

**Модель шаровых упаковок.
Кристаллические структуры
металлов**

Для металлов характерна **металлическая связь**.

По энергии металлические связи близки к ковалентным, но имеют отличия:

1. Металлическая связь не имеет четкого направления в пространстве. Атомы в металле обычно равномерно окружены соседними атомами.

2. Металлическая связь не насыщается. Для большинства металлов характерны высокие **координационные числа к.ч.** = 12 – 14

Поэтому расположение атомов в кристаллическом металле можно описать как плотную (без пустых промежутков) или плотнейшую (дальше не уплотняемую) упаковку шаров одинакового радиуса. Радиус такого шара, равный половине расстояния между ближайшими атомами металла, называется **металлическим радиусом**. Энергия металлической связи тем выше, чем больше «шаров» касается друг друга (т.е. чем больше к.ч.) и чем меньше объем кристалла, не занятый шарами (т.е. чем выше **коэффициент упаковки**)

Модель шаровых упаковок

В модели предполагается, что шары -

- материальные частицы одного сорта;
- имеют сферическую симметрию;
- равны по размеру;
- несжимаемы;
- притягиваются друг к другу;
- сферичность не нарушается (атомы не поляризуются);
- касаются друг друга и заполняют большую часть пространства.

Основные параметры

Эффективный радиус – минимальное расстояние, на которое центр сферы данного атома может приблизиться к поверхности сферы соседнего атома. Для атомов металлов расстояние между соседними атомами нужно разделить пополам (для структуры меди межатомные расстояния $\text{Cu} - \text{Cu} = 2.55\text{Å}$ и $R = 1.28\text{Å}$)

Параметры, описывающие геометрический характер структуры

1. Координационное число (КЧ) – число ближайших к данному атому (иону) соседних атомов (ионов) в структуре кристалла.
2. Координационные полиэдры (КП) или многогранники (КМ) – характеризуют геометрию расположения атомов вокруг центрального атома

Основной критерий для подсчета КЧ и выделения КП – межатомные расстояния (длины связей). Этот критерий не является абсолютным.

3. Число структурных единиц (атомов, ионов), приходящихся на элементарную ячейку, Z (число формульных единиц):

атом в вершине $Z = 1/8 \times 8 = 1$

атом на ребре $Z = 1/4 \times 12 = 3$

атом на грани $Z = 1/2 \times 6 = 3$

атом внутри ячейки $Z = 1$

Тип химической формулы можно определить из структурных данных, посчитав число атомов каждого сорта, приходящихся на элементарную ячейку. **Для простых веществ число формульных единиц соответствует числу атомов в элементарной ячейке.**

4. Коэффициент плотности упаковки – отношение объема, занятого атомами, к объему элементарной ячейки: $k = (\sum V_{\text{атомов}}) / V_{\text{ячейки}} = (4\pi R^3 Z) / 3V_{\text{ячейки}}$

Плотность шаровых упаковок

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

Расчет V – объема элементарной ячейки выполняется по следующим формулам:

ПКК: $V = a^3$, $a = 2R$, $k = 52.36\% = 0.52$

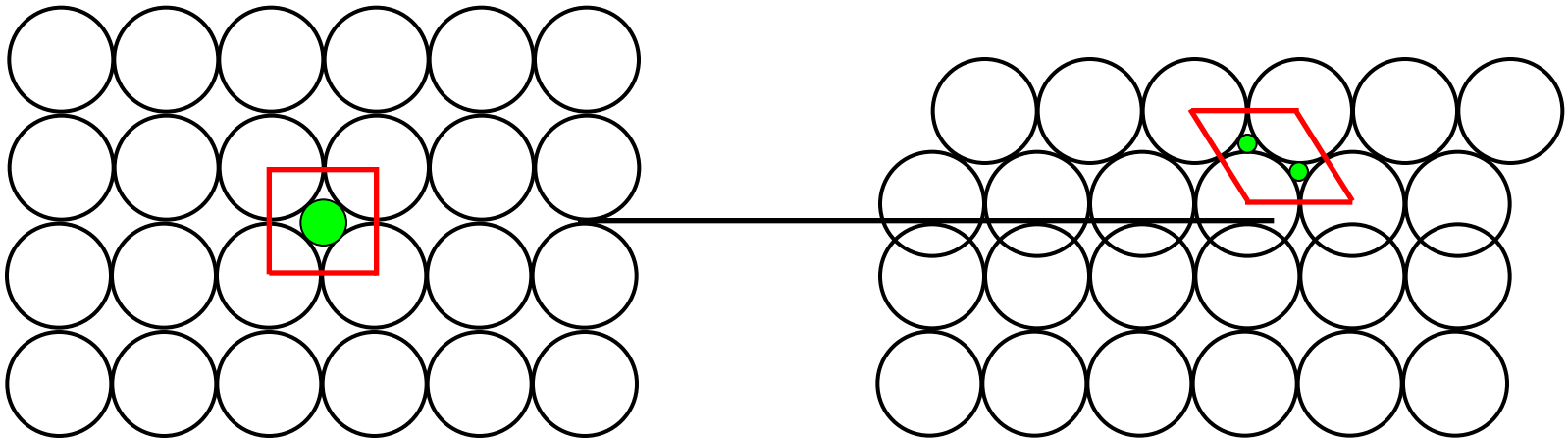
ПГК: $V = a^2c \sin 120^\circ$, $a = 2R$, $c = 2R$, $k = 60.46\% = 0.60$

ОЦК: $V = a^3$, $a = 4R\sqrt{3}$, $k = 68.02\% = 0.68$

ГЦК: $V = a^3$, $a = 2R\sqrt{2}$, $k = 74.05\% = 0.74$

ГПУ: $V = a^2c \sin 120^\circ$, $a = 2R$, $c = 4R\sqrt{2}/3$, $k = 74.05\% = 0.74$

Плоские двумерные слои



Плотная упаковка («кладка») –
тетрагональный слой

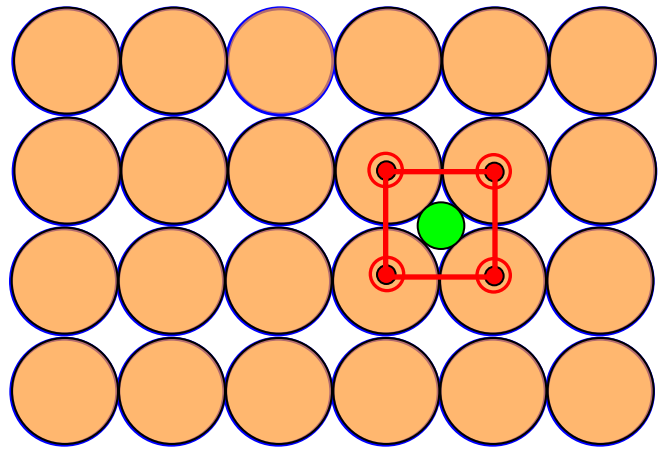
p4mm

Плотнейшая упаковка –
гексагональный слой

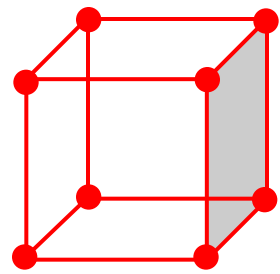
p6mm

Возможные способы наложения слоев:

1. Наложение плотных слоев плотным образом (ПКК)



