

Предпочтение ионов к тому или иному типу окружения проявляется, в частности, в типе образуемой ими шпинельной структуры. Шпинель, отвечающая формуле $AB_2O_4$, может быть трех типов:

1) нормальной — ионы A занимают тетраэдрические, а ионы B — октаэдрические позиции;

2) обращенной — ионы A располагаются в октаэдрических, а B — в тетраэдрических и октаэдрических позициях;

3) частично обращенной (тип, промежуточный между первым и вторым).

Параметр обращенности $\gamma$ равен доле A-ионов, находящихся в октаэдрических позициях. Для нормальных шпинелей $\gamma=0$, для обращенных $\gamma=1$, при статистическом распределении ионов A и B по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям $\gamma=0{,}67$. Расчеты энергии решеток показывают, что если бы не существовало эффектов стабилизации кристаллическим полем, то 2, 3-шпинели (т. е. такие, в которых $A=M^{2+}$, $B=M^{3+}$, например $MgAl_2O_4$) были бы нормальными, а 2, 4-шпинели (т. е. в которых $A=M^{4+}$, $B=M^{2+}$, например $TiMg_2O_4$) — обращенными. Однако под влиянием ЭСКП эти тенденции могут меняться, как показывают приведенные в табл. 8.16 значения параметра $\gamma$. Рассмотрим три конкретных примера.

1) Все шпинели, образуемые хромом, являются нормальными и содержат ион $Cr^{3+}$ в октаэдрах; в $NiCr_2O_4$, например, ионы $Ni^{2+}$ вытесняются ионами $Cr^{3+}$ в тетраэдрические позиции. Эти факты находятся в соответствии с очень большим значением ЭСКП октаэдров для иона $Cr^{3+}$.

2) Большая часть 2—3-шпинелей, содержащих магний, имеет нормальную структуру, за исключением $MgFe_2O_4$, структура которого близка к обращенной шпинели, что связано с нулевым значением ЭСКП для иона $Fe^{3+}$.

3) $Co_3O_4$ ($CoO\cdot Co_2O_3$) — нормальная шпинель, поскольку выигрыш в ЭСКП при размещении ионов $Co^{3+}$, находящихся в низкоспиновом состоя-

нии, в октаэдрах больше, чем энергетические затраты на размещение $Co^{2+}$ в тетраэдрах. $Mn_3O_4$ — также нормальная шпинель. Однако магнетит $Fe_3O_4$ имеет обращенную структуру, поскольку в отличие от иона $Fe^{3+}$, обладающего как в октаэдрах, так и в тетраэдрах нулевой ЭСКП, ион $Fe^{2+}$ имеет предпочтение к октаэдрическим позициям.

Шпинели характеризуются обычно кубической симметрией, но в некоторых из них проявляются тетрагональные искажения: одно из ребер элементарной ячейки становится отличным по длине от двух других. Такие искажения в $Cu^{2+}$-содержащих шпинелях — следствие эффекта Яна — Теллера: в $CuFe_2O_4$ отношение параметров тетрагональной элементарной ячейки $c/a$ равно 1,06, а в $CuCr_2O_4$ 0,91. В обращенной шпинели $CuFe_2O_4$ ионы $Cu^{2+}$ находятся в октаэдрах $CuO_6$, искажающихся под действием эффекта Яна — Теллера так, что две связи Cu—O вдоль оси $z$ становятся длиннее остальных четырех связей Cu—O, лежащих в плоскости $xy$. $CuCr_2O_4$ — нормальная шпинель; в ней эффект Яна — Теллера приводит к сжатию тетраэдров $CuO_4$ вдоль направления $z$, что приводит к уменьшению параметра $c$.

### *8.6.2. Эффект инертных пар*

Ряд тяжелых $p$-элементов, в первую очередь Tl, Sn, Pb, Sb и Bi, проявляет в некоторых своих соединениях валентность, на две единицы меньшую, чем номер группы (например, для элементов IV группы Sn и Pb валентность 2). Это явление, называемое эффектом инертных пар, структурно проявляется в искажении координационного окружения металлических ионов. Поясним это на примере иона $Pb^{2+}$, который имеет электронную конфигурацию (ксеноновая оболочка) $4f^{14}5d^{10}6s^2$; пара электронов $6s^2$ становится «стереохимически активной» вследствие того, что она не находится на сферической орбитали, а смещается асимметрично относительно центра иона $Pb^{2+}$ (подобно тому, как при образовании гибридизованной $sp$-орбитали).

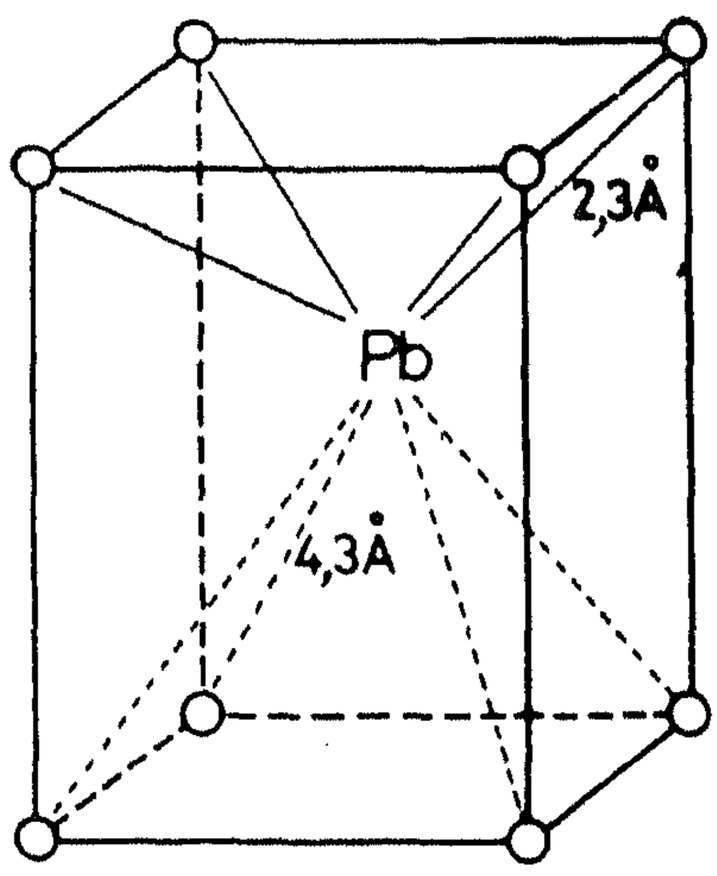



Рис. 8.15. Структура красной модификации PbO; неодинаковые длины связей Pb—O свидетельствуют о наличии эффекта инертной пары.

В результате могут возникать различные типы искажений координационных полиэдров. Иногда свободная пара локализуется между ионом металла и одним из его ближайших соседей-анионов, изменяя длину этой связи; структура красной модификации PbO, например, возникает как результат тетрагонального искажения структуры CsCl (рис. 8.15). Четыре иона кислорода расположены от иона $Pb^{2+}$ на расстоянии 2,3 Å, нормальном для связи Pb—O; четыре других кислорода находятся на расстоянии 4,3 Å. Хотя расположение свободной электронной пары нельзя увидеть

непосредственно, искажения кислородного куба вокруг иона $Pb^{2+}$ связаны, по-видимому, с ее присутствием.

Подобные деформации наблюдаются и в SnS, имеющем искаженную структуру NaCl. В этом случае октаэдры $SnS_6$ искажены вдоль направления [111] таким образом, что три атома серы, лежащие по одну сторону от атома олова, образуют с ним связи длиной $\sim$2,64 Å, а три других отталкиваются свободной электронной парой на расстояние $\sim$3,31 Å.

Еще один часто встречающийся тип искажений возникает, когда свободная пара располагается в плоскости аниона и принадлежащей ему пары связывающих электронов. При этом образуются структуры с пятивершинными координационными полиэдрами; пример таких структур — структура TlI, в которой одна анионная вершина октаэдров $TlI_6$ отсутствует.

## Упражнения

8.1. Все оксиды ряда MnO, FeO, CoO, NiO кристаллизуются в кубической структуре каменной соли с октаэдрической координацией катионов. Структура CuO относится к другому типу и содержит сильно искаженные октаэдры $CuO_6$. Объясните причину такого различия.

8.2. Объясните, почему во многих случаях *d*-электроны, непосредственно не участвующие в химической связи при образовании соединений переходных элементов, тем не менее оказывают значительное влияние на характер структуры.

8.3. Минерал гроссуляр $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ имеет структуру граната (гл. 16), причем КЧ кальция 8, алюминий находится в октаэдрических, а кремний — в тетраэдрических позициях. Определите возможное координационное число и окружение кислорода; покажите, что эта структура подчиняется правилу электростатических валентностей Полинга.

8.4. Объясните, почему $Li_2O$ — наиболее устойчивый оксид лития, тогда как в случаях рубидия и цезия пероксиды $M_2O_2$ и супероксиды $MO_2$ более устойчивы, чем простые оксиды $M_2O$.

8.5. $BeF_2$ кристаллизуется в структуре $SiO_2$, $MgF_2$ — в структуре рутила, а $CaF_2$ — флюорита. Объясните причину изменений структурного типа в ряду перечисленных фторидов.

8.6. Объясните, почему $CuF_2$ и CuI — устойчивые соединения, тогда как CuF и $CuI_2$ — неустойчивые.

8.7. В табл. 7.5 приведены параметры ячеек ряда оксидов со структурой типа NaCl. Принимая вначале $r_{O^{2-}} = 1{,}26$ Å, а затем $r_{O^{2-}} = 1{,}40$ Å, рассчитайте 1) два значения радиуса катиона $r_{M^{2+}}$; 2) два значения отношения радиусов $r_{M^{2+}}/r_{O^{2-}}$. Проверьте на этом примере, позволяет ли правило о соотношениях радиусов прогнозировать октаэдрическую координацию для ионов $M^{2+}$ в этих оксидах. Проделайте такие же расчеты для двух оксидов со структурой вюртцита (табл. 7.9).

8.8. Используя уравнение Капустинского и данные, приведенные в табл. 7.5, рассчитайте значения энергий решеток щелочноземельных оксидов. Сравните полученные результаты с данными, приведенными в табл. 8.6. Оцените энтальпии образования этих оксидов.

8.9. Используя метод Сандерсона, оцените долю ионности связи в галогенидах натрия. Рассчитайте для этих соединений радиусы атомов и параметры элементарных ячеек. Сравните полученные результаты с данными, приведенными в табл. 7.5.

## *Литература*


1. *Adams D. M.*, Inorganic Solids, Wiley, 1974.
2. *Ahrens L. H.*, The use of ionisation potentials. I, Ionic radii of the elements, Geochim. Cosmochim. Acta, 2, 155—169 (1952).
3. *Brown I. D.*, Bond valences — a simple structural model for inorganic chemistry, Chem. Soc. Revs., 7 (3), 359 (1978).
4. *Brown I. D., Shannon R. D.*, Empirical bond strength — bond length curves for oxides, Acta Cryst., **A29**, 266 (1973).
5. *Brunner G. O.*, An unconventional view of the «closest sphere packings», Acta Cryst., **A27**, 388 (1971).
6. *Dunitz J. D., Orgel L. E.*, Stereochemistry of ionic solids, Adv. Inorg. Radiochem., 2, 1—60 (1960).
7. *Fumi F. G., Tosi M. P.*, Ionic sizes and born repulsive parameters in the NaCl type alkali halides, J. Phys. Chem. Solids, **25**, 31—43 (1964).
8. *Greenwood N. N.*, Ionic Crystals, Lattice Defects and Nonstoichiometry, Butterworths, 1968.
9. *Kapustinskii A. F.*, Lattice energy of ionic crystals, Quart. Rev., **10**, 283—294.
10. *Кребс Г.* Основы кристаллохимии неорганических соединений. — М.: Мир, 1971.
11. *Krug J., Witte H., Welfel E.*, Zeit. Phys. Chem., Frankfurt, **4**, 36 (1955).
12. *Ladd M. F., Lee W. H.*, Lattice energies and related topics, Progr. Solid State Chem., **1**, 37—82 (1963); **2**, 378—413 (1965).
13. *Moody G. J., Thomas J. D. R.*, Lattice energy and chemical prediction. Use of the Kapustinskii equations and the Born — Haber cycle, J. Chem. Educ., 42 (4), 204.
14. *Mooser E., Pearson W. B.*, On the crystal chemistry of normal valence compounds, Acta Cryst., **12**, 1015—1022 (1959).
15. *Pauling L.*, The sizes of ions and their influence on the properties of salt-like compounds, Z. Krist., **67**, 377—404 (1928).
16. *Phillips J. C.*, Ionicity of the chemical bond in crystals, Rev. Modern Phys., **42**, 317—356 (1970).
17. *Sanderson R. T.*, The nature of «ionic» solids, J. Chem. Ed., **44**(9), 516 (1967).
18. *Sanderson R. T.*, Chemical Bonds and Bond Energy, Academic Press, 1976.
19. *Shannon R. D., Prewitt C. T.*, Effective ionic radii in oxides and fluorides, Acta Cryst., **B25**, 725—949 (1969); **B26**, 1046 (1970).
20. *Shin-Mind Ho, Bodie E. Douglas*, A system of notation and classification for typical close packed structures, J. Chem. Ed., **46**, 207—216 (1969).
21. *Stern K. H., Amis E. S.*, Ionic size, Chem. Rews, **59**, 1 (1959).
22. *Van Vechten J. A., Phillips J. C.*, New set of tetrahedral covalent radii, Phys. Rev., **B2**, 2160—2167 (1970).
23. *Waddington T. C.*, Lattice energies and their significance in inorganic chemistry, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., **1**, 157—221 (1959).
24. *Waddington T. C.*, Ionic radii and the method of the undertermined parameter, **62**, 1482—1492 (1966).
25. *Уэллс А.* Структурная неорганическая химия: В 3-х т.: Пер. с англ. — М.: Мир, 1986, 1987.

*Дополнительная литература. Пуа П.* Соотношение между расстояниями катион — анион и параметрами решетки. В кн.: Химия твердого тела. — М.: Металлургия, 1972, с. 49—74; *Белов К. П., Третьяков Ю. Д., Гордеев И. В., Королева Л. И., Кеслер Я. А.* Магнитные полупроводники — халькогенидные шпинели. — М.: Изд-во МГУ, 1981, с. 17—18; *Урусов В. С.* Энергетическая кристаллохимия. — М.: Наука, 1975.

# Глава 9

# ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ И НЕСТЕХИОМЕТРИЯ

## 9.1. Совершенные и несовершенные кристаллы

Совершенным можно назвать кристалл, в котором все атомы неподвижно занимают правильные положения в идеальной решетке, характерной данной кристаллической структуре. Такой совершенный кристалл может существовать (да и то лишь гипотетически) при температуре абсолютного нуля. При любых других (реальных) температурах все кристаллы несовершенны. Наряду с тем что все атомы совершают колебательные движения (что можно рассматривать также как один из видов дефектности), некоторые из атомов реального кристалла неизбежно нарушают порядок заселения кристаллической решетки. В дальнейшем пойдет речь именно о таких несовершенствах или дефектах, встречающихся в регулярной атомной структуре.

В некоторых кристаллах концентрация несовершенств может быть очень малой ($\ll 1\%$), как, например, в кристаллах высокочистого алмаза или кварца. В других случаях концентрация несовершенств может быть настолько большой ($> 1\%$), что их следует рассматривать скорее как полноправный элемент кристаллической структуры, чем как случайные нарушения идеальной структуры.

Дефектность реальных кристаллов обусловлена тем, что накопление дефектов до определенной концентрации приводит к уменьшению свободной энергии системы (рис. 9.1). Рассмотрим с этой точки зрения образование в совершенном кристалле одиночного дефекта, например катионной вакансии. Этот процесс требует определенной затраты энергии ($\Delta H$), но приводит к значительному увеличению энтропии кристалла ($\Delta S$), связанному с существованием большого числа позиций, которые в принципе могут быть заняты образовавшейся вакансией. Действительно, если в кристалле содержится 1 моль катионов, то число позиций, в которых может находиться единичная вакансия, составляет $\sim 10^{23}$. Выигрыш в энтропии, связанный с на-

личием такого выбора позиций, называется *конфигурационной* энтропией и определяется по формуле Больцмана $S=k\ln W$, где $W$ — вероятность образования единичной вакансии, пропорциональная числу регулярных атомов, образующих решетку ($10^{23}$ на 1 моль вещества). Образование вакансий сопровождается и другими, меньшими по величине изменениями энтропии, возникающими в результате искажения кристаллической структуры вблизи дефекта. Значительное суммарное увеличение энтропии приводит к тому, что, несмотря на положительное изменение энтальпии, при образовании дефектов свободная энергия кристалла, определяемая соотношением $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$, уменьшается (рис. 9.1) по сравнению с идеальной структурой.

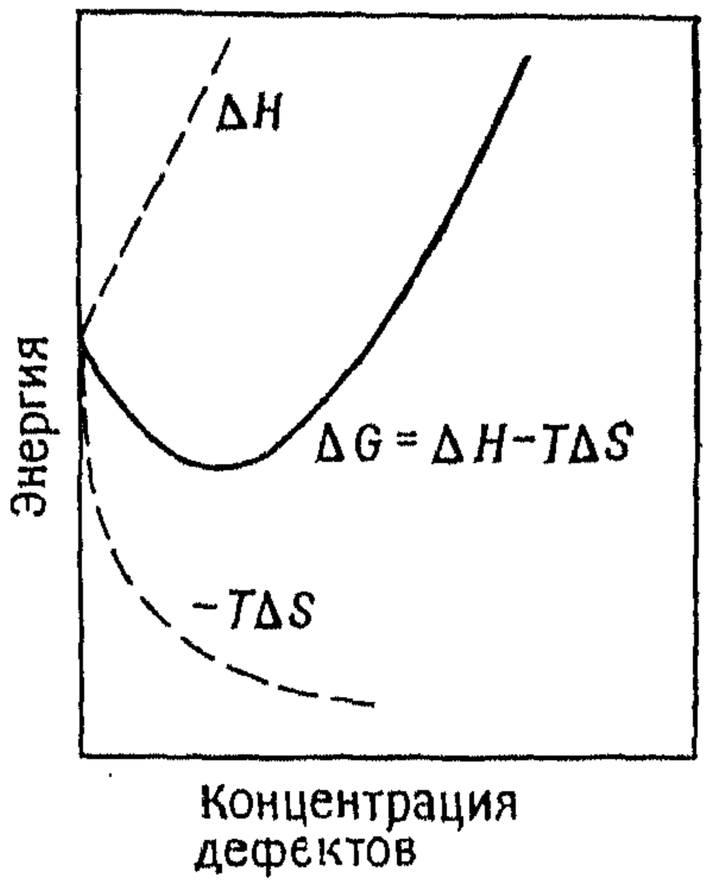



Рис. 9.1. Энергетические изменения, происходящие при образовании дефектов в совершенном кристалле.

Если взять теперь другое предельное состояние кристалла, характеризующееся очень высокой концентрацией вакансий (допустим, ~10%), то изменение энтропии при образовании новых добавочных дефектов окажется малым, поскольку беспорядочность кристалла (в смысле наличия занятых и вакантных мест) уже очень велика. Энергия, необходимая для образования этих добавочных дефектов, становится при этом больше, чем соответствующий выигрыш в энтропии, и, следовательно, кристалл с такой высокой концентрацией дефектов должен быть нестабилен. Состояние большинства реальных твердых тел отвечает промежуточному между двумя описанными крайними состояниями. Минимум кривой свободной энергии отвечает некоторой концентрации дефектов в кристалле, находящемся в состоянии термодинамического равновесия (рис. 9.1). При этой концентрации энтропийный вклад в свободную энергию, сопровождающий возникновение новых дополнительных дефектов, уже не компенсирует затрат энергии на их образование.

Эти соображения, несмотря на их упрощенность, объясняют причину, по которой все кристаллы дефектны. Из этих же соображений следует, что равновесная концентрация дефектов в кристаллах должна возрастать при увеличении температуры. В самом деле, если полагать, что $\Delta H$ и $\Delta S$ не зависят от температуры, то благодаря увеличению $T\Delta S$ при нагревании минимум свободной энергии сдвигается в сторону большей концентрации дефектов.

Кривые, подобные приведенным на рис. 9.1, могут быть построены для любого типа дефектов, возможного в данном кристалле или материале; основное различие этих кривых будет проявляться в положении их минимумов.

Ясно, что доминирующими дефектами в конкретном материале являются те, которые образуются легче всего (т. е. дефекты с наименьшим значением $\Delta H$ образования), для них минимум свободной энергии наблюдается при наибольшей концентрации дефектов. Так, в кристалле NaCl легче всего образуются вакансии (дефекты Шоттки), и именно они доминируют как тип точечных дефектов; в AgCl легче всего образуются внедренные ионы $Ag^+$ (дефекты Френкеля) и именно их концентрация в кристалле доминирует среди других несовершенств. Типы дефектов, доминирующие в различных материалах, приведены в табл. 9.1.

Таблица 9.1. Типы доминирующих точечных дефектов в различных кристаллах

| Кристалл | Структурный тип | Доминирующий тип собственных дефектов |
|---|---|---|
| Галогениды щелочных металлов (за исключением галогенидов цезия) | NaCl | Дефекты Шоттки |
| Оксиды щелочноземельных металлов | NaCl | » » |
| AgCl, AgBr | NaCl | Катионные дефекты Френкеля |
| Галогениды цезия, TlCl | CsCl | Дефекты Шоттки |
| BeO | Вюртцит ZnS | » » |
| Фториды щелочноземельных металлов, $CeO_2$, $ThO_2$ | Флюорит $CaF_2$ | Анионные дефекты Френкеля |

## 9.2. Типы дефектов

Для классификации дефектов были предложены различные подходы, но ни один из них не универсален. Так, дефекты могут быть условно разделены на два типа: *стехиометрические* (не связанные с изменением стехиометрии) и *нестехиометрические* (возникающие вследствие изменения состава кристалла). Мерность и протяженность дефектов также могут быть положены в основу классификации: считается, что *точечные дефекты* состоят из одного атома или дефектной позиции (вакансии или междоузлия), хотя в действительности непосредственное атомное окружение такого дефекта тоже в некоторой степени искажено. *Линейные дефекты,* или *дислокации,* в двух измерениях подобны точечным дефектам, а в третьем имеют

значительную или даже бесконечную протяженность. *Планарные дефекты* представляют собой целые дефектные слои кристаллической решетки. Иногда для обозначения дефектов всех типов, не входящих в категорию точечных, используют термин *протяженные дефекты.*

Целесообразно начать изложение с «классических» точечных дефектов, представления о существовании которых были введены еще в 30-х годах в работах Шоттки, Френкеля, Вагнера и др. Прямое экспериментальное подтверждение существования дефектов было получено, однако, лишь через несколько десятилетий.

## 9.3. Точечные дефекты

### *9.3.1. Дефекты Шоттки*

Дефекты Шоттки относятся к стехиометрическим дефектам ионного кристалла; они представляют собой пару, образованную анионной и катионной вакансиями. Нехватка ионов в вакантных местах компенсируется появлением двух дополнительных ионов (на каждый дефект Шоттки) на поверхности кристалла. Для сохранения электронейтральности количества анионных и катионных вакансий как в объеме, так и на поверхности должны быть равны. Дефекты Шоттки являются основным типом дефектов в галогенидах щелочных металлов; схематически дефект Шоттки в NaCl изображен на рис. 9.2.

Вакансии могут распределяться по кристаллу хаотически или образовывать связанные пары. Наличие частично нескомпенси-

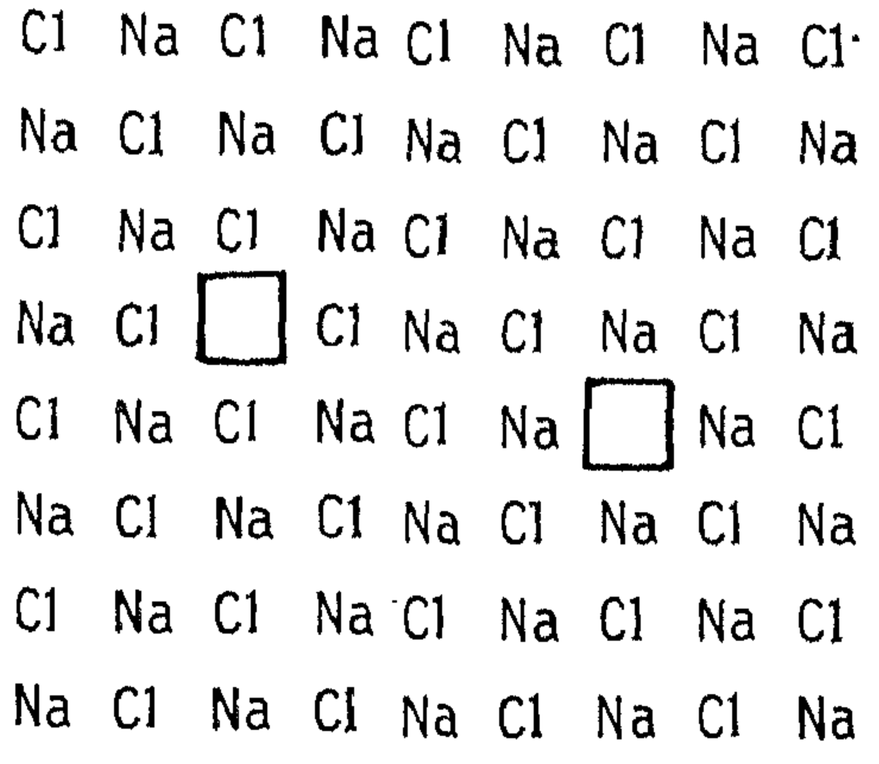



Рис. 9.2. Дефект Шоттки, состоящий из анионной и катионной вакансий в двумерном изображении.

рованных положительных зарядов
шести катионов $Na^+$, окружающих в решетке NaCl анионную вакансию, обеспечивает эффективный заряд последней, равный +1. Аналогично эффективный заряд катионной вакансии составляет —1. Противоположные заряды вакансий приводят к их взаимному притяжению и возможному образованию вакансионных пар. Для разрушения таких пар необходимо затратить энергию, равную по величине энтальпии ассоциации; для NaCl она составляет 1,30 эВ (~120 кДж/моль).

При количественной оценке концентрации дефектов Шоттки в кристалле NaCl соответствующую величину можно рассматривать и как очень малую, и как очень большую. Так, обычно при комнатной температуре вакантна только одна из $10^{15}$ анионных или катионных позиций, что для той средней картины структуры NaCl, которую получают при дифракционных исследованиях, выглядит незначительной величиной. Однако кристаллик соли с массой 1 мг (состоящий из $\sim 10^{19}$ ионов) содержит $\sim 10^4$ дефектов Шоттки, что, безусловно, нельзя считать несущественным.

Далее (гл. 13 и 14) показано, что именно дефекты Шоттки определяют оптические и электрические свойства NaCl.

### *9.3.2. Дефекты Френкеля*

Дефекты Френкеля относятся также к стехиометрическим дефектам; они представляют собой атом, смещенный из его положения в решетке в межузельную позицию, которая в бездефектном состоянии незанята. В хлориде серебра, который имеет структуру типа NaCl, доминируют дефекты этого типа — ионы серебра, находящиеся в междоузлиях (рис. 9.3).

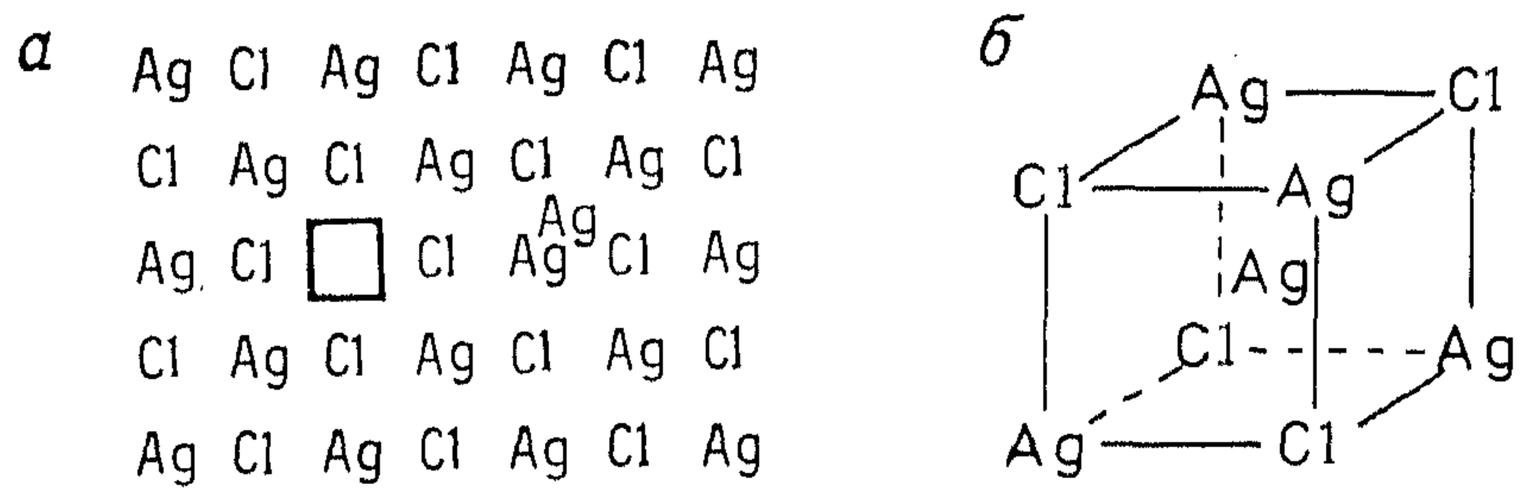



Рис. 9.3. Дефект Френкеля в AgCl в двумерном изображении (*а*) и межузельная позиция с тетраэдрическим окружением ионов серебра и хлора (*б*).

Окружение межузельного иона $Ag^+$, имеющего КЧ 8 (рис. 9.3, б и 7.12, г), содержит 4 иона $Cl^-$, размещенных по вершинам тетраэдра, и 4 иона $Ag^+$, находящихся на таком же расстоянии, как и $Cl^-$. Между ионом $Ag^+$, находящимся в междоузлии, и четырьмя ионами $Cl^-$, вероятно, устанавливается ковалентное взаимодействие, что стабилизирует дефект Френкеля и делает его в AgCl предпочтительным по сравнению с дефектом Шоттки. В то же время в NaCl междоузлие с тетраэдрическим окружением из четырех ионов $Na^+$ не подходит для размещения добавочного $Na^+$ из-за большей «жесткости» (т. е. меньшей поляризуемости) этого иона в сравнении с ионом $Ag^+$. В связи с этим в кристалле NaCl дефекты Френкеля не образуются в сколько-нибудь значительном количестве.

Во фториде кальция $CaF_2$ также преобладают дефекты Френкеля, но у него в межузельных позициях находятся анионы $F^-$. Окружение таких позиций («полых кубов») показано на рис. 7.18. К веществам с подобными дефектами относятся, например, $ZrO_2$ (структура флюорита, преобладает внедренный кислород $O^{2-}$) и $Na_2O$ (структура антифлюорита, преобладает межузельный $Na^+$).

Как и в случае дефектов Шоттки, вакансия и межузельный ион дефекта Френкеля заряжены противоположно и, притягивая друг друга, могут образовывать пару. Пáры Френкеля и пáры Шоттки, будучи суммарно электронейтральными, представляют собой диполи. Благодаря этому они могут притягиваться друг к другу, образуя большие скопления или кластеры. Подобные кластеры могут служить зародышами фаз другого состава в нестехиометрических кристаллах.

### *9.3.3. Термодинамика образования дефектов Шоттки и Френкеля*

Дефекты Шоттки и Френкеля относятся к *собственным дефектам,* т. е. некоторое минимальное их количество непременно должно присутствовать даже в чистом кристалле по термодинамическим причинам. Чаще всего, однако, число дефектов, содержащихся в кристалле, превышает их термодинамически равновесное количество. Одна из причин этого состоит в том, что в процессе получения кристаллы, как правило претерпевают разупорядочивающее воздействие высокой температуры в соответствии с возрастающим энтропийным вкладом $T\Delta S$ в свободную энергию (рис. 9.1). В итоге чем выше температура синтеза, тем больше концентрация собственных дефектов. При охлаждении кристалла до комнатной температуры часть дефектов может аннигилировать по различным механизмам. Однако даже при исключительно низких скоростях охлаждения кристаллов многие из возникших в нем при высокой температуре дефектов в основном сохраняются в избыточном по сравнению с равновесным количестве. Избыток дефектов может быть создан также путем бомбардировки кристалла потоком частиц высокой энергии, которые могут выбить некоторые атомы из их нормальных положений в решетке. Обратные реакции удаления или рекомбинации дефектов, как правило, проходят с очень малой скоростью.

При описании равновесия точечных дефектов используют два подхода. Первый, статистико-термодинамический подход основан на составлении полной функции распределения энергий для какой-либо рационально выбранной модели дефектного кристалла. Из этой функции получают выражение для свобод-

ной энергии и, минимизируя его, находят условия равновесия. Указанный метод в равной степени может быть использован и для описания равновесий дефектов в нестехиометрических кристаллах.

Второй подход к описанию равновесий дефектов Шоттки и Френкеля связан с применением закона действующих масс; в этом случае концентрации дефектов выражают в виде экспоненциальных зависимостей от температуры. Ниже использован именно этот способ описания как наиболее простой и легко применимый к равновесиям в стехиометрических кристаллах.

Рассмотрим равновесие образования дефектов Шоттки на примере кристалла NaCl, выражающееся следующим уравнением:

$$Na^+ + Cl^- + V_{Na}^{пов} + V_{Cl}^{пов} \rightleftharpoons V_{Na} + V_{Cl} + Na^{+,пов} + Cl^{-,пов} \quad (9.1)$$

где $V_{Na}$, $V_{Cl}$, $V_{Na}^{пов}$, $V_{Cl}^{пов}$, $Na^+$, $Cl^-$, $Na^{+,пов}$, $Cl^{-,пов}$ обозначают соответственно катионные и анионные вакансии, вакантные поверхностные позиции катионов и анионов, занятые катионные и анионные узлы в объеме кристалла и поверхностные регулярно занятые катионные и анионные позиции. (Здесь и далее используются обозначения дефектов, введенные Крегером [13].) Константа равновесия образования дефектов Шоттки задается выражением

$$K = \frac{[V_{Na}]\,[V_{Cl}]\,[Na^{+,пов}]\,[Cl^{-,пов}]}{[Na^+]\,[Cl^-]\,[V_{Na}^{пов}]\,[V_{Cl}^{пов}]} \quad (9.2)$$

в котором символы в квадратных скобках обозначают мольные доли соответствующих частиц. Число поверхностных узлов в кристалле с постоянной общей поверхностью всегда постоянно, а следовательно, постоянно и число ионов $Na^+$ и $Cl^-$, занимающих эти поверхностные узлы. При образовании дефектов Шоттки ионы $Na^+$ и $Cl^-$ выходят из кристалла на поверхность и занимают на ней соответствующие места, но одновременно создается равное количество новых поверхностных мест. (Строго говоря, при образовании дефектов Шоттки общая поверхность кристалла должна слегка возрастать, но этим эффектом можно пренебречь.) Таким образом, $[Na^{+,пов}] = [V_{Na}^{пов}]$ и $[Cl^{-,пов}] = [V_{Cl}^{пов}]$, и тогда уравнение (9.2) упрощается:

$$K = \frac{[V_{Na}]\,[V_{Cl}]}{[Na^+]\,[Cl^-]} \quad (9.3)$$

Пусть $N$ — суммарное количество узлов каждого вида, а $N_V$ — число вакансий каждого вида и, следовательно, дефектов Шоттки. Тогда число занятых узлов каждого вида равно $N - N_V$. После подстановки в уравнение (9.3) получаем

$$K = \frac{(N_V)^2}{(N - N_V)^2} \quad (9.4)$$

При малой концентрации дефектов

$$N \approx N - N_V$$

$$N_V \approx N\sqrt{K} \tag{9.5}$$

Константа равновесия $K$ экспоненциально зависит от температуры:

$$K \sim \exp(-\Delta G/RT) \tag{9.6}$$

$$\sim \exp(-\Delta H/RT)\exp(\Delta S/R) \tag{9.7}$$

$$= \text{const} \cdot \exp(-\Delta H/RT) \tag{9.8}$$

где $\Delta G$ — свободная энергия, $\Delta H$ — энтальпия и $\Delta S$ — энтропия образования моля дефектов (в бесконечно большом объеме кристалла). Таким образом,

$$N_V = N \cdot \text{const} \cdot \exp(-\Delta H/2RT) \tag{9.9}$$

Подобный результат может быть получен и для вакансий в кристаллах простых веществ, например металлов. Различие состоит лишь в том, что благодаря наличию только одного типа вакансий уравнения (9.2) — (9.4) упрощаются:

$$N_V = NK$$

благодаря чему исчезает множитель 2 в знаменателе экспоненты уравнения (9.9).

Равновесие дефектов Френкеля, например в кристаллах AgCl, можно выразить уравнением

$$Ag^+ + V_i \rightleftharpoons Ag_i^+ + V_{Ag} \tag{9.10}$$

где $V_i$ и $Ag_i^+$ — вакантные и заполненные междоузлия. Этому равновесию соответствует константа

$$K = \frac{[Ag_i^+]\,[V_{Ag}]}{[Ag^+]\,[V_i]} \tag{9.11}$$

Обозначим символом $N$ число узлов решетки, которые должны быть заняты в совершенном кристалле, а символ $N_i$ — число занятых междоузлий. Тогда

$$[V_{Ag}] = [Ag_i^+] = N_i$$

$$[Ag^+] = N - N_i$$

Для большинства упорядоченных кристаллических структур число имеющихся междоузлий находится в простом соотношении с числом занятых узлов решетки:

$$[V_i] = \alpha N$$

Для AgCl, в частности, $\alpha = 2$, так как на каждый октаэдрический узел, занятый ионом $Ag^+$, приходится два тетраэдрических

междоузлия. [В кубической плотноупакованной структуре типа NaCl, к которой относится AgCl, число тетраэдрических позиций вдвое превышает число октаэдрических позиций (рис. 7.13).] Подставляя выражения для концентрации участников реакций (9.10) в уравнение (9.11), получаем

$$K = \frac{N^2_i}{(N - N_i)(\alpha N)} \approx \frac{N^2_i}{\alpha N^2} \qquad (9.12)$$

а с учетом уравнения Аррениуса — и температурную зависимость концентрации дефектов Френкеля

$$[V_{Ag}] = [Ag_i^+] = N_i = N\sqrt{\alpha}\exp(-\Delta G/2RT) \qquad (9.13)$$

$$= \text{const} \cdot N \exp(-\Delta H/2RT) \qquad (9.14)$$

В знаменателе экспоненциальной части выражений (9.9) и (9.14) множитель 2 появляется потому, что и дефект Шоттки, и дефект Френкеля образованы двумя дефектными узлами решетки: две вакансии составляют дефект Шоттки, а вакансия и междоузлие — дефект Френкеля. Таким образом, в обоих случаях энтальпию процесса дефектообразования можно рассматривать как сумму двух составляющих.

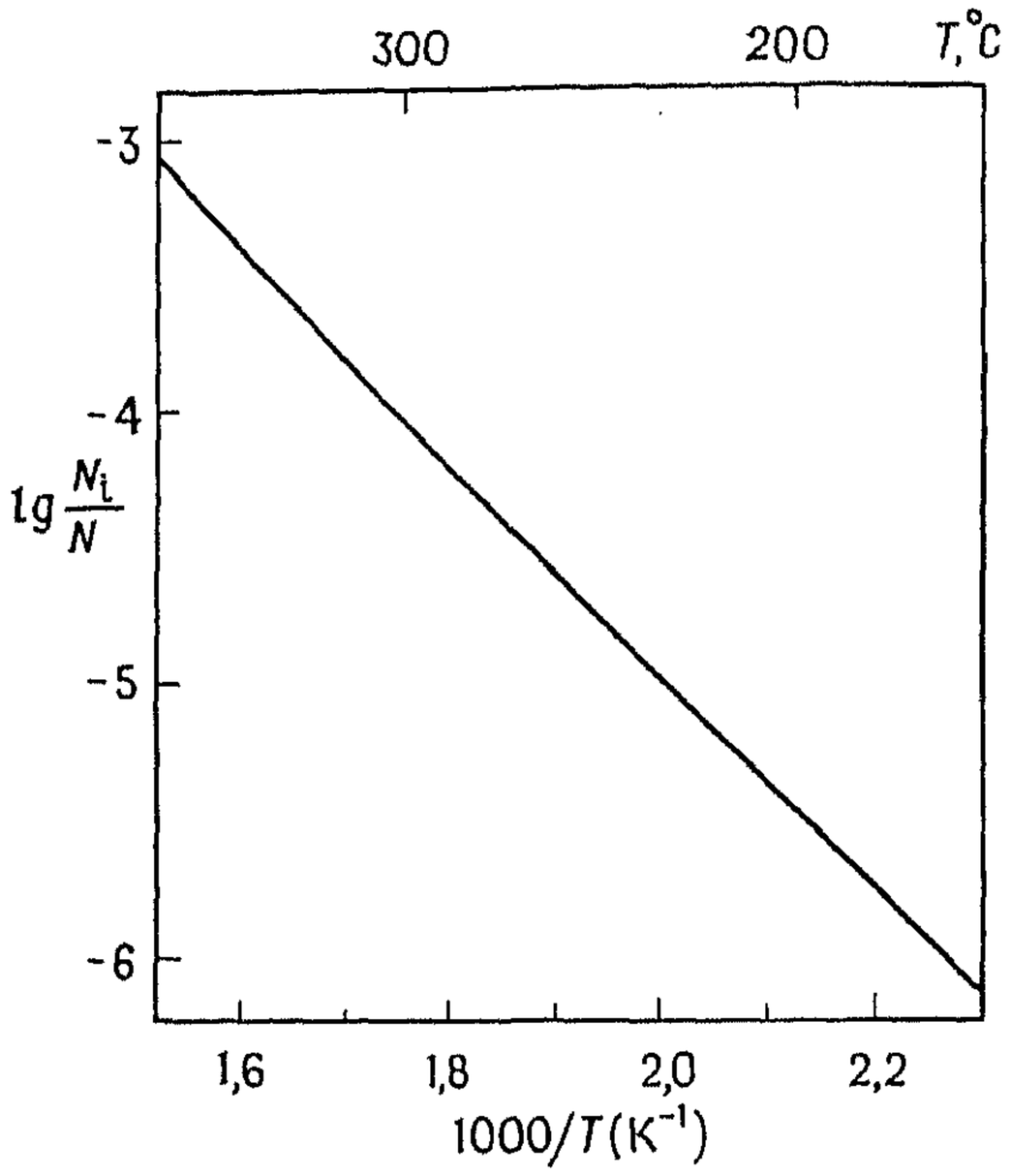



**Рис. 9.4. Температурная зависимость атомной доли дефектов Френкеля в AgCl [1].**

Результаты экспериментального определения числа дефектов Френкеля в кристалле AgCl приведены на рис. 9.4 в том виде, который обычно применяется для графического представления аррениусовских (или больцмановских) зависимостей и который получается после логарифмирования уравнения (9.14):

$$\lg(N_i/N) = \lg(\text{const}) - (\Delta H/2RT)\lg e$$

График зависимости $\lg(N_i/N)$ от $1/T$ должен представлять собой прямую с наклоном $-(\Delta H \lg e/2R)$.

Экспериментальные результаты, полученные при исследовании AgCl, неплохо соответствуют аррениусовской зависимости, хотя при высоких температурах наблюдается небольшое, но

отчетливо заметное отклонение от линейности. Не принимая поначалу во внимание это обстоятельство, отметим, что рис. 9.4 свидетельствует об экспоненциальном возрастании с температурой числа вакансий и межузельных ионов. Экстраполяция этой зависимости до температуры $\sim 450\,^{\circ}C$, приближающейся к температуре плавления ($t_{пл}$ AgCl $= 456\,^{\circ}C$), дает возможность оценить равновесную при этой температуре концентрацию дефектов Френкеля; она составляет $\sim 0{,}6\%$, т. е. примерно 1 из 200 ионов $Ag^+$, образующих регулярную решетку, переходит из октаэдрического узла в тетраэдрическое междоузлие. Найденная величина на 1—2 порядка превышает концентрации дефектов как типа Френкеля, так и типа Шоттки, наблюдающиеся обычно в большинстве ионных кристаллов вблизи их температур плавления. Энтальпия образования дефектов Френкеля в AgCl составляет $\sim 1{,}35$ эВ ($\sim 130$ кДж/моль), а энтальпия образования дефектов Шоттки в NaCl $\sim 2{,}3$ эВ ($\sim 220$ кДж/моль). Эти величины вполне типичны для ионных кристаллов.

Отклонение от линейности при высоких температурах (рис. 9.4) — следствие проявления дебай-хюккелевского дальнодействующего притяжения между противоположно заряженными дефектами (при разупорядочении типа Френкеля — между вакансиями и межузельными ионами). Это притяжение несколько уменьшает энергию образования дефектов и, следовательно, увеличивает их количество, что особенно заметно при высокой температуре.

### *9.3.4. Центры окраски*

В физике твердого тела многочисленные исследования посвящены выяснению природы центров окраски в галогенидах щелочных металлов (ГЩМ). Лучше всего изучены так называемые F-центры (*нем.* Farbenzentre — центры окраски), представляющие собой электрон, захваченный анионной вакансией (рис. 9.5). F-Центры могут быть образованы в кристаллах ГЩМ различными способами, например нагреванием их в парах щелочных металлов. Хлорид натрия, захватив избыток натрия при нагревании в его парах, несколько отклоняется от стехиометрии, что выражается формулой $Na_{1+\delta}Cl$ ($\delta \ll 1$), и приобретает зеленовато-желтую окраску. Этот процесс проходит через стадии адсорбции атомов Na и их последующей ионизации на поверхности кристалла. Возникающие ионы $Na^+$ остаются на поверхности, а электроны могут диффундировать в объем кристалла, где они встречают анионные вакансии и занимают их. Для сохранения электронейтральности по объему кристалла эквивалентное количество ионов $Cl^-$ должно выйти

из объема на поверхность. Захваченный вакансией электрон представляет собой классический пример электрона в потенциальном ящике. Такой электрон обладает набором энергетических уровней, а энергия, необходимая для перескока электрона с одного уровня на другой, лежит в видимой области электромагнитного спектра, что и проявляется в окраске F-центра. Положение энергетических уровней и возникающая окраска определяются свойствами данного кристалла и не зависят от вида атомов—доноров электронов. Так, нагревание NaCl в парáх калия приводит к такой же зеленовато-желтой окраске, что и нагревание в парáх натрия, тогда как KCl, обработанный в парáх калия, имеет фиолетовый цвет.

Cl Na Cl Na Cl

Na Cl Na Cl Na

Cl Na e Na Cl

Na Cl Na Cl Na

Cl Na Cl Na Cl

Рис. 9.5. Строение F-центра (электрона, захваченного анионной вакансией).

Другой путь, приводящий к образованию центров окраски в кристаллах, состоит в их облучении. В частности, порошок NaCl при обычном дифракционном исследовании (подобном описанному в гл. 5) приобретает зеленовато-желтый цвет под действием рентгеновских лучей всего лишь за полчаса. Возникающие при этом центры окраски также представляют собой электроны, захваченные вакансиями, но в данном случае это не может быть связано со сверхстехиометрическим избытком натрия. По-видимому, они возникают в кристалле путем отрыва электрона от некоторых хлорид-анионов.

Поскольку F-центр образован в результате захвата одиночного электрона с неспаренным спином, он обладает электрон-

*а*

Cl Na Cl Na Cl

Na Cl Na Cl Na

Cl Na $Cl^{\ominus}$ Na Cl

Na Cl Na Cl Na

Cl Na Cl Na Cl

*б*

Cl Na Cl Na Cl

Na $Cl^{\ominus}$ Na Cl Na

Cl Na Cl Na Cl

Na Cl Na Cl Na

Cl Na Cl Na Cl

Рис. 9.6. H-Центры (*а*) и V-центры (*б*) в NaCl.

ным парамагнитным моментом. Поэтому ЭПР-спектроскопия, детектирующая неспаренные электроны (гл. 3), как метод исследования наиболее информативна при изучении центров окраски. Методом ЭПР была исследована структура F-центров, установлено делокализованное состояние электронов, захва-

ченных октаэдрическими вакансиями, и выявлено сверхтонкое взаимодействие спинового момента электрона с магнитными моментами ионов $Na^+$, окружающих захваченный электрон. Кроме F-центров в ГЩМ были идентифицированы и исследованы центры окраски многих других типов. На рис. 9.6 показана структура двух из них — H- и V-центров. Оба этих центра состоят из молекулярных ионов $Cl_2^-$, ориентированных вдоль направления [101], но в H-центре молекулярный ион занимает один узел решетки, тогда как в V-центре — два узла. V-Центры возникают в NaCl и при рентгеновском облучении. Их образование проходит через стадию превращения $Cl^-$-ионов в атомарный хлор и последующего ковалентного связывания образовавшегося атома с соседним $Cl^-$-ионом.

Взаимодействие дефектов друг с другом может приводить к их аннигиляции. Например, взаимодействие совместно присутствующих в кристалле F- и H-центров приводит к их взаимному уничтожению и образованию бездефектной области кристалла. В дополнение к упомянутым выше центрам окраски в кристаллах ГЩМ были идентифицированы также следующие сложные оптически активные дефекты:

1) F′-центры, образованные двумя электронами, захваченными анионной вакансией;

2) $F_A$-центры, представляющие собой F-центры, в которых один из катионов ближайшего окружения заменен посторонним однозарядным катионом (например, ион $K^+$ в NaCl);

3) M-центры, представляющие собой спаренные F-центры, каждый из которых входит в ближайшую координационную сферу другого F-центра;

4) R-центры, составленные тремя F-центрами, являющимися ближайшими соседями друг друга и расположенными в плоскости (111);

5) $M^+$, $R^+$ и $R^-$ — другие ионизированные сложные центры окраски.

### *9.3.5. Вакансии и межузельные атомы в нестехиометрических кристаллах*

Некоторые из описанных выше центров окраски по своей природе представляют собой дефекты нестехиометрических кристаллов. Последние могут быть приготовлены также путем легирования (введения примеси в небольших количествах) чистого кристалла гетеровалентными примесями, т. е. примесями, включающими атомы в степенях окисления, отличающихся от атомов матрицы. Например, NaCl при введении примеси $CaCl_2$ образует нестехиометрические кристаллы, состав которых выражается формулой $Na_{1-2x}Ca_xV_{Na,x}Cl$, где $V_{Na}$ — катион-

ная вакансия. В таких кристаллах ионы $Cl^-$ по-прежнему образуют кубическую плотнейшую упаковку, а ионы $Na^+$, $Ca^{2+}$ и вакансии расселены по катионным октаэдрическим узлам. Поскольку вакансии в данном случае появляются в результате легирования примесью, а их количество определяется концентрацией примеси (уровнем легирования), то такие вакансии следует классифицировать как *примесные дефекты* и отличать от *собственных дефектов* термического происхождения, таких, как пары Шоттки.

Для описания равновесия в кристаллах при малой концентрации дефектов ($\ll 1\%$) можно использовать закон действующих масс. Из уравнения (9.3) следует, что константа равновесия $K$ для процесса дефектообразования по типу Шоттки пропорциональна произведению концентраций анионных и катионных вакансий:

$$K \sim [V_{Na}] \cdot [V_{Cl}]$$

Полагая, что малые добавки примесей, подобных $Ca^{2+}$, не влияют на значение константы $K$, приходим к выводу, что с ростом концентрации примеси и соответствующим этому увеличением $[V_{Na}]$ содержание анионных вакансий $[V_{Cl}]$ должно падать.

Гетеровалентное легирование в сочетании с изучением массопереноса или электропроводности позволяет получить полезную информацию о равновесиях точечных дефектов. Массоперенос и электропроводность кристаллов NaCl описывают в рамках модели движущихся вакансий. На самом деле ион, находящийся по соседству с вакансией, передвигается на ее место, оставляя свой узел вакантным; разумеется, что по конечному итогу этот механизм тождествен движению вакансий. Изучение зависимостей электропроводности от температуры и концентрации примесных дефектов позволяет в результате соответствующей обработки экспериментальных данных найти такие параметры, как энтальпия образования и энтальпия миграции дефектов (детально эти расчеты обсуждаются в гл. 13).

Более общее описание приемов гетеровалентного легирования дано в гл. 10, где нестехиометрические кристаллы рассматриваются как *твердые растворы* на основе структуры исходного чистого кристалла. Такой подход в сущности эквивалентен приближению точечных дефектов.

## 9.4. Кластеры или агрегаты дефектов

Образование дефектов в кристаллах относится к наиболее активно разрабатываемым проблемам химии твердого тела, причем результаты этих исследований весьма впечатляющи.

При детальном изучении состояния дефектов современными методами, в частности с помощью электронной микроскопии высокого разрешения, удалось установить, что простые на первый взгляд точечные дефекты (вакансии и межузельные атомы) на самом деле часто образуют гораздо бóльшие по размерам и сложные по структуре скопления дефектов или кластеры.

Рассмотрим вначале межузельный атом в структуре металла с гранецентрированной кубической элементарной ячейкой. Если бы характер исходной решетки металла не изменялся при образовании межузельных атомов, то они могли бы занимать междоузлия двух сортов — тетраэдрические и октаэдрические. Исследования последних лет показывают, однако, что на самом деле межузельные атомы искажают исходную решетку, особенно в непосредственной близости от себя. На рис. 9.7 в качестве примера показана элементарная ячейка металлической платины, содержащая межузельный атом платины. Последний располагается не в центре октаэдрического междоузлия, обозначенном квадратиком, а смещается от него на ~1 Å в направлении центра одной из граней. Вследствие этого атом, занимавший до того центр грани, также испытывает смещение в том же направлении [100]. Таким образом, дефект состоит теперь уже из двух атомов, каждый из которых расположен в искаженных междоузлиях. Такие дефекты принято называть *расщепленными* или *гантелеобразными междоузлиями.*

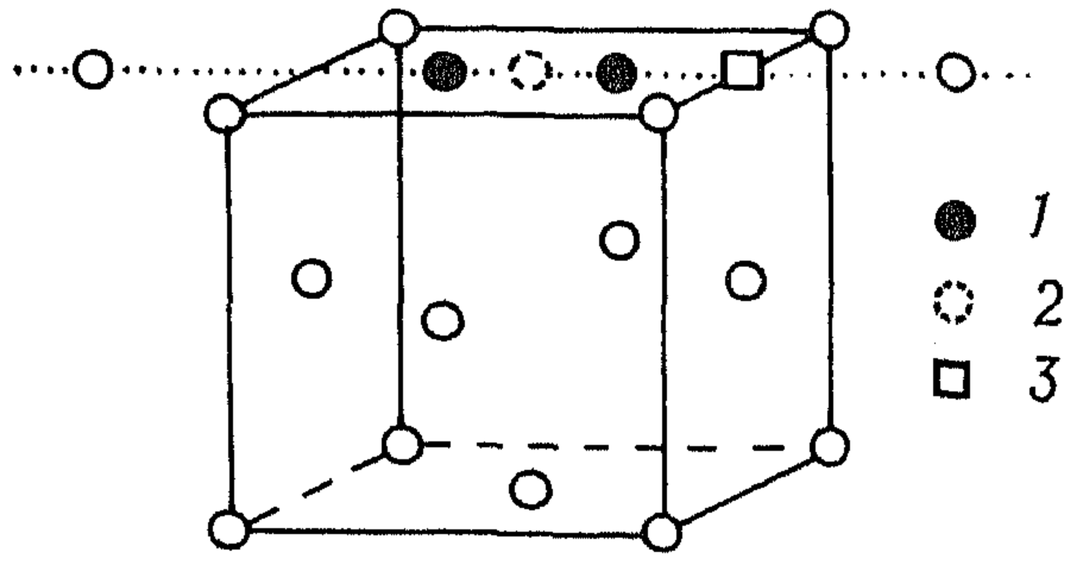



Рис. 9.7. Спаренные межузельные атомы в ГЦК-металле. *1* — межузельные атомы; *2* — занятый регулярный узел решетки; *3* — октаэдрическая позиция.

В металлах с ОЦК-структурой, например $\alpha$-Fe, также содержатся дефекты, подобные расщепленным междоузлиям, состоящие из атома, смещенного из нормального положения в направлении [110], и внедренного атома (рис. 9.8). «Идеальным местом» для межузельного атома, казалось бы, является позиция в центре грани куба, однако этот атом смещен из нее в направлении одной из вершин куба. Заметим, что если начало координат совместить с центром кубической ячейки, то оказывается, что примесный атом смещен из объемного центра в направлении одного из ребер куба. Очевидно, что эти описания смещений эквивалентны в силу эквивалентности способов представления элементарной ячейки.

В кристаллах ГЩМ также имеются межузельные ионы, число которых, впрочем, намного меньше, чем число доминирую-

щих дефектов Шоттки. Детальная структура этих межузельных дефектов неизвестна. Расчеты показывают, что в некоторых материалах выгодно, чтобы были заняты неискаженные междоузлия, тогда как в других предпочтительны расщепленные. Эти выводы требуют, однако, экспериментальной проверки.

Присутствие вакансий вызывает релаксацию структуры кристалла в ближайшем окружении. Однако в металлах и ионных кристаллах релаксация имеет неодинаковую природу: в металлах атомы, окружающие вакансию, смещаются к ее центру, так что размер вакансии на несколько процентов

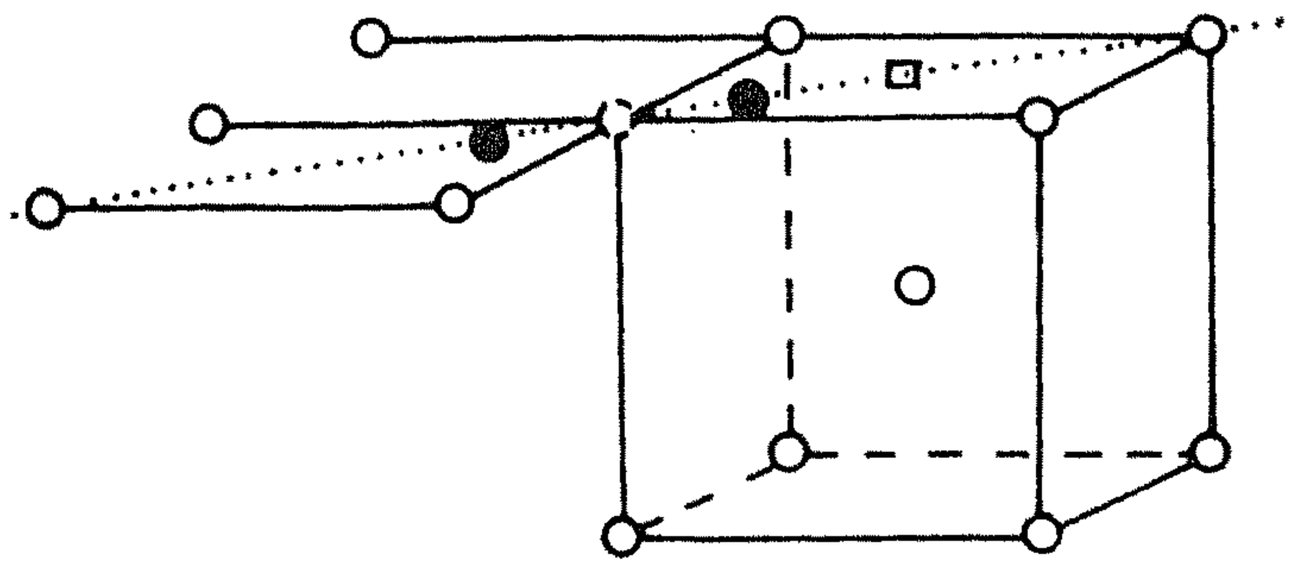


Рис. 9.8. Спаренные межузельные атомы в ОЦК-металле (например, в α-Fe). Обозначения см. на рис. 9.7.

уменьшается; в ионных кристаллах происходит обратное — в результате нескомпенсированности электростатических сил ионы, окружающие вакансию, смещаются от ее центра.

Взаимное притяжение противоположно заряженных вакансий в ионных кристаллах приводит к образованию кластеров. К кластерам минимального размера относятся пáры, образованные анионной и катионной вакансиями, а также пáры, типа ион гетеровалентной примеси — катионная вакансия. Такие пары, будучи в целом электронейтральными, представляют собой диполи и, следовательно, могут притягивать другие пары, образуя в результате кластеры больших размеров.

Одним из наиболее изученных соединений с дефектной структурой является вюстит $Fe_{1-x}O$ ($0 \leqslant x \leqslant 0{,}1$). Стехиометрический вюстит FeO кристаллизуется в структуре каменной соли с ионами $Fe^{2+}$ в октаэдрических узлах. Измерения плотности (гл. 10) свидетельствует о том, что в структуре нестехиометрического $Fe_{1-x}O$ существует дефицит железа, а не избыток кислорода относительно стехиометрической формулы FeO. Основываясь на простых представлениях о точечных дефектах, можно было бы предположить, что нестехиометрический вюстит $Fe_{1-x}O$ имеет дефектную структуру, выраженную формулой $Fe^{2+}_{1-3x}Fe^{3+}_{2x}V_xO$, в которой ионы $Fe^{2+}$, $Fe^{3+}$ и катионные вакансии беспорядочно распределены по октаэдрическим узлам в кубической плотноупакованной решетке, образованной ионами

кислорода. Однако, как показывают исследования, выполненные методами рентгеновской и нейтронной дифракции, действительная структура вюстита сильно отличается от предполагаемой: ионы $Fe^{3+}$ находятся в *тетраэдрических узлах.* В структуре, по-видимому, присутствуют кластеры, относительно строения которых, несмотря на многочисленные исследования, все еще нет полной ясности. Одна из предполагаемых структур кластера, называемого кластером Коха, изображена на рис. 9.9.

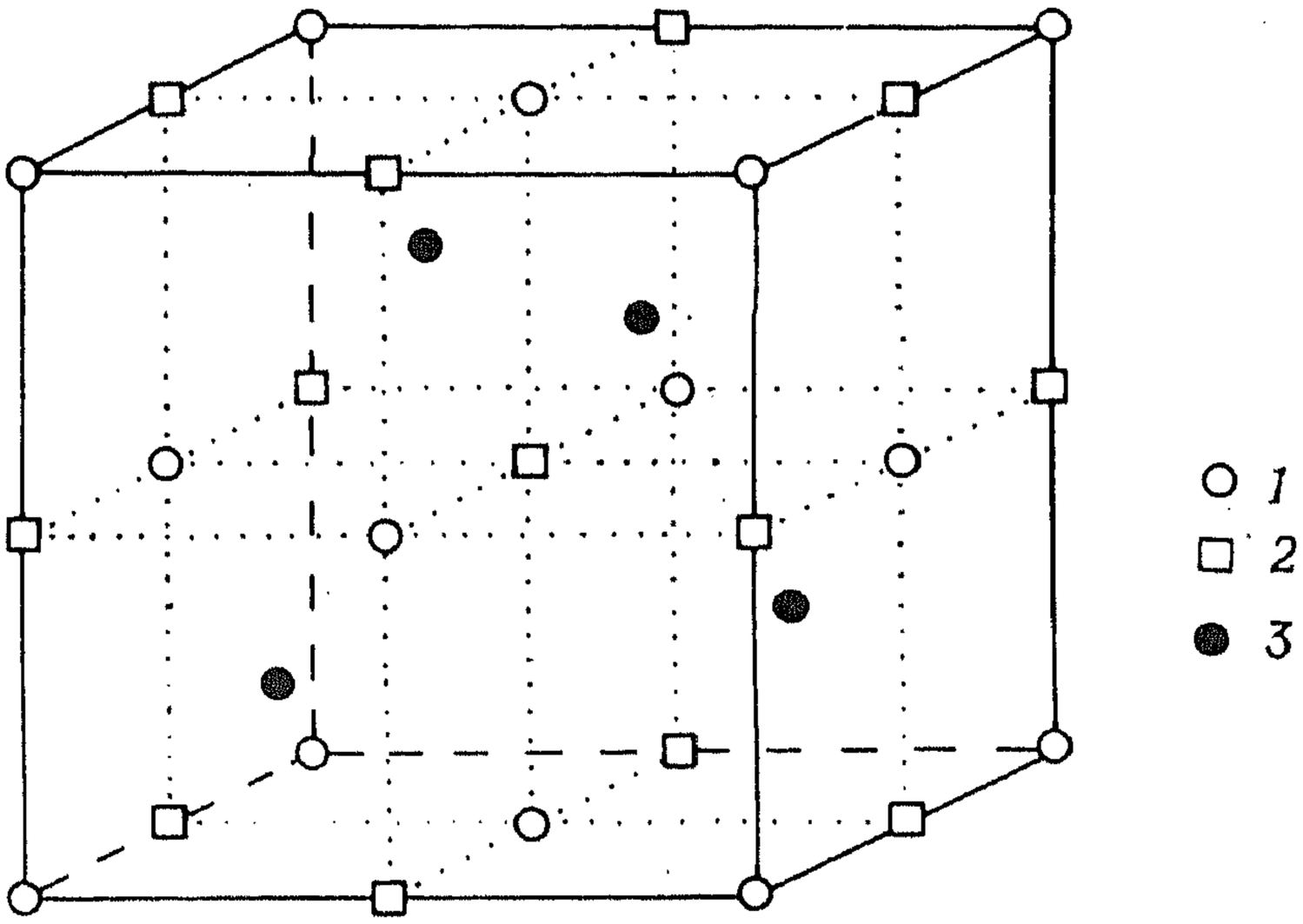



Рис. 9.9. Предполагаемое строение кластера Коха в вюстите $Fe_{1-x}O$. *1* — ионы кислорода, образующие КПУ; *2* — вакантные октаэдрические позиции; *3* — ионы $Fe^{3+}$ в тетраэдрических позициях.

Этот кластер включает в себя все катионные узлы, имеющиеся в элементарной ячейке нормальной плотноупакованной ГЦК-решетки типа NaCl. Двенадцать октаэдрических узлов, лежащих на гранях, и один октаэдрический узел в центре элементарной ячейки не заняты, а четыре из восьми тетраэдрических междоузлий (тетраэдрические междоузлия лежат в центре октантов, на которые можно разделить элементарную ячейку типа NaCl) заняты ионами $Fe^{3+}$. Такой кластер имеет суммарный отрицательный заряд, равный —14 (заряд октаэдрических вакансий $13\cdot(-2)=-26$, заряд межузельных ионов $Fe^{3+}$ $4\cdot3=12$; $12+(-26)=-14$). Для сохранения электронейтральности другие ионы $Fe^{3+}$ распределены по нормальным октаэдрическим узлам, окружающим кластер. Предполагают, что кластеры Коха образуются в вюстите $Fe_{1-x}O$ при различных значениях $x$. Число кластеров растет при увеличении $x$, а среднее расстояние между ними при этом уменьшается. Данные, полученные *методом диффузного рассеяния* нейтронов, свидетель-

ствуют об упорядочении кластеров, приводящем к возникновению сверхструктуры вюстита.

Диоксид урана, содержащий сверхстехиометрическое количество кислорода, — другой пример системы с хорошо изученной дефектной структурой. Поскольку рентгеновские отражения от атомов кислорода и соответствующая информация о положении кислорода маскируются сильными отражениями от атомов урана, рентгеновские методы для изучения этого вещества оказываются практически бесполезными, и его структура исследована методом нейтронной дифракции. Состав этого нестехиометрического соединения выражается формулой $UO_{2+x}$ ($0<x\leqslant 0{,}25$). В структуре стехиометрического $UO_2$, относящейся к типу флюорита, имеются междоузлия, лежащие в центре кубов, вершины которых заняты атомами кислорода. В предполагаемой структуре кластеров в $UO_{2+x}$ дополнительный атом кислорода, занимающий такое междоузлие, смещен от центра в направлении [110], т. е. к одной из граней куба. В результате этого два других атома кислорода — ближайшие соседи рассматриваемого — смещаются из угловых позиций по направлению [111] (рис. 9.10) и занимают соседние свободные междоузлия. Таким образом, вместо одного межузельного атома образуется кластер, состоящий из трех межузельных атомов кислорода и двух вакансий.

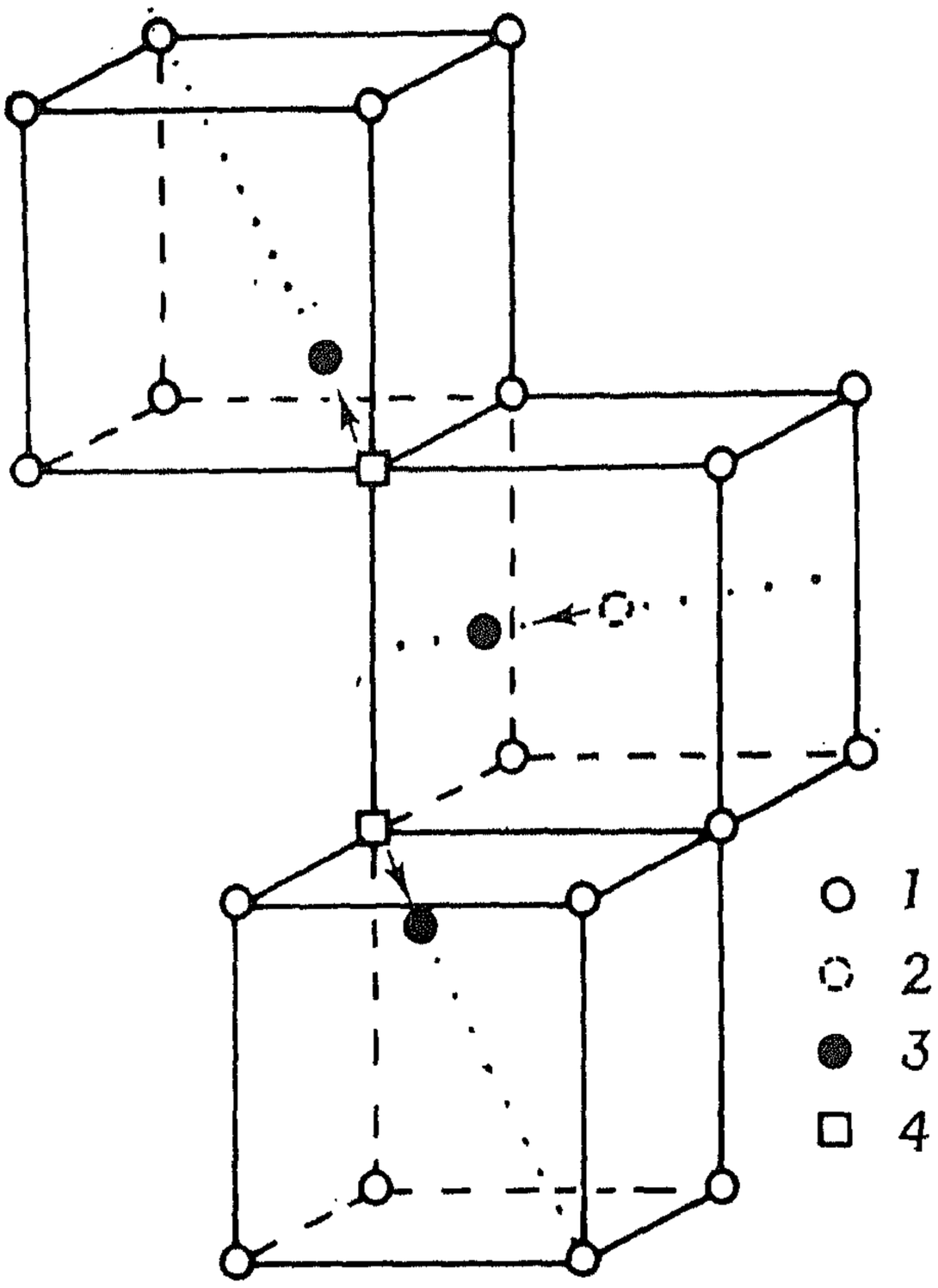



Рис. 9.10. Кластер межузельных дефектов в $UO_{2+x}$. Непоказанные на рисунке позиции урана располагаются в центре каждого второго куба. *1* — ионы кислорода; *2* — идеальные кислородные междоузлия; *3* — межузельный кислород; *4* — вакантные кислородные узлы.

Здесь уместно пояснить, в чем состоят трудности исследования реальной структуры дефектов. Дифракционные методы, используемые в кристаллографических исследованиях (дифракция рентгеновских лучей, нейтронов и электронов), дают *усредненную картину структуры* кристаллов. В тех случаях,

когда изучаются кристаллы достаточно высокой чистоты, содержащие относительно мало дефектов, усредненная картина вполне соответствует истинной структуре кристалла. Однако при исследованиях нестехиометрических кристаллов и кристаллов с высокой концентрацией несовершенств усредненная картина может давать очень плохое и даже неправильное представление о действительной структуре в районе нахождения дефекта. Это доказывает необходимость применения экспериментальных методов, чувствительных к локальной структуре. Спектроскопические методы (гл. 3), хотя и призваны решать главным образом именно такие задачи (т. е. задачи установления локальной структуры), оказываются полезными лишь для изучения изолированных точечных дефектов. Например, часто по спектральным характеристикам можно установить расположение примесных атомов в кристаллической решетке, если примесь обладает той или иной спектральной активностью. Однако такие данные обычно не дают информации о структуре, лежащей за пределами ближайшего координационного окружения данного атома. Поэтому весьма актуально развитие экспериментальных методов, позволяющих выявлять особенности локальной структуры, включая ближайшее окружение на расстоянии, скажем, 10—20 Å от центрального атома. В настоящее время можно прямо говорить, что исследовательская практика не располагает подобными методами, но есть надежда, что развитие метода ПТСРС принесет результаты в этой области.

## 9.5. Антиструктурные дефекты

Для некоторых кристаллических материалов характерен обмен местами ионов или атомов, составляющих структуру, приводящий к появлению *антиструктурных дефектов*. К таким материалам относятся двухкомпонентные и более сложные, в которых различные виды атомов занимают разные подрешетки. Встречаются также ионные соединения с таким типом разупорядочения. Если число антиструктурных дефектов велико и в особенности если оно значительно возрастает с повышением температуры, то это предопределяет наличие перехода типа *порядок — беспорядок* (гл. 12). Предельным случаем разупорядочения является такая ситуация, при которой число пар атомов, поменявшихся местами, настолько велико, что нельзя выявить какое бы то ни было предпочтение атомов определенного вида к тому или иному типу узлов кристаллической решетки. В этом состоянии в структуре наблюдается *беспорядок* в отношении размещения атомов или ионов, составляющих рассматриваемые подрешетки.

Природа сплавов допускает распределение атомов двух (или более) металлов по кристаллографически эквивалентным узлам. В таком случае говорят о твердых растворах замещения (гл. 10). Растворы замещения могут находиться или в разупорядоченном состоянии, когда атомы различных типов распределены хаотически по доступным узлам, или в упорядоченном состоянии, когда разнородные атомы занимают разные системы узлов. Упорядочение обычно сопровождается образованием сверхструктуры, которую обнаружи-

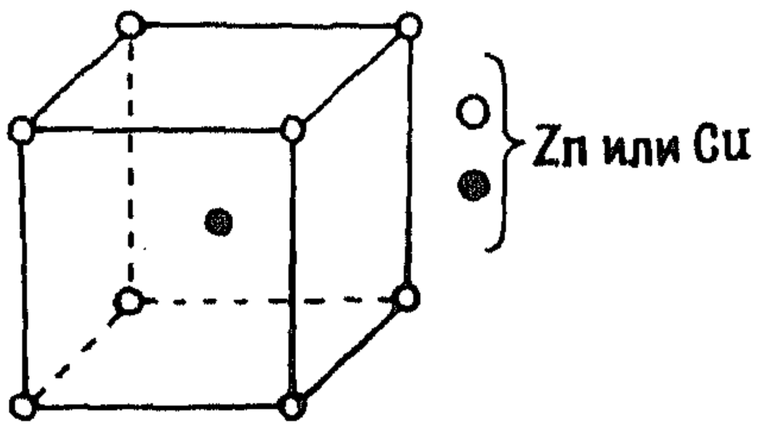



Рис. 9.11. Упорядочение в примитивной кубической элементарной ячейке β′-латуни CuZn.

вают по появлению дополнительных отражений на рентгенограммах. Сверхструктурное упорядочение β′-латуни CuZn, наблюдающееся ниже ~450 °C, показано на рис. 9.11. В упорядоченном состоянии структура латуни подобна структуре CsCl: атомы меди располагаются в центре кубов, вершины которых заняты атомами цинка. Эта решетка относится к примитивному типу. В разупорядоченном сплаве того же состава, называемом β-латунью, атомы меди и цинка хаотически распределены по вершинам и центрам кубических ячеек. Такая решетка относится к объемноцентрированному типу (α-Fe). В случае латуни наиболее интересно с позиций дефектообразования то, что если в решетке упорядоченной β′-латуни поменять местами некоторое количество атомов меди и цинка, то дальний порядок и сверхструктура не нарушатся. Такое разупорядочение можно рассматривать как результат введения дефектов в по-своему совершенную структуру.

Хорошим примером неметаллических материалов с антиструктурными дефектами являются оксиды со структурой шпинели, отвечающие по составу общей формуле $AB_2O_4$, где A и B — различные катионы. Собственно шпинелью (вернее благородной шпинелью) называют $MgAl_2O_4$, где ионы кислорода образуют плотнейшую кубическую упаковку, в которой ионы $Mg^{2+}$ занимают тетраэдрические пустоты, а ионы $Al^{3+}$ — октаэдрические. Структура такого типа обозначается формулой $A^{тетр}B_2^{окт}O_4$ и называется *нормальной* шпинелью. При обмене местами ионов $A^{2+}$ и половины ионов $B^{3+}$ образуется *полностью обращенная шпинель* $B^{тетр}[AB]^{окт}O_4$. К соединениям со структурой обращенной шпинели относится, например, титанат магния $Mg_2TiO_4$ или $Mg^{тетр}[MgTi]^{окт}O_4$. В *частично обращенных шпинелях* распределение катионов по подрешеткам имеет промежуточный характер между нормальной и обращенной шпинелями. Факторы, ответственные за образование шпинели того или другого типа, многократно изучались в особенности для ионов пе-

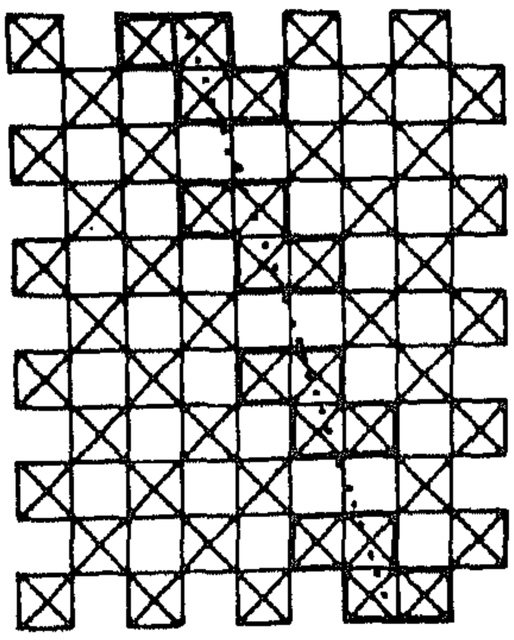
реходных металлов. В частности, было изучено влияние размера катионов, степени окисления, спинового состояния и стабилизации полем лигандов. Подробнее этот вопрос рассмотрен в гл. 8.

