

Лекция № 5. Строение вещества в конденсированном состоянии. Аморфное и кристаллическое состояние вещества. Типы химической связи в кристаллах. Общие представления о строении кристаллов: элементы симметрии, кристаллографические сингонии, элементарные ячейки кубической сингонии и их характеристики. Дефекты кристаллической структуры. Понятие о жидких кристаллах.

Любое вещество может существовать в газообразном, жидком или твердом состоянии. Твердые вещества могут находиться в *аморфном или кристаллическом состоянии*.

Кристаллическое состояние характеризуется симметрией расположения частиц (атомов, молекул, ионов) в пространстве, так называемым *дальним порядком*, распространяющимся на весь объем кристалла.

Для *аморфного состояния* характерно наличие только *ближнего порядка*, т.е. отсутствие трехмерной периодичности структуры, характерной для кристаллов. Структуры аморфных веществ напоминают жидкости, однако обладают гораздо большей вязкостью и меньшей текучестью. Аморфное состояние обычно неустойчиво. Под действием механических нагрузок или при изменении температуры аморфные тела могут закристаллизоваться. Физические и химические свойства вещества в аморфном состоянии могут существенно отличаться от свойств вещества в кристаллическом состоянии. Реакционная способность веществ в аморфном (или стеклообразном) состоянии значительно выше, чем в кристаллическом.

Аморфные тела *изотропны*, то есть их механические, оптические, электрические и другие свойства не зависят от направления. У аморфных тел нет фиксированной температуры плавления: они размягчаются в некотором температурном интервале. Переход аморфного вещества из твердого состояния в жидкое не сопровождается скачкообразным изменением свойств.

Кристаллические вещества плавятся при постоянной температуре, их физические свойства анизотропны, т.е. зависят от направления воздействия, они характеризуются строгой повторяемостью одного и того же элемента структуры (элементарной ячейки) во всех направлениях. *Элементарная ячейка* представляет собой наименьший объем кристалла в виде параллелепипеда, повторяющегося в кристалле бесконечное число раз.

Некоторые твердые вещества имеют одинаковые кристаллические структуры, т.е. являются *изоморфными*. В то же время одно и то же вещество может образовывать разные кристаллические структуры, это явление называется *полиморфизмом*.

Изоморфизм заключается в способности атомов, ионов или молекул замещать друг друга в кристаллических структурах.

При совместной кристаллизации изоморфных веществ образуются смешанные кристаллы. Это возможно лишь в том случае, если замещающие друг друга частицы мало различаются по размерам (не более 15%) и имеют сходное пространственное расположение атомов или ионов. К таким веществам относятся, например, квасцы. В кристаллах алюмокалиевых квасцов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ катионы калия могут быть частично или полностью заменены катионами рубидия или аммония, а катионы алюминия - катионами хрома (III) или железа (III).

Изоморфизм широко распространен в природе. Большинство минералов представляет собой изоморфные смеси сложного переменного состава. Например, в минерале сфалерите ZnS до 20% атомов цинка могут быть замещены атомами железа. С изоморфизмом связано геохимическое поведение редких и рассеянных элементов, их распространение в горных породах и рудах.

Изоморфное замещение определяет многие полезные свойства искусственных материалов современной техники - полупроводников, ферромагнетиков, лазерных материалов.

Полиморфизм - способность твердых веществ существовать в двух и более формах с различной кристаллической структурой и свойствами при одном и том же химическом

составе.

Например, углерод может существовать в виде нескольких полиморфных модификаций (алмаз, графит, карбины и фуллерены), которые резко различаются по физическим свойствам. Наиболее стабильной формой существования углерода является графит, однако и другие его модификации при обычных условиях могут сохраняться сколь угодно долго. При высоких температурах они переходят в графит. В случае алмаза это происходит при нагревании выше 1000°C в отсутствие кислорода. Обратный переход осуществить гораздо труднее. Необходима не только высокая температура ($1200\text{--}1600^{\circ}\text{C}$), но и огромное давление порядка 100 тысяч атмосфер. Превращение графита в алмаз проходит легче в присутствии расплавленных металлов (железа, кобальта, хрома и других), являющихся катализаторами.

Полиморфные модификации принято обозначать греческими буквами α , β , γ , δ , ϵ ,... начиная с модификаций, устойчивых при низких температурах.

Переход одной кристаллической модификации в другую называется *полиморфным превращением*, которое происходит при изменении температуры или давления и сопровождается скачкообразным изменением свойств.

Полиморфные превращения могут проходить и без существенного изменения структуры. Иногда изменение кристаллической структуры вообще отсутствует, например, при переходе $\alpha\text{-Fe}$ в $\beta\text{-Fe}$ при 769°C структура железа не меняется, однако исчезают его ферромагнитные свойства.

