

Химфак МГУ, весна 2017

Строение кристаллических веществ
и материалов

лекция № 8

**Кристаллические структуры
простых веществ.**

I. Металлы

Значения электроотрицательности элементов

по Малликену («орбитальные»)

$$\chi^M = \frac{1}{2}(I + A) = 0.187(I + A) \times (\text{эВ}^{-1}) + 0.17$$

4 (Cs)–21 (F) эВ

(I – потенциал ионизации,
A – сродство к электрону)

по Полингу («термодинамические»)

$$\chi_A^P - \chi_B^P = [E_{A-B} - \frac{1}{2}(E_{A-A} + E_{B-B})]^{1/2} \times (\text{эВ}^{-1/2})$$

0.7 (Fr)–4 (F)

E_{AA} , E_{BB} , E_{AB} –
энергии диссоциации
связей; $\chi^P(\text{H})=2.20$



по Аллену («спектроскопические»)




$$\chi_A = 0.169 \times \frac{n_s \varepsilon_s + n_p \varepsilon_p}{(n_s + n_p) \times \text{эВ}}$$

n_s , n_p – заселенности АО
 ε_s , ε_p – энергии АО




Электроотрицательности элементов по Аллену




1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H 2.30																(1) (H)	2 He 4.96
3 Li 0.91	4 Be 1.58	$\chi_A = 0.169 \times \frac{n_s \varepsilon_s + n_p \varepsilon_p}{(n_s + n_p) \times \text{эВ}}$										5 B 2.05	6 C 2.54	7 N 3.07	8 O 3.61	9 F 4.19	10 Ne 4.79
11 Na 0.87	12 Mg 1.29											13 Al 1.61	14 Si 1.92	15 P 2.25	16 S 2.59	17 Cl 2.87	18 Ar 3.24
19 K 0.73	20 Ca 1.03	21 Sc 1.19	22 Ti 1.38	23 V 1.53	24 Cr 1.65	25 Mn 1.75	26 Fe 1.80	27 Co 1.84	28 Ni 1.88	29 Cu 1.85	30 Zn 1.59	31 Ga 1.76	32 Ge 1.99	33 As 2.21	34 Se 2.43	35 Br 2.79	36 Kr 2.6
37 Rb 0.71	38 Sr 0.96	39 Y 1.12	40 Zr 1.32	41 Nb 1.41	42 Mo 1.47	43 Tc 1.51	44 Ru 1.54	45 Rh 1.56	46 Pd 1.59	47 Ag 1.87	48 Cd 1.52	49 In 1.66	50 Sn 1.82	51 Sb 1.98	52 Te 2.16	53 I 2.36	54 Xe 2.58
55 Cs 0.66	56 Ba 0.88	57* La 1.1	72 Hf 1.16	73 Ta 1.34	74 W 1.47	75 Re 1.60	76 Os 1.65	77 Ir 1.68	78 Pt 1.72	79 Au 1.92	80 Hg 1.76	81 Tl 1.79	82 Pb 1.85	83 Bi 2.01	84 Po 2.19	85 At 2.39	86 Rn 2.0
87 Fr 0.67	88 Ra 0.89	89** Ac 1.0	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og
*Ln оценка ²		58 Ce 1.1	59 Pr 1.1	60 Nd 1.1	61 Pm 1.1	62 Sm 1.1	63 Eu 1.0	64 Gd 1.1	65 Tb 1.1	66 Dy 1.1	67 Ho 1.1	68 Er 1.1	69 Tm 1.1	70 Yb 1.1	71 Lu 1.1		
**An оценка ²		90 Th 1.1	91 Pa 1.1	92 U 1.2	93 Np 1.3	94 Pu 1.2	95 Am 1.3	96 Cm 1.2	97 Bk 1.2	98 Cf 1.2	99 Es 1.2	100 Fm 1.2	101 Md 1.2	102 No 1.2	103 Lr		

(H)		 кристаллы  жидкости  газы										1 H	2 He				
3 Li	4 Be	293 K (20 °C)										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57* La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89** Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt									
*Ln		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
**An		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		




(H)		 кристаллы  жидкости  газы										1 H	2 He				
3 Li	4 Be	303 K (30 °C)										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57* La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89** Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt									
*Ln		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
**An		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		

(H)	 кристаллы  жидкости  газы														1 H	2 He	
3 Li	4 Be	400 K (127 °C)										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57* La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89** Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt									
*Ln		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
**An		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		

(H)	 кристаллы  жидкости  газы															1 H	2 He
3 Li	4 Be	600 K (327 °C)										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57* La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89** Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt									
*Ln		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
**An		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		

(H)	 кристаллы  жидкости  газы																1	2
	1000 K (727 °C)																H	He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
55 Cs	56 Ba	57* La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
87 Fr	88 Ra	89** Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt										
*Ln		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu			
**An		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr			

(H)	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="background-color: #00aaff; width: 20px; height: 20px; display: inline-block;"></div> кристаллы <div style="background-color: #e91e63; width: 20px; height: 20px; display: inline-block; margin-left: 20px;"></div> жидкости <div style="background-color: #ffff00; width: 20px; height: 20px; display: inline-block; margin-left: 20px;"></div> газы </div>																1 H	2 He
3 Li	4 Be	1500 K (1227 °C)										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
55 Cs	56 Ba	57* La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
87 Fr	88 Ra	89** Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt										
*Ln		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu			
**An		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr			

(H)	 кристаллы  жидкости  газы																1 H	2 He
3 Li	4 Be	2000 K (1727 °C)										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
55 Cs	56 Ba	57* La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
87 Fr	88 Ra	89** Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt										
*Ln		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu			
**An		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr			

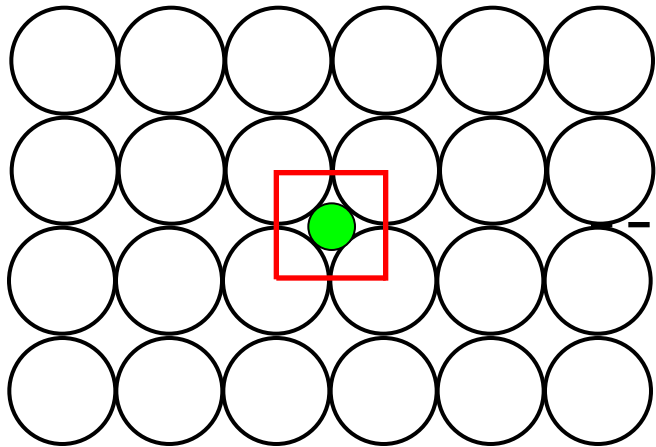
(H)	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="background-color: #00aaff; width: 20px; height: 20px; display: inline-block;"></div> кристаллы <div style="background-color: #f08080; width: 20px; height: 20px; display: inline-block; margin-left: 20px;"></div> жидкости <div style="background-color: #ffff00; width: 20px; height: 20px; display: inline-block; margin-left: 20px;"></div> газы </div>																1 H	2 He
3 Li	4 Be	3000 K (2727 °C)										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
55 Cs	56 Ba	57* La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
87 Fr	88 Ra	89** Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt										
*Ln	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu				
**An	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr				

Двухатомные молекулы в парах металлов

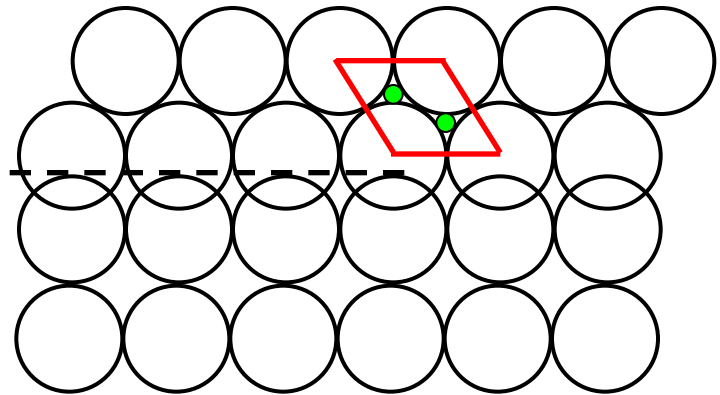
	Li₂	Na₂	K₂
d, Å	2.67	3.08	3.93
M-M _{мет.} , Å	3.10	3.78	4.72
E_{дисс.}, кДж/моль	107	72	49
ЦВЕТ	красн.	зелен.	фиолет.
E _{атом.} , кДж/моль	159	107	89

	Cr₂	Mo₂
d, Å	1.68	1.85
M-M _{мет.} , Å	2.54	2.78
E_{дисс.}, кДж/моль	148	
E _{атом.} , кДж/моль	337	656