## 9.6. Протяженные дефекты

### *9.6.1. Структуры кристаллографического сдвига*

Долгое время считалось, что нестехиометрические оксиды некоторых переходных металлов, например $WO_{3-x}$, $MoO_{3-x}$, $TiO_{2-x}$, обладают широкой областью гомогенности. Однако в работах Магнели было показано, что для каждого из этих оксидов в интервале составов, который традиционно относили к области гомогенности, существует ряд близких по структуре фаз, очень мало отличающихся друг от друга по составу. Так, при дефиците кислорода в рутиле $TiO_{2-x}$ были идентифицированы фазы, составляющие гомологический ряд с общей формулой $Ti_nO_{2n-1}$ ($n=4, 5, \ldots, 10$). Каждый из членов этого ряда, например $Ti_8O_{15}$ ($TiO_{1,875}$) или $Ti_9O_{17}$ ($TiO_{1,889}$), имеет достаточно упорядоченную структуру. Структурные принципы образования таких фаз были сформулированы в работах Магнели, Уодсли и других исследователей. В этих работах был предложен термин *кристаллографический сдвиг*, означающий гипотетическую операцию, ведущую к возникновению «дефектов» определенного типа. Рутил с дефицитом кислорода состоит из областей с идеальной структурой стехиометрического рутила, разделенных плоскостями кристаллографического сдвига (КС-плоскостями), которые представляют собой тонкие «пластинчатые» области кристалла с иной структурой и составом. Испытываемый кристаллом в целом дефицит кислорода «сконцентрирован» в этих КС-плоскостях. Изменение состава при восстановлении происходит путем увеличения числа КС-плоскостей и уменьшения толщины бездефектных блоков со структурой рутила, разделенных соседними КС-плоскостями. Для того чтобы разобраться в структурах кристаллографического сдвига, полезно схематически представить себе процесс их образования при восстановлении $TiO_2$. На первом этапе потеря кислорода сопровождается образованием вакансий кислорода и одновременным восстановлением части ионов $Ti^{4+}$ до $Ti^{3+}$ или $Ti^{2+}$. Образующиеся вакансии распределяются по кристаллу не хаотически, а сосредоточиваются в некоторых плоскостях. После накопления значительного числа вакансий происходит уплотнение структуры, приводящее к их устранению; при этом в местах уплотнения образуются КС-плоскости, где октаэдры $TiO_6$ касаются друг

друга отдельными гранями, тогда как в незатронутых восстановлением областях рутила эти октаэдры касаются только по ребрам. Аналогичным образом в КС-плоскостях, образующихся при восстановлении $WO_3$, октаэдры имеют обобществленные ребра, тогда как в стехиометрическом $WO_3$ у них лишь общие вершины.



КС-плоскость

Рис. 9.12. Плоскости кристаллографического сдвига в гомологическом ряду оксидов $M_nO_{3n-1}$ ($n=8$; $M=Mo$). Квадраты с изображенными диагоналями представляют собой проекции цепей октаэдров $MoO_6$, сочлененных общими вершинами. Структура тех областей, которые не подверглись восстановлению, подобна структуре $ReO_3$.

Строение КС-плоскостей в восстановленном рутиле довольно трудно представить графически, поэтому на рис. 9.12 показан пример более простой структуры $MoO_3$ (или $WO_3$). Стехиометрический $MoO_3$ имеет структуру типа $ReO_3$, построенную из октаэдров $MO_6$, сочлененных вершинами в трехмерный каркас (рис. 2.13). При восстановлении триоксида молибдена (например, до состава $Mo_8O_{23}$) некоторые октаэдры оказываются приближенными более тесно и образуют области, в которых они сочленены друг с другом ребрами (такие области, образованные четырьмя октаэдрами, на рис. 9.12 выделены). Через регулярные промежутки структурная картина повторяется в направлении, указанном на рисунке пунктиром. Состав каждого члена гомологического ряда фаз связан с определенным, фиксированным расстоянием между соседними КС-плоскостями. При дальнейшем восстановлении (т. е. при уменьшении величины $n$ в общей формуле ряда) расстояние между плоскостями сдвига становится меньше, причем при переходе от одного члена гомологического ряда к следующему расстояние между КС-плоскостями меняется скачкообразно. Каждую фазу в гомологических рядах можно рассматривать как «линейную», т. е. обладающую практически постоянным составом; две фазы, соседствующие в гомологическом ряду, разделены узкой двухфазной областью. При высокой температуре каждая из таких фаз может претерпевать разупорядочение и теперь уже существовать в некотором интервале составов. В некоторых случаях, например в $CeO_{2-x}$, различие между фазами-гомологами может при этом исчезать, и тогда выше некоторой критической температуры образуется непрерывный твердый раствор. Для объяснения такого перехода предложено несколько подходов: согласно одному из них, КС-плоскости в твердом растворе сохраняются, но располагаются теперь в структуре хаотически. Такие хаотически рас-

положенные КС-плоскости носят название *дефектов Уодсли.*

Восстановленный рутил долгое время являлся объектом повышенного внимания экспериментаторов. В результате этого в настоящий момент известно, что при восстановлении рутила образуются два гомологических ряда соединений, отвечающих одной общей формуле $Ti_nO_{2n-1}$; соединения первого гомологического ряда отвечают значениям $3<n<10$, а второго — $16<n<36$. При переходе от одного гомологического ряда к другому ориентация КС-плоскостей меняется на угол поворота, равный 11,53°. Особый интерес вызывают соединения, отвечающие интервалу $n=10\div14$, так как именно для этих составов ориентация плоскостей сдвига постепенно меняется: каждому составу в этом интервале отвечает свой угол наклона КС-плоскостей. Последние находятся в упорядоченном состоянии, как и в каждом из обоих гомологических рядов. То обстоятельство, что каждый состав в интервале $n=10\div14$ обладает собственной, отличной от других составов структурой, вызывает ряд интересных вопросов, общий смысл которых сводится к тому, что же такое «фаза». Этот вполне философский вопрос обсуждается в разд. 9.7.

Гомологические ряды соединений в восстановленном диоксиде ванадия $V_nO_{2n-1}$ $(4\leqslant n\leqslant8)$ и смешанных оксидах хрома и титана $Cr_2Ti_{n-2}O_{2n-1}$ $(6\leqslant n\leqslant11)$ образуют системы плоскостей кристаллографического сдвига, изоструктурные тем, которые образуются в соответствующих продуктах восстановления рутила.

В рассматривавшихся до сих пор примерах кристаллы содержали один набор параллельных и равноотстоящих друг от друга КС-плоскостей. Области невосстановленной структуры в них представляют собой слои или тонкие прослойки, заключенные между соседними КС-плоскостями. В частично восстановленных $Nb_2O_5$ и смешанных оксидах ниобия-титана и ниобия-вольфрама структуры кристаллографического сдвига образуют *два* ортогональных (т. е. направленных под углом 90° друг к другу) набора плоскостей. В результате невосстановленные области с совершенной структурой представляют собой не бесконечные слои, а бесконечные колонки или блоки. Такие «блочные» структуры, называемые также структурами «двойного сдвига, сохраняют длину, ширину и способ соединения блоков, характерные для невосстановленной структуры $ReO_3$. Сложность блочных фаз резко возрастает, если в построении участвуют вместо блоков единого размера блоки двух или трех различных размеров, сочленяющиеся в определенном порядке. Примерами фаз, построенных по такому принципу, являются $Nb_{25}O_{62}$, $Nb_{47}O_{116}$, $W_4Nb_{26}O_{77}$ и $Nb_{65}O_{161}F_3$. Формулы этих соединений, безусловно, могут быть представлены как частные случаи общих формул для соответствующих гомологических рядов, однако

эти общие формулы довольно громоздки, так как используют несколько переменных.

Принципиально возможно существование структур, построенных с помощью трех наборов взаимно ортогональных КС-плоскостей и (следовательно) блоков структуры, не подвергшейся восстановлению, имеющих конечный и малый размер во всех трех измерениях. Однако сочленения такого типа, по-видимому, пока еще не известны.

Структуры кристаллографического сдвига обычно исследуют методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии высокого разрешения. Безусловно, исследование монокристаллов с помощью рентгеновской дифракции — это наиболее мощный способ определения кристаллической структуры. Электронная микроскопия имеет гораздо меньшее значение. Ее роль обычно ограничивается определением параметров решетки и пространственных групп для кристаллов очень малого размера, а также изучением дислокаций и дефектов упаковки. Однако при изучении структуры КС-плоскостей метод прямого изображения решетки (разновидность электронной микроскопии) оказался чрезвычайно плодотворным. В некоторых благоприятных случаях удавалось получить изображения проекции структуры с разрешением ~3 Å. Такие изображения обычно имеют вид «бахромы» или параллельных полос, которые соответствуют положению атомов тяжелых металлов, обладающих наиболее сильной отражающей способностью. Для совершенного кристалла расстояния между отдельными полосами должно быть строго одинаковым, однако если встречается КС-плоскость, то на соответствующем изображении наблюдается нерегулярность в расположении полос, так как в этой плоскости структура уплотнена и расстояния между атомами металла уменьшены. Таким образом, пара полос, более тесно расположенных относительно друг друга, чем в «нормальной» области кристалла, означает плоскость сдвига. Подсчет числа полос в каждом блоке «нормальной» структуры позволяет установить величину $n$ для данного члена гомологического ряда. Если кристаллическая структура одного из членов ряда определена с помощью рентгеновского метода, то в дальнейшем уже относительно просто установить структуры других членов ряда, используя результаты электронной микроскопии.

Этот метод, безусловно, очень полезен при изучении дефектов в структурах сдвига. Так, с его помощью легко обнаруживаются дефекты Уодсли (хаотически распределенные КС-плоскости) и различного рода гетерогенности внутри образцов, считающихся монокристаллическими. В частности, могут быть выявлены зоны, слегка различающиеся по составу, а также срастания двух или большего числа фаз в пределах одного кристалла.

### *9.6.2. Дефекты упаковки*

Подобно плоскостям кристаллографического сдвига, дефекты упаковки относятся к двумерным (планарным) дефектам. Они типичны для материалов со слоистой структурой и в особенности для тех из них, которым характерна политипия. Среди металлов такой материал — кобальт, который может находиться в двух основных формах (политипах), различающихся по способу упаковки атомов металла. Это может быть плотнейшая кубическая упаковка, чему отвечает последовательность слоев ...ABCABC..., или плотнейшая гексагональная с последовательностью ...ABABAB.... Структуры этих политипов в двух измерениях одинаковы (т. е. вдоль одного слоя), а в третьем измерении различаются последовательностью слоев. Дефекты упаковки представляют собой нерегулярное нарушение нормального чередования в виде появления «ошибочных» атомных слоев. Например, в последовательности ...ABABAB*ABCA*BABA... выделенные буквы символизируют атомные слои, которые либо вообще чужды данной структуре (слой *C*), либо имеют ненормальное для данной структуры окружение соседних слоев (*B* и *A*).

Для графита также характерно явление политипии; обычно он образует гексагональную плотнейшую и реже плотнейшую кубическую упаковки. Дефекты упаковки, возникающие при смешении этих двух политипов, весьма характерны для графита. Вопрос о политипии дополнительно обсуждается в гл. 12.

### *9.6.3. Границы блоков и антифазные домены (границы)*

Так называемые *монокристаллы*, как правило, имеют доменную или мозаичную текстуру, наличие которой является одним из видов несовершенств. В пределах отдельного домена, типичные размеры которого составляют ~10 000 Å, кристаллическая структура относительно совершенна, но на границе доменов их структуры не совпадают друг с другом (рис. 9.13). Разориентировка доменов может быть очень небольшой: угол между ними составляет величину, на несколько порядков меньшую чем один угловой градус. Пограничные области между доменами, называемые *границами блоков*, обычно обсуждаются с позиций теории дислокаций (разд. 9.8).

Если границы блоков возникают в результате угловой разориентации двух практически идентичных участков кристалла, то при линейном смещении соседних блоков кристалла друг относительно друга возникает иной тип границ, называемых *антифазными границами*. На рис. 9.14 схематически изображена антифазная граница в двумерном кристалле AB. По разные стороны антифазной границы расположены идентичные атомы; по

следовательность атомов ...ABAB... в горизонтальном ряду на этой границе зеркально отражается. С последним обстоятельством связано происхождение самого термина: если атомы A и B рассматривать как положительную и отрицательную части волны, то на границе происходит изменение фазы этой волны на угол π.

Наличие антифазных доменов в металлах было известно уже примерно 30 лет назад. При изучении в темном поле электрон-

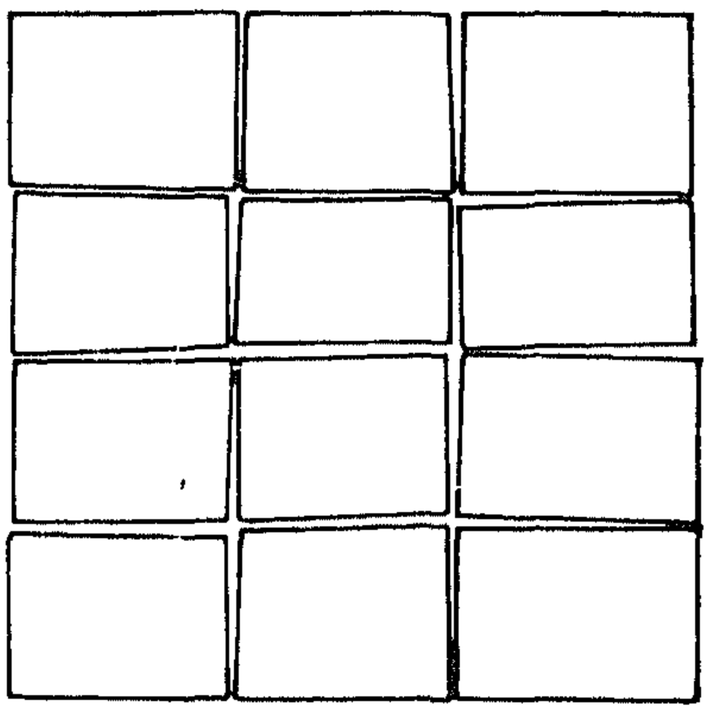


Рис. 9.13. Доменная структура монокристалла.

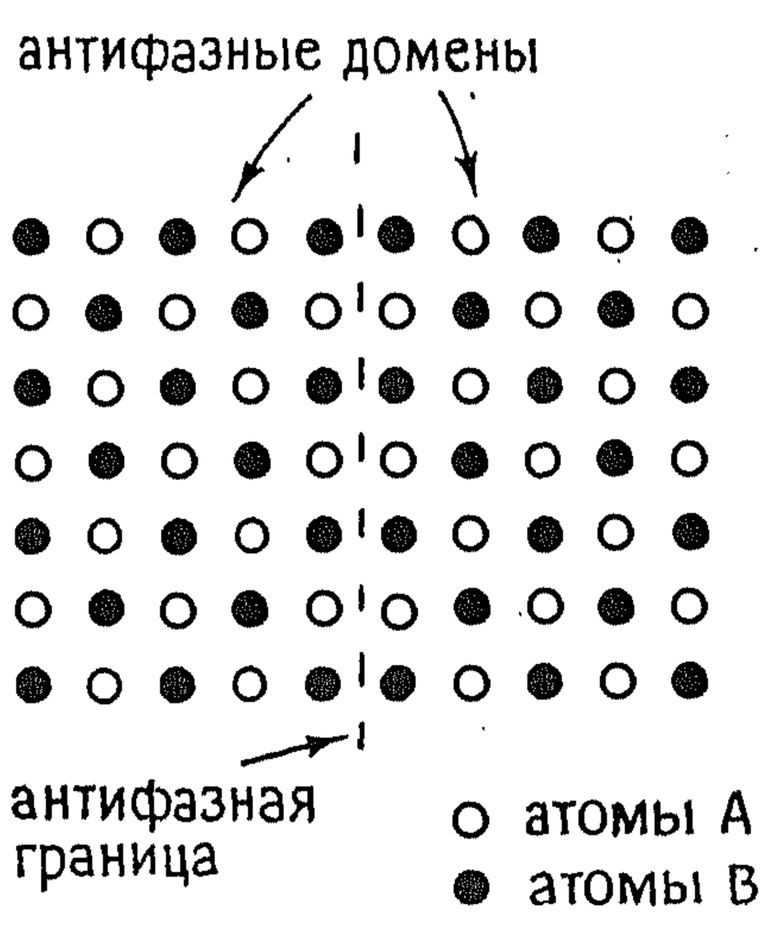



Рис. 9.14. Антифазные домены и границы в упорядоченном кристалле AB.

ного микроскопа их границы выявляются в виде полос. Если такие границы расположены регулярно, то наблюдаются необычные дифракционные эффекты: упорядочение доменов приводит к возникновению сверхструктуры, усложняющейся расширением решетки на границах из-за взаимного отталкивания зеркально расположенных одинаковых атомов. В результате с двух сторон от рефлексов сверхструктуры в обратной решетке появляются пятна — сателлиты. Такие эффекты обнаружены при исследовании сплавов типа CuAu и некоторых силикатных минералов, подобных плагиоклазам (о плагиоклазах см. гл. 10).

## 9.7. Нестехиометрия и дефекты. Общие замечания

Достижения последних лет в исследовании нестехиометрических соединений со структурами кристаллографического сдвига потребовали пересмотра некоторых из устоявшихся концепций химии твердого тела. В течение последних пятидесяти лет и до самого недавнего времени исследования дефектов и нестехиометрии кристаллических тел базировались на представлениях о классических точечных дефектах типа Шоттки и Френкеля,

т. е. вакансиях и межузельных атомах. Сегодня, однако, ясно, что существование изолированных точечных дефектов скорее исключение, чем правило, так как в реальных кристаллах такие дефекты объединяются и образуют большие кластеры. В связи с этим возникла проблема описания этих новых дефектов на языке термодинамики и статистической механики.

По мере того как исследователи убеждались на все большем и большем числе объектов в отсутствии простых точечных дефектов, возрастала уверенность и в том, что твердые растворы, ранее считавшиеся однородными, в действительности на микроуровне обладают гетерогенной структурой. Прямые экспериментальные доказательства такой микрогетерогенности получить сложно, поэтому рассмотрим некоторые косвенные аргументы.

1) Твердые растворы, образующиеся при высокой температуре в тех системах, которые при более низкой температуре имеют области несмешиваемости (гл. 2), могут проявлять склонность к расслаиванию в виде образования кластеров, составы которых соответствуют крайним составам твердого раствора.

2) В твердых растворах, претерпевающих при охлаждении фазовые переходы типа порядок — беспорядок, зародыши низкотемпературного состояния могут присутствовать уже в высокотемпературной модификации. В твердых растворах, устойчивых при высокой температуре, но пересыщающихся и выделяющих вторую фазу при охлаждении, уже в высокотемпературном состоянии существуют мельчайшие зародыши выделений второй фазы. Пример — образование кластеров дефектов в твердых растворах $Na_{1-2x}Cd_xCl$, предшествующее выделению $CdCl_2$ (образование фаз Судзуки).

3) Дефекты Уодсли (неупорядоченные КС-плоскости) — это яркие примеры микрогетерогенности, поскольку они отличаются как по структуре, так и по составу от остальных областей твердого раствора, в котором они содержатся. В связи с этим возникает вопрос о том, можно ли рассматривать дефекты Уодсли как выделения отдельной фазы. Из положительного ответа на этот вопрос следовало бы, что структура, в которой имеются такие дефекты, представляет собой двухфазную смесь фаз крайнего состава (т. е. бездефектного оксида, например $TiO_2$) и дефектов Уодсли. Как видно, определение понятия фазы вызывает затруднения при учете существования дефектов Уодсли.

Таким образом, в результате исследований сильно нестехиометрических соединений вопрос о реальной структуре некоторых дефектов в кристаллах приобрел дискуссионную остроту. Во многих случаях дефекты следует рассматривать не как нарушение идеальной структуры, а как полноправный компонент структуры. Существуют также промежуточные ситуации, в которых дефекты можно рассматривать с альтернативных точек зрения,

т. е. или как нарушения, или как полноправный компонент структуры.

В сильно разбавленных системах с малой концентрацией дефектов, таких, как ГЩМ, бесспорно, дефекты следует рассматривать как несовершенства идеальной структуры. Даже при том, что обязательное существование дефектов вытекает из основных термодинамических принципов, со структурной точки зрения вакансии и межузельные атомы все-таки представляют собой несовершенства, а не неотъемлемую часть структуры.

Что же происходит в тот момент, когда дефекты начинают в заметной степени взаимодействовать и взаимоупорядочиваться? Как рассматривать КС-плоскости различных гомологических рядов в восстановленных оксидах, когда способ упорядочения этих плоскостей — единственный фактор, определяющий индивидуальность образующихся фаз? Правомочно ли рассматривать КС-плоскости в качестве дефектов, если они органически необходимы как компонент идеальной структуры этих фаз?

Для понимания происхождения этих противоречий необходимо рассмотреть природу нестехиометрических соединений. В таких «классических» системах, как NaCl, вакансии доминируют как дефекты структуры, причем можно вызывать их появление, повышая температуру или легируя кристалл гетеровалентными примесями. Для описания кристаллической структуры нестехиометрического легированного NaCl нет необходимости вводить новые структурные единицы, это можно без затруднений сделать на основе стехиометрической структуры. Так, например, в случае легирования хлоридом кадмия нестехиометрия определяется общим числом ионов $Cd^{2+}$, $Na^{+}$ и катионных вакансий, которые распределены по октаэдрическим катионным узлам. Показано, однако, что даже в такой «разбавленной» системе существует кластерообразование между ионами $Cd^{2+}$ и вакансиями (при сообщении им необходимой энергии эти кластеры могут диссоциировать, так что обычно наряду со связанными существуют и изолированные ионы $Cd^{2+}$). В этом и состоит узловой момент всей рассматриваемой здесь проблемы. Если в твердых растворах дефекты взаимодействуют друг с другом, то возникает возможность образования кластеров, которые могут либо увеличиваться в размерах, либо упорядочиваться между собой, в результате чего появляется новая фаза.

Представляется, таким образом, что нельзя автоматически относить вакансии или КС-плоскости к дефектам, так как прежде всего необходимо определить состояние, по отношению к которому проводится сравнение. КС-плоскость относится к дефектам только в тех случаях, когда она не является частью упорядоченной системы таких же плоскостей, определяющих индивидуальность данной фазы. Во всех других случаях КС-плоскости

следует рассматривать как полноправную составляющую часть структуры и не «низводить» их до уровня несовершенств. Вакансии обычно причисляют к дефектам, однако существуют ситуации, когда и они не могут быть рассмотрены в таком качестве. Например, в $Pr_2O_3$ образуется сверхструктура, которая представляет собой результат упорядочения вакантных кислородных узлов в структуре $PrO_2$. При этом каждый четвертый кислородный узел флюоритоподобной структуры $PrO_2$ оказывается вакантным, что отражает формула $Pr_2O_3V_O$. Таким образом, в данном случае вакансии совершенно необходимы для образования сверхструктуры. Возможно, что дальнейшие исследования выявят еще бóльшую сложность структуры $Pr_2O_3$ и неадекватность модели изолированных вакансий, но это не повлияет на сделанное здесь заключение.

С определением фазы, даваемым в соответствии со смыслом правила фаз (гл. 11), обычно не возникало никаких сложностей, но лишь до тех пор, пока правило фаз применялось к обычным кристаллическим системам. Однако с открытием структур кристаллографического сдвига положение перестало быть столь ясным. В упорядоченных структурах КС, например $Ti_nO_{2n-1}$ ($n=4, \ldots, 10$), каждому целочисленному значению $n$ соответствует определенное расположение КС-плоскостей, формирующее, бесспорно, индивидуальную фазу. Составы с промежуточным значением $n$ в равновесном состоянии следует рассматривать как механическую смесь двух соответствующих фаз с КС-плоскостями (например, при $n=5{,}5$ состав представляет собой смесь фаз с $n=5$ и 6). Однако при переходе к интервалу составов с $n=10 \div 14$ положение становится иным, так как здесь *каждый состав* имеет свою неповторимую структуру: угловая ориентация КС-плоскостей меняется в зависимости от состава непрерывно, и каждый состав имеет собственную угловую ориентацию упорядоченных КС-плоскостей. Следовательно, существует область составов, не являющаяся твердым раствором (из-за отсутствия единой общей структуры). Однако что же в таком случае представляет собой эта область? С утверждением, что каждый состав (а их число бесконечно) образует свою дискретную фазу, трудно согласиться, но какую же интерпретацию можно предложить еще? Хотя теория и применение правила фаз вряд ли утратят свое значение в результате этих открытий, но поставленные вопросы тем не менее пока не находят ответа.

## 9.8. Дислокации, механические свойства и реакционная способность твердых тел

Дислокации представляют собой чрезвычайно важный вид кристаллических дефектов. С их присутствием связаны эффект пластичности чистых металлов и противоположный эффект из-

быточной жесткости, возникающей при наклепе. Механизм роста кристаллов как из жидкой, так и из паровой фазы связан с дислокациями. Реакции твердых тел часто проходят на избранных активных участках поверхности, в которых имеются выходы дислокаций.

Существование дислокаций — этих стехиометрических линейных дефектов — было признано задолго до того, как они были найдены экспериментально; это признание было основано на следующих наблюдениях:

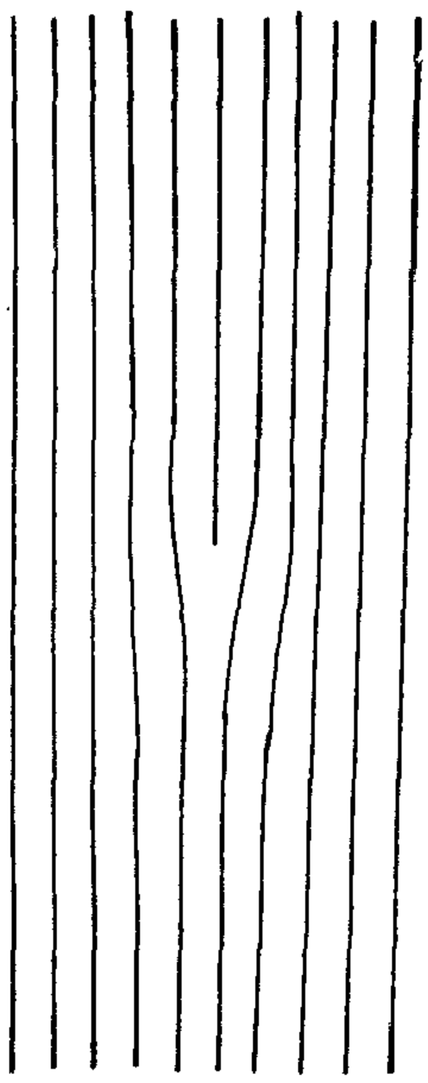


Рис. 9.15. Проекция краевой дислокации.

1) металлы оказываются обычно гораздо пластичнее, чем это можно ожидать на основе расчетов. Расчетная величина напряжений сдвига в металлах составляет $10^5$—$10^6$ Н/см$^2$, тогда как экспериментально найденные значения на многих металлах не превышают 10—100 Н/см$^2$. Это указывает на то, что в структуре металлов имеются некие «слабые звенья», благодаря которым металлы деформируются столь легко;

2) на поверхностях многих кристаллов с хорошей огранкой под микроскопом или даже невооруженным глазом заметны спирали, по которым проходил рост кристалла. Такие спирали не могут образовываться в совершенных кристаллах;

3) без представлений о существовании дислокаций было бы трудно объяснить такие свойства металлов, как пластичность и текучесть. Пластинки металлического магния, например, могут быть, почти как резина, растянуты в несколько раз по сравнению с первоначальной длиной;

4) наклеп в металлах не удавалось объяснить без привлечения представлений о дислокациях.

Известны два различных типа дислокаций — краевые и винтовые, но встречаются также дислокации, промежуточные между этими двумя крайними разновидностями с различными вкладами краевого и винтового типов.

*Краевая дислокация* (рис. 9.15) представляет собой «лишнюю» атомную полуплоскость, т. е. плоскость, которая проходит не через весь кристалл, а только через его часть. Атомные плоскости, составляющие кристаллическую структуру, показаны в проекции линиями, параллельными друг другу всюду, кроме той области, где обрывается добавочная полуплоскость. В центре

этой искаженной области через весь кристалл перпендикулярно плоскости рисунка проходит *линия дислокации.* За пределами области напряжений кристалл остается практически нормальным, хотя та его часть, которая показана в верхней части рисунка, все-таки толще нижней части, так как вмещает в себя дополнительную полуплоскость. Для того чтобы выяснить, как дислокации влияют на механические свойства твердых тел, рас-

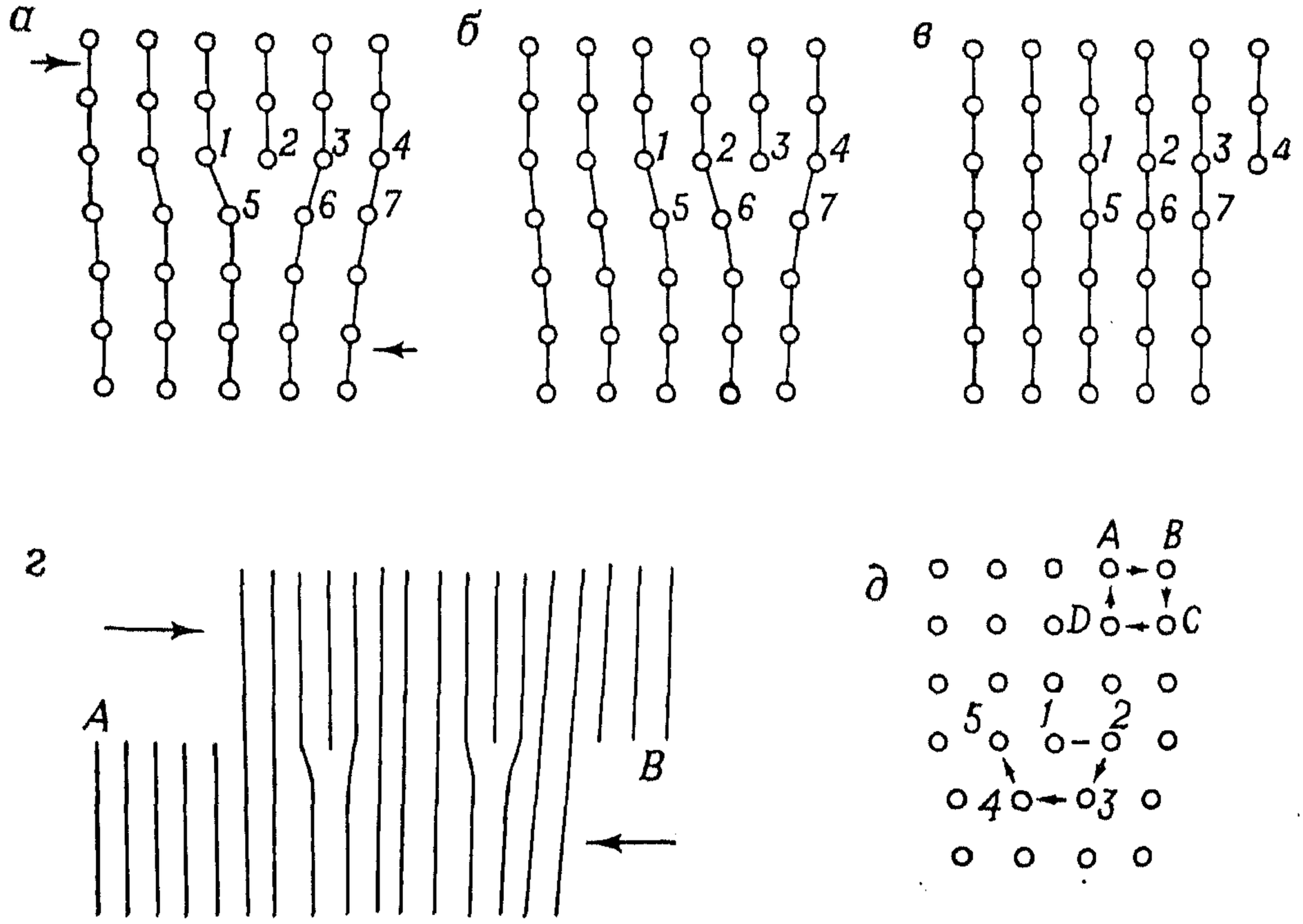



Рис. 9.16. Перемещение краевой дислокации под действием сдвигового напряжения.

смотрим, что́ происходит в кристалле, содержащем дислокацию, под действием приложенного напряжения сдвига (рис. 9.16). Внешняя сила давит на верхнюю часть кристалла вправо, а на нижнюю — в противоположном направлении. Из сравнения рис. 9.16, *а* и *б* видно, что добавочная полуплоскость, оканчивающаяся на рис. 9.16, *а* в точке *2*, может перемещаться в итоге разрыва связи *3—6* и последующего образования связи *2—6*. Таким образом, полуплоскость легко передвигается на одно межплоскостное расстояние в направлении приложенного напряжения. Если этот процесс продолжается и дальше, то в конце концов добавочная полуплоскость выйдет на поверхность кристалла (рис. 9.16, *в*). Для макроскопического перемещения одной части кристалла относительно другой вплоть до полного разделения кристалла необходимо всего лишь, чтобы работал механизм легкого зарождения полуплоскостей. На рис. 9.16, *г* полуплоскости возникают на левой стороне кристалла; механизм

их возникновения обсуждается ниже. При скольжении одновременно с каждой рождающейся слева полуплоскостью на правой стороне кристалла возникает такая же полуплоскость, но противоположная по направлению и знаку. В нижней части кристалла на рис. 9.16, *г* «скопились» пять полуплоскостей или отрицательных дислокаций (обозначаемых, как правило, символом ⊤). Им противостоят три полуплоскости, вышедшие на правую сторону верхней части кристалла, внутри которого находятся еще две полуплоскости, двигающиеся к поверхности. Их условно называют положительными дислокациями и обозначают символом ⊥.

Облегчение деформаций в кристаллах при наличии дислокаций становится понятным, если обратиться к аналогии с передвиганием ковра большого размера: если пытаться тянуть ковер за приподнятый край, то передвижение дается ценой гораздо бóльших усилий, чем в случае, когда складку, сделанную с одного края ковра, постепенно перемещают до противоположного конца.

Процесс движения дислокаций называется *скольжением*; выходы полуплоскостей на противоположные стороны кристалла приводят к появлению рельефа или *следов скольжения*. Если соединить точки *A* и *B* на рис. 9.16, *г*, то это и будет проекция *плоскости скольжения*, вдоль которой перемещаются дислокации.

Дислокации характеризуются *вектором Бюргерса* **b**. Для нахождения величины и направления **b** надо описать вокруг дислокации контур, мысленно проводя его от атома к атому (рис. 9.16, *д*). В бездефектной области кристалла такой контур (на рис. 9.16, *д* контур *ABCD*), построенный из трансляций на одно межатомное расстояние в каждом направлении, замкнут: начало и конец его совпадают в точке *A*. Напротив, контур *12345*, окружающий дислокацию, незамкнут, так как точки *1* и *5* не совпадают. Величина вектора Бюргерса равна расстоянию *1—5*, а направление тождественно направлению *1—5* (или *5—1*). Вектор Бюргерса краевой дислокации перпендикулярен линии дислокации и параллелен направлению движения линии дислокации (или направлению сдвига) под действием приложенного напряжения.

*Винтовая дислокация* (рис. 9.17) несколько труднее для наглядного представления. Линия *SS′* (рис. 9.17, *б*) — линия винтовой дислокации. В области кристалла, лежащей ближе к читателю, чем эта линия, произошел сдвиг, а область кристалла за линией осталась «незадетой». При продолжающемся воздействии сдвигового напряжения, показанного стрелками, линия *SS′* и следы скольжения достигают задней грани кристалла. Для нахождения вектора Бюргерса винтовой дислокации снова представим себе контур *12345* (рис. 9.17, *а*), «обходящий» вокруг нее.

Вектор b определяется величиной и направлением отрезка *1—5*. У винтовой дислокации он параллелен линии дислокации *SS′* (в случае краевой перпендикулярен) и перпендикулярен направлению движения дислокации, совпадая при этом, как и в случае краевой дислокации, с направлением сдвига или скольжения.

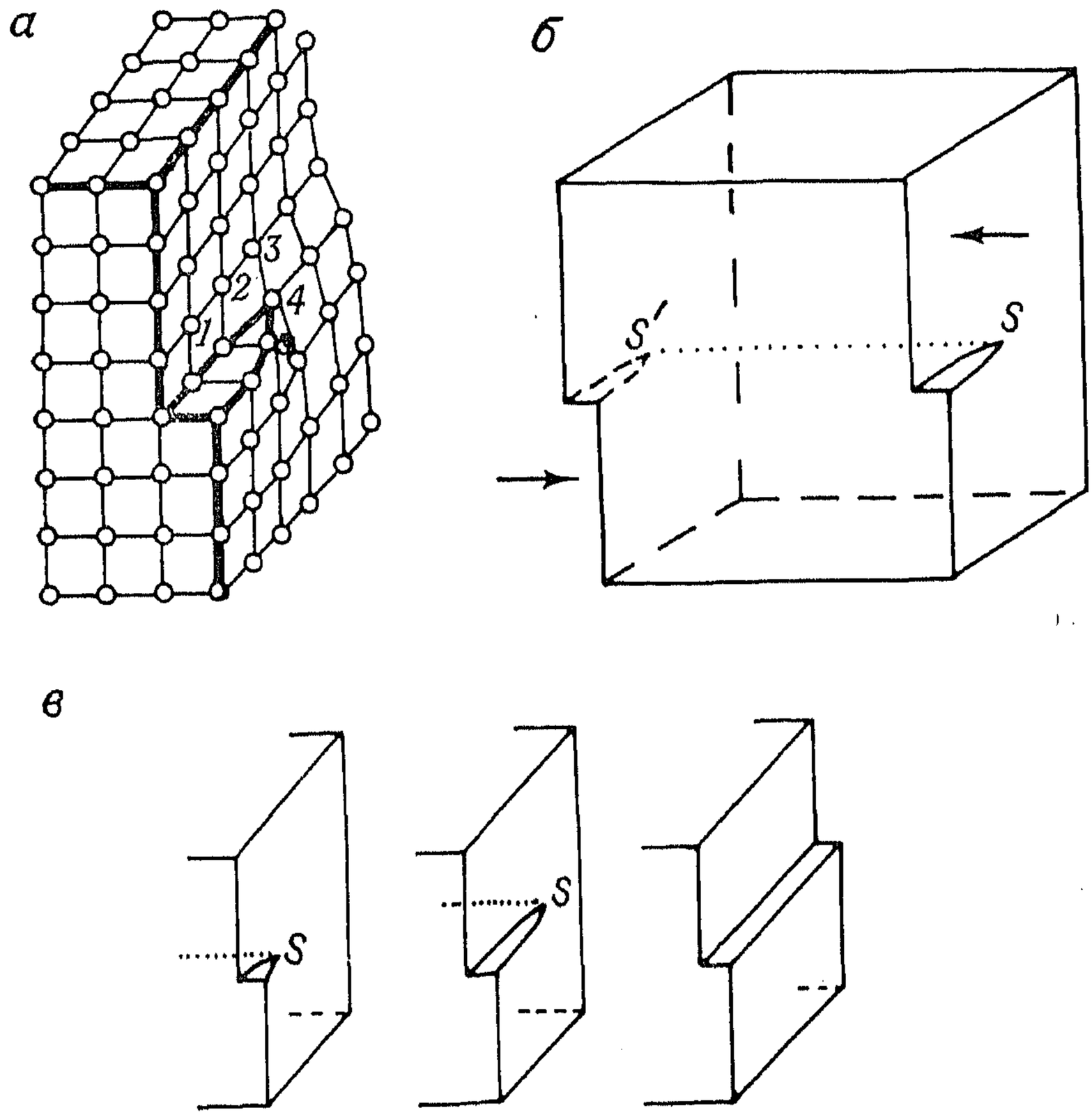



Рис. 9.17. Винтовая дислокация.

Таким образом, при одном и том же направлении сдвига винтовая и краевая дислокации лежат под углом 90° друг к другу. Расположение атомов *54321* (рис. 9.17, *а*) объясняет, почему дислокация называется винтовой: эти атомы лежат на проходящей через весь кристалл спирали с осью *SS′*. Для движения винтовой дислокации, как и краевой, необходимо разорвать лишь небольшое число связей. Так, в положении, показанном на рис. 9.17, *а*, существовавшая между атомами *2* и *5* связь разорвана, и атом *2* связан теперь с атомом *1*; следующей должна подвергнуться разрыву связь между атомами *3* и *4*. Заметим по поводу этого пояснения, что представления о разрыве и образовании связей оказываются полезными, хотя в металлах и ионных кристаллах связи, безусловно, не имеют ковалентного характера.

Процесс зарождения дислокаций достаточно сложен и, по-видимому, всегда связан с образованием *дислокационной петли.* При рассмотрении правой грани кристалла, показанного на рис. 9.18, можно сделать вывод, что винтовая дислокация зарождается вблизи точки $S$, там, где кончается след скольжения. Эта дислокация, однако, еще не достигла левой грани, так как на последней нет соответствующего следа скольжения. Рассматривая теперь отдельно переднюю грань, можно заметить, что на ней имеется выход добавочной полуплоскости, т. е. положительная краевая дислокация в верхней части кристалла, зарождающаяся, скажем, в точке $E$. Эта дислокация не доходит до противоположной (задней) грани кристалла.

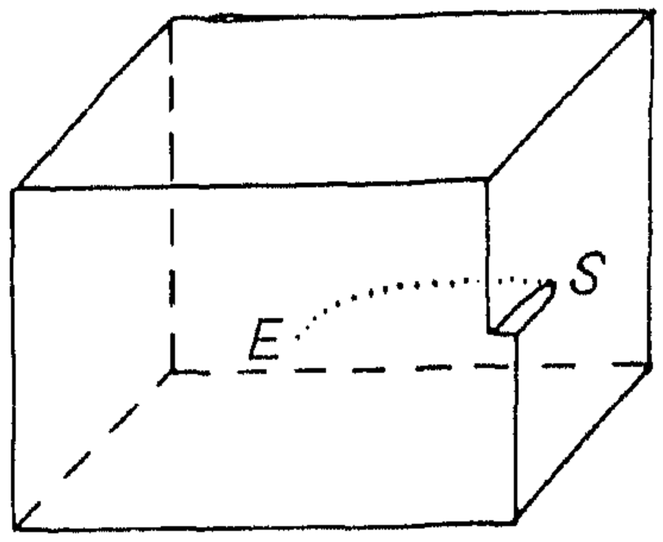


Рис. 9.18. Петля четвертичной дислокации.

Природа дислокаций, однако, такова, что они не могут заканчиваться внутри кристалла: если в каком-то месте поверхности кристалла дислокация входит в кристалл, то это означает, что где-то на другом участке поверхности она выходит из кристалла. В разбираемом случае две дислокации, зарождающиеся на соседних гранях, встречаются внутри кристалла и, изменяя свое направление, образуют *четвертичную дислокационную петлю.* Таким образом, чисто краевая дислокация на одной грани выходит из кристалла в виде чисто винтовой дислокации на другой грани, тогда как в промежутке между этими крайними состояниями образуется дислокация смешанного типа с непрерывно меняющимся вкладом краевой и винтовой компоненты. Искажения структуры вокруг смешанной дислокации трудно представить себе без трехмерных моделей.

Механизм образования дислокационных петель еще далек от полного понимания. Один из возможных подходов предполагает образование плоского кластера вакансий с последующим внутренним разрушением структуры (этот путь детальнее обсуждается ниже). При этом порождаются петли, лежащие полностью внутри кристалла. Другой возможный механизм схематически изображен на рис. 9.19. Для зарождения петли необходима лишь трещина на ребре кристалла, дальнейшее образование четвертичной петли обеспечивается смещением небольшого количества атомов (рис. 9.19, *а*). Зародившись, петля может очень легко увеличиваться в размерах (рис. 9.19, *б*). Обычно петли разрастаются несимметрично, так как продвижение краевой дислокации осуществляется легче, чем продвижение связанной с нею винтовой компоненты. На рис. 9.19, *в* показано состояние, когда краевая компонента дислокации прошла сквозь весь кристалл

до его левой грани, при этом процесс скольжения для атомных слоев, примыкающих к передней грани, закончился. Остающаяся дислокация, имеющая преимущественно или чисто винтовой характер, медленно продвигается в направлении задней грани кристалла, после достижения которой процесс скольжения полностью заканчивается.

Чрезвычайно легкое зарождение дислокационных петель приводит к сильному уменьшению механической прочности многих

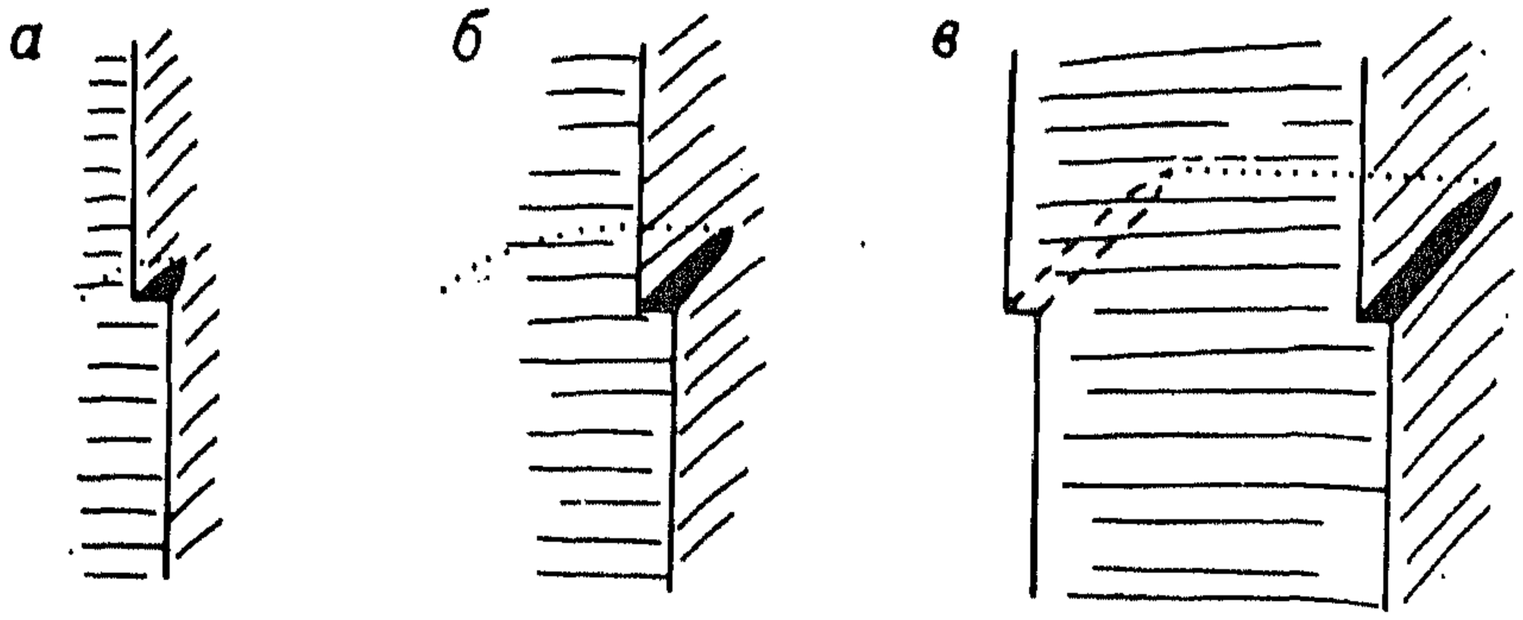



Рис. 9.19. Зарождение и движение дислокационной петли.

материалов, в первую очередь металлов. Для конструкционных металлов этот факт имеет огромное значение. Сопротивление металлов большим ударным нагрузкам относительно легко установить, так как такие эксперименты выполняются быстро. Гораздо сложнее определить долговременное сопротивление гораздо меньшим нагрузкам, которые, однако, достаточны для зарождения и медленного продвижения дислокаций. Этот процесс носит кумулятивный и в целом необратимый характер, а итогом его может быть катастрофическое разрушение металлов, казалось бы, без видимых причин.

Наряду с сильным уменьшением механической прочности материалов дислокации способны вызывать в них и обратный эффект повышения прочности или твердости. Одно из явлений, приводящих к такому упрочнению, состоит в торможении перемещения дислокаций присутствием примесных атомов (рис. 9.20), например атомов углерода, растворенного в железе. Дислокации свободно передвигаются до тех пор, пока не встречают на своем пути примесные атомы, которые играют роль дислокационной «ловушки».

Чрезвычайно важную роль играет также возникновение наклепа в металлах. При ковке металлов порождается огромное число дислокаций, имеющих в поликристаллических материалах самую различную ориентацию. Эти дислокации начинают двигаться, но их движение рано или поздно (это определяется природой металла и его кристаллической структурой) останавлива-

ется. Роль стопоров, ограничивающих движение дислокаций, играют при этом границы зерен. Происходит это потому, что выход дислокаций деформирует поверхность зерен; возникающие за счет этого напряжения между соседними зернами препятствуют выходу дислокаций на поверхность. Напряжения решетки в той области, которая непосредственно окружает дислокации, вызывают взаимное отталкивание дислокаций, если последние расположены слишком близко друг к другу. Таким образом, торможение дислокаций на границах зерен и со стороны дислокаций, развивающихся в других направлениях, приводит к их нагромождению, в итоге которого индивидуальные дислокации теряют способность двигаться в ту или иную сторону. Увеличение прочности металлов, происходящее при образовании такого «леса дислокаций», называется *деформационным упрочнением.*

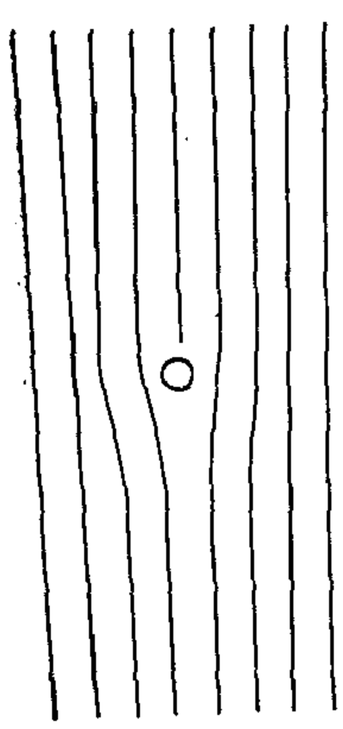


Рис. 9.20. Торможение краевой дислокации на примесном атоме.

Деформационно-упрочненные металлы могут вновь обретать ковкость и пластичность при последующем высокотемпературном отжиге. При высоких температурах атомы обладают тепловой энергией, достаточной для их перемещения. Благодаря этому дислокации получают возможность внутренней перестройки или могут аннигилировать друг с другом. При встрече ядер положительной и отрицательной дислокации в одной плоскости скольжения происходит их взаимное уничтожение, и восстанавливается нормальная структура кристалла, лишенная напряжений. Этот процесс может происходить очень быстро; так, платиновые тигли, часто используемые в лабораторной практике, вновь становятся мягкими после нескольких минут нагревания при ~1200 °С.

### *9.8.1. Наблюдение дислокаций*

Наиболее важными для изучения дислокаций являются методы оптической и электронной спектроскопии. Прямое изображение решетки дает возможность непосредственно наблюдать дислокации на электронных микрофотографиях тонких кристаллов. Более старый и канонический способ исследования дислокаций заключается в протравливании поверхности изучаемого материала и последующем изучении образовавшихся ямок травления в оптическом микроскопе. Именно таким методом в 50-х годах были получены данные о поведении дислокаций в LiF. Ме-

таллы трудно изучать этим способом, так как обычно не удается приготовить исходные образцы, не содержащие дислокаций. В этом отношении LiF, напротив, прекрасный объект для исследований, так как монокристаллы этого вещества с малой плотностью дислокаций вполне доступны, и дислокации могут быть введены в них контролируемым образом при умеренных нагрузках.

Для наблюдения дислокаций кристаллы LiF протравливают в растворе $H_2O_2$, в котором «нормальная» растворимость LiF весьма незначительна. В местах выхода дислокаций на поверхность кристалл находится в аномально напряженном состоянии, положение атомов или ионов не соответствует минимуму свободной энергии, в результате чего эти области кристалла быстро растворяются в $H_2O_2$, образуя ямки травления, имеющие форму перевернутых пирамид. Такой метод наблюдения дислокаций следует отнести к деструктивным, так как на атомном уровне рассмотрения ямки травления являются огромными дырами в кристалле, проделанными ради обнаружения тоненьких дислокаций. В то же время этот метод ясно указывает на то, какое огромное влияние дислокации могут оказывать на реакционную способность (в данном случае — растворимость) кристаллов. Если поперечный размер отдельных ямок (т. е. ширина основания пирамиды на поверхности кристалла), образовавшихся при травлении, составляет 10 мкм, то это означает, что дислокации не могут быть расположены ближе друг к другу, чем это расстояние, иначе ямки не были бы изолированными. При скольжении дислокации могут располагаться на расстояниях, гораздо меньших указанного. В этих случаях ямки травления объединяются в протяженные линии. Подобные линии или наборы линий образуются благодаря повторяющемуся зарождению дислокаций в некоторых участках поверхности кристалла.

Оптические наблюдения в сочетании с травлением дают, таким образом, информацию о числе дислокаций и их распределении в кристалле. Для изучения движения дислокаций этот метод является косвенным, хотя и достаточно чувствительным. Он основан на свойстве ямок травления сохранять форму перевернутой пирамиды в том случае, если в дне ямки имеется дислокация. Если же дислокация продвинулась дальше, а травление продолжается, то старая ямка травления будет расти только в ширину и приобретет плоскодонную форму. В благоприятных случаях удается использовать это свойство для изучения движения дислокаций под действием приложенной нагрузки: кристалл периодически освобождают от нагрузки, протравливают и наблюдают дислокационную картину по ямкам травления, при этом новые положения дислокаций отличают от старых по форме ямок. Один из интересных результатов, получен-

ных таким способом, состоит в том, что скорость движения краевых дислокаций оказывается намного больше скорости винтовых.

Присутствие дислокаций может быть обнаружено также при изучении кристалла в оптическом поляризационном микроскопе. Благодаря тому что кристаллы LiF имеют кубическую структуру, в поляризованном свете они выглядят темными. Сжимающие напряжения приводят к появлению дислокаций и, следовательно, к искажению кубической структуры вблизи дислокаций. В оптическом микроскопе это проявляется в виде *полосы напряжений.* Поскольку дислокации в LiF развиваются в плоскостях {110} и {100}, соответствующие им полосы напряжений перекрещиваются, и картина в целом напоминает ткань «в клетку».

### *9.8.2. Дислокации и структура кристаллов*

Для каждого кристалла характерны преимущественные плоскости или группы плоскостей, в которых наблюдается образование дислокаций, а также преимущественные направления движения дислокаций. Преимущество тех или иных плоскостей и направлений определяется кристаллической структурой материала. Энергия, требующаяся для перемещения дислокации на одну трансляционную единицу, пропорциональна квадрату величины вектора Бюргерса **b**, т. е.

$$E \sim |\mathbf{b}|^2$$

Поэтому для любого конкретного материала наиболее важное значение имеют дислокации, характеризующиеся наименьшей величиной **b**.

В металлах направление движения дислокаций, как правило, параллельно одному из направлений плотнейшей упаковки кристаллической структуры.

На рис. 9.21, *а* изображены проекции атомных слоев в виде двух рядов окружностей; эти ряды являются плотноупакованными (каждый атом касается соседнего атома того же ряда). Под действием сдвиговых напряжений с помощью дислокаций, которые не показаны на рисунке, верхний ряд сдвигается на одну трансляцию относительно нижнего ряда. После сдвига (рис. 9.21, *б*) атом *1′* занимает место, которое ранее было занято атомом *2′* и т. д. Расстояние *1′—2′* соответствует единице трансляции при скольжении и движении дислокаций. Оно равно величине вектора Бюргерса, т. е. $|\mathbf{b}'| = d$, где $d$ — диаметр окружности. Следовательно, $E_b \sim d^2$.

Пример сдвига при движении дислокаций в направлении, не имеющем плотнейшей упаковки, показан на рис. 9.21, *в* и *г*. Расстояние *1′—2′* в этом примере больше, чем на рис. 9.21, *а* и *б*.

Из простых геометрических соображений следует, что $b'' = d\sqrt{2}$, и тогда $E_{b''} \sim 2d^2$. Следовательно, для движения в направлении с плотнейшей упаковкой требуется только половина энергии, необходимой для движения в направлении с неплотной упаковкой такого типа, который изображен на рис. 9.21, *в*.

Выше было показано, что направления преимущественного движения дислокаций параллельны направлениям с плотнейшей

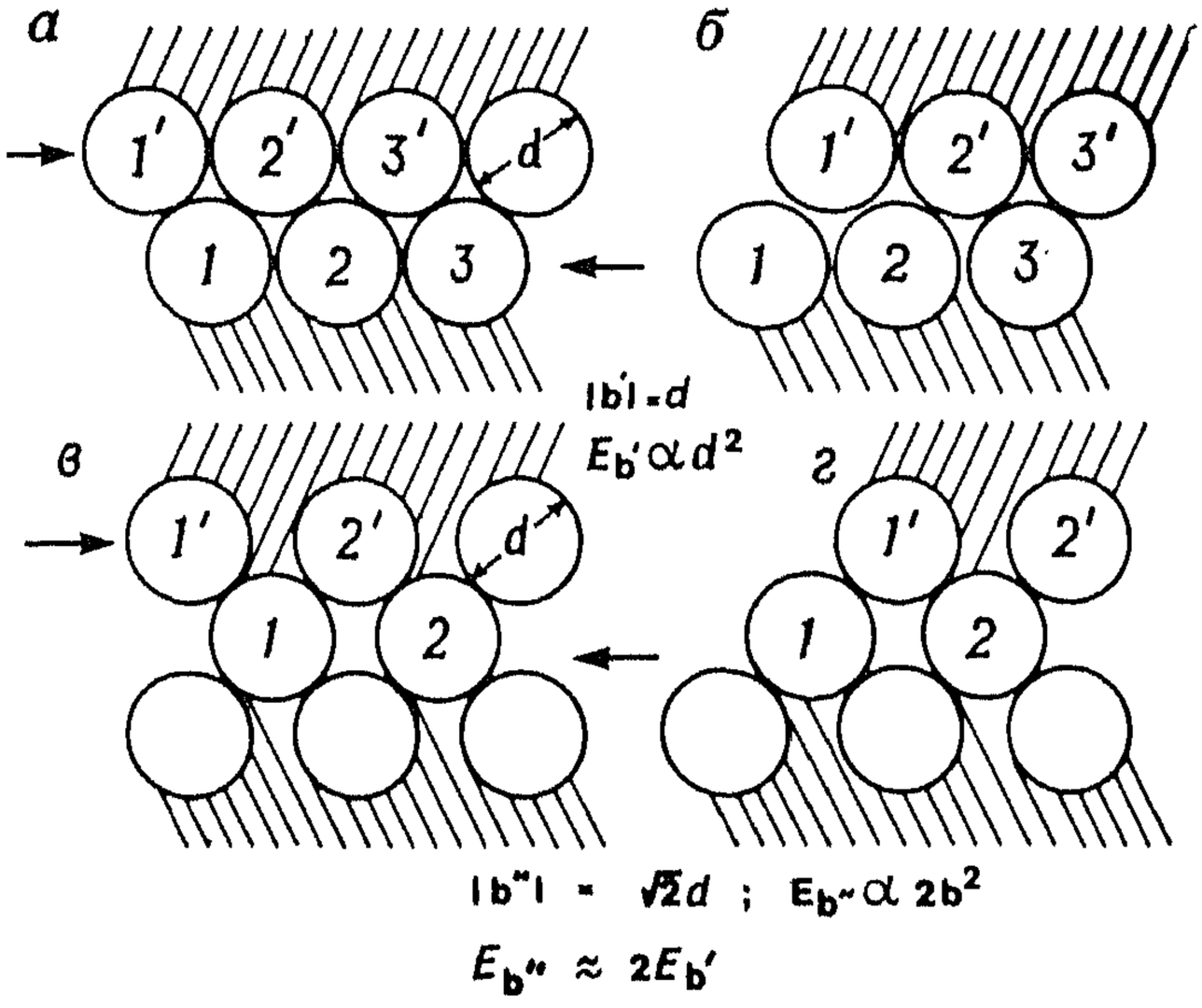



Рис. 9.21. Векторы Бюргерса в кристаллографических направлениях с плотной (*а* и *б*) и неплотной (*в* и *г*) упаковками.

упаковкой. Можно показать также, что предпочтительные плоскости сдвига или скольжения являются, как правило, плотноупакованными плоскостями. Это происходит потому, что расстояния $d_1$, разделяющие плоскости плотнейшей упаковки, больше, чем расстояния $d_2$ между плоскостями с неплотной упаковкой (рис. 9.22). При сдвиге атомы, лежащие по разные стороны от плоскости скольжения, двигаются в противоположных направлениях. Возникающие в переходном состоянии искажения плотноупакованной структуры гораздо меньше, чем в случае структуры с неплотной упаковкой (9.22, б). Энергетический барьер, который вынужден преодолевать движущийся атом (например, как это показано стрелкой), перемещаясь из одной позиции в эквивалентную соседнюю, в случае 9.22, *б* намного больше.

Металлы с гранецентрированной кубической структурой (ГЦК) — Cu, Ag, Au, Pt, Pb, Ni, Al и др., как правило, более ковки и пластичны, чем металлы с гексагональной плотнейшей упаковкой (ГПУ) — Ti, Zr, Be или с объемноцентрированной кубической (ОЦК) — W, V, Mo, Cr, Fe. Из этого правила, впрочем,

имеются некоторые исключения, например Mg (ГПУ) и Nb (ОЦК) являются пластичными и ковкими. Эти качества определяются многими факторами, в том числе количеством плоскостей и направлений с плотной упаковкой, которыми обладает данная структура. В ГЦК-металлах имеются четыре группы плотноупакованных плоскостей, что можно показать, последовательно удаляя одну за другой каждую из четырех вершин, рас-

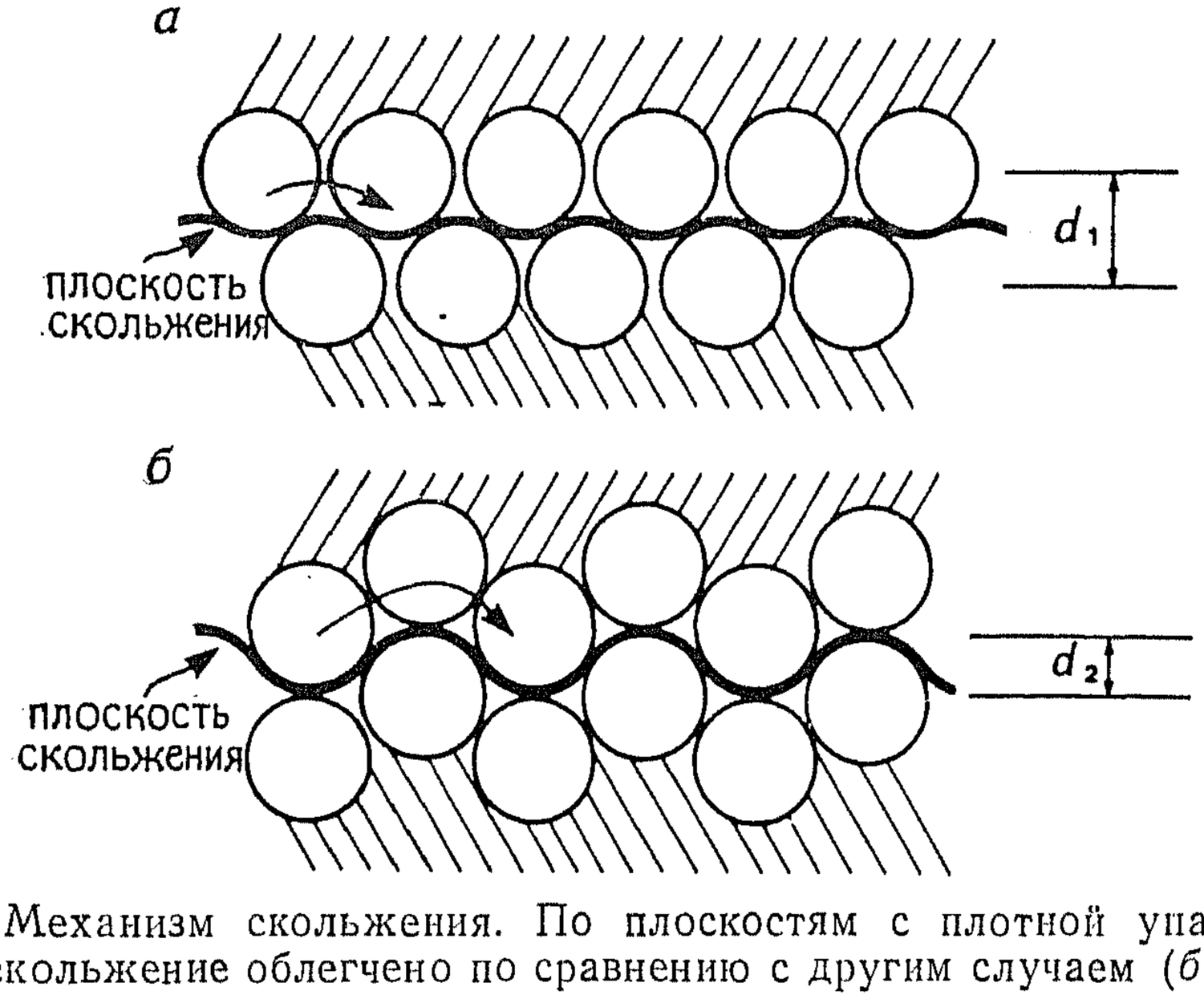



Рис. 9.22. Механизм скольжения. По плоскостям с плотной упаковкой (*а*) скольжение облегчено по сравнению с другим случаем (*б*).

положенных на верхней грани кубической элементарной ячейки (рис. 7.1). В каждом плотноупакованном слое в свою очередь имеются три направления с плотной упаковкой: $x—x'$, $y—y'$, $z—z'$ (рис. 7.1). Эти направления совпадают с диагоналями граней куба с индексами [110]; всего, таким образом, имеется шесть различных направлений с плотнейшей упаковкой.

В структуре с ГПУ имеется только одна группа слоев с плотнейшей упаковкой, которые параллельны базовой плоскости элементарной ячейки, показанной на рис. 7.5. Имеется также только три направления с плотнейшей упаковкой; все они лежат в базовой плоскости. Используя лишь рисунок, довольно трудно показать, что ГПУ обладает лишь одной группой плотноупакованных слоев (читатель должен либо принять это на веру, либо изготовить трехмерную модель, чтобы проверить этот вывод).

ОЦК-структура вообще не содержит слоев с плотной упаковкой. Координационное число атомов в этой структуре равно 8, тогда как в структурах с плотной упаковкой оно равно 12. Число направлений с плотной упаковкой в ОЦК-структуре равно четырем; эти направления соответствуют четырем объемным диагоналям куба, т. е. ⟨111⟩.

Поведение металлов под нагрузкой очень сильно зависит от ориентации нагрузки по отношению к плоскостям и направлениям скольжения. На рис. 9.23 показано поведение при растягивающей осевой нагрузке монокристаллического стержня из магния, приготовленного с такой ориентацией, что базовые плоскости гексагональной элементарной ячейки составляют угол 45° с продольной осью стержня. При нагрузках, не превышающих предел текучести (~70 Н/см²), кристалл испытывает *упругие деформации*, т. е. не подвергается непрерывному удлинению.

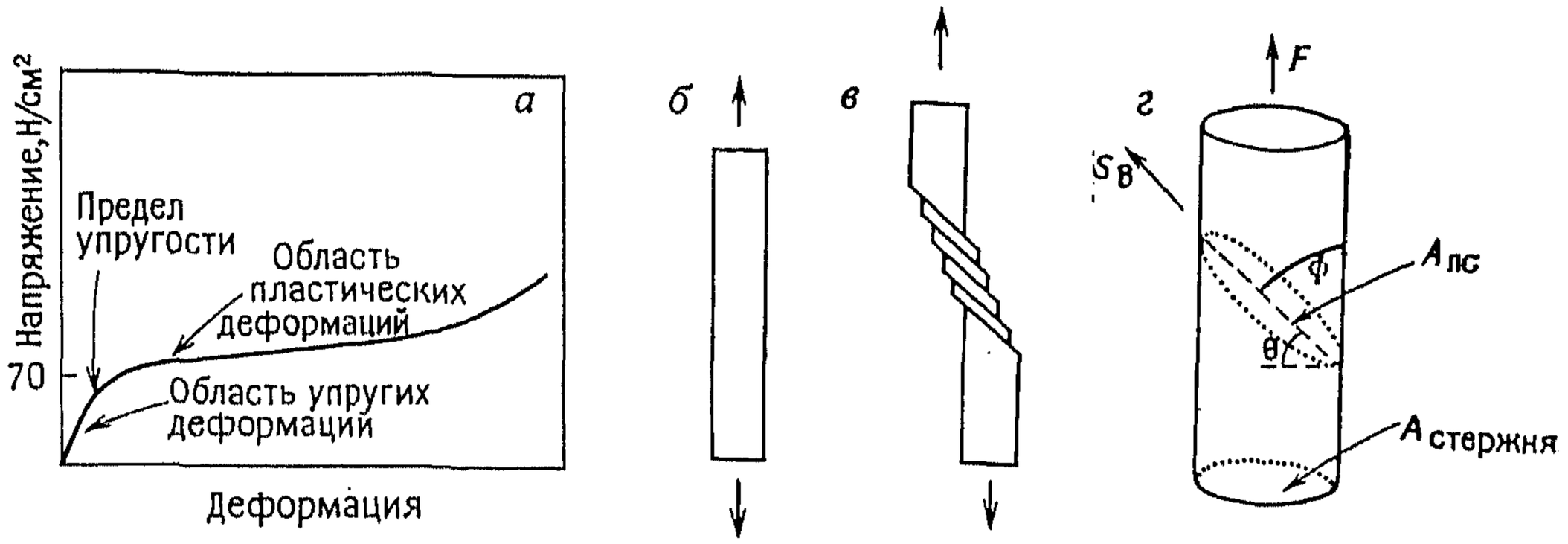



Рис. 9.23. *а* — кривая напряжение — деформация для монокристалла магния; *б* и *в* — скольжение и удлинение, происходящие под растягивающей нагрузкой; *г* — схема, поясняющая определение сдвигового напряжения.

Выше этой величины начинается *пластическое течение*, при котором наступает необратимое удлинение кристалла.

Металлический магний замечателен тем, что его можно вытянуть в несколько раз по сравнению с первоначальной длиной; схематически механизм такого удлинения показан на рис. 9.23, *в*. Относительному смещению подвергаются при этом массивные области, и возникающие следы скольжения настолько велики, что легко различимы в оптическом микроскопе. Для подобного наблюдения следов скольжения их минимальный размер должен быть равен ~2 мкм. Отдельная же дислокация, пройдя через кристалл, оставляет свой след скольжения, имеющий в высоту (или ширину) ~2 Å. Следовательно, для суммарного перемещения в 2 мкм вдоль одной плоскости скольжения должны пройти по меньшей мере 10 000 дислокаций.

Экспериментально показано, что если базовая плоскость магния ориентирована к оси стержня иначе, чем под углом 45°, то для пластического течения требуется бóльшая нагрузка, так как действующим является сдвиговое усилие, параллельное базовой плоскости. Поясним это более детально. При растягивающей силе $F$ (рис. 9.23, *г*) удельная нагрузка $S_A$, приложенная к плоскости скольжения, определяется соотношением

$$S_A = F/A_{пс} = F(\cos\theta/A_{ст}) \qquad (9.15)$$

где $A_{ст}$ — площадь поперечного сечения стержня, $A_{пс}$ — площадь плоскости скольжения, а $\theta$ — угол между $A_{ст}$ и $A_{пс}$. Нагрузка на плоскость скольжения содержит компоненту $S_B$, параллельную направлению скольжения в плоскости скольжения, которая определяется выражением

$$S_B = S_A \cos\phi = (F/A_{ст}) \cos\theta \cos\phi \qquad (9.16)$$

где $\phi$ — угол между направлением скольжения и осью нагрузки, а $S_B$ — результирующее напряжение сдвига. Величина $S_B$, необходимая для того, чтобы началось пластическое течение, называется *критическим результирующим напряжением сдвига.* Поскольку углы $\theta$ и $\phi$ взаимозависимы, то $S_B$ достигает максимального значения при $\theta = \phi = 45°$, т. е.

$$S_B = {}^1/_2 (F/A_{ст}) = {}^1/_2 S \quad \text{для} \quad \theta = \phi = 45° \qquad (9.17)$$

где $S$ — напряжение, приложенное к кристаллу. Из уравнения (9.16) следует, что если плоскости скольжения перпендикулярны или параллельны направлению приложенной нагрузки, то результирующее сдвиговое напряжение равно нулю, и скольжение, таким образом, происходить не может.

Способность ГЦК-металлов выдерживать бóльшие пластические деформации, чем ГПУ- и в особенности ОЦК-металлы, вполне объяснима. В ГЦК-металлах имеются четыре плоскости и шесть направлений плотнейшей упаковки, в которых может происходить скольжение. Поэтому при любом направлении приложенной нагрузки всегда находятся как минимум одна плоскость и одно направление (а обычно больше, чем 1 плоскость и 1 направление), которые удачно ориентированы относительно нагрузки и обеспечивают скольжение. В ГПУ-металлах, напротив, скольжение может легко проходить лишь в некотором диапазоне ориентации внешней нагрузки относительно кристалла. Различие двух групп металлов ярко проявляется при сравнении механических свойств не только монокристаллов, но и поликристаллических образцов. Из-за того что в любом поликристаллическом образце ГПУ-металлов практически наверняка имеются зерна, плоскости скольжения которых перпендикулярны или параллельны направлению нагрузки, пластическая деформация образца в целом оказывается сильно ограниченной. Напротив, ГЦК-металлы проявляют ковкость и пластичность как в виде монокристаллов, так и в поликристаллическом состоянии.

Критическое напряжение сдвига в них обычно невелико: так, для меди оно составляет 63,1, серебра 37,0, золота 90,5, алюминия 101,5 Н/см$^2$. Соответствующие значения для ГПУ-металлов позволяют разделить их на две группы. Первую образуют металлы с критическими приведенными напряжениями, близкими к тем, которыми обладают ГЦК-металлы: Zn 17,8, Cd 56,2 и

Mg 43,2 Н/см². Другая группа характеризуется гораздо более высокими значениями, например Be 3910, Ti 10 976 Н/см² (скольжение в титане возможно также в другой плотноупакованной плоскости, не являющейся базовой; в этом случае критическое приведенное напряжение сдвига составляет 4871 Н/см²). Причина столь высокого критического напряжения сдвига в Be, Ti, а также Zr заключается, по-видимому, в некотором сжатии элементарных ячеек этих металлов вдоль оси $c$ (перпендикулярно базовой плоскости). Идеальная гексагональная элементарная ячейка характеризуется отношением параметров $c/a$, равным 1,632, а для Zn, Cd и Mg эти величины составляют 1,856; 1,836 и 1,624, что больше идеального значения или близко к нему. Для Be, Ti и Zr значения $c/a$, напротив, заметно меньше идеального (1,586; 1,588; 1,590), что отражает факт уменьшения расстояния между соседними слоями, лежащими в базовой плоскости. В результате скольжение вдоль базовой плоскости сильно затрудняется.

Для ОЦК-металлов критическое приведенное напряжение сдвига также велико (в частности, для α-Fe оно составляет ~2744 Н/см²), так как в их структуре, хотя она и обладает четырьмя направлениями с плотнейшей упаковкой, полностью отсутствуют плотноупакованные плоскости.

### *9.8.3. Дислокации, вакансии и дефекты упаковки*

Часто принято считать, что дислокации и точечные дефекты, хотя они и представляют собой два типа несовершенств одного и того же кристалла, все же должны изучаться разными направлениями науки о твердом теле. При этом вакансии, межузельные атомы и дефекты упаковки считают «химическими» дефектами, свойственными данной структуре, и отводят им важную роль в химических реакциях и массопереносе. Дислокации же рассматривают скорее как «физические» дефекты и считают их ответственными в основном за механические свойства материалов. Однако на современном уровне понимания поведения дефектов стало вполне ясно, что в реальных процессах дислокации и точечные дефекты тесно связаны. Вакансии, например, играют свою роль при движении дислокаций путем *переползания* (рис. 9.24). Атомы, находящиеся на конце добавочной полуплоскости, составляющей дислокацию, могут передвигаться, если с ними соседствуют вакансии. В результате такого перемещения атомов дислокация становится короче или, как говорят, начинает «ползти» из кристалла. Тесная связь существует также между дислокациями и обсуждавшимися выше (разд. 9.6.2) дефектами упаковки. На рис. 9.25 показаны проекции двух слоев структуры ГЦК-металла. В верхнем слое (светлые кружки) пропущен один

зигзагообразный ряд атомов, что соответствует образованию отрицательной краевой дислокации в нижнем слое непосредственно под пропущенным рядом. Иначе говоря, присутствие в нижней части кристалла добавочной полуплоскости, заканчивающейся краевой дислокацией в нижнем слое, вынуждает атомы ближайшего следующего верхнего слоя перестраиваться таким образом, что образуется пропуск целого атомного ряда (на рис. 9.25, *в* показана другая проекция). Нижняя часть кристалла на этом рисунке оканчивается слоем, в проекции которого находятся атомы *1*, *2*, *3* и *4*; верхний слой с пропущенным рядом эквивалентен слою, содержащему атомы *5*, *6* и *7*. Движение отрицательной дислокации, показанной на рис. 9.25, *в*, происходит путем перемещения вакантного ряда над дислокацией на место соседних атомных рядов, так что атом *6* и атомы над ним испытывают боковые смещения. Направление этого смещения на рис. 9.25, *а* показано стрелкой. Последовательность чередования слоев не меняется при прохождении дислокации, так как атомы верхнего слоя занимают B-позиции как до, так и после скольжения. Направление вектора Бюргерса совпадает с направлением стрелок, а его величина примерно равна одному атомному диаметру.

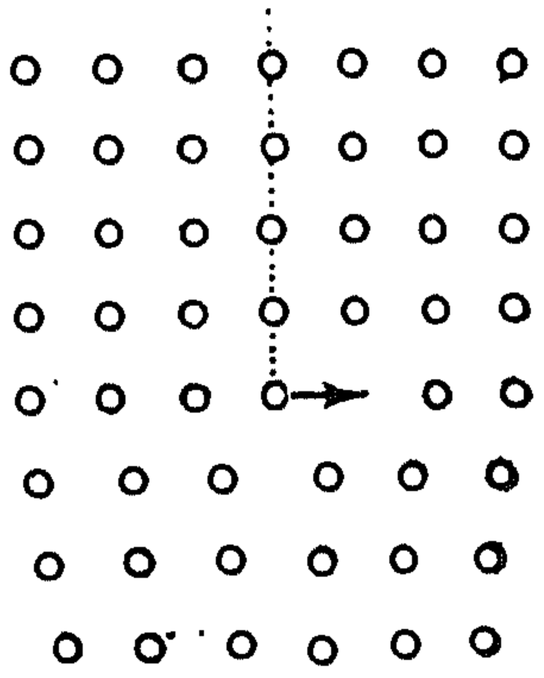


Рис. 9.24. Переползание краевой дислокации за счет миграции вакансий.