В зависимости от того, какие частицы (атомы, ионы или молекулы) находятся в узлах кристаллической решетки и какие *химические связи* действуют между ними, выделяют несколько типов кристаллов: *ионные, атомно - ковалентные, металлические, молекулярные*.

Ионные кристаллы образованы катионами и анионами, между которыми действует ионная связь. Ионные кристаллы могут состоять из одноатомных и однозарядных ионов (например, галогениды щелочных металлов), а могут содержать многоатомные многозарядные катионы и анионы, например, Al^{3+} , NO_3^- , SO_4^{2-} .

Ионные кристаллы отличаются высокими температурами плавления и хрупкостью. В расплавленном состоянии вещества, образующие ионные кристаллы, электропроводны. При растворении в воде они диссоциируют на катионы и анионы, образующиеся растворы также электропроводны.

Большинство ионных соединений кристаллизуется по одному из структурных типов, которые отличаются друг от друга значением *координационного числа*, то есть числом ближайших соседей, находящихся на одинаковом расстоянии от данного иона. Для ионных соединений с равным числом катионов и анионов известно четыре основных типа кристаллических решеток: *хлорида натрия* (тип NaCl - координационное число обоих ионов равно 6), *хлорида цезия* (тип CsCl - координационное число обоих ионов равно 8), *сфалерита* и *вюрцита* ZnS (оба структурных типа характеризуются одинаковым координационным числом катиона и аниона, равным 4).

Если число катионов вдвое меньше числа анионов, то координационное число катионов должно быть вдвое больше координационного числа анионов. Например, для структурного типа *флюорита* CaF_2 координационное число катиона равно 8, аниона - 4.

Атомно – ковалентные кристаллы состоят из атомов, объединенных ковалентными связями. Из простых веществ только бор и элементы IVA - группы (алмаз, кремний, германий и серое олово) имеют такие кристаллические решетки. Нередко соединения неметаллов друг с другом (например, диоксид и карбид кремния) также образуют атомные кристаллы.

Атомные кристаллы плавятся при высоких температурах, твердые, прочные, плохо проводят теплоту и электричество, практически нерастворимы в каких-либо растворителях. Для них характерна низкая реакционная способность. Типичным представителем атомного кристалла является алмаз.

Молекулярные кристаллы построены из отдельных молекул, внутри которых атомы

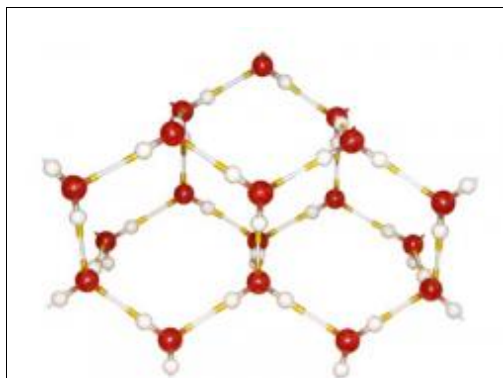


Рис.1. Кристаллическая структура льда

соединены ковалентными связями. Между молекулами действуют более слабые межмолекулярные силы. Они легко разрушаются, поэтому молекулярные кристаллы имеют низкие температуры плавления, малую твердость, высокую летучесть. Вещества, образующие молекулярные кристаллические решетки, не обладают электрической проводимостью, их растворы и расплавы также не проводят электрический ток.

Большинство неметаллов в виде простых веществ (например, иод, сера, аргон) и ассоциированных соединений (например, вода, диоксид углерода), а также практически все твердые органические вещества образуют молекулярные

кристаллы. Если в кристалле преобладают межмолекулярные силы, то для него характерны большие координационные числа (например, для I_2 и Ag координационное число $K = 12$), при наложении направленных ковалентных или водородных связей оно уменьшается (например, для льда $K = 4$, рис. 1).

Для металлов характерна *металлическая делокализованная связь*, распространяющаяся на весь кристалл. В металлических кристаллах ядра атомов расположены таким образом, чтобы их упаковка была как можно более плотной, что определяет большие координационные числа (8, 12). Металлические кристаллы обладают высокой электрической проводимостью и теплопроводностью, металлическим блеском и непрозрачностью, легкой деформируемостью.

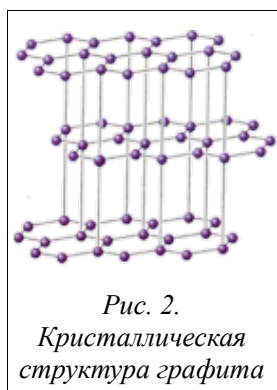


Рис. 2.
Кристаллическая структура графита

Такая классификация кристаллических решеток отвечает предельным случаям.

Большинство кристаллов неорганических веществ принадлежит к промежуточным типам - ковалентно-ионным, молекулярно-ковалентным и т.д.

