

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  
 $\varepsilon_s$ ,  $\varepsilon_p$  – 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 <sup>2</sup>		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 <sup>2</sup>		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	<b>293 K (20 °C)</b>										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	<b>303 K (30 °C)</b>										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	<b>400 K (127 °C)</b>										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	<b>600 K (327 °C)</b>										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	<b>1000 K (727 °C)</b>										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	<b>2000 K (1727 °C)</b>										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	2
3 Li	4 Be	<div style="font-size: 2em; color: red; font-weight: bold;">3000 K (2727 °C)</div>										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				

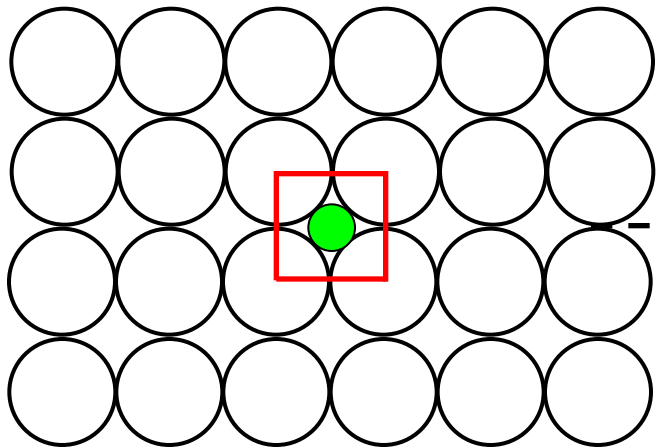
# Двухатомные молекулы в парах металлов

	<b>Li<sub>2</sub></b>	<b>Na<sub>2</sub></b>	<b>K<sub>2</sub></b>
<b>d, Å</b>	<b>2.67</b>	<b>3.08</b>	<b>3.93</b>
M-M <sub>мет.</sub> , Å	3.10	3.78	4.72
<b>E<sub>дисс.</sub>, кДж/моль</b>	<b>107</b>	<b>72</b>	<b>49</b>
<b>ЦВЕТ</b>	<b>красн.</b>	<b>зелен.</b>	<b>фиолет.</b>
E <sub>атом.</sub> , кДж/моль	159	107	89

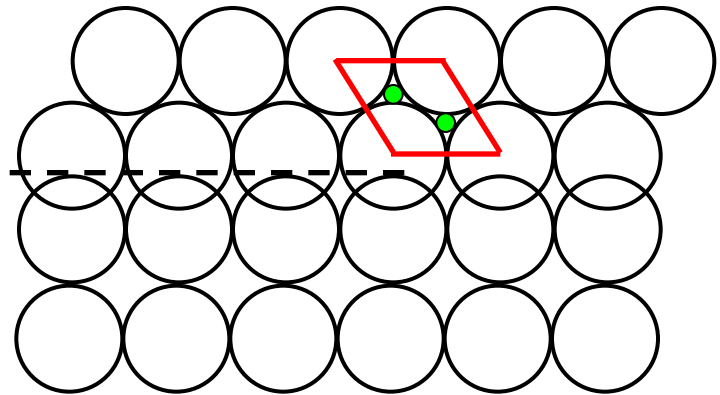
  

	<b>Cr<sub>2</sub></b>	<b>Mo<sub>2</sub></b>
<b>d, Å</b>	<b>1.68</b>	<b>1.85</b>
M-M <sub>мет.</sub> , Å	2.54	2.78
<b>E<sub>дисс.</sub>, кДж/моль</b>	<b>148</b>	
E <sub>атом.</sub> , кДж/моль	337	656

# Упаковки шаров на плоскости

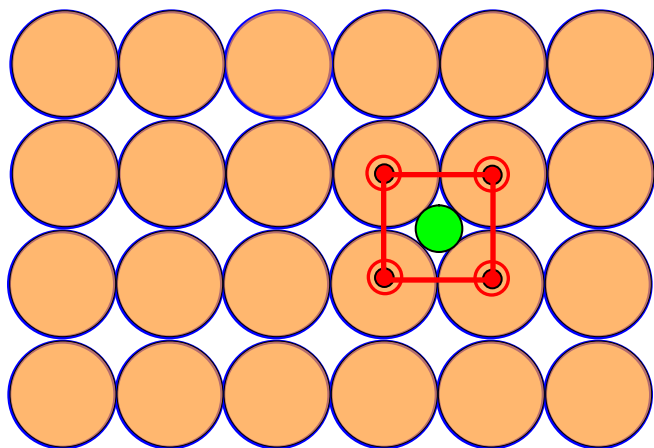


Плотная упаковка («кладка»)  
 **$p4mm$**

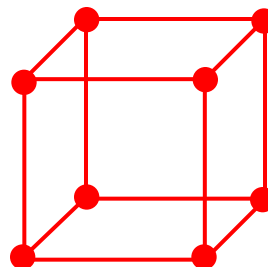


Плотнейшая упаковка  
 **$p6mm$**

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



кубическая  
пустота



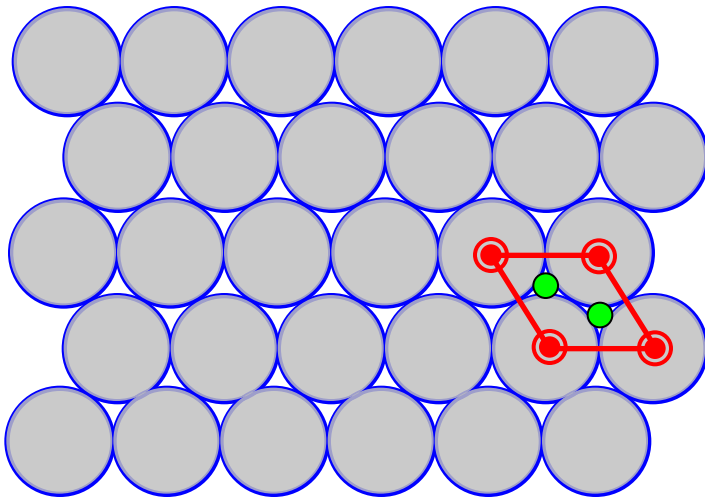
тип  $\alpha$ -Рс

Примитивная  
кубическая (ПК)

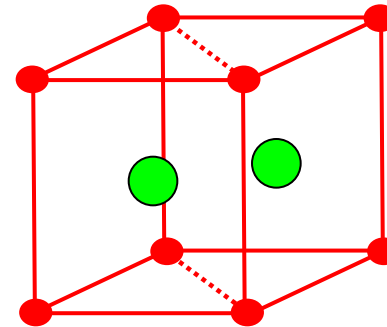
$Pm\bar{3}m$

$k=0.52$

# «Кладка» плотнейших шаровых слоев



...ААААА...