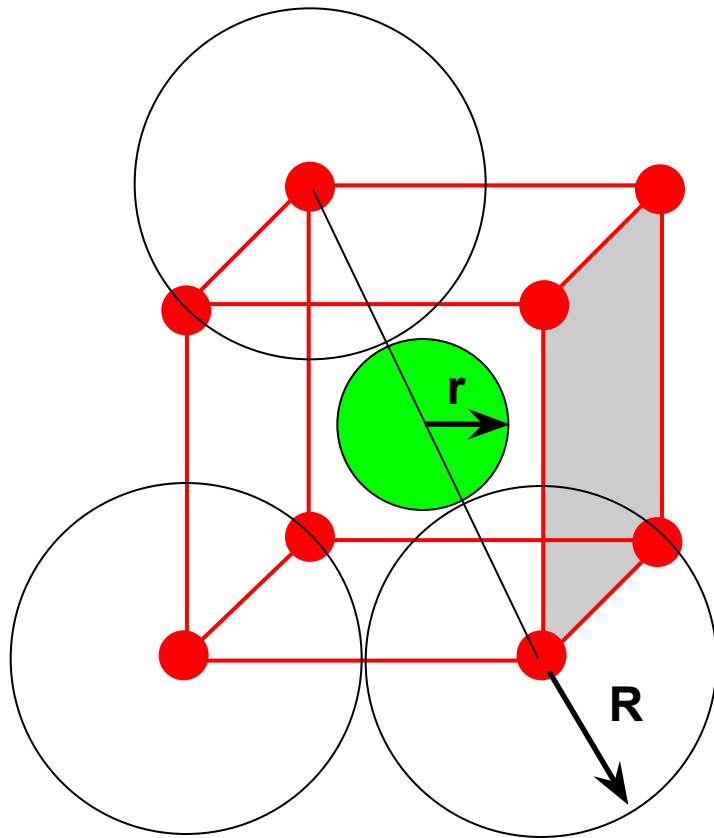
кубическая
пустота
 $r = 0.73 R$



тип α -Р₀

Примитивная
кубическая (ПКК)

$Z = 1$; КЧ = 6; КП – октаэдр
 $P m \bar{3} m$;
 $k = 0.52$



ПКК, кубическая пустота

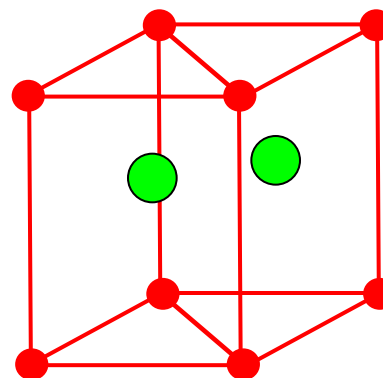
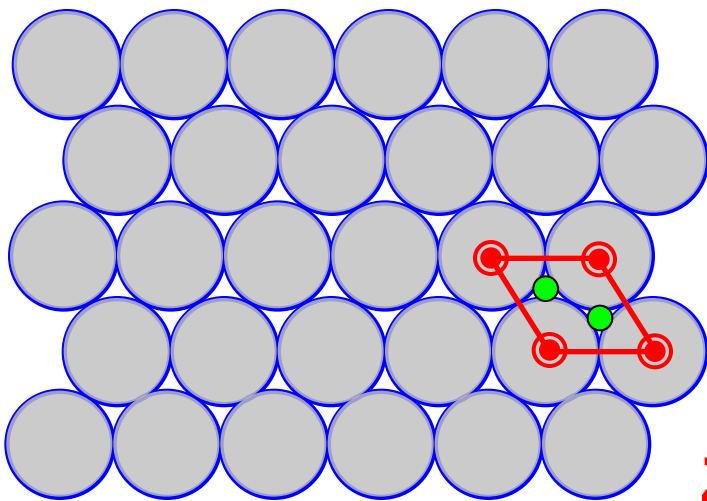
$$a = 2R; a\sqrt{3} = 2R + 2r_{\text{куб}}$$

$$r_{\text{куб.}} = R(\sqrt{3}-1) \approx \mathbf{0.73R}$$

На 1 атом приходится

1 куб. пустота

2. Наложение плотнейших слоев плотным образом, «кладка» плотнейших шаровых слоев (ПГК)



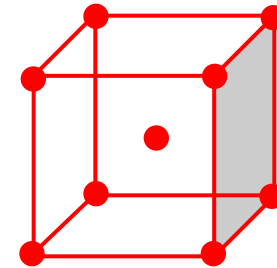
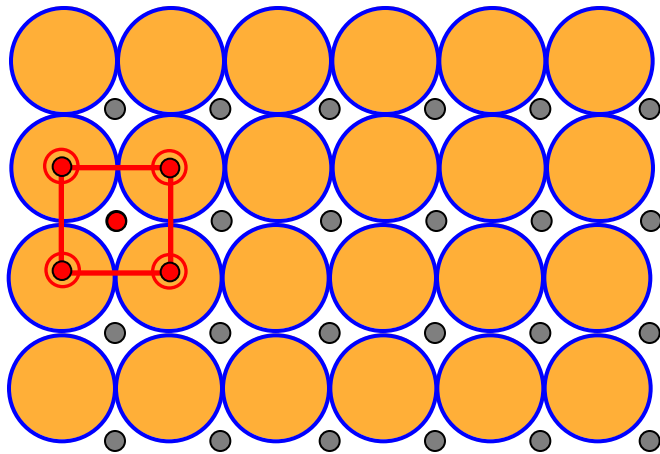
Примитивная гексагональная
(ПГК); $a=b \neq c$, $\gamma=120^\circ$

$Z = 1$; КЧ = 8; КП – гексагональная
бипирамида; $P6/mmm$; $k = 0.60$

...ААААА...

2 тригонально-призматические пустоты в центрах
тригональных призм $r_{\text{т.п.}} \approx 0.53R$
(карбиды вольфрама)

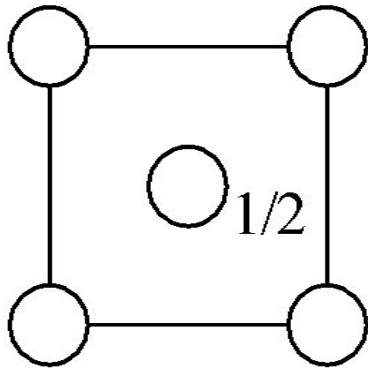
3. Наложение плотных слоев плотнейшим образом (объемноцентрированная кубическая решетка) **ОЦК**



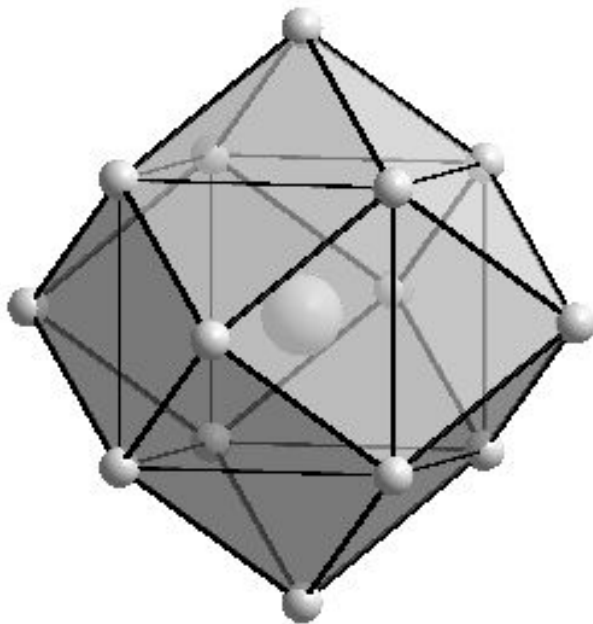
**$Z = 2$; $KЧ = 8 + 6$; $KП$ –
куб или
ромбододекаэдр;
 $I m \bar{3} m$;
 $k = 0.68$**

тип α -W (α -Fe)

Структурный тип α -W (α -Fe)



$Im-3m, Z = 2$



КЧ = 8, КП – куб

КЧ = 8 + 6,

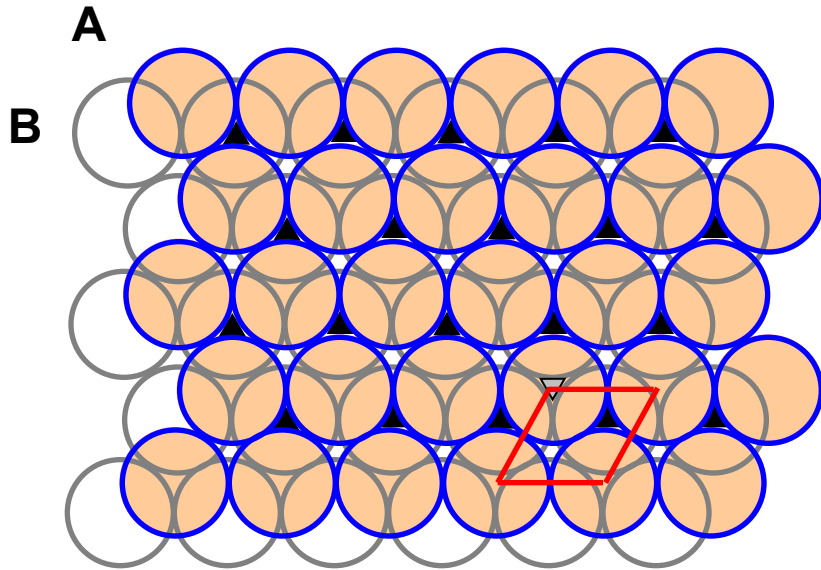
КМ – ромбододекаэдр

(12 одинаковых граней - ромбов)