Например, кристаллическая решетка *графита* состоит из плоских слоев атомов, которые находятся на большом расстоянии друг от друга и связаны межмолекулярными силами, внутри каждого слоя связи ковалентно-металлические, в результате действия которых графит проявляет электропроводящие свойства (рис.2).

Геометрически правильная форма кристаллов обусловлена, прежде всего, их строго закономерным внутренним строением.

Изучением внутреннего строения и формы кристаллов занимается *кристаллография*.

Экспериментально изучать внутреннюю структуру кристалла начали в XX в с разработкой метода рентгеноструктурного анализа. Длины волн рентгеновского излучения имеют такой же порядок, что и размеры атомов в кристалле, поэтому кристалл с его упорядоченной структурой является дифракционной решеткой для рентгеновских лучей.

Кристаллические решетки описываются в особых *кристаллографических координатных осях*, которые имеют конечные размеры a , b и c и пересекаются под определенными углами α , β и γ (рис. 3). Кристаллографические оси и углы между ними задают длину ребер и их взаимную ориентацию в элементарной ячейке.

Несмотря на многообразие форм кристаллов, их можно классифицировать, выделив элементы симметрии. В кристаллографии выделяют 32 группы симметрии, каждая из которых характеризуется определенным сочетанием элементов симметрии, к которым относятся оси симметрии, плоскости симметрии, центр симметрии.

Осью симметрии называют воображаемую линию, при повороте вокруг которой на 360° , кристалл совпадает сам с собой n раз. Число совпадений определяет *порядок оси*

симметрии.

Плоскость симметрии делит кристалл на две зеркально отображаемые части.

Центром симметрии называют точку, в которой пересекаются и делятся пополам оси симметрии.

Все группы симметрии кристаллов подразделяются на три категории: низшую, среднюю и высшую. Категории делятся на кристаллографические системы, или сингонии, характеризующиеся углами α, β, γ и ребрами a, b и c .

Различают семь кристаллографических сингоний, отличающихся соотношениями углов и ребер между собой (табл. 1), которым отвечают четырнадцать типов элементарных ячеек (рис. 4).