Примитивная гексагональная

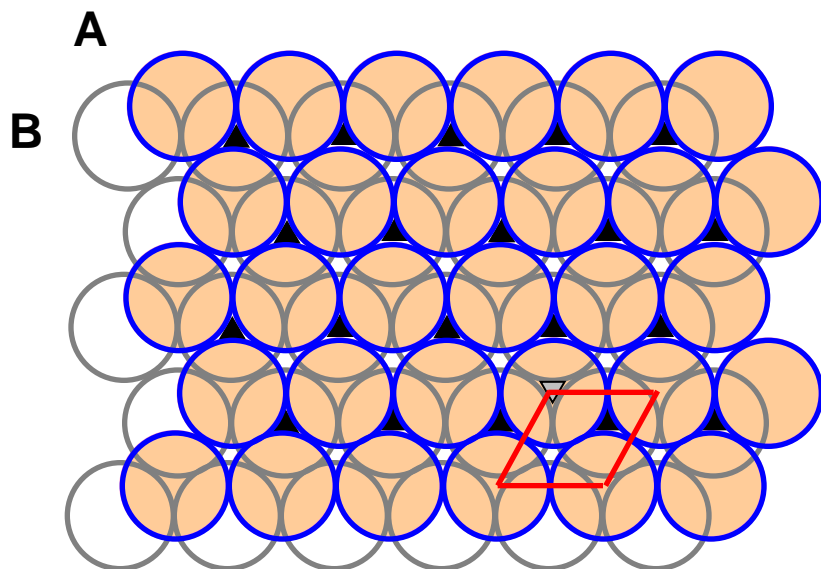
(ПГ);  $a=b=c$ ,  $\gamma=120^\circ$

**P6/mmm**

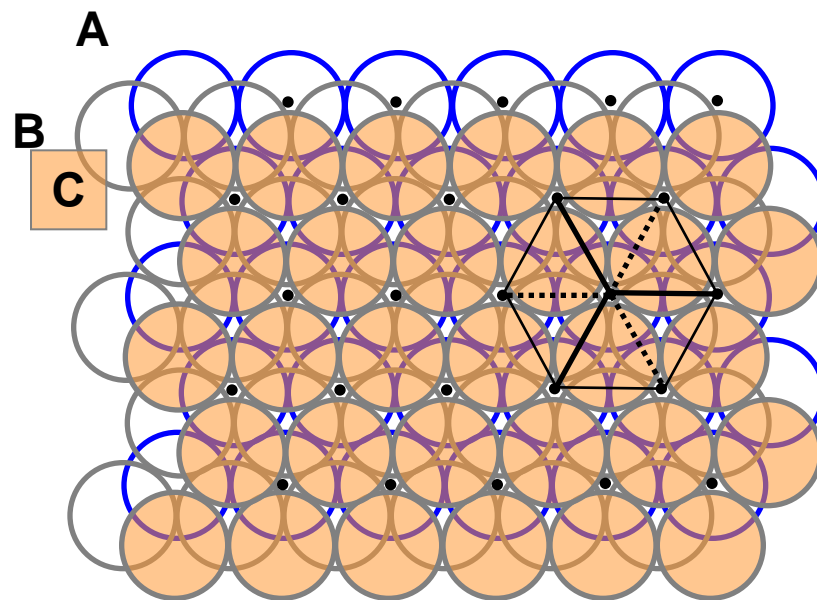
**k=0.60**

тригонально-призматические  
пустоты

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



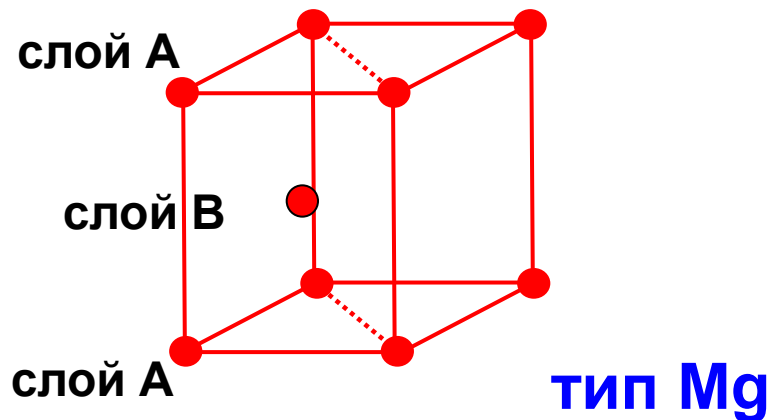
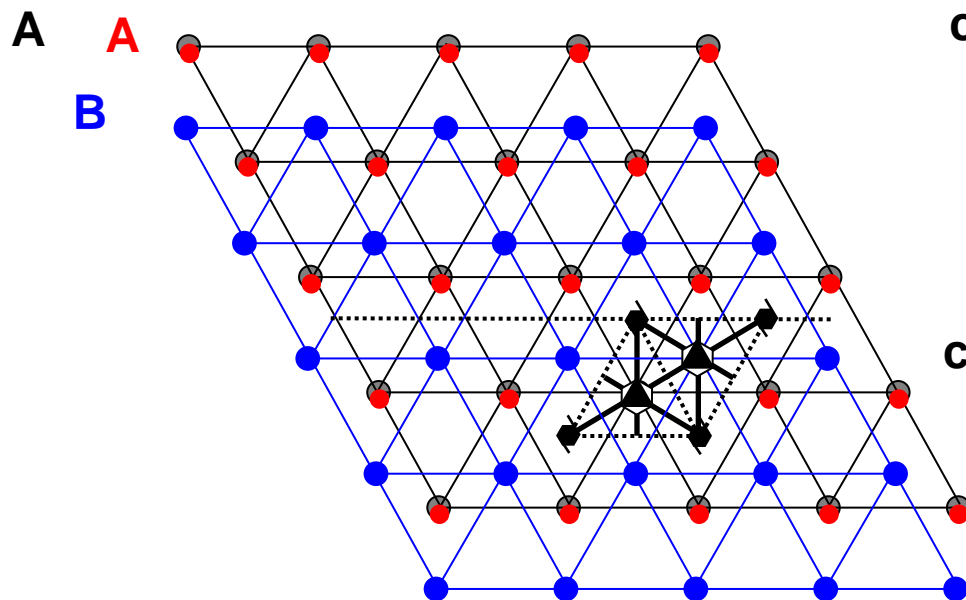
**...АВАВАВ...**  
**двухслойная ПШУ**