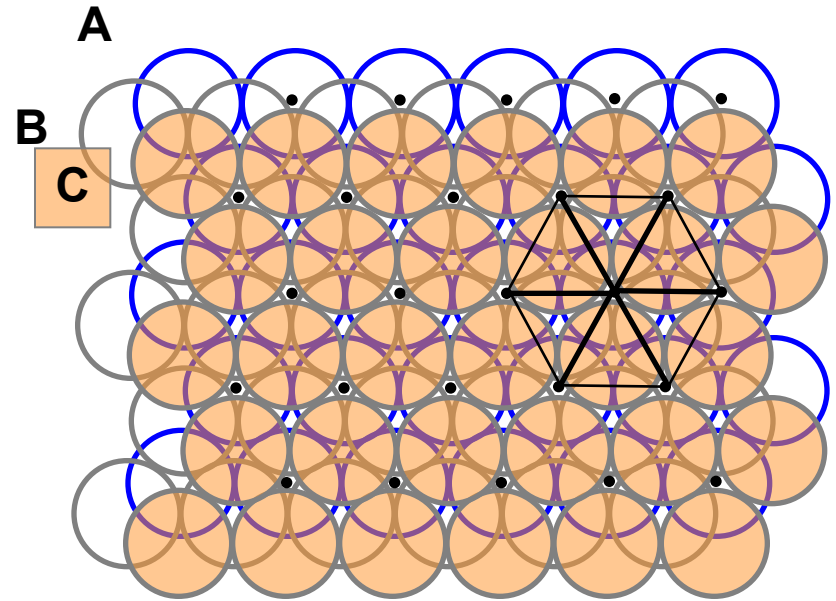
$a = 3.16$ для α -W,

$a = 2.87$ для α -Fe

4. Наложение плотнейших шаров плотнейшим образом (плотнейшие шаровые упаковки (ПШУ))

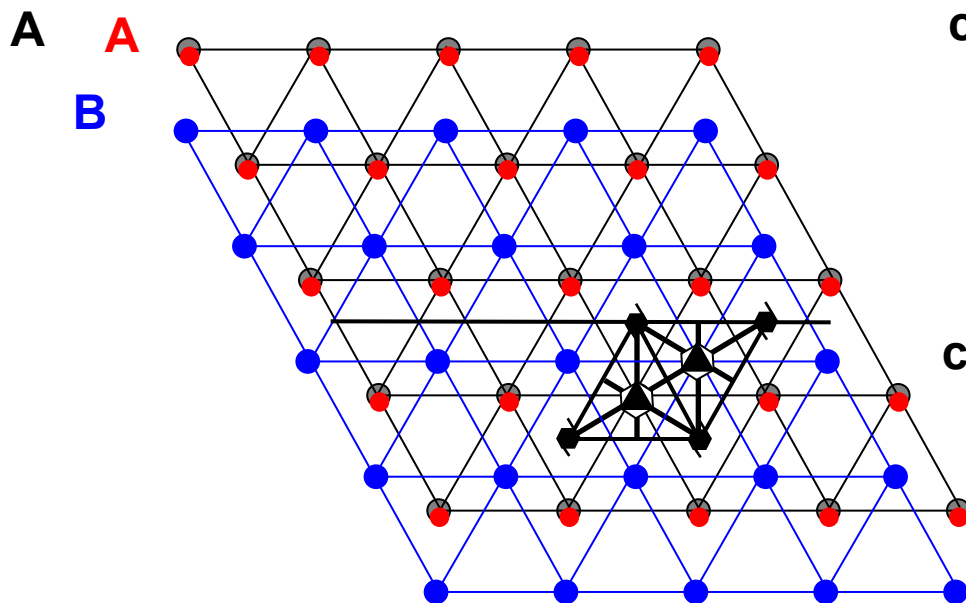


...АВАВАВ...
двухслойная ПШУ

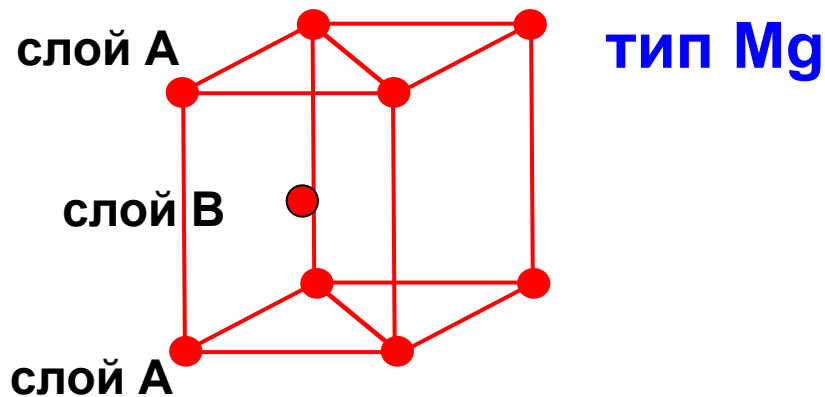


...АВСАВС...
трехслойная ПШУ

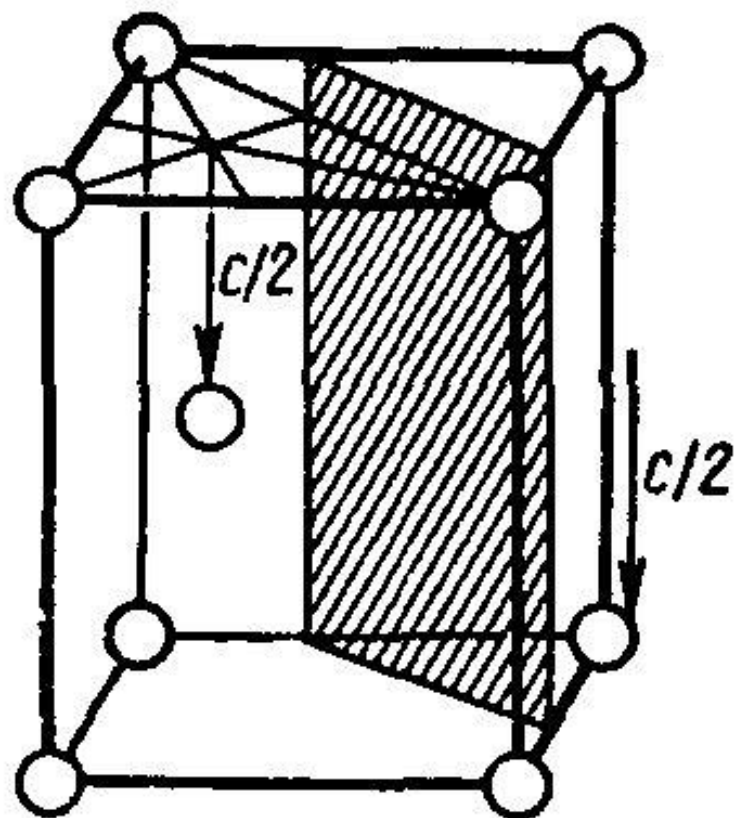
Двухслойная ПШУ = гексагональная плотнейшая упаковка (ГПУ)