Упаковки шаров на плоскости

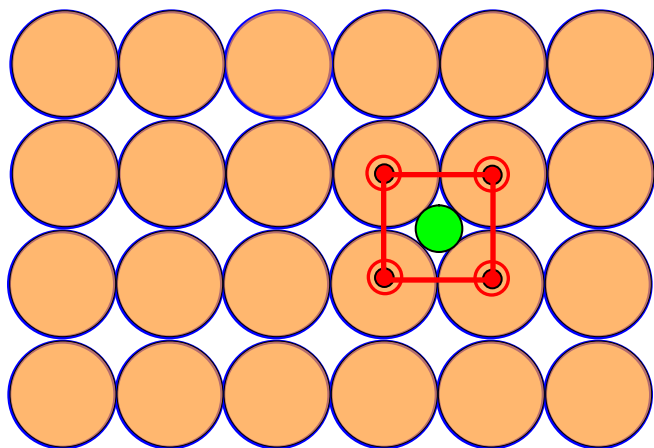


Плотная упаковка («кладка»)
 $p4mm$

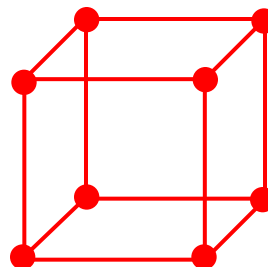


Плотнейшая упаковка
 $p6mm$

Коэффициент упаковки: $k = (\sum V_{\text{атомов}}) / V_{\text{ячейки}}$



кубическая
пустота



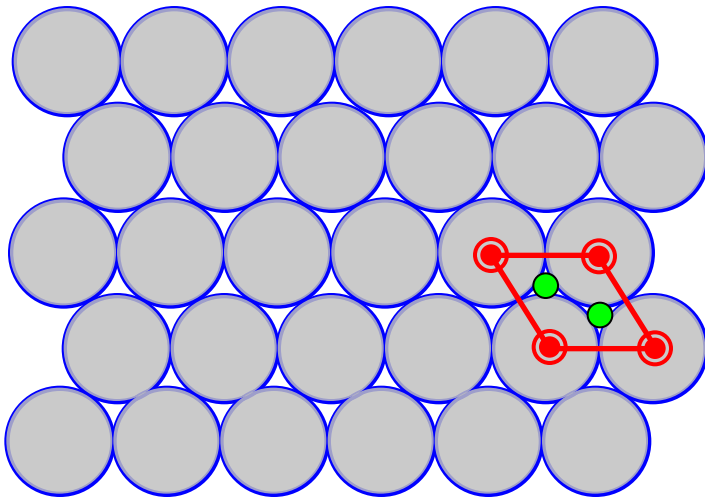
тип α -Pо

Примитивная
кубическая (ПК)

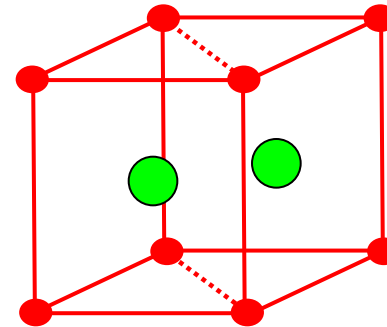
$Pm\bar{3}m$

$k=0.52$

«Кладка» плотнейших шаровых слоев



...ААААА...



Примитивная гексагональная

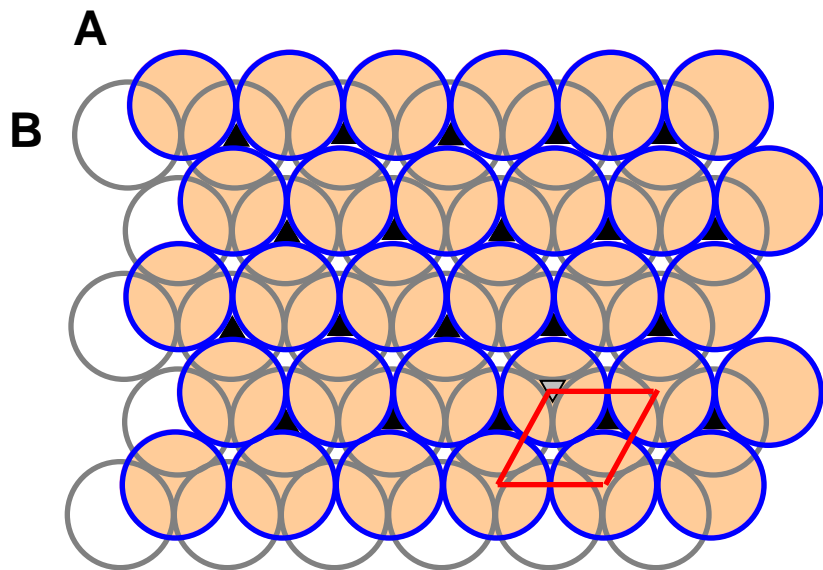
(ПГ); $a=b=c$, $\gamma=120^\circ$

P6/mmm

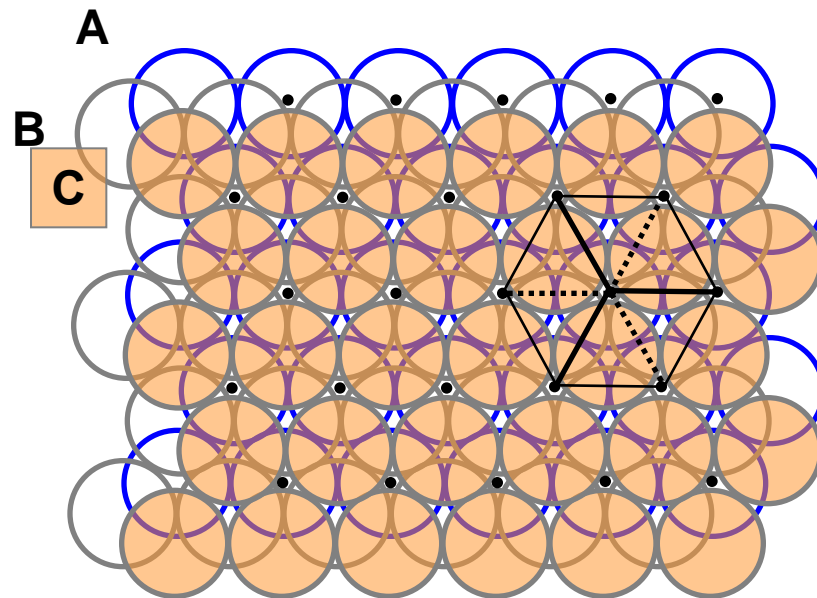
k=0.60

тригонально-призматические
пустоты

Плотнейшие шаровые упаковки (ПШУ) коэффициент упаковки $k=0.74$

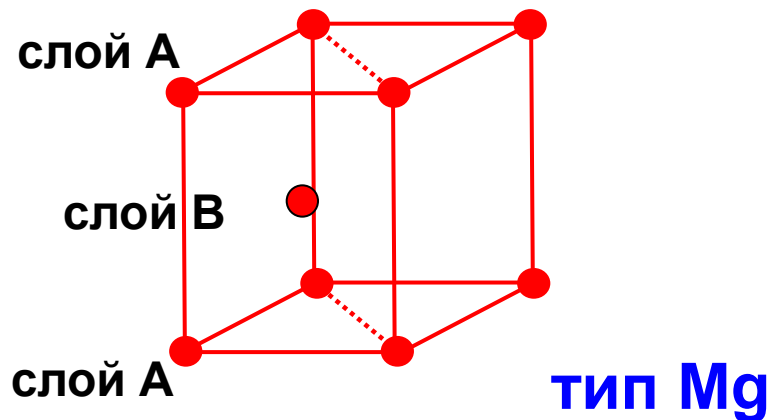
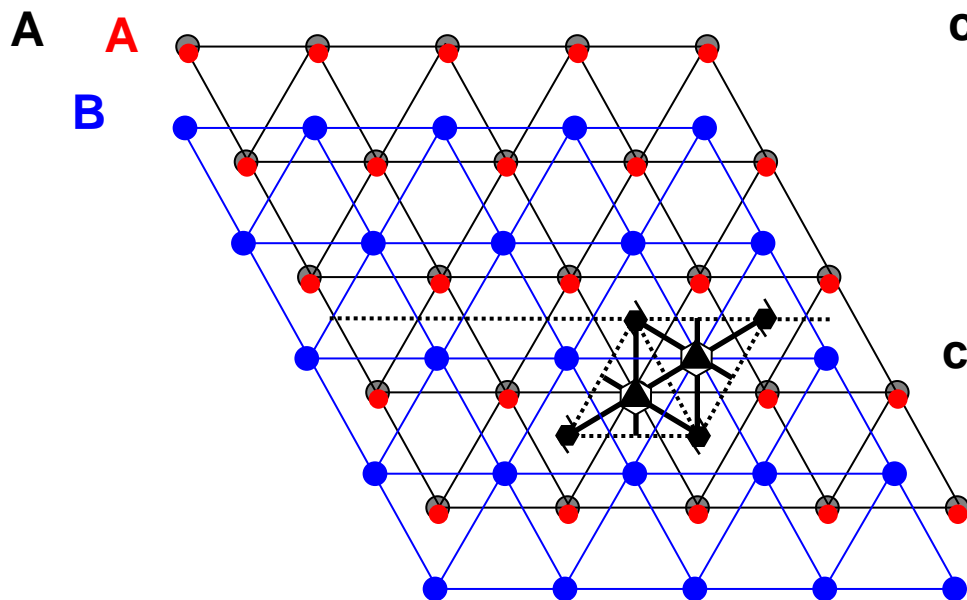