**...АВСАВС...**  
**трехслойная ПШУ**



# Двухслойная ПШУ = гексагональная плотнейшая упаковка (ГПУ)



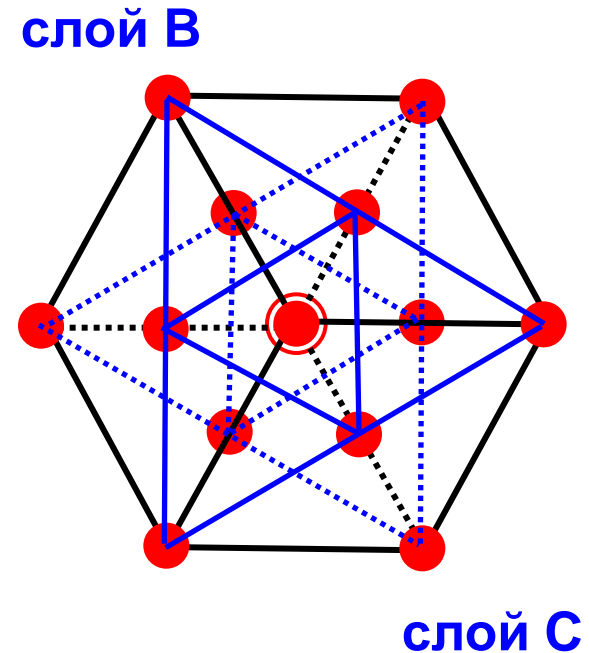
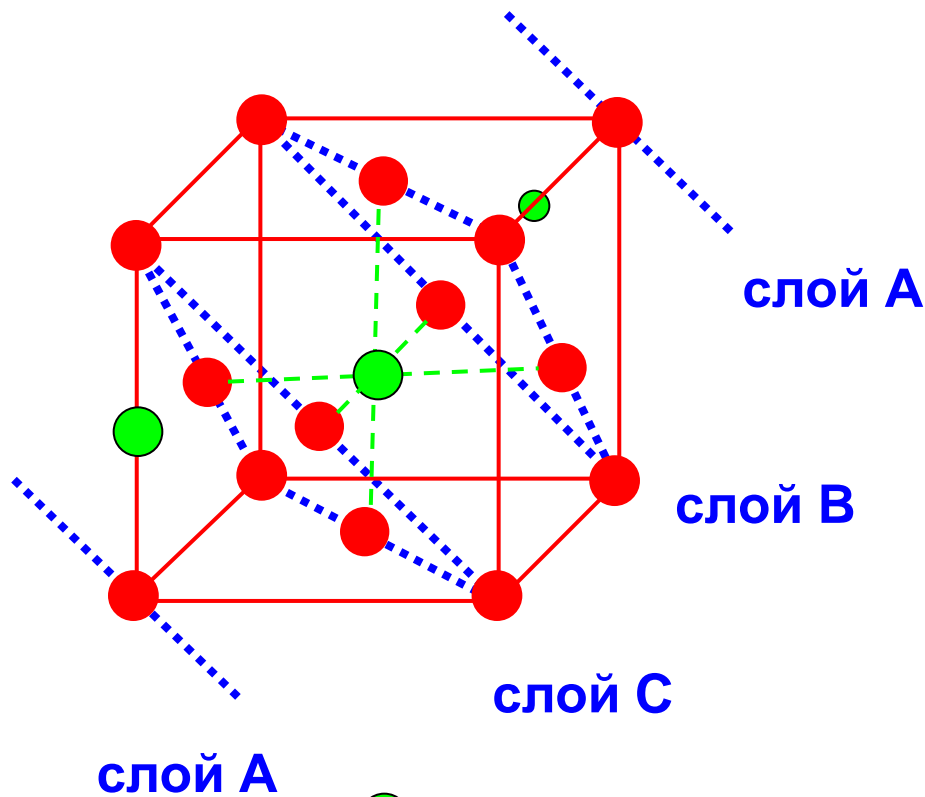
ГПУ (...АВАВА....)  
 $a=b$ ,  $c=1.63a$ ,  $\gamma=120^\circ$   
 **$P6_3/mmc$ ,  $Z=2$**

В большинстве ГПУ-металлов  $c/a = 1.57$  ( $\alpha$ -Be) –  $1.65$  ( $\beta$ -Ca)

# Трехслойная ПШУ

= кубическая плотнейшая упаковка (КПУ)

= гранецентрированная кубическая решетка (ГЦК)



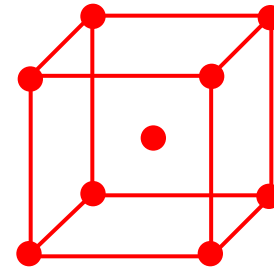
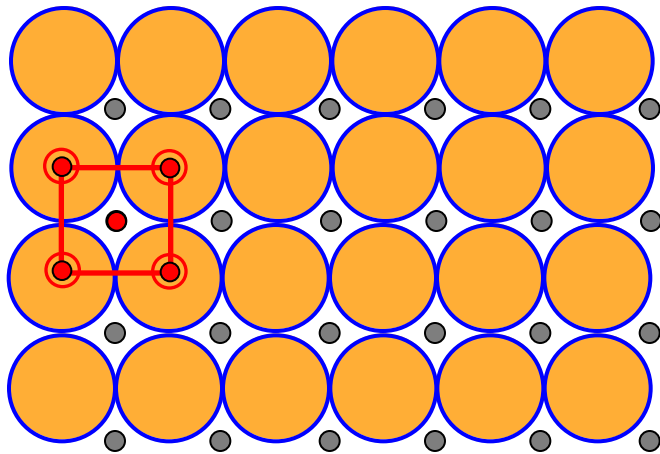
- октаэдрические пустоты (4)
- тетраэдрические пустоты (8)

**$Fm\bar{3}m$**

**$Z=4$**

**тип Cu**

# Объемноцентрированная кубическая решетка (ОЦК)



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

$k=0.68$

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

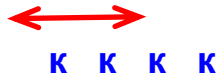
# Многослойные плотнейшие упаковки в металлах

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

Mg ...АВАВАВ...



Cu ...АВСАВС...



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



$\delta$ -Sm ...АВАВСВСАСАВ...

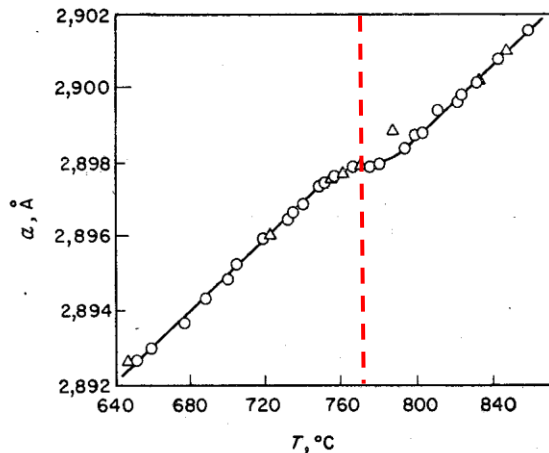
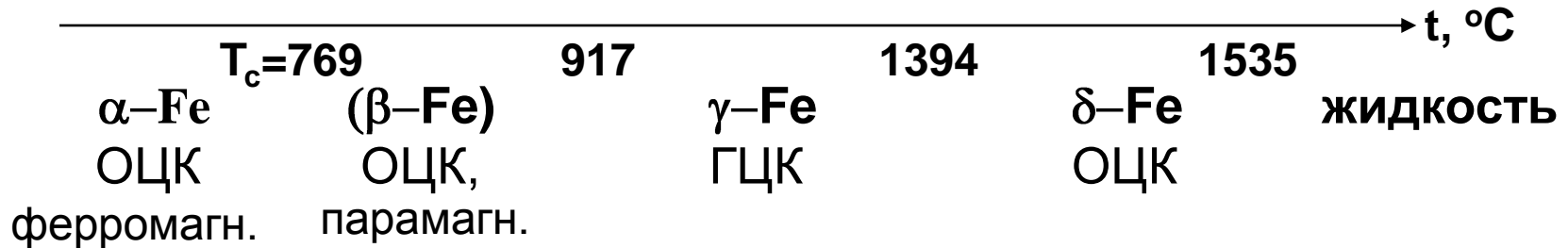




# Полиморфизм

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

## Полиморфизм железа




Температурная зависимость периода решетки  $\alpha$ -Fe вблизи точки Кюри.  
○ данные Ридли и Стюарта [49];  $\Delta$  данные Басински и др. [48].