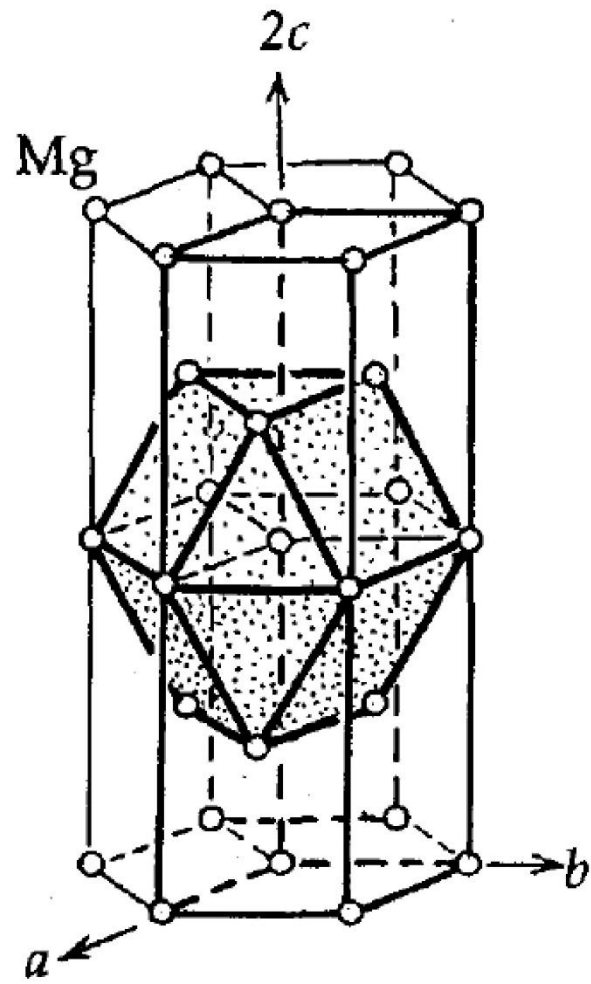
Be, Zn, Cd, β -Ce, Tl, Ti, Zr, Hf,
 β -Cr, β -Co, Ru, Os и др.



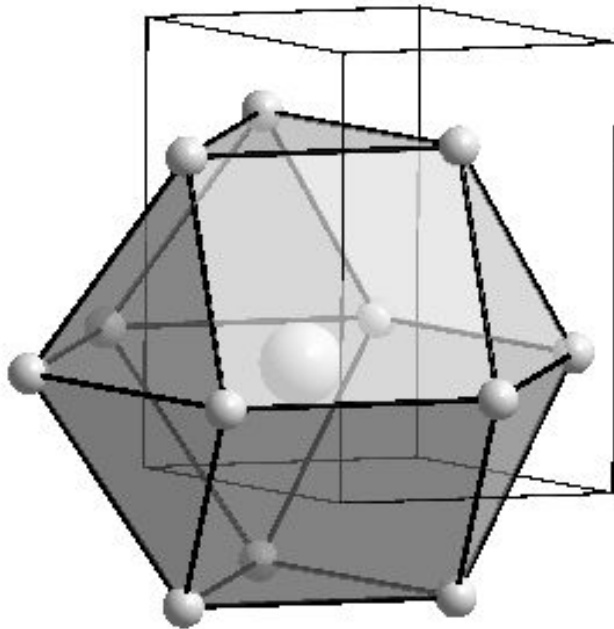
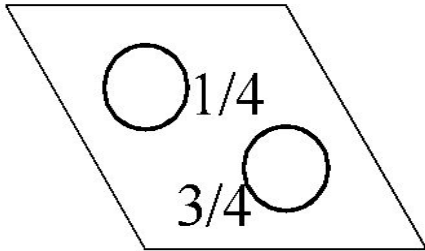
ГПУ (...ABABA....)
 $a=b$, $c=1.63a$, $\gamma=120^\circ$
 **$Z = 2$; КЧ = 12; КП –
антикубооктаэдр ($\square 6m2$);
 $P6_3/mmc$;
 $k = 0.73$**



б)



Структурный тип Mg



$P6_3/mmc$, $Z = 2$

КЧ = 12,

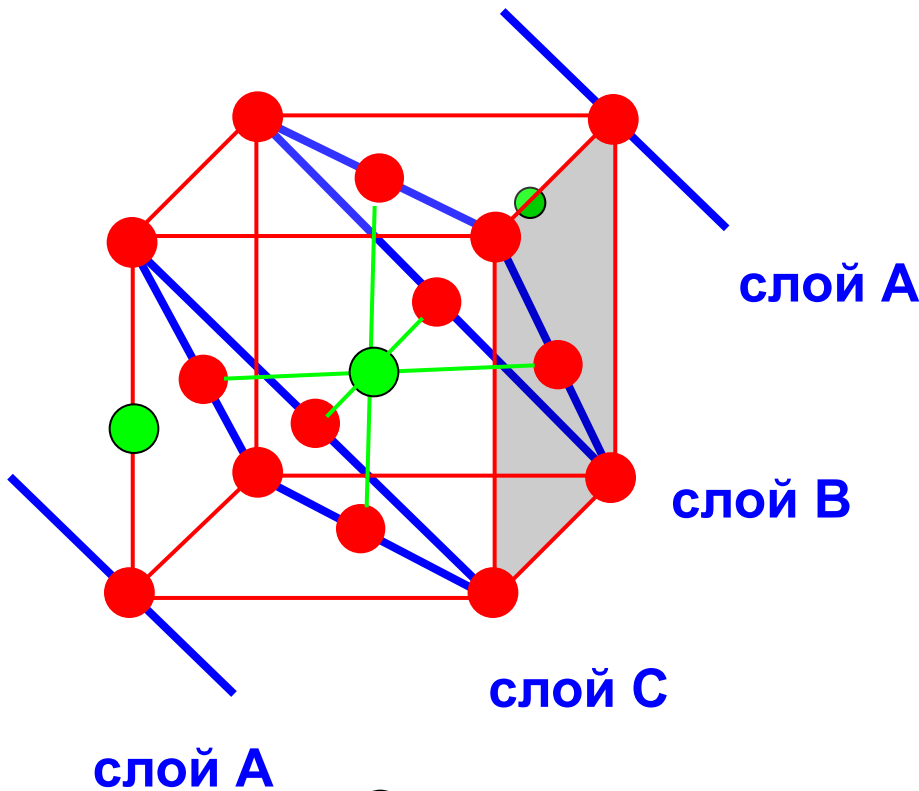
КП – гексагональный
аналог кубооктаэдра

$a = 3.21$, $c = 5.21$, $c/a =$
1.63

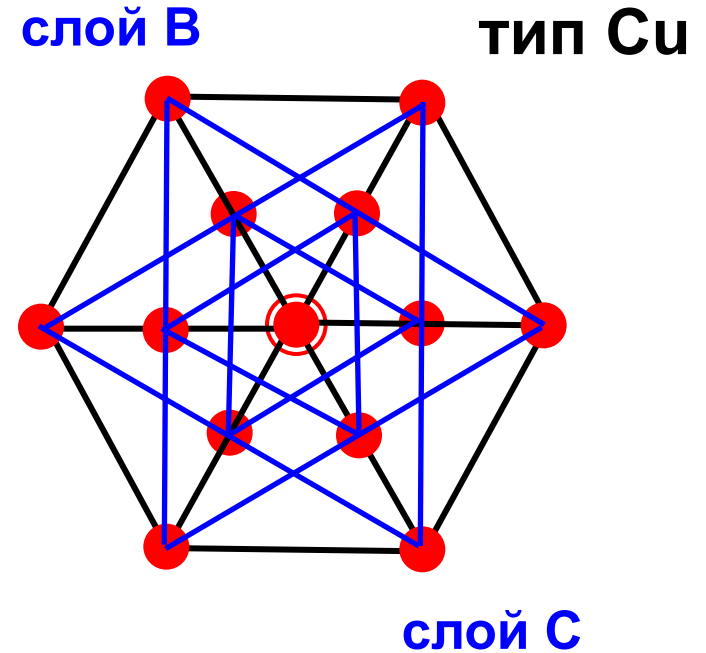
Трехслойная ПШУ

= кубическая плотнейшая упаковка (КПУ)

= гранецентрированная кубическая решетка (ГЦК)