Такие атомные перемещения, которые показаны на рис. 9.25, *а*, относительно трудно осуществимы, так как атомы верхнего слоя фактически вынуждены преодолевать вершины атомов нижнего слоя, для того чтобы следовать по направлению, указанному стрелками. Гораздо легче альтернативный путь (рис. 9.25, *б*). В этом случае перемещение достигается двумя последовательными «обходными» шагами меньшей протяженности (стрелки *1* и *2*). На каждом из этих шагов атомы B-типа пересекают низкие барьеры между двумя атомами A-типа. После первого шага (стрелка *1*) атомы попадают в позиции C; такие положения занимают атомы изображенного на рисунке зигзагообразного ряда. После следующего шага (стрелка *2*) атомы попадают в соседние B-позиции. Двухэтапный механизм перемещения приводит к расщеплению дислокаций на *две частичные дислокации*, образование которых вполне оправдано энергетически. Атомы могут легче преодолеть путь через два невысоких энергетических барьера, чем через один высокий, даже если суммарное расстояние при этом увеличивается. Если судить по величине вектора Бюр-

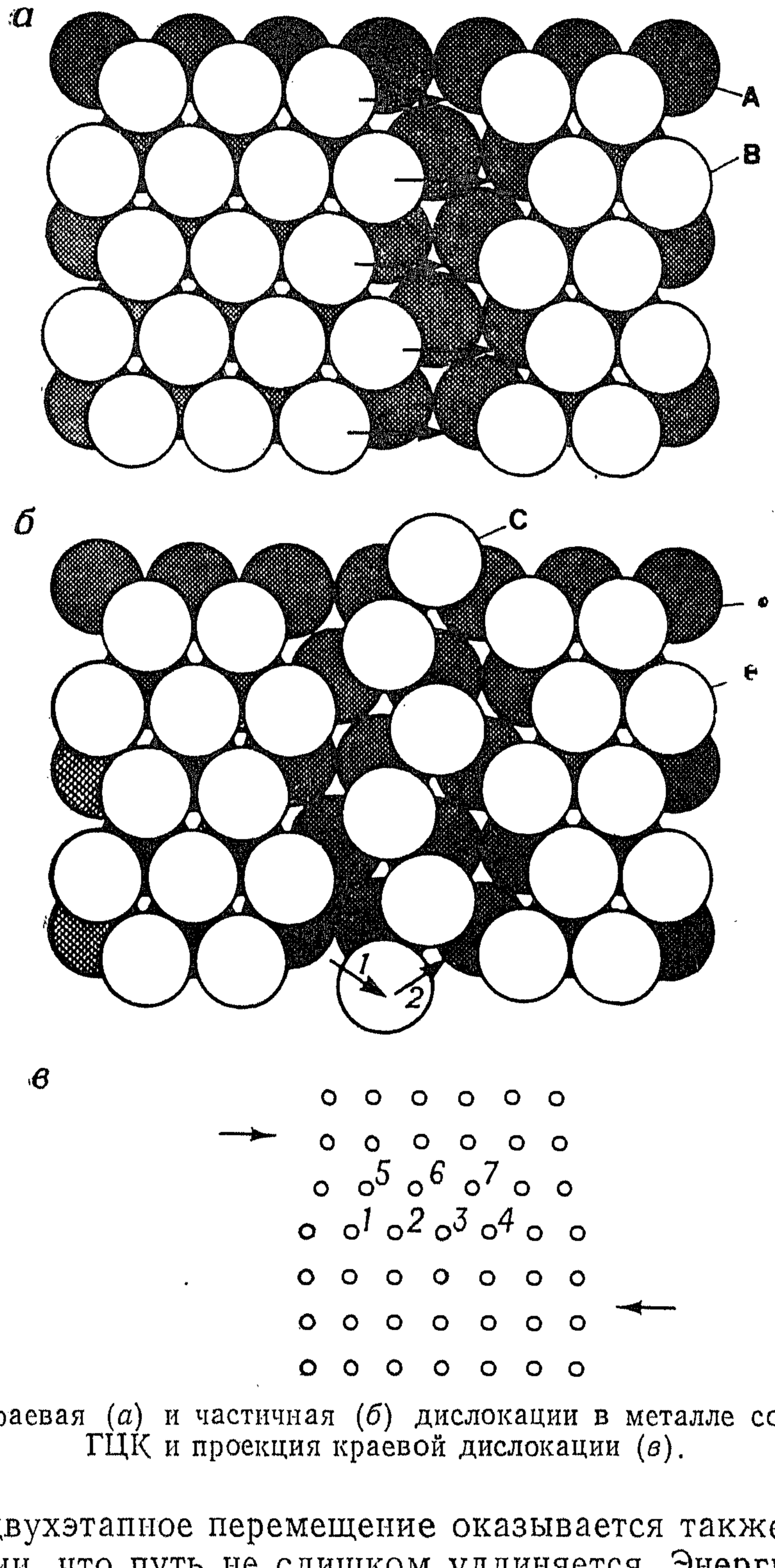



Рис. 9.25. Краевая (*а*) и частичная (*б*) дислокации в металле со структурой ГЦК и проекция краевой дислокации (*в*).

герса, то двухэтапное перемещение оказывается также выгоднее при условии, что путь не слишком удлиняется. Энергия $E_1$ прямых прыжков на расстояние $b$ определяется соотношением $E \sim |b|^2$. Каждый «обходный» прыжок при механизме расщепления дислокаций осуществляется на расстояние $b\sqrt{3}$, поскольку его направление составляет 30° с горизонталью. Таким образом,

суммарная энергия $E_2$ для двух последовательных прыжков пропорциональна $(b\sqrt{3})^2+(b\sqrt{3})^2$, т. е. $E_2\simeq{}^2/_3|b|^2$ и $E_2<E_1$.

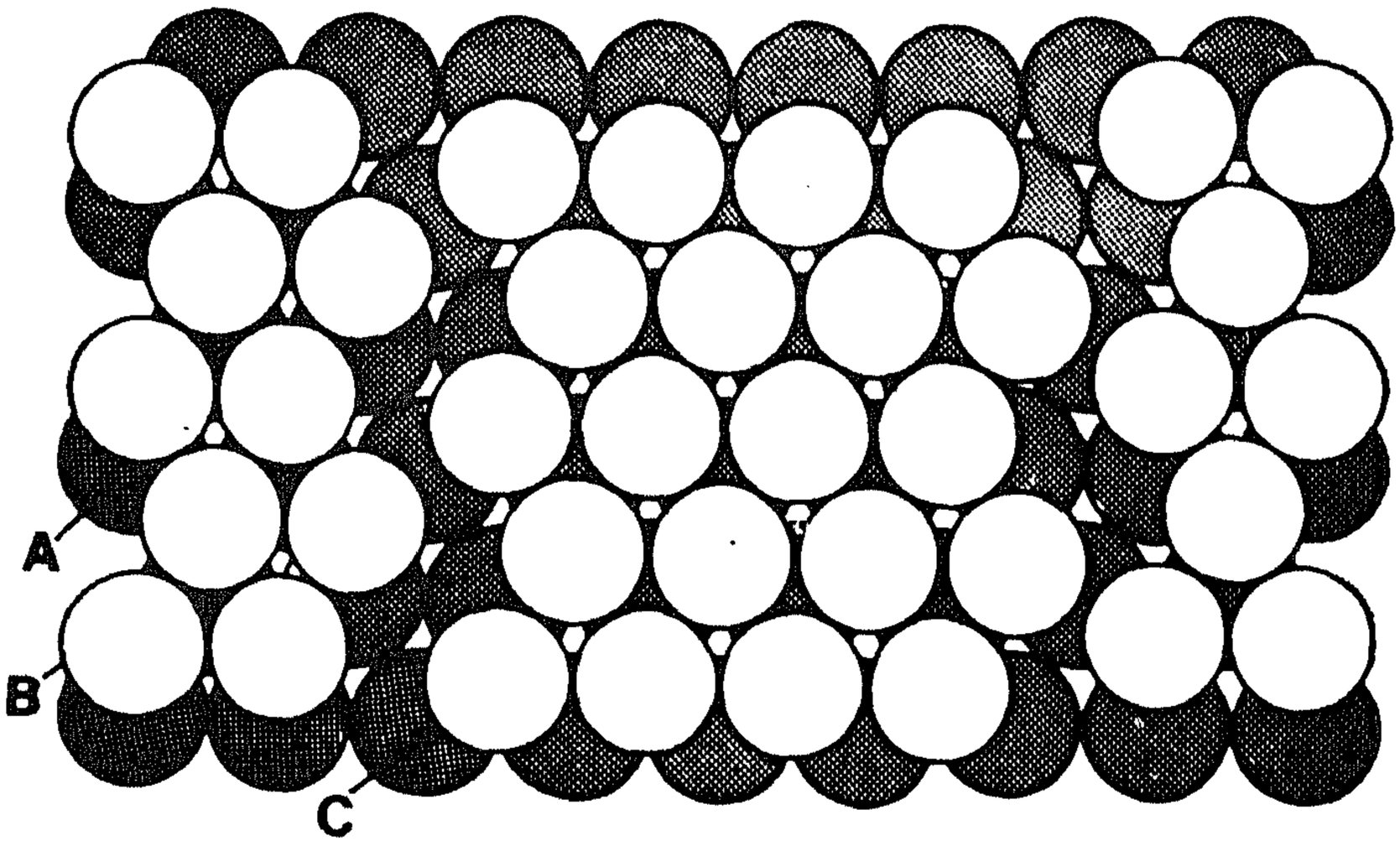



Рис. 9.26. Взаимное расположение двух частичных дислокаций, приводящее к образованию дефекта упаковки.

В результате взаимного отталкивания частичные дислокации могут перемещаться в противоположных направлениях (рис. 9.26). Между двумя частичными дислокациями последовательность упаковки атомов нарушена, так как все атомы, обозначенные светлыми кружками, занимают С-позиции. Таким образом в кристалле образовался дефект упаковки. Если две частичные дислокации смогут дойти до противоположных поверхностей кристалла, то получится дефект упаковки размером в целый атомный слой. Реализуется или нет такая возможность в действительности — неизвестно, но очевидно, что между дислокациями, частичными дислокациями и дефектами упаковки существует вполне определенная генетическая связь.

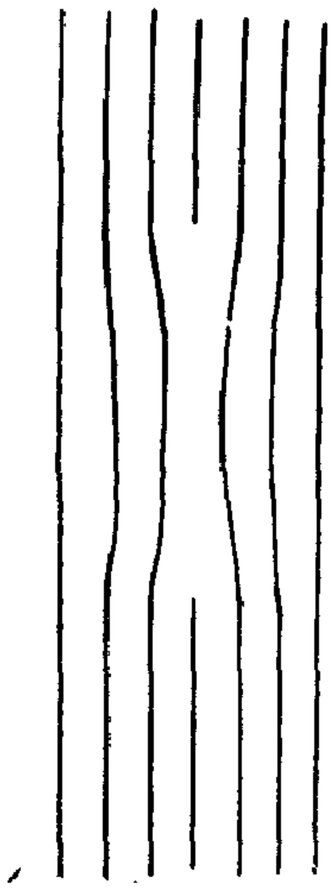


Рис. 9.27. Уплотнение (коллапс) структуры в месте образования кластера вакансий, приводящее к образованию дислокационной петли.

Согласно одному из гипотетических механизмов, возникновению дислокаций предшествует образование кластера вакансий в определенной плоскости кристалла, сопровождаемое последующим локальным «схлопыванием» структуры, при котором появляется дислокационная петля. Детально это происходит следующим образом. Если вакансии в чистом металле объединяются в некоторой плоскости так, что все атом-

ные узлы внутри области некоторого радиуса оказываются пустыми, то в структуре образуются полые диски. Противоположные поверхности диска прогибаются, как показано на рис. 9.27, а их противоположные края представляют собой фактически краевые дислокации противоположных знаков. Таким образом, этот механизм образования дислокаций не связан никоим образом с механическими напряжениями, однако он может играть заметную роль только при высокой температуре, когда вакансии образуются легко и имеют высокую подвижность.

### *9.8.4. Дислокации и границы блоков*

В тех случаях, когда угол разориентации двух соседних зерен поликристаллического материала мал, границу раздела этих зерен можно рассматривать как сетку дислокаций. Кристалл, изображенный на рис. 9.28, содержит шесть положительных краевых дислокаций, заканчивающихся на различной высоте. Каждая из них несколько увеличивает ширину верхней части кристалла по сравнению с нижней, так что суммарный эффект присутствия на одной границе нескольких дислокаций с одинаковой ориентацией сводится к угловой разориентации двух областей одного и того же кристалла. Поверхность, на которой заканчиваются дислокации (она перпендикулярна плоскости рисунка), можно рассматривать как границу между левой и правой частями кристалла, существующую несмотря на то, что непрерывность кристаллической структуры на этой границе в целом не нарушается. Границы такого типа называются *малоугловыми границами зерен.* Доменная, или мозаичная, структура монокристаллов (рис. 9.13) также может быть описана в рамках представлений о малоугловых границах.

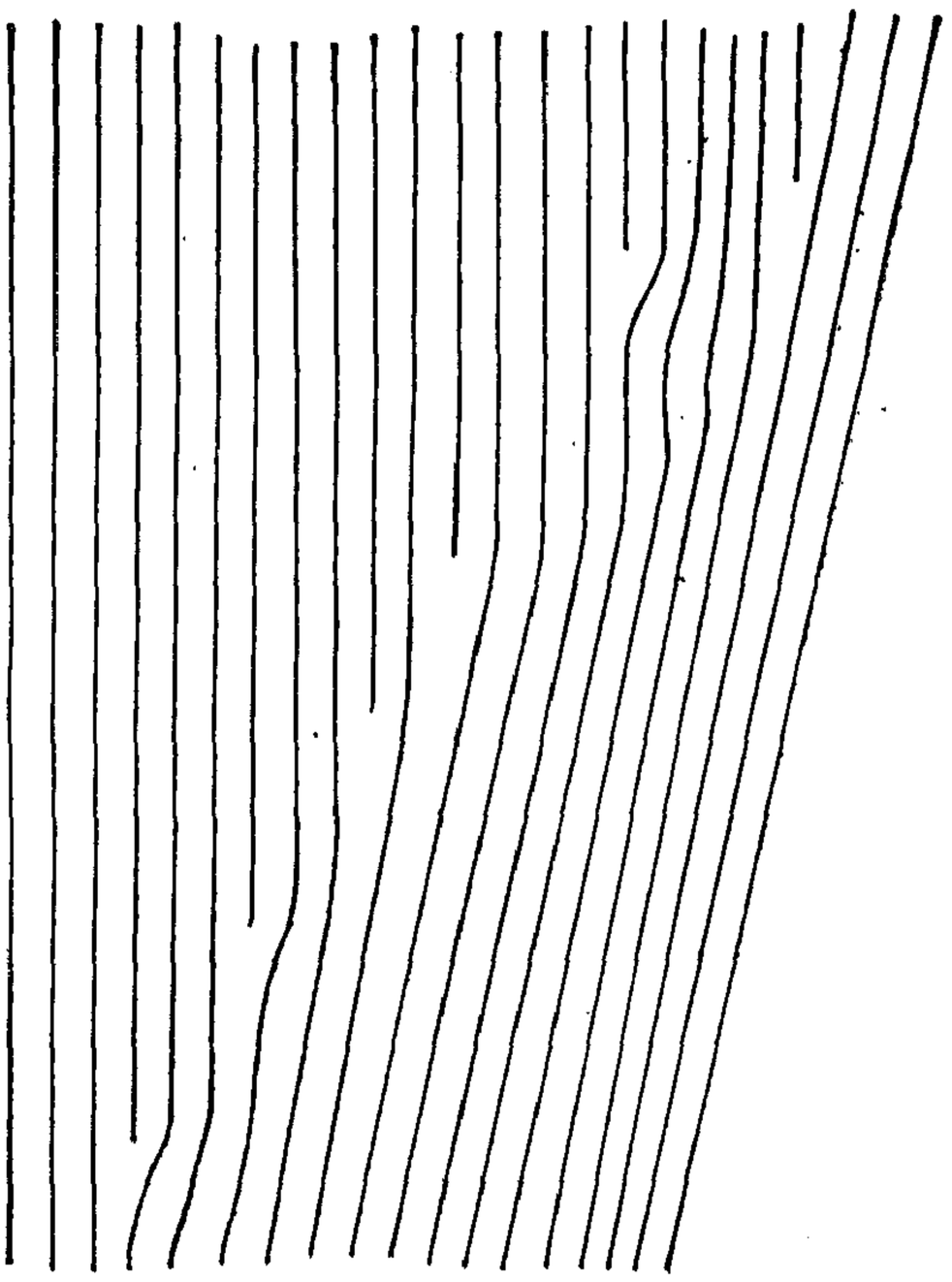


Рис. 9.28. Скопление краевых дислокаций, приводящее к образованию малоугловой границы.

Угловую разориентацию двух зерен легко рассчитать из следующих соображений. Если через кристалл толщиной 1 мкм

(т. е. 10 000 Å) проходят пять положительных краевых дислокаций, образующих малоугловую границу, то с одной стороны кристалл утолщается на 5 атомных плоскостей (т. е. примерно на 10 Å) по сравнению с противоположной стороной. Угол разориентации зерен составляет тогда $\theta = \mathrm{tg}^{-1}(10/10\,000) = 0{,}057°$. Малоугловые границы иногда удается выявить, подобрав удачно режим травления поверхности, но для того, чтобы в оптическом микроскопе можно было увидеть отдельные ямки травления, они должны иметь размер $\geqslant 1$—2 мкм и находиться примерно на таком же расстоянии друг от друга. Дислокационная модель строения малоугловых границ «работает» при угловой разориентации, не превышающей нескольких градусов.

При разориентации, достигающей 10—20°, краевые дислокации должны были бы располагаться настолько близко друг к другу, что их раздельное существование становится невозможным. Доменная структура монокристаллов проявляется в уширении рентгеновских отражений по сравнению с шириной ожидаемой для идеального монокристалла. Таким образом угловая разориентация зерен или доменов может быть исследована двумя независимыми способами — по уширению рентгеновских рефлексов и путем подсчета ямок травления; результаты этих методов хорошо согласуются между собой. Хотя вопрос о поверхностной энергии кристаллов выходит за рамки этой книги, тем не менее стоит упомянуть о том, что экспериментально найденные и теоретически рассчитанные энергии границ зерен хорошо соответствуют друг друга. Так, предел упругости, рассчитанный Ридом и Шокли на основании дислокационной модели границ зерен, удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными, полученными на поликристаллах FeSi, имевших разориентацию соседних зерен вплоть до 30°.

## Упражнения

9.1. Объясните, почему дефектность всех кристаллических тел возрастает с повышением температуры.

9.2. Используя данные, приведенные на рис. 9.4, рассчитайте энтальпию образования дефектов Френкеля в AgCl.

9.3. Какие дефекты должны доминировать в следующих кристаллах: а) NaCl, легированный $MnCl_2$; б) $ZrO_2$, легированный $Y_2O_3$ (гл. 10, 13); в) $CaF_2$, легированный $YF_3$; г) Si, легированный As (гл. 14); д) Al, раскованный в тонкую пластину; е) $WO_3$ после нагревания в восстановительной атмосфере.

9.4. Объясните, почему медь — гораздо более мягкий металл, чем вольфрам.

9.5. Как изменится рентгенограмма порошка β′-латуни в результате упорядочения атомов Cu и Zn (рис. 9.11)? Отличаются ли рентгенограммы β- и β′-латуней?

9.6. При низкой концентрации дефектов для анализа равновесий послед-

них применяется закон действующих масс. С какими трудностями могут быть связаны попытки применения этого метода к равновесиям с большими концентрациями дефектов?

9.7. Для какого типа дислокаций характерно следующее сочетание признаков: а) вектор Бюргерса параллелен направлению сдвига и перпендикулярен направлению дислокации; б) вектор Бюргерса перпендикулярен направлению сдвига и параллелен линии дислокации?

9.8. Укажите предполагаемые направления скольжения в следующих материалах: а) Zn; б) α-Fe; в) Cu; г) NaCl.

9.9. Полагая энтальпию образования дефектов Шоттки в NaCl равной 2,3 эВ, а долю вакантных узлов при 750 °С $10^{-5}$, рассчитайте равновесную концентрацию дефектов Шоттки в NaCl при следующих температурах (°С): а) 300; б) 25.

## *Литература*


1. *Abbink H. C., Martin D. S.*, J. Phys. Chem. Solids, **27**, 205 (1966).
2. *Anderson J. S.*, Bull. Soc. Chim. France, 7, 2203 (1969).
3. *Anderson J. S.*, J. Chem. Soc. (Dalton), **1973**, 1107 (1973).
4. *Barr L. W., Lidiard A. B.*, Defects in Ionic Crystals, in Physical Chemistry, W. Jost (ed.), Vol. 10, Academic Press, N. Y., 1970.
5. *Brook R. J.*, Defect Structure of Ceramic Materials, ch. 3, in: Electrical Conductivity in Ceramic and Glass, N. M. Tallan (ed.), Part A, Marcel Dekker, N. Y. (1974).
6. *Eyring LeRoy, O'Keeffe M.*, The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Compounds, North Holland, 1970.
7. *Fine M. E.*, Introduction to Chemical and Structural Defects in Crystalline Solids, in: Treatise on Solid State Chemistry, N. B. Hannay (ed.), Vol. 1, Plenum Press, 1973.
8. *Greenwood N. N.*, Ionic Crystals, Lattice Defects and Nonstoichiometry, Butterworths, London, 1968.
9. *Hoppe R.*, The coordination number — an inorganic chameleon, Angew. Chemie, Intern. Ed., **9**, 25 (1970).
10. *Hull D.*, Introduction to Dislocations, Pergamon, 1965.
11. *Kelly A.*, Strong Solids, Clarendon Press, Oxford, 1966.
12. *Кофстадт П.* Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. — М.: Мир, 1975.
13. *Крёгер Ф.* Химия несовершенных кристаллов. — М.: Мир, 1969.
14. *Libowitz G. G.*, Defect equilibria in solids, in: Treatise on Solid State Chemistry, N. B. Hannay (ed.). Vol. 1, Plenum Press, 1973.
15. Нестехиометрические соединения. Под ред. Е. Манделькорн. — М.: Химия, 1971.
16. *Moore W. J.*, Seven Solid States, W. A. J. Benjamin Inc., 1967.
17. *Mooser E., Pearson W. B.*, Acta Cryst., **12**, 1015 (1959).
18. *Nabarro F. R. N.*, Theory of Crystal Dislocations, Clarendon Press, Oxford, 1967.
19. *Nolting J.*, Disorder in Solids, Angew. Chemie, Intern. Ed., **9**, 989 (1970).
20. Проблемы нестехиометрии/Под ред. А. Рабенау. — М.: Металлургия, 1975.
21. *Read W. T., Jr.*, Dislocations in Crystals. McGraw-Hill, N. Y., 1953.
22. *Reed-Hill R. E.*, Physical Metallurgy Principles, Van Nostrand Reinhold, 1964.
23. *Rees A. L. G.*, The Defect Solid State, Methuen, 1954.
24. *Wert C. A., Thomson R. M.*, Physics of Solids, 2nd ed., McGraw-Hill, 1970.

# Глава 10

# ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ

Для кристаллических материалов весьма характерно образование твердых растворов, которые представляют собой фазы переменного состава. Часто для получения материалов с определенными свойствами (имеются в виду такие свойства, как электропроводность, ферромагнетизм и т. д.) эти материалы модифицируют, изменяя состав, что приводит к образованию твердых растворов.

Различают ряды твердых растворов двух типов: 1) *твердые растворы замещения*, в которых растворенные атомы или ионы замещают атомы или ионы того же заряда в принадлежащих им позициях исходной структуры; 2) *твердые растворы внедрения*, при образовании которых растворенные частицы занимают позиции, вакантные в исходной структуре, не вытесняя при этом атомов или ионов исходной структуры.

Исходя из этих двух основных типов, можно получить ряд других, более сложных механизмов образования твердых растворов, в которых внедрение и замещение осуществляются совместно и(или) вводятся атомы с зарядами, отличающимися от заряда соответствующих ионов исходной решетки.

## 10.1. Твердые растворы замещения

В качестве примера рассмотрим твердые растворы, образующиеся между $Al_2O_3$ и $Cr_2O_3$ при высокой температуре. Оба крайних члена этого раствора имеют структуру корунда, образованную почти плотной упаковкой ионов кислорода и ионами $Al^{3+}$ (или $Cr^{3+}$), занимающими 2/3 имеющихся в такой упаковке октаэдрических позиций. Формулу твердого раствора можно запи-

сать в виде $Al_{2-x}Cr_xO_3$ ($0 \leqslant x \leqslant 2$). При промежуточных значениях $x$ ионы $Al^{3+}$ и $Cr^{3+}$ неупорядоченно распределены по тем октаэдрическим позициям, которые заняты в структуре чистых компонентов. Таким образом, в каждом конкретном октаэдрическом узле решетки может находиться $Al^{3+}$ или $Cr^{3+}$, а вероятность нахождения того или другого зависит от параметра состава $x$. Рассматривая структуру в целом, можно усреднить занятость этих позиций и считать, что каждая из них занята «усредненным» катионом, имеющим промежуточные между $Al^{3+}$ и $Cr^{3+}$ свойства, атомную массу, размер и т. д.

Для образования твердых растворов замещения компоненты должны удовлетворять нескольким требованиям. Ионы, замещающие друг друга, должны обладать одинаковым зарядом (в противном случае будут образовываться также вакансии или, наоборот, межузельные ионы) и достаточно близкими размерами. Анализируя многочисленные экспериментальные данные по сплавам, можно сделать вывод, что для образования протяженной области твердых растворов замещения относительная разность атомных радиусов металлов не должна превышать 15%. Допустимые различия в размерах ионов при образовании твердых растворов в неметаллических системах трудно охарактеризовать количественно [в значительной степени из-за неопределенности в самих размерах ионов (гл. 8)], однако ясно, что они могут быть и больше 15%. Например, катионы щелочных металлов имеют следующие кристаллические радиусы (в ангстремах) по шкале Полинга: $Li^+$ 0,60; $Na^+$ 0,95; $K^+$ 1,33; $Rb^+$ 1,48; $Cs^+$ 1,69. Различие в размерах ионов $K^+$ и $Rb^+$, как и $Rb^+$ и $Cs^+$, меньше 15%, и твердые растворы между соответствующими солями этих металлов весьма распространены. Однако соли натрия и калия также, как правило, образуют твердые растворы (например, KCl и NaCl при высокой температуре), несмотря на то, что радиус $K^+$ на 40% превышает радиус $Na^+$. В ряде случаев ионы $Li^+$ и $Na^+$ способны замещать друг друга в ограниченном интервале составов, хотя различие в их радиусах превышает 60%. Размеры $Li^+$ и $K^+$ отличаются слишком сильно, и в результате их соли не проявляют заметной взаимной растворимости. Рассмотренные соотношения не изменятся, если вместо радиусов Полинга использовать радиусы по Шеннону и Пруитту (рис. 8.3).

Для образования непрерывного ряда твердых растворов, необходимо, чтобы крайние члены этого ряда были изоструктурны. Обратное утверждение, однако, не всегда справедливо: из того, что две фазы изоструктурны, еще совсем не следует, что они образуют твердые растворы. Например, LiF и CaO имеют структуру каменной соли, однако в кристаллическом состоянии друг с другом не смешиваются (т. е. не образуют твердого раствора).

Если непрерывные ряды твердых растворов образуются лишь

в некоторых благоприятных случаях, как, например, в системе $Al_2O_3$—$Cr_2O_3$ при высокой температуре, то образование ограниченных твердых растворов наблюдается гораздо чаще. Ограничение, касающееся изоструктурности крайних составов, в этом случае уже не действует. Например, минералы форстерит $Mg_2SiO_4$ (структура оливина) и виллемит $Zn_2SiO_4$, как видно из фазовой диаграммы (рис. 10.1), частично растворимы друг в друге, несмотря на то что их структуры сильно различаются. Оливин содержит кислородные слои с упаковкой, близкой к плотной гексагональной, тогда как в виллемите нет кислородных плотноупакованных слоев. В структуре и того и другого соединения содержатся тетраэдры $SiO_4$, но магний в оливине находится в октаэдрическом окружении, а цинк в виллемите — в тетраэдрическом. Однако оба эти катиона не слишком «требовательны» к типу окружения и могут занимать как те, так и другие позиции: в твердых растворах на основе форстерита $(Mg_{2-x}Zn_x)SiO_4$ цинк занимает октаэдрические позиции ионов магния, а в твердых растворах на основе виллемита $(Zn_{2-x}Mg_x)SiO_4$, напротив, магний замещает цинк в тетраэдрических позициях. Наблюдающееся в сложных оксидах некоторое предпочтение иона $Mg^{2+}$ к октаэдрическому окружению, а $Zn^{2+}$ — к тетраэдрическому является следствием несколько большего размера $Mg^{2+}$ по сравнению с $Zn^{2+}$*.

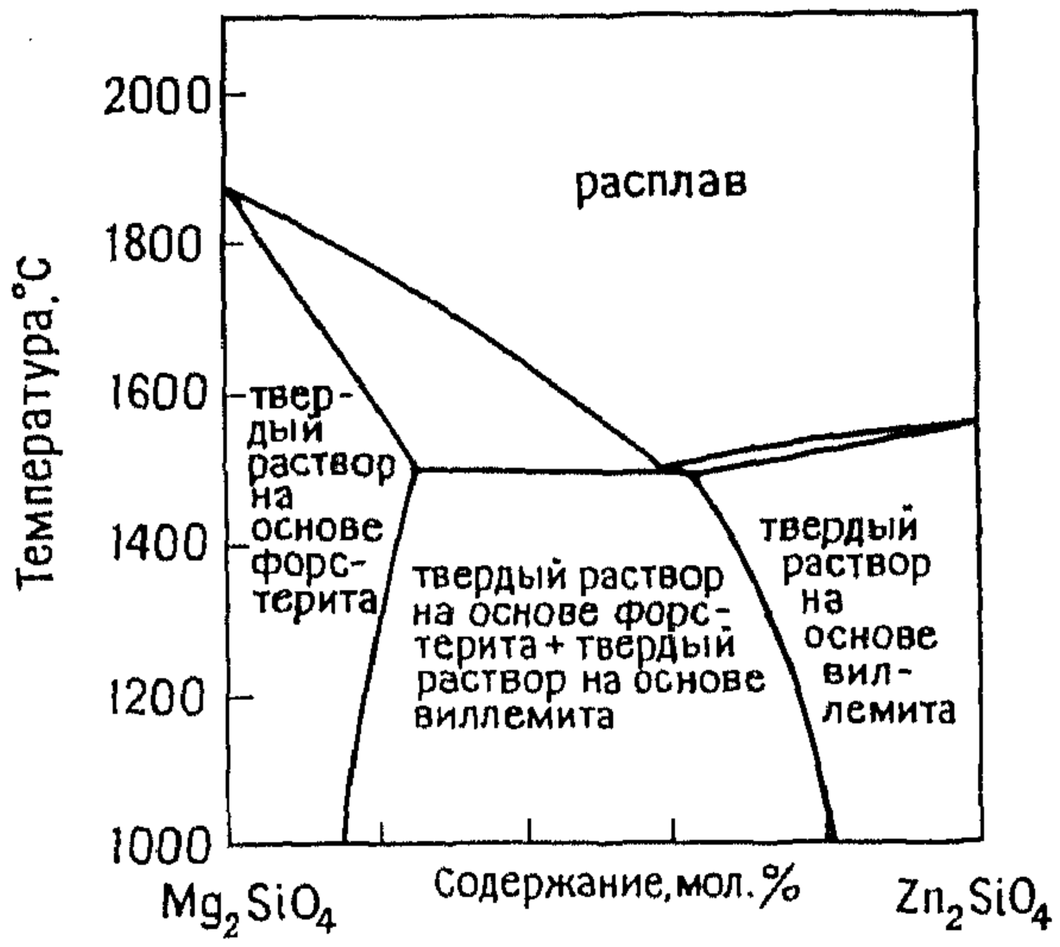



Рис. 10.1. Фазовая диаграмма системы $Mg_2SiO_4$ (форстерит) — $Zn_2SiO_4$ (виллемит) [10].

Ион $Al^{3+}$ в оксидных соединениях также может находиться в четверной и шестерной координациях, что проявляется в системе $LiAlO_2$—$LiCrO_2$. На основе $LiCrO_2$ образуется протяженный твердый раствор $Li(Cr_{1-x}Al_x)O_2$ $(0 \leqslant x \leqslant 0{,}6)$, в котором $Al^{3+}$ и $Cr^{3+}$ занимают октаэдрические позиции. В $LiAlO_2$, однако, $Al^{3+}$ находится в тетраэдрическом окружении, которое неблагоприятно для ионов $Cr^{3+}$. В итоге твердые растворы на основе $LiAlO_2$ не образуются.

В тех случаях, когда взаимозамещающие ионы значительно

---

* Предпочтение иона $Zn^{2+}$ тетраэдрическим позициям связано с заметной ковалентностью его связи с $O^{2-}$. — *Прим. ред.*

различаются по размеру, обычно наблюдается, что частичное замещение бóльших ионов на меньшие происходит гораздо легче, чем наоборот. Например, в метасиликате натрия $Na_2SiO_3$ при высокой температуре (~800 °С) больше половины ионов $Na^+$ могут быть замещены ионами $Li^+$ (образуется твердый раствор $(Na_{2-x}Li_x)SiO_3$), тогда как в $Li_2SiO_3$ обратное замещение ($Li^+$ на $Na^+$) происходит не больше чем на 10%.

Многие виды атомов и ионов заменяют друг друга, образуя твердые растворы замещения. Силикаты и германаты часто бывают изоструктурны и образуют твердые растворы с $Si^{4+} \rightleftarrows Ge^{4+}$-замещением. Лантаноиды благодаря близости своих размеров крайне склонны к образованию взаимных твердых растворов, например в форме оксидов. Именно в этом состоит одна из причин тех трудностей, которые испытывали химики в прошлом, пытаясь осуществить разделение лантаноидов. Твердые растворы могут быть образованы также взаимным замещением анионов (например, растворы в системе AgCl—AgBr). Однако растворы такого типа менее распространены, нежели образованные замещением катионов; это связано, очевидно, с тем, что анионов с близкими размерами не так много и они различаются как по характеру образуемых связей, так и по типу предпочтительной координации.

Многие сплавы представляют собой твердые растворы замещения; в частности, в бронзах атомы меди и цинка замещают друг друга в широком интервале составов.

## 10.2. Твердые растворы внедрения

На основе многих металлов образуются твердые растворы внедрения, в которых атомы малого размера, такие, как атомы водорода, углерода, бора, азота и т. д., занимают свободные междоузлия металлической решетки. В частности, металлический палладий, хорошо известный своей способностью поглощать большие объемы газообразного водорода, образует гидрид состава $PdH_x$, представляющий собой твердый раствор внедрения на основе ГЦК-структуры палладия. Пока еще остается невыясненным, какие пустоты — октаэдрические или тетраэдрические, занимает водород в этой структуре; есть указания на то, что местоположение водорода зависит от состава гидрида. Наиболее важное практическое значение, по-видимому, имеет твердый раствор, образующийся при внедрении углерода в октаэдрические позиции ГЦК-структуры γ-железа. Образование этого твердого раствора — центральный момент в технологии стали (подробнее освещается в гл. 11).

## 10.3. Более сложные механизмы образования твердых растворов

Рассмотрим теперь, что́ происходит при катионном замещении, если заряды катионов различны (рис. 10.2)*.

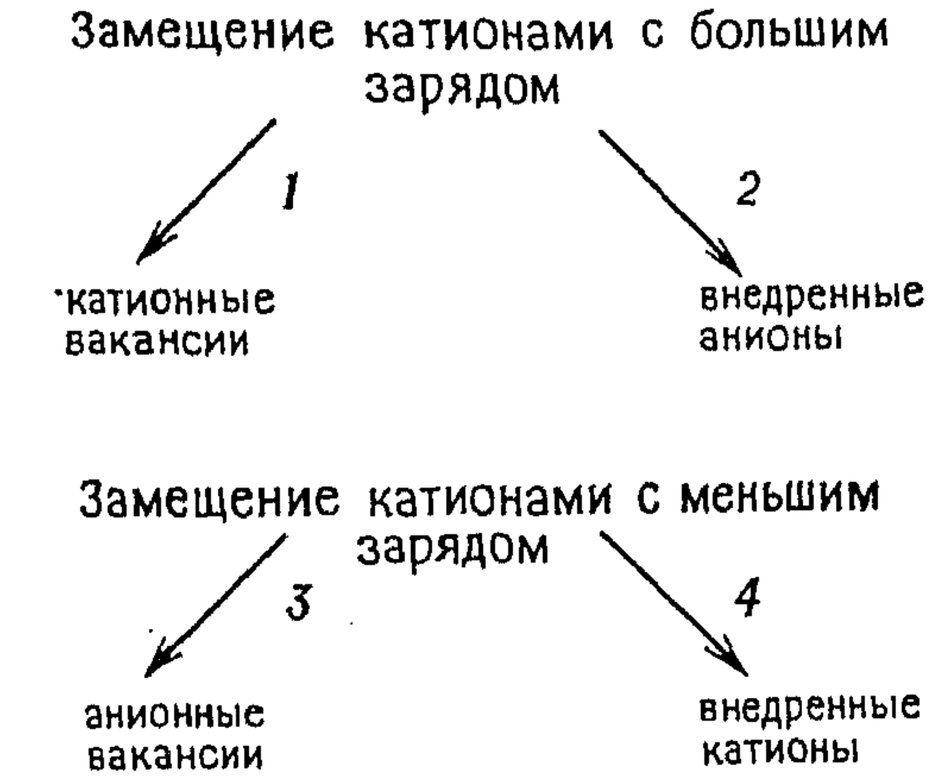



Рис. 10.2. Сложные механизмы образования твердых растворов.

### *10.3.1. Образование катионных вакансий*

Если катион, принадлежащий исходной структуре, имеет заряд меньший, чем замещающий его катион, то требуются дополнительные изменения структуры для сохранения электронейтральности. Один из возможных путей заключается в образовании вакансий. Например, при растворении малых количеств $CaCl_2$ в NaCl каждый ион $Ca^{2+}$ замещает два иона $Na^+$ — одно из мест, занимаемых ионами $Na^+$, остается благодаря этому незанятым. Состав такого твердого раствора можно выразить формулой $Na_{1-2x}Ca_xV_xCl$ (при 600 °C $0 \leqslant x \leqslant 0{,}16$), где $V$ означает свободные катионные позиции (гл. 9).

При высоких температурах шпинель $MgAl_2O_4$ образует широкую область твердых растворов с $Al_2O_3$ (рис. 10.3): ионы $Al^{3+}$ замещают ионы $Mg^{2+}$, расположенные в тетраэдрических узлах в отношении 2 : 3. Формулу такого твердого раствора следует записать в виде $Mg_{1-3x}Al_{2+2x}O_4$; при его образовании должны появиться также $x$ незанятых катионных позиций.

Многие соединения переходных металлов относятся к нестехиометрическим (т. е. могут существовать в интервале составов) благодаря тому, что ионы переходных металлов склонны к изменениям степени окисления. Эти соединения, например вюстит $(Fe^{2+}_{1-3x}Fe^{3+}_{2x})O$, отвечающий суммарной формуле $Fe_{1-x}O$ $(0 < x \leqslant 0{,}1)$, можно рассматривать также как твердые растворы. Представление о структуре вюстита как состоящей из ионов $Fe^{2+}$, $Fe^{3+}$ и катионных вакансий, хаотически распределенных по октаэдрической подрешетке структуры типа NaCl, является сильно упрощенным и не соответствует действительности; на самом деле в данном случае образуются кластеры дефектов (гл. 9).

---

* Схема, представленная на рис. 10.2, упрощена; автор исходит из двух предположений, далеко не всегда справедливых — ионности связи и отсутствия возможности образования структур с протяженными дефектами типа фаз Магнелли. — *Прим. ред.*

### *10.3.2. Механизм внедренных анионов*

Другой механизм замещения катионов с меньшим зарядом на катионы более высокого заряда связан с одновременным образованием внедренных анионов. Фторид кальция, например, может растворять небольшие количества фторида иттрия. Степень заполнения катионной подрешетки при растворении остается неизменной, и, следовательно, возникают внедренные ионы фтора, что выражается формулой $(Ca_{1-x}Y_x)F_{2+x}$. Внедренные анионы $F^-$ располагаются в больших междоузлиях структуры флюорита, окруженных восьмью другими ионами $F^-$, занимающими вершины куба (рис. 7.19).

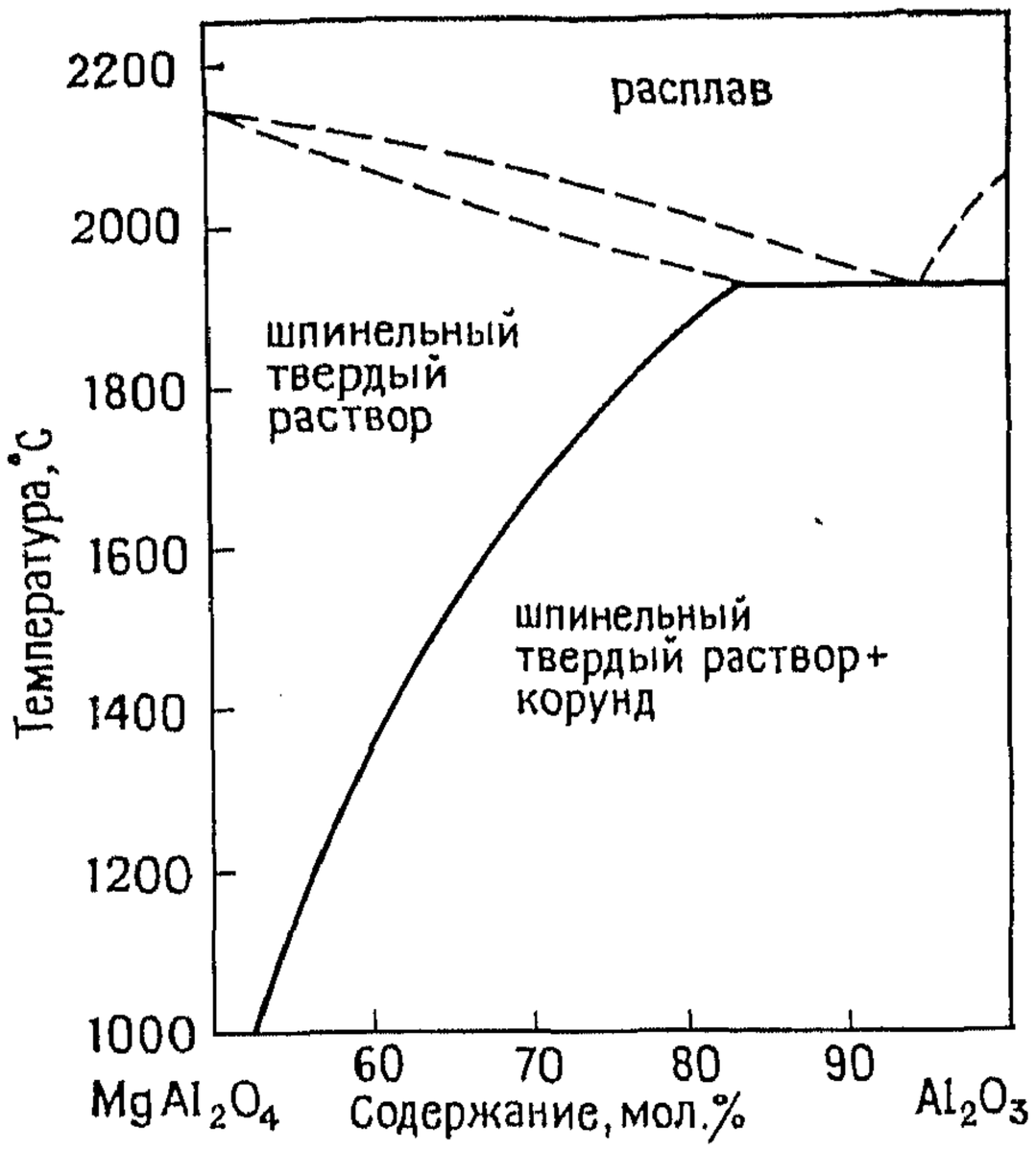



Рис. 10.3. Фазовая диаграмма MgO—$Al_2O_3$ на участке $MgAl_2O_4$—$Al_2O_3$, показывающая образование твердых растворов на основе шпинели [9].

Диоксид урана также имеет структуру типа флюорита. При его окислении образуется твердый раствор $UO_{2+x}$, подобный тому, который образует $CaF_2$, легированный $YF_3$. В $UO_{2+x}$ заряд $x$ внедренных ионов $O^{2-}$ компенсируется зарядом такого же количества катионов $U^{6+}$, что находит отражение в формуле $(U^{4+}_{1-x}U^{6+}_x)O_{2+x}$ (гл. 9).

### *10.3.3. Образование анионных вакансий*

В тех случаях, когда замещаемый катион исходной структуры обладает более высоким зарядом, чем катион, его замещающий, электронейтральность может достигаться за счет образования анионных вакансий или внедренных катионов.

В кубическом флюоритоподобном диоксиде циркония, стабилизированном оксидом кальция $(Zr_{1-x}Ca_x)O_{2-x}$ $(0{,}1 \leqslant x \leqslant 0{,}2)$, компенсация осуществляется анионными вакансиями. При образовании твердого раствора CaO в $ZrO_2$ общее число катионных узлов остается постоянным, а замещение иона $Zr^{4+}$ на ион $Ca^{2+}$ вызывает образование кислородной вакансии. Такие твердые растворы используются в качестве огнеупорных материалов (гл. 20) и твердых электролитов с кислород-ионной проводимостью (гл. 13).

### *10.3.4. Механизм внедренных катионов*

Альтернативным механизмом компенсации заряда (кроме рассмотренного в разд. 10.3.3) при замещении катионов исходной структуры на катионы с меньшим зарядом может быть механизм внедренных катионов. При модификации структуры диоксида кремния, находящегося в одной из своих полиморфных форм (кварц, тридимит, кристобалит), замещением $Si^{4+}$ на $Al^{3+}$

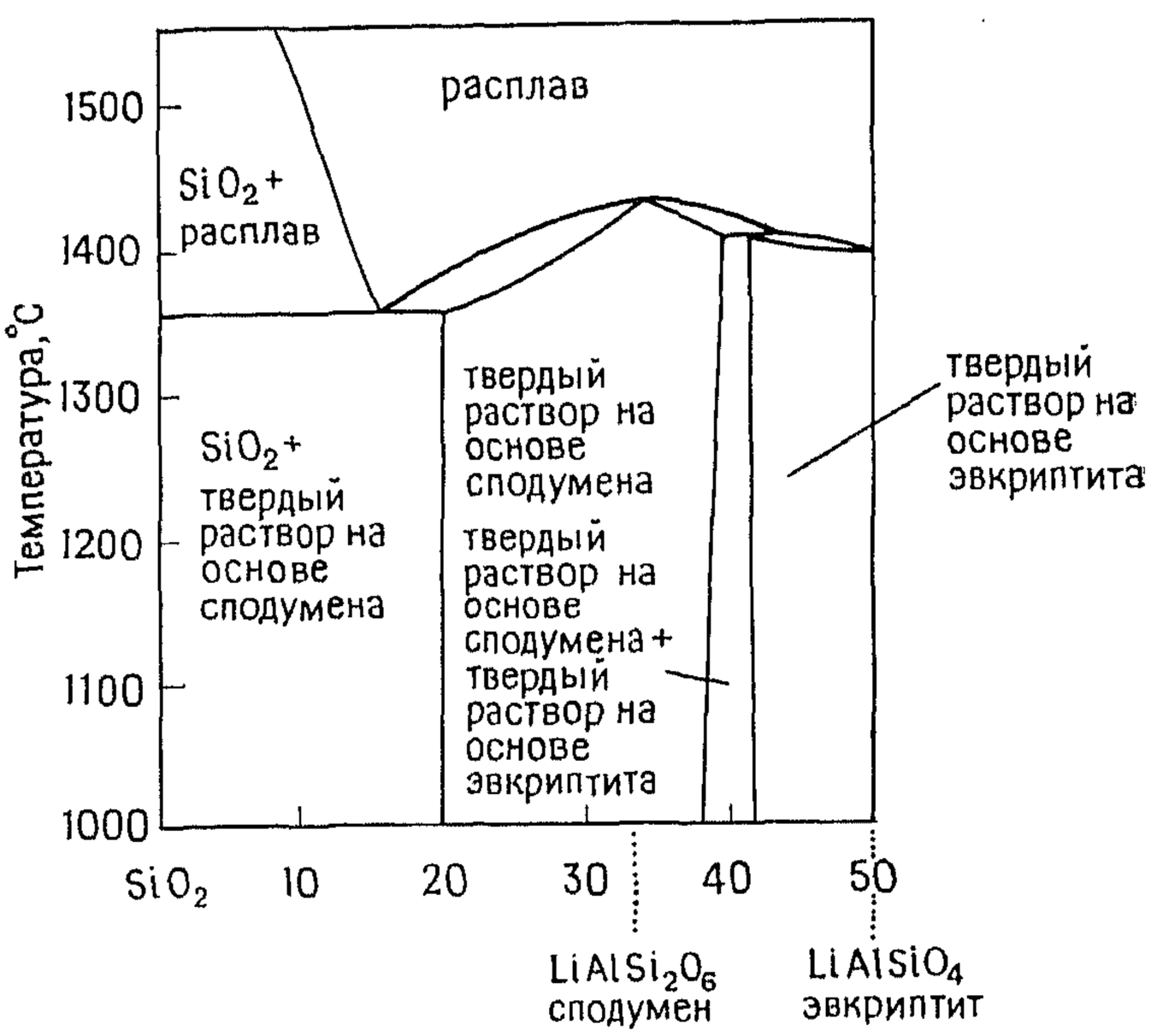



Рис. 10.4. Фазовая диаграмма участка системы $SiO_2$—$LiAlO_2$ [6].

образуются алюмосиликаты, в которых катионы щелочных металлов заполняют межузельные позиции, незанятые в исходной структуре $SiO_2$.

Такие составы отвечают формуле $Li_x(Si_{1-x}Al_x)O_2$, где $0<x\leqslant 0{,}5$. Как видно из приведенной на рис. 10.4 области фазовой диаграммы, в системе $SiO_2$—$LiAlO_2$ образуются широкие области твердых растворов на основе соединений $LiAlSiO_4$ ($x=0{,}5$, эвкриптит) и $LiAlSi_2O_6$ ($x=0{,}33$, сподумен). Сподумен интересен тем, что обладает близким к нулю и, возможно, даже отрицательным коэффициентом термического расширения. Это необычное свойство приводит к тому, что керамика, содержащая β-сподумен в качестве основного компонента, имеет постоянные размеры и хорошее сопротивление к тепловым ударам, благодаря чему она находит много различных применений при высоких температурах (гл. 18). Межузельные пустоты в структуре

кварца слишком малы, чтобы вмещать какие-либо другие катионы, кроме $Li^+$. Плотность тридимита и кристобалита меньше, чем плотность кварца, и соответственно размеры междоузлий в них больше. Подобно кварцу, тридимит и кристобалит образуют твердые растворы, но внедренными катионами в данном случае в отличие от кварца могут быть ионы $K^+$ и $Na^+$.

Ниже описаны еще два из возможных сложных механизмов образования твердых растворов.

### *10.3.5. Двойное замещение*

Этот механизм сводится к одновременному осуществлению замещений в двух подрешетках. Например, при образовании твердых растворов на основе синтетических оливинов ионы $Mg^{2+}$ могут быть замещены ионами $Fe^{2+}$ с одновременным замещением кремния на Ge, что отражается формулой $(Mg_{2-x}Fe_x)(Si_{1-y}Ge_y)O_4$.

Бромид серебра и хлорид натрия образуют непрерывный ряд твердых растворов, в которых замещение происходит в обеих подрешетках: $(Ag_{1-x}Na_x)(Br_{1-y}Cl_y)$ $(0<x,\ y<1)$. Замещающие ионы могут обладать различными зарядами, но важно, чтобы при этом не нарушалась суммарная электронейтральность кристалла. Так, между анортитом $CaAl_2Si_2O_8$ и альбитом $NaAlSi_3O_8$ образуется непрерывный ряд твердых растворов (плагиоклазы), отвечающих формуле $(Ca_{1-x}Na_x)(Al_{2-x}Si_{2+x})O_8$ $(0<x<1)$; это показывает, что замещения $Na \rightleftarrows Ca$ и $Al \rightleftarrows Si$ осуществляются одновременно и в равной степени; фазовая диаграмма плагиоклаза приведена на рис. 11.10, *а*.

По механизму двойного замещения образуются сиалоны, представляющие собой твердые растворы в системе Si—Al—O—N на основе структуры $Si_3N_4$. β-Нитрид кремния содержит тетраэдры $SiN_4$, сочлененные вершинами и образующие трехмерный каркас. Каждый атом азота находится при этом в плоском окружении и образует вершины трех $SiN_4$-тетраэдров. В твердых растворах со структурой сиалона $Si^{4+}$ частично замещается алюминием, а атомы азота частично замещаются на кислород, что в итоге дает возможность сохранить электронейтральность. Структурными единицами такого твердого раствора являются тетраэдры $(Si, Al)(O, N)_4$, а его формулу можно записать в виде $(Si_{3-x}Al_x)(N_{4-x}O_x)$.

Керамические материалы на основе нитрида кремния имеют широкие перспективы применения в различных высокотемпературных устройствах (гл. 20). Выполненные недавно работы по синтезу сиалона и его производных открыли новую страницу кристаллохимии и расширили возможные применения керамики на основе нитридов.

## 10.4. Общие замечания об условиях образования твердых растворов

В настоящий момент достигнуто лишь качественное понимание влияния факторов, определяющих образование твердого раствора, в особенности сложного типа. Для конкретной системы обычно невозможно с уверенностью предсказать, будет ли вообще образовываться твердый раствор и каковы его границы; ответы на эти вопросы получают лишь экспериментально. Равновесные твердые растворы, представленные на фазовых диаграммах соответствующими полями, образуются только в тех случаях, когда они обладают более низкой свободной энергией, чем другие фазы или комплексы фаз, отвечающие тому же составу системы. В неравновесных же условиях, используя методы «мягкой химии» и другие препаративные приемы (гл. 2), часто удается получить твердые растворы в гораздо более широких интервалах составов, чем те, которые соответствуют фазовой диаграмме, и даже получить твердые растворы, несуществующие в равновесных условиях.

Подобные примеры можно найти в химии β-глинозема ($Na_2O \cdot nAl_2O_3$). Ионы $Na^+$ в $Na_2O \cdot nAl_2O_3$ ($n \approx 8$) могут быть частично или полностью замещены путем ионного обмена на ряд других однозарядных ионов ($Li^+$, $K^+$, $Ag^+$ и $Cs^+$), несмотря на то что многие из таких замещенных β-глиноземов термодинамически нестабильны (гл. 13)*.

На определяющую роль относительных размеров ионов при образовании простых твердых растворов замещения и внедрения было указано выше. При действии более сложных механизмов образования твердых растворов заряды участвующих ионов часто оказываются различными. Ясно, что в таких ситуациях прежде всего возникает требование обеспечения общего баланса зарядов, но даже после удовлетворения этому условию и размерным требованиям неоднозначность механизма образования твердых растворов с разнозарядными ионами, как правило, остается. Яркий пример действия двух противоположных механизмов — твердые растворы на основе $Li_2TiO_3$. Это соединение при высоких температурах имеет структуру типа NaCl, в которой ионы $Li^+$ и $Ti^{4+}$ неупорядоченно распределены по октаэдрическим узлам плотноупакованных ионов кислорода. При избытке $Li_2O$ или, наоборот, $TiO_2$ образуются два ряда твердых растворов:

$$Li_{2+4x}Ti_{1-x}O_3 \quad 0 < x \leqslant 0{,}08 \qquad (а)$$

$$Li_{2-4x}Ti_{1+x}O_3 \quad 0 < x \leqslant 0{,}19 \qquad (б)$$

---

* Из перечисленных автором катионов лишь $Li^+$ дает термодинамическую неустойчивую фазу со структурой β-глинозема. — *Прим. перев.*

Образование растворов обоих типов сопровождается взаимообменом одно- и четырехзарядных катионов, приводящим к внедрению ионов $Li^+$ (*а*) или к появлению литиевых вакансий (*б*). Большое различие зарядов ионов $Li^+$ и $Ti^{4+}$ не препятствует образованию твердых растворов, чему способствует, очевидно, предпочтение обоих ионов к близким по размеру октаэдрическим позициям с расстоянием металл — кислород 1,9÷2,2 Å.

Можно привести много других примеров того, как ионы, обладающие близкими размерами, но сильно различающиеся зарядами, замещают друг друга при образовании твердых растворов. Так, на основе соединения $LiNbO_3$ с ильменитоподобной структурой образуются твердые растворы путем следующего замещения в октаэдрических позициях: $5Li^+ \rightleftarrows Nb^{5+}$ (рис. 3.10, *а*). В структуре кубического стабилизированного диоксида циркония ионы $Zr^{4+}$, занимающие позиции с октаэдрическим окружением, могут быть замещены ионами $Ca^{2+}$ и $Y^{3+}$. Ион $Na^+$ также имеет сходный с ионом $Zr^{4+}$ размер, и эти ионы могут замещать друг друга в твердых растворах типа $Na_{5-4x}Zr_{1+x}P_3O_{12}$ $(0{,}04 < x < 0{,}15)$.

## 10.5. Экспериментальные методы изучения твердых растворов

### *10.5.1. Рентгенография порошков*

Использование рентгенографии порошков может преследовать две цели. Таким образом, во-первых, осуществляется идентификация при качественном фазовом анализе. Конечная цель в этом случае — определение присутствующих кристаллических фаз, что не требует прецизионного промера отражений. Решение второй задачи, наоборот, связано с прецизионным измерением положений рефлексов порошкограммы: таким путем получают информацию о составе твердого раствора. Обычно при изменении состава в ряду твердых растворов элементарная ячейка претерпевает сжатие или расширение. Для нахождения состава твердого раствора можно воспользоваться зависимостью межплоскостных расстояний или объема ячейки от состава в качестве градуировочного графика, проведя для этого точные измерения параметров решетки или некоторых межплоскостных расстояний по рентгенограмме порошка.

Рассмотрим применение качественного рентгенофазного анализа на примере системы $MgAl_2O_4$—$Al_2O_3$ (рис. 10.3); область шпинельного твердого раствора при 1800 °С имеет гораздо большую протяженность, чем при 1000 °С, что видно из положения *кривой насыщенных твердых растворов*, проходящей через предельные возможные однофазные составы. Представим себе некий

мысленный эксперимент с образцом, содержащим 65 мол.% $Al_2O_3$ и 35 мол.% MgO. В соответствии с фазовой диаграммой этот образец в равновесных условиях выше 1550 °С дает однофазный гомогенный шпинельный твердый раствор того же состава (т. е. 0,65 : 0,35). Ниже 1550 °С образуются две фазы: практически стехиометрический $Al_2O_3$ и шпинельный твердый раствор, содержащий $<65\%$ $Al_2O_3$. Состав последнего определяется положением кривой насыщенных твердых растворов: при 1200 °С, например, он соответствует $\sim 55\%$ $Al_2O_3$. Относительные количества этих двух фаз (твердого раствора и корунда), рассчитываемые по правилу рычага (гл. 11), меняются в зависимости от температуры: при охлаждении доля $Al_2O_3$ постепенно возрастает. По рентгенограммам порошков можно установить наличие или отсутствие фазы корунда в образцах, подвергнутых различной термообработке. В частности, она должна быть обнаружена в образцах, нагревавшихся при $\sim 1500$ °С, и должна отсутствовать в образцах, выдержанных при 1600 °С. Таким образом, этот метод может быть полезен при изучении фазовых диаграмм, в том числе для исследования образования твердых растворов, пределов растворимости, изменения этих пределов с температурой. Все это выполнимо, однако, при условии, что твердый раствор, существующий при температуре эксперимента, благодаря быстрой закалке сохраняется и при комнатной температуре. В то же время при охлаждении большинства пересыщенных твердых растворов наблюдается выделение второй фазы.

Для установления состава твердых растворов определение межплоскостных расстояний должно быть выполнено с достаточной точностью (в гл. 5 обсуждается техника таких экспериментов). Как правило, элементарная ячейка увеличивается в размерах при замещении иона малого радиуса на ион большого радиуса, при обратном замещении ячейка уменьшается. Как следует из закона Вульфа — Брэгга, увеличение параметров элементарной ячейки приводит к увеличению значений $d$. В результате наблюдается смещение всех отражений к меньшим углам $2\theta$, но степень такого смещения для различных линий неодинакова. В кристаллах некубических сингоний сжатие или расширение элементарной ячейки при изменении состава может различаться по всем трем направлениям. В некоторых случаях сокращение вдоль одной из осей сопровождается расширением по другим осям.

В соответствии с *правилом Вегарда* зависимость параметров элементарной ячейки от состава должна быть линейной. Часто, однако, правило Вегарда соблюдается лишь в первом приближении, и точные измерения выявляют отклонения от линейной зависимости. Правило Вегарда надо рассматривать как не слишком строгое обобщение, приложимое к твердым растворам, об-

разованным путем неупорядоченного замещения ионов. Это правило неявно подразумевает, что изменения параметров решетки в зависимости от состава обусловлены только относительными размерами атомов или ионов, «активных» в механизме образования твердого раствора (например, тех ионов, которые замещают друг друга в твердых растворах замещения). Отклонения от поведения, предсказываемого правилом Вегарда, наблюдались во многих системах. Наиболее часты такие отклонения сре-

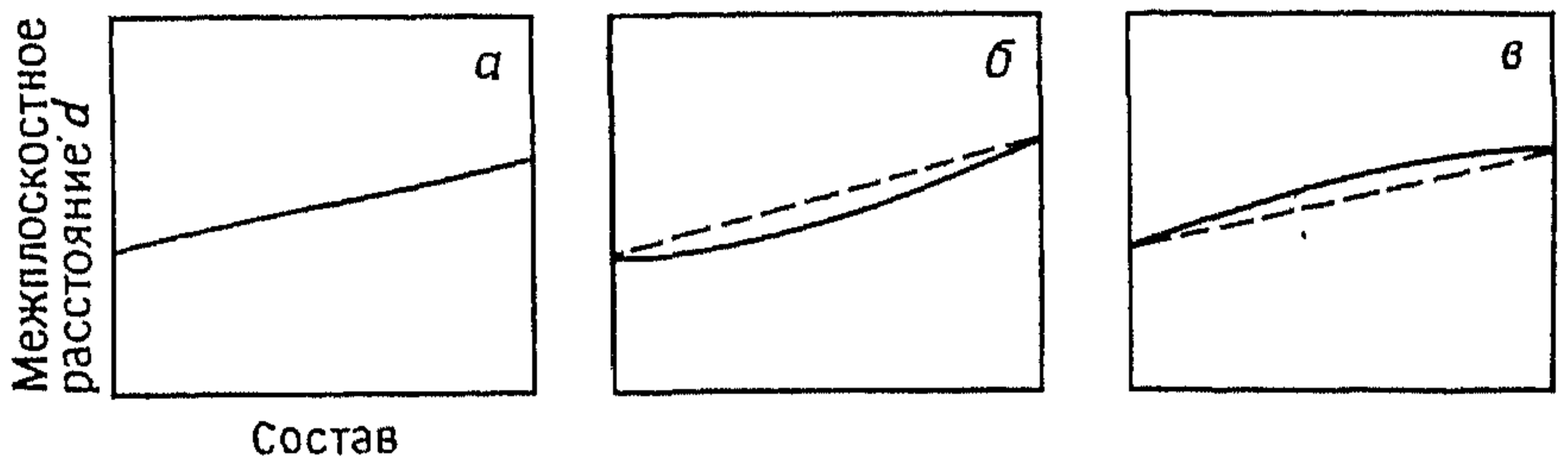



Рис. 10.5. Поведение твердых растворов в соответствии с законом Вегарда (*а*) с отрицательными (*б*) и положительными (*в*) отклонениями от него [2].

ди металлических твердых растворов, для которых в то же время не найдено корреляции знака (отрицательного или положительного) отклонений со структурными особенностями твердого раствора. В неметаллических твердых растворах было обнаружено, что положительные отклонения от правила Вегарда (рис. 10.5, *в*) соответствуют наличию областей несмешиваемости внутри области гомогенности данной системы. Например, фазовая диаграмма системы $Al_2O_3$—$Cr_2O_3$ (рис. 10.6) включает область непрерывных твердых растворов, простирающуюся от линии солидуса (~2100 °С) до ~950 °С. Ниже 950 °С присутствует область несмешиваемости, в которой сосуществуют две кристаллические фазы. Так, в равновесных условиях смесь состава 50 : 50 должна быть однофазным твердым раствором выше 950 °С, а при более низких температурах — двухфазной смесью твердого раствора, обогащенного оксидом алюминия, и твердого раствора, обогащенного оксидом хрома. В действительности разложение твердых растворов на две фазы при температуре ~800—900 °С происходит очень медленно, хотя и может быть ускорено путем гидротермальной обработки или действием высокого давления. Благодаря этому твердые растворы $Al_2O_3$—$Cr_2O_3$, приготовленные, скажем, при 1300 °С, могут быть сохранены вплоть до комнатной температуры во всем интервале составов. Рентгенограммы, снятые на порошках этих твердых растворов, дают возможность определить зависимость от состава параметров *a* и *c* гексагональной элементарной ячейки. Как видно из рис. 10.7, эти зависимости имеют положительное отклонение от линейности, предсказываемой правилом Вегарда. Это объясняется тем, что

ионы $Cr^{3+}$ и $Al^{3+}$ расположены не беспорядочно, а образуют скопления одноименных ионов, что приводит к возникновению микроскопических областей двух типов — обогащенных оксидом алюминия и обогащенных оксидом хрома, хотя на макроскопическом уровне твердый раствор кажется гомогенным. Сегрегация однотипных ионов в таких твердых растворах приводит к не-

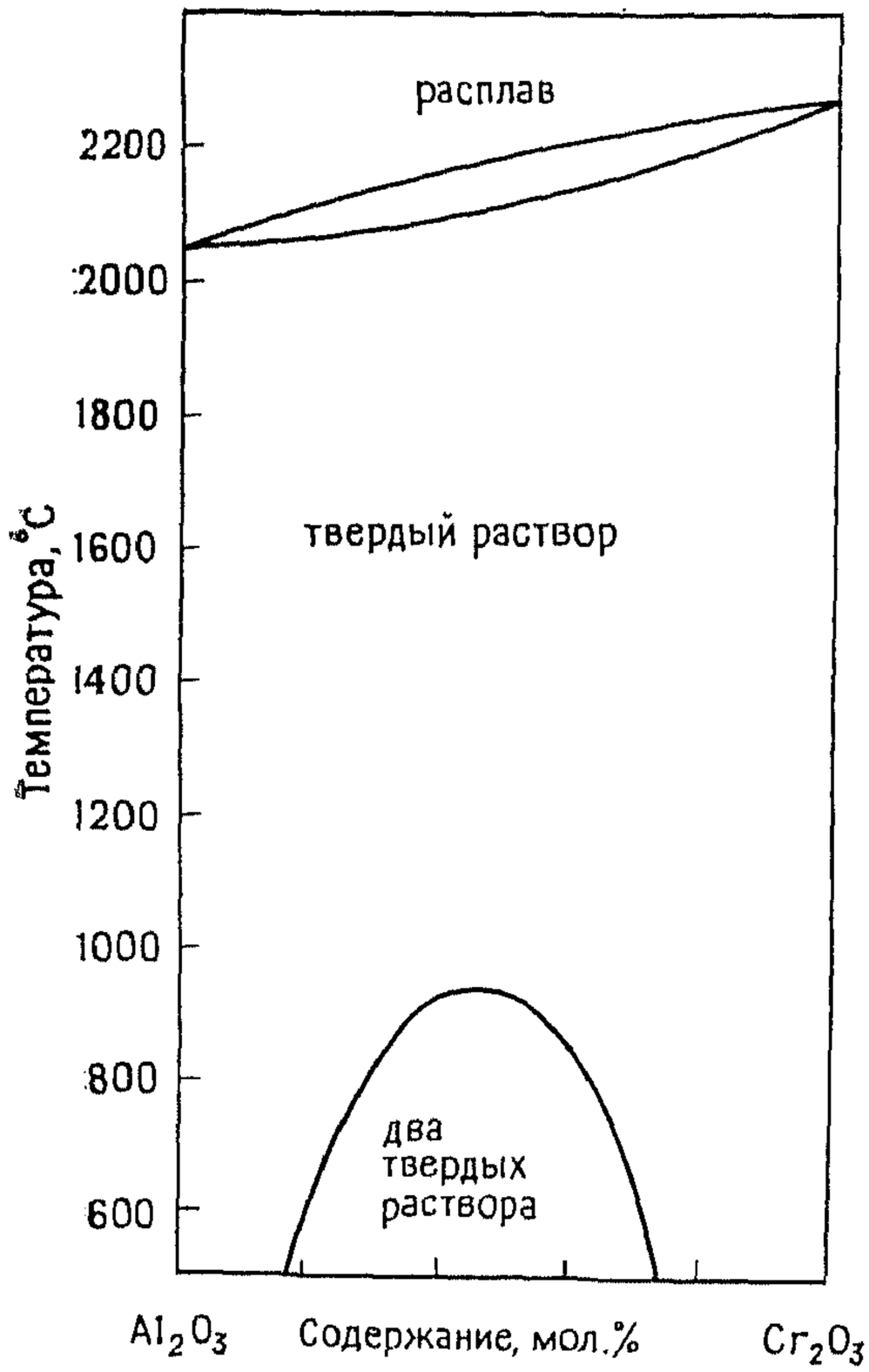



Рис. 10.6. Фазовая диаграмма системы $Al_2O_3$—$Cr_2O_3$ [1, 8].

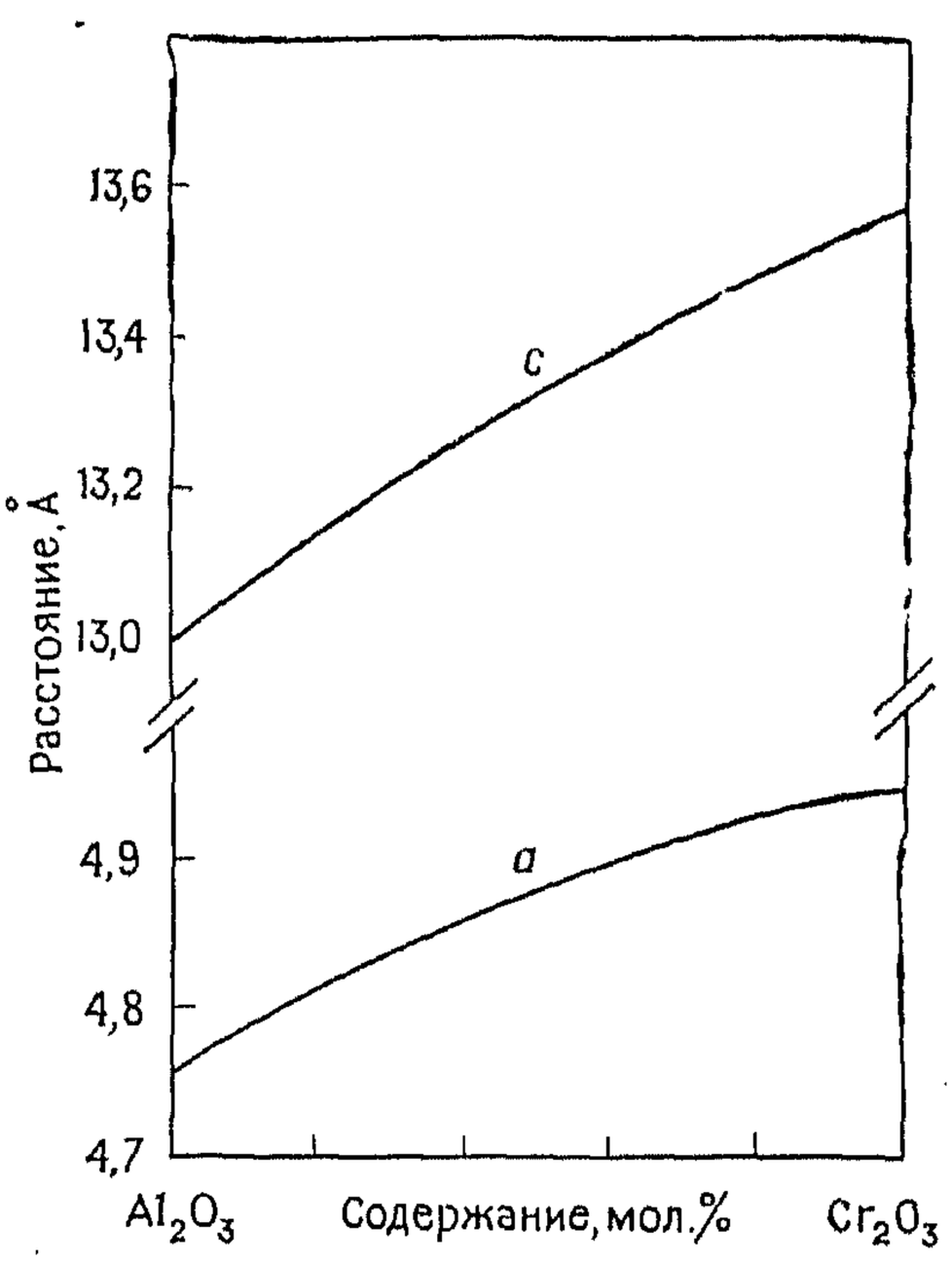



Рис. 10.7. Зависимость параметров ячейки от состава твердых растворов в системе $Al_2O_3$—$Cr_2O_3$ [4].

большому увеличению параметров элементарной ячейки по сравнению с величинами, ожидаемыми для хаотического расположения невзаимодействующих ионов $Al^{3+}$ и $Cr^{3+}$.

Одновременное наличие положительных отклонений от правила Вегарда и расслаивание на микрообласти обнаружено во многих других системах с твердыми растворами. В ряде случаев на основании положительных отклонений от правила Вегарда были сделаны предсказания существования еще не обнаруженных несмешивающихся микрообластей.

Отрицательные отклонения от правила Вегарда в неметаллических системах (рис. 10.5, *б*) могут свидетельствовать о явном притяжении между разноименными ионами (т. е. в системе A—B взаимодействие между A и B может быть сильнее, чем получен-

ное усреднением взаимодействий типа A—A и B—B). В результате достаточно сильных A—B-взаимодействий может возникать катионное упорядочение, приводящее к периодической сверхструктуре, которую можно обнаружить с помощью рентгеновской дифракции (например, упорядочение атомов меди и цинка в β′-латуни CuZn). Сверхструктуры, как правило, наблюдаются при некоторых особых соотношениях компонентов, например 1 : 1. При других составах или при не столь сильных A—B-взаимодействиях катионное упорядочение может происходить лишь на коротких расстояниях (порядка нескольких атомных диаметров), и твердый раствор в таких случаях продолжает оставаться разупорядоченным. Подобное короткодействующее упорядочение (ближний порядок) трудно обнаружить экспериментально, и поэтому сейчас пока можно наметить лишь качественные корреляции отрицательных отклонений от правила Вегарда с катионным упорядочением.

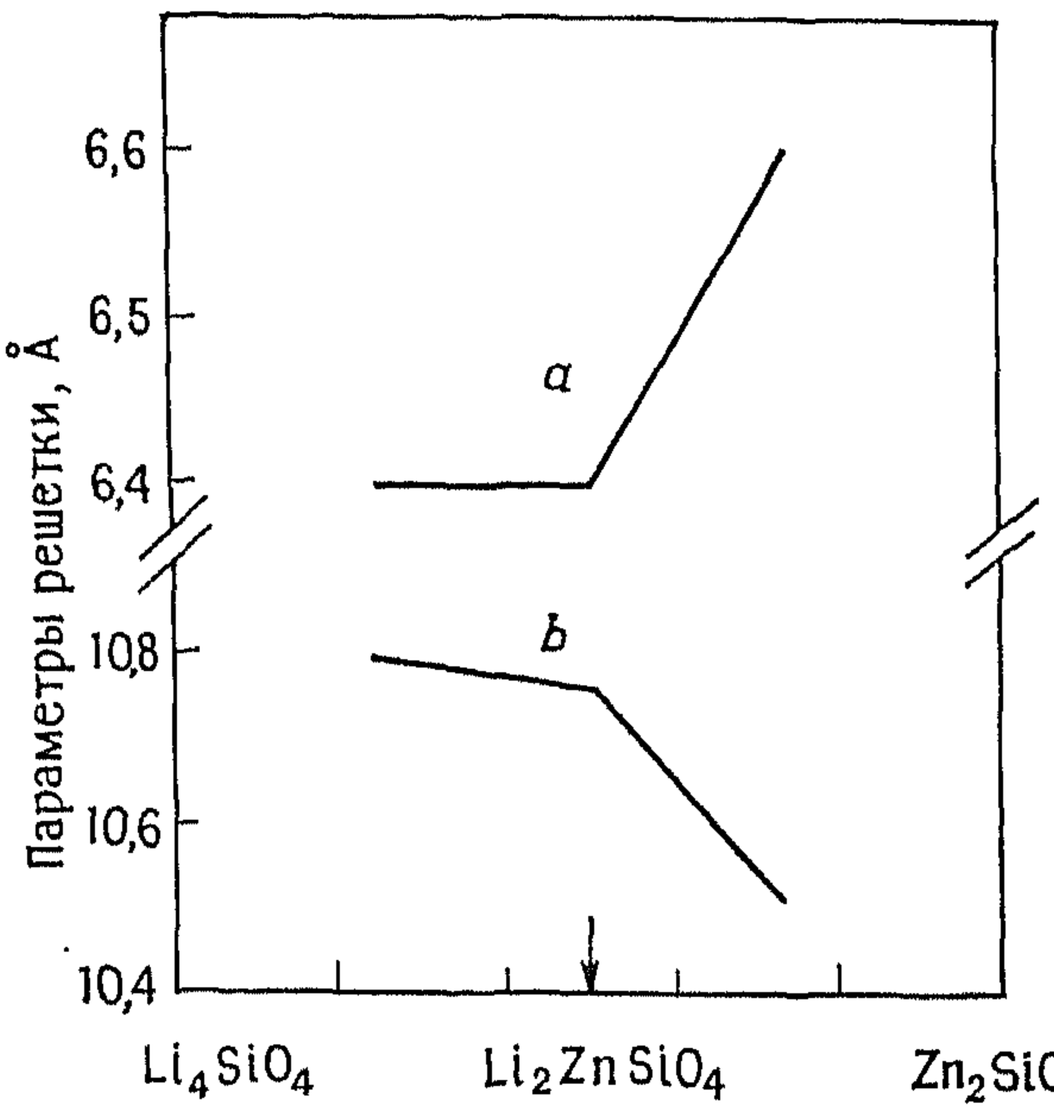



Рис. 10.8. Зависимость параметров ячейки твердых растворов на основе $Li_2ZnSiO_4$ от состава при 700 °C [12].

До сих пор обсуждались только примеры монотонных отклонений от правила Вегарда. Однако изменения симметрии твердых растворов или механизма их образования могут приводить к более резким изменениям или разрывам соответствующих зависимостей. Пример такого поведения наблюдается в области ограниченного твердого раствора между $Li_4SiO_4$ и $Zn_2SiO_4$. Зависимость от состава параметров $a$ и $b$ ромбической элементарной ячейки этого раствора при 700 °C показана на рис. 10.8 (параметр $c$, составляющий ~5,10 Å, практически не зависит от состава и потому на рисунке не обозначен). По разные стороны от состава, отвечающего соотношению компонентов 1 : 1 ($\gamma$-$Li_2ZnSiO_4$), зависимости имеют различные наклоны, что объясняется различием механизмов образования твердых растворов справа и слева от указанного состава. Предполагается, что в составах, обогащенных цинком, действует механизм катионного замещения с образованием катионных вакансий, чему соответствует формула $(Li_{2-2x}Zn_x)SiO_4$ $(0<x\leqslant 0{,}5)$, тогда как в соста-

вах, богатых оксидом лития, происходит катионное замещение с образованием внедренных ионов $Li^+$, что соответствует формуле $(Li_{2+2x}Zn_{1-x})SiO_4$ $(0<x\leqslant 0{,}5)$. Структура $\gamma$-$Li_2ZnSiO_4$ достаточно сложна; она отдаленно напоминает структуру вюртцита тем, что упаковка ионов кислорода в ней промежуточная между плотнейшей гексагональной и тетрагональной (гл. 7). Катионы в этом соединении размещены по тетраэдрическим узлам различных типов.

### *10.5.2. Измерения плотности*

Некоторые выводы о механизме образования твердого раствора иногда могут быть сделаны на основе результатов измерений плотности в сочетании с определениями объема элементарной ячейки в некотором интервале составов. В целом можно утверждать, что механизм внедрения приводит к возрастанию плотности (так как в элементарной ячейке появляются дополнительные атомы или ионы), тогда как вакансионный механизм может приводить к понижению плотности.