...АВАВАВ...
двухслойная ПШУ



...АВСАВС...
трехслойная ПШУ

Двухслойная ПШУ = гексагональная плотнейшая упаковка (ГПУ)



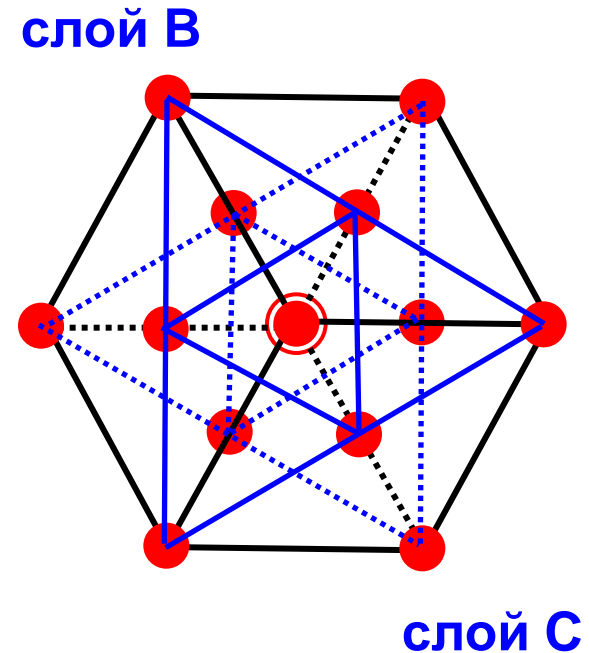
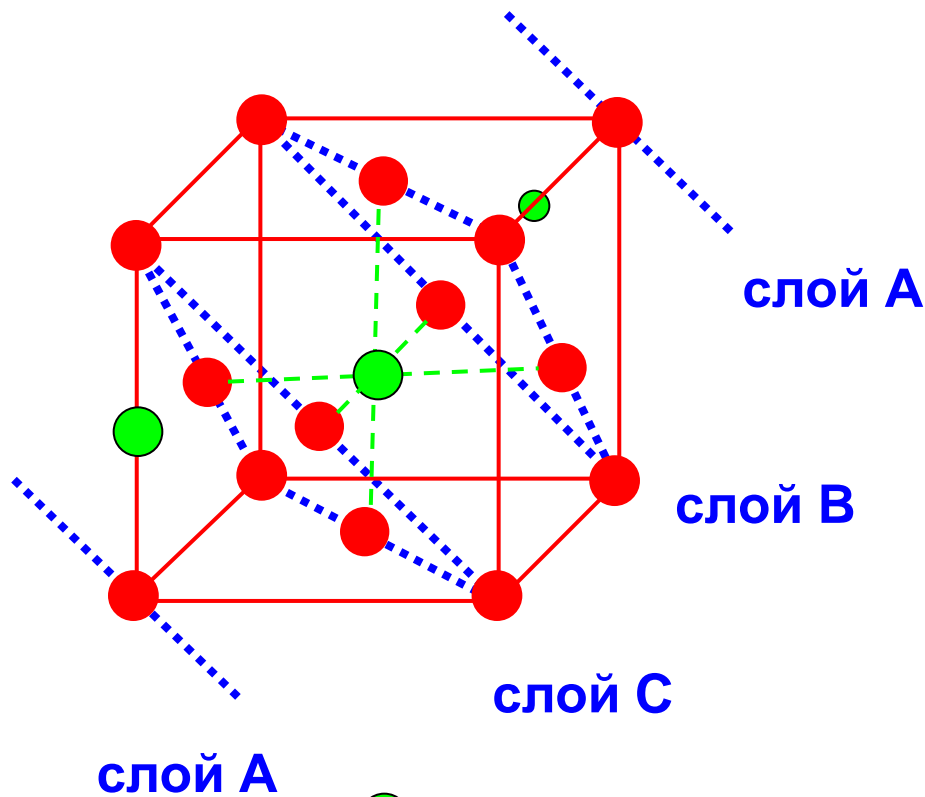
ГПУ (...АВАВА....)
 $a=b$, $c=1.63a$, $\gamma=120^\circ$
 $P6_3/mmc$, $Z=2$

В большинстве ГПУ-металлов $c/a = 1.57$ (α -Be) – 1.65 (β -Ca)

Трехслойная ПШУ

= кубическая плотнейшая упаковка (КПУ)

= гранецентрированная кубическая решетка (ГЦК)



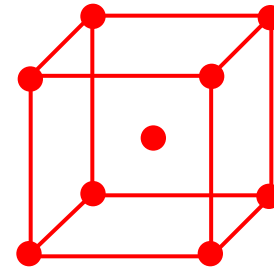
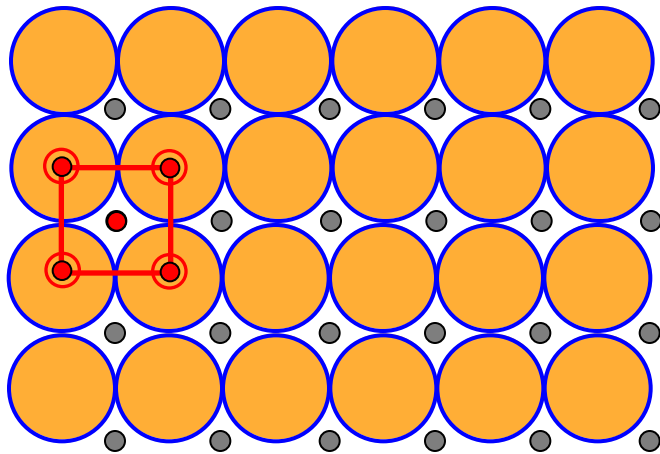
- октаэдрические пустоты (4)
- тетраэдрические пустоты (8)

$Fm\bar{3}m$

$Z=4$

тип Cu

Объемноцентрированная кубическая решетка (ОЦК)



$I m \bar{3} m, Z=2$

$k=0.68$

тип $\alpha\text{-Fe}$ ($\alpha\text{-W}$)

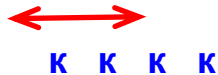
Многослойные плотнейшие упаковки в металлах

(*g* – одинаковые слои, *к* – разные слои в окружении данного слоя)

Mg ...АВАВАВ...



Cu ...АВСАВС...



La ...АВСВАВСВ... (также Pr, Nd, Pm, Am, Cm, Bk, Cf)



δ -Sm ...АВАВСВСАСАВ...



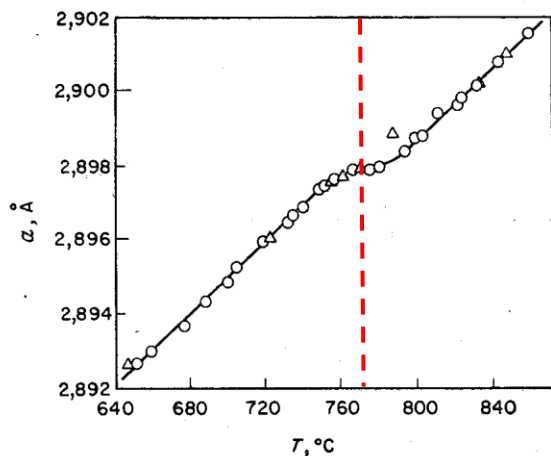
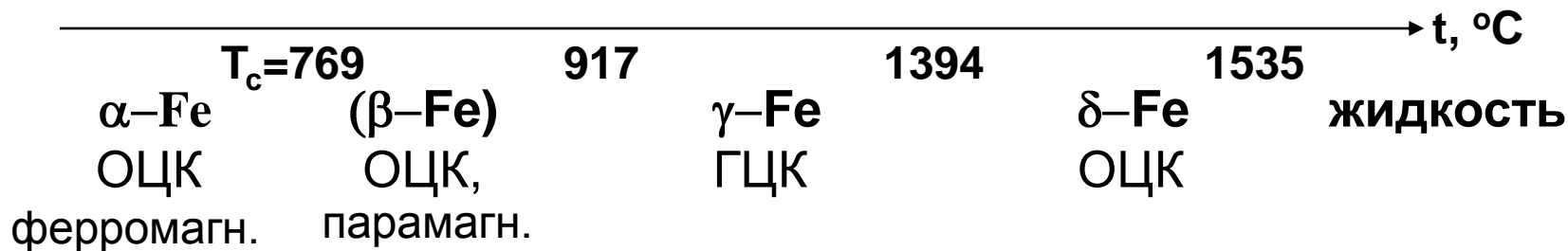
Структурные типы металлов

(H)																1 H	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57* La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89** Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt									
*Ln		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
**An		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		

Полиморфизм

Существование различных кристаллических форм одного вещества в разных внешних условиях (T, p). Характерен для всех металлов.