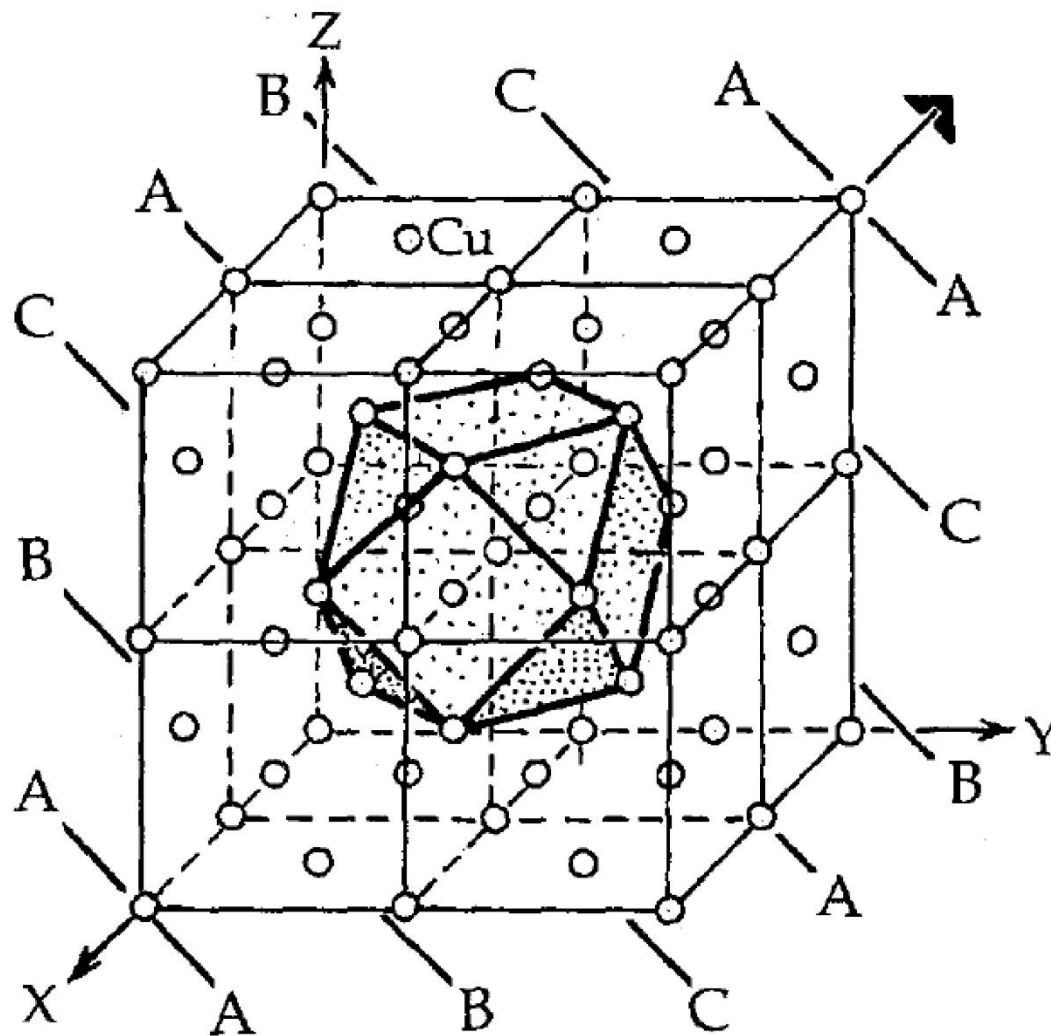
- октаэдрические пустоты (4)
- тетраэдрические пустоты (8)



$Fm\bar{3}$

m

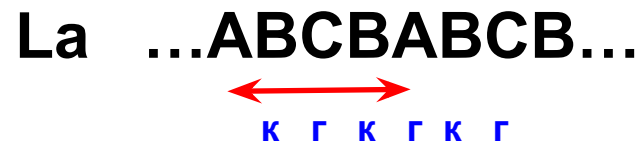
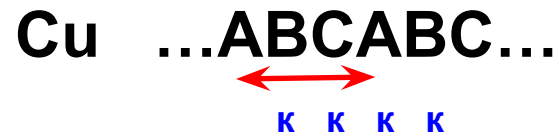
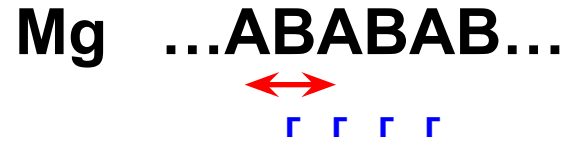
$Z=4$



**$Z = 4$; $KЧ = 12$; КП – кубоктаэдр ($m \square 3 m$);
 $F m \square 3 m$; $k = 0.73$**

Ag, Au, Ca, Al, Th, Pb, Nb, γ -Fe, α -Co, Ni, Rh, Pd, Ir, Pt и др.

Многослойные плотнейшие упаковки в металлах

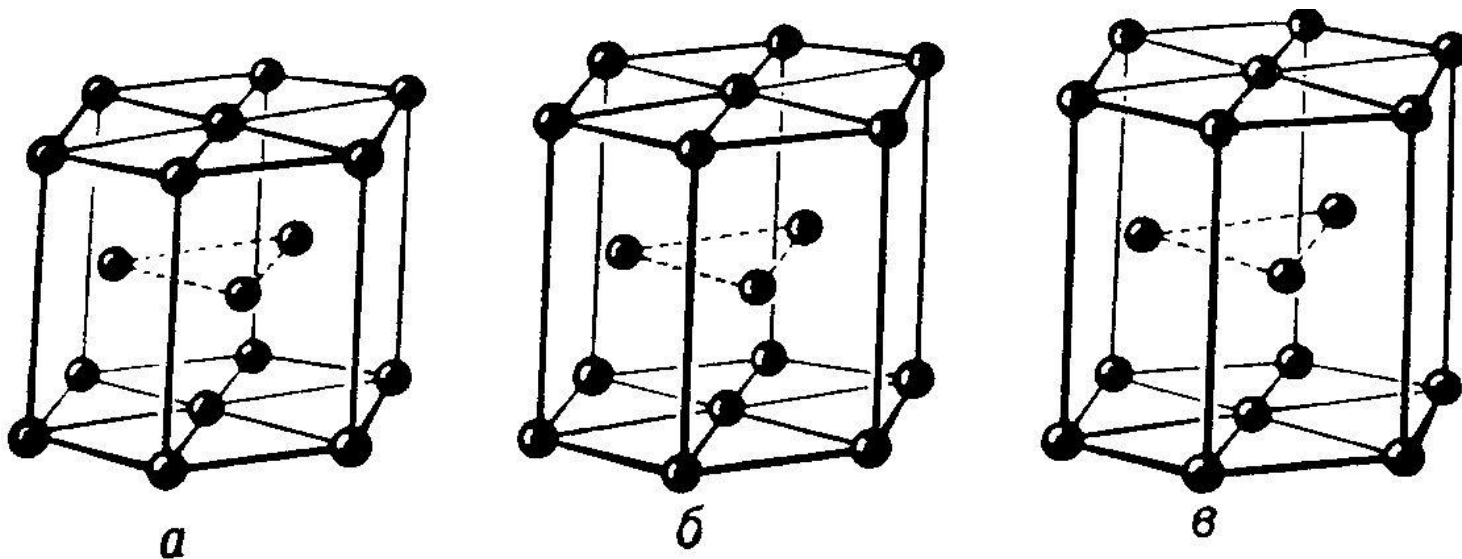


Многослойные плотнейшие упаковки в металлах

В многослойной структуре слой, лежащий между двумя одинаковыми слоями, называется гексагональным и обозначается (г), слой, лежащий между различными слоями, называется кубическим (к).

Какова слойность упаковки *ккгккгккгккг*?