Се,  $p < 12.3$  кбар: ГЦК,  $a = 5.14 \text{ \AA}$   
 $p > 12.3$  кбар: ГЦК,  $a = 4.84 \text{ \AA}$

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

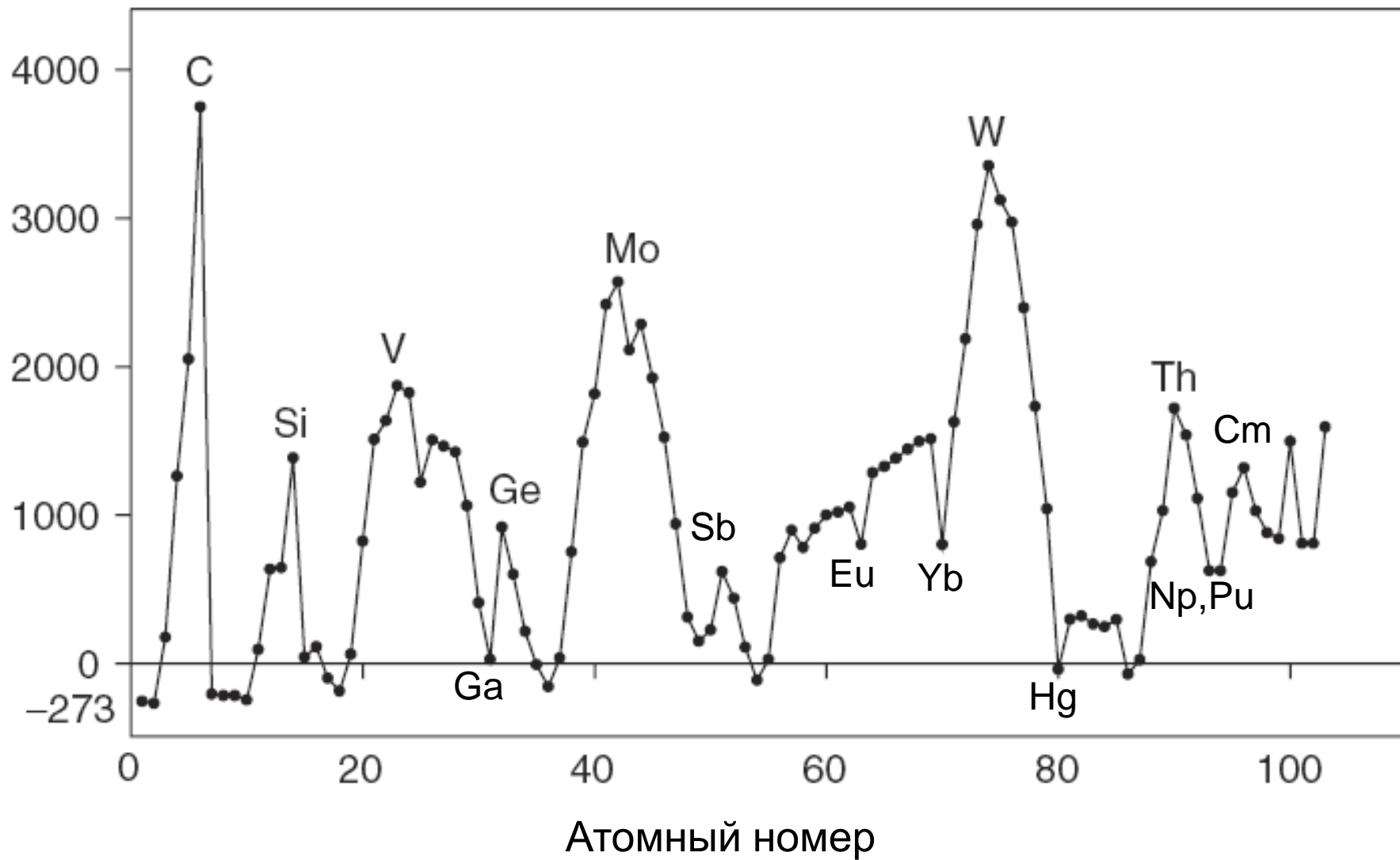
Нр:  $\epsilon$ -Fe (ГПУ)  $\rightarrow$  1 бар  
легирование


(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	<b>МИНИМУМ</b>										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	<b>3000 K (2727 °C)</b>										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				

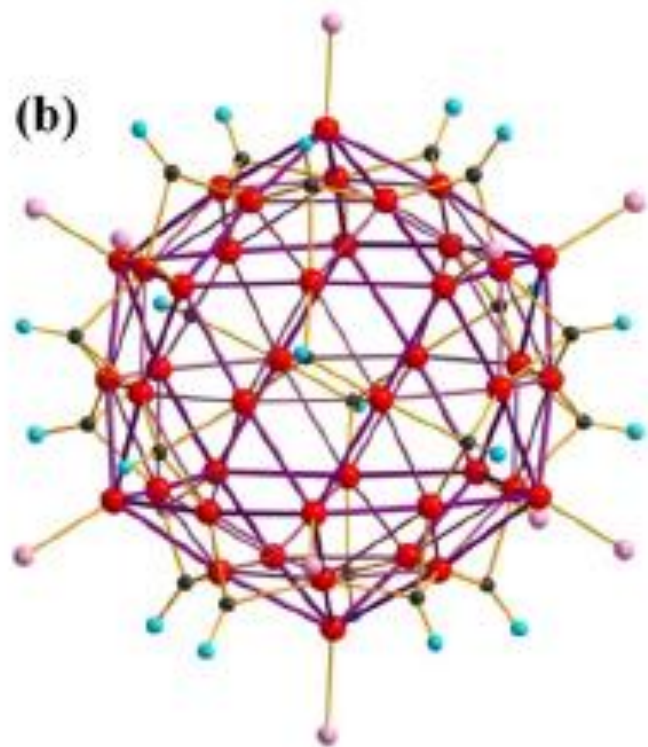
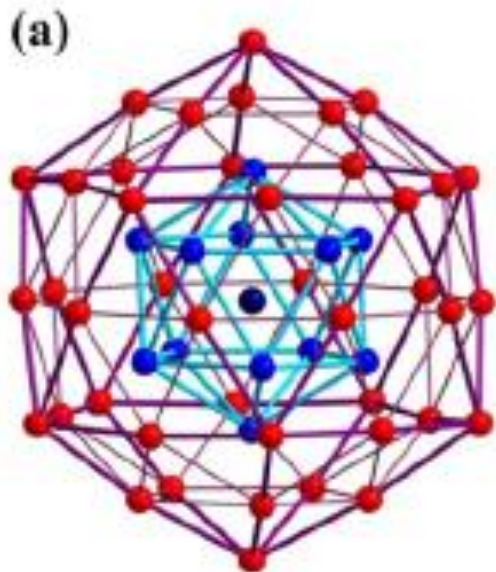


# Температуры плавления металлов



(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	<b>Плотность, г/см<sup>3</sup></b>										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»