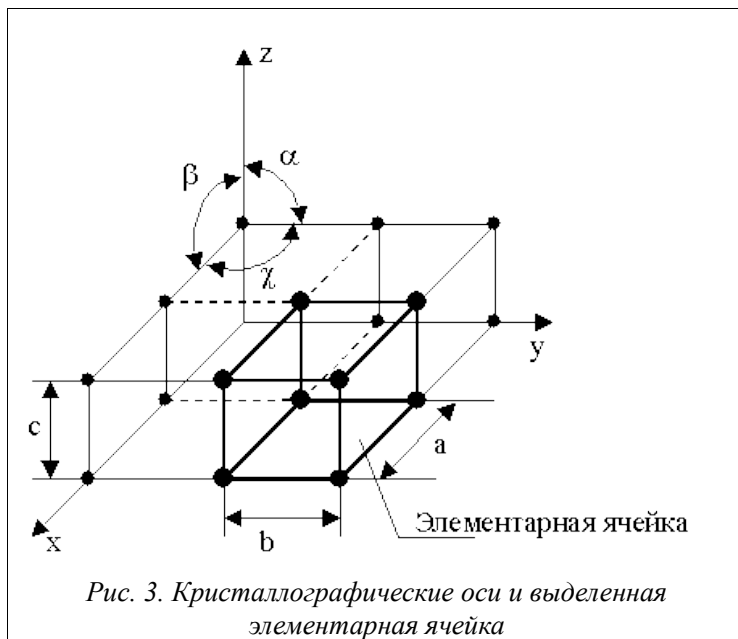
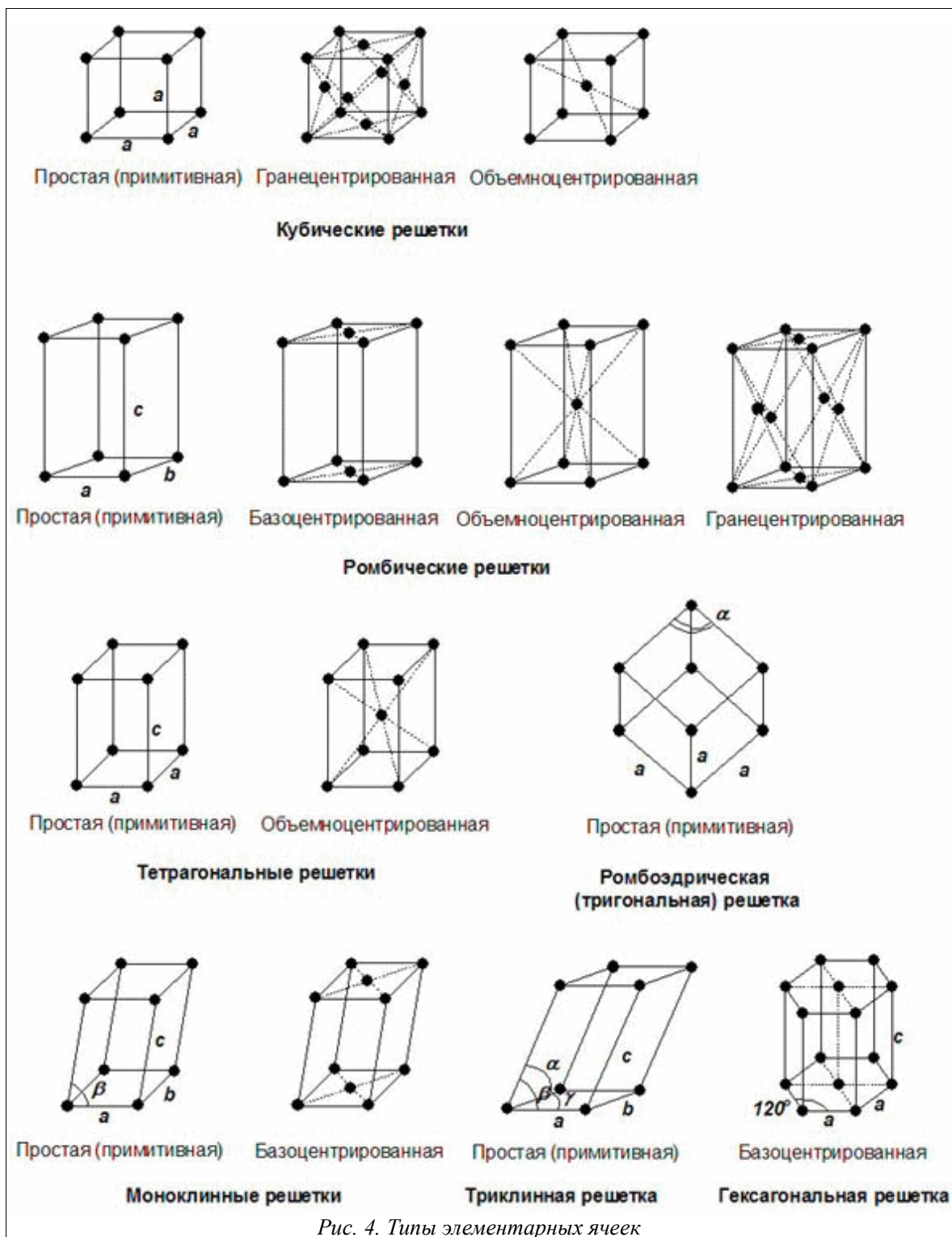


Рис. 3. Кристаллографические оси и выделенная элементарная ячейка

Таблица 1. Типы кристаллографических сингоний

Сингония	Углы между осями, град	Соотношение ребер	Геометрическая форма
Кубическая	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	$a = b = c$	Примитивный куб
	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	$a = b = c$	Объемноцентрированный куб
	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	$a = b = c$	Гранецентрированный куб
Тетрагональная	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	$a = b \neq c$	Призма на квадратном основании
	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	$a = b \neq c$	Объемноцентрированная призма на квадратном основании
Гексагональная	$\alpha = \beta = 90, \gamma = 120$	$a \neq b \neq c$	Правильная шестиугольная призма
Ромбическая (орторомбическая)	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	$a \neq b \neq c$	Прямоугольный параллелепипед
	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	$a \neq b \neq c$	Объемноцентрированный прямоугольный параллелепипед
	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	$a \neq b \neq c$	Базоцентрированный прямоугольный параллелепипед
	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	$a \neq b \neq c$	Гранецентрированный прямоугольный параллелепипед
Ромбоэдрическая (тригональная)	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90$	$a = b = c$	Ромбоэдр
Моноклинная	$\alpha = \beta = 90, \gamma \neq 90$	$a \neq b \neq c$	Прямой параллелепипед
	$\alpha = \beta = 90, \gamma \neq 90$	$a \neq b \neq c$	Базоцентрированный прямой параллелепипед
Триклинная	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	$a \neq b \neq c$	Произвольный параллелепипед



Низшая категория включает три сингонии: триклинную, моноклинную и ромбическую; средняя включает тригональную, тетрагональную и гексагональную сингонии; к высшей категории относится одна кубическая сингония, которая имеет оси высших порядков - четвертого и второго.