1. «Раздвигание» плотнейших слоев в ГПУ
Отклонение от идеального отношения $c/a = 1,633$
в структурах некоторых металлов



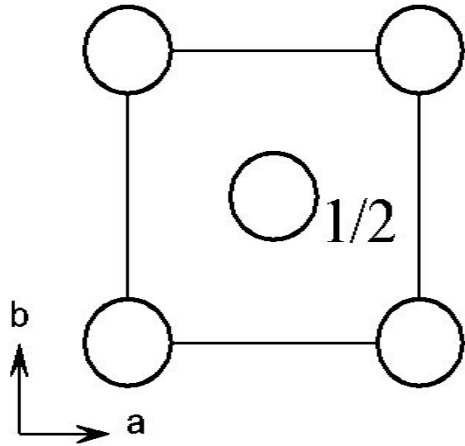
а) **Be**, $c/a = 1,57$

б) идеальная решетка

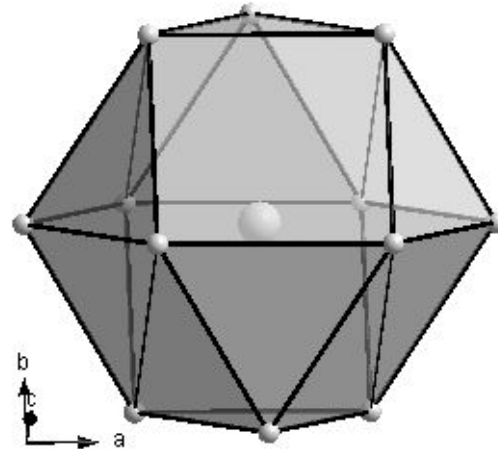
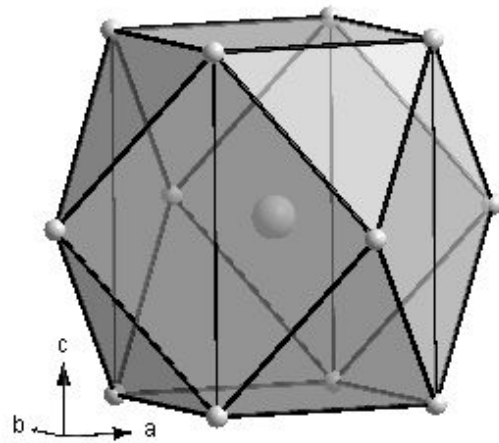
в) **Cd**, $c/a = 1,89$

для **Zn** $c/a = 1.87$

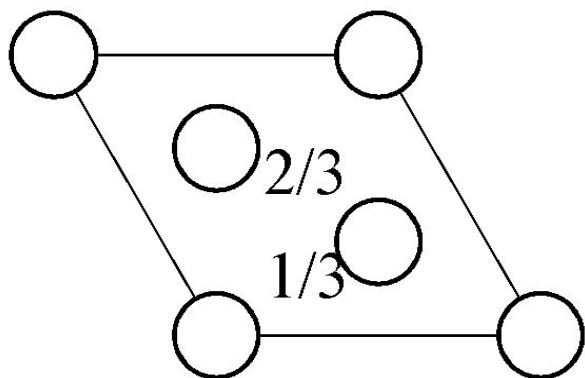
2. Сжатие ГЦК вдоль c : $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/mmm$ (In)



$a = 3.25$, $c = 4.95$, $c/a = 1.52$
КЧ = 12, КП – кубookтаэдр
(немного искаженный)

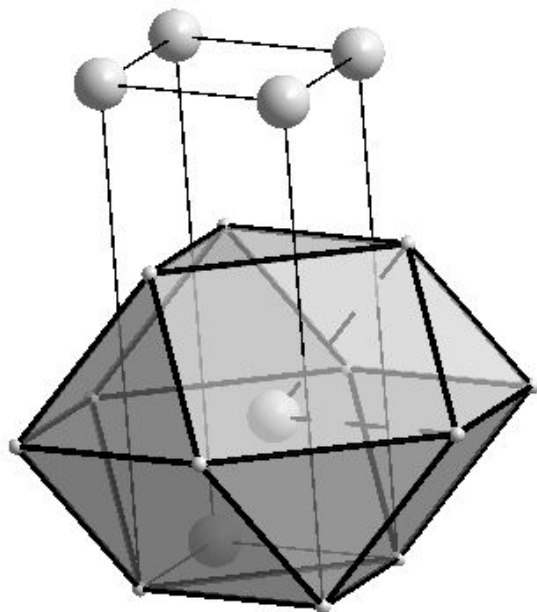


3. Сжатие ГЦК вдоль диагонали $\square 3$: $Fm\bar{3}m \rightarrow R\bar{3}m$, α :
 $60^\circ \rightarrow 72.5^\circ$ (Hg)



$R\bar{3}m$, $Z = 3$ ($\bar{3}m$)

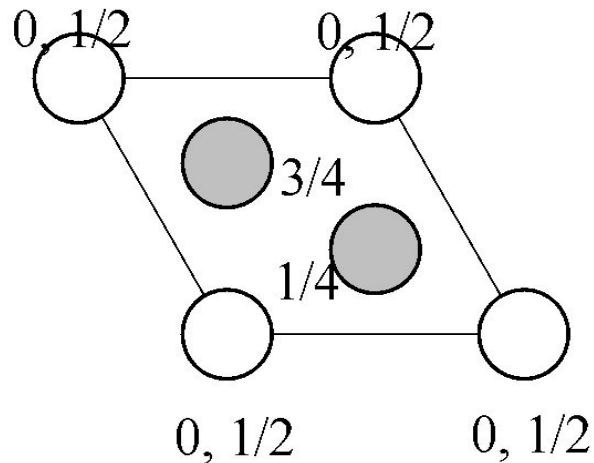
$a = 3.46$, $c = 6.68$



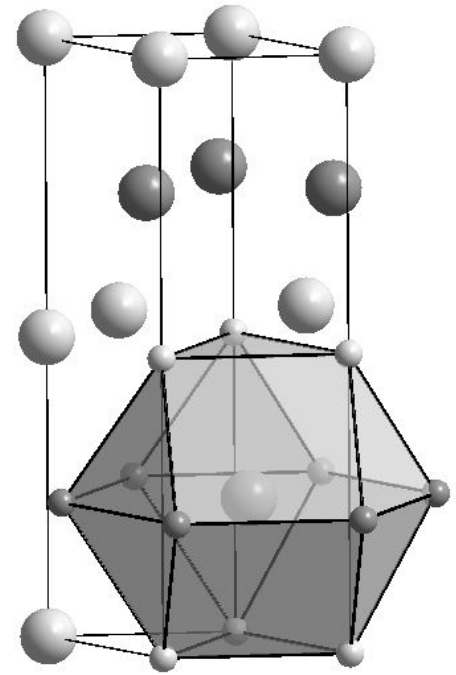
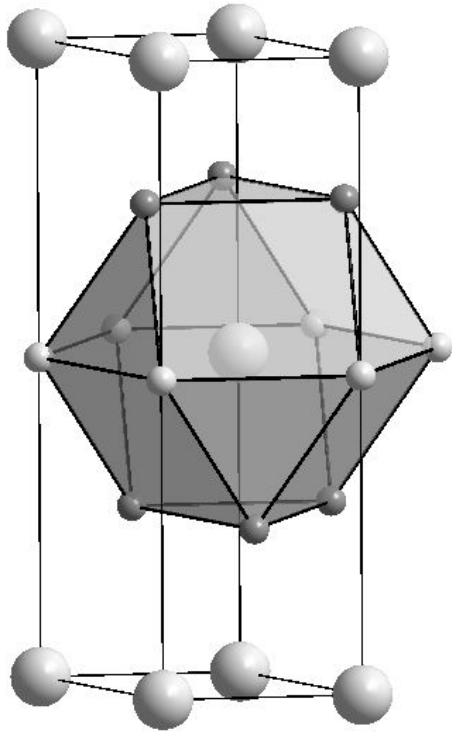
КЧ = 12

КМ – кубookтаэдр (сильно
искаженный)

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, $Z=20$; Ln, Ac); также интерметаллиды

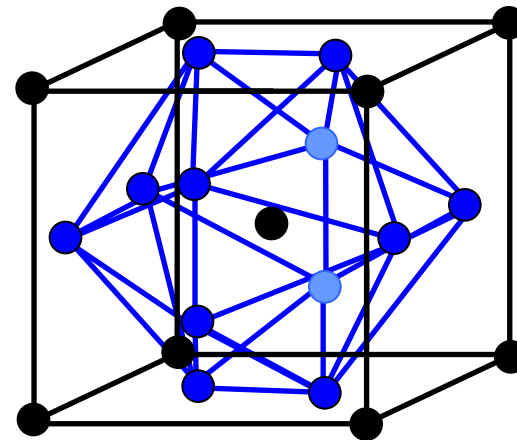
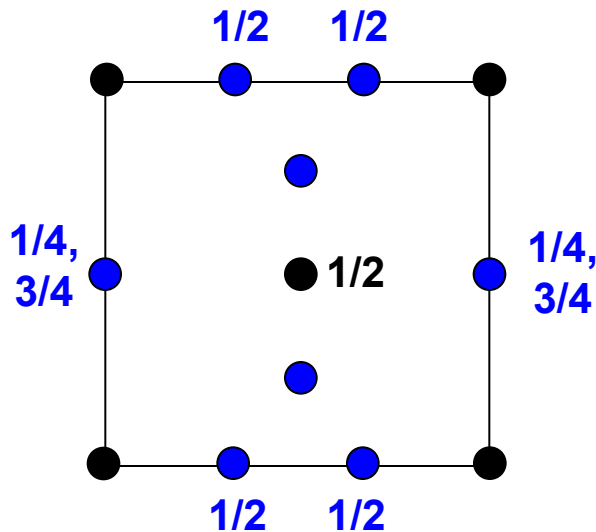


Ln: $P6_3/mmc$, $Z = 4$ ($-3m, -6m2$) т.е. в кристалле есть симметрически независимые атомы.