Полиморфизм железа




Температурная зависимость периода решетки α -Fe вблизи точки Кюри.
 ○ данные Ридли и Стюарта [49]; Δ данные Басински и др. [48].

Се, $p < 12.3$ кбар: ГЦК, $a=5.14$ Å
 $p > 12.3$ кбар: ГЦК, $a=4.84$ Å

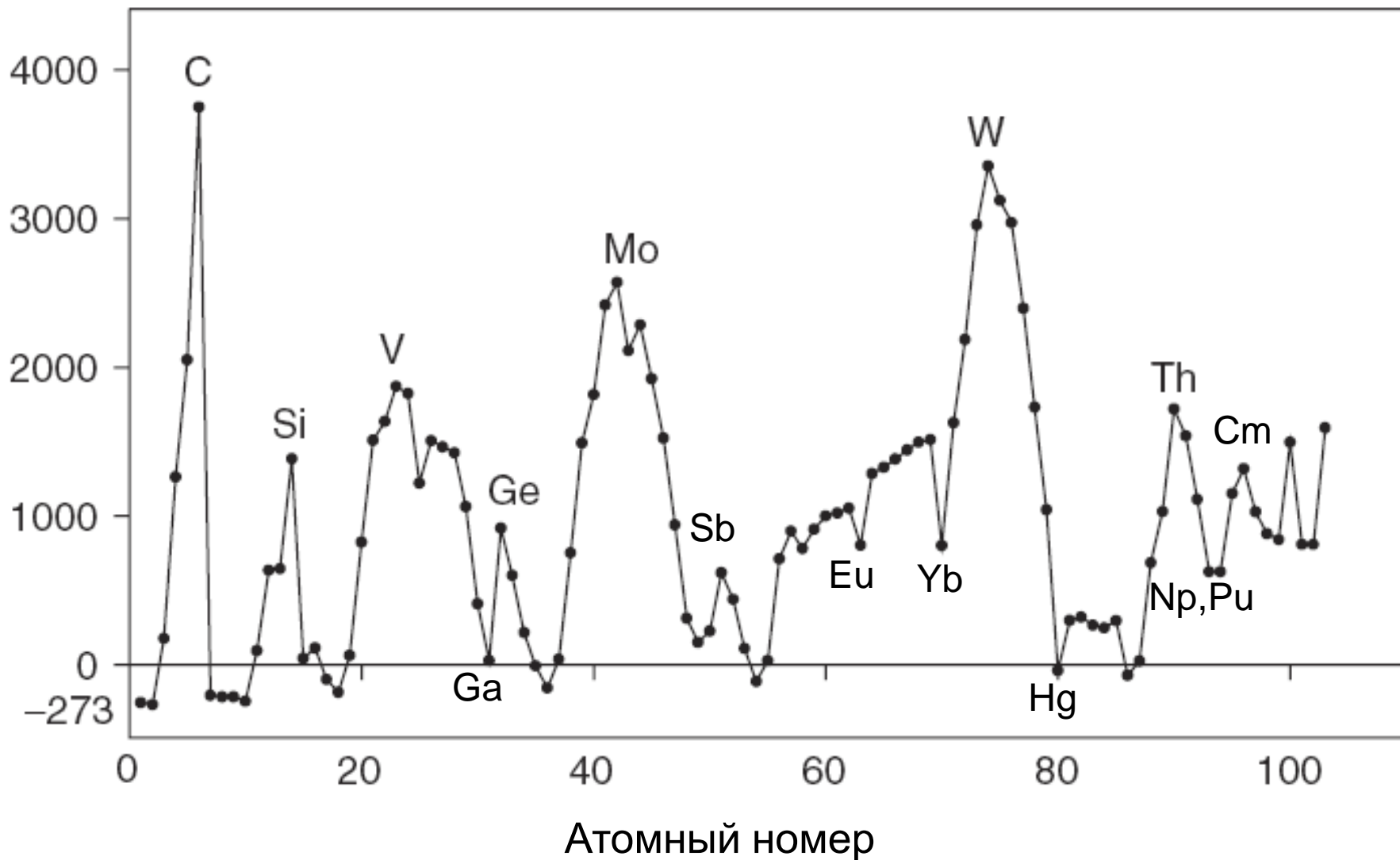
$6s^2 4f^1 5d^1 \rightarrow 6s^2 4f^2 5d^0$
 «вдавливание» 5d-электрона
 на 4f-подоболочку


Нр: ϵ -Fe (ГПУ) \rightarrow 1 бар
 легирование

(H)		Атомные радиусы, к.ч.=12 (Å)														1	2
3 Li	4 Be	 R = 1.5 Å										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg	МИНИМУМ										13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57* La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89** Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt									
*Ln		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
**An		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		

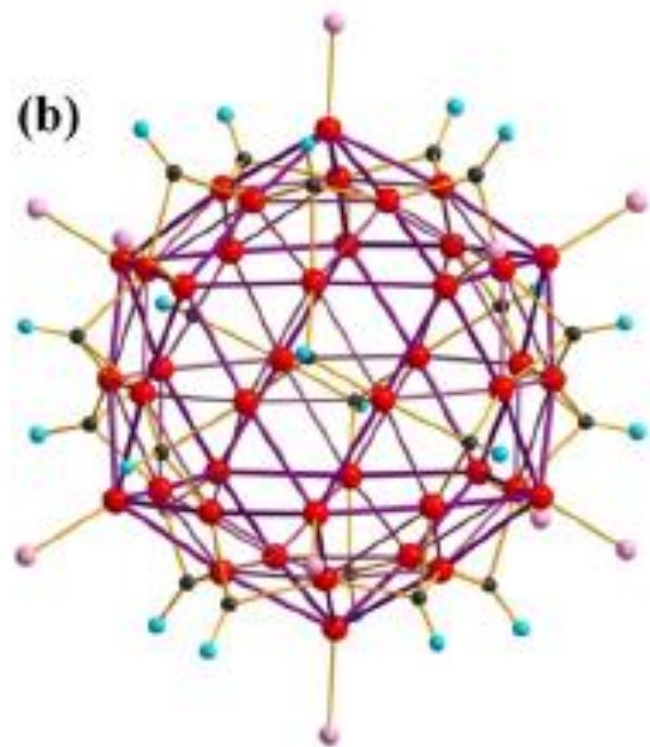
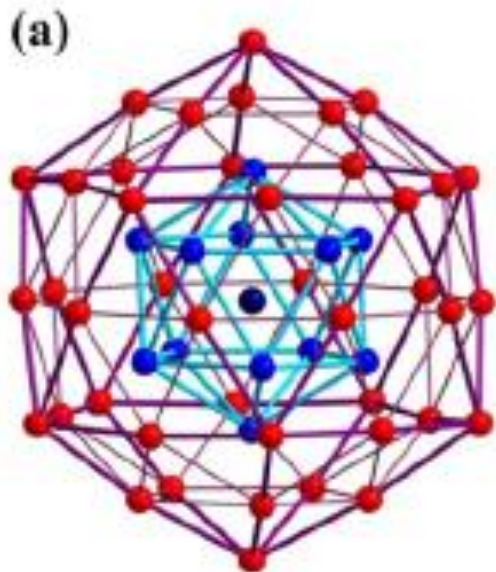
(H)	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="background-color: #00aaff; width: 20px; height: 20px; display: inline-block;"></div> кристаллы <div style="background-color: #f08080; width: 20px; height: 20px; display: inline-block; margin-left: 20px;"></div> жидкости <div style="background-color: #ffff00; width: 20px; height: 20px; display: inline-block; margin-left: 20px;"></div> газы </div>																1 H	2 He
3 Li	4 Be	<h2 style="color: red; margin: 0;">3000 K (2727 °C)</h2>											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg												13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
55 Cs	56 Ba	57* La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
87 Fr	88 Ra	89** Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt										
*Ln	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu				
**An	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr				