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

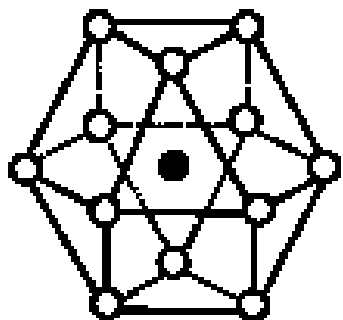
где  $k$  – номер оболочки

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

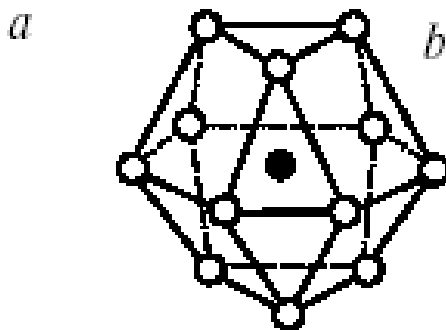
**$\text{Pd}_{55}(\mu_3\text{-CO})_{20}(\text{PR}_3)_{12}$ : ( $\text{R} = i\text{-C}_3\text{H}_7$ ), данные PCA**

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

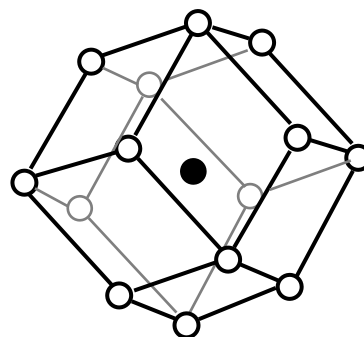
# Типичное окружение атомов металла



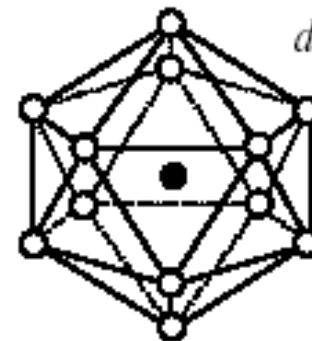
кубооктаэдр  
( $m \bar{3} m$ ); КПУ



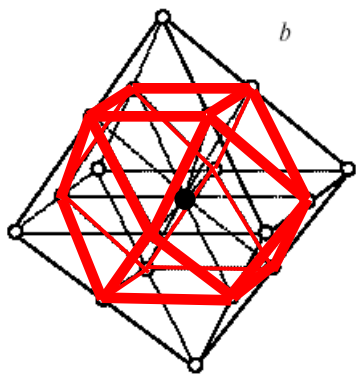
антикубооктаэдр  
( $\bar{6}m2$ ); ГПУ



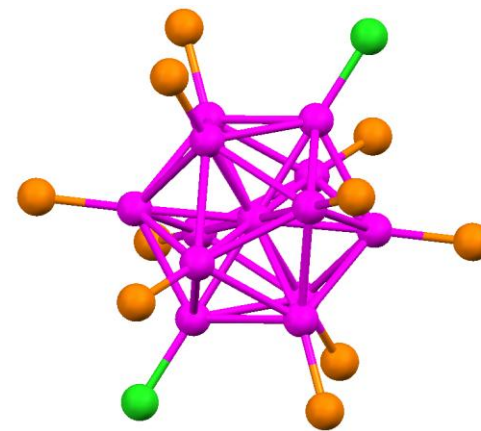
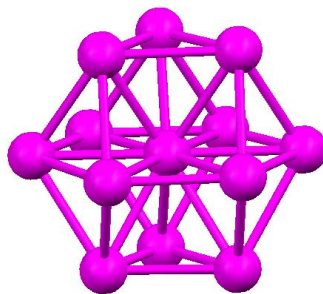
ромбододекаэдр  
( $m \bar{3} m$ ); ОЦК



икосаэдр  
( $m \bar{3} \bar{5}$ ); МсКау

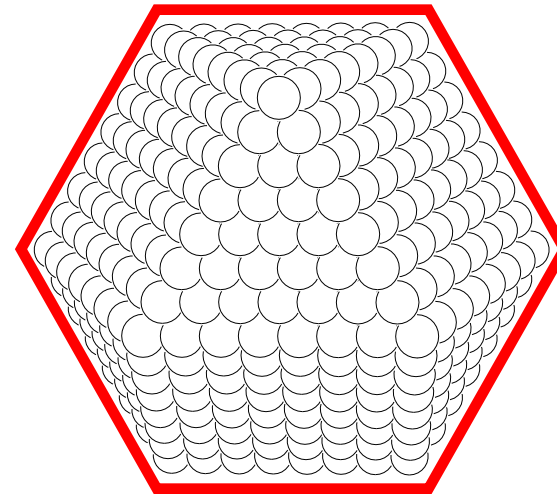
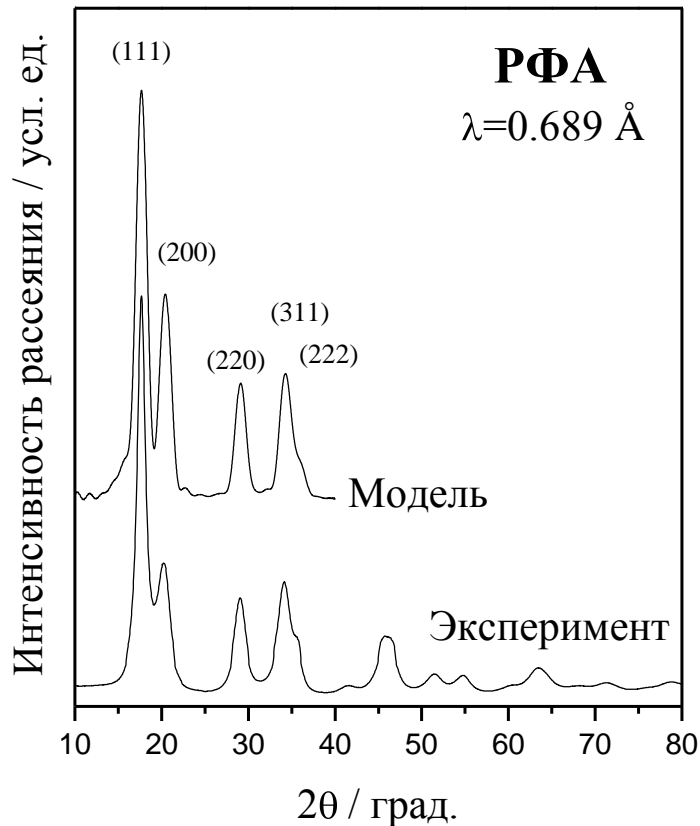


$\text{Pd}_{19}$  в  $\text{Pd}_{23}(\text{CO})_{22}(\text{PEt}_3)_6$   $[\text{Rh}_{13}\text{H}_x(\text{CO})_{26}]^{q-}$