Металлы кристаллизуются в решетках с максимально плотной упаковкой частиц. Такая упаковка частиц характерна для кубической гранецентрированной и гексагональной решеток, координационное число которых равно 12. В кубической гранецентрированной решетке кристаллизуется медь, в гексагональной плотной упаковке — магний. Щелочные

металлы кристаллизуются в менее плотных решетках — кубических объемноцентрированных с координационным числом 8.

Многие вещества с ионной кристаллической решеткой также кристаллизуются в кубической сингонии.

Элементарные ячейки кубической сингонии и их характеристики

Кубическая сингония имеет наибольшее количество элементов симметрии — 23 элемента, из них 1 центр симметрии, 9 плоскостей (три параллельные граням и шесть диагональных), 13 осей (три оси четвертого порядка, четыре — третьего и шесть — второго).

На рис. 5 изображены некоторые элементы симметрии куба: а) 3 плоскости симметрии, перпендикулярные ребрам куба; б, в) 4 из 6 плоскостей симметрии, перпендикулярные диагоналям граней куба; г) 2 из 6 осей симметрии 2-го порядка, параллельные диагоналям граней куба, проходящие через середины противоположных ребер; д) 3 оси симметрии 4-го порядка, перпендикулярные граням куба и проходящие через их центры; е) 4 оси симметрии 3-го порядка, параллельные диагоналям куба, проходящие через его вершины.

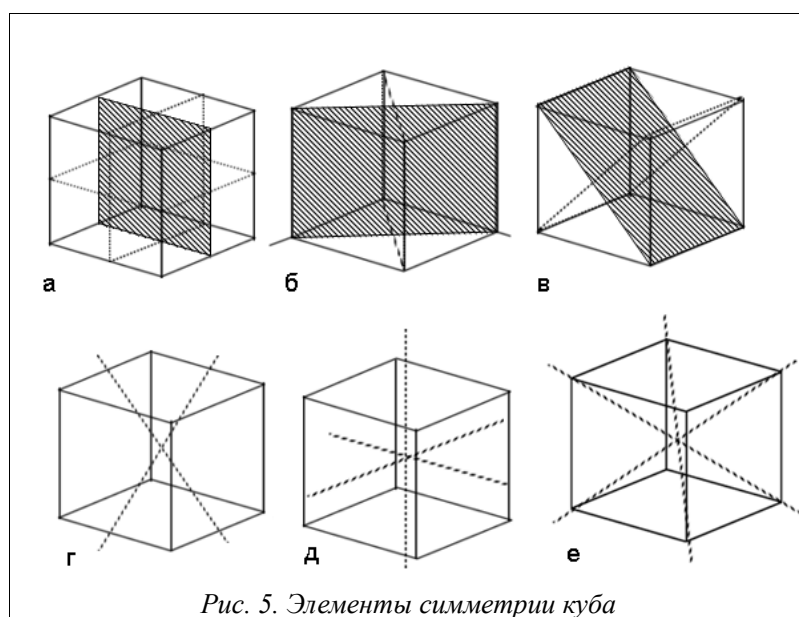


Рис. 5. Элементы симметрии куба

Основные параметры элементарной ячейки: a — ребро куба; Z — число структурных (или формульных) единиц (атомов, ионов, молекул), необходимых для построения элементарной ячейки в теле кристалла; d — кратчайшее расстояние между структурными единицами; r — эффективный радиус частицы (для атомного и металлического кристалла $r = (d/2)$, для ионного $d = r_{\text{катиона}} + r_{\text{аниона}}$); K — координационное число (число атомов или ионов, находящихся на кратчайшем расстоянии от данной).

Для ячеек кубической сингонии можно получить следующие соотношения, связывающие параметры решетки с физическими свойствами кристалла:

$$V = a^3 = m/\rho = \frac{MZ}{\rho N_A},$$

где V — объём элементарной ячейки, a — ребро куба, m — масса элементарной ячейки, ρ — плотность вещества, Z — число структурных (или формульных) единиц, M — молярная масса вещества, N_A — число Авогадро.

На рис. 6 и 7 приведены элементарные ячейки атомных и ионных кристаллов кубической сингонии.

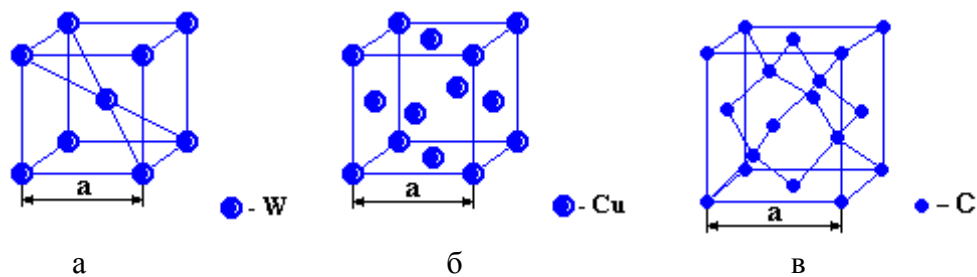


Рис. 6. Элементарные ячейки атомных кристаллов: а) объемно-центрированная (ОЦК), или тип вольфрама W; б) гранецентрированная (ГЦК), или тип меди Cu; в) решетка алмаза C