Температуры плавления металлов



(H)															нет данных				1 H	2 He
3 Li	4 Be	0 2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne			
11 Na	12 Mg	Плотность, г/см³										13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar			
19 K	20 Ca											21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe			
55 Cs	56 Ba	57* La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn			
87 Fr	88 Ra	89** Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt												
*Ln	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu						
**An	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr						

Некристаллическая плотнейшая упаковка сфер: икосаэдрическая «луковица» (Маскау, 1962)



«магические числа атомов»

$$N_k = 10k^2 + 2$$

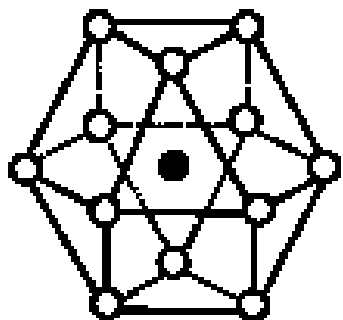
где k – номер оболочки

(M_{13} , M_{55} , M_{147} , M_{309} , M_{561})

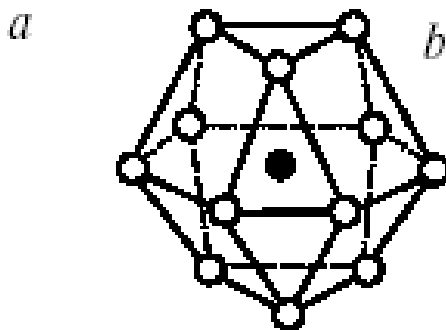
$\text{Pd}_{55}(\mu_3\text{-CO})_{20}(\text{PR}_3)_{12}$: ($\text{R} = i\text{-C}_3\text{H}_7$), данные PCA

J.D.Erikson, E.G.Mednikov, S.A.Ivanov, L.F.Dahl, JACS, 2016, **138** (37), 1502

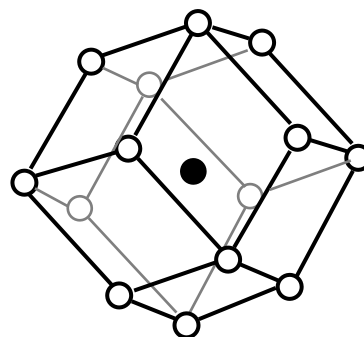
Типичное окружение атомов металла



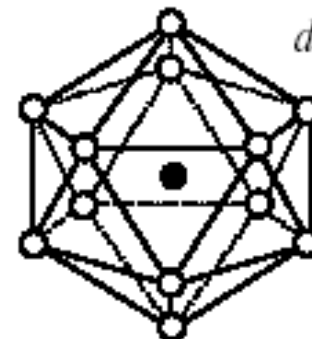
кубооктаэдр
($m \bar{3} m$); КПУ



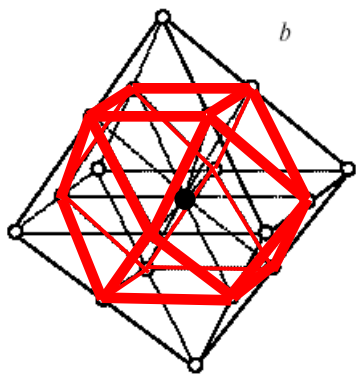
антикубооктаэдр
($\bar{6}m2$); ГПУ



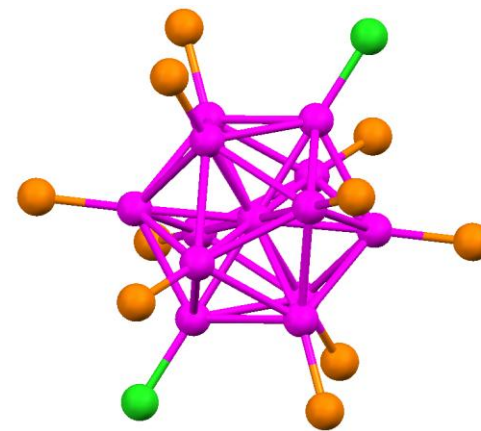
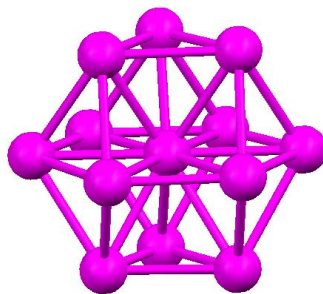
ромбододекаэдр
($m \bar{3} m$); ОЦК



икосаэдр
($m \bar{3} \bar{5}$); МсКау

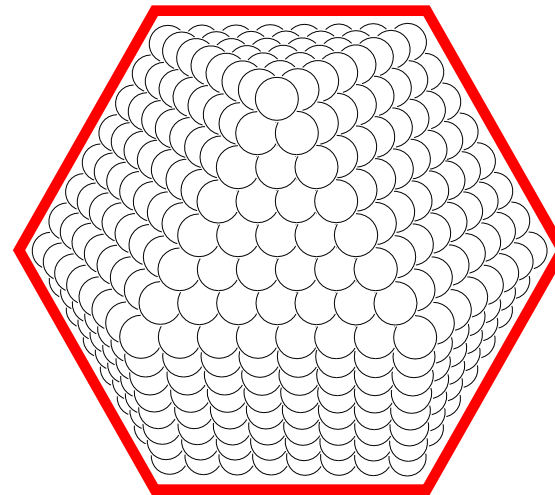
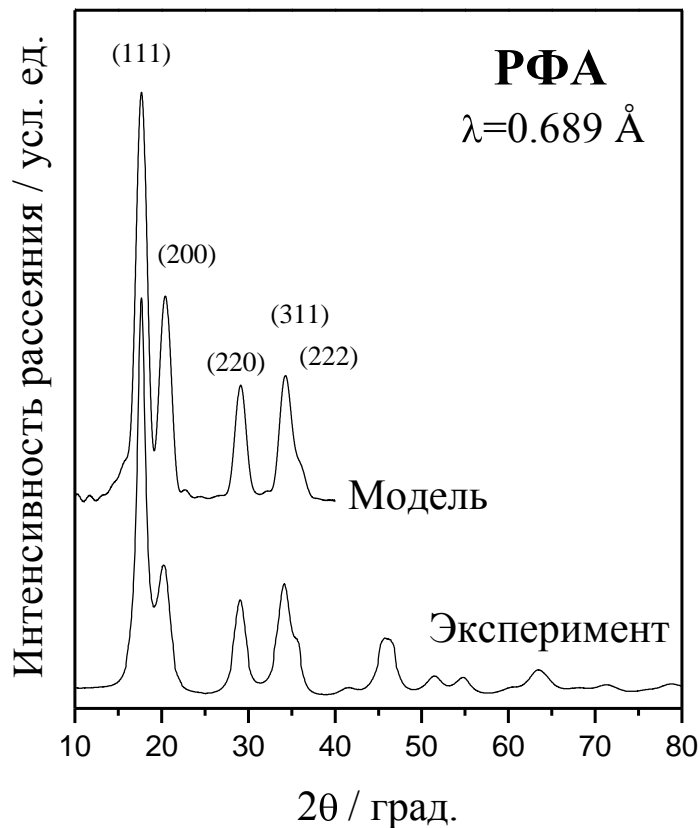


Pd_{19} в $\text{Pd}_{23}(\text{CO})_{22}(\text{PEt}_3)_6$ $[\text{Rh}_{13}\text{H}_x(\text{CO})_{26}]^{q-}$



$[\text{Au}_{13}(\text{PR}_3)_{10}\text{Cl}_2]^{3+}$

«Палладиевые черни»: наночастицы ГЦК-Pd



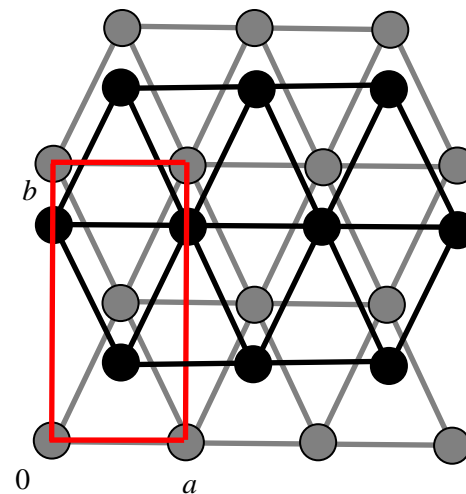
Модель:
ГЦК-упаковка,
7 оболочек,
 $\sim \text{Pd}_{1400}(\text{CO})_x\text{O}_y$
диаметр $\sim 3 \text{ нм}$

О.А.Белякова, ИНЭОС РАН, 2004 г.