В качестве примера рассмотрим твердые растворы на основе стабилизированного диоксида циркония, образующиеся между $ZrO_2$ и CaO при содержании CaO от 10 до 25%. A priori можно предполагать два механизма образования твердых растворов, когда 1) суммарное число ионов кислорода остается постоянным и, следовательно, возникают внедренные ионы $Ca^{2+}$, что соответствует формуле $(Zr_{1-x}Ca_{2x})\ O_2$; 2) суммарное число катионов остается постоянным и, следовательно, возникают кислородные вакансии, что соответствует формуле $(Zr_{1-x}Ca_x)O_{2-x}$. По первому механизму один ион $Zr^{4+}$ замещается на два иона $Ca^{2+}$, что при гипотетическом изменении $x$ от 0 до 1 приводит к уменьшению молярной массы на 11. По второму механизму один ион $Zr^{4+}$ и один ион $O^{2-}$ замещаются одним ионом $Ca^{2+}$ с соответствующим уменьшением молярной массы на 67 при изменении $x$ от 0 до 1. Если объем элементарной ячейки не меняется с составом (что, строго говоря, неверно), то второй механизм должен приводить к большему уменьшению плотности с ростом $x$, чем первый.

Экспериментальные результаты (рис. 10.9) свидетельствуют о справедливости второго механизма, по крайней мере при температуре 1600 °C. Теоретически возможны и другие, более сложные механизмы, чем предложенные выше (например, если общее число ионов $Zr^{4+}$ остается постоянным, то можно предположить образование внедренных ионов $Ca^{2+}$ и $O^{2-}$), однако, как правило, действующими оказываются более простые механизмы, и поэтому нет необходимости привлекать столь изощренные возможности.

Результаты измерения плотности твердых растворов системы $CaF_2$—$YF_3$, обсуждаемой в разд. 10.3.2, приведены на рис. 10.10. Эти результаты гораздо лучше согласуются с моделью внедренных ионов фтора, чем с моделью катионных вакансий. Очевидно, что измерения плотности не могут дать какие бы то ни было подробности строения дефектов — вакансий или внедренных атомов, а лишь дают свидетельства общего характера механизма разупорядочения.

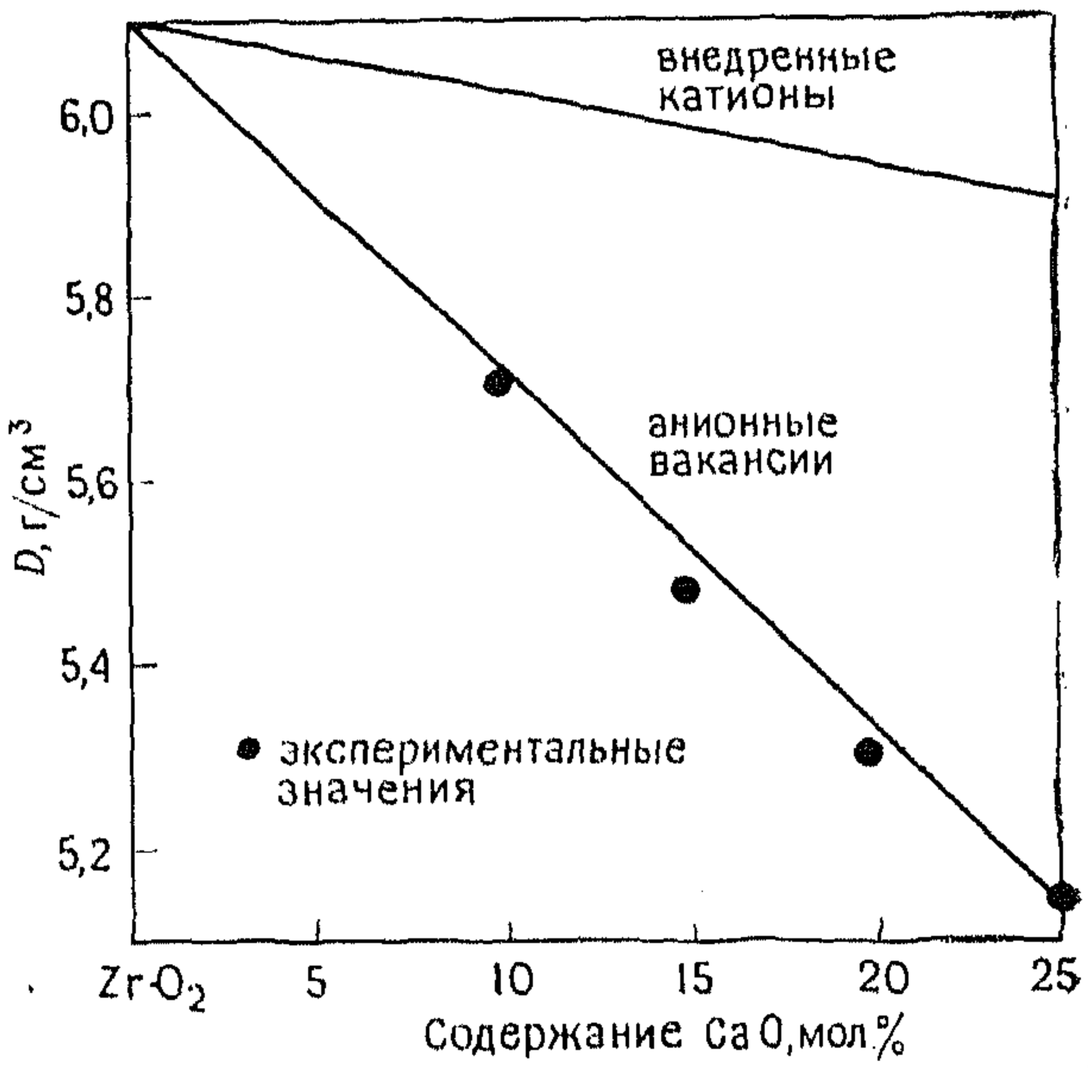



Рис. 10.9. Плотность твердых растворов на основе кубического диоксида циркония, стабилизированного CaO, закаленных от 1600 °C [13].

Для изучения структуры дефектов необходимы другие экспериментальные методы, в частности рассеяние нейтронов, и чем больше число систем с детально изученным строением дефектов, тем сильнее становится убеждение, что простые точечные дефекты — вакансии или внедренные атомы — не существуют. Вместо них в результате релаксации кристаллической структуры ближайшего окружения точечного дефекта образуются кластеры дефектов (гл. 9).

Экспериментальные определения плотности могут быть выполнены несколькими методами. Объем небольшой массы исследуемого материала можно определить по вытеснению жидкости из пикнометра с точно установленным объемом. Разность массы пикнометра, заполненного вытесняемой жидкостью с известной плотностью (например, $CCl_4$), и массы пикнометра с жидкостью, на дне которого находится твердый образец, позволяет найти объем последнего. В методе всплытия — погружения несколько кристалликов изучаемого материала последовательно помещают в жидкости с различной плотностью, до тех пор пока не будет подобрана жидкость, в которой эти кристаллики и не тонут, и не всплывают — плотность кристаллов равна плотности этой жидкости. Этот метод был несколько модифицирован: для определения используют трубку с градиентом плотности жидкости по высоте. Кристаллы будут опускаться или всплывать до тех пор, пока их плотность не совпадет с плотностью жидкости. Плотность кристаллов получают из градуировочного графика, связывающего высоту и плотность. Для всех этих методов важно, чтобы поверхность кристаллов не захватывала пузырьков

воздуха, в противном случае могут быть получены аномально низкие значения плотности.

Хорошим методом измерения плотности образцов большого размера (10—100 г) является газовая пикнометрия. В этом методе образец помещают в камеру, заполненную газом, который

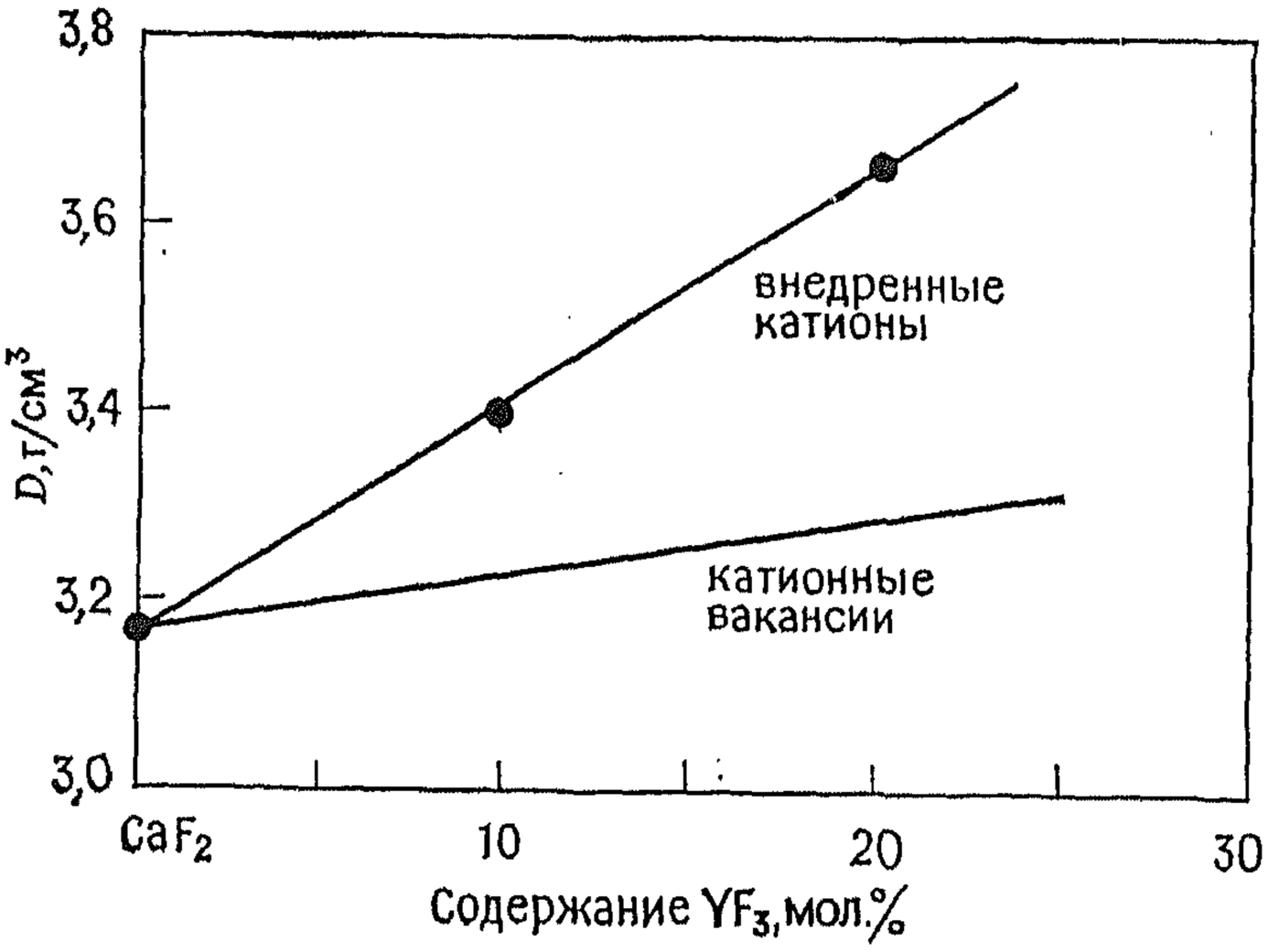



Рис. 10.10. Плотность твердых растворов $YF_3$ в $CaF_2$ [14].

сжимается поршнем до определенного давления, скажем до 2 атм. Объем образца получают по разности положений поршня в опыте с образцом и в холостом опыте.

### *10.5.3. Изменение температур фазовых переходов в твердых растворах*

Многие материалы при нагревании претерпевают резкие изменения структуры или свойств. Если же рассматриваемый материал представляет собой твердый раствор, то температура перехода обычно меняется в зависимости от состава. Примерами таких переходов могут быть переход из сегнетоэлектрического в параэлектрическое состояние при температуре Кюри или полиморфный переход, такой, как кварц⇄тридимит. Поскольку большинство фазовых переходов сопровождаются заметными изменениями энтальпии, то они могут быть легко изучены методом ДТА. Этот способ исследования твердых растворов обладает высокой чувствительностью, так как часто с изменением состава температура перехода меняется на десятки или сотни градусов. Например, добавление углерода к железу в количестве всего лишь 0,02 масс.% приводит к резкому понижению температуры $\alpha \rightleftarrows \gamma$-перехода от 910 до 723 °С. Другие примеры подобного поведения приведены в гл. 11.

## Упражнения

10.1. Рассчитайте плотность твердого раствора $YF_3$ в $CaF_2$ в зависимости от состава: а) по модели катионных вакансий; б) по модели межузельных ионов $F^-$. Необходимые для этого параметры элементарной ячейки $CaF_2$ приведены в гл. 7; примите, что объем элементарной ячейки не зависит от состава твердого раствора.

10.2. Приведите наиболее вероятные формулы для следующих ограниченных твердых растворов: а) $MnCl_2$ в KCl; б) $Y_2O_3$ в $ZrO_2$; в) Li в $TiS_2$; г) $Al_2O_3$ в $MgAl_2O_4$.

*Литература*

1. *Bunting E. N.*, J. Res. Natl. Bur. Stds., **6** (6), 948 (1931).
2. *Castellanos M., West A. R.*, J. Chem. Soc. Faraday, **76**, 2159—2169 (1980).
3. *Fender B. E.*, Theories of non-stoichiometry, in: Solid State Chemistry, L. E. J. Roberts (ed.), Butterworths, 1972.
4. *Graham J.*, J. Phys. Chem. Solids, **17** (1/2), 18—25 (1960).
5. *Greenwood N. N.*, Ionic Crystals, Lattice Defects and Non-stoichiometry, Butterworths, London, 1968.
6. *Hatch R. A.*, Amer. Mineral, **28**, 471—496 (1943).
7. Нестехиометрические соединения/Под ред. Е. Манделькорна. — М.: Химия, 1971.
8. *Roy D. M., Barks R. E.*, Nature Phys. Sci., **235**, 118—119 (1972).
9. *Roy D. M., Roy R., Osborn E. F.*, J. Amer. Ceram. Soc., **36** (5), 149, (1953).
10. *Segnit E. R., Holland A. E.*, J. Amer. Ceram. Soc., **48** (8), 412 (1965).
11. *Sorensen O. T.* (Ed.), Non-stoichiometric Oxides, Academic Press, 1981.
12. *West A. R., Glasser F. P.*, J. Materials Sci., **5**, 676—688 (1970).

*Дополнительная литература. Diness, Roy D. M.*, Solid State Commun., **3**, 123 (1965); *Кингери У. Д.* Введение в керамику. — М.: Стройиздат, 1967; *Урусов В. С.* Теория изоморфной смесимости. — М.: Наука, 1977.

# Глава 11

# ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ

Учение о фазовых равновесиях и фазовых диаграммах является одним из краеугольных камней химии твердого тела. Фазовые диаграммы, представляющие собой зависимости температур (реже давлений) фазовых превращений от состава, в графической форме отображают области температур и составов, в которых отдельные фазы или их смеси существуют, будучи термодинамически равновесными. Оперируя фазовыми диаграммами, можно делать выводы о влиянии температуры на твердые тела и о возможности прохождения тех или иных твердофазных взаимодействий.

В настоящей главе практически не обсуждаются термодинамические обоснования фазовых диаграмм, экспериментальные методы их построения освещены лишь схематически. Вместо этого основной акцент сделан на интерпретации фазовых диаграмм и на их практическом приложении.

Фундаментальной закономерностью, составляющей принципиальную основу фазовых диаграмм, является правило фаз, выведенное Гиббсом. Далее оно приводится и используется как эмпирическое утверждение без термодинамического вывода. В строгом смысле правило фаз приложимо лишь к условиям термодинамического равновесия, но на практике оно оказывается весьма важным и для анализа некоторых неравновесных ситуаций. Одно из явных отличий подхода, развиваемого в этой главе, от большинства учебников физической химии состоит в том, что основное внимание уделено превращениям твердых фаз, а не газов и жидкостей. Поскольку газовое состояние вещества в настоящей главе, как правило, не учитывается, то это приводит к значительным упрощениям, в том числе к упрощенной форме самого правила фаз. Однако это означает, что в результате выпадают из рассмотрения и некоторые другие аспекты, такие, как поведение систем с элементами переменной валентности и реакции термического разложения твердых тел.

## 11.1. Определения

Правило фаз выражается уравнением*

$$P+F=C+2$$

где $P$ — число фаз, находящихся в равновесии; $C$ — число компонентов, необходимых для описания системы; $F$ — число степеней свободы или независимых переменных (температура, давление и состав присутствующих фаз). Остановимся на смысле каждого члена этого уравнения более подробно.

Число фаз $P$ есть число физически различных и механически отделимых (в принципе) частей системы; каждая из фаз при этом внутренне гомогенна. Вполне понятно, что отдельные кристаллические фазы, например $CaCO_3$ и песок $SiO_2$, обычно легко различимы. Кристаллические фазы, состав которых соответствует различному соотношению одних и тех же компонентов, различить, как правило, также нетрудно. Так, природные силикаты магния энстатит $MgSiO_3$ и форстерит $Mg_2SiO_4$ имеют различный состав, структуру и свойства, т. е. представляют собой разные фазы. Однако твердые тела могут образовывать различные кристаллические фазы *одинакового химического состава*; это явление называется *полиморфизмом*. Например, $Ca_2SiO_4$ может быть получен при комнатной температуре в виде двух полиморфных модификаций — устойчивой ($\gamma$) и метастабильной ($\beta$), структуры которых, а также физические и химические свойства существенно различны (гл. 19).

Правильное установление числа фаз вызывает затруднения в случае образования твердых растворов (гл. 10). Например, $\alpha$-$Al_2O_3$ и $Cr_2O_3$ имеют одинаковую кристаллическую структуру (корунда) и при высоких температурах образуют непрерывный ряд твердых растворов. При взаимодействии смеси $Al_2O_3$ и $Cr_2O_3$ в любых соотношениях всегда возникает единственная гомогенная фаза, состав которой может меняться, но при этом однофазное состояние не нарушается.

Исследования природы дефектов в твердых телах, в первую очередь протяженных дефектов типа структур кристаллографического сдвига (гл. 9), привели к появлению некоторых затруднений в формулировке понятия фазы. Причина этих затруднений связана с тем, что даже минимальные изменения состава могут приводить к различной структурной организации дефектов. Например, оксид вольфрама с недостатком кислорода $WO_{3-x}$ раньше рассматривался как гомогенный твердый раствор, теперь же

* Если условия существования системы определяются кроме давления и температуры еще каким-либо переменным фактором интенсивности, например электрическим потенциалом, то число независимых переменных возрастает на единицу и уравнение принимает вид: $P+F=C+3$. — *Прим. ред.*

известно, что этому веществу соответствует целая серия фаз, очень близких по составу и похожих (но заметно различных!) по структуре. Некоторые из этих фаз образуют гомологический ряд соединений с общей формулой $W_nO_{3n-1}$. Так, составы $W_{20}O_{59}$ и $W_{19}O_{56}$ относятся к физически различным фазам (гл. 9). Несмотря на то что к структурам кристаллографического сдвига как новым объектам химии твердого тела проявляется вполне объяснимый интерес, примеры таких структур пока немногочисленны и включают в основном лишь некоторые соединения переходных металлов. При рассмотрениях же подавляющего большинства твердофазных систем не возникает трудностей с однозначным определением того, что́ составляет ту или иную фазу.

*В жидком состоянии* число отдельных гомогенных фаз более ограниченно по сравнению с твердым состоянием, что связано с возможностями образования однофазных жидких растворов в широких интервалах концентраций. Рассмотрим, например, систему $Na_2O$—$SiO_2$. При высоких температурах, находясь в жидком состоянии, $Na_2O$ и $SiO_2$ полностью смешиваются друг с другом, давая единственную фазу расплава силиката натрия. В кристаллическом же состоянии число фаз достаточно велико: при различных составах образуется пять различных силикатов, и, кроме того, один из них (по меньшей мере) обладает полиморфизмом.

В газообразном состоянии максимальное число возможных фаз, по-видимому, всегда равно 1; примеры расслаивания смесей двух газов неизвестны, если не принимать во внимание влияние силы тяжести*.

Намного труднее дать понятное определение числа компонентов системы *С*. Число компонентов равно числу составляющих веществ системы, которые могут претерпевать независимые изменения в различных фазах; иными словами, оно равно *минимальному числу* составляющих веществ, необходимых для полного описания составов всех фаз данной системы. Для лучшего понимания обратимся к примерам.

1) Все кристаллические силикаты кальция можно рассматривать как состоящие из CaO и $SiO_2$, взятых в различных соотношениях. Следовательно, система CaO—$SiO_2$ является двухкомпонентной, несмотря на то что в ней присутствуют три элемента — Ca, Si и O. Составы, лежащие между CaO и $SiO_2$, образуют бинарное (т. е. двухкомпонентное) сечение тройной системы Ca—Si—O (рис. 11.1).

2) MgO представляет собой однокомпонентную систему по меньшей мере вплоть до температуры плавления (2700 °C), так как состав MgO практически всегда постоянен.

3) Состав FeO является частью двухкомпонентной системы железо — кислород, так как вюстит в действительности представляет собой нестехиометрическую фазу с дефицитом железа $Fe_{1-x}O$, вызванного наличием некоторого количества ионов $Fe^{3+}$ (гл. 9). Стехиометрическому составу FeO в действи-

---

* Автор, по-видимому, ограничивает рассмотрение областью невысоких давлений, так как при высоких давлениях эффекты расслаивания газовых смесей хорошо известны, например в системе $N_2$—$H_2$—$NH_3$. Равновесия газов при высоких давлениях изучены в работах советских термодинамиков школы Кричевского [см. в дополнительной литературе работу Циклиса]. — *Прим. перев.*

тельности отвечает смесь двух равновесных фаз: $Fe_{1-x}O$ и металлического железа.

*Число степеней свободы* $F$ равно числу независимых переменных, в которые входят температура, давление и состав фаз; иначе говоря, это число таких переменных, значения которых должны быть заданы для того, чтобы система стала полностью определенной. Обратимся снова к примерам.

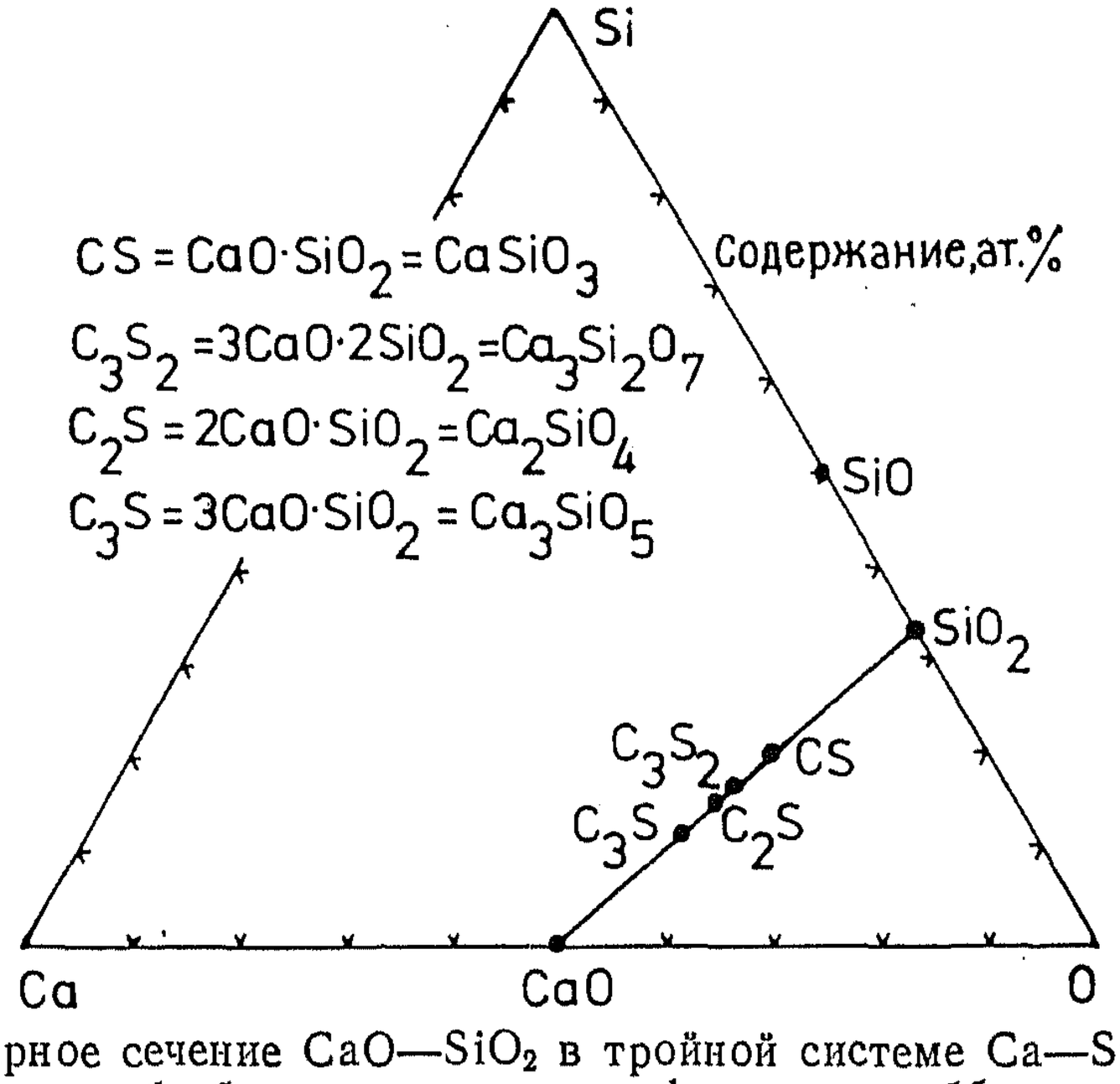



Рис. 11.1. Бинарное сечение $CaO—SiO_2$ в тройной системе Ca—Si—O. Обратите внимание на способ обозначения состава фаз: такая аббревиатура часто используется в химии оксидов.

1) Вода в состоянии кипения (т. е. равновесная система вода — пар) не имеет переменной состава, так как и вода, и пар состоят из молекул одного и того же состава, отвечающего формуле $H_2O$. Для полного определения состояния этой системы необходимо уточнить лишь давление пара, тем самым автоматически будет задана температура кипения (обратная процедура также правомочна). Применим правило фаз к этой системе: $P+F=C+2$; $C=1$ (т. е. $H_2O$), $P=2$ (пар и жидкость), откуда $F=1$ (независимой переменной является или температура, или давление, но не обе переменные сразу). На уровне моря вода кипит при 100 °С, но на высоте Мехико-Сити, там где атмосферное давление составляет всего 580 мм рт. ст., вода находится в равновесии с паром, т. е. кипит при 92 °С. Равновесие вода — пар, следовательно, моновариантно, так как для полного описания системы требуется определить значение только одной переменной — $P$ или $T$. Следует обратить внимание на то, что правило фаз не определяет относительных количеств воды и пара: объем пара несущественен до тех пор, пока пара достаточно для поддержания равновесного давления.

2) Одной из переменных в системе $Al_2O_3—Cr_2O_3$, образующей твердый раствор, является состав, так как при любом соотношении $Al_2O_3 : Cr_2O_3$ возникает все та же гомогенная фаза. Температура также может изменяться в пределах поля однофазного твердого раствора (при графическом представлении системы $Al_2O_3—Cr_2O_3$ в координатах температура — состав твердому раствору отвечает определенное поле фазовой диаграммы (рис. 10.6)). Следовательно,

существуют две степени свободы, определяющие состояние твердого раствора: состав и температура.

В системах, образуемых огнеупорными оксидами с чрезвычайно высокими температурами плавления, например в системе $Al_2O_3$—$Cr_2O_3$, давление пара над твердыми и даже над жидкими фазами пренебрежимо мало в сравнении с атмосферным давлением. Паровая фаза, таким образом, фактически отсутствует, и в экспериментах при атмосферном давлении учитывать ее нет необходимости. Подобные системы называются *конденсированными*, и правило фаз для них можно записать в несколько измененном виде*:

$$P + F = C + 1 \text{ (а не } +2)$$

Из правила фаз для конденсированных систем также следует, что твердый раствор $Al_2O_3$—$Cr_2O_3$ бивариантен, поскольку для его полного описания должны быть указаны значения двух переменных (температура и состав), в чем нетрудно убедиться: $P + F = C + 1$; $C = 2$ ($Al_2O_3$ и $Cr_2O_3$), $P = 1$, следовательно, $F = 2$

Важно также уточнить содержание термина *равновесие*. В термодинамике условия равновесия строго определяются следующим образом: в состоянии равновесия система не совершает полезной работы над окружающей средой, и, наоборот, окружающая среда не совершает полезной работы над системой. Экспериментально, однако, бывает трудно убедиться в том, находится система в равновесии или нет. Решению этого вопроса в отдельных ситуациях может помочь следующее:

1) Наблюдения за тем, происходят ли во времени изменения фазы или совокупности фаз в системе при неизменных значениях других переменных. Если изменения во времени наблюдаются, то можно определенно сказать, что равновесие не было достигнуто. Однако отсутствие наблюдаемых изменений не является достаточным доказательством достигнутого равновесия.

Так, известь и песок могут неограниченно сосуществовать друг с другом, не взаимодействуя. Однако из фазовой диаграммы $CaO$—$SiO_2$ следует, что они должны взаимодействовать, давая в равновесии различные (в зависимости от соотношения песка и извести) силикаты кальция. Может быть, еще более поучительным примером в этом отношении является термодинамическая нестабильность органических веществ в атмосфере, содержащей кислород, в том числе соединений, присутствующих в организме человека. К счастью для нас, скорость их окисления при комнатной температуре оказывается очень медленной!

Существование алмаза при комнатной температуре и давлении — еще один пример кинетической устойчивости вещества при его термодинамической нестабильности. Из правила фаз для однокомпонентной конденсированной системы,

* Указанное соотношение в применении к конденсированным фазам справедливо лишь при невысоких общих давлениях. — *Прим. ред.*

которую образует углерод, следует, что в равновесии могут находиться или две фазы при единственном вполне определенном значении температуры ($P=2$, и тогда $F=0$), или одна фаза в некотором интервале температур ($P=1$, $F=1$). Обычные условия (температура и давление) соответствуют именно последней ситуации, а равновесной фазой при этих условиях является графит.

При высоких давлениях ситуация меняется: алмаз становится более устойчивым, чем графит (рис. 2.19). Однако после получения фазы алмаза высокое давление можно снизить, не опасаясь обратного превращения в графит, так как скорость этого превращения неизмеримо мала (если $T \ll 900$ °С).

Известно множество других примеров сосуществования фаз или материалов лишь благодаря тому, что взаимодействие между ними кинетически замедлено. Правило фаз не касается кинетики реакции, а лишь определяет в общем случае направление развития реакций.

Среди равновесных систем нет примеров нарушения правила фаз (следует еще раз подчеркнуть, что оно приложимо только к равновесным системам).

2) Для тех систем, где взаимодействие проходит со скоростями, доступными для наблюдения, полезными оказываются эксперименты по достижению равновесия с двух противоположных сторон и установление идентичности полученных при этом продуктов. Широкое распространение, в частности, получила следующая методика: фазовый состав вещества определяют при достижении заданной температуры в одном случае путем нагревания, а в другом — путем охлаждения. Если и в том и в другом случае реакционная смесь содержит одни и те же фазы, то система равновесна.

В продуктивности подобного подхода можно убедиться на примере фазы $Ca_3SiO_5$, которую удается получить взаимодействием оксидов кальция и кремния при 1300 °С, но не при 1100 °С. Возникает вопрос: может быть, при 1100 °С реакция все-таки идет, но просто слишком медленно? Для ответа на этот вопрос надо провести следующий опыт: взять $Ca_3SiO_5$, полученный, скажем, при 1300 °С, и нагреть его до 1100 °С. Оказывается, что эта фаза медленно распадается, давая смесь CaO и $Ca_2SiO_4$, что доказывает наличие нижнего предела стабильного существования фазы $Ca_3SiO_5$ в интервале 1100—1300 °С. Следовательно, при 1100 °С при взаимодействии CaO и $Ca_2SiO_4$ в принципе невозможно получить $Ca_3SiO_5$.

3) Другой, но близкий к изложенному выше способ проверки заключается в использовании различных исходных реагентов и последующем выяснении идентичности продуктов реакции. Поясним это на примере.

Силикат натрия $Na_2Si_2O_5$ можно получить несколькими способами: во-первых, нагреванием $Na_2CO_3$ и $SiO_2$, взятых в мольном отношении 1 : 2, при субсолидусных температурах (700—750 °С) в течение нескольких дней; во-вторых, смешением водного раствора натриевой соли с водорастворимым соединением оксида кремния (например, этиловым эфиром ортокремниевой кислоты) с последующим «высушиванием» раствора до гидратированного геля и обжигом при ~700 °С; и, в-третьих, быстрым охлаждением расплава исходных веществ (образуется стекло) с последующим отжигом в течение нескольких часов при ~700 °С для того, чтобы вызвать кристаллизацию стекла. Поскольку по любой

из этих методик образуется силикат натрия $Na_2Si_2O_5$, то он, очевидно, и является термодинамически устойчивой фазой.

Использованию различных препаративных путей (там, где это возможно) придается большое значение как способу доказательства равновесности полученных результатов. Взаимодействие кристаллических фаз или кристаллизация стекол проходит часто через несколько стадий, и приближение к равновесию на последних стадиях может быть весьма медленным. Поэтому для доказательства равновесности конечного состояния системы следует там, где это возможно, использовать различные препаративные пути.

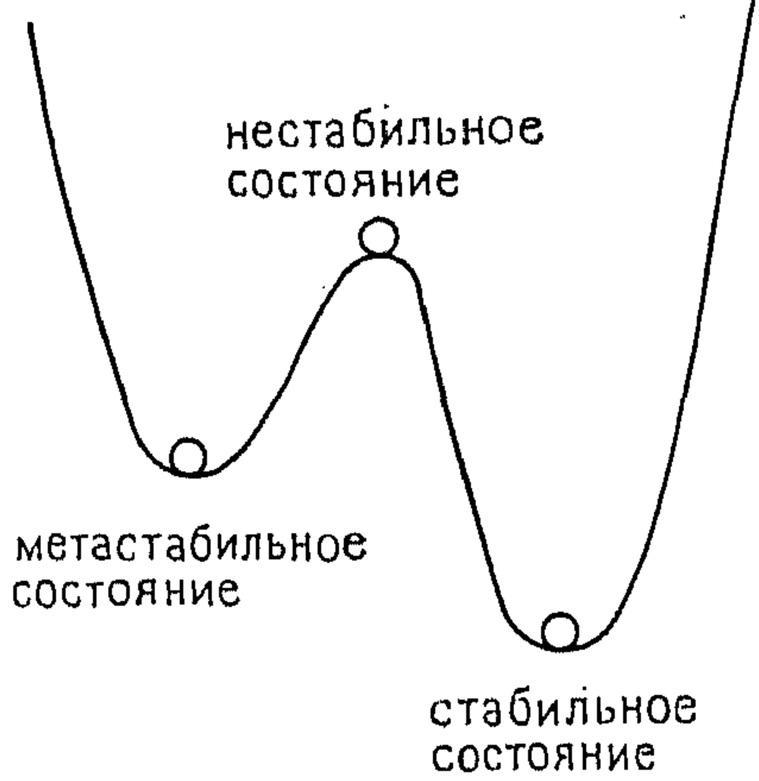



Рис. 11.2. Графическое пояснение относительных положений стабильного, нестабильного и метастабильного состояний.

В равновесном состоянии система всегда обладает наименьшей свободной энергией (на зависимости свободной энергии от состава этому состоянию соответствует абсолютный минимум) (рис. 11.2). Вопрос о том, достигнуто или нет равновесное состояние, возникает потому, что наряду с минимумом, отвечающим равновесию, могут иметь место и другие минимумы свободной энергии, не столь глубокие, как равновесный. Высота энергетического барьера при переходе от *метастабильного* к *стабильному состоянию* может в некоторых случаях быть настолько большой, что делает этот переход невозможным. Метастабильное состояние алмаза по отношению к графиту при комнатной температуре имеет именно такой характер: энергетический барьер (или энергия активации) превращения алмаз⟶графит настолько велик, что образовавшийся при других условиях алмаз оказывается кинетически стабильным, несмотря на термодинамическую метастабильность. Термодинамический смысл *нестабильного состояния* поясняет рис. 11.2: шарик, находящийся на вершине энергетического «холма», скатывается в ту или другую сторону при малейшем смещении. Очевидно, что переход из нестабильного в стабильное или метастабильное состояние не нуждается в энергии активации. Примеры нестабильных равновесий редки (вследствие неустойчивости!), но, безусловно, должны встречаться. Так, область несмешивающихся жидкостей (см. ниже, а также гл. 18) ограничивается куполообразной кривой, которая называется *спинодалью*. Внутри спинодального купола гомогенная жидкость становится неустойчивой и самопроизвольно расслаивается на две жидкости (этот процесс известен как *спинодальный распад*).

## 11.2. Однокомпонентные системы

Независимыми переменными в однокомпонентных системах являются только температура и давление, поскольку состав фаз неизменен. В соответствии с правилом фаз ($P+F=C+2=3$) система *бивариантна* ($F=2$) при наличии одной фазы, *моновариантна* ($F=1$), если присутствуют две фазы, и *нонвариантна* ($F=0$) при равновесии трех фаз. Схематически фазовые отношения в однокомпонентной системе представлены на рис. 11.3, где на координатных осях отложены независимые переменные — давление и температура. В этой системе возможно образование следующих фаз: двух кристаллических модификаций или полиморфных форм (иногда их называют аллотропными формами) X и Y, жидкости и пара.

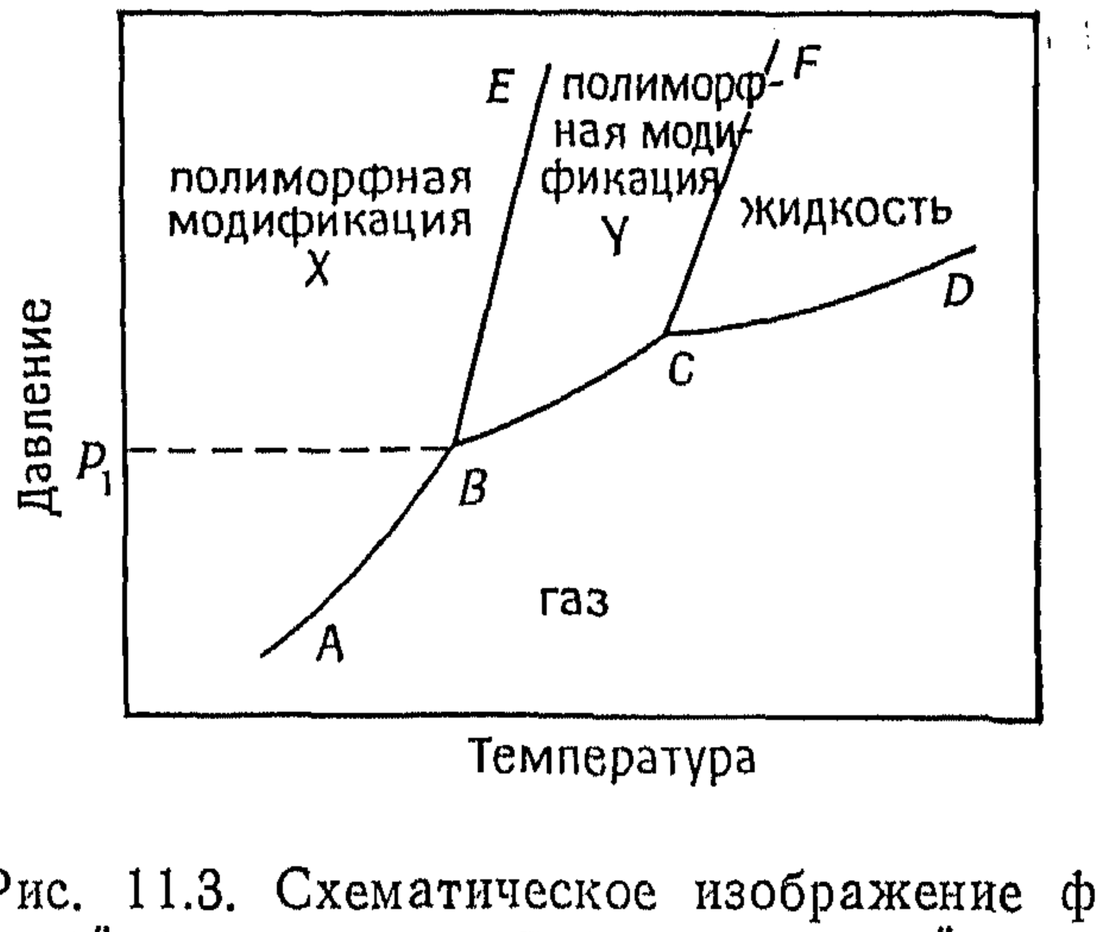



Рис. 11.3. Схематическое изображение фазовой диаграммы однокомпонентной системы в координатах давление — температура.

В соответствии с вариантностью ($F=2$) каждой из фаз на диаграмме отвечает часть плоскости или *поле* (поскольку для описания любой точки внутри поля необходимо задать значения и температуры, и давления). Соседние однофазные области отделены друг от друга моновариантными кривыми (для них $P=2$ и, следовательно, $F=1$); моновариантность здесь проявляется в том, что если значение одной переменной, скажем давления, фиксировано, то значение второй (температуры) устанавливается автоматически. Моновариантные кривые на диаграмме имеют следующий смысл:

1) $BE$ — граница полиморфных модификаций X и Y, определяющая зависимость температуры перехода от давления;

2) $FC$ — изменение температуры плавления модификации Y в зависимости от давления;

3) $AB$, $BC$ — кривые сублимации модификаций X и Y;

4) $CD$ — кривая давления насыщенного пара над жидкостью.

Как видно из рис. 11.3, кристаллы модификации X в равновесных условиях не могут плавиться непосредственно, так как поле фазы X и поле жидкости не касаются. При нагревании кристаллы X могут возгоняться (при давлениях $<p_1$) или превращаться в кристаллы полиморфной модификации (при давлениях $>p_1$). На диаграмме имеются две нонвариантные точки

$B$ и $C$, в которых $P=3$ и $F=0$. В точке $B$ сосуществуют три фазы: пар и две полиморфные модификации X и Y. Точки $B$ и $C$ называются также *тройными точками.*

### *11.2.1. Диаграмма $H_2O$*

Диаграмма воды (рис. 11.4) содержит несколько переходов твердое — твердое и твердое — жидкость. Лед I — полиморфная модификация, устойчивая при атмосферном давлении; при высоких давлениях известно несколько других модификаций льда — от модификации лед II до модификации лед VI. На первый взгляд кажется, что между диаграммой воды и схематической диаграммой однокомпонентной системы (рис. 11.3) очень мало общего. Однако это связано в основном с положением моновариантной кривой $XY$, разделяющей поле воды и поле льда I. Зависимость температуры перехода лед I — вода от давления становится понятной из принципа Ле Шателье, утверждающего, что при внешнем воздействии на равновесную систему последняя ведет себя так, чтобы уменьшить это воздействие извне. Хорошо известно, что лед I имеет необычно низкую, меньшую, чем у жидкой воды при 0 °С, плотность. Плавление льда I сопровождается уменьшением объема, поэтому повышение давления «облегчает» плавление, что выражается в понижении температуры плавления по кривой $YX$. Диаграмма воды (рис. 11.4) оказывается сложнее, чем схематическая диаграмма 11.3, еще и потому, что содержит дополнительные нонвариантные точки, соответствующие равновесию трех твердых фаз (например, точка $Z$). Остальные элементы диаграммы воды понятны и говорят сами за себя: так, кривые $YX$, $XA$, $AB$, $BC$ определяют изменение температуры плавления различных форм льда в зависимости от давления. Равновесие жидкость — пар на рис. 11.4 не показано, так как при использованном масштабе давления это равновесие практически сливается с осью температур в ее высокотемпературной части.

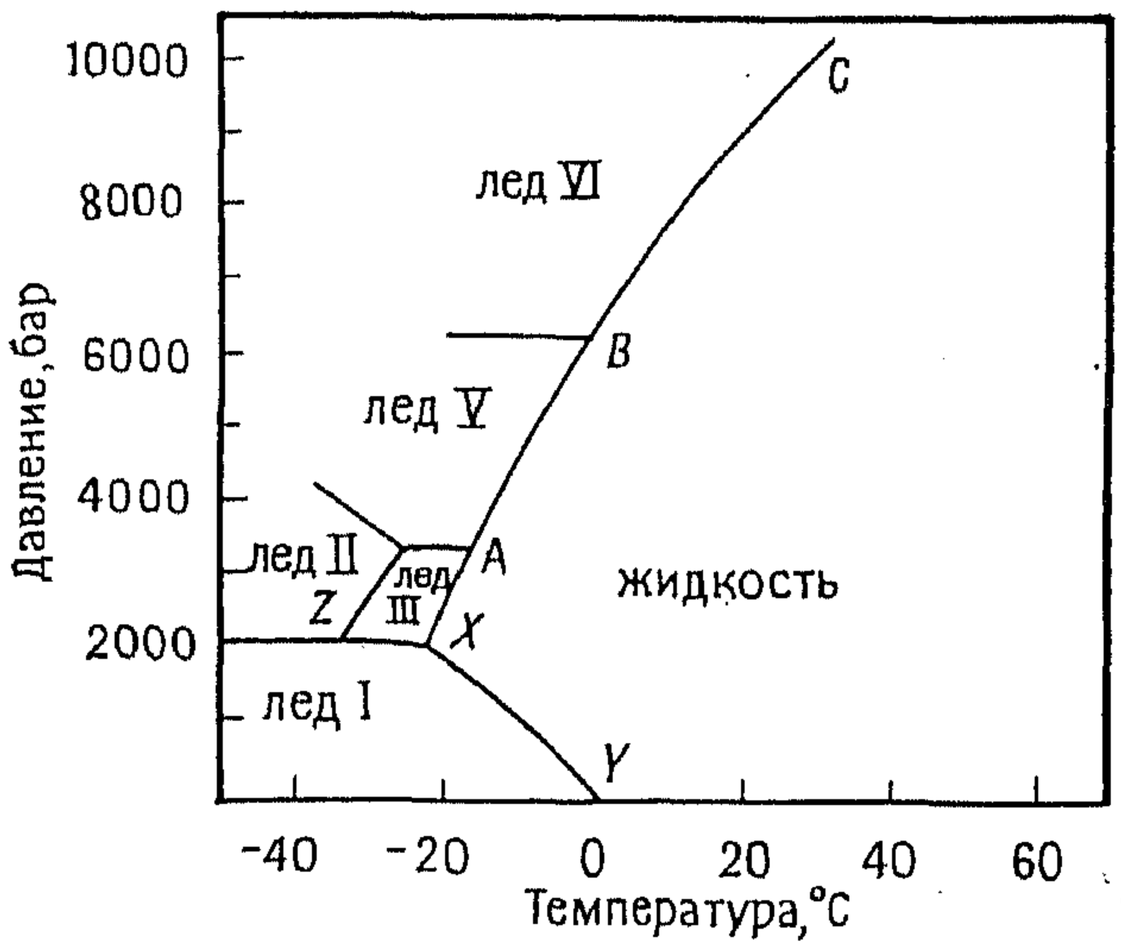



Рис. 11.4. Диаграмма состояния воды.

### *11.2.2. Диаграмма $SiO_2$*

Диоксид кремния (кремнезем) — главная составная часть многих строительных материалов и второй по распространенности оксид земной коры (в этом отношении он уступает только воде). $SiO_2$ обладает сложным полиморфизмом, что сопряжено как с существенными структурными перестройками при фазовых переходах первого рода (таких, как, например, кварц — тридимит), так и небольшими изменениями структуры при переходе $\alpha$ (низкотемпературный) — $\beta$ (высокотемпературный) кварц. Полиморфизм диоксида кремния при атмосферном давлении описывается следующей последовательностью превращений, происходящих при нагревании:

$$\alpha\text{-кварц} \xrightarrow{573^\circ C} \beta\text{-кварц} \xrightarrow{870^\circ C} \beta\text{-тридимит} \xrightarrow{1470^\circ C} \beta\text{-кристобалит} \xrightarrow{1710^\circ C} \text{жидкость}$$

Увеличение давления приводит к следующим основным изменениям (рис. 11.5): 1) поле тридимита постепенно сужается и при ~900 атм исчезает; 2) при ~1600 атм исчезает поле кристобалита, выше этого давления единственная стабильная модификация — кварц, который существует до гораздо более высоких давлений. Исчезновение тридимита и кристобалита при повышенном давлении коррелирует с меньшей плотностью этих фаз по сравнению с кварцем (табл. 11.1); под действием давления всегда возникают такие полиморфные модификации, которые имеют более высокую плотность и, следовательно, меньший объем. В соответствии с этим правилом при давлении >20 000—40 000 атм (в зависимости от температуры) кварц переходит в другую модификацию — коэзит а выше 90 000—120 000 атм стабильна еще одна модификация $SiO_2$— стишовит.

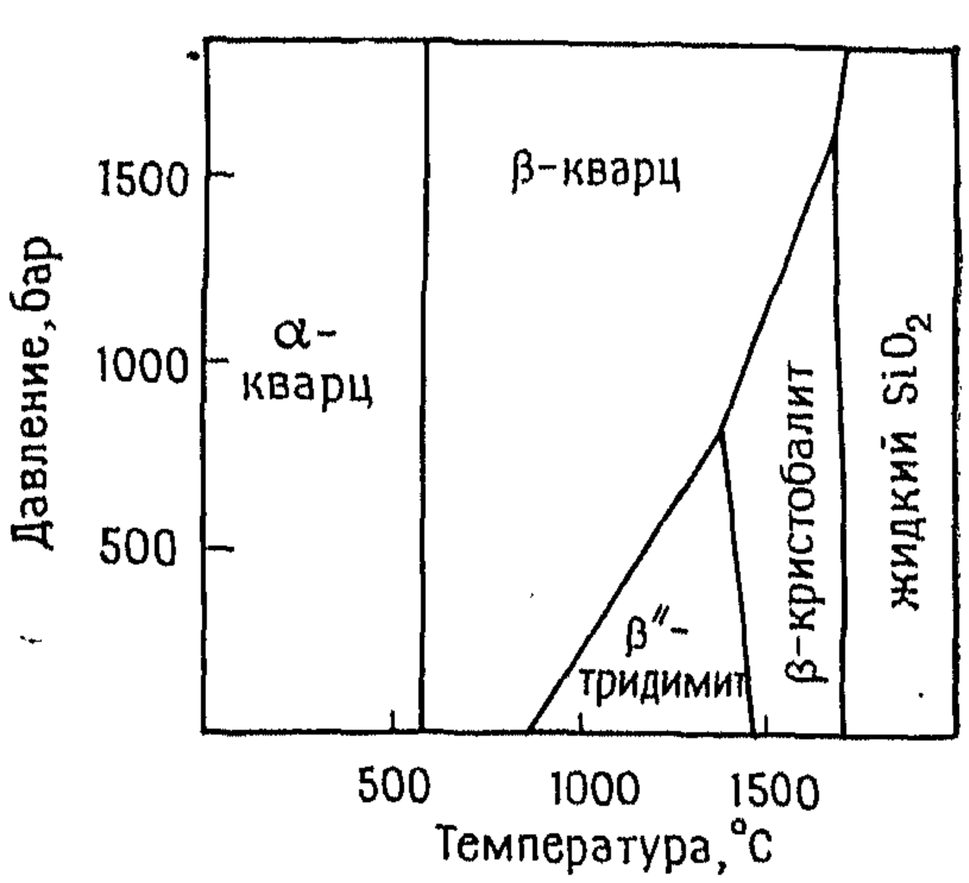



Рис. 11.5. Диаграмма состояния $SiO_2$.

Следует добавить, что существует ряд метастабильных модификаций $SiO_2$, которые не нанесены на рис. 11.5. Например, можно легко получить переохлажденный кристобалит и наблюдать в нем обратимый переход при ~270 °C из $\alpha$(низкотемпературной) в $\beta$(высокотемпературную) фазу. Однако при этих температурах кристобалит метастабилен по отношению к кварцу, и поэтому превращение при 270 °C не нанесено на рис. 11.5.

Таблица 11.1. Плотности полиморфных модификаций $SiO_2$

| Модификация | Плотность, г/см³ | Модификация | Плотность, г/см³ |
|---|---|---|---|
| Тридимит | 2,298 | Коэзит | 2,90 |
| Кристобалит | 2,334 | Стишовит | 4,28 |
| Кварц | 2,647 | | |

### *11.2.3. Однокомпонентные системы в конденсированном состоянии*

Для многих систем, представляющих интерес для химии твердого тела, а также во многих практических случаях можно применять правило фаз для конденсированных систем, не принимая во внимание паровую фазу и не рассматривая давление как переменную. Фазовые диаграммы конденсированных однокомпонентных систем имеют, таким образом, одну переменную — температуру и вырождаются в линию. Такие линейные диаграммы не принято представлять в графическом виде, если они не входят как часть в более сложную, скажем бинарную, диаграмму. Диаграмма конденсированной системы $SiO_2$ при давлении 1 атм, например, изображается просто прямой, на которой отмечены полиморфные переходы, происходящие при повышении температуры. В таких случаях проще записывать превращения в виде простой схемы со стрелками, как это сделано выше для $SiO_2$ (разд. 11.2.2).

## 11.3. Двухкомпонентные конденсированные системы

В двухкомпонентных, или бинарных, системах число независимых переменных равно трем — температура, давление, состав. В наиболее распространенных случаях, интересующих химию твердого тела, давление пара остается низким в широком интервале температур, что позволяет, работая при атмосферном давлении, не принимать во внимание паровую фазу и не рассматривать давление как переменную. Почти во всех разбираемых ниже случаях используется правило фаз для конденсированных систем: $P+F=C+1$. При таком условном ограничении равновесию трех фаз в бинарной системе соответствует точка, равновесию двух фаз — моновариантная кривая и одной фазе — бивариантное поле. При построении бинарных диаграмм условились по горизонтальной оси откладывать состав, по вертикальной — температуру.

### *11.3.1. Система простого эвтектического вида*

К простейшим двухкомпонентным конденсированным системам относятся системы простого эвтектического типа (рис. 11.6). В этих системах в твердом состоянии нет промежу-

точных соединений или твердых растворов, а имеются лишь механические смеси кристаллических фаз, образуемых компонентами A и B. В жидком состоянии при высоких температурах образуется однофазный раствор, охватывающий весь интервал концентраций. При промежуточных температурах на диаграмме образуются области частичного плавления, соответствующие смесям кристаллических фаз и жидкости переменного состава. Фазовая диаграмма разбивается на области (поля), отвечающие существованию одной или двух фаз и отделенные друг от друга линиями. Поле жидкости при высокой температуре является однофазным ($P=1$) и бивариантным ($F=2$): каждая точка в этом поле отвечает определенному состоянию жидкости (т. е. отличающемуся по составу и (или) температуре). Три других поля диаграммы (рис. 11.6) являются моновариантными, так как соответствуют двухфазным равновесиям: A+B, A+жидкость и B+жидкость ($P=2$, следовательно, $F=1$). Рассмотрим равновесие в поле B+жидкость, для чего выберем смесь с суммарным составом, соответствующим точке $f$, а единственной степени свободы придадим смысл температуры, положив ее равной $T_2$. Отсюда сразу следуют составы двух сосуществующих фаз (B и жидкости), хотя значения этих составов устанавливаются только экспериментально. Для определения составов этих двух фаз проведем на диаграмме вспомогательные (штриховые) прямые. В первую очередь проводят *изотерму* при температуре $T_2$, которая пересекает кривую *ликвидуса* в точке $h'$. Эта точка соответствует жидкости, находящейся в смеси с B при температуре $T_2$. Состав жидкости находят, проводя вертикаль до пересечения с осью составов в точке $h$. Другая фаза, присутствующая в смеси,— это кристаллы B, состав которых также строго определен (в данном случае он соответствует чистому компоненту).

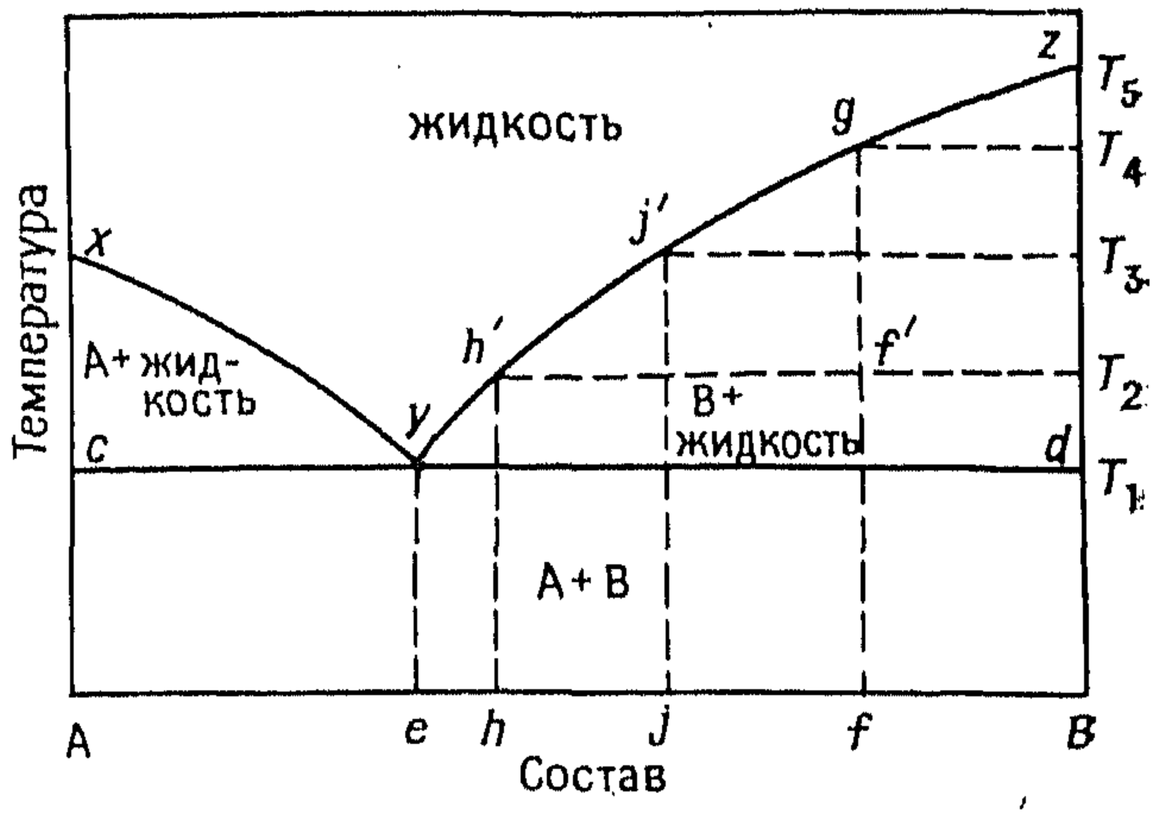



Рис. 11.6. Диаграмма бинарной системы простого эвтектического типа.

Здесь уместно отметить, что термин «состав» может иметь в зависимости от контекста по меньшей мере три значения:

1) состав отдельной фазы: в предыдущем примере жидкая фаза имела состав $h$;

2) относительные количества различных фаз, входящих в смесь, т. е. *фазовый состав*: например, соотношение B и жидко-

сти составляло ~3 : 2 (см. ниже объяснение правила рычага);

3) общий состав смеси по компонентам без учета присутствующих фаз, т. е. *компонентный состав*; компонентный состав смеси $f$ равен ~22% A и 78% B.

Необходимо проявлять особое внимание при интерпретации и употреблении термина «состав», поскольку единой договоренности о его смысле нет.

В качестве степени свободы состав можно рассматривать лишь тогда, когда речь идет о составе равновесных фаз, т. е. лишь в первом случае. Относительные количества различных фаз в смеси (второй случай) не являются степенью свободы. Поэтому, например, вдоль изотермы $h'f'T_2$ относительные количества фазы B и жидкости меняются, но состав индивидуальных фаз остается постоянным. Компонентный состав (третий случай) также учитывается правилом фаз, но не как степень свободы, а в виде числа компонентов.

Кривая ликвидуса *xyz* определяет зависимость наивысшей температуры, при которой еще могут существовать кристаллы, от состава системы. Точки, соответствующие жидкостям, состав которых лежит между A и *e*, при охлаждении пересекают ликвидус на участке *x*—*y* и попадают в двухфазную область «A + + жидкость». Для этих составов A — первичная фаза, поскольку при охлаждении в первую очередь кристаллизуется эта фаза. Линия *cyd* называется *линией солидуса;* она определяет минимальную температуру равновесного существования жидкости в охватываемом ею интервале составов. Точка *y* является точкой нонвариантного сосуществования трех фаз: A, B и жидкости. Эта точка носит название *эвтектики*, она соответствует минимальной температуре, при которой система (в данном случае состава *e*) может целиком находиться в жидкой фазе. Кроме того, температура эвтектики есть самая низкая для всей системы температура существования жидкости. В простых эвтектических системах, подобных изображенной на рис. 11.6, температура эвтектики совпадает с линией солидуса.

Для пояснения поведения смесей A и B различного состава при плавлении или кристаллизации обратимся вновь к рис. 11.6. Рассмотрим состав $f$. Ниже $T_1$ он состоит из смеси фаз A и B, а выше $T_4$ становится полностью жидким. В интервале $T_1$—$T_4$ сосуществуют жидкость и кристаллическая фаза B, относительные количества которых меняются с температурой и могут быть определены по *правилу рычага*. Относительные количества сосуществующих фаз обратно пропорциональны расстояниям по оси составов от составов этих фаз до суммарного состава системы. Так, при $T_2$ жидкость имеет состав $h'$; ее доля в смеси определяется соотношением $f$B : B$h$, а доля фазы B — отношением $fh$ : B$h$. Правило рычага в некотором роде

аналогично правилу моментов в механике, но вместо веса грузов (подвешенных к палочке на разных расстояниях от оси) здесь выступают различные количества двух фаз, образующих общий заданный или компонентный состав. Правило рычага можно вывести на основании правила моментов следующим образом. Состав $f$ при температуре $T_2$ представлен двумя равновесными фазами — В и жидкостью $h'$. Их относительные количества определяются условием:

$$(\text{доля жидкости } h') \cdot (\text{расстояние } hf) = (\text{доля твердой фазы B}) \cdot (\text{расстояние B}f)$$

$$\frac{\text{доля жидкости } h'}{\text{доля B}} = \frac{\text{доля жидкости } h'}{1 - \text{доля жидкости } h'} = \frac{\text{B}f}{hf}$$

$$\text{доля жидкости } h' = \frac{\text{B}f}{\text{B}f + fh} = \frac{\text{B}f}{\text{B}h}$$

Пользуясь правилом рычага, можно определить изменения относительного состава смеси (количества отдельных фаз) с температурой. Так, при температуре $T_2$ для состава $f$ доля жидкости равна отношению $\text{B}f : \text{B}h$ ($\approx 0{,}38$). При более высокой температуре $T_3$ она равна $\text{B}f : \text{B}j$ ($\approx 0{,}5$), а при более низкой температуре, лишь немного превышающей температуру солидуса $T_1$, доля жидкости определяется отношением $\text{B}f : \text{B}e$ ($\approx 0{,}33$). При $T_4$ вся смесь представляет собой расплав, т. е. доля жидкости равна 1, что означает завершение плавления. Поскольку доля расплава с повышением температуры возрастает, то соответствующим образом должен меняться состав жидкой фазы: она обогащается компонентом В, поскольку кристаллы фазы В постепенно растворяются в жидкой фазе. Первые порции жидкости, возникающие при $T_1$, содержат ~33% В и 67% А (состав $e$). При продолжении плавления состав жидкости следует по кривой ликвидуса $yh'j'g$ до полного плавления при $T_4$. Здесь, в точке $f$, жидкость имеет состав ~78% В и 22% А. При охлаждении жидкости в равновесных условиях должен происходить обратный процесс: при $T_4$ начинается образование кристаллов В из жидкости $f$, и чем ниже температура, тем дальше сдвигается состав жидкости от точки $g$ к точке $y$ в результате выпадения все большего количества кристаллов В.

Рассмотрим так называемую *эвтектическую реакцию*, которая происходит в тот момент, когда в результате охлаждения температура достигает значения $T_1$. Применим к этому случаю правило рычага. Чуть выше $T_1$ доля фазы В определяется отношением $fe : \text{B}e \approx 0{,}67$, а чуть ниже этой температуры доля фазы В равна $fA : \text{B}A \approx 0{,}78$. Таким образом, оставшаяся жидкость состава $e$ кристаллизуется в виде смеси фаз А и В, причем кристаллы А образуются впервые, а количество кристаллов В при этом просто увеличивается.

Смесь твердых компонентов A и B, имеющая суммарный состав *e* при $T_1$, претерпевает полное плавление, и, наоборот, гомогенная жидкость этого состава при $T_1$ полностью кристаллизуется в виде смеси фаз A и B.

Предложенное выше описание эвтектической реакции соответствует равновесным условиям, что требует чрезвычайно медленных скоростей нагревания и в особенности охлаждения. Охлаждение с высокими скоростями часто (особенно в системах с более сложными диаграммами состояния) приводит к другим результатам. Однако равновесные диаграммы могут быть очень полезны для понимания и интерпретации большинства неравновесных экспериментов (см. ниже).

Кривую ликвидуса *xyz* можно рассматривать в различных аспектах: с одной стороны, это линия максимальных температур существования кристаллических фаз, а с другой — *кривая предельной растворимости компонентов в расплаве*. Так, участок ликвидуса *yz* определяет предельную растворимость B в расплаве и ее изменение с температурой. Выше этой кривой существует гомогенный раствор (расплав), а ниже присутствуют также нерастворившиеся кристаллы B. При охлаждении ниже кривой *yz* эти кристаллы должны выпадать, хотя в некоторых ситуациях образуются метастабильные (переохлажденные) пересыщенные растворы.

Можно выделить еще один аспект интерпретации кривой ликвидуса: она показывает влияние растворения примесей на температуру плавления чистых компонентов. Например, если к B при температуре $T_4$ добавить небольшое количество A, то появится некоторое количество жидкости состава *g*. При увеличении количества добавляемого компонента A количество жидкости *g* будет возрастать до тех пор, пока состав всей системы не достигнет точки *g*, в которой твердая фаза исчезает полностью, а образец становится полностью жидким. Следовательно, небольшое количество растворимой примеси A понизило температуру плавления B от $T_5$ до $T_4$. Этот эффект находит знакомое всем практическое применение при очистке дорог от обледенения путем посыпания солью. В бинарной системе $H_2O$—NaCl имеется эвтектика при —21 °C, вследствие чего при добавлении NaCl температура плавления льда становится ниже 0 °C.

### *11.3.2. Бинарные системы с образованием химических соединений*

На рис. 11.7 изображены диаграммы трех типов (*а*, *б* и *в*) систем с образованием стехиометрического бинарного соединения. Для состава соединения AB на диаграммах проведена

вертикаль, указывающая температурный интервал стабильного существования соединения. В системе типа *а* соединение AB плавится *конгруэнтно*, т. е. твердая фаза AB непосредственно переходит в расплав того же состава. Это дает возможность разделить диаграмму 11.7, *а* для удобства на две части: A — AB и AB — B*, каждую из которых можно рассматривать как

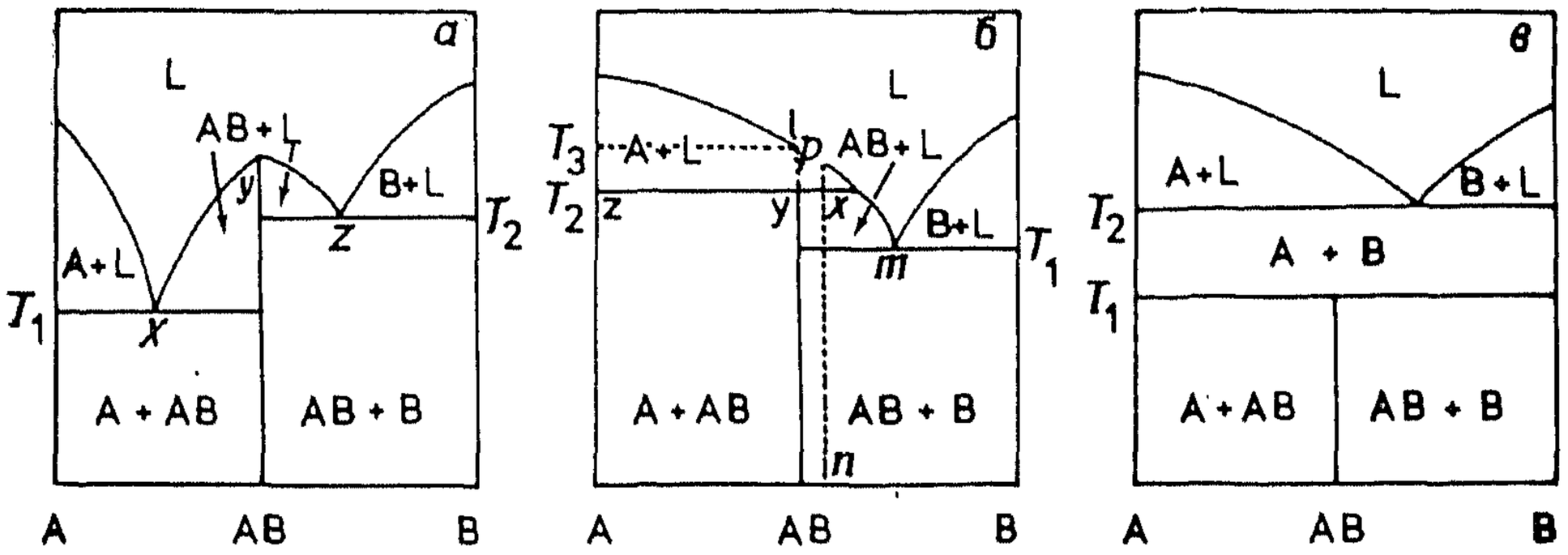



Рис. 11.7. Три типа диаграмм с бинарным соединением. Соединение AB плавится конгруэнтно (*а*), инконгруэнтно (*б*) и имеет верхний предел устойчивого существования (*в*). L — жидкость.

простую эвтектическую систему, т. е. точно так же, как систему, представленную на рис. 11.6. Хотя вертикаль, отвечающая соединению AB, пересекается эвтектическими горизонталями $T_1$ и $T_2$, тем не менее при этих температурах не происходит никаких превращений вещества AB. В рассматриваемом случае (но не в случаях *б* или *в*!) состав AB представляет собой однокомпонентную систему, в которой нет превращений при $T_1$ и $T_2$; они появляются лишь при добавлении других компонентов (A или B).

Соединение AB на диаграмме, приведенной на рис. 11.7, *б*, плавится *инконгруэнтно* при $T_2$, образуя смесь кристаллов A и жидкости состава *x*. Относительные количества этих фаз определяются по правилу рычага; так, непосредственно после пересечения изотермы $T_2$ доля жидкости равна *yz* : *xz*. При дальнейшем нагревании кристаллы A постепенно растворяются в жидкости, благодаря чему ее состав обогащается компонентом A и меняется вдоль ликвидуса по направлению от *x* к *l*. Последние кристаллы A исчезают при температуре $T_3$, когда состав жидкости достигает точки *l*. Точка *x* нонвариантна, так как в ней сосуществуют три фазы: A, AB и жидкость. Эта точка называется *перитектической*, поскольку состав жидкости не может быть получен из положительных количеств сосуществую-

---

* Эти частичные диаграммы называются *вторичными системами* (см. в дополнительной литературе книгу Аносова и др.). — *Прим. перев.*

щих твердых фаз, иначе говоря, состав $x$ не лежит между A и AB в отличие от эвтектического состава (рис. 11.7, $a$). Фаза AB имеет поле первичной кристаллизации: она кристаллизуется первой при охлаждении жидкостей, состав которых лежит в интервале $x$—$m$. Состав самого соединения, однако, отделен от поля кристаллизации, что отличает этот случай от систем с конгруэнтно плавящимся соединением (рис. 11.7, $a$), где состав AB лежит *внутри* области интервала $xyz$, для которого AB — первичная фаза.

Интересно обсудить также процессы, происходящие при охлаждении жидкости состава $n$. При достижении точки $p$ начинает кристаллизоваться фаза $A$, причем чем ниже опускается температура, тем больше выделяется кристаллов A и тем дальше состав жидкости сдвигается от $p$ к $x$. При $T_2$ происходит *перитектическая реакция*: жидкость $(x)+A \rightarrow$ жидкость $(x)+AB$. В итоге кристаллическая фаза A превращается в AB, а количество жидкости уменьшается. Применяя правило рычага, можно убедиться, что чуть выше $T_2$ смесь содержит $\sim 90\%$ жидкости, а чуть ниже $T_2$ — только $\sim 50\%$. Следовательно, *все количество фазы A* прореагировало с *частью жидкости*, дав фазу AB. При дальнейшем охлаждении от $T_2$ до $T_1$ кристаллизуются новые порции AB, а состав жидкости сдвигается от $x$ к $m$; процесс заканчивается при $T_1$, где оставшееся количество жидкости состава $m$ кристаллизуется в виде смеси AB и B. При подходе к $T_1$ сверху (т. е. при охлаждении) система состоит из $\sim 30\%$ жидкости и 70% AB, а чуть ниже этой температуры — из $\sim 10\%$ B и 90% AB. Процессы, происходящие при охлаждении жидкостей, состав которых лежит в интервале от A до AB, подобны только что рассмотренному, но обладают одним очень важным отличием. Перитектическая реакция образования при температуре $T_2$ фазы AB происходит в этих составах между *всем количеством жидкости* и *частью кристаллов A*. Ниже $T_2$ сосуществуют A и AB без каких бы то ни было изменений при охлаждении.

При охлаждении систем, образующих инконгруэнтно плавящиеся соединения, чрезвычайно легко возникают неравновесные продукты. Это связано с медленным протеканием перитектической реакции между кристаллами A и жидкостью, которое усугубляется в тех случаях, когда плотность кристаллов гораздо больше плотности жидкости (кристаллы оседают на дно реакционного сосуда). Для развития перитектической реакции при $T_2$ не хватает времени, а образовавшиеся кристаллы A оказываются фактически потерянными для системы. Из жидкости состава $x$, по-прежнему начиная с $T_2$, идет кристаллизация фазы AB; при эвтектической температуре $T_1$ из оставшейся жидкости состава $m$ образуется смесь AB и B. Таким образом,

при реальных скоростях охлаждения вполне возможно образование смеси трех фаз: A, AB и B, из которых как минимум одна в равновесных условиях является лишней и не должна образовываться.

Другой распространенный случай неравновесного сочетания фаз возникает, когда промежуточное инконгруэнтно плавящееся соединение вообще не успевает образоваться при кристаллизации. Столь полное подавление перитектической реакции A+ +жидкость→AB приводит к тому, что кристаллические продукты состоят из смеси A и B, но не содержат AB.

В некоторых системах при быстром охлаждении жидкие фазы не успевают кристаллизоваться, что приводит к образованию *стекол*. Последние, по существу, представляют собой переохлажденные жидкости, вязкость которых повысилась настолько, что материал затвердел и по механическим свойствам теперь находится ближе к твердым телам, чем к жидкостям.

Выше были приведены два примера использования фазовых диаграмм для анализа неравновесных ситуаций. Возникающие неравновесные эффекты становятся объяснимыми и во многих случаях даже предсказуемыми, если известна равновесная фазовая диаграмма системы. Образование стекол, однако, не может быть предсказано на основании фазовых диаграмм, хотя замечено, что в некоторых случаях стеклообразующие составы находятся вблизи низкоплавких эвтектик.

Существуют ситуации, когда промежуточные соединения разлагаются еще до достижения их температуры плавления. Так, для системы на рис. 11.7, *в* соединение AB имеет *верхний предел стабильности* $T_1$, выше которого оно распадается, образуя смесь A и B*. При более высоких температурах система имеет простой эвтектический характер.

Существует также множество систем, в которых промежуточные соединения имеют *нижний предел стабильности*, т. е. ниже некоторой температуры соединения AB разлагается, давая смесь A и B**. Поведение AB при более высоких температурах может относиться к любому из трех описанных выше типов. На рис. 11.8 приведена фазовая диаграмма наиболее важной в технологии силикатов системы $CaO—SiO_2$, включающая в себя большинство обсуждавшихся элементов бинарных диаграмм. В этой системе имеются два конгруэнтно плавящихся соединения $Ca_2SiO_4$ ($C_2S$) и $CaSiO_3$($CS$) и два инконгруэнтно плавящихся соединения $Ca_3SiO_5$($C_3S$) и $Ca_3Si_2O_7$ ($C_3S_2$). Кроме того, $Ca_3SiO_5$ имеет нижний предел стабильности 1250 °C, ниже которого соединение разлагается на CaO и $Ca_2SiO_4$.

---

* Этот процесс называется *перитектоидным распадом. — Прим. перев.*

** Этот процесс называется *эвтектоидным распадом. — Прим. перев.*

В области составов, богатых диоксидом кремния, в интервале от 1697 до ~2100 °С образуется область несмешивающихся жидкостей. Детально несмешиваемость жидкостей обсуждается ниже.

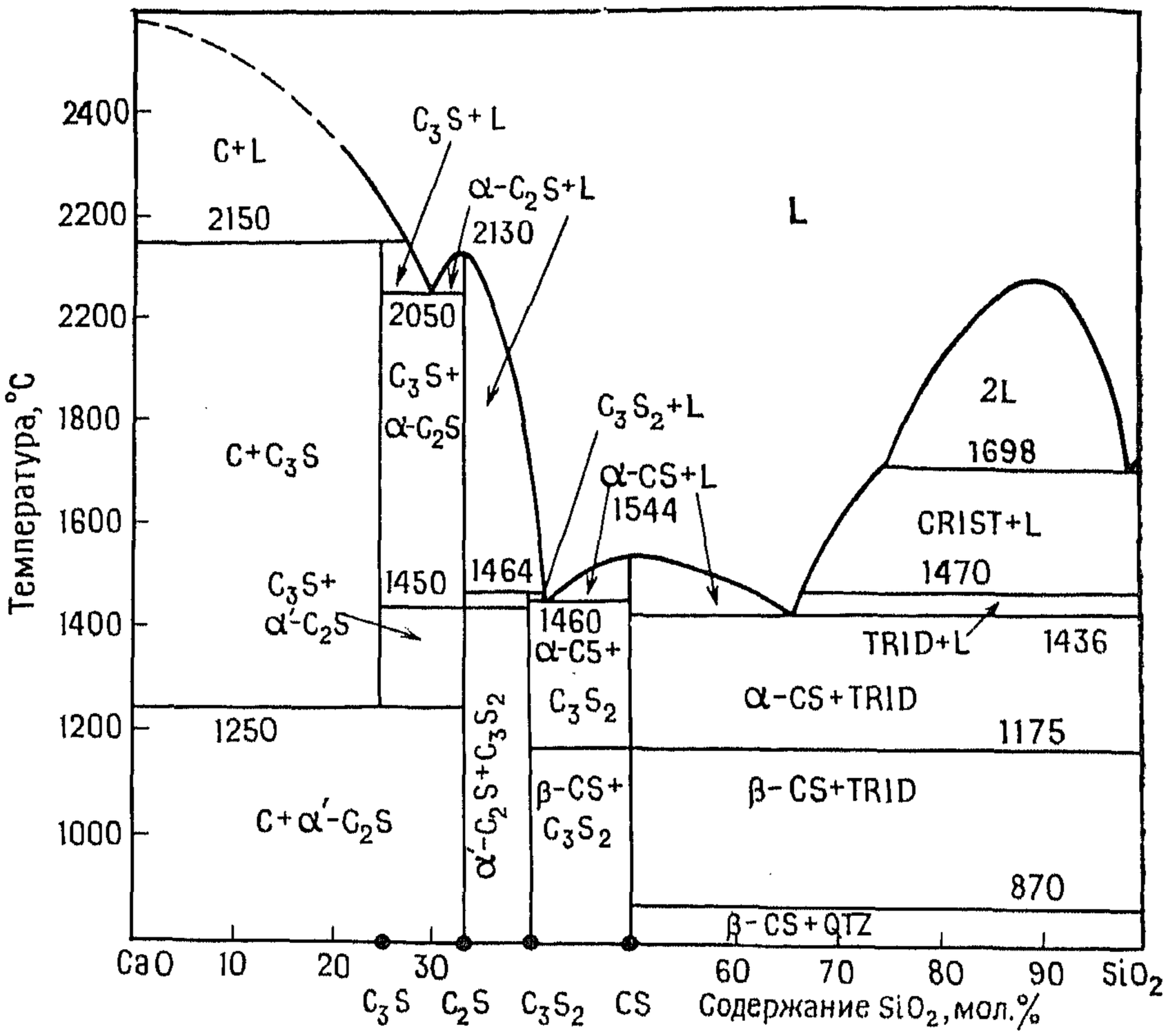



Рис. 11.8. Фазовая диаграмма бинарной системы CaO—$SiO_2$ [J. Am. Ceram. Soc., 42, 414 (1959)]. *Обозначения*: C=CaO; $C_3S=Ca_3SiO_5$; $C_2S=Ca_2SiO_4$; $C_3S_2=Ca_3Si_2O_7$; CS=$CaSiO_3$; CRIST — кристобалит; TRID — тридимит; QTZ — кварц; L — жидкость.