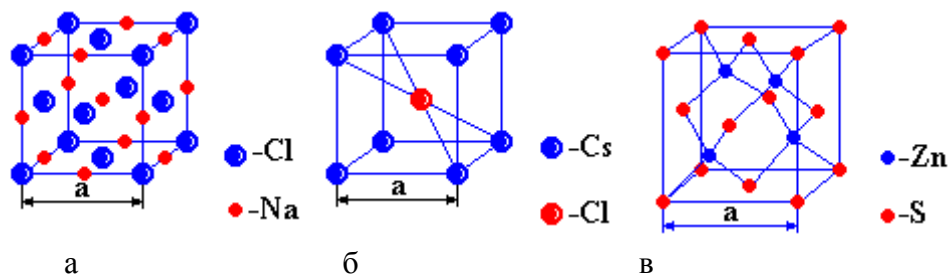


Рис. 7. Элементарные ячейки ионных кристаллов: а) тип NaCl, б) тип CsCl, в) тип ZnS (сфалерит) – алмазоподобная решетка

В табл. 2 приведены основные параметры элементарных ячеек кубической сингонии. Кратчайшее расстояние d и эффективный радиус частицы r выражены через ребро кубической элементарной ячейки a .

Таблица 2. Основные параметры элементарных ячеек кубической сингонии

Тип кристалла	d	r	K	Z
ОЦК	$\frac{a \cdot \sqrt{3}}{2}$	$\frac{a \cdot \sqrt{3}}{4}$	8	2
ГЦК	$\frac{a \cdot \sqrt{2}}{2}$	$\frac{a \cdot \sqrt{2}}{4}$	12	4
алмаз	$\frac{a \cdot \sqrt{3}}{4}$	$\frac{a \cdot \sqrt{3}}{8}$	4	8
NaCl	$\frac{a}{2}$	$\frac{a}{2} = r_{\text{кат}} + r_{\text{анион}}$	$K_{\text{кат}} = K_{\text{анион}} = 6$	4
CsCl	$\frac{a \cdot \sqrt{3}}{2}$	$\frac{a \cdot \sqrt{3}}{2} = r_{\text{кат}} + r_{\text{анион}}$	$K_{\text{кат}} = K_{\text{анион}} = 8$	1
ZnS	$\frac{a \cdot \sqrt{3}}{4}$	$\frac{a \cdot \sqrt{3}}{4} = r_{\text{кат}} + r_{\text{анион}}$	$K_{\text{кат}} = K_{\text{анион}} = 4$	4

Примечание: Z для ионных кристаллов равно числу молекул; M – молярная масса молекулы

Дефекты кристаллической структуры

В реальном кристалле всегда наблюдаются отклонения от идеального расположения атомов по всему объему кристалла. Реальные кристаллические вещества имеют различные нарушения в пространственном расположении частиц в объеме, которые могут быть либо атомарного размера, либо макроскопических размеров, заметных даже невооруженным глазом.

Нарушения периодичности кристаллической структуры в реальных монокристаллах называются *дефектами*. Дефекты образуются в процессе роста кристалла из расплава или

раствора, а также под влиянием внешних воздействий. Различают точечные дефекты и линейные дефекты, или дислокации.

Неправильное расположение *отдельных атомов* в решетке приводит к образованию *точечных дефектов*, которые могут заключаться в замене атома данного вещества чужим атомом (атомом примеси) (рис. 8, а), внедрении лишнего атома в междоузлие (рис. 8, б), образовании *вакансии* в результате отсутствия атома в узле (рис. 8, в).