Искажения плотнейших упаковок в металлах

1. «Раздвигание» плотнейших слоев в ГПУ: $c/a = 1.87$ (**Zn**), 1.89 (**Cd**)
2. Растяжение ГЦК вдоль c : $Fm \bar{3}m \rightarrow I4/mmm$, $a'=a\sqrt{2}/2$, $c/a = 1.08$ (**In**)
3. Сжатие ГЦК вдоль диагонали $\bar{3}$: $Fm \bar{3}m \rightarrow R \bar{3}m$, $\alpha: 60^\circ \rightarrow 72.5^\circ$ (**Hg**)
4. Близкие энергии для разных электронных состояний атома металла с изменением его радиуса: упаковка шаров разного диаметра, усложнение структур (α -**Mn**, $Z=58$; β -**Mn**, $Z=20$); тж. **интерметаллиды**.
Несферические электронные состояния атомов:
Th при $T > 1400$ °C либо $p > 1$ Мбар (тетрагональный), α -U, α -Np (орторомбические), α -Pu (моноклинный)

α -уран



Химически модифицированные металлы

Твердые растворы
замещения $M_xM'_{1-x}$

Изоморфное замещение
атомов **M** на атомы **M'** (сплавы).

Условия образования

1. Одинаковый структурный тип **M** и **M'**
2. Близость атомных радиусов ($\pm 10-15\%$)

Правило Вегарда:

$$a_i(M_xM'_{1-x}) = xa_i(M) + (1-x)a_i(M')$$

где x и $1-x$ – мольные доли,

a_i ($i=1,2,3$) – параметры a, b, c

Твердые растворы
внедрения ME_x
($E = O, N, C, H$)

Статистическое внедрение
легких атомов в пустоты
сферических упаковок **M**:

правила Хэгга

$0.25 < r_E/R_M < 0.4$ – в тетраэдрич.
пустоты

$0.4 < r_E/R_M < 0.57$ – в октаэдрич.
или триг.-призматич. пустоты

$0.57 < r_E/R_M < 1$ – упорядоченное
заполнение пустот

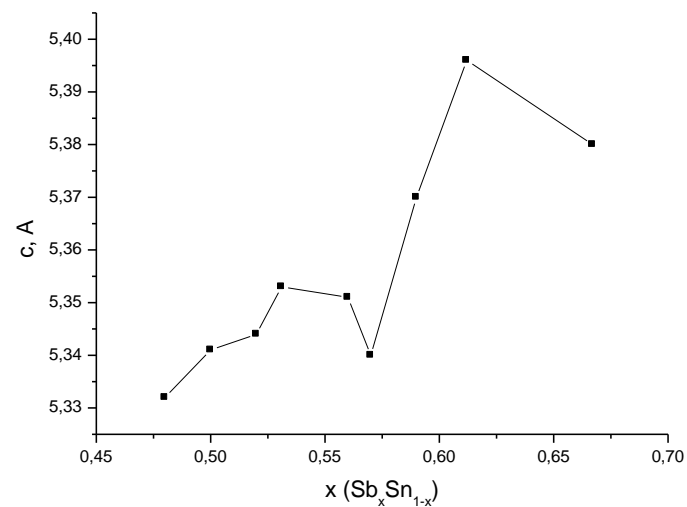
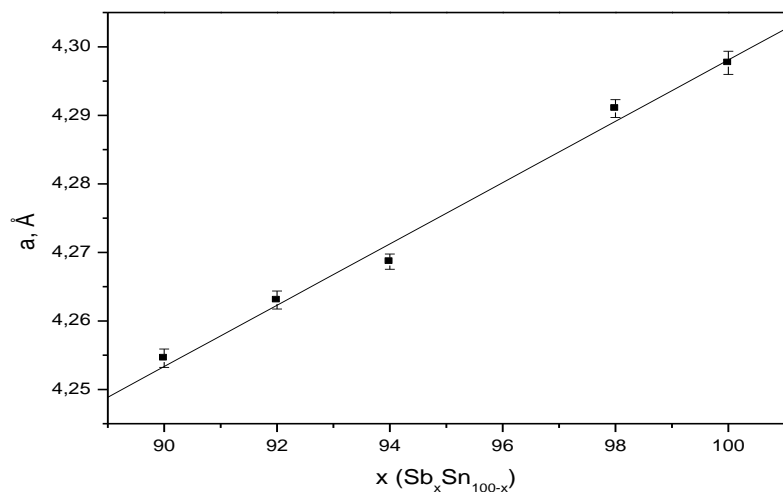
$PdH_x, Ti_6O, Fe_3C, Cr_{23}C_6$ и т.д.

Правило Вегарда

$$a_i(M_xM'_{1-x}) = xa_i(M) + (1-x)a_i(M')$$

где x и $1-x$ – мольные доли, a_i ($i=1,2,3$) – параметры a , b , c

Отклонения: проявление химического взаимодействия



Слева: зависимость параметра a гексагонального твердого раствора $\text{Sb}_x\text{Sn}_{1-x}$ (тип $\alpha\text{-As}$) от содержания сурьмы x в интервале $0.9 \leq x \leq 1$.

Справа: зависимость параметра c ромбоэдрической фазы $\beta\text{-Sb}_x\text{Sn}_{1-x}$ (искаженный тип NaCl) в окрестностях ее образования.

(А.А.Ходаков, дипломная работа, МГУ, 2009 г.).

Твердые растворы замещения и интерметаллиды

$Au_{585}Cu_{335}Ag_{80}$: ювелирное золото; весовая доля Au - проба

$Au_{750}Cu_{55}Ni_{145}Zn_{50}$: белое золото; Au_xAg_{1-x} электрум

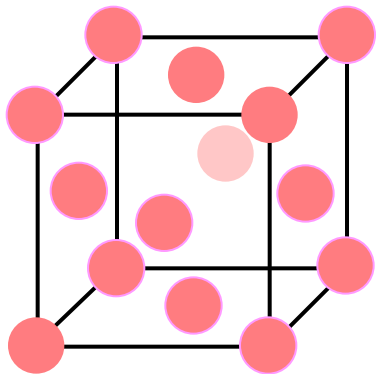
Na_2K (эвтектика) $T_{пл} 8^\circ C$, $Tl_{85}Hg_{915}$ (эвтектика) $T_{пл} -58^\circ C$

$Al_{93.5}Cu_{4.5}Mg_{1.5}Mn_{0.5}$ – дюралюминий, $Ni_{80-x}Cr_{20}Mn_x$ нихром
малые добавки металлов - легирование

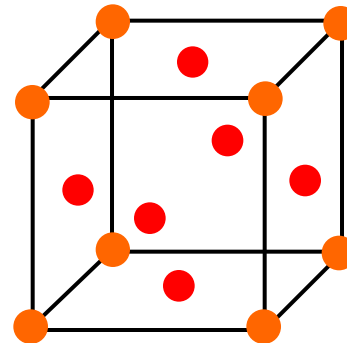
Cu_xAu_{1-x} и т.д.: статистическое заселение позиций в элементарной ячейке атомами M и M'. Упорядоченное заселение: **интерметаллиды**

$Cu_{75}Au_{25}$ (закаленный сплав): $Fm\bar{3}m$, ГЦК Au(25%)+Cu(75%)

Cu_3Au (отожженный сплав; **аурокуприд**): $Pm\bar{3}m$



$Cu_{75}Au_{25}$:
 $I(h,k,l)$ – все
четные или
все нечетные



Cu_3Au :