### *11.3.3. Бинарные системы с несмешивающимися жидкостями*

В некоторых системах две жидкие фазы могут сосуществовать друг с другом в ограниченном интервале составов и температур. Обычно это приводит к образованию *купола расслаивания* (кривая *abc* на рис. 11.9), который делит ветвь ликвидуса, принадлежащую компоненту А, на две части. Чтобы убедиться в этом, представим себе, что купол расслаивания сужается вдоль линии составов. При этом точки *a* и *c* будут постепенно сближаться и в конце концов совместятся друг с другом. В этот момент купол расслаивания исчезает совсем, и диаграмма приобретает простой эвтектический вид (рис. 11.6).

Точка *a* нонвариантна, поскольку она соответствует равновесию трех фаз: жидкости *a*, жидкости *c* и кристаллов А ($P=3$, $C=2$, следовательно, $F=0$). Такое равновесие называется

*монотектическим.* При повышении температуры взаимная растворимость жидкостей, образующих смеси, лежащие в интервале составов от *a* до *c*, постепенно возрастает, и выше температуры $T_4$ возникает *неограниченная взаимная растворимость.* Точка *b* называется *верхней критической точкой* купола расслаивания.

Несмешиваемость жидкостей — характерная особенность многих силикатных и боратных систем. В бинарной силикатной системе $CaO—SiO_2$ (рис. 11.8) область двух жидких фаз существует выше ~1700 °С. В некоторых случаях добавление других оксидов приводит к снижению температурного интервала устойчивого существования несмешивающихся жидкостей. Например, в четверной системе $K_2O—Al_2O_3—CaO—SiO_2$ имеются составы, которые попадают в область несмешивающихся жидкостей уже при 1100 °С.

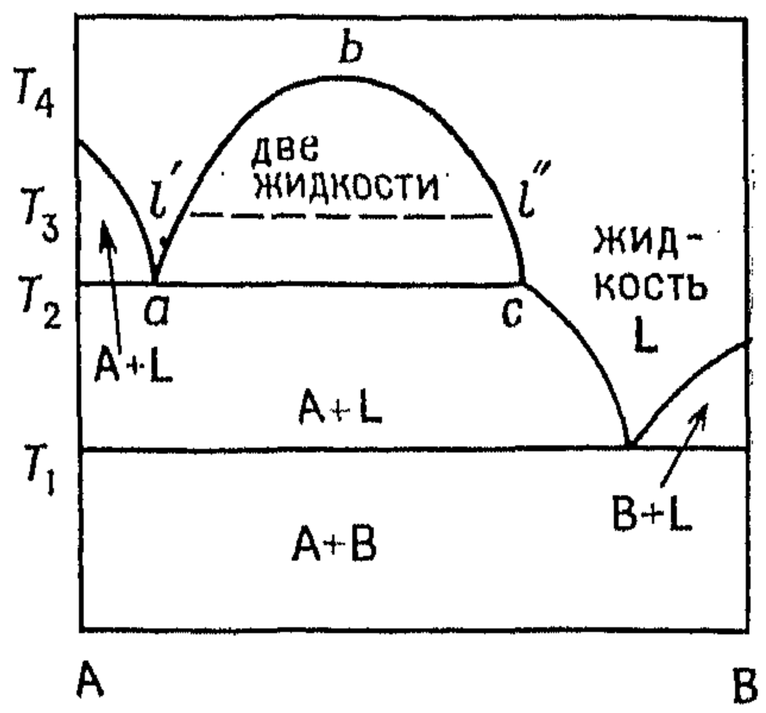



Рис. 11.9. Диаграмма бинарной системы с областью расслаивания (несмешиваемости) жидких фаз.

Расслаивание в жидких силикатах имеет важное значение в технологии стекла и керамики, а также при рассмотрении геологических процессов. Возможность расслаивания магмы — природного расплава силикатов, когда ее состав и температура попадают в соответствующую область, долгое время не принималась во внимание петрологами, хотя это явление могло бы объяснить совместное нахождение в природе двух вулканических пород (одной, обогащенной оксидом кремния, и другой, содержащей гораздо меньше оксида кремния) при практическом отсутствии пород промежуточного состава. Неопровержимое доказательство того, что причина этих геологических явлений состоит в расслаивании в жидкости, удалось получить при исследовании проб лунного грунта. Вполне вероятно, что несмешиваемость жидкостей играла свою роль и на ранних этапах геологической истории Земли.

Как уже было отмечено, расслаивание жидкостей часто встречается в системах, важных для технологии стекла и стеклокерамики. Это связано с тем, что основные стеклообразующие составы располагаются в богатой оксидом кремния части диаграмм, т. е. в области тех составов, которые дают несмешивающиеся жидкости. При охлаждении расплавов с целью получения стекол (гл. 18) многие составы попадают в область несмешивающихся жидкостей, при этом происходит *разделение фаз.* Нередки ситуации, когда купол расслаивания отсутствует

на равновесной диаграмме, а появляется лишь при метастабильном состоянии системы (рис. 11.10, б). В других случаях, наоборот, купол расслаивания присутствует на фазовых диаграммах и отражает особенности *равновесного поведения* (рис. 11.9 и 11.10, *а*).

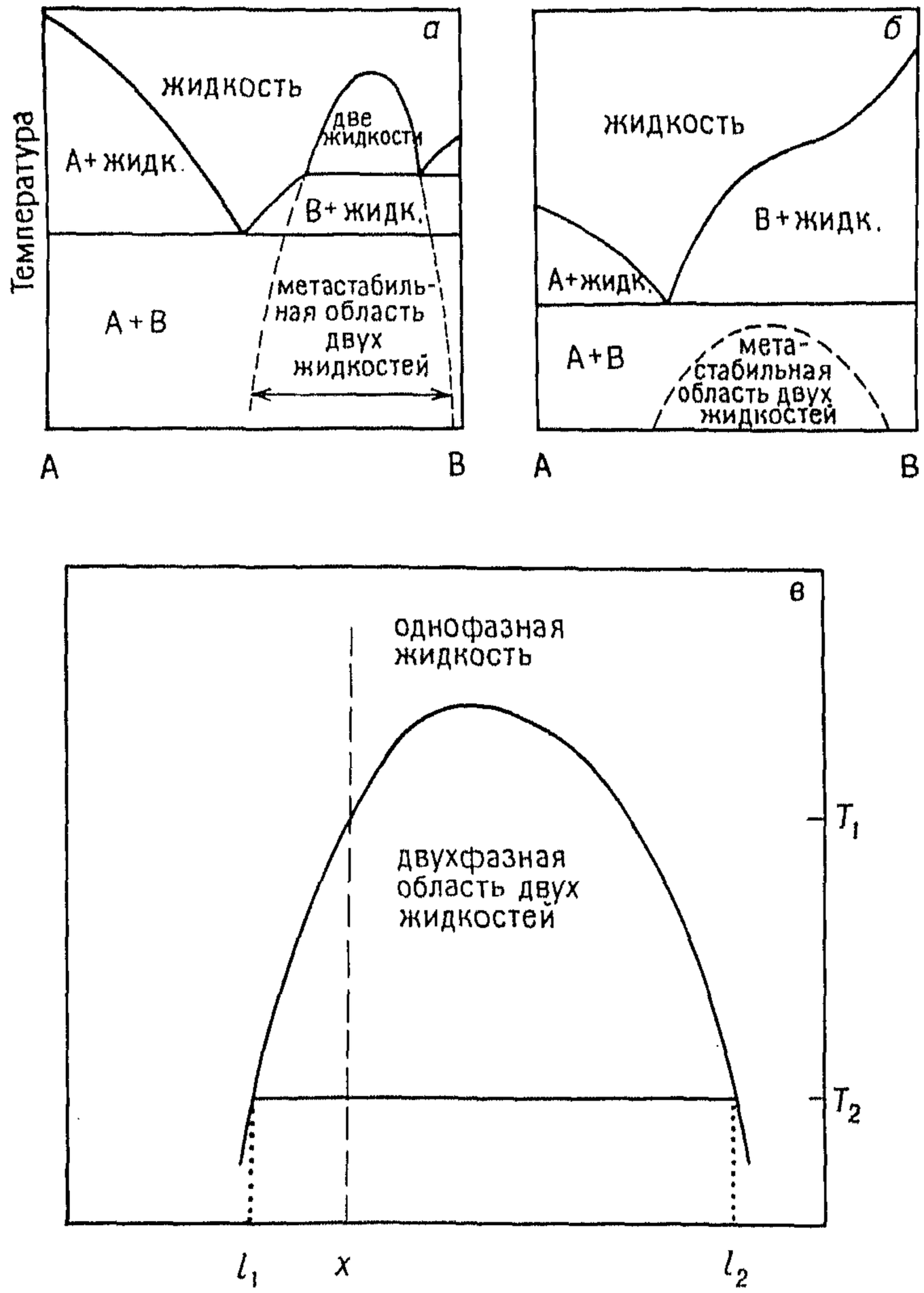



Рис. 11.10. Диаграммы бинарных систем с областью расслаивания. *а* — система с эвтектикой и расслаиванием жидкостей; штриховыми линиями показано метастабильное продолжение равновесного купола расслаивания; *б* — S-образная кривая ликвидуса, указывающая на образование при более низких температурах метастабильной области расслаивания; *в* — купол расслаивания жидкостей.

В рассмотренном случае (рис. 11.10, *а*) область двух жидкостей ограничена со стороны низких температур образованием кристаллов В. А что будет происходить, если скорость кристаллизации фазы В замедлена? Метастабильное двухфазное жидкое состояние будет сохраняться до более низких температур и, возможно, будет затрагивать более широкую область составов, что показано штриховыми линиями. Таким образом, могут

быть построены *два типа фазовых диаграмм*, отвечающих различным условиям эксперимента. Равновесная фазовая диаграмма (сплошные линии) справедлива при медленном охлаждении. Особенность поведения жидкой фазы при более высоких скоростях охлаждения состоит в образовании купола расслаивания, который частично отвечает равновесному состоянию системы, а частично в области низких температур — метастабильному.

Несмотря на то что кристаллизации жидкости при охлаждении может и не происходить и вместо кристаллов образуется стекло, тем не менее происходит спонтанное расслаивание стекла на две фазы при достижении значительного различия в составах несмешивающихся фаз*. Такое расслаивание не удается подавить даже путем быстрого охлаждения. Это явление называется спинодальным распадом и обсуждается в гл. 18.

В других силикатных системах, образованных, в частности, силикатами щелочных металлов, метастабильные области расслаивания полностью лежат ниже кривых ликвидуса (рис. 11.10, *б*). Свидетельством существования таких областей является, как правило, S-образная форма кривой ликвидуса, что, по-видимому, связано с кластерообразованием или другими явлениями, предшествующими расслаиванию в равновесном расплаве. В ряде систем, например $BaO—SiO_2$, отклонения от идеальности настолько сильны, что кривая ликвидуса на значительном отрезке составов идет почти горизонтально.

Примером технологического использования несмешиваемости и фазового разделения жидкостей является процесс получения стекла викор; полагают, что эти явления играют важную роль также при образовании зародышей кристаллизации в стеклокерамических материалах (гл. 18).

### *11.3.4. Бинарные системы с твердыми растворами*

Среди систем, характеризующихся образованием твердых растворов, самый простой вид имеют такие, в которых как в твердой, так и в жидкой фазе наблюдается неограниченная взаимная растворимость компонентов (рис. 11.11). Температура плавления компонента A понижается при добавлении B, а температура плавления B повышается при добавлении A. Плавные кривые ликвидуса и солидуса соединяются друг с другом только в точках, соответствующих чистым компонентам A и B. Ниже кривой солидуса существует однофазный бивариантный твердый раствор ($C=2$, $P=1$, следовательно, $F=2$), а выше кривой ликвидуса — однофазный жидкий раствор с таким же

---

* Стекло рассматривается в данном случае как жидкость с чрезвычайно высокой вязкостью. — *Прим. перев.*

числом степеней свободы. Между кривыми находится двухфазная область, в которой сосуществуют твердые и жидкие растворы. Для установления состава двух фаз, находящихся в равновесии при данной температуре, надо провести изотерму, или *конноду,* при этой температуре, например при $T_1$. Пересечение коннодыи кривой солидуса дает состав твердого раствора $a$, пересечение с линией ликвидуса — состав жидкого раствора $b$.

При охлаждении такой системы происходит кристаллизация, которая описывается не такой уж простой схемой. При охлаждении жидкости состава $b$ до температуры $T_1$ начинается кристаллизация твердого раствора состава $b$. При понижении температуры равновесное количество твердой фазы увеличивается, и одновременно меняется ее равновесный состав, например при $T_2$ он соответствует $a'$. Доля твердого раствора $a'$, определенная по правилу рычага, составляет $bb'/a'b'$, т. е. равновесная смесь при $T_2$ состоит на $^1/_3$ из твердого раствора и на $^2/_3$ из жидкости. Охлаждение приводит к постепенному обогащению как кристаллов, так и жидкости компонентом B, но одновременно изменение относительных количеств двух фаз в соответствии с правилом рычага обеспечивает неизменность исходного общего состава системы. В конце концов при $T_3$, когда состав твердого раствора совпадает с составом B, исчезают последние порции жидкости, имеющей к этому моменту состав $b''$. Особенность процесса кристаллизации в этой системе состоит в том, что при непрерывном понижении температуры для поддержания равновесия состав твердого раствора должен меняться также непрерывно.

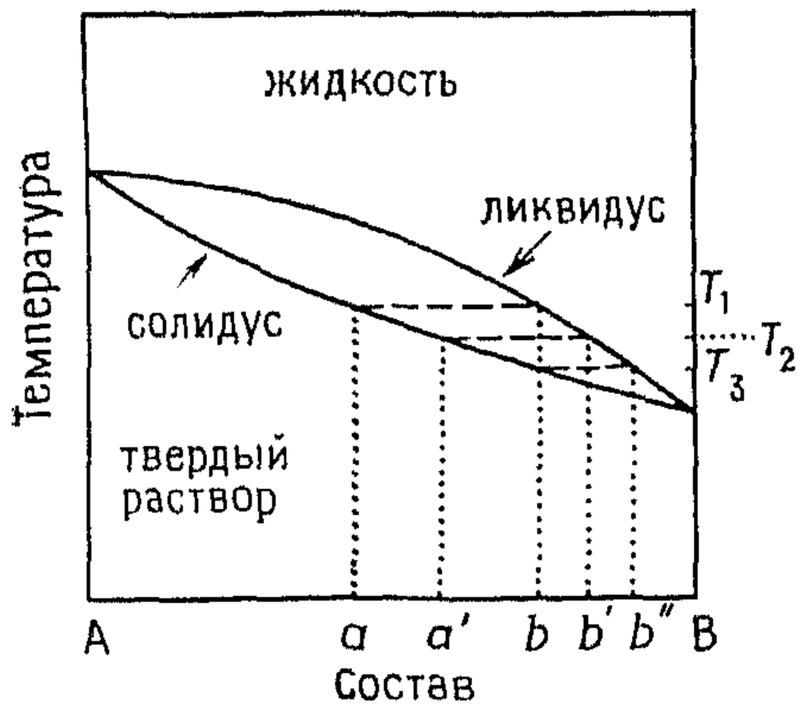



Рис. 11.11. Диаграмма бинарной системы с образованием непрерывного ряда твердых растворов.

В системах с подобными фазовыми диаграммами часто образуются метастабильные или неравновесные продукты, возникающие в результате *фракционной (дробной) кристаллизации.* Такие явления происходят всякий раз, когда применяют недостаточно низкие скорости охлаждения, что не позволяет достичь равновесия при каждой температуре. Кристаллы, образующиеся первыми при охлаждении жидкости $b$, имеют состав $a$. Если нет времени для установления нового равновесия этих кристаллов с жидкостью, то они фактически для системы в целом являются «потерянными». Из-за этого новые порции кристаллов несколько обогащаются компонентом B, и в результате твердая фаза содержит неоднородные по составу кристаллы:

их центральная часть, образовавшаяся первой, имеет состав $a$, но по мере удаления от центра состав все более и более обогащается компонентом B. Образование таких структур, развивающихся вокруг центрального зародыша, весьма часто встречается при кристаллизации расплавов*.

*Ликвацию можно наблюдать во* многих минералах, например в плагиоклазах (разновидность полевого шпата), представляющих собой твердые растворы анортита $CaAl_2Si_2O_8$ и альбита $NaAlSi_3O_8$. Фазовая диаграмма этой системы приведена на рис. 11.12. Вулканические породы, содержащие плагиоклазы, образовывались в результате остывания магматических расплавов, которое в природных условиях могло происходить лишь очень медленно. Однако, несмотря на это, породы, в которых произошла фракционная кристаллизация, встречаются весьма часто, что обусловлено еще меньшими скоростями достижения равновесия между алюмосиликатным расплавом и образующимися кристаллами плагиоклаза. В природных минералах центральная часть кристаллов плагиоклаза обогащена кальцием, а поверхность — натрием.

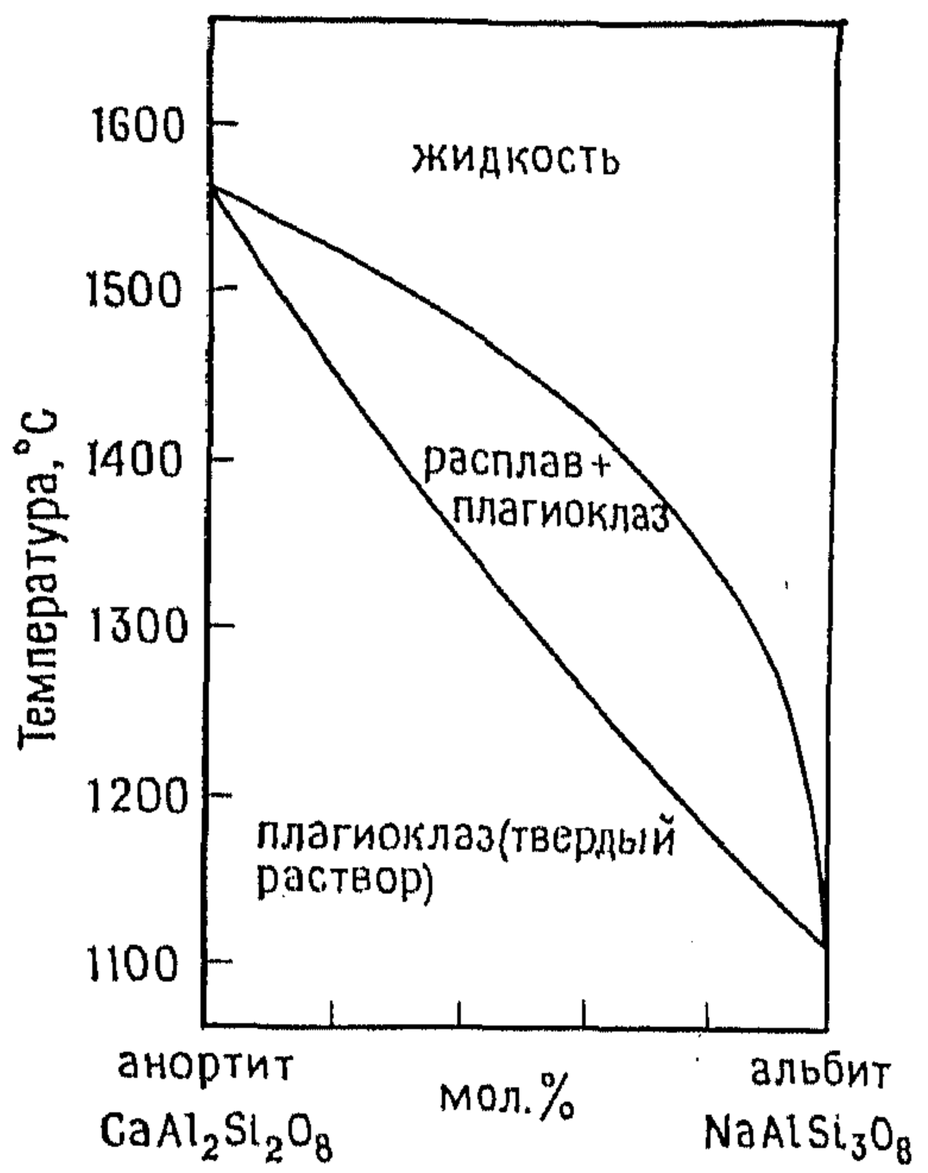



Рис. 11.12. Фазовая диаграмма системы анортит — альбит (плагиоклаз).

Образование ликвационных структур — частое явление при получении отливок из металлических сплавов. Если состав сплава находится в области твердых растворов, то при остывании расплавленного металла, разлитого в изложницы или ковши, может возникнуть ликвация. Почти всегда она приводит к резкому ухудшению свойств металла и требует устранения. Последующий отжиг отливок при температурах чуть ниже кривых солидуса приводит к гомогенизации сплава и быстрому исчезновению ликвационной структуры.

Следует подчеркнуть, что равновесный фазовый состав можно получить при достаточно медленных скоростях охлаждения, тогда как более высокие скорости вызывают фракционную кристаллизацию. Последняя связана с особенностями некоторых фазовых диаграмм и может наблюдаться в самых разнообразных материалах, включая минералы, сплавы, синтетические органические и неорганические материалы. Однако если равновесная и фракционная кристаллизация начинаются, как только температура опустится до линии ликвидуса, и происходят без переохлаждения расплава, то при более высоких скоростях ох-

---

* Описанное явление в металлографии известно как образование *ликваций* (см. в дополнительной литературе книгу Райнза). — *Прим. перев.*

лаждения существенную роль начинают играть переохлаждение и пересыщение расплава, что в свою очередь может приводить к возникновению различных состояний материала. При быстром охлаждении можно от гомогенного жидкого состояния сразу же скачком перейти к однофазному гомогенному кристал-

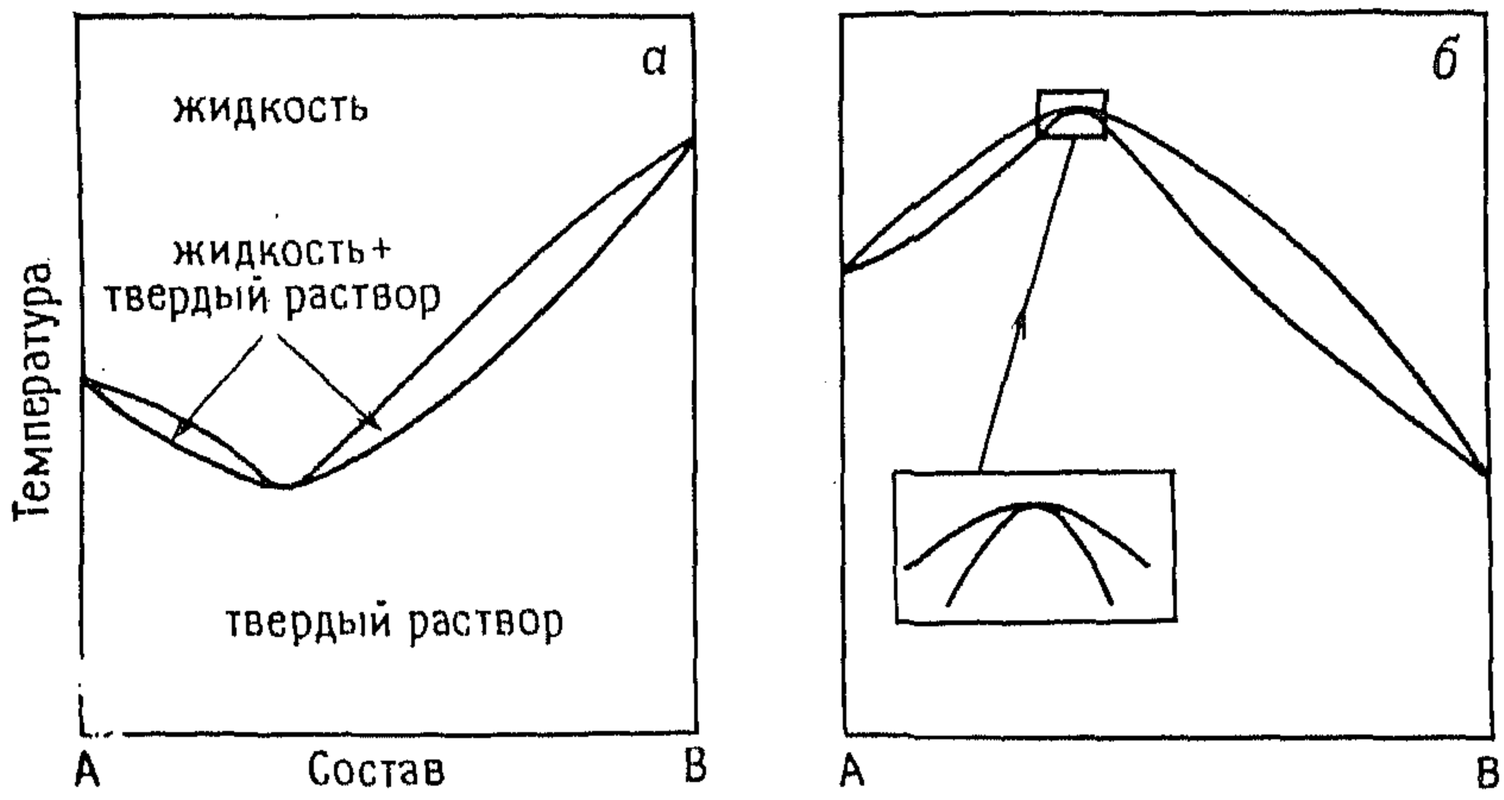



Рис. 11.13. Бинарные системы, образующие твердые растворы с минимумом (*а*) и максимумом (*б*) на кривых ликвидуса и солидуса.

лическому состоянию. Например, если расплав, содержащий 50% анортита и 50% альбита (рис. 11.12), резко охладить до 1200—1250 °С (т. е. чуть ниже солидуса) и выдержать при этой температуре, то это приведет к кристаллизации гомогенного плагиоклаза того же состава, что и взятый расплав. Более того, при быстром охлаждении расплава до комнатной температуры он не успевает закристаллизоваться, и происходит образование стекол. Это обычное явление во многих неорганических материалах, в первую очередь на основе силикатов. В последнее время исследователи и технологи проявляют большой интерес к полупроводниковым и металлическим стеклам, так как они обладают необычными электрическими и механическими свойствами (гл. 14 и 18).

До сих пор обсуждались простейшие диаграммы систем с образованием твердых растворов (рис. 11.11). Другой, но также относительно простой тип фазовых диаграмм имеют системы с неограниченной растворимостью компонентов как в жидком, так и в твердом состояниях, обладающие экстремумом (минимумом или максимумом) на кривых ликвидуса и солидуса (рис. 11.13).

Эти температурные максимумы и минимумы, называемые *индифферентными точками*, не являются истинно нонвариантными точками бинарной системы. Нонвариантность требует равновесия трех фаз ($F=0$ при $P=C+1=3$), но это условие не вы-

полняется в системах данного типа, так как в них всегда присутствует только две фазы — твердый и жидкий растворы. Следовательно, линии ликвидуса и солидуса непрерывны в этих экстремальных точках, тогда как в случаях эвтектики и перитектики они претерпевают разрыв.

Точки плавления конгруэнтно плавящихся соединений в бинарных системах также следует считать индифферентными, потому что в них осуществляется равновесие только двух фаз. Можно, однако, рассматривать каждое конгруэнтно плавящееся соединение как отдельную однокомпонентную систему; при таком подходе точка плавления соединения инвариантна ($C=1$, $P=2$, следовательно, $F=0$). Составы, отвечающие экстремумам на кривых равновесия твердых и жидких растворов, обычно не имеет особого смысла выделять в полноправные однокомпонентные системы, если они не соответствуют простым соотношениям компонентов (1 : 1, 1 : 2 и т. д.) или нет других свидетельств особого состояния данного состава (например, наличие сверхструктуры по дифракционным данным свидетельствует об упорядочении твердого раствора)*.

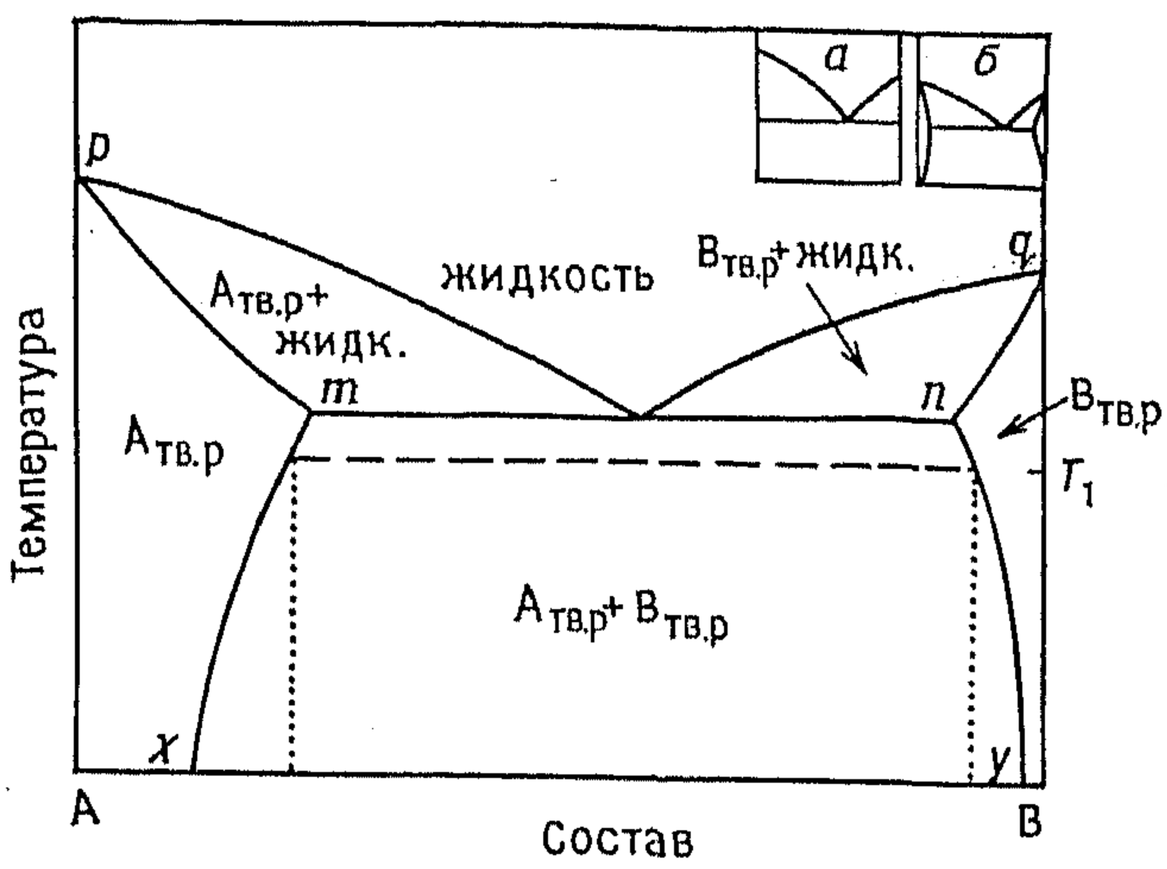



Рис. 11.14. Бинарная система эвтектического типа с ограниченной взаимной растворимостью компонентов.

Неограниченная взаимная растворимость компонентов, такая, как на рис. 11.11 и 11.13, наблюдается только тогда, когда замещающие друг друга катионы и анионы близки по размерам (например, $Al^{3+}$ и $Cr^{3+}$). Гораздо более распространены фазовые диаграммы, в которых кристаллические фазы обнаруживают лишь частичную взаимную растворимость. Простейшая диаграмма, содержащая ограниченные твердые растворы (рис. 11.14), представляет собой дальнейшее развитие диа-

---

* С термодинамической точки зрения есть все основания для выделения составов, отвечающих экстремумам, в качестве самостоятельного компонента. Составы жидкой и твердой фаз в этих точках тождественны, так как именно в них происходит касание кривых ликвидуса и солидуса (2-й закон Розебома). Это означает, что вступает в силу ограничение правила фаз (так называемое дополнение Ван-дер-Ваальса), согласно которому система с любым числом компонентов при равенстве составов двух фаз вырождается в однокомпонентную; этим компонентом и является экстремальный состав. — *Прим. перев.*

граммы эвтектического типа (см. схему *а* на том же рисунке). Максимальная растворимость компонента В в кристаллах А зависит от температуры и определяется кривой *хтр*. При температуре, чуть меньшей, чем температура плавления А, растворимость В в твердом А незначительна, и уже при небольшой концентрации В состав соответствует двухфазной области смесей расплав+$А_{тв.р}$ (где $А_{тв.р}$ — твердый раствор на основе компонента А). С понижением температуры область растворимости постепенно расширяется, и максимальная растворимость наблюдается при температуре солидуса в точке *m*. Такова общая закономерность систем с твердыми растворами. При дальнейшем понижении температуры растворимость В в кристаллах А уменьшается вдоль кривой *mx*. Кристаллы В также растворяют в себе компонент А, и предельная растворимость меняется вдоль кривой *ynq*. Область твердых растворов А в В менее обширна, чем растворов В в А, максимум же растворимости вновь наблюдается при температуре солидуса (точка *n*).

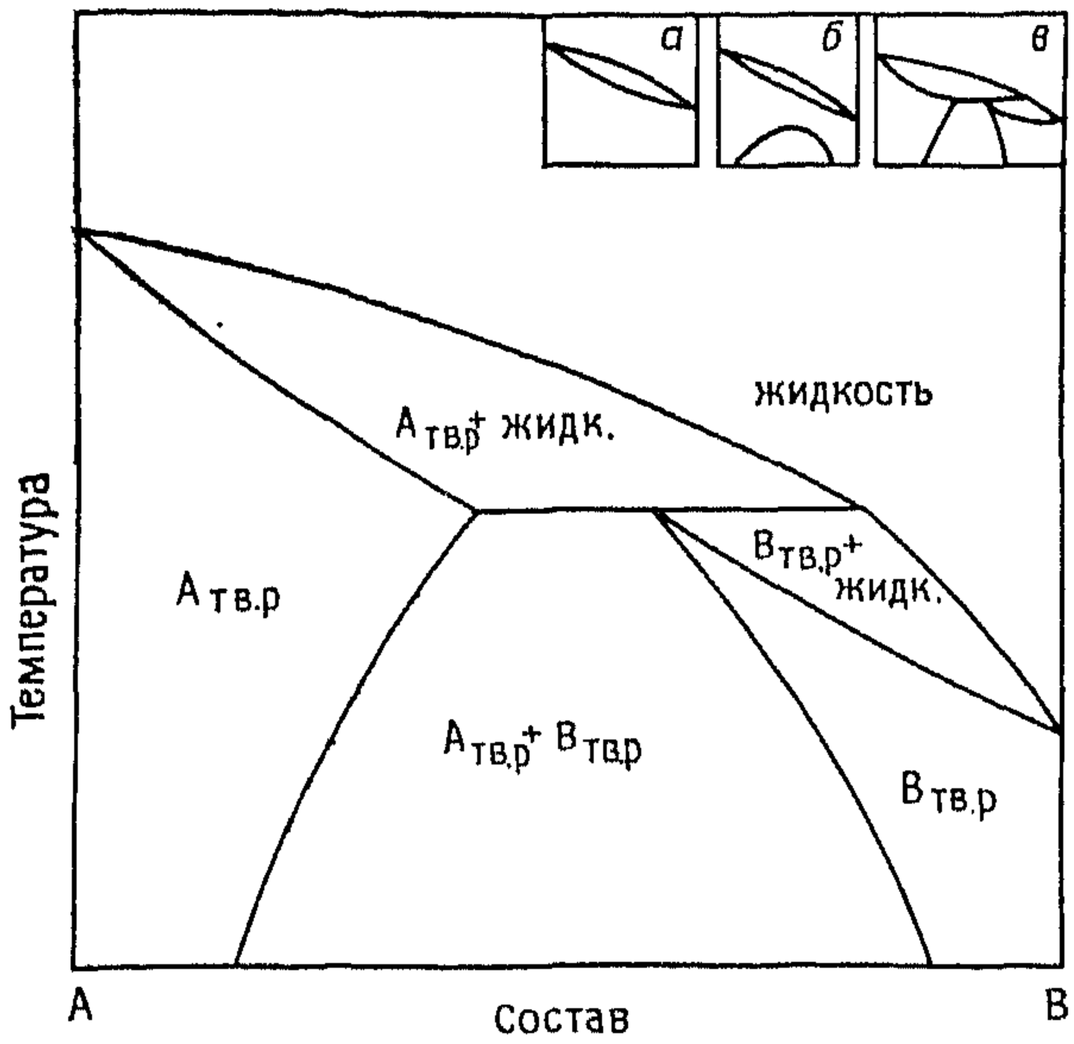



Рис. 11.15. Бинарная система с ограниченной взаимной растворимостью компонентов.

Состав твердого раствора $А_{тв.р}$ в двухфазной области ($А_{тв.р}+В_{тв.р}$) определяется пересечением конноды при интересующей температуре, например $T_1$, с кривой *mx*, ограничивающей область $А_{тв.р}$; пересечение той же конноды и кривой *ny* определяет состав сосуществующего твердого раствора $В_{тв.р}$.

Во многих диаграммах твердые фазы представлены как линейные фазы, т. е. фазы с фиксированной стехиометрией без области гомогенности или без образования твердых растворов (рис. 11.14, схема *а*). В действительности же составы этих фаз могут меняться в узком интервале (схема *б*), но обнаружить изменения, а также установить интервал существования данной фазы иногда бывает трудно.

Примеры реальных систем с диаграммами типа 11.14 приведены на рис. 10.1 и 10.3: форстерит $Mg_2SiO_4$ — виллемит $Zn_2SiO_4$ и шпинель $MgAl_2O_4$ — корунд $Al_2O_3$.

Другой тип бинарных систем с частичной растворимостью

в твердом состоянии показан на рис. 11.15. Эта на первый взгляд довольно странная диаграмма может быть выведена из диаграммы системы с непрерывным рядом растворов (схема *а*). Чтобы убедиться в этом, представим себе, что внутри области твердых растворов образуется область несмешиваемости (схема *б*): выше критической температуры существуют однофазный твердый раствор, а ниже — двухфазная смесь твердых раство-

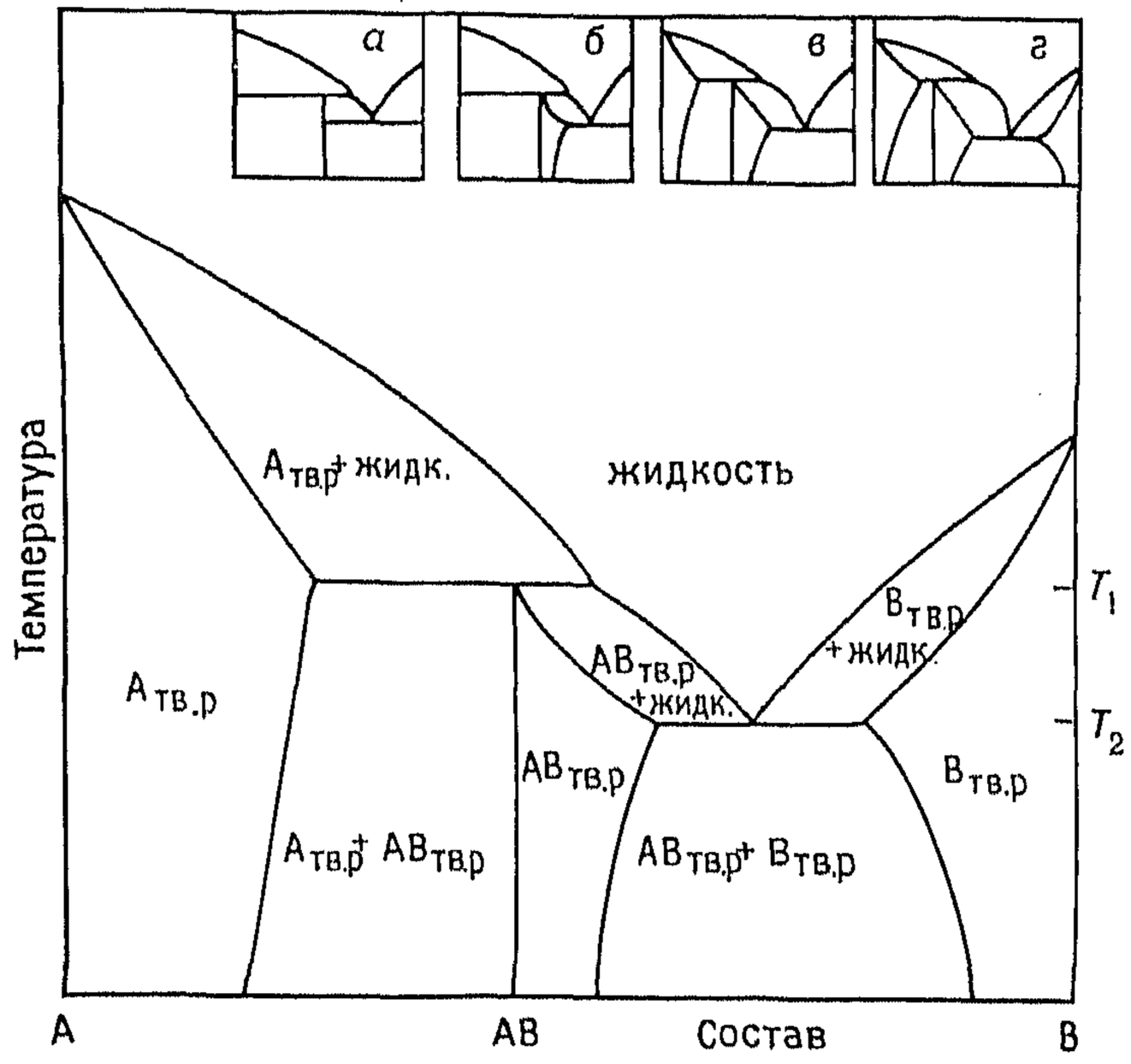



Рис. 11.16. Бинарная система с инконгруэнтно плавящимся соединением и твердыми растворами ограниченной протяженности.

ров. Далее пусть купол несмешиваемости растет в сторону высоких температур и, наконец, пересекает кривую солидуса. В итоге получим диаграмму, показанную на схеме *в* (рис. 11.15). На практике к такому типу относится диаграмма системы $SiO_2$ — эвкриптит $LiAlSiO_4$ в области, примыкающей к эвкриптиту (рис. 10.4); диаграмма системы $Al_2O_3$—$Cr_2O_3$ (рис. 10.6) соответствует диаграмме промежуточного типа, изображенного на схеме *б*.

Более сложная фазовая диаграмма, включающая инконгруэнтно плавящееся соединение, на основе которого образуются ограниченные твердые растворы, приведена на рис. 11.16. Схемы *а*—*г* на том же рисунке показывают эволюцию диаграммы при последовательном «введении» твердых растворов на основе соединения (*б*) и компонентов (*в* и *д*); эти построения учитывают, что при температурах солидуса $T_1$ и $T_2$ области твердых растворов должны иметь максимальную ширину.

### *11.3.5. Бинарные системы с фазовыми переходами в твердом состоянии*

Способ изображения на фазовых диаграммах перехода твердое — твердое зависит от того, к какому роду относится данный переход. Фазовые переходы, при которых происходят значительные перестройки структуры с разрывом и образованием химических связей и сопровождаемые изменением таких свойств, как объем и энтальпия, в термодинамике классифицируют как переходы первого рода (гл. 12); такие переходы следует рассматривать и отражать на фазовых диаграммах, подобно плавлению.

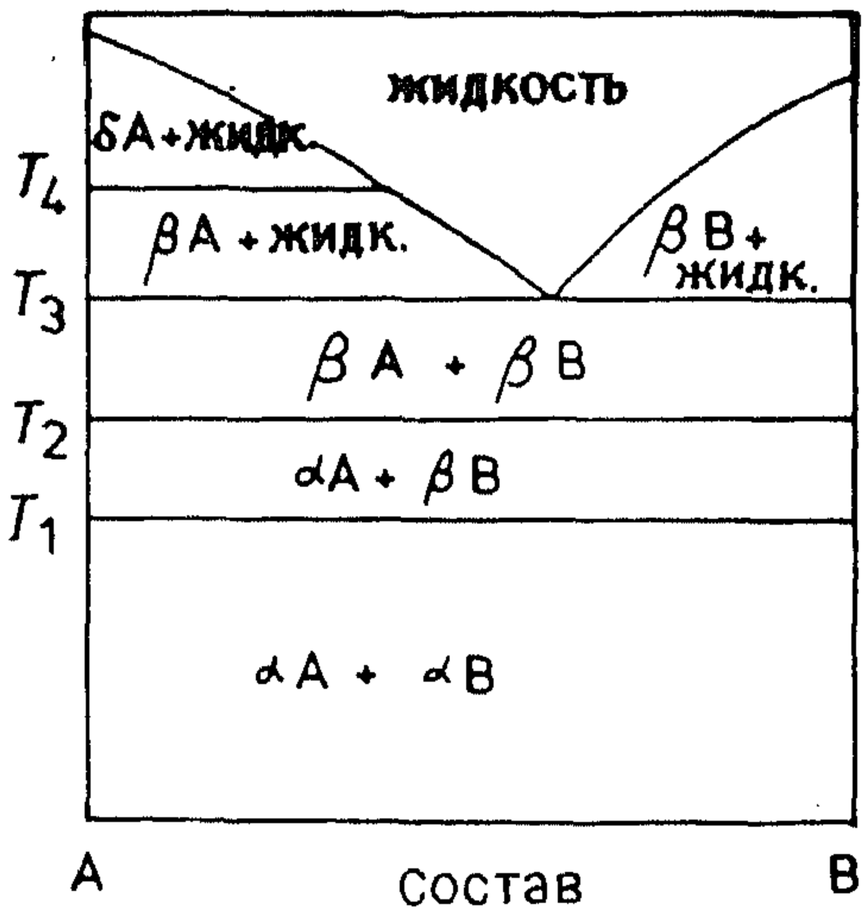



Рис. 11.17. Бинарная эвтектическая система с полиморфизмом компонентов.

В частности, в однокомпонентной конденсированной системе две полиморфные модификации, например, вещества A или вещества B могут находиться в равновесии лишь при вполне определенной температуре (при условии постоянного давления). На диаграммах бинарных систем, не содержащих твердых растворов, фазовые переходы в фазах чистых компонентов изображаются с помощью изотерм: каждому фазовому переходу соответствует своя изотерма. Так, для системы, изображенной на рис. 11.17, переход $\alpha B \rightleftarrows \beta B$ совершается при $T_1$, $\alpha A \rightleftarrows \beta A$ — при $T_2$ и $\beta A \rightleftarrows \delta A$ — при $T_4$. При отсутствии растворимости в твердом состоянии температуры переходов в механических смесях фаз не меняются по сравнению с переходами в чистых фазах, составляющих эти смеси. Несколько примеров фазовых переходов в твердом состоянии имеется и в системе $CaO—SiO_2$ (рис. 11.8): $CaSiO_3$ (CS), например, переходит из низкотемпературной (β) в высокотемпературную (α) модификацию при 1175 °C. Превращение при этой температуре наблюдается как в чистом соединении $CaSiO_3$, так и в его смесях с $SiO_2$ или $Ca_3Si_2O_7$ ($C_3S_2$).

Для систем с неограниченной растворимостью и фазовыми переходами компонентов в твердом состоянии возможны три типа диаграмм (рис. 11.18). Фазовые переходы в чистых компонентах A и B происходят при фиксированных температурах, что находится в полном соответствии с правилом фаз ($C=1$, $P=2$, следовательно, $F=0$). Однако промежуточные составы образуют две сосуществующие фазы в некотором интервале

температур, поскольку число степеней свободы в этих случаях становится равным 1 ($C=2$, $P=2$, следовательно, $F=1$). На диаграммах это отражается *областью* сосуществования двух твердых фаз (например, $\alpha+\beta$ на рис. 11.18, *а*), интерпретация которой совершенно аналогична интерпретации двухфазной области, образующейся при плавлении твердых растворов (рис. 11.11).

Поведение системы при плавлении, изображенное на рис. 11.18, *а*, представляет собой лишь один из трех возможных

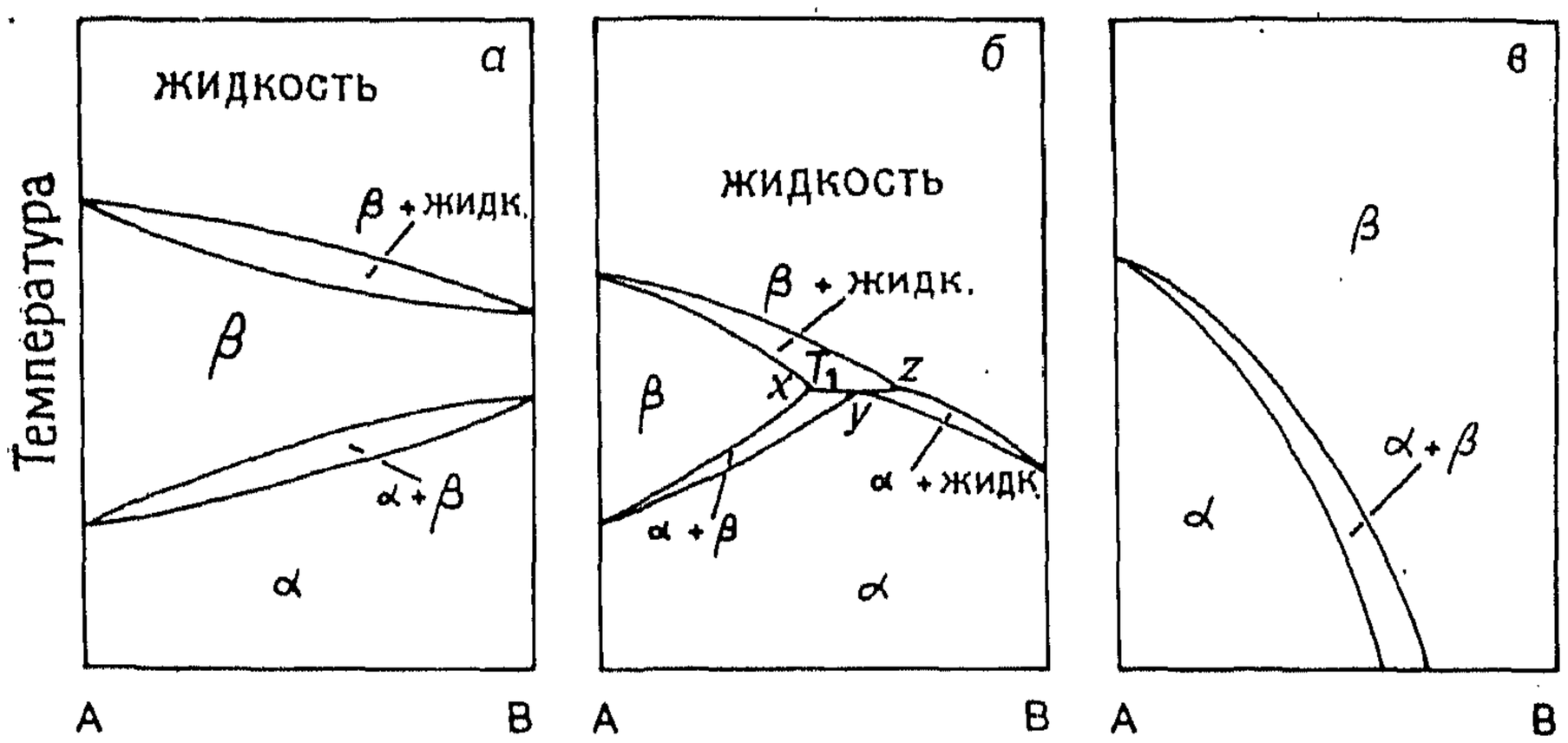



Рис. 11.18. Бинарная система с образованием твердых растворов и полиморфизмом компонентов.

вариантов (рис. 11.11 и 11.13). Так, если на рис. 11.18, *а* полиморфный переход $\alpha \rightleftarrows \beta$ характерен для всего непрерывного ряда твердых растворов, то на рис. 11.18, *б* кривые, соответствующие равновесию $\alpha \rightleftarrows \beta$, прерываются в точках пересечения с кривой солидуса, что можно представить как следствие того, что температура гипотетического перехода $\alpha \rightleftarrows \beta$ в чистом компоненте B и богатых им твердых растворах выше, чем температуры плавления B или твердых растворов соответственно.

Диаграммы такого типа с тремя однофазными областями, соответствующими двум твердым растворам $\alpha$ и $\beta$ и жидкости, достаточно типичны для систем, образующих твердые растворы. Как и обычно, однофазные поля, соответствующие в данном случае $\alpha$- и $\beta$-твердым растворам, должны быть разделены двухфазным полем ($\alpha+\beta$), хотя экспериментально наличие последнего и его ширину зачастую бывает трудно установить. Три фазы могут сосуществовать только при единственной температуре $T_1$ на горизонтали *xyz*. Может показаться, что здесь кроется противоречие правилу фаз: три фазы могут сосуществовать лишь в нонвариантных условиях, здесь же они сосуществуют в *интервале составов x—y—z*. На самом деле никакого противоречия здесь нет, так как составы индивидуальных фаз

фиксированы ($x$, $y$ и $z$ для фаз α, β и жидкости соответственно). Вдоль отрезка $x$—$z$ меняются лишь относительные количества этих фаз, но этот параметр не входит как степень свободы в правило фаз. Подобная ситуация возникает и в простой эвтектической системе (рис. 11.6): нонвариантные условия справедливы для всего отрезка $cyd$, а не только для эвтектической точки $y$.

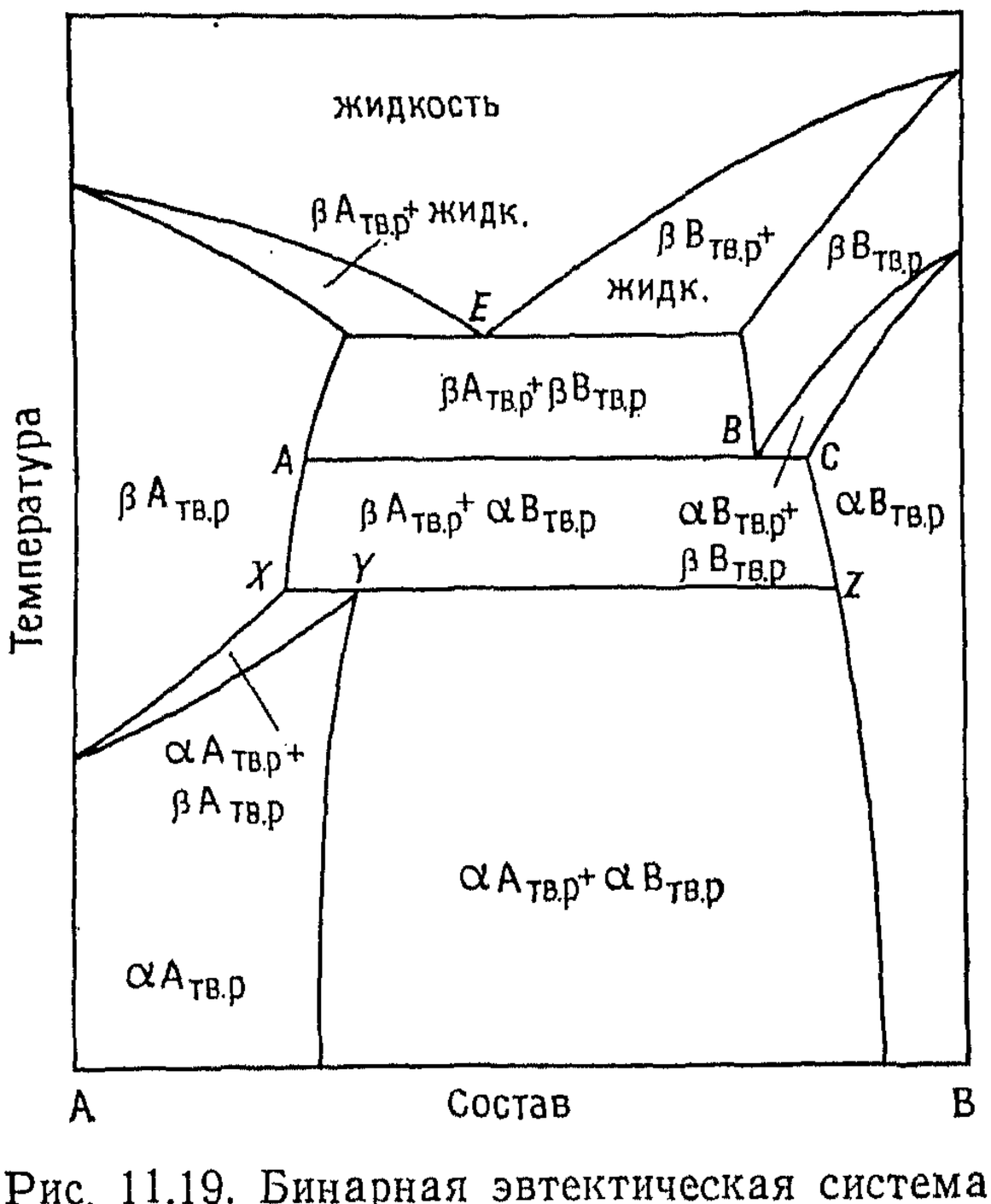



Рис. 11.19. Бинарная эвтектическая система с полиморфизмом и ограниченной взаимной растворимостью компонентов.

На рис. 11.18, *в* температура перехода $\alpha \rightleftharpoons \beta$ круто понижается при увеличении содержания компонента B в твердом растворе, а для чистого B α-модификация не существует ни при какой температуре. Поведение этой системы при плавлении не показано на рисунке; оно может относиться к любому из типов, изображенных на рис. 11.11 и 11.13.

Типичная диаграмма бинарной системы с фазовыми переходами и частичной растворимостью в твердом состоянии приведена на рис. 11.19. В чистых A и B фазовые переходы осуществляются при фиксированных температурах, но при промежуточных составах образуются двухфазные области смесей твердых растворов αA+βA и αB+βB.

Ранее уже можно было заметить, что плавление бинарных твердых растворов и фазовые переходы в них отражаются на диаграммах аналогичным образом (рис. 11.18, *а*). Существует также аналогия между эвтектическим и эвтектоидным поведением системы (рис. 11.19). Так, линия $ABC$ соответствует нонвариантным условиям сосуществования трех фаз: твердых растворов βA (состава A), βB (состава B) и αB (состава C). *Эвтектоидная реакция*, происходящая в точке $B$ при охлаждении, сводится к следующему:

$$\text{одна твердая фаза } (\beta\, B_{\text{тв.р}}) \longrightarrow \text{две твердые фазы } (\beta\, A_{\text{тв.р}} + \alpha\, B_{\text{тв.р}})$$

Эвтектическая же реакция в точке $E$ соответствует схеме

$$\text{одна жидкость} \longrightarrow \text{две твердые фазы } (\beta\, A_{\text{тв.р}} + \beta B_{\text{тв.р}})$$

Таким образом, как эвтектоидная, так и эвтектическая реакции являются реакциями диспропорционирования.

Точка *Y* называется *перитектоидной*. Линия *XYZ* также соответствует нонвариантным условиям сосуществования трех фаз твердых растворов: $\alpha A_{тв.р}$ (состава *Y*), $\beta A_{тв.р}$ (состава *X*) и $\alpha B_{тв.р}$ (состава *Z*). Когда при нагревании фигуративная точка состава достигает этой изотермы, происходит перитектоидная реакция

$$\text{одна твердая фаза } (\alpha\, A_{тв.р}) \longrightarrow \text{две твердые фазы } (\beta'' A_{тв.р} + \alpha\, B_{тв.р})$$

подобная реакции

$$\text{одна твердая фаза} \longrightarrow \text{одна твердая фаза} + \text{одна жидкость}$$

происходящей с инконгруэнтно плавящимся соединением при перитектической температуре (рис. 11.7, *б*).

Эвтектоидная реакция в системе Fe—C играет важнейшую роль в технологии стали. На рис. 11.20 приведена часть диаграммы Fe—C, примыкающая к чистому железу. Эта диаграмма соответствует метастабильному состоянию, так как *цементит* (карбид железа) $Fe_3C$ представляет собой неравновесную

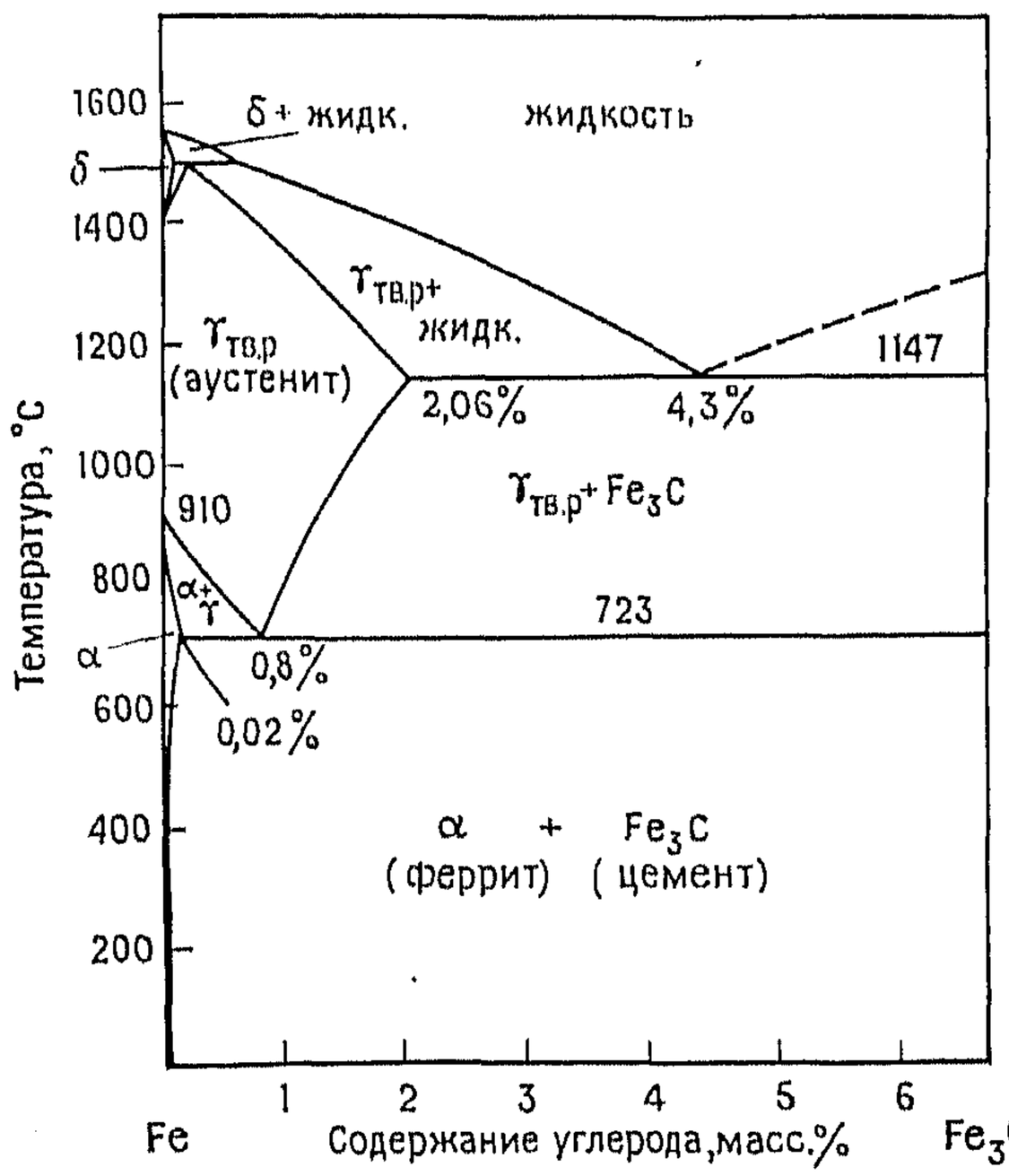



Рис. 11.20. Диаграмма системы Fe—C. Эта диаграмма является неравновесной, так как фаза цементита $Fe_3C$ термодинамически нестабильна (хотя кинетически устойчива).

фазу и с термодинамической точки зрения должен распадаться, образуя смесь железа и графита. Однако разложение цементита оказывается кинетически заторможенным и обычно при получении сталей не наблюдается. Фазовые изменения, происходящие при обработке сплавов системы Fe—C, помогает понять рис. 11.20.

Железо может существовать в трех полиморфных модификациях: $\alpha$ — кубической объемноцентрированной, устойчивой $<910\,^{\circ}C$; $\gamma$ — кубической гранецентрированной, устойчивой в интервале 910—1400 °C, и $\delta$ — еще одной кубической объемноцентрированной, устойчивой от 1400 °C до температуры плавления 1534 °C. $\gamma$-Железо может образовывать твердый раствор с углеродом вплоть до 2,06 масс.% углерода, т. е. растворимость углерода довольно значительна. Предельная растворимость углерода в $\alpha$- и $\delta$-формах железа намного меньше — 0,02 и 0,1 масс.% соответственно.

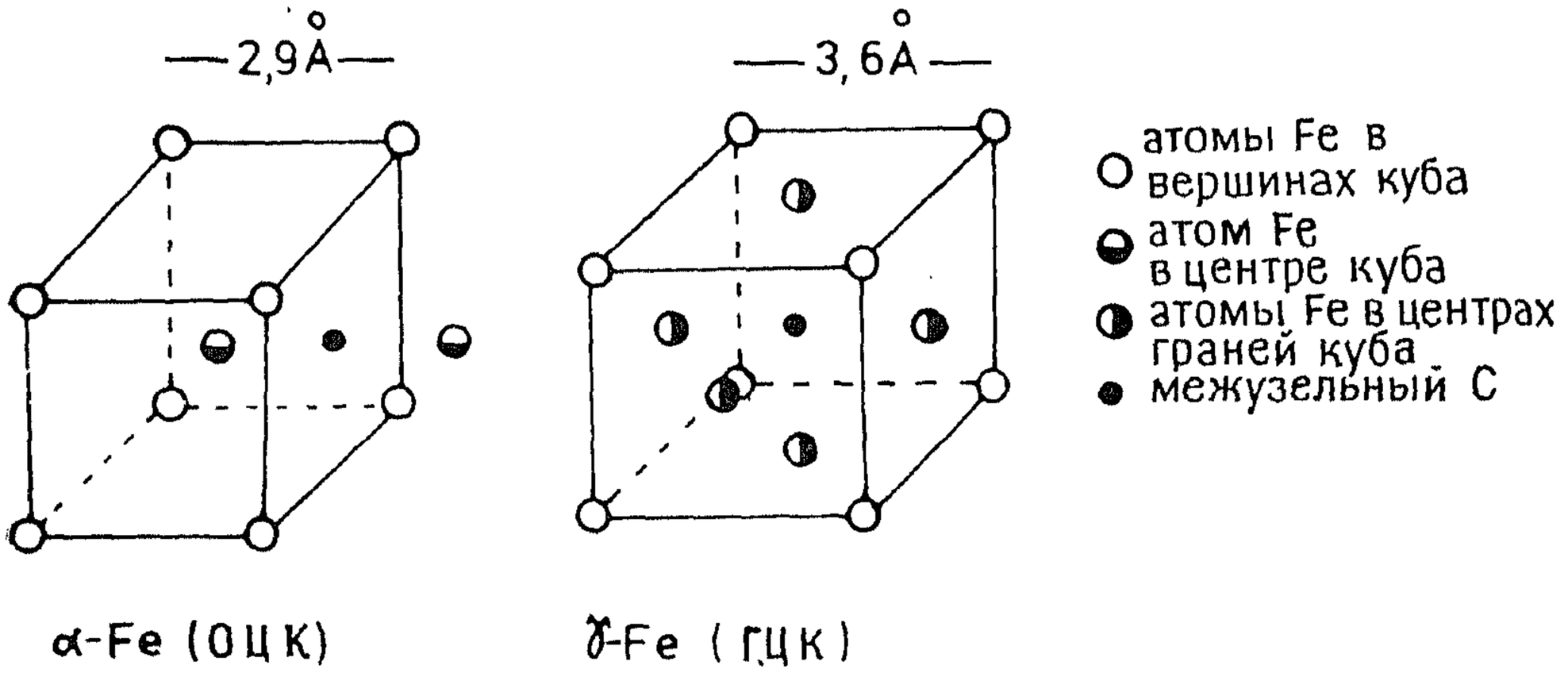



Рис. 11.21. Межузельные позиции, занимаемые углеродом в $\alpha$-Fe и $\gamma$-Fe.

Столь большое различие способности $\alpha$- и $\gamma$-форм железа растворять углерод легко объяснимо. Несмотря на плотную упаковку гранецентрированной структуры $\gamma$-железа по сравнению с $\alpha$-железом, межузельные позиции, которые мог бы занять углерод в $\gamma$-железе, имеют больший размер, чем в $\alpha$-железе (хотя количество таких позиций больше в $\alpha$-железе).

Предоставляемые углероду междоузлия в структуре $\alpha$-железа располагаются в центре граней элементарной ячейки, а в структуре $\gamma$-железа — в центре куба (рис. 11.21). В $\alpha$-железе межузельные позиции искажены: ребро элементарной ячейки составляет 2,866 Å, и, следовательно, два расстояния Fe—C равны 1,433 Å, тогда как от четырех других атомов железа элементарной ячейки углерод удален на 2,03 Å. В $\gamma$-железе октаэдрические междоузлия имеют неискаженный характер: все 6 расстояний железо — углерод одинаковы, равняются половине ребра элементарной ячейки и составляют 1,796 Å. (Приведенные параметры ячейки $\gamma$-Fe относятся к 22 °C; при $T \approx 900\,^{\circ}C$ расстояния на несколько процентов увеличиваются.)

Углеродистые стали содержат $<1$ масс.% углерода; в конструкционных сталях на долю углерода приходится 0,2—0,3 масс.%. После кристаллизации расплавов в таких сталях при температурах 800—1400 °C образуется твердый раствор углерода в $\gamma$-железе (*аустенит*) (рис. 11.20). Однако этот твердый раствор при более низких температурах ($<723\,^{\circ}C$) неустойчив, так как при фазовом переходе $\gamma$-Fe$\rightarrow\alpha$-Fe выделяется фаза цементита $Fe_3C$. Процесс разложения твердого раствора зарождается на границах аустенитных зерен; при этом кристаллы цементита и *феррита* $\alpha$-$Fe_{тв.р}$ растут, касаясь своими поверхностями, и дают в итоге слоистую микроструктуру, известную под названием *перлита*.

При быстром охлаждении стали распад с образованием цементита и феррита не успевает пройти, и возникает *мартенсит*, содержащий углерод в состоянии твердого раствора, структура которого представляет собой деформированный аустенит. Избыточно растворенный углерод может выделиться в составе цементита при отпуске стали (т. е. повторном нагреве), что приводит к возникновению мелкозернистой текстуры перлита.

Твердость стали очень сильно зависит от условий охлаждения и (или) последующего отпуска. Мартенситные стали проявляют высокую твердость, что связано, по-видимому, в основном с напряженным состоянием кристаллов мартенсита, препятствующим легкому скольжению дислокаций. В сталях с перлитной структурой твердость зависит от размеров, количества и распределения зерен цементита, обладающих чрезвычайно высокой твердостью: чем сильнее выражена мелкозернистость текстуры, состоящей из большого числа плотно уложенных мелких зерен, тем выше твердость стали. Медленное охлаждение стали или отжиг при температуре несколько ниже 723 °С приводит к медленному распаду мартенсита, в результате чего возникает перлитная текстура с зернами крупного размера. Более тонкую перлитную текстуру получают, используя бóльшие скорости охлаждения (которые приводят к мартенситу) и последующий отпуск при низкой температуре (~200 °С).

## 11.4. Трехкомпонентные конденсированные системы

Трехкомпонентные (или тройные) системы характеризуются четырьмя независимыми переменными: давлением, температурой и содержанием двух компонентов. Если концентрации двух компонентов в какой-либо фазе фиксированы, то концентрацию третьего компонента можно определить по разности. В этой главе для простоты не рассматриваются системы с летучими компонентами, что дает возможность использовать правило фаз для конденсированных систем, т. е. в виде $P+F=C+1=4$. При этом условии нонвариантное состояние тройной системы возникает тогда, когда сосуществуют четыре фазы (как правило, три кристаллические фазы и одна жидкая). Такое равновесие может наблюдаться при единственной вполне определенной температуре.

Состав тройных систем чаще всего изображают, используя равносторонний координатный треугольник, углы которого соответствуют трем чистым компонентам. Температуры откладывают по вертикальной оси, перпендикулярной плоскости треугольника составов. Таким образом, для полного представления фазовых превращений, происходящих при изменениях состава и температуры, необходима трехмерная координатная призма. Чтобы изобразить тройные равновесия на плоскости, прибегают либо к проекциям поверхностей ликвидуса на треугольник составов (близкой аналогией таких построений являются географические контурные карты, представляющие в проекции особенности земной поверхности), либо к построению изотермических сечений фазовой диаграммы. Ниже будут рассмотрены оба типа диаграмм.

Для обозначения составов тройной системы каждую из сторон равностороннего треугольника (рис. 11.22) делят на 100 частей. Точка А соответствует 100% компонента А; сторона ВС — 0% А и линия XY — 10% А. Таким образом, для определения содержания А в любом составе тройной системы следует через

точку, отвечающую данному составу, провести прямую, параллельную стороне BC; пересечение этой линии со сторонами AB или AC дает процентное содержание A. Таким же образом, проведя линии, параллельные сторонам AC и AB, находят соответственно содержание компонентов B и C. Так, точка P на рис. 11.22 соответствует составу 30% A, 45% B и 25% C. Составы могут быть выражены в атомных, мольных или массовых

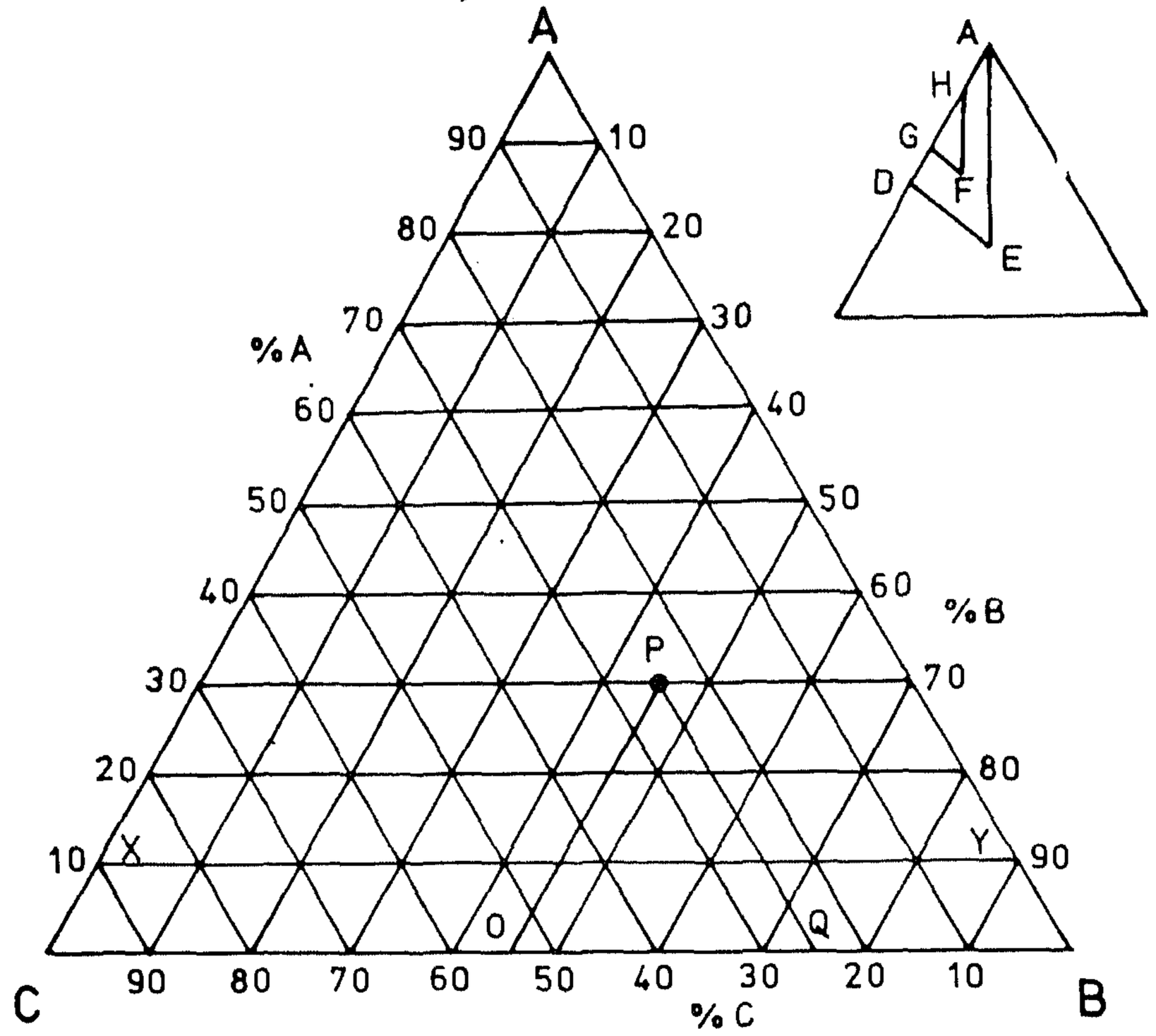



Рис. 11.22. Координатный треугольник для изображения составов трехкомпонентной системы.

процентах, но, естественно, нельзя использовать одновременно в одной диаграмме разные способы выражения концентрации. Как показала практика, для неорганических систем удобно выражать содержание в мольных процентах, так как при этом устанавливается наиболее простая связь формул бинарных и тройных соединений с их составом.

Другой способ определения состава заключается в построении дополнительных линий, пересекающих одну из сторон треугольника. Так, для нахождения состава в точке P (рис. 11.22) проведены линии PO и PQ, параллельные сторонам AC и AB соответственно. Длина отрезка CO определяет содержание B (45%), длина QB — содержание C (25%), а отрезок OQ — содержание компонента A (30%), лежащего в вершине, противоположной стороне BC. Этот метод весьма полезен тем, что позволяет определить для любого тройного состава количествен-

ное соотношение фаз, образующих треугольник произвольного вида.