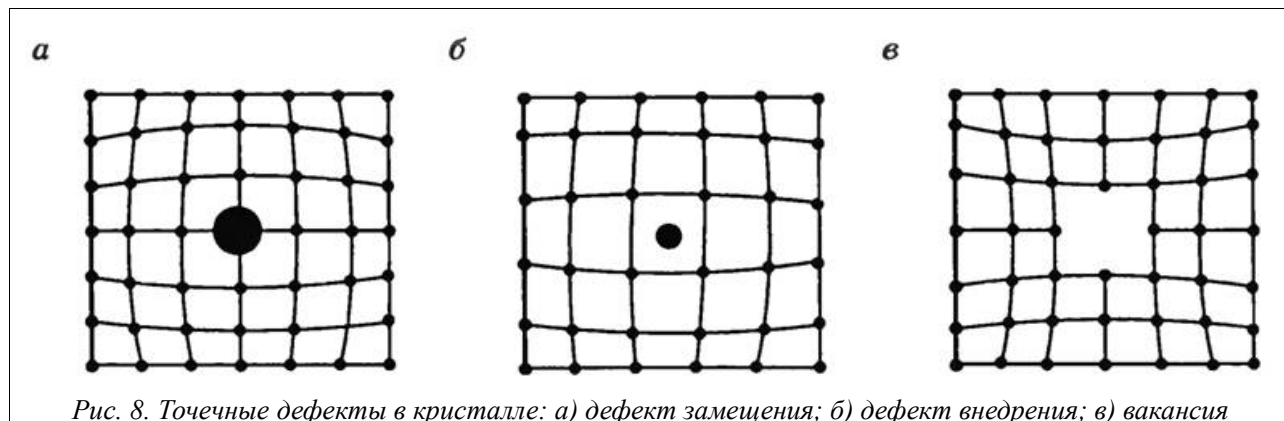


Рис. 8. Точечные дефекты в кристалле: а) дефект замещения; б) дефект внедрения; в) вакансия

Двумерные дефекты (или *дислокации*) возникают при пластических деформациях, в местах нарушения совпадения кристаллических плоскостей или соединения точечных дефектов в цепочки. Дислокации могут перемещаться в кристалле, накапливаться в местах наибольших механических напряжений, выходить на поверхность кристалла и создавать нарушения поверхностного слоя.

Различают краевые дислокации (рис. 9), возникающие при обрыве атомных плоскостей в процессе деформации. Существуют также винтовые дислокации, которые можно представить как результат разреза кристалла по полуплоскости и последующего сдвига лежащих по разные стороны разреза частей решетки навстречу друг другу на величину одного периода (рис. 10), а также более сложные типы дислокаций.

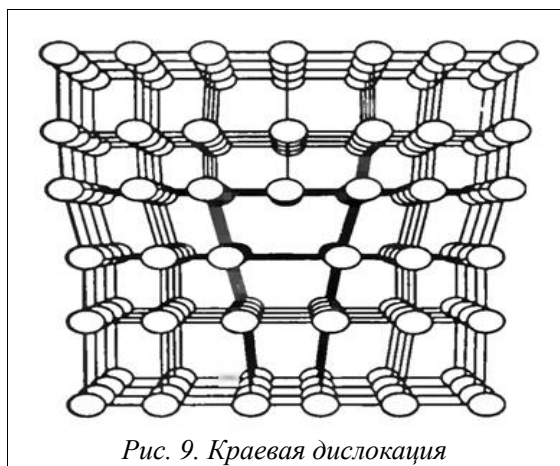


Рис. 9. Краевая дислокация

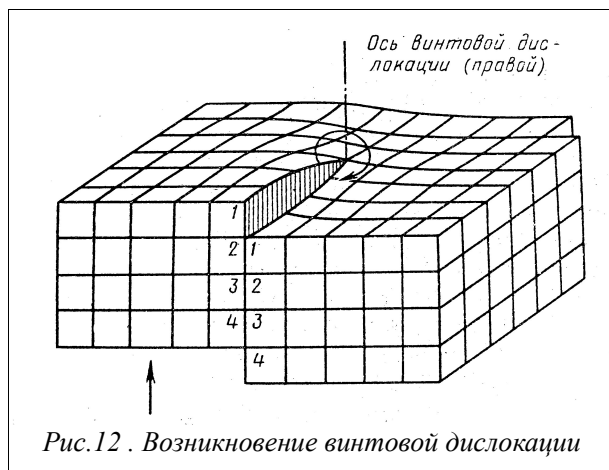


Рис. 12. Возникновение винтовой дислокации

Дефекты любого типа в кристалле влияют на его свойства: изменяют механические свойства, окраску, электропроводность, теплопроводность и др.

Понятие о жидких кристаллах

При охлаждении некоторые жидкие вещества переходят в новое состояние, похожее и на жидкое, и на твердое, в котором они сохраняют текучесть, но уже проявляют анизотропные свойства и обладают определенной упорядоченностью структуры. Такое состояние вещества называют *жидкокристаллическим*.

Жидкокристаллическое состояние проявляется в определенном температурном интервале, ниже которого вещества ведут себя как кристаллы, выше – как жидкости.

По степени молекулярной упорядоченности жидкие кристаллы занимают промежуточное положение между твердыми кристаллами, в которых существует трехмерный дальний порядок, и жидкостями, имеющими только ближний порядок в расположении частиц. Поэтому жидкокристаллическое состояние часто называют *мезоморфным* ("мезос" - промежуточный), а само вещество - *мезофазой*. Наиболее часто жидкокристаллическое состояние встречается у органических веществ, молекулы которых имеют удлиненную или дискообразную форму. Своеобразное сочетание свойств, присущих как жидкостям, так и кристаллам, обусловлено особенностью внутренней молекулярной структуры жидких кристаллов.