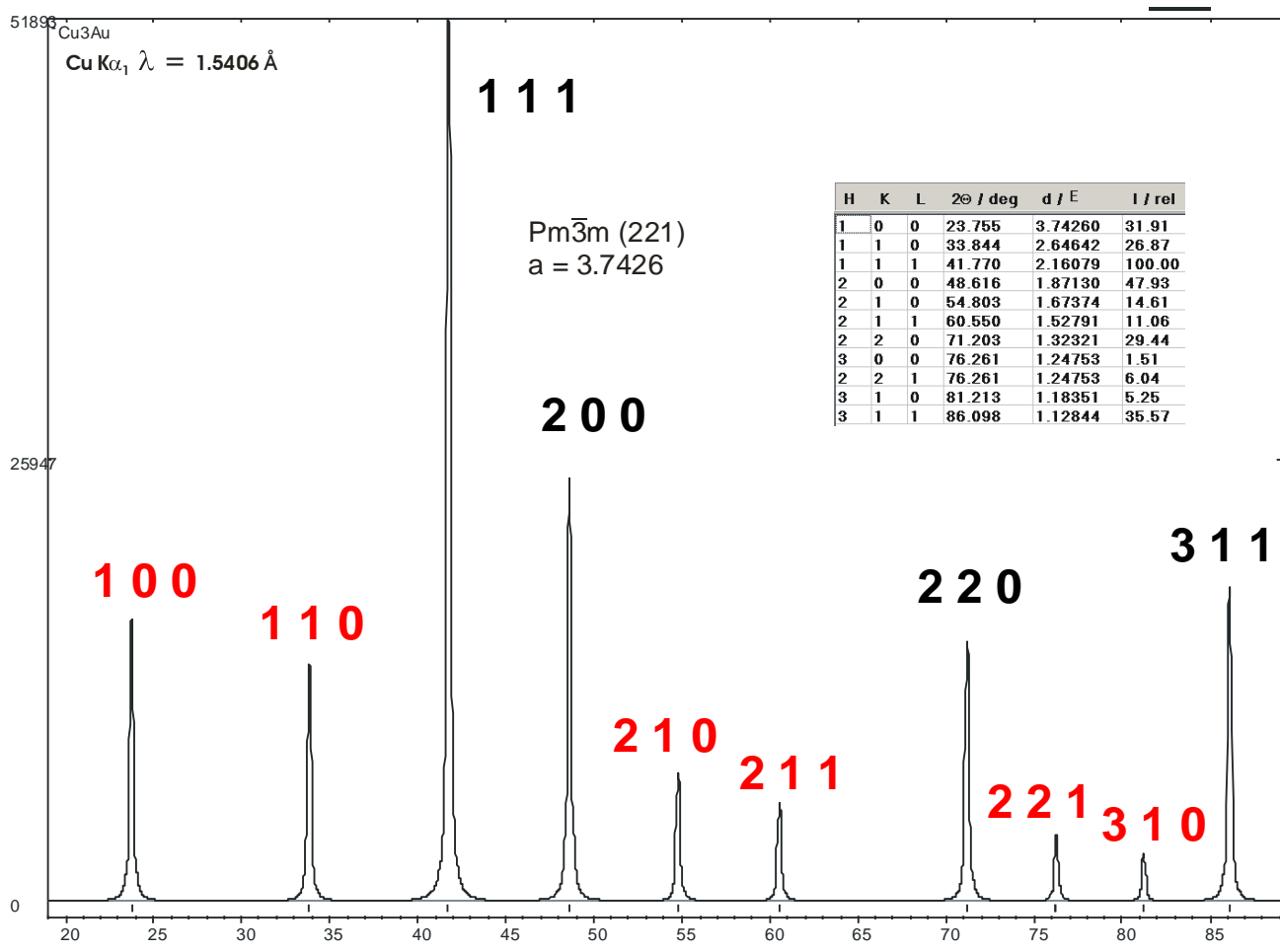
x/a y/b z/c

Au: 0, 0, 0 и др.

Cu: 0.5, 0.5, 0 и др.

погасаний нет

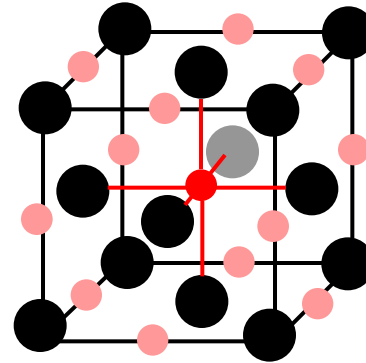
Дифрактограмма Cu_3Au ($Pm\bar{3}m$, $Z=1$)



Рефлексы от ГЦК-структуры
 Суперструктурные рефлексы

Фазовый переход 2-го рода
 («порядок – беспорядок»)

Фазы внедрения в «решетку» металла:
(часто нестехиометрические):
гидриды, карбиды, нитриды, оксиды



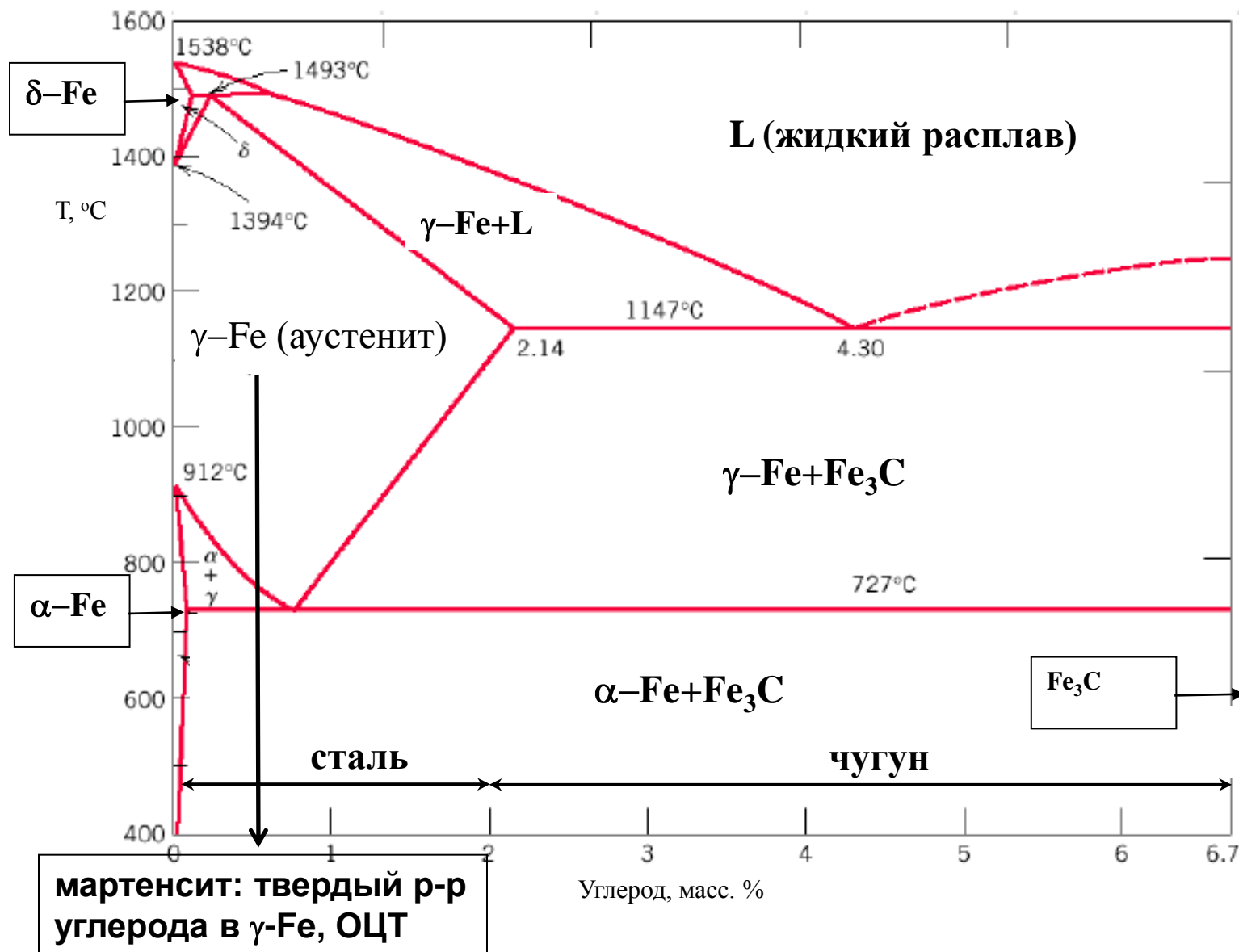
Пример: карбиды вольфрама

β - W_2C : $P6_3/mmc$, ГПУ со статистическим заполнение ~половины (0.34–0.52) октаэдрических пустот

γ - WC_{1-x} : $Fm\bar{3}m$, ГЦК, заполнены 0.59–0.92 октаэдрических пустот («тип NaCl»)

δ - WC : $P\bar{6}m2$, ПГ, атомы С в 1/2 тригонально-призматических пустот (стехиометрический); $a=2.88\text{\AA}$, $c=2.81\text{\AA}$
(кратчайшее расстояние W–W в α -W (ОЦК) 2.74\AA)

Фазовые состояния Fe и твердые растворы: сталь, чугун



р-Элементы, примыкающие к неметаллам

(H) ë	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="background-color: #add8e6; width: 20px; height: 20px; display: inline-block;"></div> кристаллы <div style="background-color: #f08080; width: 20px; height: 20px; display: inline-block; margin-left: 20px;"></div> жидкости <div style="background-color: #ffff00; width: 20px; height: 20px; display: inline-block; margin-left: 20px;"></div> газы </div>																1 H	2 He
3 Li	4 Be	← ГПУ										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
11 Na	12 Mg	293 К (20 °С)										13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
55 Cs	56 Ba	57* La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
87 Fr	88 Ra	89** Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt					ГЦК					
*Ln		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu			
**An		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr			