В большинстве тройных систем с двойными и тройными соединениями, а также с жидкой фазой треугольники, соединяющие фазы, находящиеся в равновесии, оказываются неравносторонними. Такой пример показан в виде небольшой схемы справа вверху на рис. 11.22: точка F соответствует смеси фаз, имеющих составы A, D и E. Вспомогательная линия GF параллельна стороне DE, а HF — стороне AE. Процентное содержание фаз A, D и E в составе F рассчитывается из относительных длин отрезков DG, AH и GO соответственно.

### *11.4.1. Простые эвтектические системы, не образующие двойных и тройных соединений*

Проекция поверхности ликвидуса простой эвтектической системы на плоскость составов показана на рис. 11.23. Все три бинарные системы A—B, A—C и B—C являются эвтектическими (что показано на примере системы A—B) с температурами эвтектик $T_a$, $T_b$ и $T_c$ соответственно. Поле первичной кристаллизации каждой фазы тройной системы изображается поверхностью. Для фазы B, например, эта поверхность ограничена точками B, $T_a$, $T_d$ и $T_c$. Вершина куполообразной поверхности кристаллизации конгруэнтно плавящейся фазы имеет координаты состава, соответствующие составу плавящегося соединения, и ординату, соответствующую температуре его плавления. Крутизну наклона поверхности кристаллизации (ликвидуса) можно показать, нанеся на диаграмму изотермические сечения (в случае фазы B нанесены проекции линий пересечения поверхности ликвидуса изотермами $T_1, \ldots, T_5$). Соседние поверхности первичных кристаллизаций пересекаются по наклонной пограничной кривой (например, поверхности первичной кристаллизации фаз A и B по кривой $T_a$—$T_d$). Три поверхности первичной кристаллизации имеют только одну общую точку — *точку нонвариантного равновесия* $T_d$. Состав в точке $T_d$ обладает минимальной для данной тройной системы температурой плавления, следовательно, $T_d$ — точка тройной эвтектики (при $T_d$ $P=4$: *A*, *B*, *C* и жидкость; отсюда $F=0$). $T_aT_d$, $T_bT_d$ и $T_cT_d$ — *кривые моновариантных равновесий* ($P=3$: например A, B и жидкость, следовательно, $F=1$). Степенью свободы, которую необходимо зафиксировать, чтобы полностью определить состояние всех фаз, могут быть или температура, или состав жидкой фазы. Стрелки на моновариантных кривых указывают направление понижения температуры. Следует добавить, что моновариантные кривые в тройных системах развиваются из нонвариантных точек бинарных систем (в данном случае эвтек-

тических точек) в результате добавления третьего компонента.

Для выяснения характера равновесий в тройных составах при температурах, лежащих между ликвидусом и солидусом, проследим путь кристаллизации состава, отвечающего точке *a* (рис. 11.24) и находящегося первоначально в жидком состоянии. Этот состав лежит в поле первичной кристаллизации фазы B. Следовательно, при понижении температуры ниже ку-

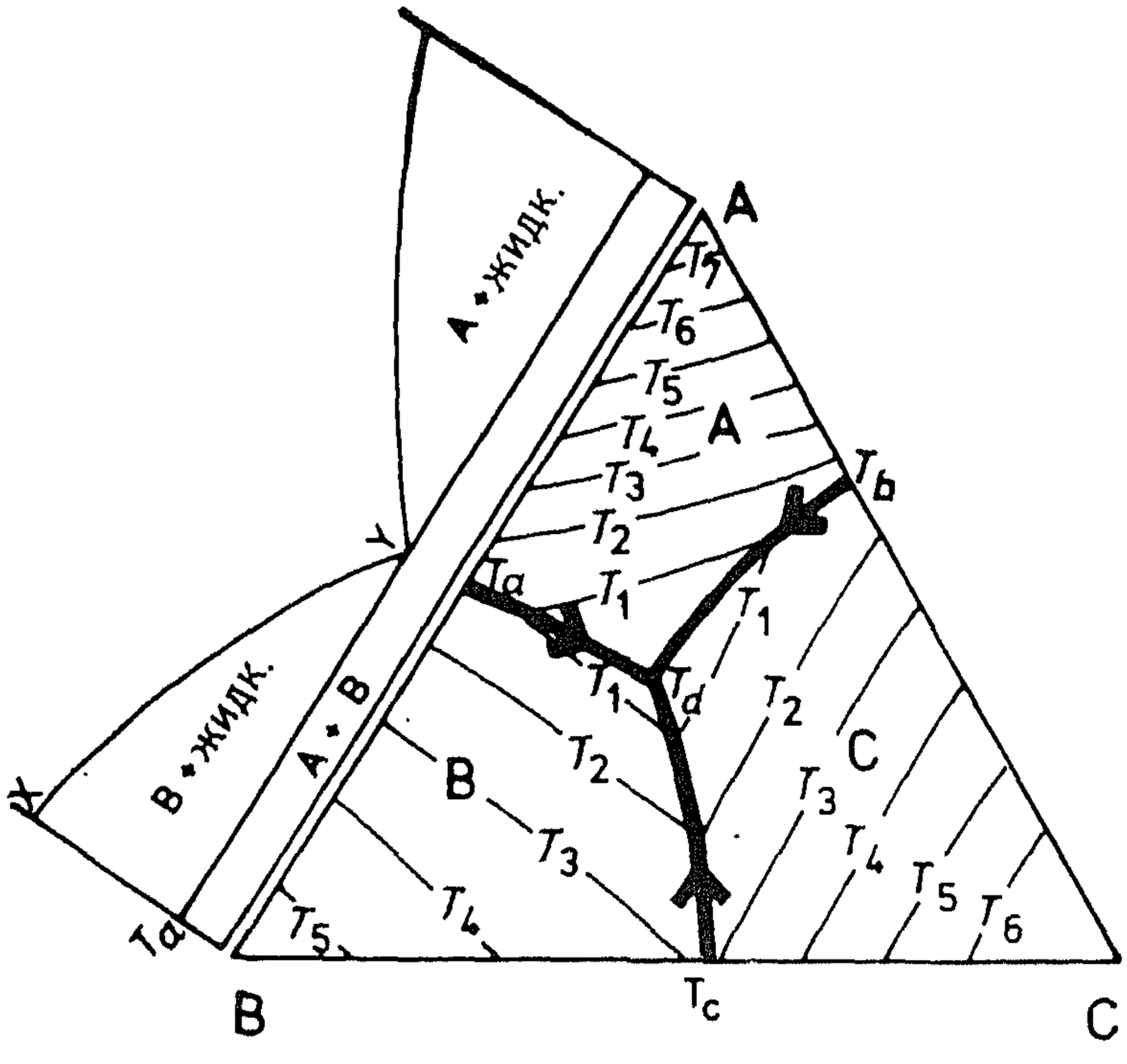



Рис. 11.23. Проекция тройной эвтектической системы на треугольник составов. Показаны моновариантные пограничные линии и линии пересечения поверхности ликвидуса изотермическими плоскостями.

полообразной поверхности ликвидуса первыми будут появляться кристаллы фазы B. По мере кристаллизации B содержание этого компонента в жидкости уменьшается, причем новый состав жидкости и кристаллы B лежат на одной прямой, проходящей через точку *a*. С понижением температуры состав жидкости удаляется от угла B вдоль этой прямой по направлению к точке *b*. Для температур, лежащих в этом интервале (т. е. в том интервале, в котором состав жидкости меняется от *a* до *b*), относительные количества жидкости и кристаллов B вычисляются по правилу рычага. Например, к моменту, когда состав жидкости приходит в точку *b*, доля имеющейся жидкости составляет $a\text{B}/b\text{B}$.

Когда в результате охлаждения состав жидкости достигает точки *b*, то начинают выделяться кристаллы A. При дальнейшем понижении температуры фигуративная точка жидкости перемещается вдоль моновариантной кривой *bcd*; в этом темпера-

турном интервале в равновесии находятся три фазы: A, B и жидкость. Для нахождения относительных количеств этих трех фаз можно применить графическое построение, аналогичное показанному на вспомогательной схеме на рис. 11.22 и позволяющее использовать правило рычага. Поясним это для случая, когда жидкость имеет состав *c*. Фигуративная точка состава *a* лежит в треугольнике с вершинами A, B и *c*; можно провести прямые, проходящие через точку *a*, параллельно сторонам *Bc* и *Ac* (эти прямые на рис. 11.24 не показаны) и определить количественный фазовый состав по пересечению этих прямых со стороной AB.

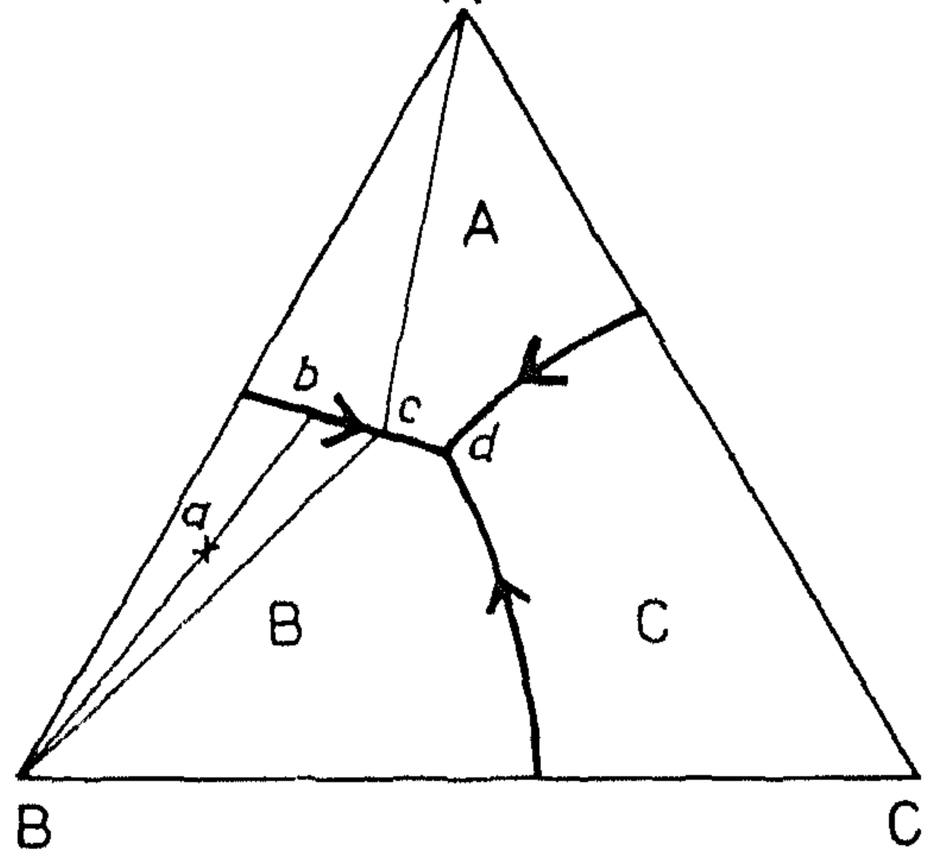



Рис. 11.24. Пути кристаллизации в тройной эвтектической системе.

При изменении состава жидкости от *b* к *d* наряду с кристаллизацией фазы A продолжается также образование кристаллов B. Это можно проверить, применив правило рычага для равновесий с жидкостью различного состава, лежащего между *b* и *d*. Кроме того, можно заметить, что при выделении кристаллов A из жидкости (скажем, состава *c*) точка жидкости может остаться на кривой *cd* только в том случае, если одновременно выделяется и фаза B.

Точка *d* — *точка тройной эвтектики.* При составе, соответствующем этой точке, система имеет самую низкую температуру, при которой жидкая фаза еще может равновесно существовать. При достижении этой температуры жидкость имеет состав *d* и должна кристаллизоваться в виде смеси фаз A, B и C. Кристаллы фазы C появляются при этом впервые. Равновесные количества фаз A, B и C, образовавшиеся после завершения *всего процесса*, определяются по правилу рычага*.

По этой же схеме можно рассмотреть поведение других составов при охлаждении и последовательность происходящих при этом процессов. Отличия от вышеописанного возникают только для тех составов, которые совпадают с моновариантными кривыми или нонвариантной точкой. Таким образом, жидкость состава *d* переходит сразу же в смесь твердых фаз A, B и C при постоянной температуре. Нагревание твердофазных смесей опи-

---

* Правило рычага, действующее в бинарных системах, для тройных систем преобразуется в правило моментов. — *Прим. перев.*

сывается обратной последовательностью тех же процессов, которые происходят при кристаллизации, поэтому специально обсуждать их не имеет смысла.

### *11.4.2. Тройные системы с двойными соединениями*

Тройные системы с одним конгруэнтно плавящимся двойным соединением, но без тройных соединений и твердых растворов имеют диаграммы одного из двух типов, представленных на

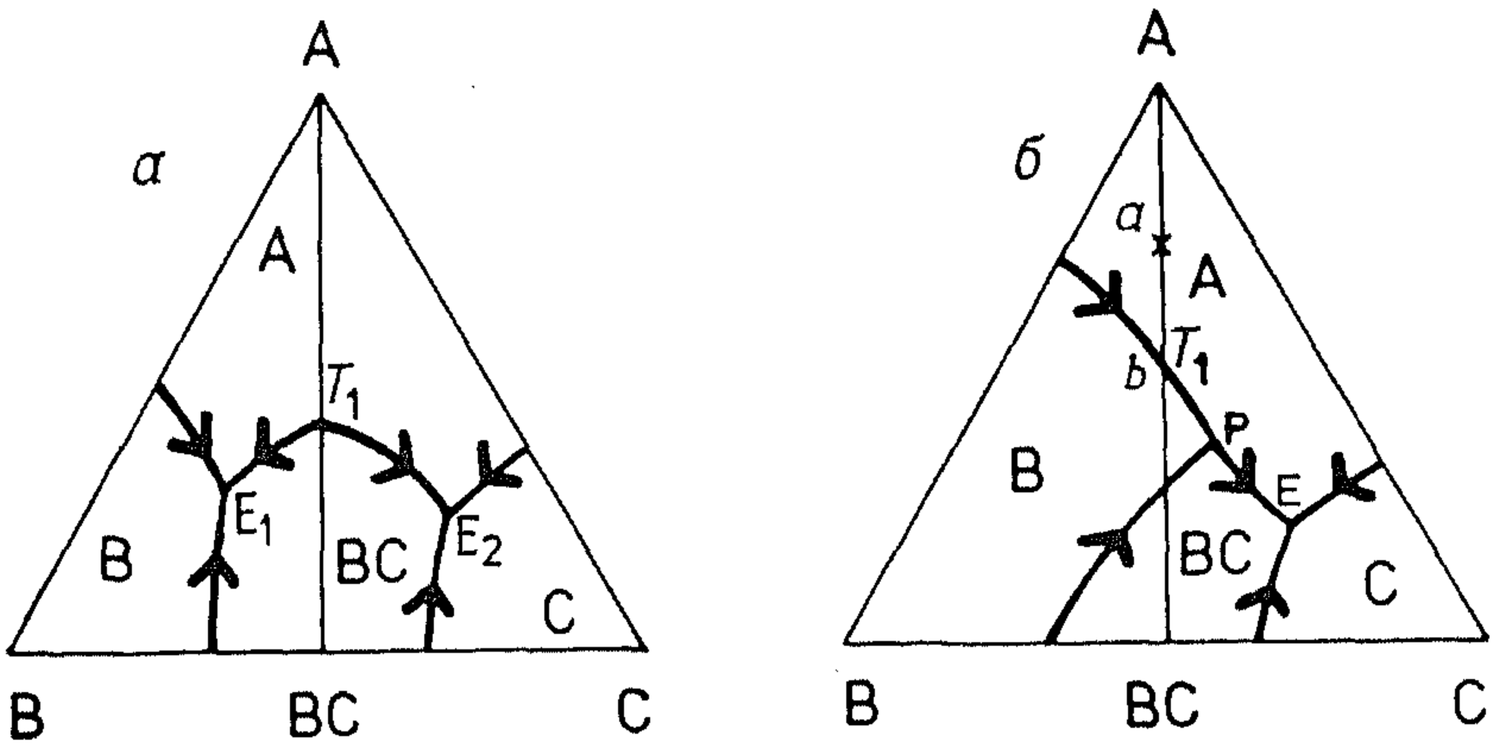



Рис. 11.25. Проекция возможных поверхностей ликвидуса тройных систем, содержащих одно конгруэнтно плавящееся бинарное соединение.

рис. 11.25. На диаграмме типа *а* треугольник ABC можно разделить на два треугольника меньшего размера, отвечающих вторичным системам A—B—BC и A—BC—C. Обе эти системы относятся к простым эвтектическим системам, и их рассмотрение практически не принесет ничего нового в сравнении с проведенным выше обсуждением диаграмм, представленных на рис. 11.23 и 11.24. Единственная особенность, которую следует упомянуть, связана с сечением A—BC.

Сечение A—BC представляет собой настоящее *бинарное сечение*, поскольку любой лежащий на нем состав в виде твердых фаз, жидкости или их смеси может быть получен сочетанием только компонентов A и BC. Система A—BC является простой эвтектической с температурой эвтектики $T_1$. Последняя, будучи минимально возможной температурой существования жидкости в системе A—BC, является в то же время *температурным максимумом* на моновариантной кривой, разделяющей поля первичных кристаллизаций в тройной системе A—B—C (т. е. $T_1 > E_1$ и $E_2$). (Используя аналогию с географическими контурными картами, можно отождествить $T_1$ с наивысшей точкой седловины между двумя горами A и BC*.)

* В отечественной литературе подобные точки называются *седловинными, перевальными* или *точками Ван Рейна. — Прим. перев.*

На рис. 11.25, *б* соединение BC также плавится конгруэнтно, однако кристаллизация некоторых тройных составов в этом случае проходит иначе, чем в системе, показанной на рис. 11.25, *а*. Моновариантные кривые, разделяющие поля первичной кристаллизации фаз A и B, а также B и BC, в этом случае пересекают сечение A—BC, чего не наблюдалось на рис. 11.25, *а*. Нонвариантная точка, находящаяся на пересечении этих двух моновариантных кривых, лежит *вне треугольника* A—B—BC. Каждый треугольник, в том числе и A—B—BC, имеет соответствующую нонвариантную точку. В ней сосуществуют три кристаллические фазы, которые расположены в вершинах треугольника, соответствующего данной точке. Если нонвариантная точка лежит внутри треугольника сосуществующих фаз, то она должна быть точкой тройной эвтектики. Если же точка расположена вне своего треугольника, то из этого следует, что это тройная перитектическая точка. Понижение температуры вдоль моновариантных кривых, разделяющих поля кристаллизации A и BC, должно происходить в направлениях, указанных стрелками, поскольку перитектическая температура P должна быть выше, чем температура эвтектики E.

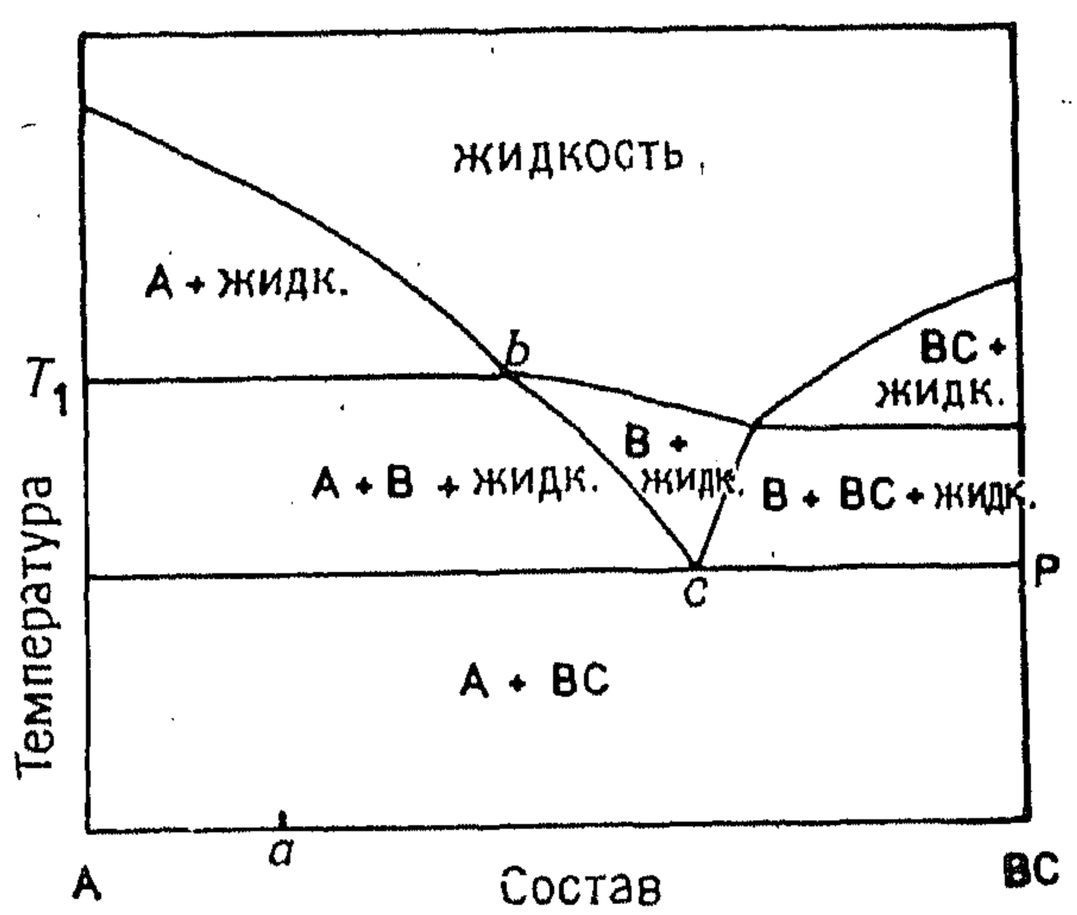



Рис. 11.26. Сечение диаграммы тройной системы по линии A—BC на рис. 11.25,*б*.

Первой из расплава кристаллизуется фаза B, которая не принадлежит сечению A—BC. Из этого следует, что в отличие от предыдущего случая (рис. 11.25, *а*) рассматриваемое сечение не является бинарным. Политермический разрез по сечению A—BC показан на рис. 11.26. Как видно, его строение гораздо сложнее, чем строение разреза A—BC на диаграмме 11.25, *а*, который представляет собой диаграмму простого эвтектического вида. Рассмотрим путь кристаллизации жидкости состава *a* (рис. 11.25, *б* и 11.26). Поскольку этот состав лежит в поле первичной кристаллизации фазы A, то при охлаждении первыми появятся кристаллы именно этой фазы, которые будут выделяться до тех пор, пока система не охладится до температуры $T_1$, а состав жидкости не достигнет точки *b*. В этой точке начинают образовываться кристаллы B, и состав жидкости отклоняется от линии A—BC, поскольку он вынужден следовать

по моновариантной кривой $b$—P, разделяющей поля кристаллизации фаз A и B. На рис. 11.26 этому соответствует попадание фигуративной точки состава в область «A+B+жидкость», хотя ни B, ни равновесный состав жидкости (который следует вдоль кривой $bc$) не лежит на сечении A—BC. Кристаллизация A и B продолжается до тех пор, пока при охлаждении не будет достигнута температура перитектики P. В точке P вся жидкость и вся масса кристаллов B взаимодействуют друг с другом (кине-

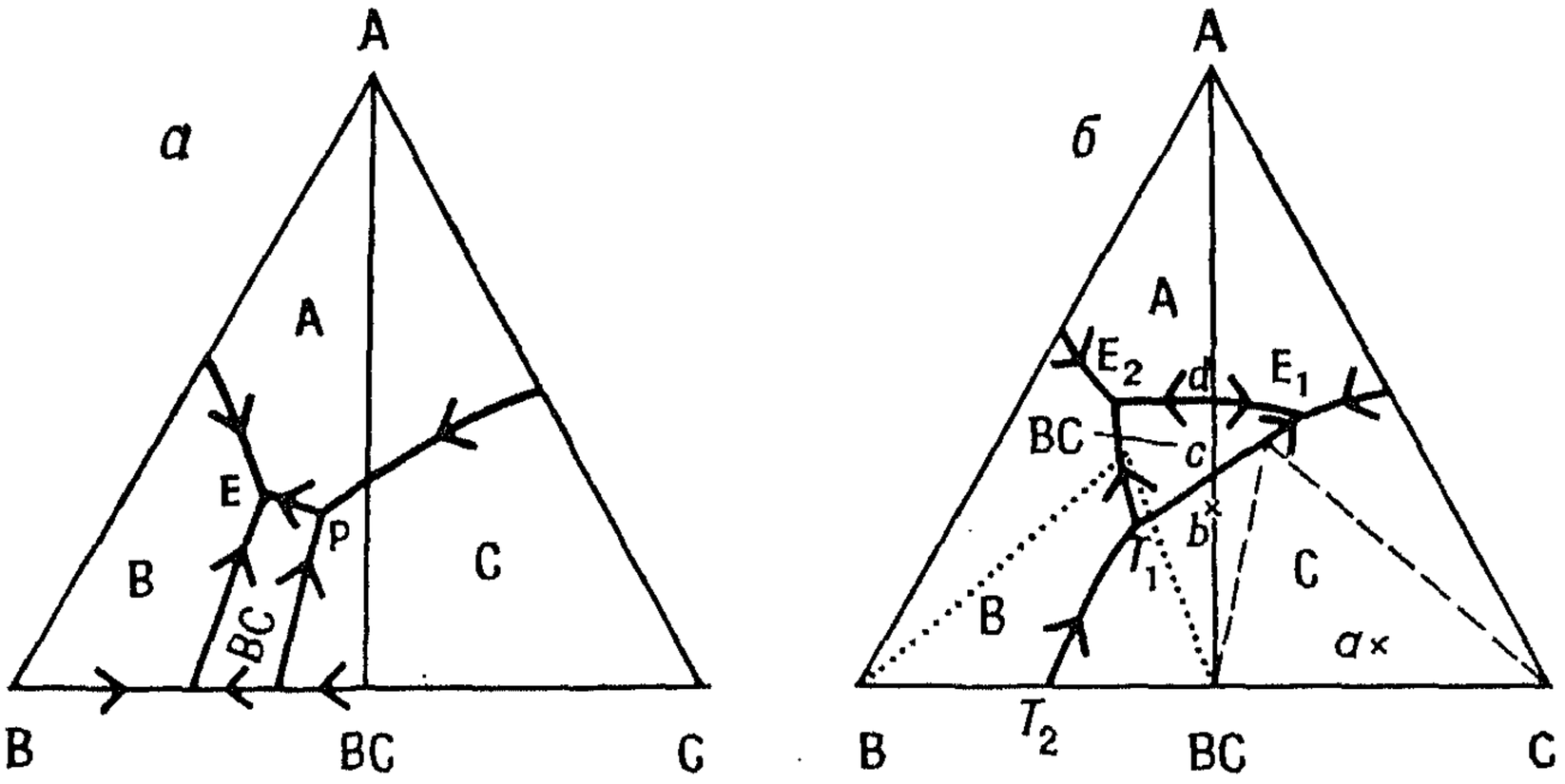



Рис. 11.27. Тройные системы, содержащие инконгруэнтно плавящееся бинарное соединение (*а*) и бинарное соединение с верхним температурным пределом устойчивого существования (*б*).

тика этого взаимодействия может быть медленной), образуя при этом дополнительное количество кристаллов A и кристаллов BC, которые в этот момент впервые появляются в системе. Ниже температуры перитектики никаких дальнейших изменений в системе не происходит, поскольку уже образовался равновесный субсолидусный комплекс фаз A+BC. Таким образом, возникшая в итоге механическая смесь фаз вновь лежит на сечении A—BC, хотя в процессе кристаллизации состав возникающих фаз отклонялся от этого сечения.

Кристаллизация всех составов, принадлежащих треугольнику A—B—BC (рис. 11.25, *б*), заканчивается при температуре P; для составов, расположенных в треугольнике A—BC—C, кристаллизация полностью заканчивается при температуре эвтектики E.

Два других типа тройных систем, образующих только по одному двойному соединению, приведены на рис. 11.27. В первом случае соединение BC плавится инконгруэнтно, и диаграмма бинарной системы B—C соответствует рис. 11.7, *б*. В этом случае тройная диаграмма A—B—C (рис. 11.27, *а*), содержащая одну перитектику и одну эвтектику, подобна уже рассмотренной диаграмме 11.25, *б*.

Во втором случае (рис. 11.27, *б*) бинарное соединение BC имеет верхний температурный предел существования (фазовая диаграмма на стороне B—C подобна приведенной на рис. 11.7, *в*). Выше температуры $T_1$ BC разлагается, давая смесь твердых фаз B и C, а плавление наблюдается только при значительно более высокой температуре — $T_2$. Эвтектическая точка бинарной системы B—C $T_2$ в тройной системе развивается в моновариантную кривую, разделяющую поля первичной кристаллизации фаз B и C, вдоль которой температура понижается с увеличением содержания компонента A. Когда температура опускается ниже $T_1$, равновесие фаз B и C становится невозможным, и они взаимодействуют, образуя соединение BC. Это справедливо как для бинарной системы B—C, так и для тройных составов системы A—B—C. В результате в тройной системе при температурах ниже $T_1$ возникает поле первичной кристаллизации фазы BC. На рис. 11.27, *б* показаны три нонвариантные точки тройной системы; две из них, $E_1$ и $E_2$, являются эвтектическими и соответствуют треугольникам A—BC—C и A—B—BC. Третья точка при $T_1$ соответствует разложению соединения BC; в ней сходятся поля первичной кристаллизации фаз B, C и BC. Эта нонвариантная точка не является ни эвтектической, ни перитектической; она не принадлежит ни одному из двух треугольников, но принадлежит стороне B—BC—C. Иногда такие точки называют *переходными точками*.

Пути кристаллизации некоторых тройных составов системы, показанной на рис. 11.27, *б*, достаточно сложны и проходят через несколько стадий. Например, при охлаждении жидкости состава *a* равновесная кристаллизация соответствует следующей схеме:

$$\text{жидкость } a \longrightarrow C + \text{жидкость} \longrightarrow C + B + \text{жидкость} \xrightarrow{T_1}$$
$$\longrightarrow C + BC + \text{жидкость} \xrightarrow{E_1} C + BC + A$$

Как всегда, процесс кристаллизации заканчивается в нонвариантной точке, соответствующей конечному субсолидусному комплексу фаз, т. е. в данном случае A + BC + C. В рассматриваемой последовательности превращений следует обсудить особенности реакции, происходящей при $T_1$. После того как состав жидкости попадает на моновариантную кривую, он продолжает изменяться вдоль нее симбатно понижению температуры (о встречающихся исключениях из этой закономерности см. ниже). Возникает впечатление, что по достижении составом жидкости нонвариантной точки при $T_1$ у системы имеется выбор, по какой из моновариантных кривых будет совершаться дальнейшая кристаллизация: состав жидкости может меняться как в направлении эвтектики $E_1$, так и в направлении эвтек-

тики $E_2$. На самом деле, если состав жидкости будет меняться вдоль моновариантной кривой к эвтектике $E_2$, то возникнет невозможная ситуация: ясно, что фигуративная точка исходного состава *a* должна быть составлена из положительных количеств трех фаз, находящихся в равновесии при рассматриваемой температуре. Представим себе, что система находится при температуре чуть ниже $T_1$, но выше $E_1$ и $E_2$. Если точка жидкости следует по пограничной кривой к $E_2$, то тремя равновесными фазами являются B, BC и жидкость, образующие треугольник (из пунктирных линий). Точка *a* лежит вне этого треугольника, и, следовательно, такой процесс невозможен. Если же состав жидкости меняется вдоль кривой $T_1E_1$, то в равновесии находятся BC+C+жидкость, и состав *a* лежит внутри треугольника, образованного этими фазами (из штриховых линий).

В некоторых случаях движение фигуративной точки жидкости по моновариантной пограничной кривой оказывается невозможным. Рассмотрим, например, поведение жидкости состава *b* (рис. 11.27, *б*). При ее охлаждении в первую очередь происходит первичное выделение кристаллов C. При дальнейшем понижении температуры, когда состав жидкости попадает на кривую $T_1E_1$, возникает трехфазное равновесие BC+C+жидкость. Эта ситуация сохраняется до тех пор, пока состав жидкости не достигнет точки *c*. В этот момент состав *b* оказывается на прямой, соединяющей кристаллы BC и жидкость *c*. Следовательно, равновесное количество кристаллов C должно уменьшиться до нуля. Дальнейшее изменение состава жидкости по направлению к $E_1$ становится, таким образом, *невозможным*, так как в противном случае точка *b* окажется вне треугольника BC—C—жидкость. Вместо этого состав жидкости должен «сойти» с моновариантной кривой $T_1E_1$ и попасть в поле первичной кристаллизации фазы BC.

Это явление можно объяснить также, пользуясь правилом фаз. Состав жидкости должен следовать вдоль моновариантной кривой на участке $T_1$—*c*, если система находится в моновариантном равновесии, т. е. имеет только одну степень свободы. Однако когда состав жидкости достигает точки *c*, одна из фаз (кристаллы C) исчезает. В соответствии с правилом фаз это приводит к появлению еще одной дополнительной степени свободы, и, следовательно, состав жидкости далее не должен следовать вдоль моновариантной кривой.

Как только точка жидкости покидает пограничную кривую, она попадает в поле первичной кристаллизации BC, т. е. возникает комплекс фаз «BC+жидкость». При дальнейшем понижении температуры кристаллизация BC продолжается до тех пор, пока точка жидкости не придет в точку *d*. Здесь оставшаяся жидкость кристаллизуется в виде смеси A и BC, имеющей

суммарный состав $b$. Таким образом, путь кристаллизации, пройденный при охлаждении состава $b$, можно представить следующей схемой:

жидкость → C + жидкость → C + BC + жидкость → BC + жидкость → BC + A

Выше были разобраны простые примеры, демонстрирующие основные принципы, необходимые для понимания фазовых равновесий тройных систем в области плавкости. Вид диаграмм при образовании нескольких бинарных, одного или нескольких тройных соединений может быть весьма сложным, однако для того, чтобы разобраться в таких диаграммах, нет необходимости в каких-либо новых представлениях. Поэтому обсуждение более сложных диаграмм в данной книге, по-видимому, нецелесообразно; вместо этого читателю можно рекомендовать на любой диаграмме самостоятельно проследить пути кристаллизации жидкости различных составов. Такое знакомство с системой во многом напоминает «путешествие» по топографической карте незнакомого района с холмами и долинами.

### *11.4.3. Субсолидусные равновесия*

Большой интерес представляют фазовые равновесия при субсолидусных температурах, особенно в сложных системах. Если система содержит двойные или тройные соединения, то в субсолидусной области соответствующий ей треугольник составов делят на несколько треугольников меньшего размера (*триангуляция*)*. Как правило, существует не единственная геометрическая возможность триангуляции системы, и одна из целей экспериментального исследования тройных равновесий сводится к нахождению равновесного расположения вторичных треугольников. В системе, показанной на рис. 11.28, образуются два бинарных соединения AC и BC. Правильность выделения треугольника AB—BC—C не вызывает сомнения, поскольку в этой части диаграммы нет никаких других возможностей триангуляции. Однако в другой части диаграммы существует уже две возможности: совокупностью совместимых фаз может быть одна из пар A и BC или B и AC. Если предположить, что совместимы A и BC, то проведенное между ними сечение указывает на стабильность этих фаз в присутствии друг друга. Это

* Эти треугольники ограничивают так называемые *вторичные тройные системы*. Важно подчеркнуть, что триангуляция субсолидусных сечений проводится не для удобства чтения тройных диаграмм, как иногда ошибочно считают, а термодинамически обусловлена: в соответствии с правилом фаз при выбранной (т. е. фиксированной) температуре в равновесии может находиться не более трех фаз, причем состав их строго фиксирован. Точки, соответствующие этим составам, образуют вершины равновесного треугольника. — *Прим. перев.*

означает также, что фазы B и AC, напротив, несовместимы: в смеси друг с другом они должны реагировать, образуя смесь A и BC, хотя скорость этой реакции может быть весьма медленной. Сечение A—BC разбивает систему на два трехфазных треугольника (две вторичные системы): A—B—BC и A—BC—AC.

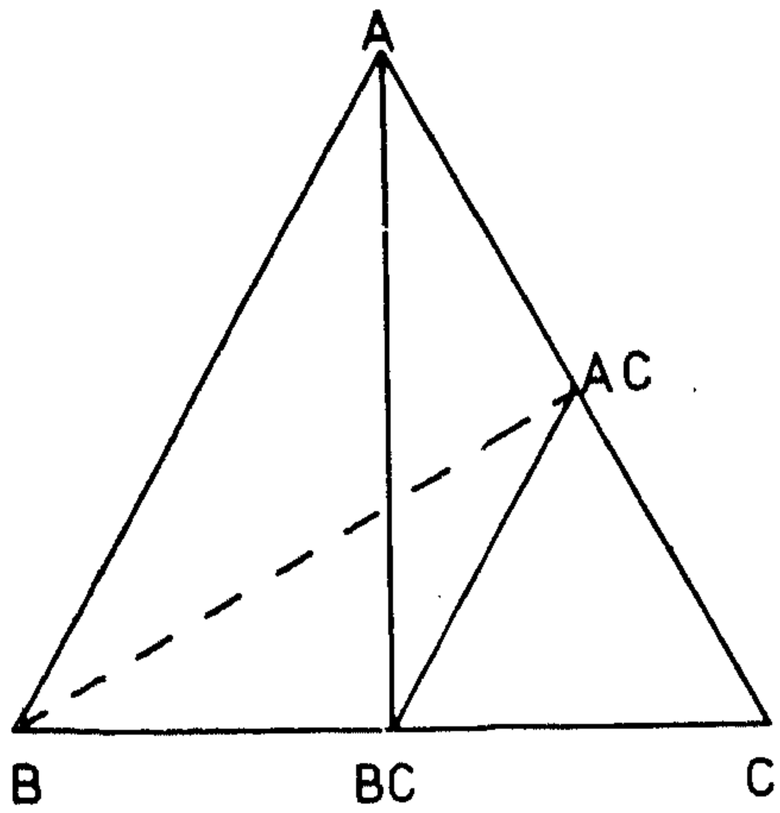



Рис. 11.28. Триангуляция тройной системы при субсолидусных температурах.

Вопрос о том, совместима или несовместима фазовая смесь, имеет очень большое практическое значение, в частности в химии цементов и огнеупоров. Так, при производстве портландцементного клинкера желательными компонентами цемента являются силикаты кальция состава $Ca_2SiO_4$ и $Ca_3SiO_5$, а не $Ca_3Si_2O_7$ и $CaSiO_3$. В связи с этим следует избегать применения таких добавок, которые будут взаимодействовать с $Ca_3SiO_5$ или $Ca_2SiO_4$ и образовывать один из нежелательных силикатов кальция. Обобщим этот конкретный случай, возвратившись к рис. 11.28: если AC — фаза с требуемыми свойствами, то необходимо исключить присутствие B в системе, поскольку AC и B несовместимы. Подобные же соотношения предопределяют рабочий ресурс футеровочных кирпичей: расплавленный шлак и футеровка должны быть совместимы.

### *11.4.4. Тройные системы с твердыми растворами*

При наличии твердых растворов фазовые равновесия в тройных системах сильно усложняются. Ниже освещаются некоторые наиболее важные аспекты субсолидусных равновесий в простых системах (без полного разбора таких систем).

В системе, изображенной на рис. 11.29, *а*, между компонентами B и C образуется непрерывный ряд твердых растворов, что обозначено с помощью штрихов, нанесенных на сторону B—C. Эти твердые растворы сосуществуют с фазой A, и, таким образом, при любом составе число фаз в системе никогда не превышает двух. Из угла A можно провести бесчисленное множество лучей до пересечения со стороной BC, каждый из которых соответствует отдельному двухфазному равновесию.

На рис. 11.29, *б* показано образование твердого раствора в ограниченной области составов между бинарным соединением $AB_2$ и несуществующей фазой $AC_2$; состав такого твердого рас-

твора можно выразить формулой $AB_{2-x}C_x$. Этот твердый раствор должен сосуществовать с A (других возможностей для триангуляции диаграммы в этой части системы нет), образуя

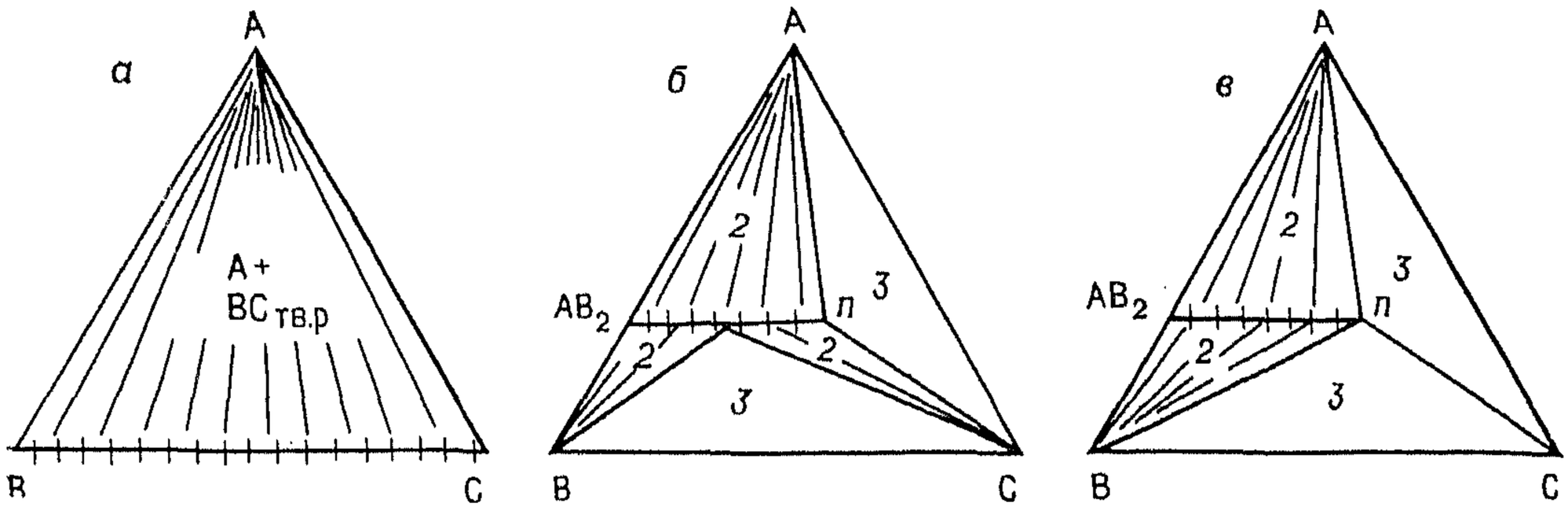



Рис. 11.29. Тройные системы с образованием бинарных твердых растворов.

соответствующую двухфазную область. По тем же соображениям следует выделить трехфазный треугольник (A+C+твердый раствор состава *n*). Триангуляция остающейся части диаграм-

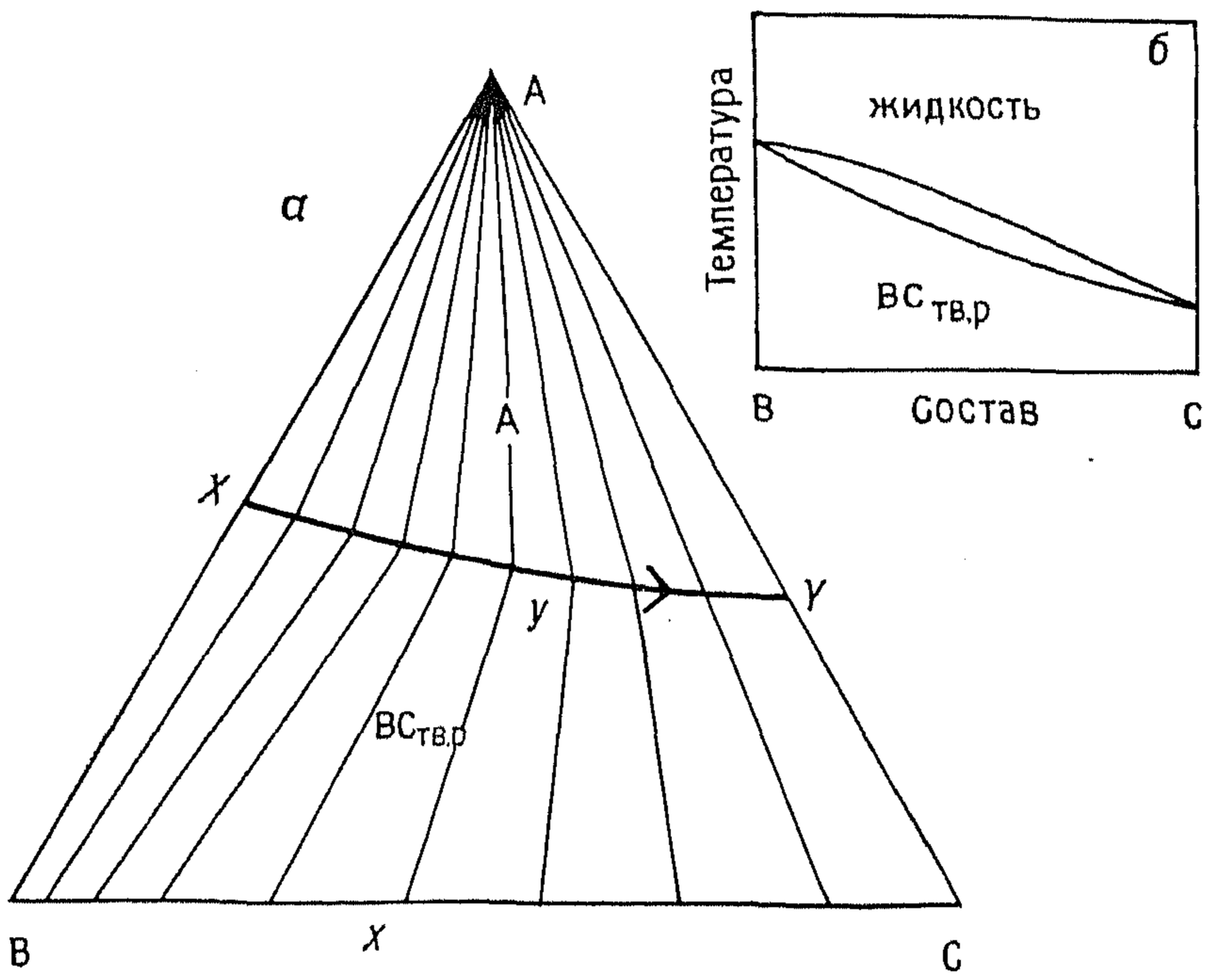



Рис. 11.30. Равновесия при кристаллизации в тройных системах с образованием бинарного твердого раствора (*а*) и диаграмма бинарной системы B—C (*б*).

мы, в которой сосуществуют B, C и твердый раствор на основе $AB_2$, может быть выполнена не единственным способом; две из таких возможностей показаны на рис. 11.29, *б* и *в*. Твердые растворы на основе $AB_2$ во всем интервале составов сосуществуют с фазой B (рис. 11.29, *в*), с фазой C (этот вариант на рисунке не отображен) или в одном интервале составов только с фазой B, а в другом — только с фазой C (рис. 11.29, *б*). Правиль-

ная триангуляция, соответствующая равновесному состоянию системы, должна быть выполнена на основании экспериментальных результатов.

Образование твердых растворов существенно усложняет поведение системы в области плавления. На рис. 11.30 показана проекция диаграммы плавкости, типичная для систем, в которых субсолидусные равновесия соответствуют диаграмме 11.29, *а*. Стороны AB и AC в такой системе имеют простой эвтектический вид, а на стороне BC (рис. 11.30, *б*), подобной диаграмме на рис. 11.11, кривые солидуса и ликвидуса монотонны, без температурных максимумов и минимумов. Тройные системы такого типа (рис. 11.30, *а*) не имеют нонвариантных точек и содержат только одну линию моновариантных равновесий XY, разделяющую поля первичной кристаллизации фазы A и твердых растворов BC. Точки этой кривой отвечают сосуществованию жидкой фазы A и твердого раствора BC; температура вдоль кривой понижается в направлении от X к Y; с каждым составом жидкости находится в равновесии определенный состав твердого раствора. Конноды, соединяющие A и жидкость на кривой XY, выходят из вершины A; в то же время конноды, соединяющие составы той же жидкости с равновесными составами твердого раствора BC, расходятся не веером из вершин B или C, а постепенно меняют свой наклон, скользя концами вдоль линий, изображающих составы сосуществующих твердых и жидких растворов. Например, жидкость состава *y* сосуществует с A и твердым раствором BC состава *x*.

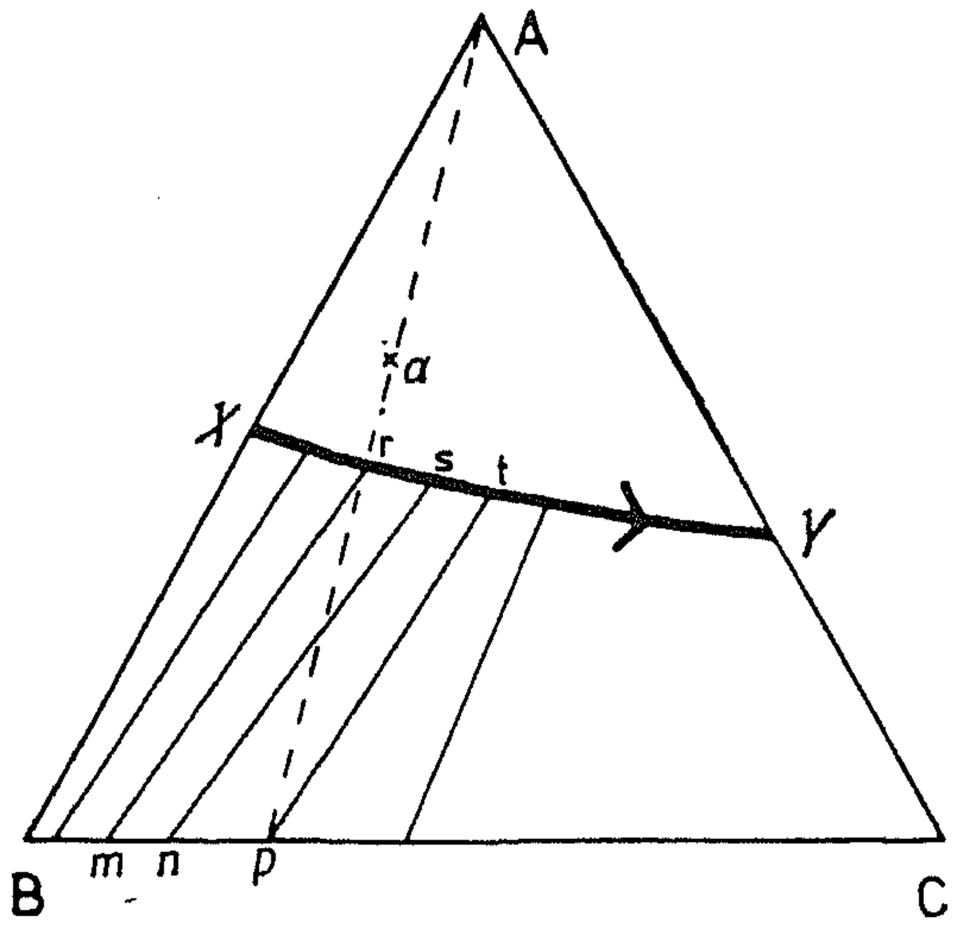



Рис. 11.31. Путь кристаллизации в тройной системе, образующей бинарный твердый раствор.

Рассмотрим процессы, происходящие при охлаждении жидкости состава *a* (рис. 11.31). В равновесном субсолидусном состоянии этот состав существует в виде смеси A и твердого раствора *p*. При охлаждении жидкости начинает кристаллизоваться фаза A, а состав жидкости смещается от точки *a* по продолжению линии *Aa*. Когда состав жидкости достигает точки *r* на моновариантной кривой, начинают выделяться кристаллы твердого раствора состава *m*. При дальнейшем охлаждении состав жидкости следует по кривой *XY* в направлении $r \rightarrow s \rightarrow t$. Состав сопряженного твердого раствора BC должен непрерывно

меняться (жидкости *s* соответствует твердый раствор равновесного состава *n*); количество кристаллов обеих фаз (А и твердого раствора ВС) также все время увеличивается. Кристаллизация продолжается до тех пор, пока составы жидкости и твердого раствора не достигнут точек *t* и *p*. Здесь исчезают последние порции жидкости, и система переходит в субсолидусное равновесие.

Несмотря на применение очень медленных скоростей охлаждения, описанный процесс, как правило, приводит к неравновесным конечным состояниям вследствие происходящей фракционной кристаллизации. Так, если кристаллы твердого раствора состава *m*, образовавшиеся первыми, не могут достигнуть нового состояния равновесия с жидкостью при более низкой температуре, то они фактически выпадут из системы. Если в таком положении окажутся твердые растворы всех кристаллизующихся сплавов, то в результате образуется неоднородная слоистая структура, в которой состав меняется от *m* до намного более богатого компонентом С, чем раствор в точке *p*. Средняя часть таких неоднородных кристаллов обогащена, естественно, компонентом В, а поверхностная — компонентом С. Примеры таких слоистых (или зональных) структур среди металлов и минералов упоминались выше в разделе, посвященном бинарным системам.

Несколько сложнее проходит кристаллизация жидкостей, находящихся в поле первичной кристаллизации твердых растворов ВС (рис. 11.32). Пусть охлаждающаяся жидкость имеет состав *b*, а первые образующиеся из нее кристаллы твердого раствора — состав *p*. При перемещении точки жидкости вниз по поверхности ликвидуса из нее кристаллизуются твердые растворы, все более богатые компонентом С, а ранее выпавшие кристаллы должны постоянно приходить в равновесие с жидкостью, постепенно также обогащаясь компонентом С. В итоге при понижении температуры состав жидкости проходит криволинейный путь *bcde*, а состав твердого раствора — *pgrs*; точки сопряженных составов жидкости и кристаллов «поворачиваются» вокруг фигуративной точки состава *b*. Каждый из жидких составов, лежащих на коннноде *se*, проходит при охлаждении свой собственный путь, но все эти пути соединяются в общей точке *e* на моновариантной кривой *XY*. В этой точке начинают выделяться кристаллы А, и состав жидкости меняется вдоль кривой *XY* до тех пор, пока не исчезнут послед-

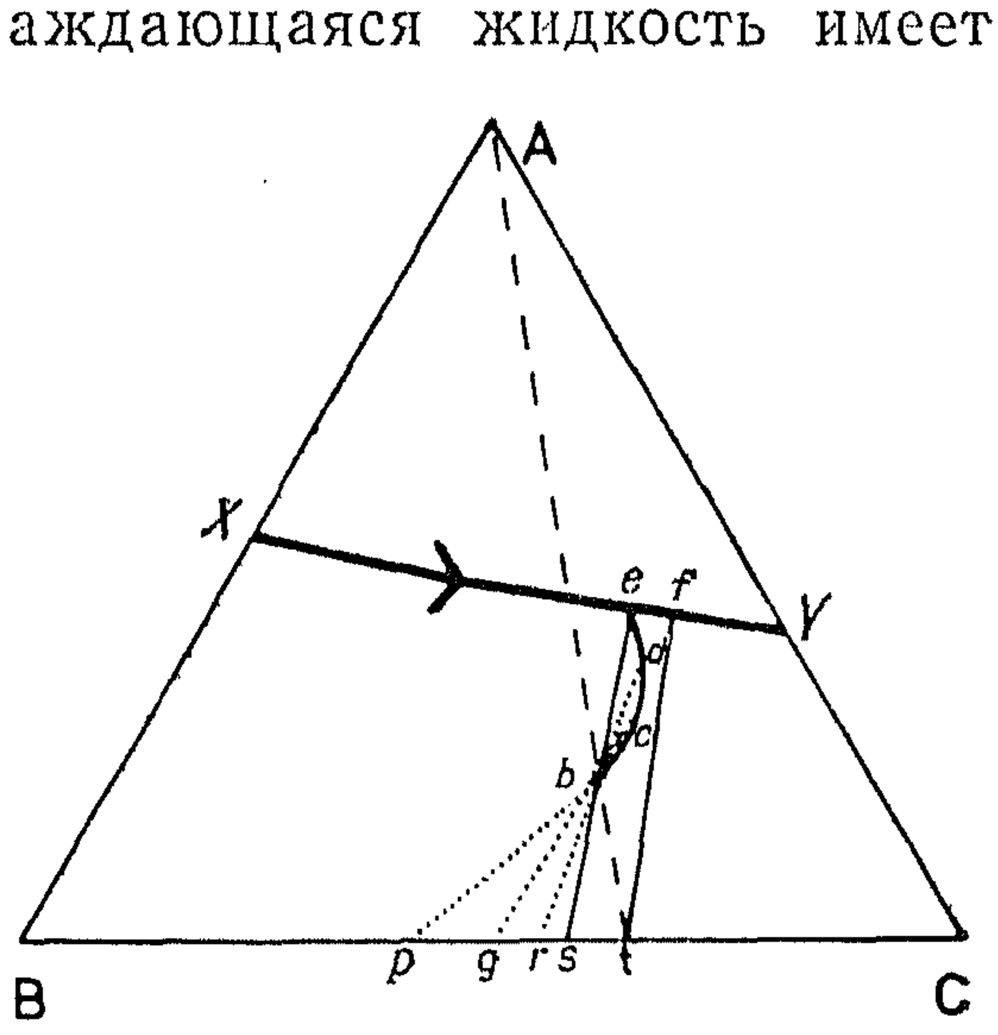



Рис. 11.32. Путь кристаллизации в тройной системе, образующей бинарный твердый раствор.

ние порции жидкости (для жидкости рассматриваемого состава $b$ этот процесс происходит в точке $f$); субсолидусный комплекс фаз состоит из смеси A и твердого раствора $t$.

Полное изучение столь, казалось бы, простых диаграмм, как изображенные на рис. 11.30—11.32, требуют, однако, очень большой исследовательской работы, поскольку должны быть экспериментально установлены индивидуальные пути кристаллизации каждого состава, попадающего в область первичной кристаллизации твердых растворов (например, $bcde$ для состава $b$ — рис. 11.32). В связи с этим полные исследования выполнены для очень немногих таких систем.

## Упражнения

11.1. Рассчитайте содержание (в мольных и массовых процентах) а) $Al_2O_3$ в муллите $Al_6Si_2O_{13}$; б) $Na_2O$ в девитрите $Na_2Ca_3Si_6O_{16}$; в) $Y_2O_3$ в железо-иттриевом гранате $Y_3Fe_5O_{12}$.

11.2. Постройте фазовую диаграмму системы $Al_2O_3$—$SiO_2$ по следующим данным: $Al_2O_3$ и $SiO_2$ плавятся при 2060 и 1720 °C; эти компоненты образуют одно соединение $Al_6Si_2O_{13}$, конгруэнтно плавящееся при 1850 °C; в системе имеются эвтектики при 1595 и 1840 °C (при 5 и 67 мол.% $Al_2O_3$). Сравните полученную диаграмму с изображенной на рис. 20.3,*а*.

11.3. Поясните на примерах различие между понятиями «фаза» и «компонент». При каких условиях компонент может рассматриваться как фаза?

11.4. Состав на фазовых диаграммах выражают, как правило, в мольных или массовых процентах. Выведите для бинарной системы формулу пересчета составов из одного способа выражения концентрации в другой.

11.5. Постройте фазовую диаграмму бинарной системы по следующим данным: в системе образуются три соединения $A_2B$, AB и $AB_2$; $A_2B$ и $AB_2$ плавятся конгруэнтно, а AB — инконгруэнтно, образуя $A_2B$ и жидкость; AB имеет также нижний температурный предел стабильного существования.

11.6. На основании фазовой диаграммы системы MgO—$Al_2O_3$ (рис. 10.3) опишите превращения, которые должны происходить при охлаждении жидкости, содержащей 40 мол.% MgO, 60 мол.% $Al_2O_3$. Могут ли быть получены другие продукты, если использовать высокие скорости охлаждения?

11.7. Система $Mg_2SiO_4$—$Zn_2SiO_4$ имеет эвтектику и твердые растворы на основе компонентов с ограниченной растворимостью. Постройте фазовую диаграмму этой системы. Каким образом можно определить экспериментально: а) предельные составы твердых растворов; б) механизм образования каждого из твердых растворов; в) эвтектическую температуру?

11.8. Чистое железо претерпевает $\alpha \rightleftarrows \gamma$-превращение при 910 °C. В присутствии углерода температура этого превращения понижается до 723 °C. Используя эти сведения, изобразите схематически диаграмму Fe—C в области, примыкающей к чистому железу.

11.9. Постройте треугольник составов трехкомпонентной системы $Na_2O$—CaO—$SiO_2$. Используя шкалу мольных процентов, нанесите на треугольник фигуративные точки следующих фаз: $Na_2SiO_3$, $Na_2Si_2O_5$, $CaSiO_3$, $Ca_3Si_2O_7$, $Ca_2SiO_4$, $Ca_3SiO_5$, $Na_2CaSiO_4$, $Na_2Ca_3Si_6O_{16}$, $Na_2Ca_2Si_3O_9$, $Na_4CaSi_3O_9$, $Na_2CaSi_5O_{12}$.

11.10. В тройной системе A—B—C имеется одно тройное соединение X, бинарные соединения отсутствуют. а) Выполните триангуляцию субсолидусного изотермического сечения диаграммы. б) Предполагая, что X плавится конгру-

энтно, постройте изотермическую проекцию диаграммы плавкости и покажите на ней три тройные эвтектики, три температурных максимума и шесть пограничных моновариантных кривых.

## *Литература*

1. *Alper A. M.* (Ed.), High Temperature Oxides, V. 1—4, Academic Press, New York, 1971.
2. *Alper A. M.*, Phase Diagrams, V. 1—5, Academic Press, 1976.
3. *Ernst W. G.*, Petrologic Phase Equilibria, W. H. Freeman and Co., San Francisco, 1976.
4. *Findlay A.*, The Phase Rule and Its Applications, 9th Ed., Dover, N. Y., 1951. (Имеется перевод 2-го издания: *Финдлей А.* Правило фаз и его применение. — М.: ГОНТИ, 1932.)
5. *Gordon P.*, Principles of Phase Diagrams in Materials Systems, McGraw-Hill, New York, 1968.
6. Phase Diagrams for Ceramists 1964 ed., 1969 Suppl., 1975, Suppl., American Ceramic Society; Columbus, Ohio (сборник обзоров по фазовым диаграммам неметаллических неорганических материалов).
7. *Reisman A.*, Phase Equilibria, Academic Press, New York, 1970.
8. *Ricci J. E.*, The Phase Rule and Heterogeneous Equilibrium, Dover, New York, 1966.
9. *Tamas F., Pal I.*, Phase Equilibria Spatial Diagrams, Butterworths, 1970.

*Дополнительная литература. Циклис Д. С.* Расслоение газовых смесей: Фазовые равновесия в двойных системах при сверхкритических параметрах. — М.: Химия, 1969; *Аносов В. Я., Озерова М. И., Фиалков Ю. Я.* Основы физико-химического анализа. — М.: Наука, 1976; *Райнз Ф.* Диаграммы фазового равновесия в металлургии. — М.: Металлургиздат, 1960; *Горощенко Я. Г.* Физико-химический анализ гомогенных и гетерогенных систем. — Киев: Наукова думка, 1978; *Новоселова А. В.* Методы исследования гетерогенных равновесий. — М.: Высшая школа, 1980.

# Глава 12

# ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Фазовым переходам отводится важная роль во многих областях науки, изучающих твердофазное состояние вещества. Исследование фазовых переходов имеет как общетеоретическое, так и важное прикладное значение. Так, например, развитая в физике твердого тела теория мягких мод является одним из аспектов теории фазовых переходов. Прикладное значение теории фазовых переходов связано, в частности, с практическим осуществлением синтеза искусственного алмаза из графита, разработкой процессов упрочнения сталей, а также с применением сегнетоэлектрических или ферромагнитных материалов. В настоящей главе рассмотрены структурные, термодинамические и кинетические аспекты теории фазовых переходов и их классификация; описаны особенности наиболее важных типов фазовых переходов, упоминание об иных типах фазовых переходов можно встретить в других разделах книги.

## 12.1. Что такое фазовые переходы?

Если кристаллическое вещество имеет две или более полиморфные модификации (например, алмаз и графит), то процесс превращения одной модификации в другую называется фазовым переходом. Для обозначения этого процесса используют два вполне эквивалентных (взаимозаменяемых) термина — *переход* и *превращение*. В узком смысле слова под фазовым превращением понимают лишь такие изменения структуры, которые не сопровождаются какими-либо изменениями химического состава, т. е. изменения в простых или однофазных веществах. Гораздо более широкое определение фазовых переходов, которое также весьма распространено, включает в рассмотрение изменения структуры, сопровождаемые изменениями химического состава. В данном случае до и (или) после фазового превращения в системе может существовать больше чем одна фаза.

При этом, однако, трудно разграничить полиморфные фазовые переходы, с одной стороны, и химические реакции — с другой. Самое простое решение проблемы состояло бы, вероятно, в том, чтобы вовсе не давать точного определения понятия «фазовое превращение»!

На протекание фазовых превращений влияют как термодинамические, так и кинетические факторы. Термодинамика определяет направление тех процессов, которые протекают в системе в равновесных условиях. Термодинамические параметры фазовых переходов находят свое отражение в конкретном типе диаграмм состояния. Таким образом, фазовые переходы — это отклик системы на изменения условий окружающей среды — обычно температуры или давления, а иногда и состава. На скорость протекания фазового превращения, т. е. на его кинетику, оказывают влияние многие факторы. Фазовые переходы, как правило, протекают в две стадии — стадия зародышеобразования и стадия роста зародышей. При таком механизме превращение осуществляется относительно медленно, так как лимитирующей стадией является образование зародышей, часто связанное с большими затруднениями. В случае же мартенситных превращений или при деформационных фазовых переходах зародышеобразование идет легко, спонтанно. Поэтому скорость таких фазовых превращений весьма велика.

## 12.2. Классификация Бюргера: реконструктивные и деформационные фазовые переходы

Начнем рассмотрение теории фазовых переходов с классификации Бюргера (1961 г.), который первоначально выделил два типа фазовых превращений: реконструктивные превращения и деформационные превращения. Под *реконструктивным фазовым переходом* понимают общую реорганизацию кристаллической структуры, которая сопровождается разрывом большого количества химических связей и образованием новых связей. Так, фазовый переход графит $\rightleftharpoons$ алмаз относится к реконструктивным, поскольку он связан с полным изменением кристаллической структуры: вместо гексагональных слоев, где атомы углерода имеют три ближайших соседа (графит), возникает трехмерный каркас, состоящий из атомов углерода, каждый из которых связан с четырьмя другими атомами углерода (алмаз). Фазовый переход кварц $\rightleftharpoons$ кристобалит ($SiO_2$) также относится к реконструктивным. В этом случае координационные числа атомов в обеих полиморфных модификациях одинаковы — трехмерные каркасные структуры и кварца, и кристобалита построены из тетраэдров $SiO_4$, сочлененных друг с другом вершинами. Однако структуры кварца и кристобалита име-

ют различный тип каркасной структуры, и поэтому их взаимные превращения сопровождаются разрывом большого числа химических связей, чем и объясняются высокая энергия активации реконструктивных фазовых переходов и малые скорости их протекания.

Часто реконструктивный переход не происходит из-за кинетических затруднений. В таких случаях говорят, что фаза, не претерпевающая превращения, кинетически устойчива, хотя и термодинамически метастабильна. Классическим примером этой возможности является существование при нормальных температурах и давлении алмаза. При 25 °С и 1 атм устойчивой полиморфной модификацией углерода является графит. Однако в этих условиях из-за кинетических затруднений переход алмаз → графит практически не идет.

Поскольку при реконструктивном фазовом переходе происходит, как правило, заметное изменение кристаллической структуры вещества, то в этом случае симметрия и пространственные группы обеих полиморфных модификаций существенно отличаются между собой.

При *деформационных фазовых переходах* имеет место обычно не разрыв химических связей, а их искажение, которое сопровождается лишь небольшим изменением кристаллической структуры. В связи с этим деформационное фазовое превращение протекает относительно легко. Энергия активации такого процесса равна нулю или, во всяком случае, невелика. Между типами симметрии обеих полиморфных модификаций в этом случае существует явная родственная связь. Так, симметрия решетки низкотемпературной модификации, как правило, описывается подгруппой той же пространственной группы, что и симметрия решетки высокотемпературной модификации. Однако тип симметрии низкотемпературной фазы более низкий. В качестве примера рассмотрим три полиморфные модификации оксида кремния: кварц, тридимит и кристобалит. Превращения низкотемпературных модификаций этих соединений в высокотемпературные и обратно относятся к превращениям деформационного типа. В ходе фазовых превращений происходит искажение или поворот тетраэдров $SiO_4$. При этом связи Si—O практически не разрушаются.

Различие между реконструктивным и деформационным фазовыми переходами схематически показано на рис. 12.1. Чтобы превратить кристаллическую решетку фазы A в решетку любой из фаз B, C или D, необходимо разрушить соответствующие химические связи. Такой переход называется реконструктивным. В то же время взаимные переходы фаз B, C и D друг в друга не требуют разрушения связей, а лишь слабого поворота. Такие переходы являются переходами деформационного типа.

В табл. 12.1 приведена более подробная схема классификации фазовых переходов, предложенная Бюргером. Под термином «первая координационная сфера» отдельного атома понимают его ближайшее окружение (например, атомы O — окружение атома Si в тетраэдре $SiO_4$). Под второй координационной сферой подразумевают следующее после ближайшего окружение данного атома. Взаимодействие между данным атомом и атомами второй координационной сферы вряд ли можно

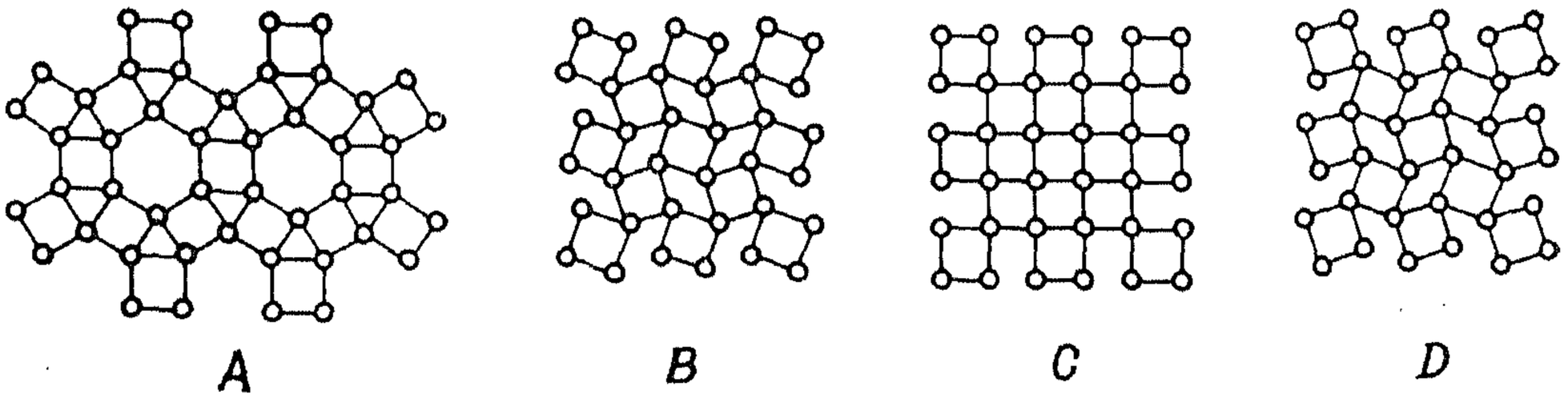



Рис. 12.1. Превращение кристаллической структуры A в любую другую структуру неизбежно связано с разрывом химических связей между соседними атомами. Взаимные превращения *B*, *C* и *D* друг в друга происходят путем искажения кристаллической решетки [1].

рассматривать как химические связи. Например, можно считать, что взаимодействие между соседними атомами кремния, находящимися в цепочке сочлененных вершинами тетраэдров $SiO_4$, является примером взаимодействия между данным атомом кремния и атомами, находящимися во второй координационной сфере. Превращения, затрагивающие первую коорди-

Таблица 12.1. Классификация фазовых переходов

| Тип перехода | Примеры |
|---|---|
| 1) Переходы, затрагивающие первую координационную сферу: | |
| а) реконструктивные (медленные) | Алмаз⇄графит |
| б) за счет растяжения (быстрые) | NaCl⇄CsCl |
| 2) Переходы, затрагивающие вторую координационную сферу: | |
| а) реконструктивные (медленные) | Кварц⇄кристобалит |
| б) деформационные (быстрые) | Низкотемпературная модификация кварца⇄высокотемпературная модификация кварца |
| 3) Переходы типа порядок — беспорядок: | |
| а) переходы типа замещения (медленные) | Низкотемпературная модификация $LiFeO_2$⇄высокотемпературная модификация $LiFeO_2$ |
| б) ориентационные вращательные (быстрые) | Сегнетоэлектрик⇄параэлектрик $NH_4H_2PO_4$ |
| 4) Превращение, связанное с изменением характера химической связи (медленное) | Серое олово⇄белое олово |

национную сферу, могут осуществляться по одному из двух механизмов:

1) путем полного разрушения кристаллической решетки исходной полиморфной фазы (например, при переходе графит $\rightleftarrows$ $\rightleftarrows$ алмаз);

2) более легко путем растяжения или сжатия.

Пример перехода второго типа — превращение типа $NaCl \rightleftarrows CsCl$, которое имеет место в некоторых галогенидах

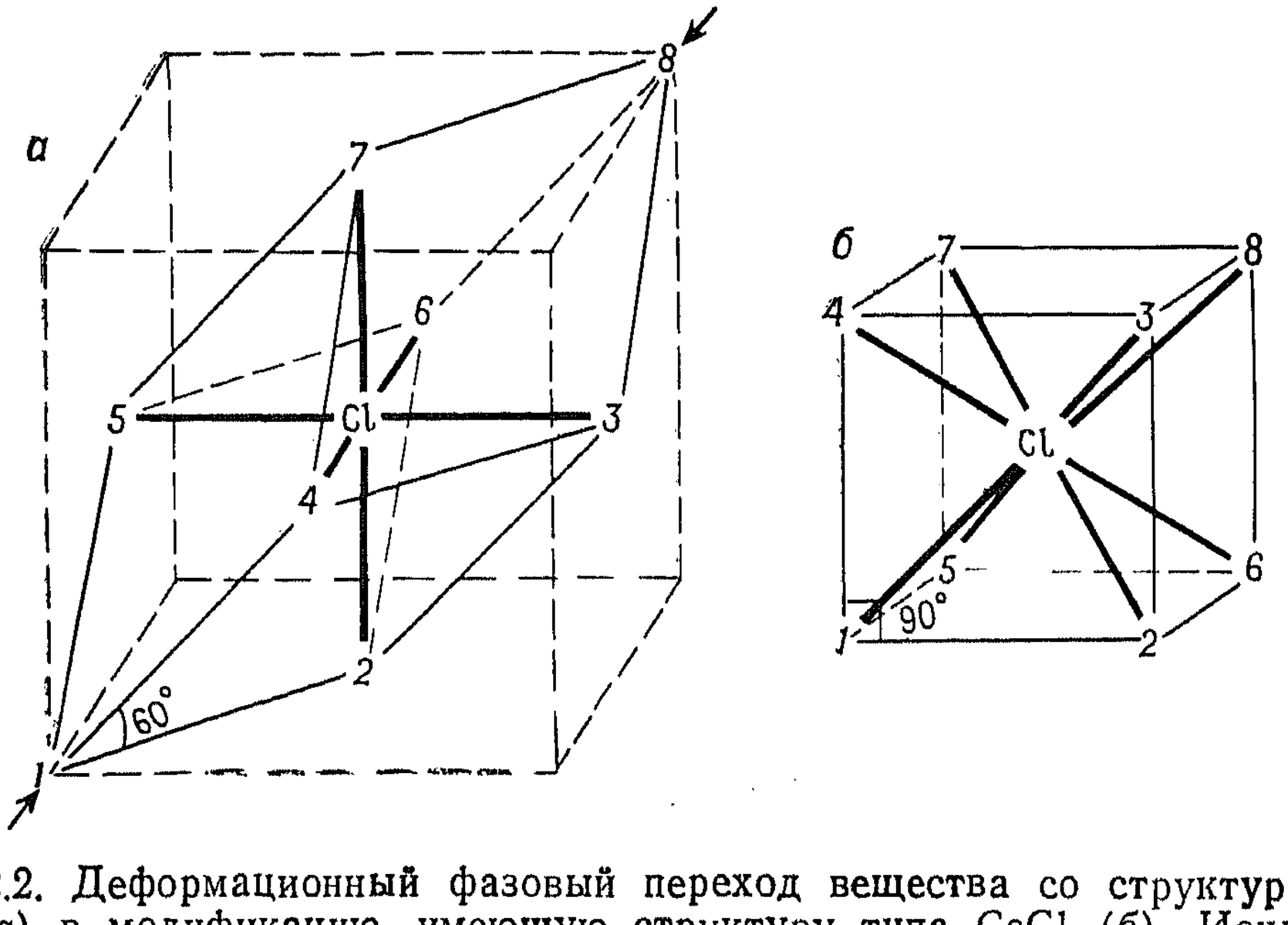



Рис. 12.2. Деформационный фазовый переход вещества со структурой типа NaCl (*а*) в модификацию, имеющую структуру типа CsCl (*б*). Ионы хлора имеют соответственно шесть (*а*) и восемь (*б*) ближайших соседей. Катионы пронумерованы цифрами от *1* до *8*.