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

# «Палладиевые черни»: наночастицы ГЦК-Pd



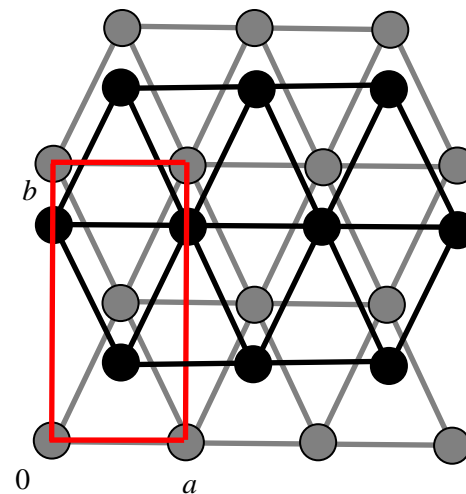
Модель:  
ГЦК-упаковка,  
7 оболочек,  
 $\sim \text{Pd}_{1400}(\text{CO})_x\text{O}_y$   
диаметр  $\sim 3 \text{ нм}$

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 ( $\alpha$ -**Mn**,  $Z=58$ ;  $\beta$ -**Mn**,  $Z=20$ ); тж. **интерметаллиды**.  
*Несферические электронные состояния атомов:*  
Th при  $T > 1400$  °C либо  $p > 1$  Мбар (тетрагональный),  $\alpha$ -U,  $\alpha$ -Np (орторомбические),  $\alpha$ -Pu (моноклинный)

$\alpha$ -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

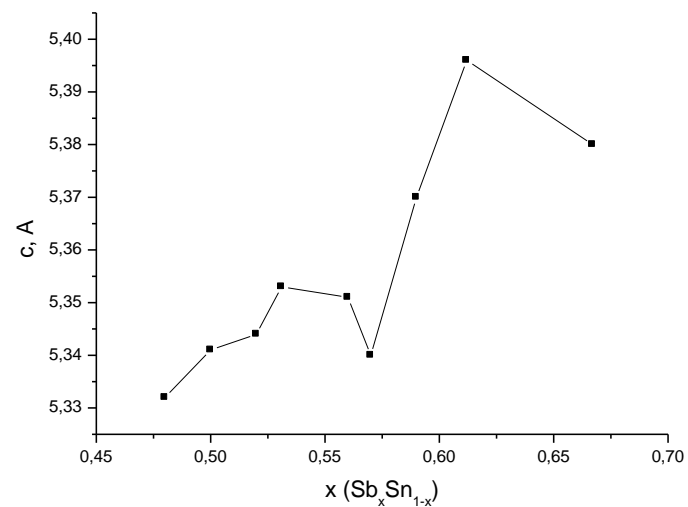
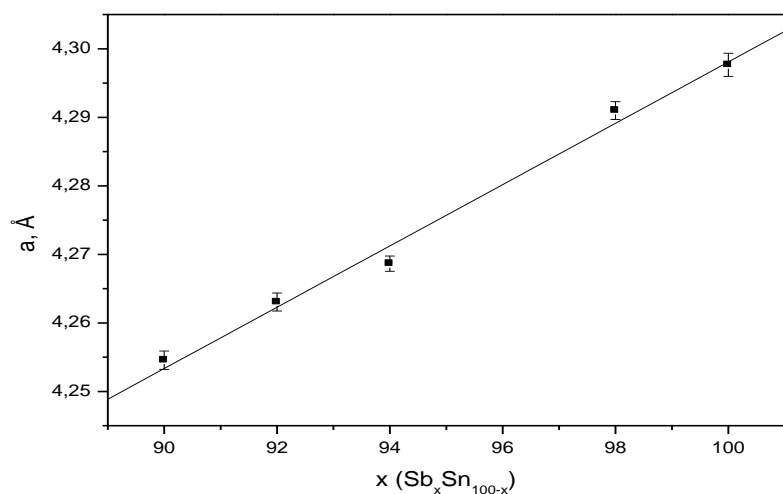
$PdH_x, Ti_6O, Fe_3C, Cr_{23}C_6$  и т.д.

# 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  $Sb_xSn_{1-x}$  (тип  $\alpha$ -As) от содержания сурьмы  $x$  в интервале  $0.9 \leq x \leq 1$ .

Справа: зависимость параметра  $c$  ромбоэдрической фазы  $\beta$ - $Sb_xSn_{1-x}$  (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)  $T_{пл} -58^\circ C$

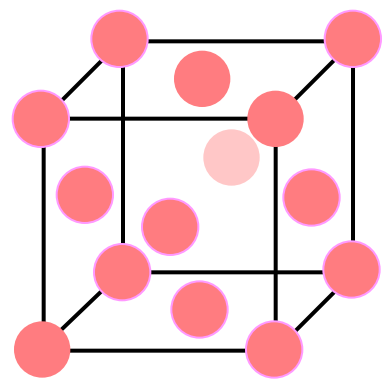
$Al_{93.5}Cu_{4.5}Mg_{1.5}Mn_{0.5}$  – дюралюминий,  $Ni_{80-x}Cr_{20}Mn_x$  нихром

малые добавки металлов - легирование

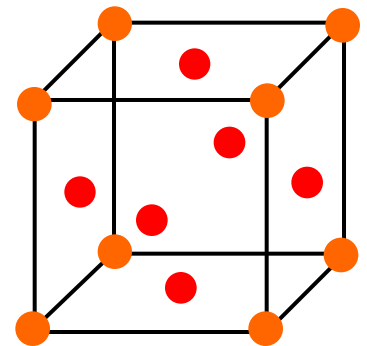
$Cu_xAu_{1-x}$  и т.д.: статистическое заселение позиций в элементарной ячейке атомами M и M'. Упорядоченное заселение: **интерметаллиды**