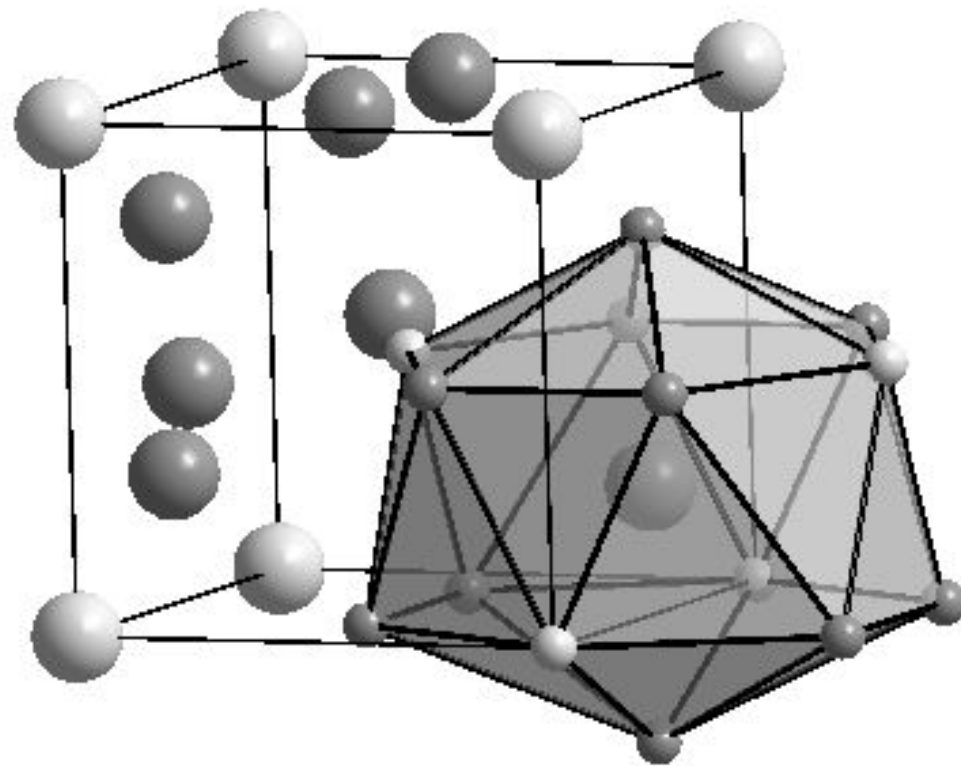


КЧ = 12 для всех атомов, но
КМ симметрически независимых атомов
разные: кубооктаэдр (немного искаженный)
для светлых (рис. слева) и гексагональный
аналог кубооктаэдра для более темных

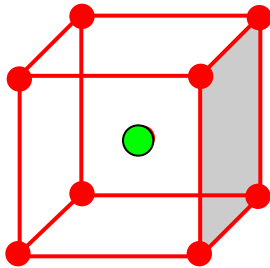
Структурный тип « β -W», он же интерметаллид A-15, Nb_3Sn



- W_1 (Sn) W_1 (черные атомы) КЧ = 12
- W_2 (Nb) КМ – икосаэдр с симметрией $m-3$ (из 20 граней-треугольников правильными являются 8, остальные – равнобедренные; W_2 (синие атомы) КЧ = 14

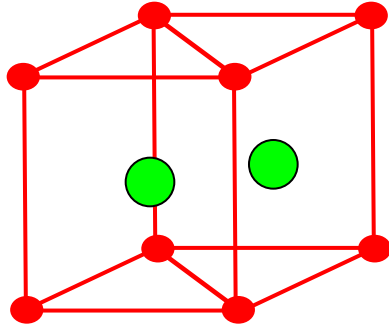


Виды пустот в плотных кладках



- - Кубическая пустота

тригонально-призматические пустоты

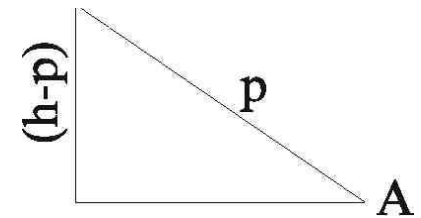
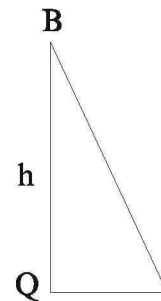
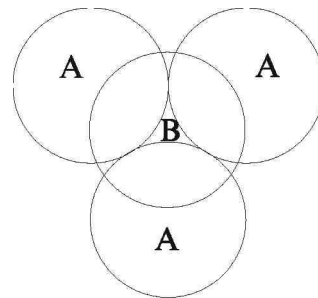
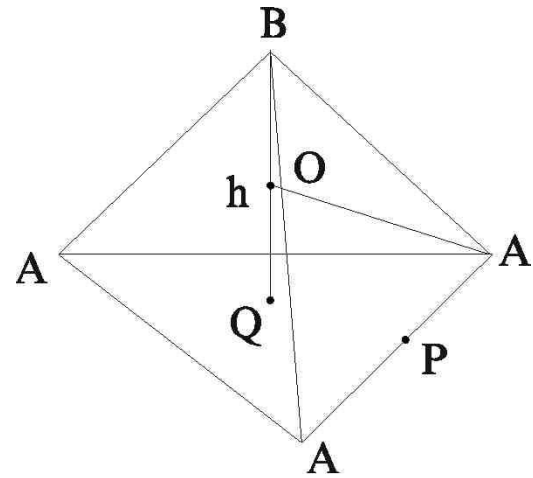
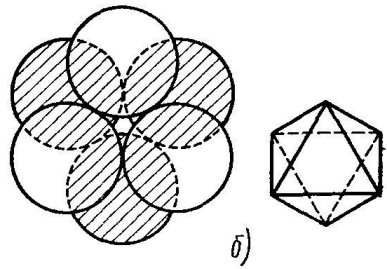
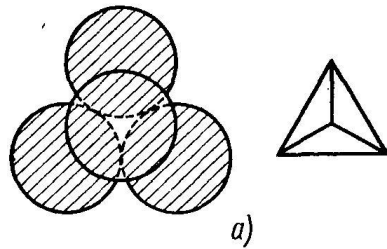