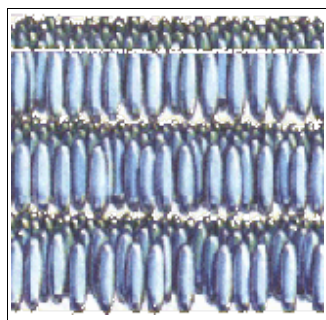


Рис. 11. Сметический тип жидкого кристалла

Различаются три основных типа жидких кристаллов: *сметический, нематический и холестерический*.

Сметические (от греч. "сметма" – мыло) жидкие кристаллы (рис. 11) могут быть образованы веществами, молекулы которых имеют вытянутую сигарообразную форму, причем они ориентированы параллельно друг другу во всем объеме и образуют тонкие слои. Сметическими жидкими кристаллами являются, например, радужные мыльные пузыри.

Сметический слой обладает важнейшим свойством твердого кристалла - анизотропией оптических свойств, так как вдоль длинной оси молекул свет распространяется с меньшей скоростью, чем поперек нее, и показатели преломления в жидком кристалле в этих направлениях различны.

Второй тип жидкокристаллических веществ называется *нематическим* (от греч.

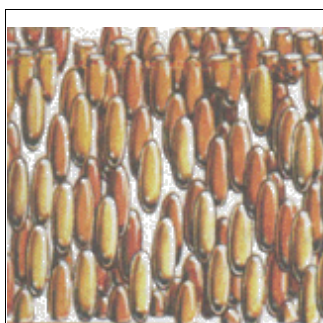


Рис. 12. Нематический тип жидкого кристалла

"нема" – "нить") (рис. 12). У нематических кристаллов оси молекул ориентированы с небольшими отклонениями вдоль некоторого направления. Эти вещества содержат нитевидные частицы, которые либо прилипают к стенкам сосуда, либо остаются свободными. Эти нити выглядят "причесанными" и направлены параллельно друг другу, но могут скользить вверх и вниз.

Подходящая аналогия для нематических жидких кристаллов - длинная коробка с короткими карандашами, которые могут свободно поворачиваться вокруг своей оси, перемещаться вдоль коробки, но никогда не встают поперек. Нематические жидкие кристаллы не такие упорядоченные, как сметические. Тем не менее они тоже оптически анизотропны и под микроскопом дают "муаровую"

текстуру с чередующимися светлыми и темными полосами.

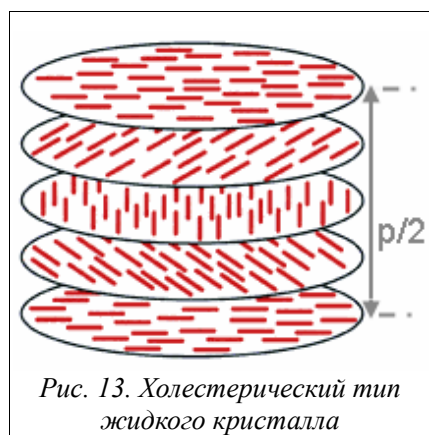


Рис. 13. Холестерический тип жидкого кристалла

Частицы нематического жидкого кристалла реагируют на электрическое и магнитное поле так же, как железные опилки, располагаясь самым упорядоченным образом вдоль силовых линий.

Холестерические жидкие кристаллы (рис. 13) - это в основном производные холестерина. У холестерических жидких кристаллов оси молекул ориентированы не во всем объеме кристалла, как у нематических кристаллов, а только в плоскостях.

Направление ориентации молекул в двух соседних плоскостях различается на небольшой угол ($0,5^\circ$), поэтому при переходе от одного слоя к другому молекулы поворачиваются подобно винту, образуя спираль.

Холестерическое состояние по степени упорядоченности является промежуточным между нематическим и наиболее упорядоченным смектическим. В силу столь своеобразного строения эти жидкие кристаллы обладают необычными оптическими свойствами. Обычный свет, проходя через такие вещества, распадается на два луча, которые преломляются по-разному. Когда бесцветный, как вода, холестерический жидкий кристалл попадает в зону с меняющейся температурой, он принимает яркую окраску.

Из каждой тысячи новых органических соединений, синтезируемых в лабораториях мира, по крайней мере, пять могут образовывать жидкие кристаллы. Универсальные свойства таких веществ позволили использовать их во многих областях науки и техники, в частности при изготовлении жидкокристаллических дисплеев, плоских экранов, термометров.

Протоплазма живой клетки по ряду свойств близка к жидкокристаллическому состоянию. Распространение импульса возбуждения по нерву может быть описано переходами различных жидкокристаллических состояний.