$Cu_{75}Au_{25}$  (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

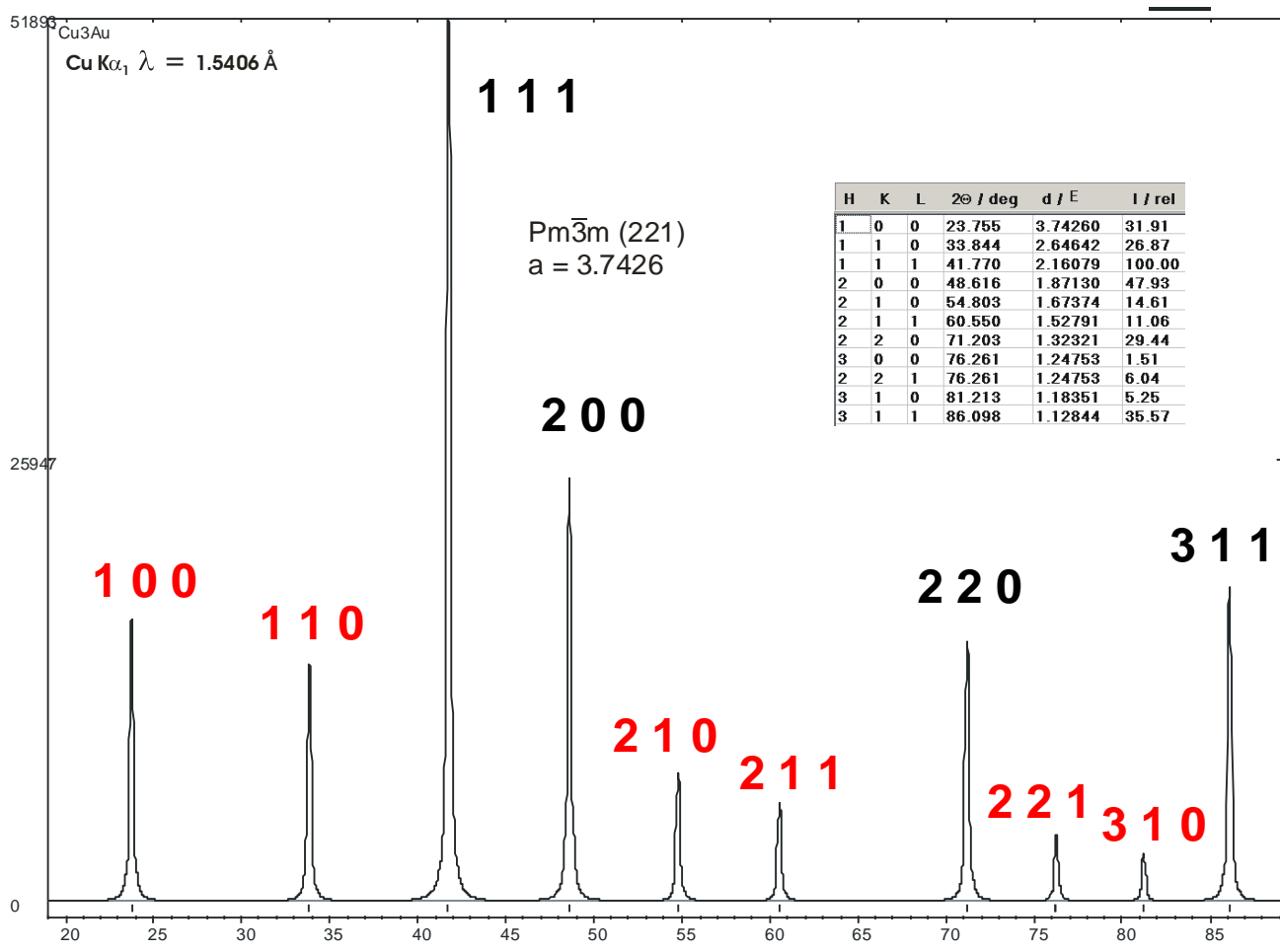


$Cu_3Au$ :  

	x/a	y/b	z/c
Au:	0, 0, 0 и др.		
Cu:	0.5, 0.5, 0 и др.		

**погасаний нет**

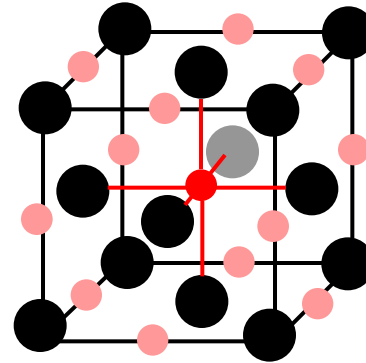
# Дифрактограмма $\text{Cu}_3\text{Au}$ ( $Pm\bar{3}m$ , $Z=1$ )



Рефлексы от ГЦК-структуры  
 Суперструктурные рефлексы

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

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



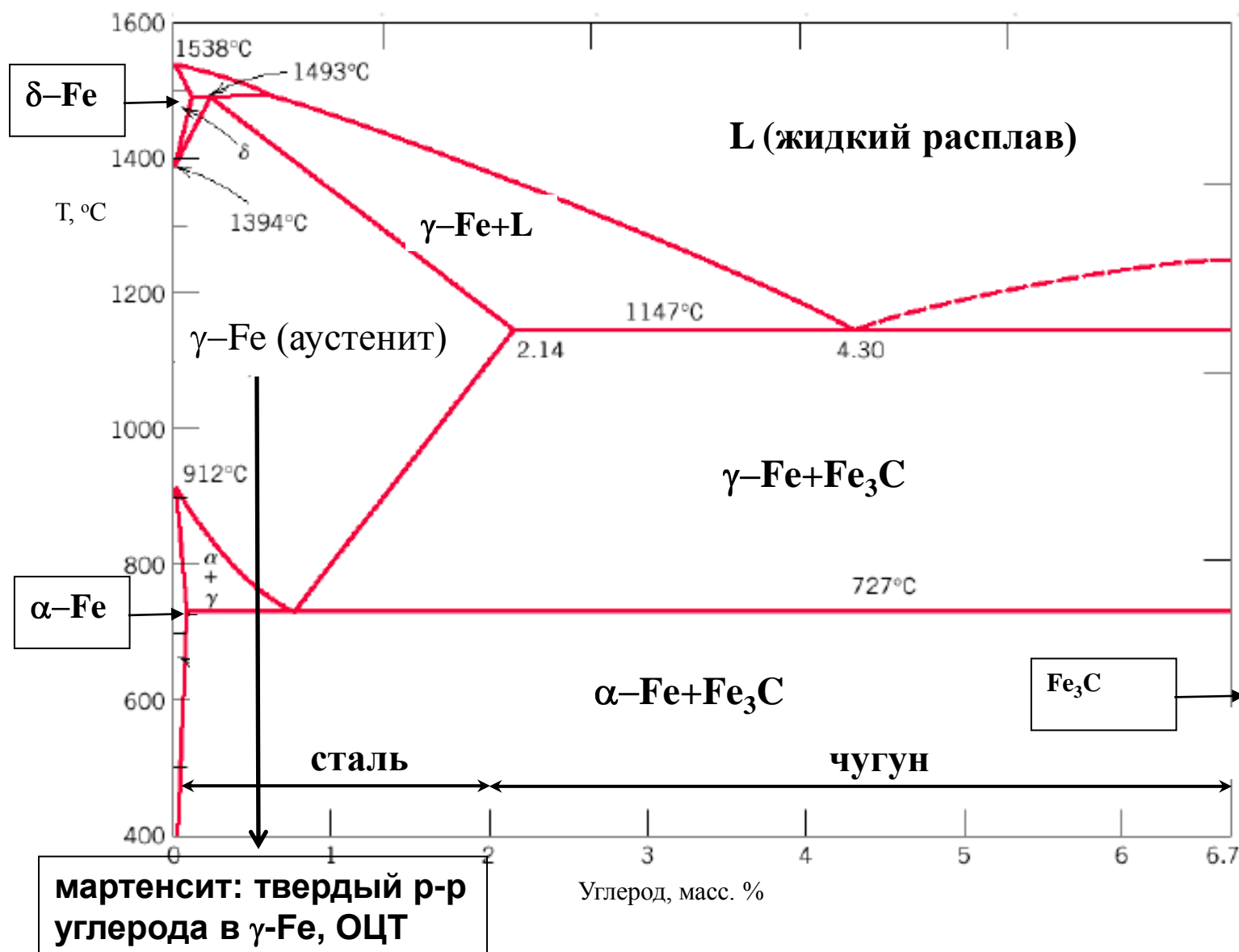
Пример: карбиды вольфрама

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

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

$\delta$ - $WC$ :  $P\bar{6}m2$ , 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  $\alpha$ -W (ОЦК)  $2.74\text{\AA}$ )