щелочных металлов и аммония при высоких температурах и (или) высоких давлениях. В структуре типа NaCl элементарная ячейка относится по типу к гранецентрированной кубической ($Z=4$); в качестве элементарной ячейки можно принять и ромбоэдрическую ячейку ($a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=60°$) с $Z=1$, объем которой равен четверти объема кубической ячейки (см. рис. 5.16). В этой примитивной ромбоэдрической ячейке ионы $Na^+$ находятся в вершинах, а ионы $Cl^-$ — в центре ячейки (и наоборот). Если ромбоэдрическую ячейку сжать вдоль оси третьего порядка, то угол $\alpha$ увеличится до 90°. При этом возникнет структура типа CsCl (рис. 12.2). Таким образом, кристаллическая структура типа NaCl может быть трансформирована в структуру типа CsCl путем сжатия. Координационные числа ионов при этом меняются от 6 до 8. Химические связи ионов хлора с катионами *2—7* остаются неизменными, а катионы *1* и *8* смещаются в направлении к иону хлора и попадают в первую координационную сферу этого иона. Количество химических

связей, которые должны быть разрушены в этом случае, существенно меньше, чем при реконструктивном фазовом переходе. Следовательно, при таком превращении отсутствует промежуточное состояние, характеризующееся высокой энергией, поэтому скорость фазового превращения велика. Например, CsCl претерпевает переход структура типа CsCl → структура типа NaCl при 479 °C. При охлаждении же высокотемпературная модификация, имеющая структуру типа NaCl, самопроиз-

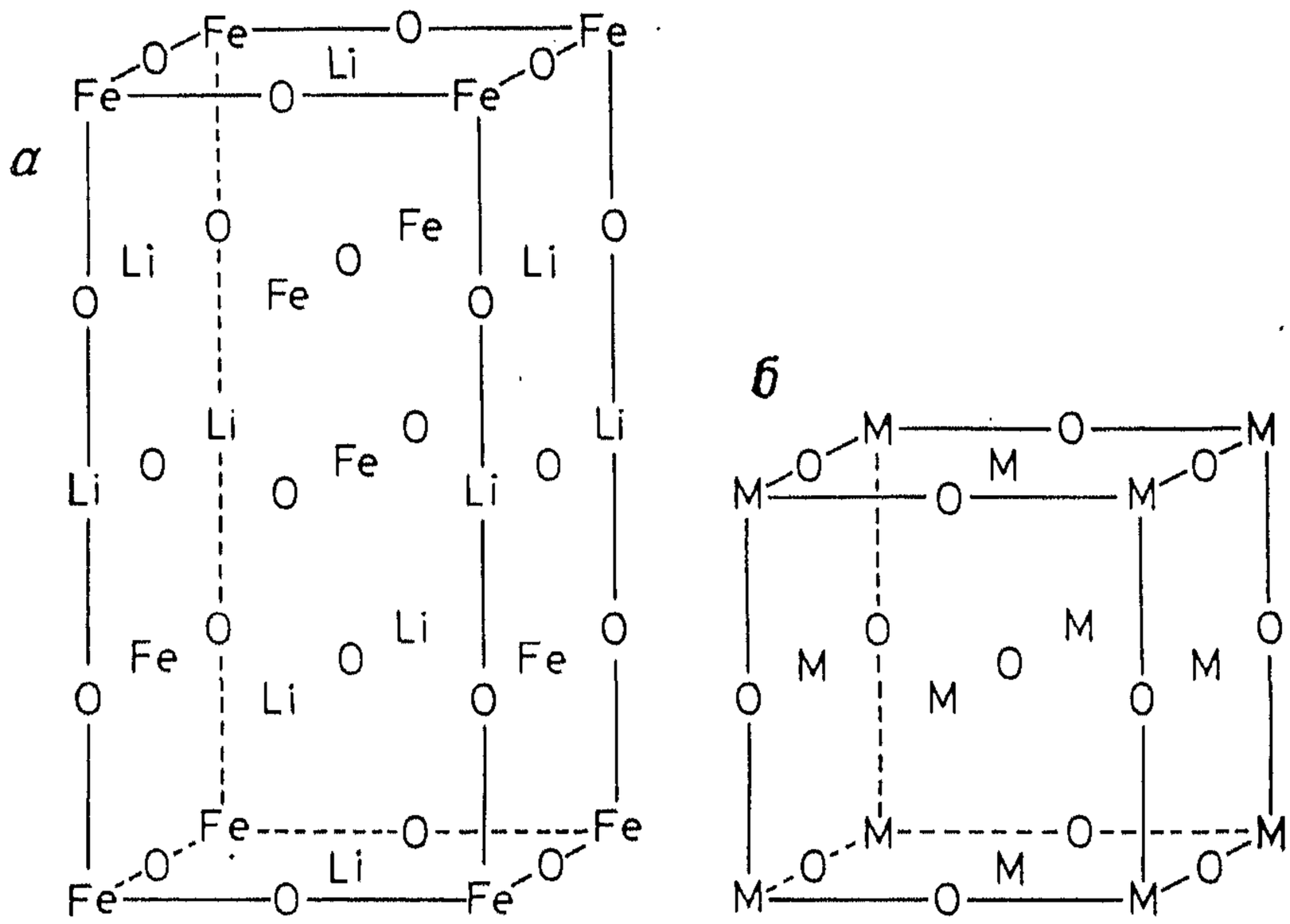



Рис. 12.3. Тетрагональная (*а*) и кубическая (*б*) модификации $LiFeO_2$. *а* — упорядоченное расположение катионов; $a=4{,}057$ Å; $b=8{,}759$ Å; *б* — разупорядоченное расположение катионов в структуре типа NaCl; $a=4$ Å; ионы $M=Li^+$ и $Fe^{3+}$ распределены хаотически по катионным позициям.

вольно превращается в низкотемпературную модификацию. Аналогичный механизм превращения характерен для переходов типа ГЦК → ОЦК в металлах, например γ → δ-Mn при 1134 °C и γ → δ-Fe при 1388 °C.

Превращения, затрагивающие вторую координационную сферу, протекают по реконструктивному механизму лишь в том случае, если при этом происходят разрыв и образование связей между атомами, находящимися в первой координационной сфере. Так, кварц, тридимит и кристобалит имеют трехмерную каркасную структуру, построенную из сочлененных вершинами тетраэдров $SiO_4$. Структуры этих трех оксидов кремния отличаются друг от друга типом сочленения тетраэдров, т. е. строением второй координационной сферы. Однако для превращения одной полиморфной модификации в другую необходимо разрушить старые и создать новые связи между атомами Si и O.

Переходы типа порядок — беспорядок, которые заключаются в обмене позициями атомов или ионов (т. е. переходы, идущие по механизму замещения), протекают обычно весьма медленно. На рис. 12.3 приведены схемы кристаллических решеток упорядоченной и разупорядоченной полиморфных модификаций $LiFeO_2$. Первая из модификаций устойчива ниже ~700 °С, вторая — выше этой температуры. Разупорядоченная фаза имеет структуру типа NaCl. Ионы $Li^+$ и $Fe^{3+}$ распределены хаотически по октаэдрическим узлам гранецентрированной кубической элементарной ячейки (рис. 12.3, *б*). При охлаждении разупорядоченной модификации $LiFeO_2$, например, до температуры 600 °С, ионы кислорода не меняют своих позиций, а распределение катионов по октаэдрическим узлам становится регулярным (рис. 12.3, *а*). В результате возникает более крупная элементарная ячейка более низкой (тетрагональной) симметрии. Процесс упорядочения связан с перемещением катионов, и он протекает весьма медленно. Однако, как при любом реконструктивном фазовом переходе, скорость превращения существенно зависит от температуры. В случае $LiFeO_2$ фазовое превращение идет довольно медленно, так как температура 600 °С — относительно невысокая температура. В то же время аналогичный фазовый переход типа порядок — беспорядок в $Li_2TiO_3$ (структура типа NaCl) протекает очень быстро — равновесная температура превращения 1213 °С. Таким образом, если разупорядоченную полиморфную модификацию $LiFeO_2$ можно довольно просто сохранить вплоть до комнатной температуры, то закалить разупорядоченную фазу $Li_2TiO_3$ весьма сложно.

Хорошим примером ориентационного фазового перехода типа порядок — беспорядок является переход сегнетоэлектрик — параэлектрик в $NH_4H_2PO_4$. Смещение атомов водорода в водородных связях —O—H—O— приводит к изменению ориентации тетраэдров $PO_2(OH)_2$ (см. рис. 15.14). В низкотемпературной фазе (сегнетоэлектрик) эти тетраэдры имеют одинаковую ориентацию, и, следовательно, электрические диполи ориентированы согласованно. В параэлектрической фазе диполи ориентированы хаотически. Поскольку фазовый переход сопровождается лишь небольшим смещением атомов водорода, он протекает легко и быстро.

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

а) превращение серое олово $\rightleftarrows$ белое олово сопровождается изменением характера связи от полупроводникового типа в металлическую;

б) в ходе превращения алмаз $\rightleftarrows$ графит происходит переход диэлектрик $\rightleftarrows$ полупроводник.

Следует заметить, что помимо изменения характера химической связи в ходе таких фазовых превращений происходят заметные изменения структуры вещества. Например, как в случае олова, так и в случае углерода при фазовом переходе изменяются координационные числа атомов. Таким образом, рассматриваемые фазовые переходы могут быть отнесены и к переходам типа 1(а) (табл. 12.1).

В заключение необходимо сказать, что границы между различными типами фазовых переходов, предложенные Бюргером, весьма расплывчаты, и в ряде случаев весьма трудно однозначно классифицировать то или иное фазовое превращение. Тем не менее подход Бюргера чрезвычайно полезен, поскольку он подводит структурную основу в теорию фазовых переходов.

## 12.3. Термодинамическая классификация фазовых переходов

На основании анализа изменения термодинамических характеристик (энтропии, теплоемкости, объема и т. п.) различных полиморфных модификаций вблизи точки фазового превращения Эренфест разделил фазовые переходы на переходы *первого* и *второго рода*. Равновесная температура (или давление) фазового перехода соответствует равенству свободных энергий Гиббса обеих полиморфных фаз, т. е.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0 \qquad (12.1)$$

Поэтому превращение одной полиморфной модификации вещества в другую не связано со скачком на зависимости свободной энергии от температуры (давления). Согласно определению, при *фазовом переходе первого рода* претерпевают скачок первые производные энергии Гиббса по температуре и давлению, т. е. энтропия и объем:

$$\frac{dG}{dT} = -S; \quad \frac{dG}{dP} = V \qquad (12.2) \text{ и } (12.3)$$

поскольку

$$H = U + PV \qquad (12.4)$$

Обычно фазовые переходы первого рода легко регистрируются экспериментально. Скачкообразное изменение объема в точке фазового перехода отвечает изменению кристаллохимической структуры, поскольку плотность и объем элементарной ячейки, приходящийся на одну формульную единицу, в различных полиморфных модификациях различны. Изменение объема регистрируют дилатометрически (этот метод исследования иногда называют также термомеханическим анализом), а иногда и путем визуальных наблюдений. Так, например, изменение объема при превращении тетрагональной модификации $ZrO_2$ в моноклинную вызывает растрескивание материала. Обычно изменение объ-

Таблица 12.2. Характеристики некоторых фазовых переходов первого рода [7]

| Соединение | Тип превращения | $T_c$, °C | $\Delta V$, см³ | $\Delta H$, кДж/моль |
|---|---|---|---|---|
| Кварц $SiO_2$ | Низкотемпературная модификация⇄высокотемпературная модификация | 573 | 1,33 | 0,360 |
| CsCl | Структура типа CsCl⇄структура типа NaCl | 479 | 10,3 | 2,424 |
| AgI | Структура типа вюртцита⇄⇄ОЦК-структура | 145 | —2,2 | 6,145 |
| $NH_4Cl$ | Структура типа CsCl⇄структура типа NaCl | 196 | 7,1 | 4,473 |
| $NH_4Br$ | То же | 179 | 9,5 | 3,678 |
| $Li_2SO_4$ | Моноклинная⇄кубическая | 590 | 3,81 | 28,842 |
| $RbNO_3$ | Тригональная структура⇄⇄структура типа CsCl | 166 | 6,0 | 3,971 |
| | Структура типа CsCl⇄гексагональная структура | 228 | 3,12 | 2,717 |
| | Гексагональная структура⇄⇄структура типа NaCl | 278 | 3,13 | 1,463 |

ема сопровождается изменением энтальпии $\Delta H$ [уравнение (12.4)]. Последнее можно обнаружить методом ДТА (гл. 4): при температуре фазового перехода на кривых ДТА возникают эндотермические или экзотермические эффекты. Прямое измерение изменения энтропии проводить менее удобно, тем не менее о существовании скачка энтропии можно логически заключить по наличию тех же пиков на кривых ДТА. Поскольку в точке фазового перехода $\Delta G=0$, то

$$\Delta S=\frac{\Delta H}{T} \tag{12.5}$$

В случае же переходов типа порядок — беспорядок зафиксировать превращение можно рентгенографически. В табл. 12.2 приведены некоторые примеры фазовых переходов первого рода и их термодинамические характеристики.

*Фазовые переходы второго рода* характеризуются наличием в точке превращения скачка вторых производных свободной энергии — теплоемкости $C_p$, коэффициента термического расширения $\alpha$ и сжимаемости $\beta$:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial P^2{}_T}=\frac{\partial V}{\partial P_T}=-V\beta \tag{12.6}$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial P\,\partial T}=\frac{\partial V}{\partial T_P}=V\alpha \tag{12.7}$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}=-\frac{\partial S}{\partial T_P}=-\frac{C_P}{T} \tag{12.8}$$

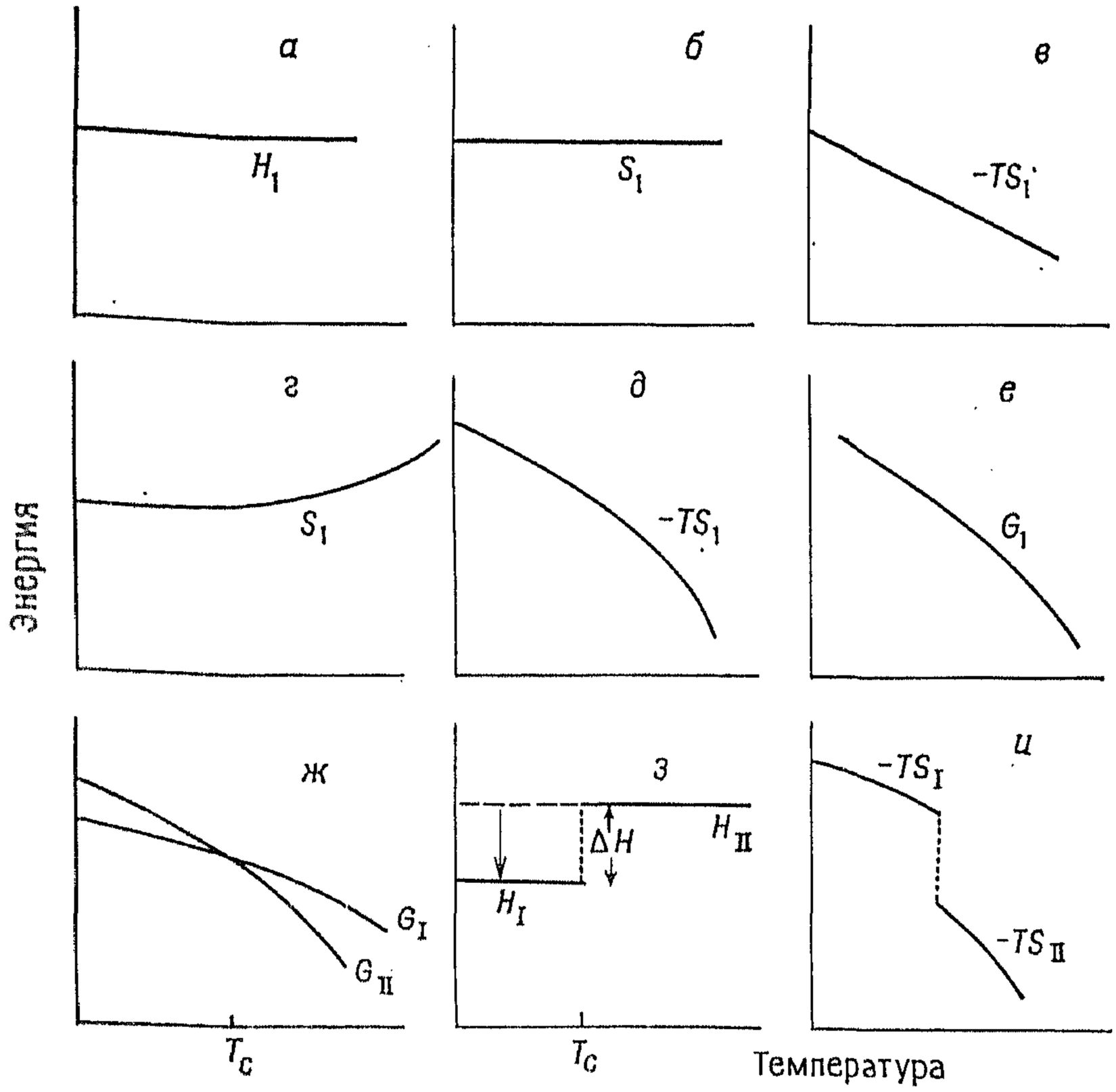



Рис. 12.4. Зависимость термодинамических свойств фаз от температуры (*а—е*) и изменение этих свойств в точке фазового перехода первого рода (*ж—и*).

Принципиально можно определить и фазовые переходы более высоких порядков по скачкам производных энергии Гиббса более высоких порядков. Экспериментально обнаружить фазовые переходы второго рода несколько сложнее, чем фазовые переходы первого рода, поскольку в этом случае изменения, происходящие в системе, обычно выражены гораздо слабее. Наиболее пригоден в этих целях, вероятно, калориметрический метод определения теплоемкости. При приближении к температуре фазового перехода $T_c$ теплоемкость обычно возрастает, а в точке фазового перехода $T_c$ претерпевает скачок [уравнение (12.8)].

На рис. 12.4 и 12.5 приведены температурные зависимости различных термодинамических функций полиморфных материалов. Так, для случая, изображенного на рис. 12.4, *а*, энтальпия $H_1$ полиморфной модификации 1 не зависит от температуры. На практике, однако, строгого постоянства энтальпии при изменении температуры, как правило, не наблюдается, как не реализуется и случай, изображенный рис. 12.4, *б*, где энтропия $S_1$ также не зависит от температуры, откуда следует, что с ростом температуры величина $-TS_1$ линейно уменьшается

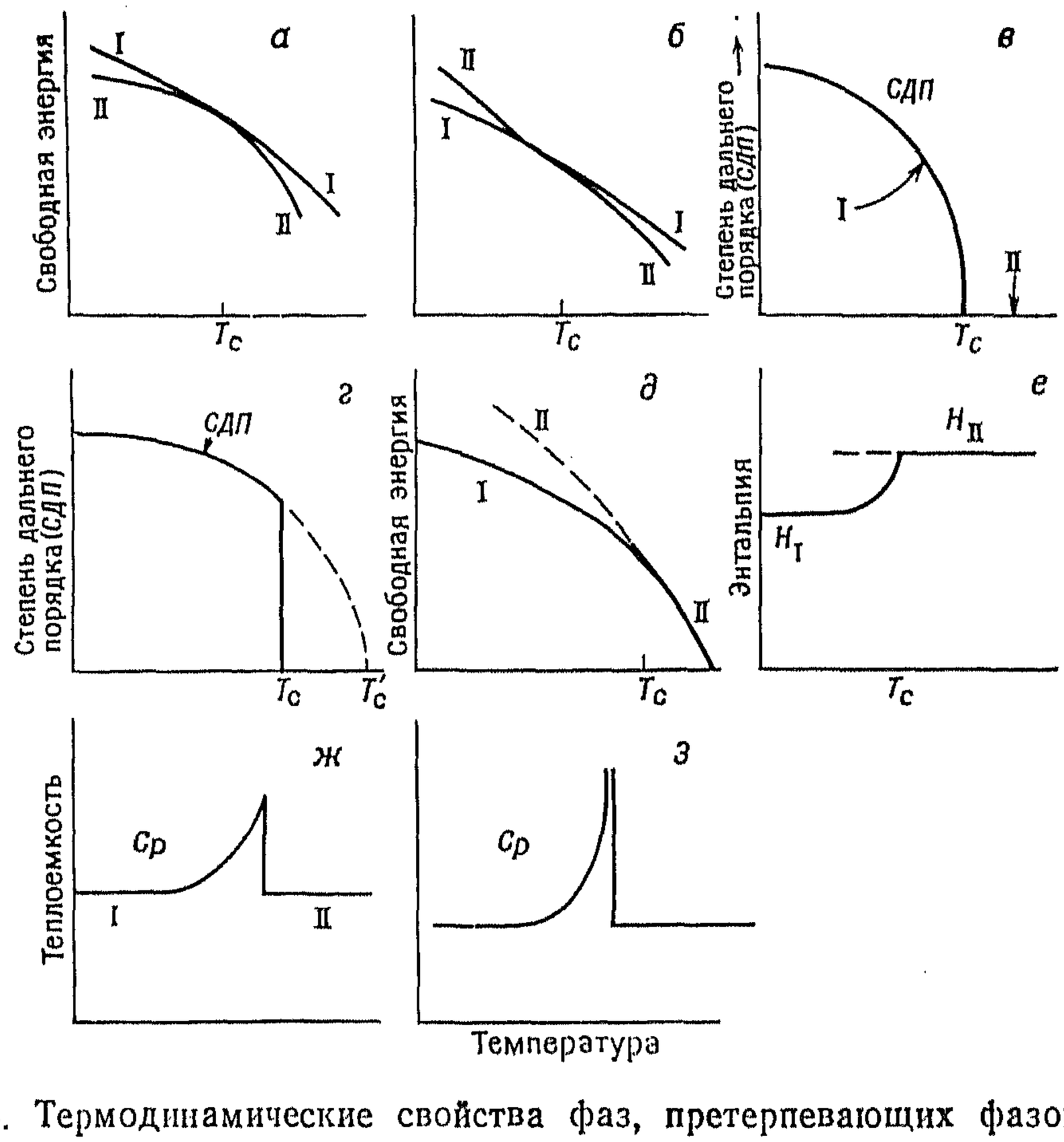



Рис. 12.5. Термодинамические свойства фаз, претерпевающих фазовые переходы второго рода.

(рис. 12.4, *в*). На рис. 12.4, *г* изображен случай, когда энтропия фазы 1 заметно меняется с температурой, особенно в области высоких температур. Такой ход изменения энтропии характерен для фаз, претерпевающих с ростом температуры разупорядочение; тогда произведение $-TS_1$ уменьшается гораздо быстрее с повышением температуры, чем по линейному закону (рис. 12.4, *д*). Для большинства веществ приведенные на рис. 12.4, *а*—*д* схемы в целом правильно отражают реальные зависимости термодинамических функций от температуры. Поэтому свободная энергия фазы 1 должна непрерывно уменьшаться с ростом температуры (рис. 12.4, *е*).

При обсуждении свойств полиморфных материалов необходимо иметь в виду, что каждая из фаз характеризуется собственной зависимостью $G$ от $T$ (на рис. 12,4, *ж* $G_I$ и $G_{II}$). По определению полиморфная модификация, термодинамически устойчивая при данном наборе внешних параметров, характеризуется более низкими значениями величины свободной энергии. Таким образом, фаза I более стабильна при температурах ниже $T_c$, а фаза II — при температурах выше $T_c$. Обе кривые

$G(T)$ пересекаются в точке равновесного фазового превращения, т. е. при $T_e$, где $G_I = G_{II}$ [уравнение (12.1)]. Значения энтропии полиморфных фаз I и II определяются из наклона зависимостей $G(T)$, так как $dG/dT = -S$. Следовательно, полиморфная модификация II имеет более высокую энтропию, чем модификация I ($-TS_{II} < -TS_I$). Из уравнения (12.5) следует, что фаза II должна также иметь более высокую энтальпию, т. е. $H_I < H_{II}$. В общем случае полиморфная модификация, устойчивая при низких температурах, характеризуется более низкими значениями энтальпии и энтропии. На рис. 12.4, *з* и *и* имеются скачки на зависимостях $H(T)$ и $S(T)$ в точке $T_e$, так как, хотя $\Delta G = 0$, изменения энтальпий и энтропии отличны от нуля ($\Delta H = T\Delta S \neq 0$). Это характерно для фазовых переходов первого рода. При протекании превращения высокотемпературной модификации в низкотемпературную должна выделяться скрытая теплота фазового перехода $\Delta H$. Фазовые переходы одной модификации в другую сопровождаются появлением на кривых ДТА при нагревании образцов эндотермических эффектов, а при охлаждении — экзотермических эффектов (гл. 4).

В случае фазового перехода первого рода кривые $G(T)$ обеих фаз пересекаются (рис. 12.4, *ж*). При фазовых переходах второго рода такого пересечения может и не быть, а графическое и термодинамическое представление фазовых превращений несколько более сложное. Поскольку речь идет о фазовом переходе второго рода, то энтропия системы не претерпевает скачка в точке $T_e$, и, следовательно, наклон кривых $G(T)$ ($dG/dT = -S$) для полиморфных модификаций I и II должен быть одинаков при этой температуре. Попытки представить это графически приведены на рис. 12.5, *а* и *б*. Ситуация, изображенная на рис. 12.5, *а*, удовлетворительна с той точки зрения, что касательные кривых I и II при температуре $T_e$ параллельны и совпадают (следовательно, $\Delta S = S_{II} - S_I = 0$); однако не выдерживает критики то, что полиморфная модификация II во всем интервале температур характеризуется более низкими значениями свободной энергии, и, следовательно, невозможно ожидать обратимого фазового превращения! Эта проблема может быть частично решена, если изобразить ход кривых $G(T)$ так, как это сделано на рис. 12.5, *б*. Для того чтобы кривые $G(T)$ обеих фаз в области температур перехода совпадали, одна из них или обе вместе должны быть несколько искривлены (т. е. кривая зависимости $G(T)$ на этом участке должна менять свой наклон). Поскольку зависимости $G(T)$ полиморфных модификаций I и II не зависят друг от друга, то, видимо, необходимо предположить, что искривление одной из кривых происходит именно в области температур фазового превращения.

Попытаемся на конкретном примере проследить и предста-

вить графически изменение термодинамических свойств в ходе фазового перехода второго рода. Многие переходы типа порядок — беспорядок относятся к фазовым переходам второго рода. Рассмотрим сплав $A_xB_y$, который ниже некоторой температуры $T_c$ находится в упорядоченном состоянии, а выше этой температуры — в разупорядоченном. Говорят, что при температурах ниже $T_c$ в системе существует определенный дальний порядок, если он проявляется, например, в том, что атомы A предпочтительно занимают в кристаллической решетке позиции одного и того же сорта. При абсолютном нуле сплав может быть полностью упорядочен, т. е. степень дальнего порядка (СДП) максимальна. С ростом температуры начинается разупорядочение сплава: атомы начинают обмениваться своими позициями, СДП уменьшается. Этот процесс протекает с нарастающей скоростью, и в области температуры $T_c$ дальний порядок исчезает (рис. 12.5, *в*). Выше $T_c$ в системе сохраняется лишь некоторый ближний порядок. Под ближним порядком понимают такую ситуацию, когда каждый отдельный атом A окружен атомами B, и наоборот. Однако размеры такой упорядоченной области невелики. Степень разупорядочения системы может быть охарактеризована с помощью энтропии. Можно показать, что, хотя в интервале температур от 0 K до $T_c$ энтропия заметно растет, на температурной зависимости этой величины отсутствуют скачки. Такие переходы можно рассматривать как фазовые переходы второго рода.

Рассмотрим форму кривых $G(T)$ для упорядоченной (I) и неупорядоченной (II) полиморфных модификаций. Схематически они представлены на рис. 12.5, *д*. Штриховая линия, продолженная в область низких температур; относится к разупорядоченной модификации, которая существует в виде переохлажденной фазы ниже $T_c$. Однако получить перегретую фазу (т. е. перегреть фазу I выше $T_c$) невозможно, так как превращение фазы I в фазу II — непрерывный процесс, начинающийся при абсолютном нуле и заканчивающийся при $T_c$. Температура $T_c$ — верхняя температурная граница существования фазы I; в этом смысле она аналогична критической точке, например, на диаграмме состояния воды в области равновесия жидкая вода — пар. Согласно термодинамической теории фазовых переходов, развитой Тицца, переход второго рода эквивалентен существованию критической точки. Принципиальное отличие между рис. 12.5, *д* и *б* состоит в том, что если переохладить фазу II можно в обоих случаях, то перегреть фазу I в случае, изображенном на рис. 12.5, *д*, невозможно.

Таким образом, различие между фазовыми переходами первого и второго рода очевидно: оно базируется на термодинамических принципах. Однако на практике многие переходы

трудно однозначно отнести к тому или иному типу, поскольку часто они носят гибридный характер. Графически это можно представить в виде, изображенном на рис. 12.5, *е*. При некоторой температуре намного ниже $T_c$ имеется заметная разница между энтальпиями модификации I ($H_{\text{I}}$) и переохлажденной фазы II ($H_{\text{II}}$) (штриховая линия). При нагревании энтальпия фазы I начинает аномально быстро повышаться, пока при температуре $T_c$ не достигнет $H_{\text{II}}$ ($H_{\text{I}}=H_{\text{II}}$). Какого рода превращение имеет место в данном случае? Ясно, что оно не может быть отнесено к переходу первого рода, так как при $T_c$ $H_{\text{I}}=H_{\text{II}}$. Можно было бы рассматривать такое превращение при $T_c$ как фазовый переход второго рода, особенно если обратить внимание на температурный ход теплоемкости (рис. 12.5, *ж*). Однако такой подход также нельзя считать вполне удовлетворительным, поскольку он основан на анализе ситуации лишь при температуре $T_c$ и полном игнорировании факта аномального большого роста $H_{\text{I}}$ ниже $T_c$.

Другой, более интересный и полезный принцип классификации фазовых переходов предложен Уббелоде. Согласно его подходу, фазовые переходы можно разделить на *размытые* и *точечные*. Размытый фазовый переход соответствует случаю, изображенному на рис. 12.5, *е*: при температуре $T_c$ величина энтальпии не меняется скачкообразно, а (что еще более важно, хотя и не показано на рисунке) изменение кристаллической структуры происходит плавно и непрерывно от структуры, характерной для фазы I, к структуре фазы II. Примерами точечных фазовых переходов являются превращения типа кварц — кристобалит или алмаз — графит. Такие превращения характерны для веществ, кристаллические решетки которых существенно отличаются друг от друга. Поэтому фазовые превращения в этих случаях не могут проходить плавно.

Вернемся, однако, к фазовым переходам первого и второго рода, которые являются лишь идеализированной и упрощенной моделью реальных процессов. При анализе наблюдаемых явлений обычно обращают внимание на поведение термодинамических функций лишь при температуре $T_c$. На практике, однако, фазовым превращениям предшествуют отдельные изменения в системе, например увеличение разупорядочения при приближении температуры к $T_c$. Часто такими явлениями можно пренебречь, особенно если скачок энтальпии при $T_c$ достаточно велик. В случае же фазовых переходов второго рода (особенно при переходах типа порядок — беспорядок) изменения структуры и термодинамических свойств при $T_c$ связаны с предварительными изменениями в системе ниже температуры $T_c$. Поэтому пренебречь такими явлениями невозможно. В этих случаях $T_c$ представляет собой просто температуру, при которой

(или выше которой) структурные изменения в системе заканчиваются.

В заключение необходимо сказать, что большинству фазовых превращений любого порядка, как правило, предшествуют такие «предкритические явления». Они могут проявляться в увеличении теплоемкости или в сдвиге базовой линии на термограммах при приближении температуры системы к $T_c$ (рис. 12.5, *ж*). Предкритические явления в системе могут закончиться при $T_c$ скачком, например, энтальпии и СДП. В этом

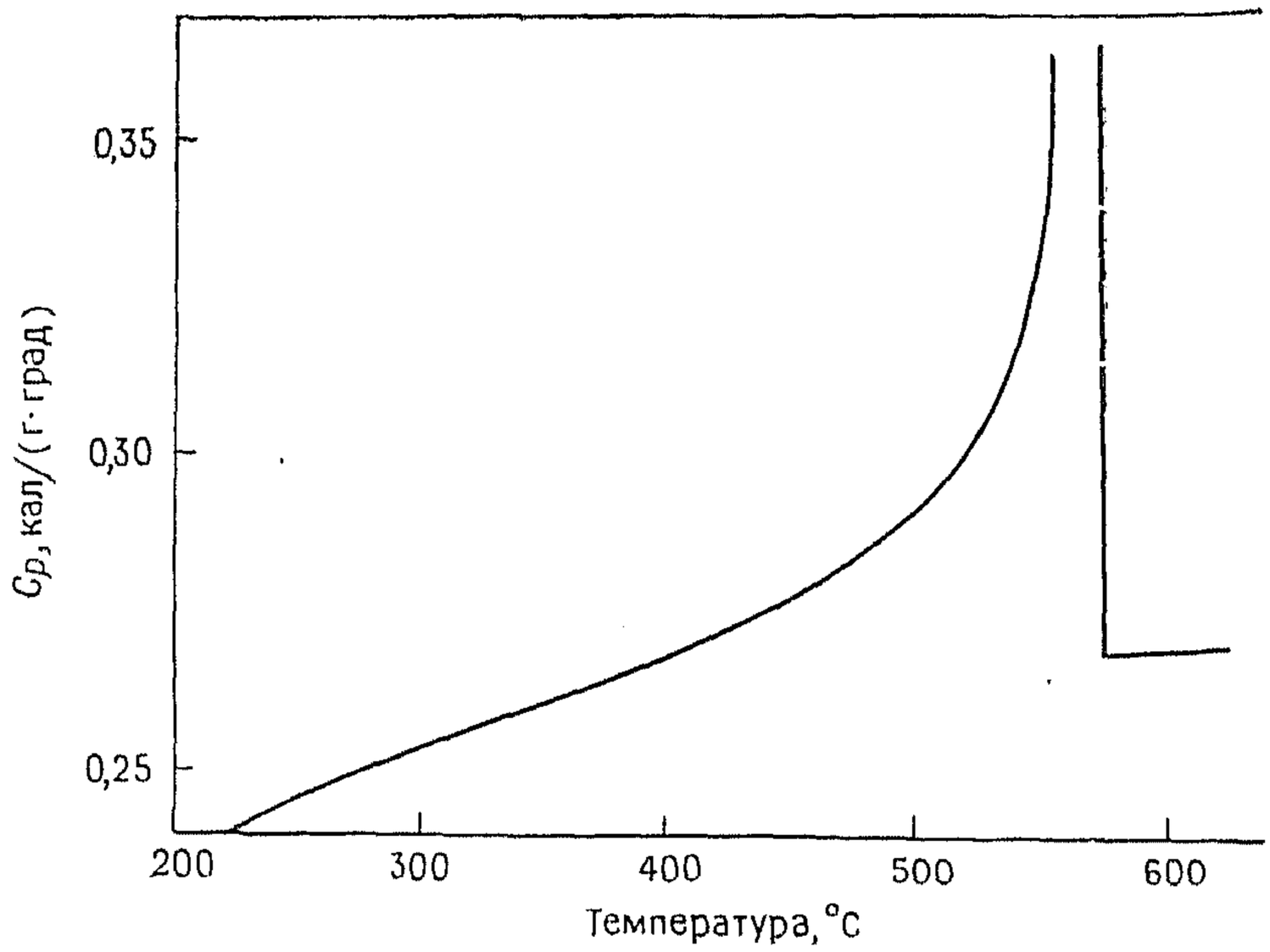



Рис. 12.6. Теплоемкость кристаллического кварца [5].

случае речь идет о фазовом переходе первого рода или о точечном фазовом переходе. Если же превращение не заканчивается скачкообразным изменением свойств при температуре $T_c$, то поведение системы можно представить себе таким, как это изображено на рис. 12.5, *в*. В этом случае говорят о протекании размытого фазового перехода или фазового перехода второго рода. Температура перехода $T_c'$ изображена на рис. 12.5, *г* в виде точки пересечения штриховой линии с осью абсцисс. Таким образом, ясно, что существование предкритических явлений, подобных увеличению разупорядочения или концентрации дефектов, при приближении температуры к $T_c$ объединяет переходы первого и второго рода. Предкритические явления являются как бы началом размытого фазового перехода, который может закончиться либо скачкообразным, либо плавным изменением термодинамических функций.

Перед физиками, которые занимаются изучением взаимосвязи между фазовыми переходами первого и второго рода, возникает следующая проблема: если фазовый переход по своему

Таблица 12.3. Некоторые фазовые переходы, протекающие под действием внешнего давления[а] [7]

| Соединение | Тип превращения | $P_c$, кбар | $\Delta V$, см³ | $\Delta H$, кДж/моль |
|---|---|---|---|---|
| KCl | Структура типа NaCl⇄структура типа CsCl | 19,6 | —4,11 | 8,03 |
| KBr | То же | 18,0 | —4,17 | 7,65 |
| RbCl | » » | 5,7 | —6,95 | 3,39 |
| ZnO | Вюртцит⇄структура типа NaCl | 88,6 | —2,55 | 19,23 |
| $SiO_2$ | Кварц⇄коэзит | 18,8 | —2,0 | 2,93 |
| | Коэзит⇄стишовит | 93,1 | —6,6 | 57,27 |
| $CdTiO_3$ | Ильменит⇄перовскит | 40,4 | —2,9 | 15,88 |
| $FeCr_2O_4$ | Шпинель⇄структура типа $Cr_3S_4$ | 36,0 | —6,5 | —30,51 |

[а] Фазовые переходы протекают при комнатной температуре. $P_c$ — критическое давление фазового перехода.

характеру все больше напоминает переход второго рода, то энтальпия превращения вблизи $T_c$ плавно уменьшается; но тогда неясно, на какой стадии эту энтальпию можно принять равной нулю. Видимо, даже если изменение энтальпии $\Delta H$ крайне мало, следует относить такое превращение к фазовым переходам первого рода.

Многие фазовые переходы, сопровождающиеся конечным или бесконечным скачком $C_p$ при температуре $T_c$ (рис. 12.5, *ж* и *з*), называют *λ-образными переходами* (поскольку ход зависимости теплоемкости от температуры вблизи $T_c$ напоминает начертание этой греческой буквы). Эти переходы относятся к переходам второго рода, если изменение $C_p$ конечно (рис. 12.5, *ж*), или первого рода, если $C_p$ стремится к бесконечности (рис. 12.5, *з*). Примером λ-превращения является переход низкотемпературной модификации кварца в высокотемпературную при 573 °С (рис. 12.6). Значения $\Delta H$ и $\Delta V$ при 573 °С приведены в табл. 12.2. Это превращение можно отнести к фазовому переходу первого рода. Быстрое возрастание $C_p$ в интервале температур 500—573 °С показывает протекание предкритических изменений в материале, предшествующих переходу при температуре $T_c$.

До сих пор в настоящей главе основное внимание было уделено фазовым превращениям, протекающим в результате изменения температуры. Существуют также фазовые переходы, вызванные изменением внешнего давления. Некоторые примеры таких переходов приведены в табл. 12.3. Все эти переходы сопровождаются уменьшением объема, что вполне логично вытекает из принципа Ле Шателье. Фазовые переходы, протекающие в результате повышения давления, заключаются в таком

преобразовании кристаллической решетки вещества, при котором полиморфная фаза высокого давления имеет более высокую плотность и, следовательно, меньший объем по сравнению с фазой низкого давления. Ход кривых $G(P)$ аналогичен зависимостям $G(T)$, приведенным на рис. 12.4 и 12.5. Например, график зависимости $C_p(T)$, приведенный на рис. 12.5, *ж*, имеет такой же вид, что и график зависимости сжимаемости от давления.

Количественное выражение принципа Ле Шателье дает *уравнение Клаузиуса — Клапейрона*, которое связывает изменение температуры и давления фазового превращения с термодинамическими параметрами системы:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \qquad (12.9)$$

## 12.4. Применение температурных зависимостей энергии Гиббса. Стабильные и метастабильные фазы

Графики зависимостей $G(T)$ (рис. 12.4 и 12.5) достаточно наглядны и могут быть использованы для описания полиморфных превращений или выявления существования стабильных и метастабильных фаз. Значения свободной энергии, откладываемые на этих графиках, часто носят чисто условный характер, поскольку численные значения этой величины известны далеко не всегда. Поэтому построение количественных зависимостей $G(T)$ связано с большими трудностями. Тем не менее, поскольку температуры фазовых переходов известны, как правило, с высокой точностью, можно делать вполне определенные выводы об относительной стабильности полиморфных модификаций, и, следовательно, приведенные зависимости $G(T)$ вполне корректны, хотя и имеют качественный характер. На рис. 12.7 представлены некоторые примеры зависимостей $G(T)$. В AgI (рис. 12.7, *а*) переход $\beta \rightleftharpoons \alpha$ протекает при 145 °С. Ниже этой температуры устойчив β-AgI, характеризующийся более низкими значениями свободной энергии. Выше 145 °С равновесной модификацией становится α-AgI. Штриховые линии являются продолжением равновесных кривых $G(T)$ в область метастабильного существования соответствующих фаз и относятся соответственно к перегретой β-фазе (*1*) и переохлажденной α-фазе (*2*). Ни одно из этих *метастабильных состояний* не является долгоживущим, так как фазовый переход $\alpha \rightleftharpoons \beta$ идет быстро в обоих направлениях. Стрелки указывают на то, что если бы удалось получить какую-либо из фаз вне области ее равновесного существования, то неизбежно должен был бы произойти переход в стабильное состояние с соответствующим

уменьшением свободной энергии. Изучение фазового перехода $\alpha \rightleftharpoons \beta$-AgI имеет важное практическое значение, поскольку это вещество можно использовать в качестве твердого электролита. В этой связи были предприняты исследования легированных материалов на основе AgI; цель таких исследований состояла в том, чтобы 1) понизить температуру перехода в высокопроводящее состояние (т. е. добиться устойчивого существования

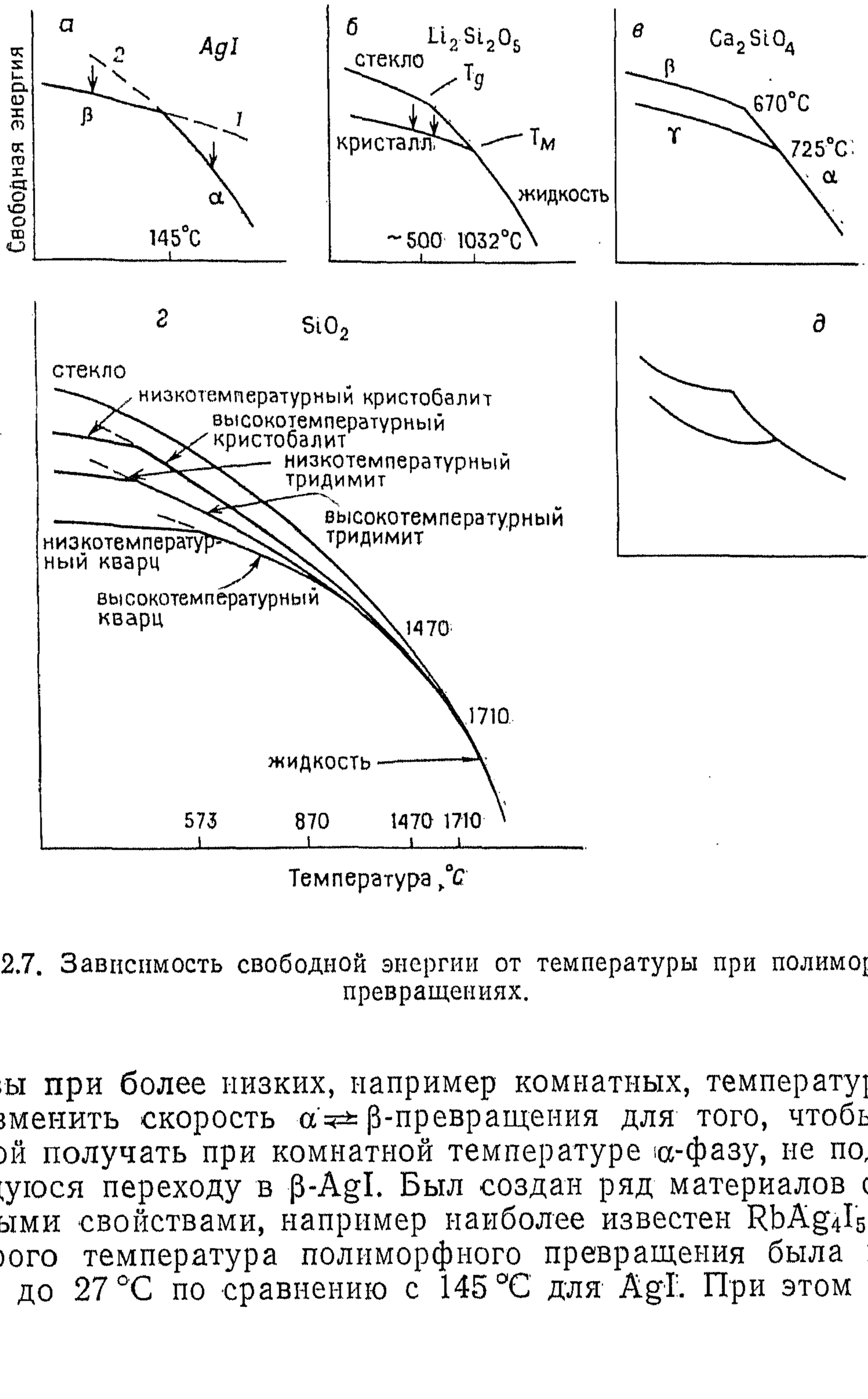



Рис. 12.7. Зависимость свободной энергии от температуры при полиморфных превращениях.

α-фазы при более низких, например комнатных, температурах); 2) изменить скорость $\alpha \rightleftharpoons \beta$-превращения для того, чтобы закалкой получать при комнатной температуре α-фазу, не подвергающуюся переходу в β-AgI. Был создан ряд материалов с желаемыми свойствами, например наиболее известен $RbAg_4I_5$, для которого температура полиморфного превращения была понижена до 27 °C по сравнению с 145 °C для AgI. При этом ниже

27 °С переход $\alpha \rightarrow \beta$-$RbAg_4I_5$ происходит очень медленно и лишь в присутствии иода в качестве катализатора.

На рис. 12.7, *б* приведена зависимость $G(T)$ для $Li_2Si_2O_5$, на которой фазовые переходы происходят с участием жидкой и кристаллической фаз. Дисиликат лития $Li_2Si_2O_5$ плавится при 1032 °С. Расплав имеет весьма высокую вязкость и может быть легко переохлажден без кристаллизации. При понижении температуры вязкость переохлажденной жидкости увеличивается, и при температуре стеклования $T_g$ наблюдается замораживание расплава с образованием твердого аморфного стекла (известно мнение, согласно которому стеклование относится к фазовым переходам второго рода). Поэтому при комнатной температуре $Li_2Si_2O_5$ существует как в виде кристаллической фазы, так и в виде стекла. Поскольку свободная энергия стекла выше, чем свободная энергия соответствующей кристаллической фазы, стекло находится в метастабильном состоянии и характеризуется тенденцией к кристаллизации. Последнее происходит, естественно, лишь в отсутствие кинетических затруднений. Существование метастабильного стекла и его кристаллизация при нагревании до высоких температур (~450—700 °С) составляют основу производства стеклокерамических материалов (пиросил, пирокерамика, шлакокерамика). В отличие от большинства стекол, которые размягчаются или кристаллизуются при высоких температурах, стеклокерамика устойчива к воздействию высоких температур и термических ударов (гл. 19). Рис. 12.7, *б* несколько упрощен: фактически при 970 °С кристаллический $Li_2Si_2O_5$ претерпевает полиморфное превращение, которое для большей ясности не изображено.

В качестве примеров фазовых переходов, которых необходимо по возможности избегать, можно привести превращения $\alpha' \rightarrow \gamma$ и $\beta \rightarrow \gamma$ в $Ca_2SiO_4$ (главного компонента цемента). В равновесных условиях $\alpha'$-$Ca_2SiO_4$ должен превращаться в $\gamma$-$Ca_2SiO_4$ ниже температуры 725 °С (рис. 12.7, *в*). Однако этого превращения можно избежать при быстрой закалке и (или) введении соответствующих добавок. В этих условиях вместо перехода $\alpha' \rightarrow \gamma$ ниже 670 °С происходит превращение переохлажденной фазы $\alpha'$-$Ca_2SiO_4$ в $\beta$-$Ca_2SiO_4$. Последняя полиморфная модификация силиката кальция $Ca_2SiO_4$ метастабильна при любых температурах: свободная энергия этой фазы во всем интервале ее существования выше свободной энергии $\gamma$-$Ca_2SiO_4$. $\beta$-$Ca_2SiO_4$ — основной компонент портландцементного клинкера, который затвердевает при взаимодействии с водой. С учетом того, что $\gamma$-$Ca_2SiO_4$ обладает плохими вяжущими свойствами, при производстве портландцемента следует избегать образования $\gamma$-модификации $Ca_2SiO_4$.

Сложная зависимость $G(T)$ имеет место для $SiO_2$. При раз-

личных температурах могут существовать различные равновесные формы $SiO_2$:

$$\text{низкотемпературная модификация кварца} \overset{573^\circ C}{\rightleftharpoons} \text{высокотемпературная модификация кварца} \overset{870^\circ C}{\rightleftharpoons} \text{высокотемпературная модификация тридимита}$$

$$\overset{1470^\circ C}{\rightleftharpoons} \text{высокотемпературная модификация кристобалита} \overset{1710^\circ C}{\rightleftharpoons} \text{расплав}$$

Каждая из трех основных полиморфных модификаций $SiO_2$ — кварц, тридимит и кристобалит — претерпевает при охлаждении фазовые переходы из высокотемпературной формы в низкотемпературную. Однако низкотемпературные модификации и тридимита, и кристобалита метастабильны по отношению к низкотемпературной модификации кварца (рис. 12.7, *г*). Если же тридимит или кристобалит уже образовались, то из-за кинетических затруднений они не переходят в более устойчивые состояния и вне области их равновесного существования, т. е. ниже 870 и 1470 °С соответственно. Причина низкой скорости превращения в кварц при понижении температуры состоит в том, что это превращение идет по реконструктивному механизму. При переохлаждении расплава $SiO_2$ может образовываться кварцевое стекло. Температура стеклования кварцевого стекла $T_g$ довольно высока (~1200 °С). При высоких давлениях существуют и другие полиморфные модификации оксида кремния — коэзит, стишовит (на рис. 12.7, *г* не обозначены).

В случае если зависимости $G(T)$ имеют сложный вид, например как на рис. 12.7,*г*, весьма трудно точно определить точку фазового перехода. Для большей наглядности иногда используются такие диаграммы, как это изображено на рис. 12.7,*д*. Здесь каждая кривая $G(T)$ вогнута вверх, а не вниз, как на рис. 12.7,*г*. Хотя диаграмма и стала несколько нагляднее, тем не менее она термодинамически некорректна, и практика использования таких диаграмм весьма спорна. Так, кривая $G(T)$ каждой фазы должна быть горизонталью при приближении к температуре абсолютного нуля, так как $dG/dT = -S$, а $S \to 0$ вблизи 0 К. На диаграммах типа 12.7,*д* такой ход кривой $G(T)$ невозможен.

Все примеры, приведенные на рис. 12.7, относятся к квазиоднокомпонентным системам, в которых все полиморфные модификации (квазикомпоненты) имеют одинаковый состав. Аналогичный подход применим и к многокомпонентным системам. Затруднения возникают лишь с представлением на плоскости зависимости $G$ от двух переменных — температуры $T$ и состава $x$. Построение зависимостей $G(T, x)$ для многокомпонентных систем играет важную роль, например, при изучении их спинодального распада. Это явление связано с расслаиванием в жидкой фазе (гл. 19).

Надежным инструментом для выяснения вопроса, какая из фаз стабильна, а какая — метастабильна, является метод ДТА. Переход из одной стабильной фазы в другую при нагревании

сопровождается эндотермическим эффектом на кривой ДТА. Переход же из закаленного метастабильного состояния в стабильное при нагревании должен проявляться в виде экзотермического эффекта. Например, при нагревании в области температур ~600—800 °С происходит кристаллизация стеклообразного $Li_2Si_2O_5$, что проявляется в виде экзотермического пика на кривой ДТА (см. рис. 4.7, *б*).

## 12.5. Классификация Уббелоде: размытые и точечные фазовые переходы

Как уже упоминалось в предыдущем разделе, разделение фазовых переходов по термодинамическим признакам на переходы первого и второго рода является чисто гипотетическим. На практике многие фазовые превращения носят промежуточный характер. Уббелоде (1957 г.) предложил свою классификацию фазовых переходов. Он разделил фазовые переходы на две группы: *размытые* и *точечные переходы*. В широком смысле точечные и размытые фазовые переходы отвечают соответственно фазовым переходам первого и второго рода. Схема Уббелоде имеет особую значимость для переходов, в ходе которых структура объектов меняется лишь незначительно. Такие переходы имеют место при образовании «гибридных структур», т. е. когда домены возникающей фазы растут внутри кристалла исходного вещества. На границе раздела между исходной и возникающей фазами одна или обе фазы будут находиться в сжатом состоянии, так как маловероятно, чтобы их мольные объемы были одинаковыми. Поэтому в выражение для свободной энергии этих двух фаз войдет еще один член, связанный с энергией напряжения. Это приводит и к изменению математического выражения правила фаз: число степеней свободы системы увеличится за счет введения члена, характеризующего напряжения в системе

$$P + F = C + 2 + \Sigma\pi$$

где с помощью дополнительного члена $\Sigma\pi$ учитываются дополнительные степени свободы (кроме энергии напряжения необходимо учитывать и поверхностную энергию фаз). Методом высокотемпературного рентгеноструктурного анализа монокристаллов было обнаружено, что «гибридные кристаллы» могут существовать в широком интервале температур. Используя модифицированное выражение правила фаз, такое явление может быть легко объяснено без нарушения правила фаз. Весьма вероятно, что имеется тесная связь между существованием «гибридных кристаллов» и явлением мартенситного превращения (разд. 12.8.2).

## 12.6. Представление фазовых переходов на диаграммах состояния

Вопросы построения диаграмм состояния систематически изложены в гл. 11. Далее остановимся лишь на отдельных аспектах этой проблемы, связанных с представлением фазовых переходов на диаграммах состояния.

1) Для однокомпонентных систем, например C, $SiO_2$, в которых при изменении температуры и давления происходят фазовые превращения, переходы первого рода изображаются на диаграммах состояния в виде линий моновариантных равновесий. Из правила фаз для однокомпонентных систем следует, что $P+F=C+2=3$. В точке фазового перехода в равновесии находятся две фазы ($P=2$), и, следовательно, $F=1$. Поэтому изменение температуры вызывает изменение давления, и наоборот (см., например, рис. 11.2—11.4). Для конденсированных фаз правило фаз имеет вид; $P+F=C+1$, так как давление пара для конденсированных фаз не играет существенной роли, и фазовые переходы протекают при фиксированном давлении (обычно 1 атм). В этом случае фазовые переходы первого рода протекают при фиксированной температуре, что изображается на диаграмме состояния в виде точки нонвариантного равновесия.

2) В двухкомпонентных системах с твердыми растворами, где протекают фазовые переходы, введение дополнительного компонента приводит на основании правила фаз к появлению еще одной степени свободы. Если в однокомпонентных конденсированных системах двухфазное равновесие может реализовываться лишь при фиксированной температуре, то в бинарных твердых растворах двухфазное равновесие имеет место в целой области температур (рис. 11.18, *а*). Эти двухфазные области, например $\alpha+\beta$, теоретически могут существовать, хотя на практике они весьма узки, и их трудно обнаружить.

3) Строго говоря, фазовые переходы второго рода не могут быть изображены на фазовых диаграммах. При переходах второго рода или при размытых фазовых переходах критическая температура представляет собой точку, в которой заканчивается фазовое превращение низкотемпературной модификации в высокотемпературную. Ни на одной из стадий превращения не возникает двухфазного равновесия. Поскольку во всей области температур $P=1$, то фазовый переход второго рода невозможно изобразить на фазовой диаграмме, так как в точке фазового перехода $P$ должно быть равно 2. Конечно, необходимо иметь какую-либо возможность изображать такие фазовые переходы, и это делают, строя, например, просто зависимость температуры превращения от состава.

## 12.7. Кинетика фазовых переходов

Термодинамика позволяет установить температуру (и давление), при которой фазовое превращение происходит в равновесных условиях, но она не дает никакой информации о скорости протекания этого процесса. Последнее — задача химической кинетики. Скорости фазовых превращений варьируются в широких пределах. С одной стороны, существуют превращения, протекающие с огромными скоростями и без гистерезиса в прямом и обратном направлениях (температура перехода при охлаждении и нагревании образцов совпадает). Другим крайним случаем являются переходы, скорость протекания которых можно измерить лишь в геологической шкале времени. Например, обсидиан — стеклообразный минерал — должен превращаться в одну из кристаллических модификаций $SiO_2$, но из того факта, что такой минерал существует в природе, следует, что этот фазовый переход происходит крайне медленно. Большинство фазовых переходов занимают промежуточное положение между этими двумя крайними случаями, и их протекание связано с возникновением некоторого гистерезиса. Иначе говоря, высокотемпературная фаза может быть в различной степени переохлаждена до начала фазового превращения в низкотемпературную модификацию.

Скорость фазовых переходов варьируется в широких пределах и определяется целым рядом факторов. На рис. 12.8 схематически изображена температурная зависимость скорости превращения низкотемпературной полиморфной модификации I в высокотемпературную II и обратного превращения. Вблизи равновесной температуры фазового перехода $T_c$ скорости протекания как прямого, так и обратного превращения малы (область $A$). Поскольку в этой области $\Delta G \approx 0$, то движущая сила фазовых превращений в обоих направлениях мала. При температурах, удаленных от $T_c$, скорости превращений возрастают (области $B$, $C$). Максимальная скорость превращения II $\rightarrow$ I достигается при некоторой степени переохлаждения (при температуре $T_м$). Если бы было возможно переохладить высокотемпературную фазу II ниже $T_м$, скорость превращения понизилась бы (область $D$). Часто максимум скорости превращения экспериментально обнаружить не удается, т. е. скорость превращения продолжает постоянно увеличиваться с понижением температуры (область $C'$), хотя теоретически при более низких температурах точка $T_м$ все же должна существовать. Выше $T_c$ на кривой зависимости скорости превращения I $\rightarrow$ II соответствующий максимум отсутствует. Скорость этого процесса постоянно возрастает с температурой (область $B$).

Общий вид зависимостей, приведенных на рис. 12.8, и нали-

чие максимума при $T_м$ можно объяснить, если учесть следующие два фактора: 1) влияние температуры на скорость реакции в соответствии с уравнением Аррениуса; 2) зависимость разности

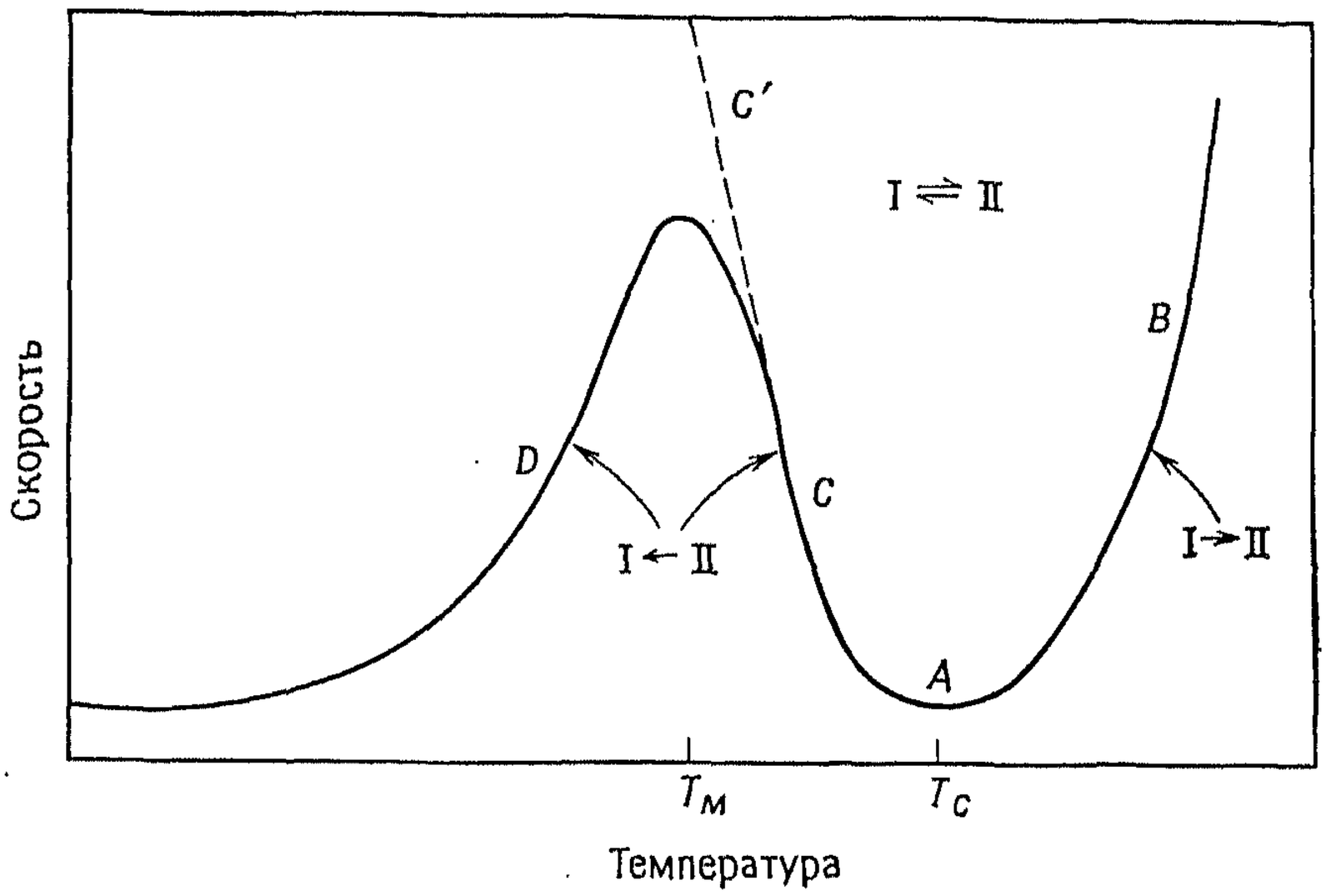



Рис. 12.8. Температурная зависимость скоростей фазовых переходов первого рода из низкотемпературной модификации I в высокотемпературную II и в обратном направлении.

свободных энергий фаз I и II от температуры. Совместное действие этих двух факторов дает основание сделать следующие выводы:

1) Уравнение Аррениуса применительно к кинетике химических реакций имеет вид

$$\text{скорость} = A \exp(-E/RT) \qquad (12.10)$$

где $E$ — энергия активации превращения. Согласно этому уравнению, скорость реакции должна быстро возрастать с повышением температуры, что и происходит в областях $D$ и $B$ (рис. 12.8). Для анализа уравнения (12.10) прологарифмируем его:

$$\lg(\text{скорости}) = \lg A - (E/RT)\lg e \qquad (12.11)$$

и построим график зависимости lg (скорости) от $1/T$. Если скорость процесса подчиняется уравнению Аррениуса, то в этих координатах получаем прямую с наклоном $(-E/R)\lg e$, которая отсекает на оси ординат отрезок $\lg A$.

2) Разность свободных энергий двух полиморфных модификаций I и II $\Delta G_{I-II}$ (так называемый термодинамический стимул) является движущей силой превращения (рис. 12.9). В точ-

ке $T_c$ $G_I = G_{II}$, и, следовательно, при этой температуре движущая сила как прямого, так и обратного перехода равна нулю (рис. 12.9, *а*). При любой другой температуре $G_I \neq G_{II}$, и превращение протекает преимущественно в одном из направлений (рис. 12.9, *б*). В некотором гипотетическом идеальном случае $H$ и $S$ обеих фаз не зависят от температуры (рис. 12.4, *а* и *б*),

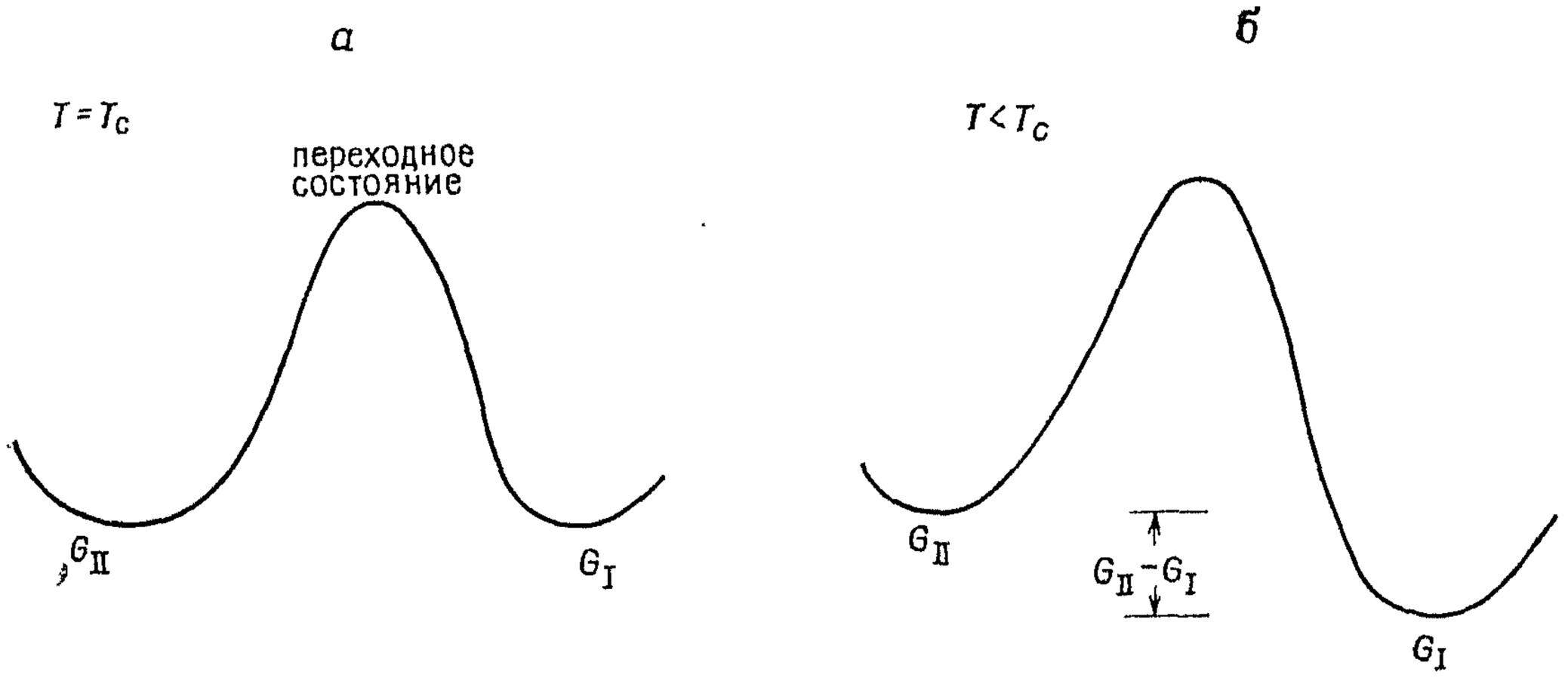



Рис. 12.9. Разность свободных энергий полиморфных фаз I и II.

и $\Delta G_{I-II}$ при любой температуре — линейная функция разности температур $T_c - T$:

$$\Delta G_{I-II} = \Delta H_{I-II} - T\Delta S_{I-II} \qquad (12.12)$$

$$\Delta G_{I-II} = (T_c - T)\,\Delta S_{I-II} \qquad (12.13)$$

или

$$\Delta G_{I-II} = \frac{T_o - T}{T_o}\,\Delta H_{I-II} \qquad (12.14)$$

Комбинация приведенных выше факторов определяет скорость протекания фазового превращения. Не делая количественных оценок, можно сказать, что второй фактор доминирует при температурах, близких к $T_c$, где величина термодинамического стимула превращения мала. При температурах, заметно отличающихся от $T_c$, более важное значение преобретает первый фактор, особенно в областях $B$ и $D$ (рис. 12.8), где скорость превращений экспоненциально возрастает с температурой.

Основные трудности возникают при желании количественно описать влияние этих двух факторов (особенно второго). Традиционный подход заключается в соотнесении термодинамического стимула $\Delta G_{I-II}$ (второй фактор) со скоростью образования зародышей продукта фазового превращения. Большинство

фазовых переходов первого рода или реконструктивного типа идут по двухстадийному механизму (*стадия зародышеобразования+стадия роста кристаллов*), причем лимитирующим процессом является начальный процесс образования зародышей продукта превращения. Хотя теория процесса зародышеобразования развита весьма хорошо, трудно, а может быть, и невозможно применить ее для количественных расчетов, поскольку значения некоторых параметров (например, поверхностная энергия зародышей) неизвестны. Опишем кратко основные положения этой теории.

### *12.7.1. Критический размер зародышей*

Начнем рассмотрение с фазы, которая находится в состоянии термодинамического равновесия. Фазовое превращение, т. е. реакция образования другой полиморфной модификации, не может протекать в заметной степени в таких условиях, поскольку подобный процесс неизбежно связан с общим увеличением свободной энергии (например, переход I→II на рис. 12.9, *б*).

Предположим, что внешние параметры системы ($P$ и $T$) изменились и исходная полиморфная модификация больше не находится в равновесном состоянии. Согласно законам термодинамики, в этих условиях должно начаться превращение в полиморфную модификацию с более низкой свободной энергией. Однако если такое превращение протекает по упомянутому выше двухстадийному механизму, то его скорость может оказаться весьма низкой. Начальным процессом образования новой фазы является возникновение микрозародышей либо на поверхности, либо во всем объеме исходной полиморфной фазы. Протеканию процесса зародышеобразования препятствует то обстоятельство, что поверхностная энергия зародышей вносит дополнительный положительный вклад в величину свободной энергии системы. Поэтому суммарное изменение свободной энергии $\Delta G_n$ является комбинацией уменьшения свободной энергии за счет образования зародышей продукта превращения и увеличения свободной энергии за счет вклада поверхностной энергии зародышей. Если исходная фаза и продукт превращения имеют различные мольные объемы, то в выражение для свободной энергии входит дополнительный член, учитывающий энергию напряжения. Для простоты положим, что $\Delta V=0$ и энергия напряжений равна нулю. Пусть $\Delta G_V$ — изменение объемной свободной энергии, приходящееся на единицу объема зародыша по отношению к исходной фазе, а $\Delta G_a$ — поверхностная свободная энергия, приходящаяся на единицу поверхности зародыша. Для

сферических зародышей радиуса $r$ имеем

$$\Delta G_n = 4\pi r^2 \Delta G_a - {}^4/_3 \pi r^3 \Delta G_V \qquad (12.15)$$

Для малых $r$ $\Delta G_n$ положительна, так как $4\pi r^2 \Delta G_a > {}^4/_3 \pi r^3 \Delta G_V$ (рис. 12.10). Однако с ростом $r$ $\Delta G_n$ проходит через максимум ($\Delta G_c$) при $r = r_c$ и уменьшается до нуля при $r = r_D$. Для $r > r_D$

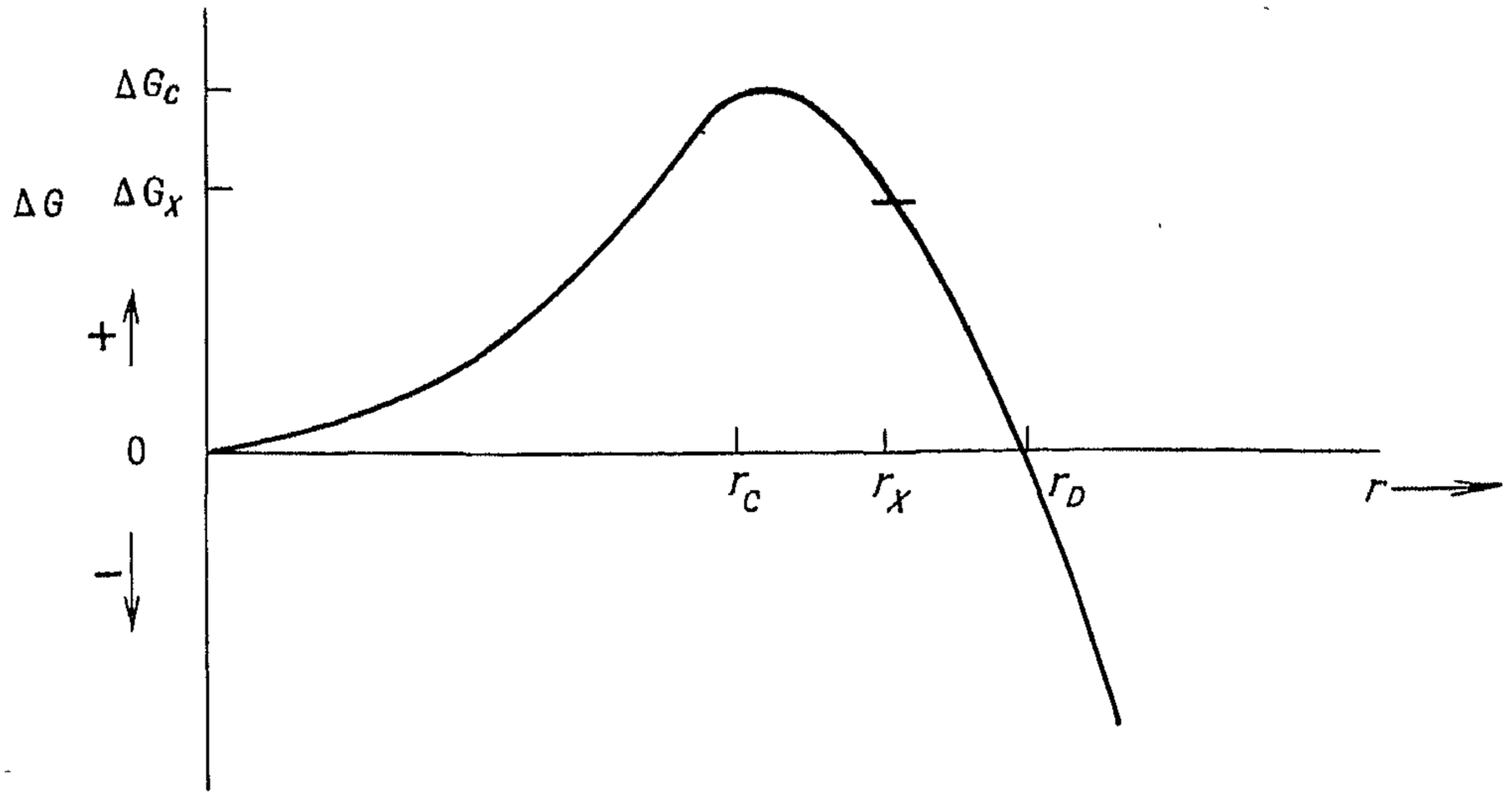



Рис. 12.10. Изменение свободной энергии зародышей в зависимости от их радиуса.

$\Delta G_n$ отрицательна. Это дает основание считать, что для того, чтобы зародыши были устойчивыми, их размер должен быть выше некоторого критического размера. На первый взгляд кажется, что в качестве критического размера может быть выбран радиус $r_D$ (при $r > r_D$ $\Delta G_n$ становится отрицательным). По кинетическим соображениям, однако, критический радиус соответствует величине $r_c$, так как при $r > r_c$ $\Delta G_n$ начинает уменьшаться с ростом $r$. Чтобы объяснить это положение, рассмотрим поведение зародыша радиуса $r_x$ ($r_c < r_x < r_D$), обладающего свободной энергией $+G_x$. Хотя такой зародыш термодинамически неустойчив, он устойчив кинетически, так как, если бы зародыш начал растворяться и его радиус $r$ уменьшался бы, это привело бы к возрастанию значения $\Delta G_n$ в сторону $\Delta G_c$. Поэтому если зародыши радиуса $r > r_c$ образовались, то они кинетически устойчивы и, следовательно, будут расти. Фактически зародыши радиуса $r_x$ метастабильны, так как для их растворения необходимо преодолеть активационный барьер, равный $\Delta G_c - \Delta G_x$. Зародыши радиуса $r < r_c$ *нестабильны*, поскольку для их растворения не требуется преодолевать энергетических барьеров. Зародыши радиуса $r > r_D$ термодинамически стабильны.

Значение $r_c$ (рис. 12.10) можно найти из условия $d\Delta G/dr=0$, т. е.

$$\frac{d\Delta G}{dr}=8\pi r\Delta G_a-4\pi r^2\,\Delta G_V=0$$

$$r_c=\frac{2\Delta G_a}{\Delta G_V} \qquad (12.16)$$

Критическую величину избыточной свободной энергии получим после подстановки выражения для $r_c$ в уравнение (12.15):

$$\Delta G_c=\frac{16\pi\Delta G^3{}_a}{3\Delta G^2{}_V} \qquad (12.17)$$

Теперь становится ясным, почему зародышеобразование затруднено вблизи температуры $T_c$: при $T\to T_c$ $\Delta G_V\to 0$ и, согласно

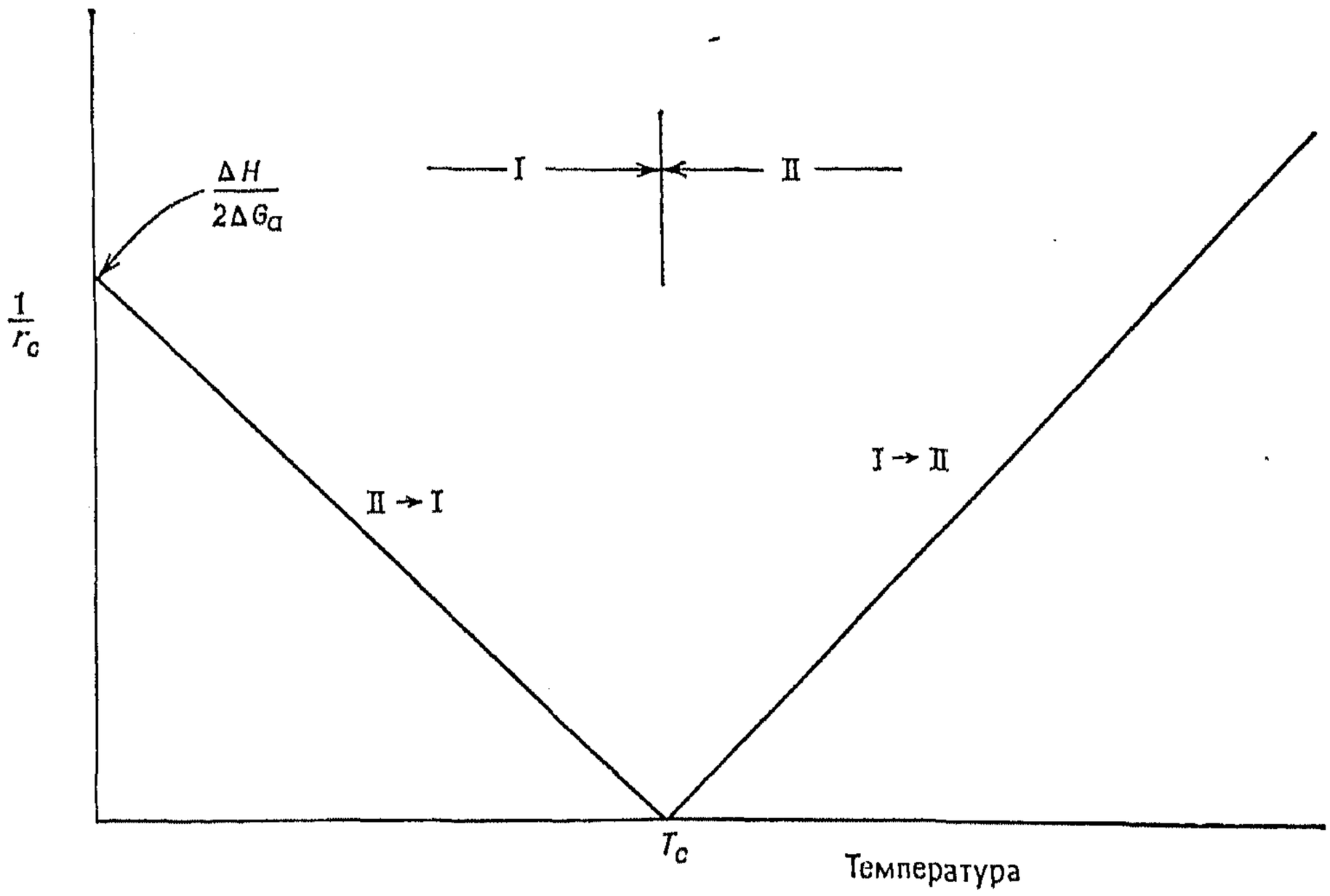



Рис. 12.11. Зависимость критического размера зародышей от температуры.

уравнениям (12.16) и (12.17), $r_c$ и $\Delta G_c$ принимают очень большие значения. Зависимость изменения $r_c$ от температуры можно получить путем подстановки (12.14) в уравнение (12.16):

$$r_c=\frac{2\Delta G_a T_c}{(T_c-T)\,\Delta H} \qquad (12.18)$$

График зависимости $r_c^{-1}$ от $T$ (рис. 12.11) представляет собой прямую, пересекающую ось температур в точке $T_c$, когда $r_c\to\infty$. Две ветви графика $r^{-1}(T)$ отвечают двум направлениям протекания фазовых превращений $\mathrm{I}\rightleftarrows\mathrm{II}$.

### *12.7.2. Кинетические уравнения*

*12.7.2.1. Скорость зародышеобразования.* Зародыши продукта фазового превращения образуются благодаря тепловому движению атомов, поэтому скорость зародышеобразования — функция температуры

$$R = A \exp\left[\frac{-(\Delta G_c + \Delta G_a)}{kT}\right], \tag{12.19}$$

Суммарная энергия активации процесса $\Delta G_c + \Delta G_a$ учитывает вклад критической свободной энергии $\Delta G_c$, которую необходимо превысить для образования устойчивых зародышей, и энергии активации перескока отдельных атомов $\Delta G_a$, участвующих в зародышеобразовании. Поскольку $\Delta G_c$ зависит от температуры [уравнения (12.17) и (12.14)], скорость зародышеобразования $R$ изменяется с температурой таким образом, как показано на рис. 12.12. При фазовом переходе в направлении II⟶I скорость зародышеобразования $R$ проходит через максимум при некоторой температуре $T_м$ (ниже $T_c$) и стремится к нулю как при $T \longrightarrow 0$ К, так и при $T \longrightarrow T_c$. При фазовом переходе I⟶II $R$ быстро растет с температурой (при $T > T_c$).