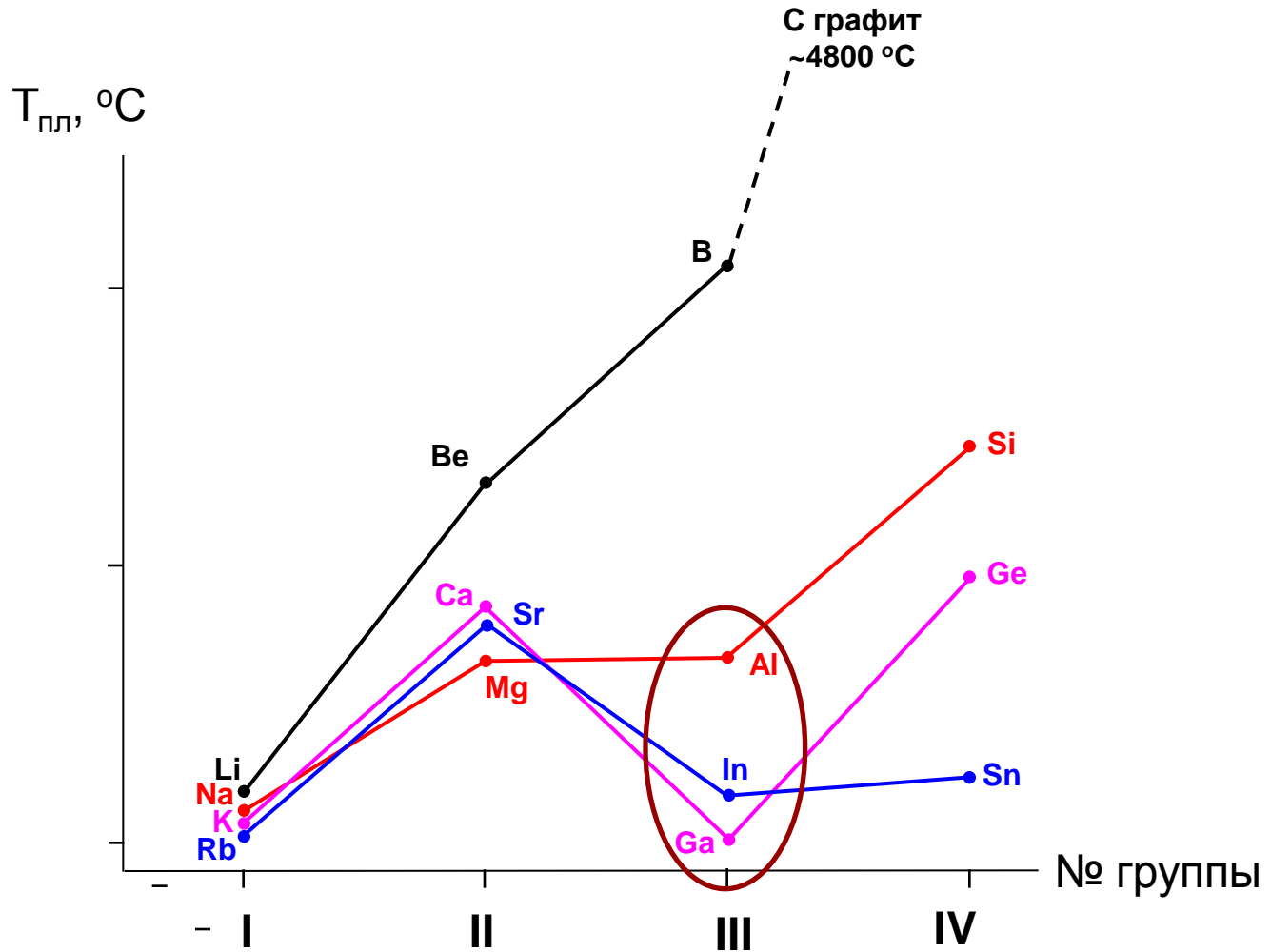
«Пограничные» металлы Ga, In, Tl, Pb:
 $d(M-M)$ увеличены, $T_{пл}$ понижена

к.ч., упаковка

кратч. M-M

Zn 6+6 ~ГПУ 2.66 Å	Ga 1+6 2.70 Å	Ge 4 2.44 Å	As 3+3 2.51 Å
Cd 6+6 ~ГПУ 2.97 Å	In 12 ~ГЦК 3.34 Å	β - Sn 4+2+4 3.18 Å	Sb 3+3 2.90 Å
Hg 12 ~ГЦК 2.95 Å	Tl 12 ГПУ 3.40 Å	Pb 12 ГЦК 3.49 Å	Bi «3+3» 3.07 Å

«Пограничные» металлы: связи М-М ослаблены



Al: ГЦК, $3s^2$ -АО «выключены»

In: искаженная ГЦК

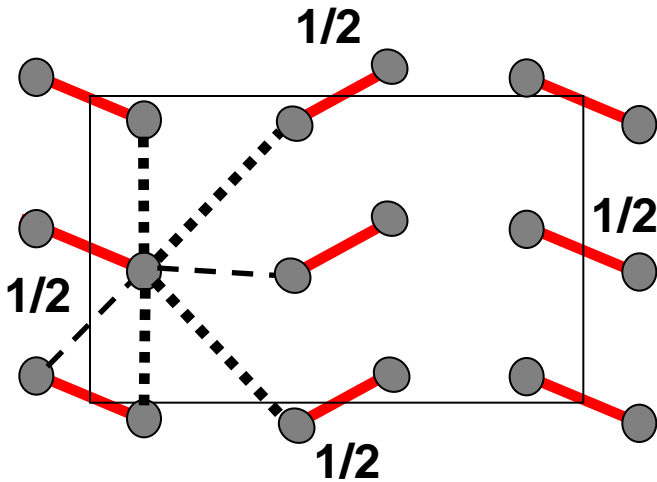
Ga: сильные искажения структуры, $T_{пл} = 30\text{ }^\circ\text{C}$

Галлий, $T_{пл} = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$

пр. гр. $Cmce$, $Z=8$

к.ч. = **1 + 6** **2.48 Å** 2.70 – 2.79 Å

«гранецентрированная» ячейка: пары Ga_2

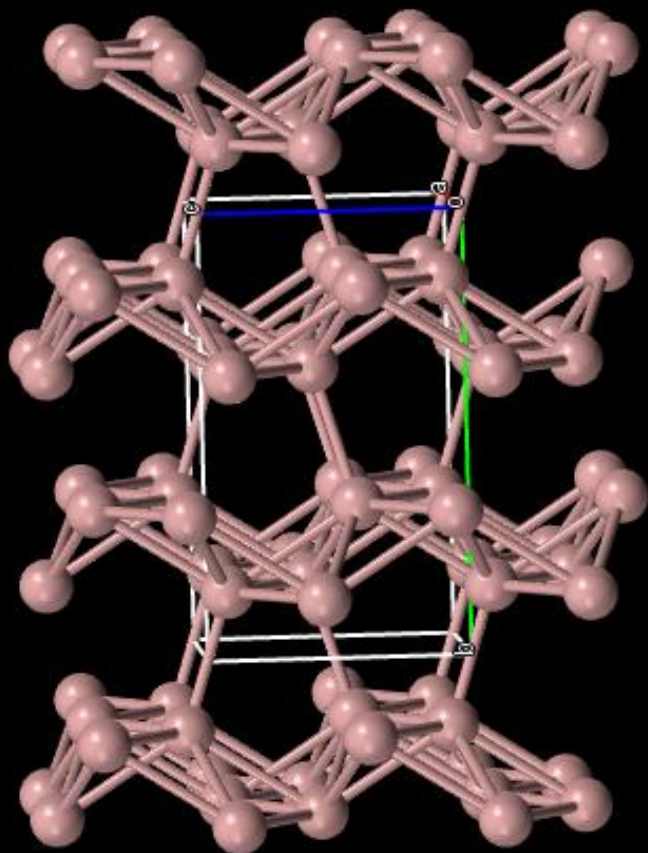


в жидком металле сохраняются «молекулы» Ga_2 с расстоянием $Ga - Ga \sim 2.50\text{ Å}$

удельное сопротивление ($\times 10^{-6}$ ом/см):

	Al	2.5	
Zn	5.7	Ga 40	Ge ~90000
Cd	7.1	In 8.2	Sn 11.2

Кристаллическая структура галлия (программа Mercury)



Атомы объединены «длинными» (2.7–2.8 Å) контактами Ga–Ga в гофрированные слои, перпендикулярные оси **b**. Эти слои соединены в каркас короткими связями Ga – Ga 2.48 Å