# 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			

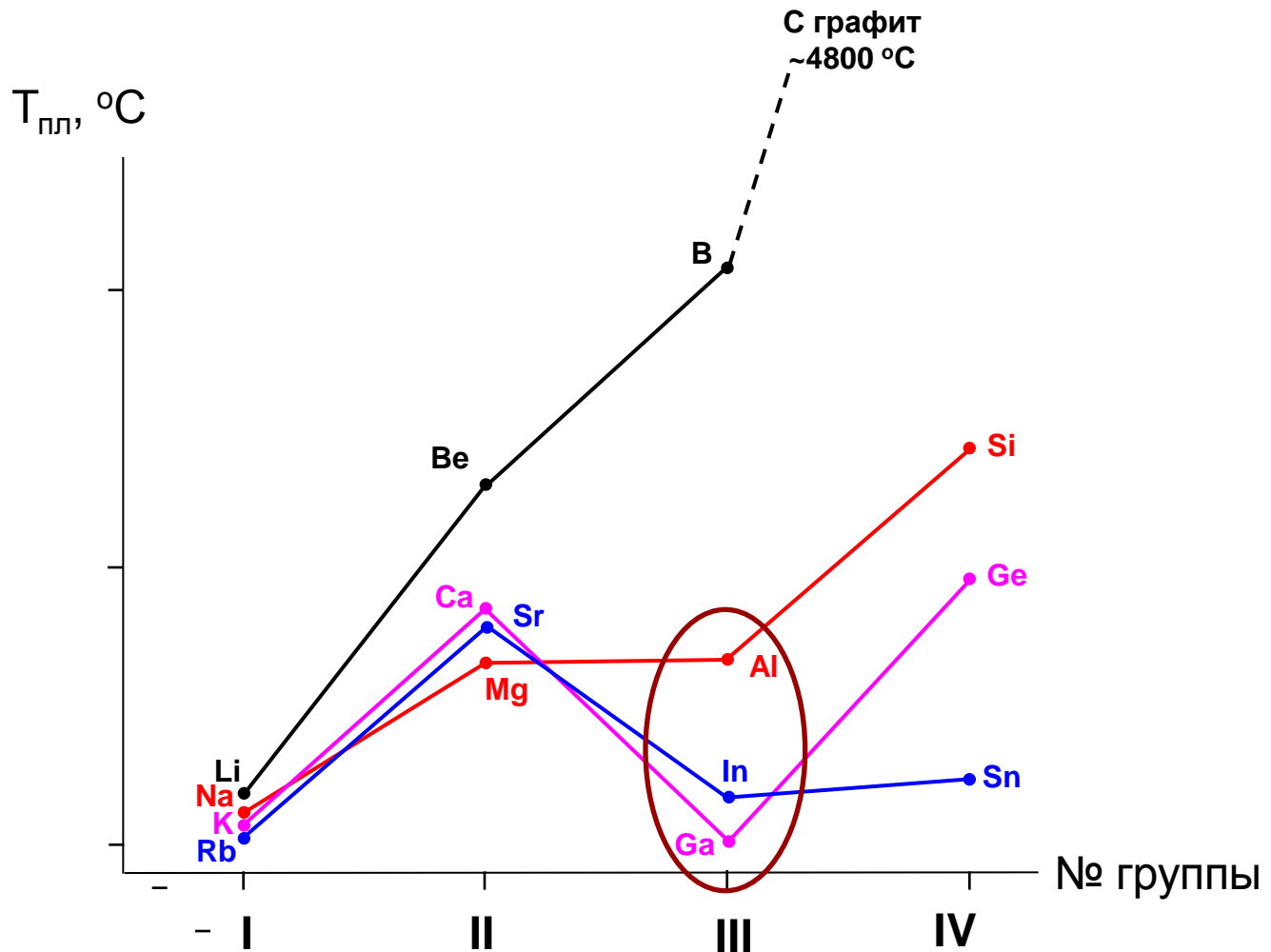
«Пограничные» металлы Ga, In, Tl, Pb:  
 $d(M-M)$  увеличены,  $T_{пл}$  понижена

к.ч., упаковка

кратч. М-М

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

# «Пограничные» металлы: связи М-М ослаблены



**Al:** ГЦК,  $3s^2$ -АО «выключены»

**In:** искаженная ГЦК

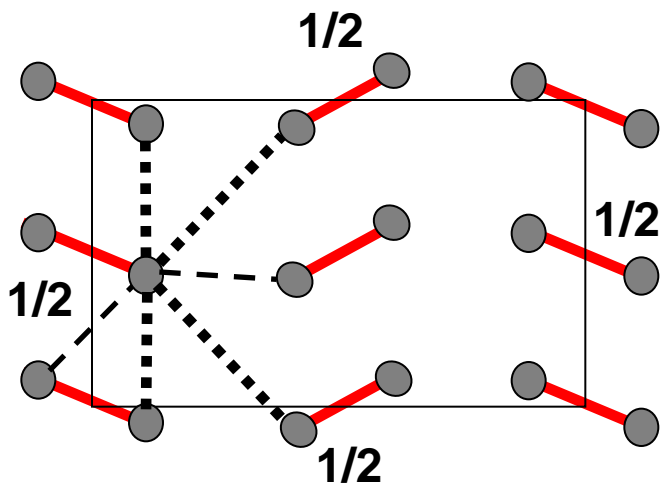
**Ga:** сильные искажения структуры,  $T_{пл} = 30\text{ °C}$

# 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  $Ga_2$



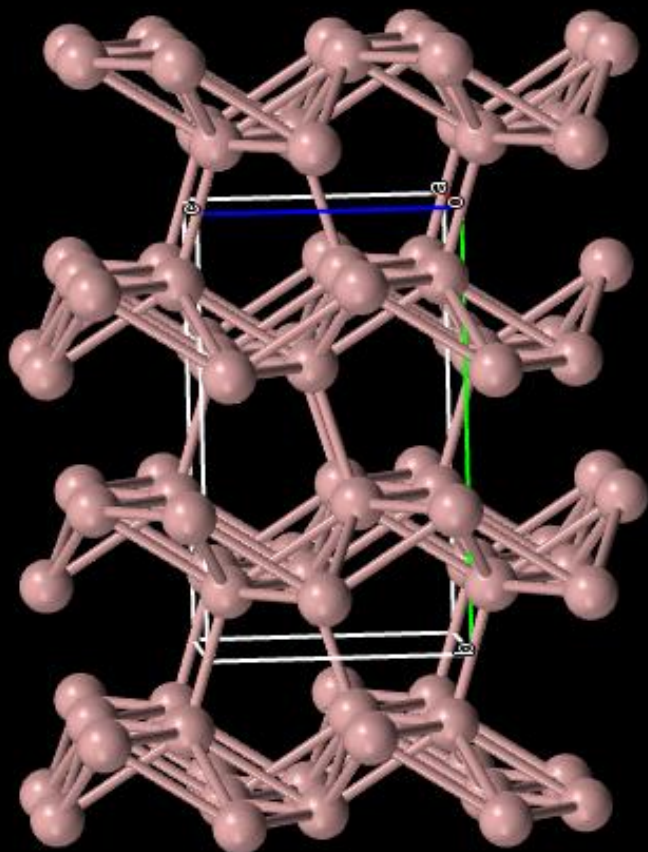
в жидком металле сохраняются «молекулы»  $Ga_2$  с расстоянием  $Ga - Ga \sim 2.50\text{ Å}$

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

	Al	2.5	
Zn	5.7	<b>Ga 40</b>	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