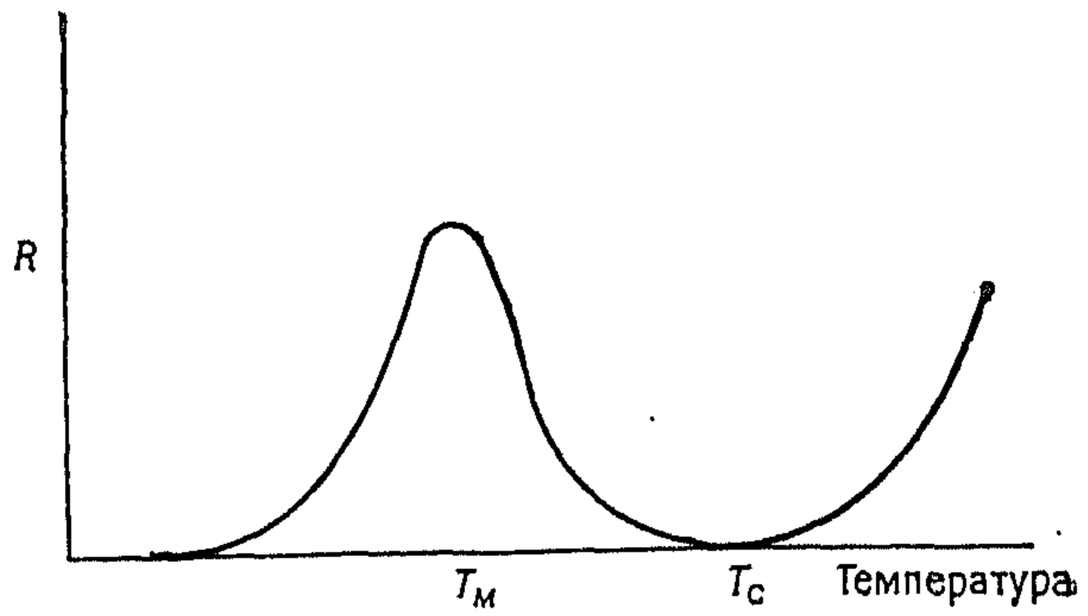



Рис. 12.12. Влияние температуры на скорость зародышеобразования $R$.

Вышесказанное вполне подтверждает, что уравнение (12.19) и рис. 12.12 во многих случаях, по крайней мере качественно, верно описывают кинетику зародышеобразования. Однако скорость зародышеобразования трудно измерить экспериментально и количественно проверить обоснованность теоретических выводов. Трудности частично связаны с тем, что на скорость зародышеобразования заметно влияет наличие примесей, дислокаций, поверхностей раздела фаз и т. п. Следует различать два типа зародышеобразования. Под *гомогенным зародышеобразованием* понимают процесс, протекающий в объеме однородной исходной фазы; это случайный процесс, зависящий от термических флуктуаций состава исходной фазы. Гораздо легче протекает *гетерогенное зародышеобразование*, при котором зарождение новой фазы идет в основном на дефектах и позициях с высокой локальной свободной энергией.

*12.7.2.2. Общая скорость превращения. Уравнение Аврами.* Экспериментально намного более просто провести измерение общей скорости фазового превращения, чем выделять отдельные стадии этого процесса (образование зародышей и их рост), особенно если исследуемое вещество — порошок. Для описания экспериментальных данных часто пользуются уравнением Аврами (его называют также уравнением Аврами — Джонсона — Мела — Ерофеева):

$$\alpha = 1 - \exp(-kt)^n \qquad (12.20)$$

Здесь $\alpha$ — объемная доля продукта превращения, $k$ — константа скорости процесса (кинетическая константа), $n$ — постоянная, зависящая от природы процессов зародышеобразования и роста кристаллов; $n$ и $k$ можно определить, дважды прологарифмировав уравнение (12.20):

$$\lg\lg\left(\frac{1}{1-\alpha}\right) = n\lg k + n\lg t + \lg\lg e$$

и построив график зависимости $\lg\lg(1/1-\alpha)$ от $\lg t$.

Применение уравнения Аврами — удобный способ обработки экспериментальных данных: для этого не требуется делать никаких предположений, а при благоприятных обстоятельствах (например, если получено целочисленное значение $n$) можно сделать вывод о механизме превращения. Так, если при полиморфном превращении $n=3$, можно показать, что зародыши новой фазы начинают образовываться лишь в ходе фазового перехода. Если $n=4$, то это указывает на существование зародышей новой фазы уже в матрице исходного вещества. Даже в тех случаях, когда полученное значение $n$ не дает возможности сделать такие качественные выводы, уравнение Аврами тем не менее позволяет определить такой важный параметр, как константа скорости реакции $k$. Если измерения скорости фазового превращения проведены в некотором интервале температур, то с помощью аррениусовской зависимости $\lg k$ от $1/T$ можно определить энергию активации процесса. В качестве примера рассмотрим изображенную на рис. 12.13 зависимость $\lg k$ от $1/T$ для фазового перехода $\beta \rightleftarrows \gamma$-$Li_2ZnSiO_4$. Кинетика этого превращения была изучена в широком интервале температур (480—940 °С) как для прямого, так и обратного превращения. При температурах намного ниже $T_c$ (883 °С) экспериментальные данные ложатся на прямую, что приводит к значению энергии активации этого превращения, равному 185 кДж/моль. В интервале температур 780—950 °С скорость превращения понижается, особенно резко вблизи $T_c$. Такой ход зависимости подчеркивает важную роль термодинамических факторов, т. е.

разности свободных энергий обеих полиморфных модификаций, для кинетики фазовых переходов.

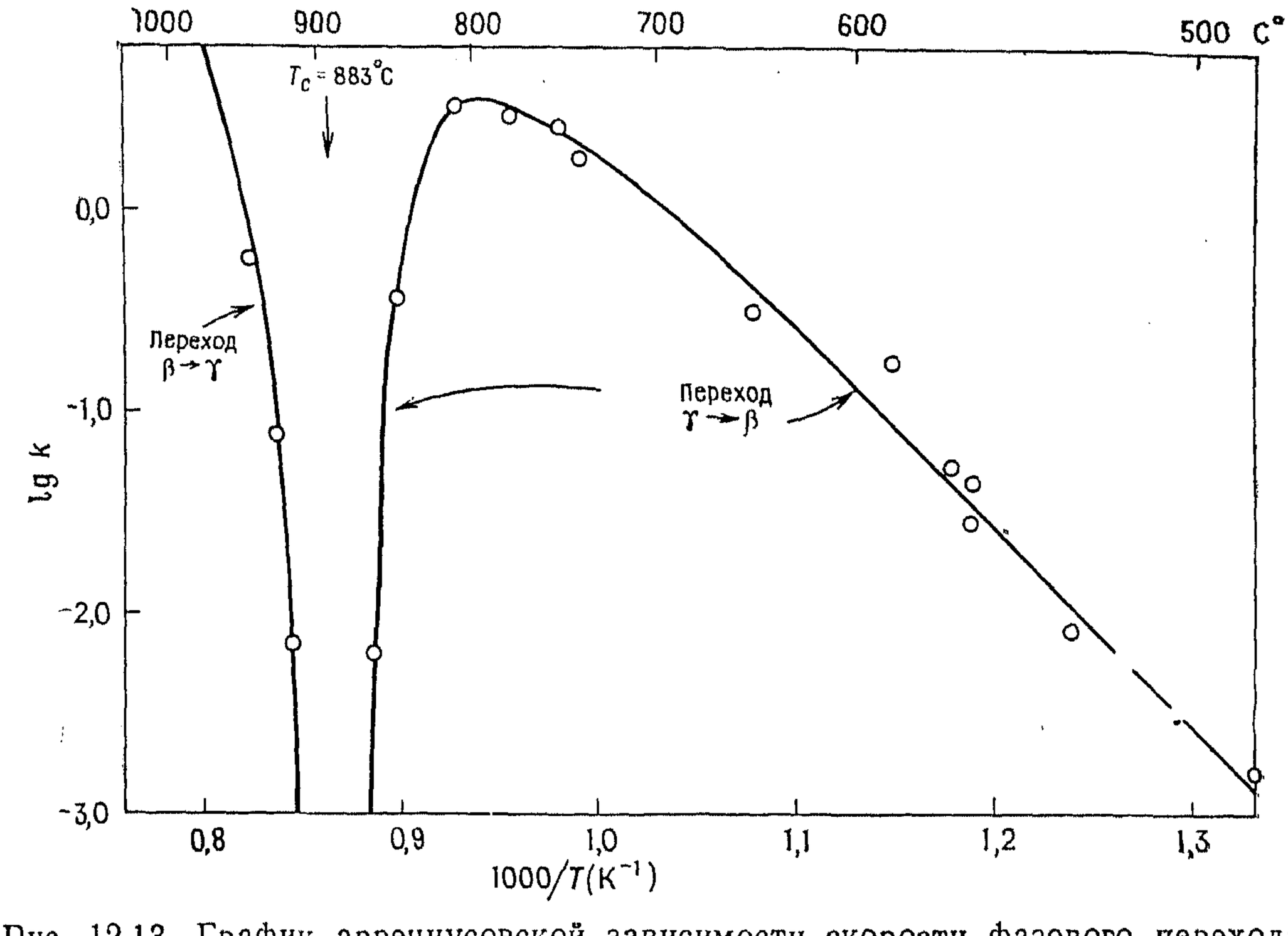



Рис. 12.13. График аррениусовской зависимости скорости фазового перехода $\beta \rightleftarrows \gamma\text{-}Li_2ZnSiO_4$ [11].

*12.7.2.3. Диаграммы время — температура — превращение (TTT-диаграммы)**. Экспериментальные исследования кинетики фазовых переходов часто нацелены лишь на определение скоростей процессов в зависимости от температуры без изучения деталей механизма превращения. При этом вовсе не ставится цель использовать корректные кинетические уравнения. В таких случаях кинетические данные удобно представлять в виде *TTT*-диаграмм, на которых откладывают время (в логарифмических координатах), необходимое для заданной степени превращения (например, 25%) в зависимости от температуры. В качестве примера на рис. 12.14 приведена *TTT*-диаграмма для превращения $\beta \rightleftarrows \gamma\text{-}Li_2ZnSiO_4$ (ср. с рис. 12.13). На *TTT*-диаграмме нанесены три кривые, отвечающие трем разным степеням превращения: 25, 50 и 75%. Видно, что скорости превращения в направлении $\gamma \rightarrow \beta$ становятся максимальными при температуре

---

* Это принятый в отечественной литературе термин; происходит от первых букв Time — Temperature — Transformation (время — температура — превращение). — *Прим. перев.*

~1060 К (т. е. при ~790 °С), а при ~1150 К скорости превращения в обоих направлениях крайне малы. Быстрое увеличение скорости $\beta \rightarrow \gamma$-перехода начинается выше ~1180 К.

*TTT*-диаграммы, аналогичные приведенным на рис. 12.14, применяются при исследованиях многих металлов и сплавов. Они также имеют важное значение при изучении фазовых превращений с участием неорганических веществ.

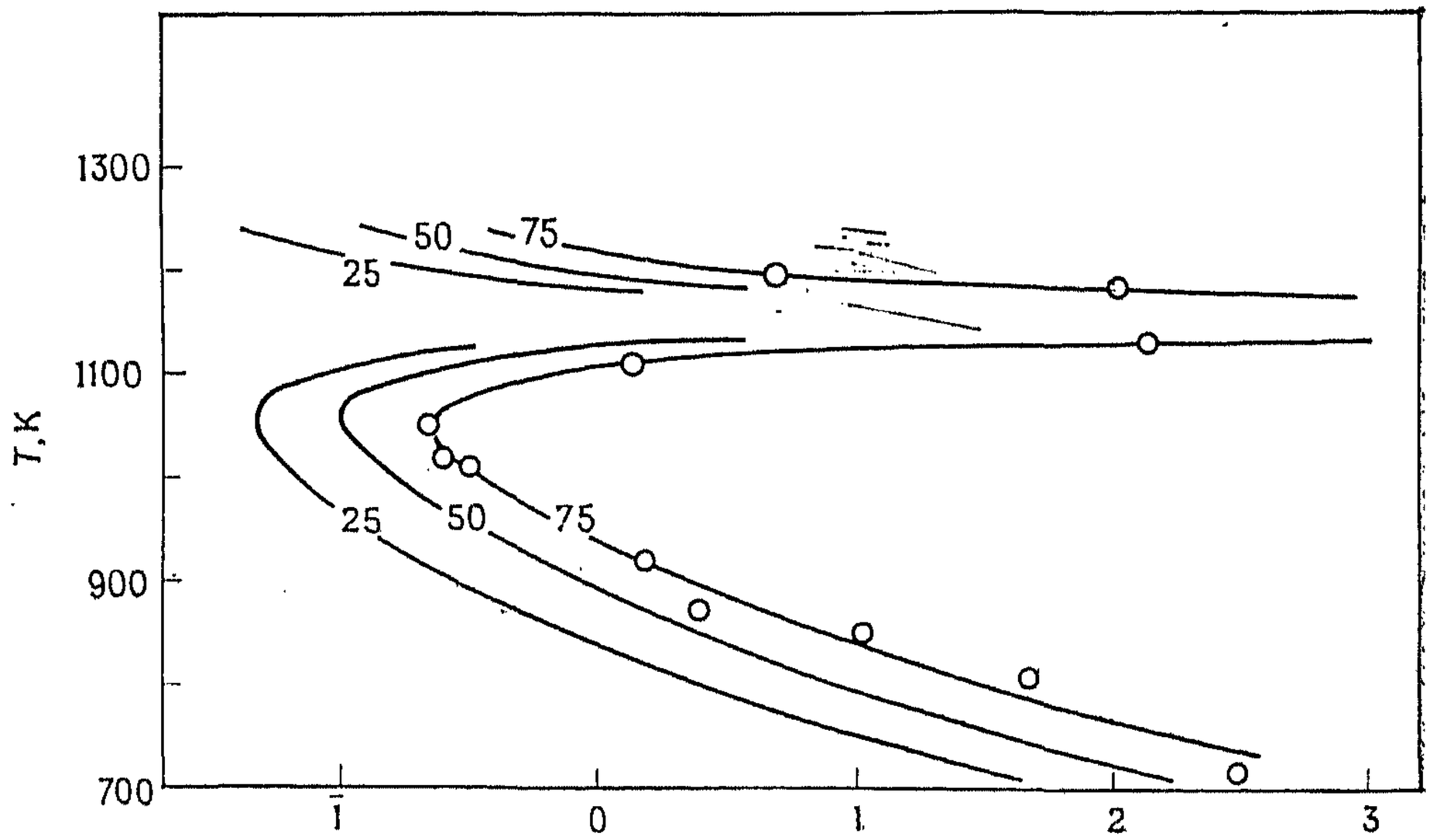



Рис. 12.14. *TTT*-диаграмма для фазового перехода $\beta \rightleftharpoons \gamma$-$Li_2ZnSiO_4$.

### *12.7.3. Факторы, влияющие на кинетику фазовых переходов*

Во многих книгах по кинетике основное внимание уделено реакциям в газообразном и жидком состояниях; о твердофазных реакциях, как правило, упоминается весьма редко, в основном в связи с применением твердых тел в качестве катализаторов реакций с участием жидких и (или) газообразных веществ. Причина такого невнимания заключается не в том, что твердофазные реакции имеют небольшое практическое значение; такой вывод был бы совершенно неверным. Причина в другом: механизм их протекания чрезвычайно сложен. Строгая количественная интерпретация результатов твердофазных реакций весьма трудна, если вообще возможна. Например, концепция о порядке реакции — центральный момент кинетической теории реакций газообразных веществ — к большинству твердофазных превращений не применима.

Хотя настоящая глава посвящена фазовым переходам, а не твердофазным реакциям в целом, факторы, влияющие на кине-

тику обоих типов превращений, во многом аналогичны. Фазовые переходы проще твердофазных реакций по двум причинам:

1) фазовый переход обычно не сопровождается изменением состава фаз. В твердофазных же реакциях изменение состава фаз происходит неизбежно, поэтому при исследовании последних важным фактором является учет диффузии ионов в твердом теле;

2) жидкая и газовая фазы, как правило, не оказывают заметного влияния на фазовые переходы в твердом состоянии. Исключение составляют случаи, когда они катализируют фазовые превращения в твердом веществе. Однако в реакциях между твердыми телами роль газовой фазы иногда очень существенна из-за того, что в ходе реакций газы могут поглощаться или, наоборот, выделяться. Другими словами, газовая фаза — это среда для переноса вещества от одной частицы к другой. Более подробные сведения о твердофазных реакциях приведены в гл. 2.

Сравнение кинетики и механизма фазовых переходов, с одной стороны, и реакций с участием жидкой и газовой фаз — с другой, показывает, что между ними существуют принципиальные различия. Наиболее существенные из них связаны с размером объектов, участвующих в этих процессах. Реакции в жидкостях и газах идут с участием небольшого числа атомов в каждом элементарном акте. Например, реакция атома водорода и атома хлора приводит к образованию молекулы хлороводорода:

$$H + {}^{\cdot}Cl \longrightarrow HCl$$

В большинстве фазовых переходов в формировании устойчивых зародышей продукта превращения участвует, как правило, гораздо большее число атомов. Например, при фазовом переходе анатаза $TiO_2$ в рутил зародыши рутила образуются как на поверхности, так и в объеме кристалла анатаза, причем размер зародышей увеличивается со временем. Предположим, что при некоторых условиях самый мелкий зародыш рутила, который может независимо существовать, имеет диаметр 50 Å; даже такой зародыш содержит около 5000 атомов!

Другое различие между реакциями в газовой и твердой фазах состоит в том, что на последние заметное влияние оказывают поверхностные явления: зародыши новой фазы часто возникают на поверхности исходного кристалла. Кинетика фазовых превращений зависит от общей поверхности кристаллов исходной фазы, а следовательно, от того, идет ли процесс на монокристалле или в порошкообразном материале. Как было отмечено выше, поверхностные явления определяют устойчивость зародышей образующегося продукта. Поверхностная энергия

Таблица 12.4. Факторы, влияющие на кинетику фазовых переходов

| |
|---|
| 1. Природа образца (т. е. монокристалл или порошок) и площадь поверхности |
| 2. Температура кинетического исследования по сравнению с равновесной температурой превращения |
| 3. Энергия активации и прочность связей, которые необходимо разрушить |
| 4. Предэкспоненциальный множитель $A$ |
| 5. Изменение объема $\Delta V$ |
| 6. Давление $P$ |
| 7. Механизм фазового перехода |

зародышей вносит положительный вклад в свободную энергию системы. Если этот вклад превышает выигрыш свободной энергии в объеме зародыша, то такой зародыш будет неустойчивым, и он начнет растворяться. В отличие от этого поверхностные явления практически не влияют на кинетику реакций, происходящих в газовой фазе и в жидкостях, за исключением случаев, когда твердые вещества выступают в роли катализаторов.

На кинетику фазовых переходов оказывают влияние многие другие факторы (некоторые отражены в табл. 12.4). Выше уже отмечалось значение величины поверхности образца; существенной оказывается и температура, при которой проводится кинетическое исследование, особенно в сравнении с равновесной температурой превращения (см., например, рис. 12.8 и 12.13). На рис. 12.13 показано влияние величины энергии активации $E$ и предэкспоненциального множителя $A$ на кинетику фазового перехода. Высокое значение $A$ (при $T^{-1} \to 0$ $\lg A = \lg k$) приводит к быстрому протеканию превращения при высоких температурах. Если же при этом энергия активации $E$ невелика, то высокая скорость характерна для такого превращения и при низких температурах. Энергия активации может служить для оценки прочности химических связей, которые необходимо разрушить, чтобы произошло превращение. Поэтому большинство реконструктивных фазовых переходов характеризуются высокими значениями $E$ и протекают медленно. Энергия активации деформационных фазовых превращений, как правило, невелика, и они протекают довольно быстро.

Кинетика фазовых переходов зависит также от разности объемов $\Delta V$ обеих полиморфных модификаций. Из теории абсолютных скоростей следует

$$\lg(\text{скорости}) = \text{const} - \frac{\Delta V^* P}{RT} \qquad (12.22)$$

где $\Delta V^*$ — разность объемов исходной фазы и промежуточного продукта. Очевидно, что скорость превращения увеличивается с уменьшением $\Delta V$. Многие фазовые переходы термодинамически осуществимы лишь при высоких давлениях. Однако, как сле-

дует из уравнения (12.22), скорость таких переходов с ростом давления уменьшается. В качестве примера можно упомянуть синтез алмаза из графита. Алмаз термодинамически стабилен лишь при высоких давлениях. Поэтому повышенное давление, с одной стороны, необходимо для получения алмаза, а с другой — оно приводит к замедлению скорости образования алмаза.

К важным факторам, определяющим скорость фазового перехода, относится механизм превращения. В качестве примера

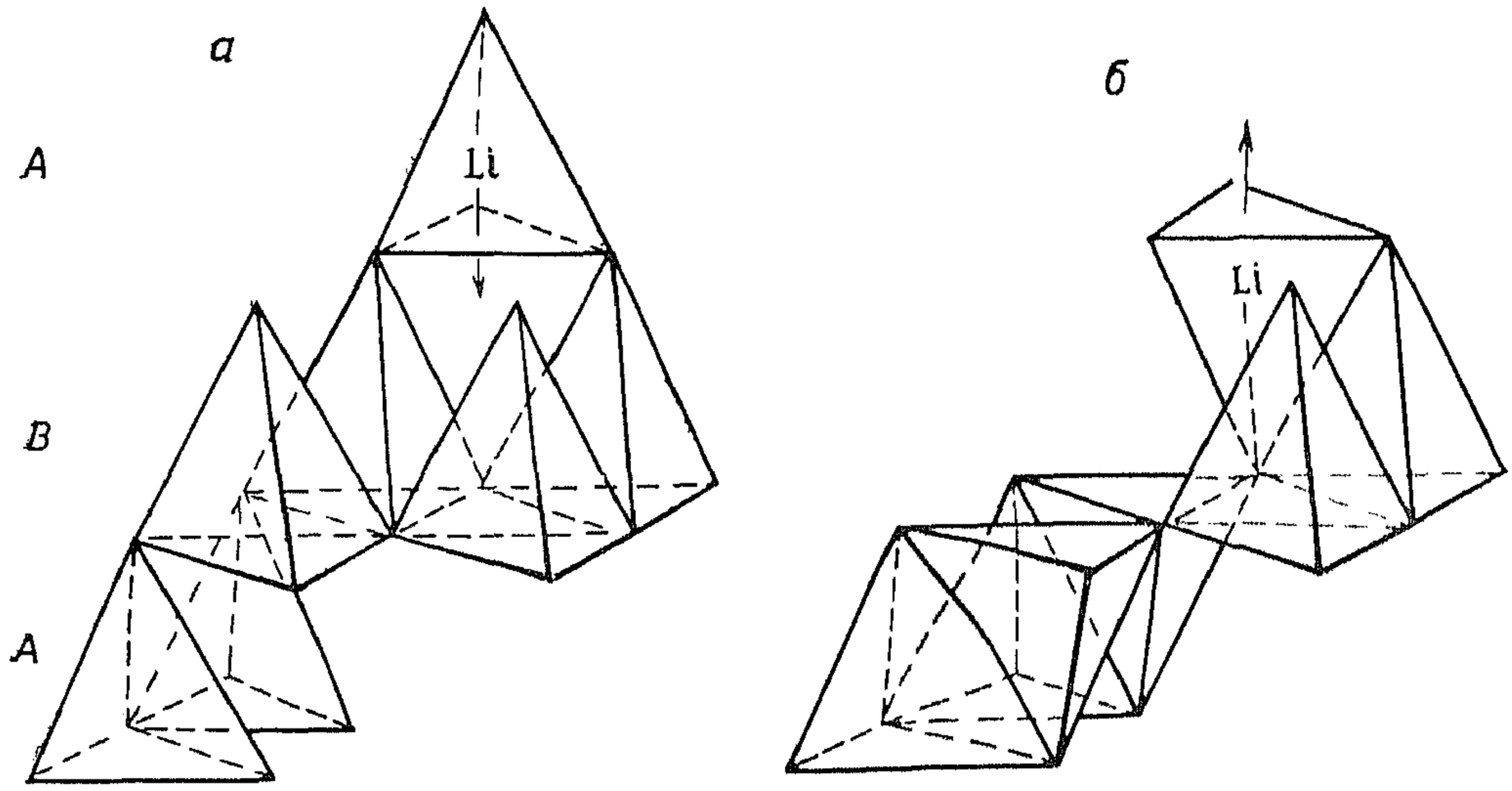



Рис. 12.15. Топотактический механизм фазового перехода $\beta \rightleftarrows \gamma$-$Li_2ZnSiO_4$ [12].

можно сравнить реконструктивный и деформационный механизмы превращений, сведения о которых приведены в табл. 12.1. Лимитирующей стадией многих фазовых переходов является процесс зародышеобразования. Этот процесс зависит от многих факторов, например от природы твердых тел (монокристаллические и порошкообразные вещества), наличия и природы дефектов кристаллической решетки (вакансии, дислокации, примеси и т. п.), состава атмосферы. На скорость образования зародышей новой фазы заметно влияет также различие кристаллической структуры обеих полиморфных модификаций. Если кристаллические решетки обеих фаз незначительно отличаются друг от друга и фазовый переход состоит в том, что претерпевает изменение в основном второе координационное окружение, то процесс зародышеобразования протекает легко. Если же в ходе превращения идет существенная перестройка кристаллической решетки, то зародышеобразование протекает медленно. Промежуточное положение занимают так называемые *топотактические превращения*, при которых хотя и сохраняется определенная ориентация кристаллов обеих полиморфных модификаций, тем не менее для протекания превращения требуется су-

щественная перестройка кристаллической решетки. Примерами таких фазовых переходов могут служить превращения, при которых анионная подрешетка кристалла остается неизменной, а катионная подрешетка существенно перестраивается; при этом зародышеобразование не слишком затруднено. Фазовый переход топотактического типа был обнаружен в ходе превращения $\beta \rightleftharpoons \gamma$-$Li_2ZnSiO_4$ (рис. 12.15). β-$Li_2ZnSiO_4$ имеет вюртцитоподобную кристаллическую структуру, в которой катионы упорядоченно размещаются в тетраэдрических пустотах гексагональной плотнейшей упаковки ионов кислорода. При фазовом переходе в γ-$Li_2ZnSiO_4$ кислородные слои остаются без изменения (лишь слегка изгибаются), а половина катионов перемещается в незанятые тетраэдрические позиции. Это приводит к переориентации некоторых тетраэдров $MO_4$ (рис. 12.15).

Кроме приведенных выше соображений необходимо обратить внимание на соблюдение *принципа обратимости микросостояний.* Такой подход оказался весьма плодотворным при изучении кинетики газофазных реакций. Видимо, он полезен и при изучении кинетики твердофазных превращений. Согласно принципу обратимости микросостояний, кинетика прямой и обратной реакций характеризуется константами $k_1$ и $k_{-1}$:

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$$

Для реакций в газовой фазе можно сформулировать два следствия из данного принципа. Во-первых, константа скорости превращения равна разности между $k_1$ и $k_{-1}$. Во-вторых, это превращение не идет до конца ни в одном из направлений. В определенный момент система достигает равновесия, т. е. скорости прямой и обратной реакций становятся равными. В случае применения принципа обратимости микросостояний к твердофазным превращениям возникают некоторые отличия от рассмотренного выше подхода к реакциям в газовой фазе. Первое следствие по-прежнему выполняется: скорость твердофазного превращения равна разности скоростей прямой и обратной реакций. А вот второе следствие к твердофазным превращениям не применимо. В условиях термодинамического равновесия твердофазные реакции и фазовые превращения в твердом состоянии должны протекать необратимо в одном из направлений. В противном случае будет нарушено правило фаз. Чтобы показать это, обратимся к уже упоминавшемуся выше фазовому превращению $\beta \rightleftharpoons \gamma$ в $Li_2ZnSiO_4$. Поскольку $Li_2ZnSiO_4$ — конгруэнтно плавящаяся термодинамически стабильная фаза, это вещество можно рассматривать как однокомпонентную систему ($C=1$). Без учета равновесия с газовой фазой и при нормальном давлении правило фаз для конденсированной системы можно записать

следующим образом: $P+F=C+1=2$. Следовательно, две фазы ($P=2$) могут находиться в равновесии *лишь* при строго фиксированной температуре $T_c$ ($F=0$). При любой другой температуре термодинамически стабильной оказывается только одна из полиморфных модификаций ($\beta$ или $\gamma$). Такие рассуждения должны привести нас к однозначному выводу о том, что для твердофазных реакций и фазовых превращений принцип обратимости микросостояний может быть применим лишь частично: согласно правилу фаз Гиббса, твердофазные реакции должны идти до конца в одном из направлений.

## 12.8. Кристаллохимия и фазовые переходы

### *12.8.1. Изменение структуры с ростом температуры и давления*

Из анализа изменений термодинамических свойств системы при фазовых переходах (рис. 12.4) становится очевидной необходимость изменения кристаллической структуры материала, подвергающегося фазовому превращению. Согласно законам термодинамики, *фазовый переход первого рода низкотемпературной модификации вещества в высокотемпературную модификацию должен сопровождаться увеличением объема и энтропии.* Из этого положения вытекает ряд следствий, относящихся к структуре образующейся фазы:

1) высокотемпературные фазы должны характеризоваться более рыхлой структурой, в которой атомы и ионы имеют более низкие координационные числа;

2) высокотемпературные фазы более разупорядочены;

3) структура высокотемпературных фаз относится к более высокому типу симметрии.

Аналогичный набор правил можно сформулировать и для фаз, возникающих в результате фазовых переходов при высоких давлениях. Из принципа Ле Шателье вытекает, что *переход первого рода фазы низкого давления в фазу высокого давления должен сопровождаться уменьшением объема системы.* При достаточно высоких давлениях членом $PV$ в выражении для свободной энергии Гиббса нельзя пренебречь, и, следовательно, при фазовом переходе

$$\Delta G = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S = 0$$

Поэтому

$$\Delta U + P\Delta V = T\Delta S$$

Чтобы компенсировать уменьшение объема, должна увеличиться внутренняя энергия системы $U$ и (или) уменьшиться энтро-

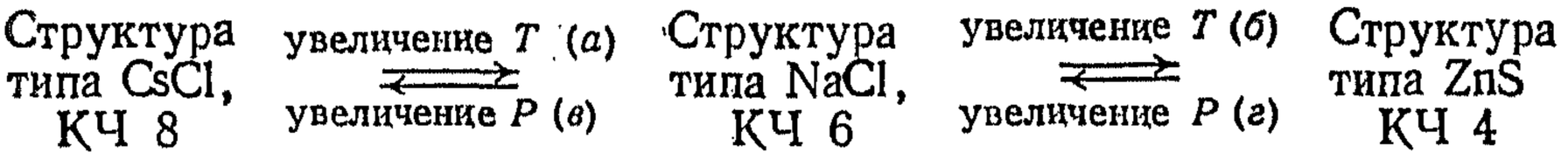
пия $S$. Отсюда вытекают следующие требования, предъявляемые к фазам высокого давления:

1) фазы высокого давления должны обладать более плотной структурой, причем координационные числа атомов и ионов в них обычно выше;

2) фазы высокого давления являются более упорядоченными структурами.

Сравнивая влияние $P$ и $T$ на изменение структуры веществ при фазовых переходах, можно в первом приближении сделать вывод о том, что повышение температуры и понижение давления ведут к одинаковым последствиям. Хотя из приведенных рассуждений не следуют более строгие количественные выводы (особенно для фаз с более сложной структурой), тем не менее и качественные замечания весьма полезны.

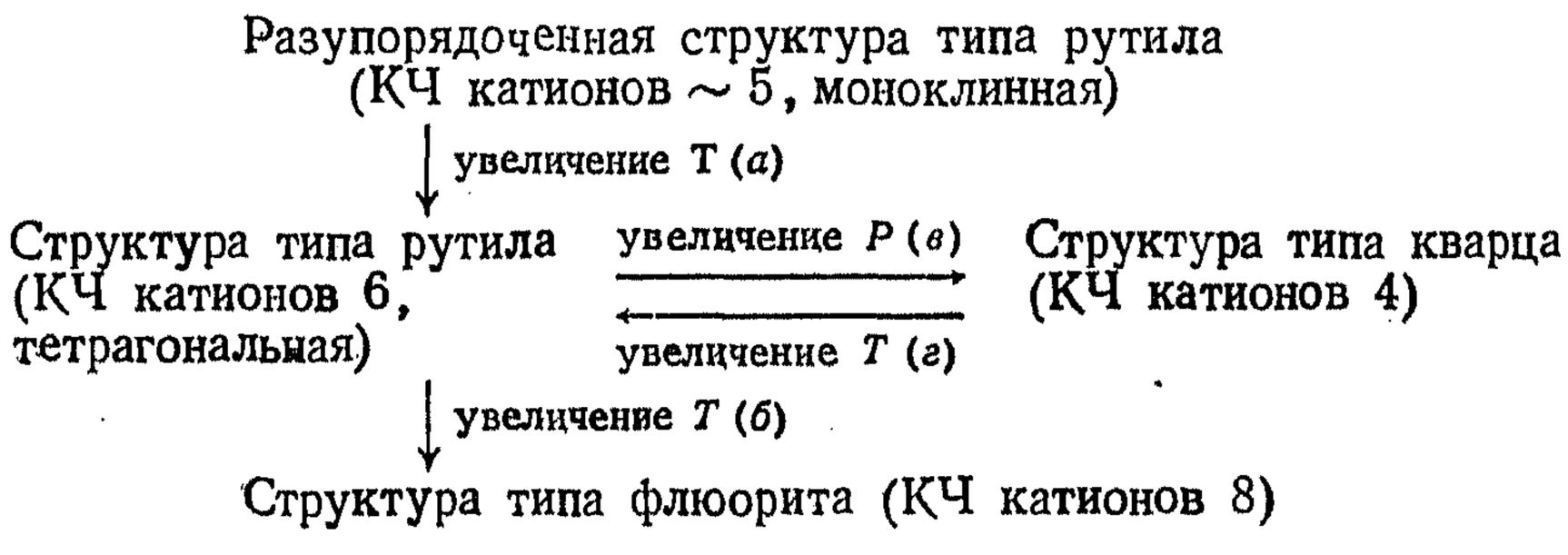
Например, для бинарного соединения типа AB возможные изменения структуры можно упрощенно представить в виде следующей схемы:




Примерами веществ, в которых протекают указанные фазовые переходы, могут служить следующие соединения [6]:

$а$ — CsCl (479 °C), $NH_4Br$ (179 °C); $б$ — MnS; $в$ — KCl (19,6 кбар), RbCl (5,7 кбар); $г$ — ZnO (88,6 кбар), CdS (17,4 кбар).

Для соединений $AB_2$ возможна следующая последовательность фазовых переходов:




Примеры:

$а$ — VO, $NbO_2$; $б$ — $ZrO_2$ (2400 °C); $в$ — $SiO_2$ (120 кбар); $г$ — $GeO_2$ (1049 °C).

Примеры соединений $AB_2$ не так четко иллюстрируют сформулированные выше правила, как в случае соединений AB. Так, с повышением температуры координационные числа ионов могут не только уменьшаться ($г$), но и увеличиваться ($б$). Однако это единственное исключение из сформулированных правил.

### *12.8.2. Мартенситные превращения*

Мартенситные превращения — особый тип фазовых переходов, характерных для многих металлических и неметаллических систем. Мартенситом первоначально называли твердый материал, получавшийся при закалке сталей. Он образуется в результате фазового превращения из аустенита (гранецентрированного кубического твердого раствора углерода в γ-Fe)

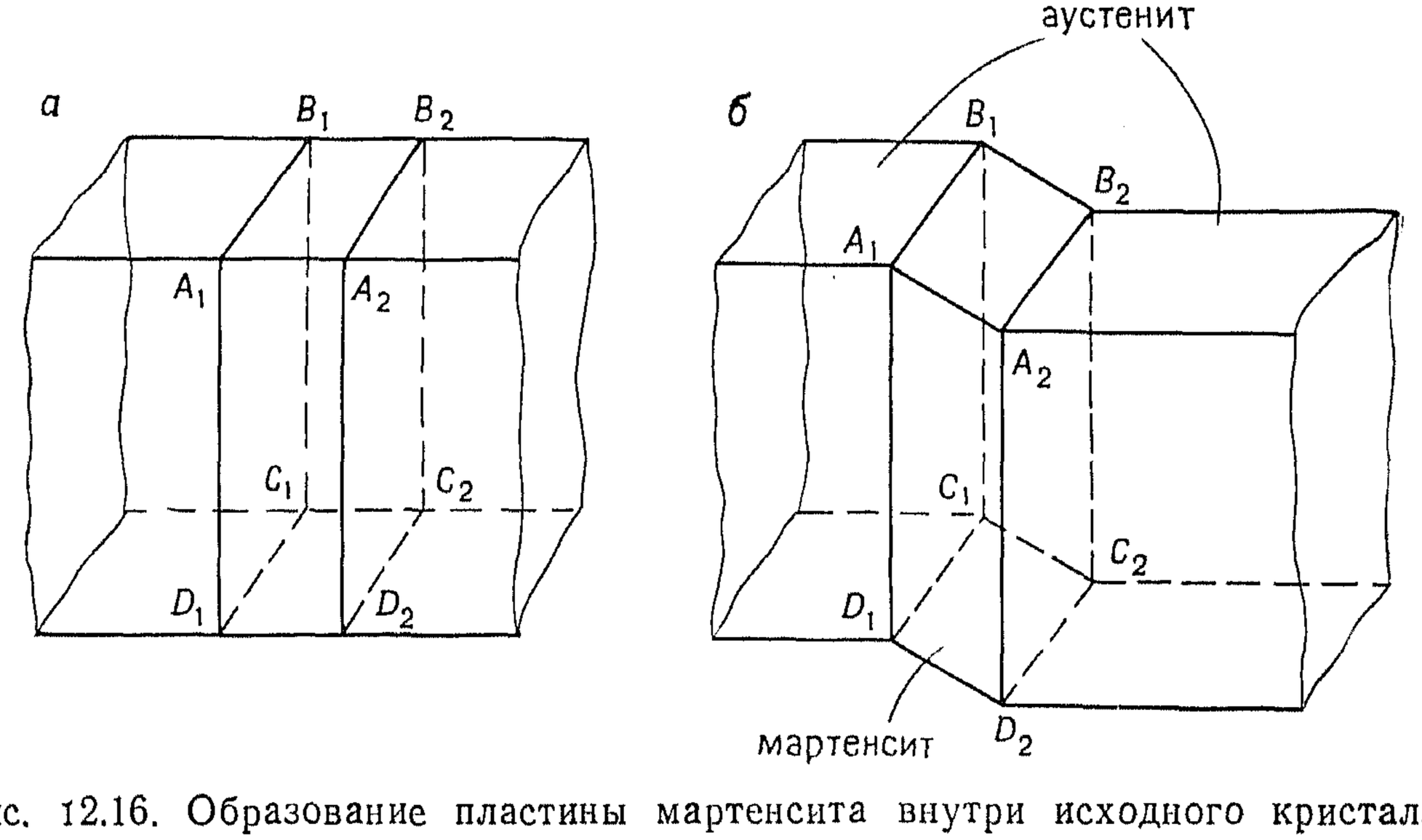



Рис. 12.16. Образование пластины мартенсита внутри исходного кристалла аустенита.

(рис. 11.20). Ниже 723 °С аустенит термодинамически нестабилен и в равновесных условиях распадается на смесь α-Fe и цементита $Fe_3C$. При закалке аустенита процесс его эвтектоидного распада не протекает. Вместо этого переохлажденный кубический аустенит переходит в метастабильную тетрагональную фазу — мартенсит.

На рис. 12.16 схематически показано изменение кристаллической решетки при превращении аустенита в мартенсит. Фрагмент кристаллической решетки аустенита (γ-Fe) приведен на рис. 12.16, *а*. В ходе мартенситного превращения часть кристалла между сечениями $A_1B_1C_1D_1$ и $A_2B_2C_2D_2$ изменяет свою форму за счет некоторого сдвига атомов. Так возникает мартенситная структура. Мартенситные превращения характеризуются следующими особенностями, которые в той или иной степени реализуются на практике:

1) мартенситное превращение идет по сдвиговому механизму; образующиеся пластины мартенсита возникают внутри кристалла исходного аустенита. На границах раздела фаз ($A_1B_1C_1D_1$ и $A_2B_2C_2D_2$), называемых *плоскостями габитуса*,

структура исходной модификации непринужденно переходит в структуру продукта превращения, причем между обеими кристаллическими структурами существует определенное ориентационное соотношение. Размеры пластин мартенсита часто настолько велики, что их можно рассматривать в оптический микроскоп;

2) исходная фаза и продукт превращения имеют один и тот же химический состав, и их кристаллические структуры близки между собой. Чтобы образовался мартенсит, необходимо лишь небольшое смещение атомов на расстояние, меньшее длины химической связи. Поэтому для протекания мартенситного превращения не требуется диффузии атомов или ионов;

3) скорость мартенситного превращения очень велика. Это объясняется отсутствием активационных барьеров, характерных для диффузионных процессов. Границы раздела фаз исходное вещество — продукт представляют собой как бы «плоскости скольжения», так как они легко перемещаются по безактивационному механизму. Часто скорость мартенситного превращения не зависит от температуры. В таком случае говорят об *атермическом* мартенситном превращении. Однако на скорость превращения заметное влияние оказывают внешние напряжения и деформация;

4) на рис. 12.16, *б* изображен частично образованный кристалл мартенсита. В отличие от других фазовых переходов мартенситное превращение не протекает до конца при постоянной температуре. Оно идет в широкой области температур. Мартенситное превращение начинается при охлаждении аустенита до температуры $M_S$, и степень превращения обычно зависит от температуры, до которой переохлажден исходный материал. При некоторой более низкой, чем $M_S$, температуре ($M_f$) мартенситное превращение заканчивается. В интервале температур между $M_S$ и $M_f$ степень превращения может быть увеличена путем приложения к кристаллу внешнего напряжения;

5) при нагревании мартенсита начинается обратное мартенситное превращение, т. е. превращение мартенсит — аустенит. Оно начинается при температурах намного выше $M_S$. Таким образом, мартенситное превращение характеризуется широкой областью гистерезиса (часто в несколько сотен градусов), т. е. разностью температур начала мартенситного и обратного превращений*.

---

* В случае так называемых термоупругих мартенситных превращений температурный гистерезис невелик. Он может составлять всего несколько градусов. Причем иногда температура начала обратного превращения лежит ниже температуры начала прямого мартенситного превращения (например, в системе Cu—Zn—Al). — *Прим. перев.*

Мартенситные превращения обнаружены во многих металлических системах. Видимо, они характерны и для неметаллических материалов. Так, в галогенидах щелочных металлов и аммония фазовые превращения полиморфной модификации со структурой типа поваренной соли в структуру типа CsCl (рис. 12.2) могут протекать по мартенситному механизму. Вероятно, к числу наиболее изученных мартенситных превращений в неорганических системах может быть отнесен фазовый переход моноклинной модификации $ZrO_2$ в тетрагональную модификацию. Обе модификации имеют разупорядоченную структуру типа флюорита. Как видно из рис. 12.17, в области температур ~1000 °С имеет место фазовый переход, протекающий по бездиффузионному механизму путем коллективного сдвига атомов. При нагревании термодинамически стабильной при низких температурах моноклинной фазы до температуры чуть выше 1000 °С начинается образование тетрагональной фазы. Фазовое превращение не заканчивается и при температурах выше ~1120 °С. Ширина области гистерезиса составляет ~200 °С, так как обратное превращение начинается при охлаждении образца ниже ~930 °С. Поскольку закалить высокотемпературную тетрагональную фазу до комнатной температуры не удается, необходимо проводить изучение мартенситного превращения в этой системе непосредственно при высоких температурах. С этой целью можно использовать различные экспериментальные методики, в том числе высокотемпературную рентгенографию, дилатометрию, измерение электропроводности и ДТА. Данное фазовое превращение можно отнести к числу мартенситных превращений атермического типа; оно происходит в широком интервале температур, и степень превращения при этих температурах не меняется, как бы долго образец ни выдерживался при постоянной температуре. При изменении температуры в системе чрезвычайно быстро устанавливается новое «равновесное» состояние; рост кристаллов продукта превращения за счет движения межфазной границы между когерентными

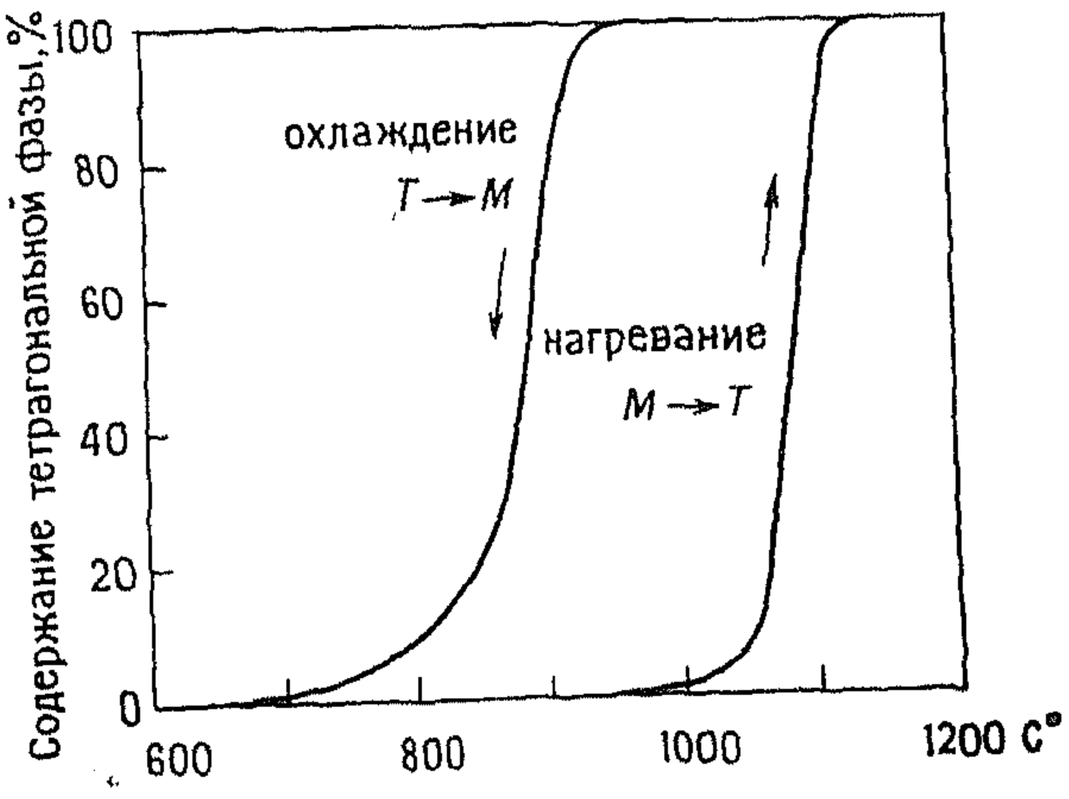



Рис. 12.17. Мартенситное превращение моноклинной (M) модификации диоксида циркония в тетрагональную (T), изученное методом высокотемпературного рентгенофазового анализа [13].

моноклинной и тетрагональной фазами происходит со скоростями, приближающимися к скорости звука.

### *12.8.3. Переходы типа порядок — беспорядок*

О переходах типа порядок — беспорядок уже упоминалось в разд. 12.2. В качестве примера на рис. 12.3 были приведены структуры полиморфных модификаций $LiFeO_2$ с упорядоченной и разупорядоченной катионными подрешетками. Фазовые переходы типа порядок — беспорядок могут быть отнесены к фазовым переходам первого рода или к точечным фазовым переходам, если степень дальнего порядка меняется скачком в точке перехода. Если же степень дальнего порядка изменяется непрерывно в широкой области температур, то фазовый переход можно рассматривать как переход второго рода или как размытый фазовый переход. Большинство фазовых переходов в действительности являются переходами смешанного типа: кристаллическая решетка низкотемпературной фазы начинает разупорядочиваться задолго до достижения температуры превращения $T_c$ (или, что то же самое, высокотемпературная фаза не полностью упорядочивается при понижении температуры до $T_c$), но вместе с тем при $T_c$ наблюдаются скачки на температурных зависимостях $\Delta H$, $\Delta S$ и степени дальнего порядка.

Величина скачка энтропии хорошо коррелирует с происходящим изменением структуры, поэтому ее часто используют для изучения природы разупорядочения. Изменения энтропии в точке фазового перехода включают несколько вкладов: конфигурационный, колебательный, вращательный, электронный. Основной вклад, как правило, вносит конфигурационная энтропия. Величину конфигурационной энтропии можно рассчитать, если известна структура упорядоченной и разупорядоченной полиморфных модификаций. Например, в AgI при 145 °C происходит фазовый переход из вюртцитоподобной (β) структуры в объемноцентрированную кубическую структуру (α). При этом наблюдается увеличение энтропии на ~14,5 Дж/(моль·К) (разд. 13.2). В гексагональной элементарной ячейке β-AgI содержится два иона $Ag^+$, которые занимают определенные тетраэдрические позиции, в α-AgI два иона $Ag^+$ распределены статистически по двенадцати тетраэдрическим позициям. Изменение энтропии в точке фазового перехода можно представить в виде

$$\Delta S = k \ln \left( \frac{n_2}{n_1} \right)^N = R \ln \left( \frac{n_2}{n_1} \right) \qquad (12.23)$$

где $k$ — постоянная Больцмана, $R$ — универсальная газовая постоянная, $N$ — число Авогадро, $n_2$, $n_1$ — числа конфигураций (т. е. возможных позиций ионов $Ag^+$) в обеих полиморфных модификациях. В α-AgI каждый ион $Ag^+$ может занять одну из двенадцати возможных позиций, а в β-AgI доступны лишь две позиции. Следовательно, $n_2=12$, $n_1=2$, а $\Delta S=R\ln 6=14{,}7$ Дж/(моль·К), что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Измерения энтропии особенно полезны при изучении природы ориентационных превращений типа порядок — беспорядок. Например, в кристаллическом KCN присутствуют ионы $CN^-$, имеющие сигарообразную форму. KCN претерпевает два фазовых превращения

$$\text{III} \xrightarrow[\Delta S=R\ln 2]{83\text{ K}} \text{II} \xrightarrow[\Delta S=R\ln 4]{168\text{ K}} \underset{\text{кубическая}}{\text{I}}$$

Для перехода III → II $n_2/n_1=2$, и, следовательно, в полиморфной модификации II ион $CN^-$ может принимать две возможные ориентации. Для перехода II → I $n_2/n_1=4$ и, следовательно, ион $CN^-$ может принимать любую из восьми ориентаций. Полиморфная модификация I имеет структуру, производную от структуры типа CsCl, поэтому, видимо, ион $CN^-$, находящийся в центре куба, может быть ориентирован вдоль любой из объемных диагоналей, т. е. вдоль направлений ⟨111⟩.

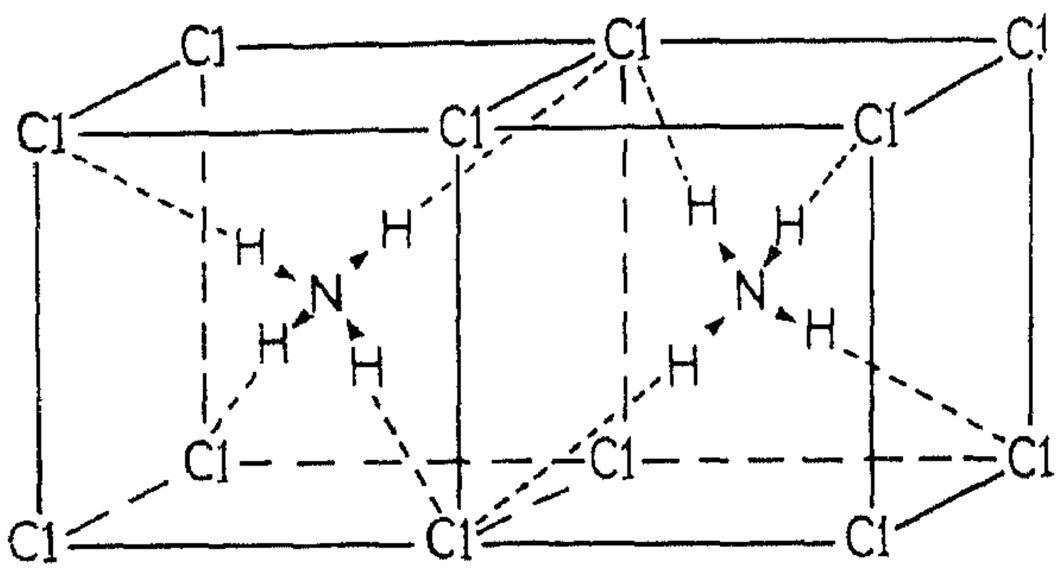


Рис. 12.18. Две возможные ориентации ионов $NH_4^+$ в фазе II $NH_4Cl$ [6].

В $NH_4Cl$ происходит фазовый переход, который заключается в переориентации ионов $NH_4^+$; первоначально считалось, что в высокотемпературной фазе происходит свободное вращение иона $NH_4^+$, однако измерения энтропии превращения не подтвердили это предположение. Фазовый переход можно изобразить следующей схемой:

$$\underset{\substack{\text{производная}\\ \text{структуры}\\ \text{типа CsCl}}}{\text{III}} \xrightarrow[\Delta S=R\ln 2]{243\text{K}} \underset{\substack{\text{производная}\\ \text{структуры}\\ \text{типа CsCl}}}{\text{II}}$$

В фазе III ионы $NH_4^+$, находящиеся в центрах кубической ячей-

ки структуры типа CsCl, имеют одинаковую ориентацию в каждой элементарной ячейке, т. е. они принимают одну из двух возможных ориентаций, изображенных на рис. 12.18. В фазе II возможны две различные ориентации ионов $NH_4^+$, и в различных элементарных ячейках ионы $NH_4^+$ ориентированы статистически в этих двух направлениях. Измеренное значение энтропии превращения соответствует величине $\Delta S = R \ln 2$. Это указывает на существование в фазе II лишь двух возможных ориентаций ионов $NH_4^+$. Если бы в фазе II происходило свободное вращение ионов $NH_4^+$, то изменение энтропии составляло бы гораздо бóльшую величину. При более высоких температурах в $NH_4Cl$ происходят другие полиморфные превращения.

## Упражнения

12.1. К какому типу фазовых переходов можно отнести следующие превращения: а) кварц→кристобалит ($SiO_2$); б) рутил→кварц ($GeO_2$); в) тетрагональный→моноклинный $ZrO_2$; г) алмаз→графит; д) сегнетоэлектрик→параэлектрик $BaTiO_3$ **(гл. 15)?**

12.2. Используя данные табл. 12.2, рассчитайте значения энтропии следующих превращений: а) низкотемпературная модификация кварца→высокотемпературная модификация; б) β→α-AgI; в) моноклинный→кубический $Li_2SO_4$. Какие выводы следуют из полученных значений?

12.3. Будут ли происходить фазовые переходы (и если будут, то какие) при повышении температуры и повышении давления в следующих веществах: а) $SiO_2$; б) ZnO; в) $SnO_2$ (структура рутила); г) $NH_4I$?

12.4. Теплота плавления металлического олова составляет 61 Дж/г. Рассчитайте изменение свободной энергии при плавлении 1 моль металлического олова, если плавление идет при равновесной температуре. Рассчитайте величину энтропии плавления.

## *Литература*


1. *Buerger M. J.*, Polimorphism and phase transformations, Fortschr. Miner., **39**, 9—24 (1961); Soviet Physics-Crystallography, **16**, 959—968 (1972).
2. *Flandrois S.*, Kinetics of phase changes in the solid state, J. Chem. Phys., **71** (6), 979—991 (1974).
3. *Henisch H., Roy R., Cross L. E.* (ed.), Phase Transitions, Pergamon Press, New York, 1973.
4. *Lipson H.*, Order-disorder changes in alloys, in: Progress in Metal Physics, Chalmers B. (ed.), vol. II, Butterworths, 1950.
5. *Moser H.*, Phys. Z., **37**, 737 (1936).
6. *Rao C. N. R., Rao K. J.*, Phase Transitions in Solids, McGraw-Hill, 1978.
7. *Rao K. J., Rao C. N. R.*, J. Mater. Sci., **1**, 238 (1966).
8. *Smoluchowski R.* (ed.), Phase Transformations in Solids, Wiley, New York, 1951.
9. *Subbarao E. C., Maiti H. S., Srivastava K. K.*, Martensitic transformation in zirconia, Phys. Stat Sol., **A21**, 9 (1974).

10. *Ubbelohde A. R.*, Thermal transformations in solids, Quart. Rev. (London), **11**, 246 (1957).
11. *Villafuerte-Castrejon M. E., West A. R.*, J. Chem. Soc. Faraday, 1, 77, 2297 (1981).
12. *West A. R.*, Z. Krist., **141**, 422 (1975).
13. *Wolten G. M.*, J. Amer. Ceram. Soc., 46, 418 (1963).

*Дополнительная литература. Кристиан Д. У.* Фазовые превращения. — В кн.: Физическое металловедение/Под ред. Р. Кана — М.: Мир, 1968, вып. 2, гл. 5; *Курдюмов Г. В., Утевский Л. М., Энтин Р. И.* Превращения в железе и стали. — М.: Наука, 1977; *Парсонидж Н., Стейвли Л.* Беспорядок в кристаллах. — М.: Мир, 1982, гл. 2; *Ролов Б. Н.* Размытые фазовые переходы. — Рига: Зинатне, 1972; *Уманский Я. С., Скаков Ю. А.* Физика металлов. — М.: Атомиздат, 1978, гл. 7.

# ОГЛАВЛЕНИЕ


**Предисловие редактора перевода** . . . . . 5

**Предисловие** . . . . . 7

**Глава 1. Что такое химия твердого тела?** . . . . . 8

**Глава 2. Препаративные методы** . . . . . 13

2.1. Твердофазные реакции . . . . . 13

2.1.1. Общие принципы . . . . . 13

2.1.2. Экспериментальное осуществление твердофазных реакций 23

2.1.3. Совместное осаждение как прием интенсификации твердофазных реакций . . . . . 27

2.1.4. Другие приемы предварительной гомогенизации . . . . 27

2.1.5. Кинетика твердофазных реакций . . . . . 29

2.2. Кристаллизация растворов, расплавов, стекол и гелей . . . 29

2.2.1. Кристаллизация из растворов и гелей. Синтез цеолитов . . 30

2.2.2. Кристаллизация из расплавов . . . . . 31

2.2.3. Кристаллизация стекол . . . . . 33

2.3. Транспортные реакции в паровой фазе . . . . . 33

2.4. Реакции внедрения и ионного обмена как методы получения новых соединений на основе существующих структур . . . . 37

2.4.1. Соединения внедрения на основе графита (СВГ) . . . 38

2.4.2. Соединения внедрения на основе дихалькогенидов переходных металлов и других слоистых и туннельных структур . . . 40

2.4.3. Реакции ионного обмена . . . . . 43

2.4.4. Синтез метастабильных фаз с использованием приемов «мягкой химии» . . . . . 45

2.5. Методы электрохимического восстановления . . . . . 46

2.6. Получение материалов в виде тонких слоев и пленок . . . 47

2.6.1. Химические и электрохимические методы . . . . . 48

2.6.2. Физические методы . . . . . 49

2.7. Выращивание монокристаллов . . . . . 51

2.7.1. Метод Чохральского . . . . . 51

2.7.2. Методы Бриджмена и Стокбаргера . . . . . 52

2.7.3. Зонная плавка . . . . . 52

2.7.4. Кристаллизация из растворов или расплавов . . . . . 53

2.7.5. Эпитаксиальный рост тонких слоев . . . . . 53

2.7.6. Газопламенный метод Вернейля . . . . . 55

2.7.7. Сопоставление различных методов . . . . . 55

2.8. Методы с использованием высоких давлений и гидротермальные методы . . . . . 55

2.8.1. Гидротермальные методы . . . . . 56

2.8.2. «Сухие» методы высокого давления . . . . . 59
Упражнения . . . . . 60
Литература . . . . . 61

**Глава 3. Применение физических методов для исследования твердых неорганических веществ . . . . . 62**

3.1. Введение . . . . . 62
3.2. Обзор методов исследования и областей их применения для изучения твердых тел . . . . . 64
3.2.1. Дифракционные методы . . . . . 64
3.2.1.1. Рентгеновские методы исследования порошков . . . 64
3.2.1.2. Высокотемпературная рентгенография порошков . . . 69
3.2.1.3. Рентгенографическое исследование монокристаллов . . 70
3.2.1.4. Электронография (дифракция электронов) . . . . 74
3.2.1.5. Нейтронография (дифракция нейтронов) . . . . . 76
3.2.2. Микроскопические методы . . . . . 79
3.2.3. Спектральные методы . . . . . 79
3.2.2.1. Оптическая микроскопия . . . . . 86
3.2.2.2. Электронная микроскопия . . . . . 92
3.2.3.1. Колебательная спектроскопия: ИК- и КР-спектры . . 94
3.2.3.2. Спектроскопия видимого излучения и УФ-спектроскопия 98
3.2.3.3. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) 103
3.2.3.4. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) . . . . . 108
3.2.3.5. Рентгеноспектральный анализ . . . . . 112
3.2.3.6. Электронная спектроскопия: ЭСХА, РФС, УФС, оже-спектроскопия, СХПЭЭ . . . . . 121
3.2.3.7. Ядерная γ-резонансная (мёссбауэровская) спектроскопия 126
Упражнения . . . . . 129
Литература . . . . . 130

**Глава 4. Термический анализ . . . . . 132**

4.1. Термогравиметрический анализ (ТГА) . . . . . 133
4.2. Дифференциальный термический анализ (ДТА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) . . . . . 134
4.3. Применение ДТА (ДСК) и ТГА . . . . . 137
4.3.1. Вводные замечания . . . . . 137
4.3.2. Некоторые особые области применения . . . . . 141
4.3.2.1. Стекла . . . . . 141
4.3.2.2. Полиморфные превращения и контроль свойств . . . 142
4.3.2.3. Изучение свойств материалов . . . . . 142
4.3.2.4. Построение фазовых диаграмм . . . . . 143
4.3.2.5. Изучение механизмов разложения . . . . . 144
4.3.2.6. Кинетика . . . . . 145
4.3.2.7. Измерения энтальпии и теплоемкости . . . . . 145
Упражнения . . . . . 146
Литература . . . . . 147

**Глава 5. Дифракция рентгеновских лучей . . . . . 148**

5.1. Рентгеновское излучение. Способы его генерации . . . . . 148
5.2. Дифракция . . . . . 152
5.2.1. Дифракционная решетка и дифракция света . . . . . 152
5.2.2. Кристаллы и дифракция рентгеновских лучей . . . . . 154
5.2.2.1. Уравнения Лауэ . . . . . 155
5.2.2.2. Закон Брэгга . . . . . 156

5.3. Определения . . . . . 157
5.3.1. Элементарные ячейки и кристаллографические системы . . 157
5.3.2. Симметрия. Закрытые операции симметрии, точечные группы 160
5.3.3. Выбор элементарной ячейки и кристаллографическая система 164
5.3.4. Открытые операции симметрии и пространственные группы симметрии . . . . . 167
5.3.5. Кристаллическая решетка. Решетка Бравэ . . . . . 168
5.3.6. Плоскости решетки, индексы Миллера и направления . . 170
5.3.7. Формулы для расчета межплоскостных расстояний . . . 174
5.3.8. Плоскости решетки и межплоскостные расстояния. Сколько их может быть? . . . . . 175
5.3.9. Систематическое погасание рефлексов . . . . . 176
5.3.10. Фактор повторяемости . . . . . 178
5.3.11. Число формульных единиц в ячейке. Плотность кристалла. Расчетные формулы . . . . . 180
5.4. Рентгеновский эксперимент . . . . . 181
5.4.1. Метод порошка. Принципиальные основы и применение 182
5.4.2. Методы исследования монокристаллов. Принципиальные основы и применение . . . . . 187
5.5. Интенсивность рефлексов . . . . . 194
5.5.1. Рассеяние рентгеновских лучей атомом . . . . . 195
5.5.2. Рассеяние рентгеновских лучей кристаллом . . . . . 198
5.5.3. Интенсивность рефлексов. Общие формулы и модельный расчет для $CaF_2$ . . . . . 200
5.5.4. Факторы, влияющие на интенсивность . . . . . 206
5.5.5. *R*-факторы и расшифровка структуры . . . . . 207
5.5.6. Карты электронной плотности . . . . . 208
5.6. Современные методы съемки порошкограмм и их применение 209
5.6.1. Порошковые дифрактометры . . . . . 209
5.6.2. Фокусирующие камеры (камеры Гинье) . . . . . 212
5.6.3. Расчет порошкограмм и сравнение дифрактограмм с рентгенограммами, полученными фотографическим методом . . . 214
5.6.3.1. Межплоскостные расстояния . . . . . 215
5.6.3.2. Интенсивности . . . . . 216
5.6.3.3. Форма (профиль) линии . . . . . 217
5.6.4. Высокотемпературная рентгенография порошков . . . . 217
5.6.5. Влияние размеров кристаллов на вид порошкограммы. Измерение размеров частиц . . . . . 219
5.6.6. Влияние напряжений на вид порошкограмм . . . . . 222
5.6.7. Уточнение параметров элементарной ячейки и индицирование порошкограмм . . . . . 222
5.6.8. Источники фонового излучения. Флуоресценция . . . . 224
5.6.9. Идентификация веществ по порошкограммам . . . . . 227
5.6.10. Определение структуры по порошкограммам . . . . . 228
5.6.11. Получение порошкограмм при исследовании монокристаллов. Камера Гандольфи . . . . . 230
5.6.12. Расчет порошкограмм по данным о кристаллической структуре . . . . . 231
5.6.13. Влияние симметрии кристалла и фактора повторяемости на вид порошкограммы . . . . . 232
5.6.14. Рентгенофазовый анализ порошков . . . . . 233
Упражнения . . . . . 234
Литература . . . . . 235

**Глава 6. Точечные группы, пространственные группы, кристаллическая структура . . . . . 237**
6.1. Кристаллографические точечные группы . . . . . 228
6.1.1. Примеры некоторых точечных групп . . . . . 239

6.1.1.1. Точечная группа 222 . . . . . 239
6.1.1.2. Точечная группа *mm*2 . . . . . 241
6.1.1.3. Точечная группа *mmm* . . . . . 242
6.1.1.4. Точечная группа 32 . . . . . 243
6.1.2. Примеры закрытых операций симметрии в молекулах: общие и частные позиции . . . . . 244
6.1.3. Центросимметричные и нецентросимметричные точечные группы . . . . . 246
6.2. Пространственные группы симметрии . . . . . 246
6.2.1. Триклинная группа $P\bar{1}$ . . . . . 248
6.2.2. Моноклинная группа C2 . . . . . 251
6.2.3. Моноклинная группа C2/*m* . . . . . 253
6.2.4. Ромбическая группа $P222_1$ . . . . . 256
6.2.5. Ромбическая группа F222 . . . . . 257
6.2.6. Тетрагональная группа $I4_1$ . . . . . 258
6.3. Пространственные группы и кристаллические структуры . . 259
6.3.1. Структура перовскита $SrTiO_3$ . . . . . 259
6.3.2. Структура рутила $TiO_2$ . . . . . 262
Упражнения . . . . . 267
Литература . . . . . 267

**Глава 7. Описательная кристаллохимия . . . . . 268**

7.1. Описание кристаллических структур . . . . . 268
7.1.1. Структуры с кубической и гексагональной плотнейшими упаковками (КПУ и ГПУ) . . . . . 269
7.1.2. Материалы, обладающие структурой с плотнейшей упаковкой 274
7.1.2.1. Металлы . . . . . 274
7.1.2.2. Сплавы . . . . . 276
7.1.2.3. Ионные структуры . . . . . 276
7.1.2.4. Структуры с ковалентными решетками . . . . . 281
7.1.2.5. Молекулярные структуры . . . . . 282
7.1.3. Другие способы организации структуры. Тетрагональная упаковка . . . . . 283
7.1.4. Структуры, построенные из пространственных полиэдров 284
7.2. Некоторые наиболее важные структурные типы . . . . . 289
7.2.1. Структуры типа каменной соли NaCl, цинковой обманки (сфалерита) ZnS и антифлюорита $Na_2O$ . . . . . 289
7.2.2. Структурные типы вюртцита ZnS и арсенида никеля NiAs 300
7.2.3. Структуры типа хлорида цезия CsCl . . . . . 310
7.2.4. Другие структуры со стехиометрией AX . . . . . 311
7.2.5. Структуры типа рутила $TiO_2$, $GdI_2$, $CdCl_2$ и $Cs_2O$ . . . 312
7.3. Общие сведения о структурах силикатов . . . . . 319
Упражнения . . . . . 322
Литература . . . . . 323

**Глава 8. Некоторые факторы, влияющие на структуру кристаллов . . 324**

8.1. Предварительные замечания . . . . . 324
8.1.1. Стехиометрия (общая формула) и валентность элементов. Координационные числа . . . . . 324
8.1.2. Типы химической связи . . . . . 326
8.1.3. Размеры атомов или ионов . . . . . 328
8.2. Ионные структуры . . . . . 329
8.2.1. Ионы и ионные радиусы . . . . . 330
8.2.2. Ионные структуры. Общие закономерности . . . . . 335
8.2.3. Правила о соотношениях радиусов . . . . . 338
8.2.4. Граничные отношения радиусов и структурные искажения 342

8.2.5. Энергия решетки ионных кристаллов . . . . . 343
8.2.6. Уравнение Капустинского . . . . . 347
8.2.7. Цикл Борна — Габера и термохимические расчеты . . . 348
8.2.8. Устойчивость реальных и гипотетических соединений . . 351
8.2.8.1. Соединения инертных газов . . . . . 351
8.2.8.2. Соединения элементов с пониженной и повышенной степенями окисления . . . . . 352
8.2.9. Поляризация и частично ковалентная связь . . . . . 354
8.3. Координационные полимерные структуры — модель Сандерсона 354
8.3.1. Эффективный заряд ядра . . . . . 355
8.3.2. Атомные радиусы . . . . . 356
8.3.3. Электроотрицательность и частичные заряды атомов . . 357
8.3.4. Координационные полимерные структуры . . . . . 361
8.3.5. Расчеты энергии связи . . . . . 362
8.3.6. Энергия связи и структура . . . . . 365
8.3.7. Итоговые замечания о приближении Сандерсона . . . . 367
8.4. Диаграммы Музера — Пирсона и ионность связи . . . . . 368
8.5. Валентность связи и длина связи . . . . . 370
8.6. Влияние несвязывающих электронов . . . . . 373
8.6.1. Влияние *d*-электронов . . . . . 373
8.6.1.1. Расщепление энергетических уровней в кристаллическом поле . . . . . 374
8.6.1.2. Ян-теллеровские искажения . . . . . 379
8.6.1.3. Окружение в форме плоского квадрата . . . . . 381
8.6.1.4. Тетраэдрическое поле . . . . . 382
8.6.1.5. Сравнение тетраэдрического и октаэдрического окружений 383
8.6.2. Эффект инертных пар . . . . . 385
Упражнения . . . . . 386
Литература . . . . . 387

**Глава 9. Дефекты в кристаллах и нестехиометрия . . . . . 388**

9.1. Совершенные и несовершенные кристаллы . . . . . 388
9.2. Типы дефектов . . . . . 390
9.3. Точечные дефекты . . . . . 391
9.3.1. Дефекты Шоттки . . . . . 391
9.3.2. Дефекты Френкеля . . . . . 392
9.3.3. Термодинамика образования дефектов Шоттки и Френкеля 393
9.3.4. Центры окраски . . . . . 397
9.3.5. Вакансии и межузельные атомы в нестехиометрических кристаллах . . . . . 399
9.4. Кластеры или агрегаты дефектов . . . . . 400
9.5. Антиструктурные дефекты . . . . . 405
9.6. Протяженные дефекты . . . . . 407
9.6.1. Структуры кристаллического сдвига . . . . . 407
9.6.2. Дефекты упаковки . . . . . 411
9.6.3. Границы блоков и антифазные домены (границы) . . . . 411
9.7. Нестехиометрия и дефекты. Общие замечания . . . . . 412
9.8. Дислокации, механические свойства и реакционная способность твердых тел . . . . . 415
9.8.1. Наблюдение дислокаций . . . . . 422
9.8.2. Дислокации и структура кристаллов . . . . . 424
9.8.3. Дислокации, вакансии и дефекты упаковки . . . . . 429
9.8.4. Дислокации и границы блоков . . . . . 433
Упражнения . . . . . 434
Литература . . . . . 434

**Глава 10. Твердые растворы** . . . . . 436
10.1. Твердые растворы замещения . . . . . 436
10.2. Твердые растворы внедрения . . . . . 439
10.3. Более сложные механизмы образования твердых растворов 440
10.3.1. Образование катионных вакансий . . . . . 440
10.3.2. Механизм внедренных анионов . . . . . 441
10.3.3. Образование анионных вакансий . . . . . 441
10.3.4. Механизм внедренных катионов . . . . . 442
10.3.5. Двойное замещение . . . . . 443
10.4. Общие замечания об условиях образования твердых растворов 444
10.5. Экспериментальные методы изучения твердых растворов . . 445
10.5.1. Рентгенография порошков . . . . . 445
10.5.2. Измерения плотности . . . . . 450
10.5.3. Изменение температур фазовых переходов в твердых растворах . . . . . 452
Упражнения . . . . . 453
Литература . . . . . 453

**Глава 11. Интерпретация фазовых диаграмм** . . . . . 454

11.1. Определения . . . . . 455
11.2. Однокомпонентные системы . . . . . 461
11.2.1. Диаграмма $H_2O$ . . . . . 462
11.2.2. Диаграмма $SiO_2$ . . . . . 463
11.2.3. Однокомпонентные системы в конденсированном состоянии 464
11.3. Двухкомпонентные конденсированные системы . . . . . 464
11.3.1. Система простого эвтектического вида . . . . . 464
11.3.2. Бинарные системы с образованием химических соединений 468
11.3.3. Бинарные системы с несмешивающимися жидкостями . . 472
11.3.4. Бинарные системы с твердыми растворами . . . . . 475
11.3.5. Бинарные системы с фазовыми переходами в твердом состоянии . . . . . 482
11.4. Трехкомпонентные конденсированные системы . . . . . 487
11.4.1. Простые эвтектические системы, не образующие двойных и тройных соединений . . . . . 489
11.4.2. Тройные системы с двойными соединениями . . . . . 492
11.4.3. Субсолидусные равновесия . . . . . 497
11.4.4. Тройные системы с твердыми растворами . . . . . 498
Упражнения . . . . . 502
Литература . . . . . 503

**Глава 12. Фазовые переходы** . . . . . 504

12.1. Что такое фазовые переходы? . . . . . 504
12.2. Классификация Бюргера: реконструктивные и деформационные фазовые переходы . . . . . 505
12.3. Термодинамическая классификация фазовых переходов . . . 511
12.4. Применение температурных зависимостей энергии Гиббса. Стабильные и метастабильные фазы . . . . . 520
12.5. Классификация Уббелоде: размытые и точечные фазовые переходы . . . . . 524
12.6. Представление фазовых переходов на диаграммах состояния 525
12.7. Кинетика фазовых переходов . . . . . 526
12.7.1. Критический размер зародышей . . . . . 529
12.7.2. Кинетические уравнения . . . . . 532
12.7.2.1. Скорость зародышеобразования . . . . . 532
12.7.2.2. Общая скорость превращения. Уравнение Аврами . . 533

12.7.2.3. Диаграммы время — температура — превращение (TTT-диаграммы) . . . . . 534
12.7.3. Факторы, влияющие на кинетику фазовых переходов . . 535
12.8. Кристаллохимия и фазовые переходы . . . . . 540
12.8.1. Изменение структуры с ростом температуры и давления 540
12.8.2. Мартенситные превращения . . . . . 542
12.8.3. Переходы типа порядок — беспорядок . . . . . 545
Упражнения . . . . . 547
Литература . . . . . 547

# СОДЕРЖАНИЕ 2-Й ЧАСТИ

Глава 13. Ионная проводимость и твердые электролиты

Глава 14. Электронные свойства и зонная теория. Металлы, полупроводники, твердые неорганические соединения, их цветность

Глава 15. Другие электрические свойства

Глава 16. Магнитные свойства

Глава 17. Оптические свойства. Люминесценция и лазеры

Глава 18. Стекло

Глава 19. Цемент и бетон

Глава 20. Огнеупорные материалы

Глава 21. Органическая химия твердого тела

Приложение

Формульный указатель

Предметный указатель

## УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ!

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу: 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2, издательство «Мир».

Учебное издание

Антони Р. Вест

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

ТЕОРИЯ И ПРИЛОЖЕНИЯ

В 2-х частях

Часть 1

Заведующий редакцией академик О. А. Реутов
Зам. зав. редакцией З. Ф. Ходецкая
Научный редактор Т. И. Почкаева
Младший редактор Н. П. Власова
Художник А. Д. Смеляков
Художественный редактор М. Н. Кузьмина
Технический редактор Т. А. Максимова
Корректор Т. П. Пашковская

ИБ № 6767

Сдано в набор 7.08.87. Подписано в печать 18.01.88. Формат 60×90¹/₁₆. Печать высокая. Бумага кн. журн. Сыкт. Гарнитура литературная. Объем 17,50 бум. л. Усл. печ. л. 35. Усл. кр.-отт. 35. Уч.-изд. л. 33,20. Изд. № 3/5317. Тираж 4000 экз. Зак. 1169. Цена 6 руб.

Издательство «Мир». 129820, ГСП, Москва, И-110, 1-й Рижский пер., 2.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 113105, Москва, Нагатинская ул., д. 1.

# ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
# ВЫПУСКАЕТ В СВЕТ В 1989 ГОДУ
# КНИГИ ПО ХИМИИ

Харгиттаи И., Харгиттаи М. Симметрия глазами химика: Пер. с анг. — 30 л., 6 р. 30 к.

Книга известных венгерских исследователей написана в необычном ключе, находясь на грани между популярным и специальным изложением. В форме, доступной для химиков всех специальностей, рассматриваются представления о симметрии для различных химических проблем, начиная с простейших молекул и кончая химическими реакциями и кристаллами.

Для широкого круга химиков — научных работников, инженеров, преподавателей и студентов.

Заблаговременно оформляйте заказы на интересующие Вас книги. Заказы принимают магазины, распространяющие научно-техническую литературу. Своевременно сданный заказ гарантирует приобретение нужных Вам книг.

# ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
# ВЫПУСКАЕТ В СВЕТ В 1989 ГОДУ
# КНИГИ ПО ХИМИИ

Хартли Ф. Закрепленные металлокомплексы — новое поколение катализаторов: Пер. с англ. — 25 л., 5 р. 30 к.

Книга из зарубежной серии «Катализ металлокомплексами», посвященная новому направлению в области катализа, а именно катализу нанесенными или иммобилизованными комплексами, написана известным английским специалистом. Сделанное автором обобщение результатов исследований в этом направлении важно как в теоретическом плане — развитие общей теории катализа и выработка научно-обоснованного подхода к подбору каталитических систем, так и в практическом отношении — совершенствование технологических процессов за счет усовершенствования основных стадий (отделение и реактивация катализаторов и т. п.).

Для исследователей, преподавателей вузов, инженерно-технических работников, занятых приготовлением, изучением и применением катализаторов.

Заблаговременно оформляйте заказы на интересующие Вас книги. Заказы принимают магазины, распространяющие научно-техническую литературу. Своевременно сданный заказ гарантирует приобретение нужных Вам книг.