Примитивная гексагональная
(ПГ); $a=b \neq c$, $\gamma=120^\circ$

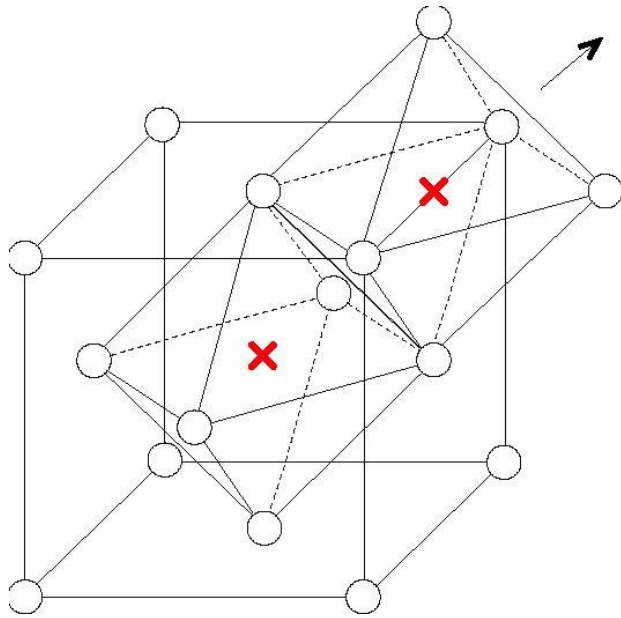
P6/mmm

k=0.60

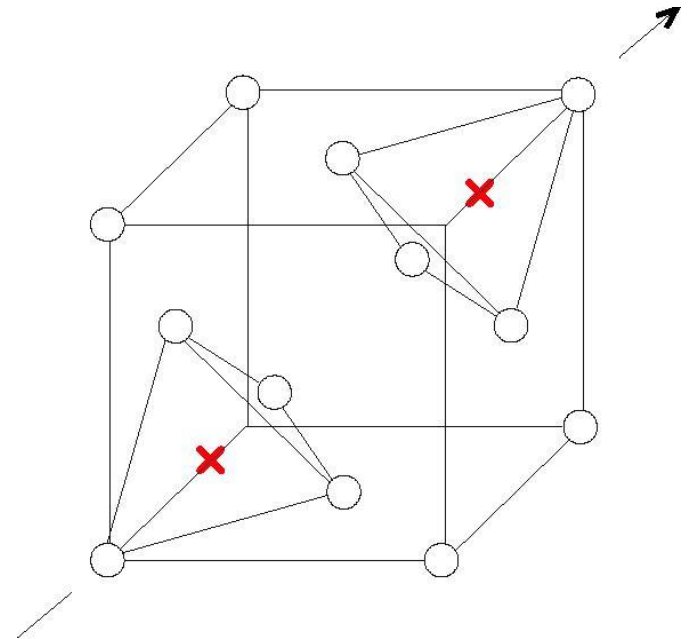
Пустоты в шаровых упаковках



Виды пустот в плотнейших упаковках Кубическая плотнейшая упаковка (КПУ или ГЦК)

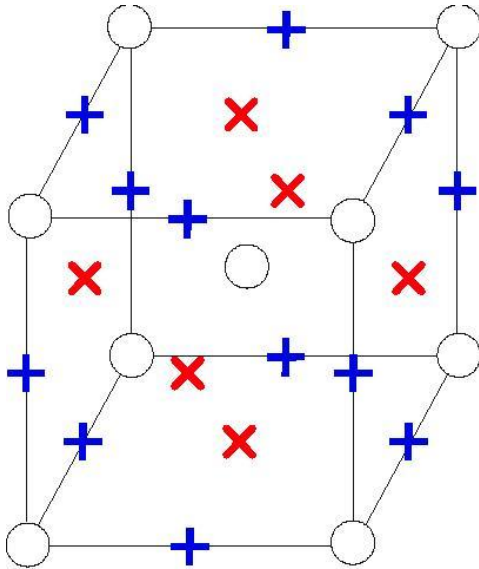


*октаэдрические
пустоты*

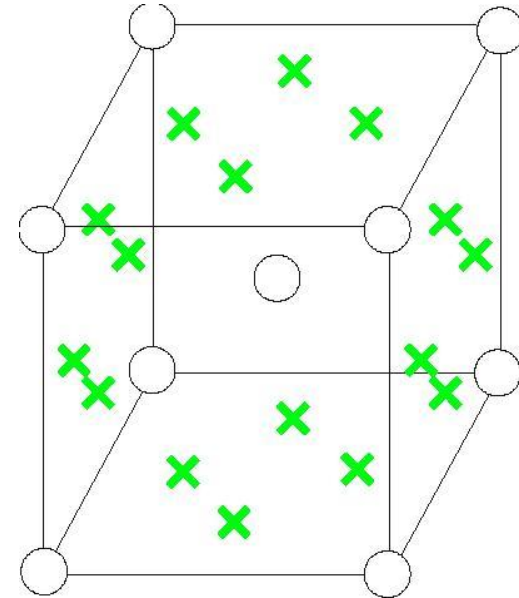


*тетраэдрические
пустоты*

Виды пустот в плотных кладках Объемноцентрированная кубическая (ОЦК)

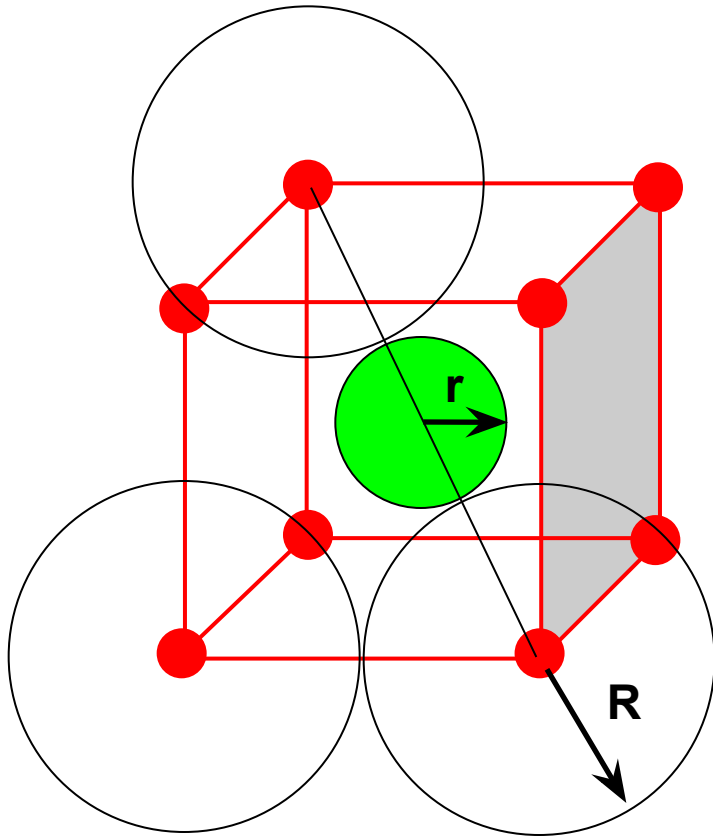


*Искаженные
октаэдрические пустоты*

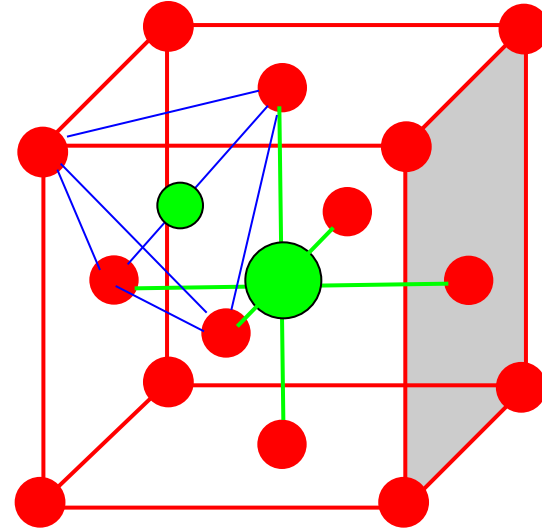


*Искаженные
тетраэдрические пустоты*

Радиусы пустот в упаковках шаров



ПК, кубическая пустота
 $a = 2R$; $a\sqrt{3} = 2R + 2r_{\text{куб}}$
 $r_{\text{куб.}} = R(\sqrt{3}-1) \approx \mathbf{0.73R}$
 1 куб. пустота : 1 атом



ГЦК, октаэдрические пустоты (1:1)

$$a = 2R; a\sqrt{2} = 2R + 2r_{\text{окт}}$$

$$r_{\text{окт}} = R(\sqrt{2}-1) \approx \mathbf{0.41R}$$

тетраэдрические пустоты (2:1)

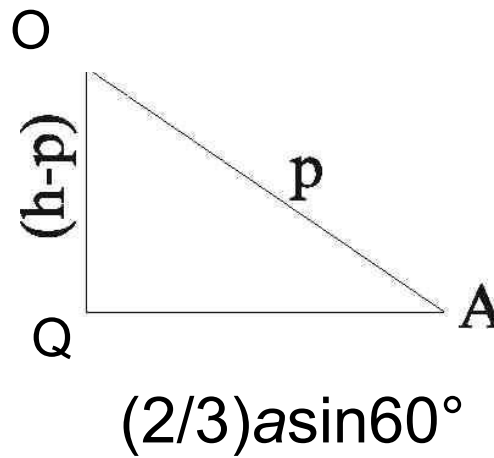
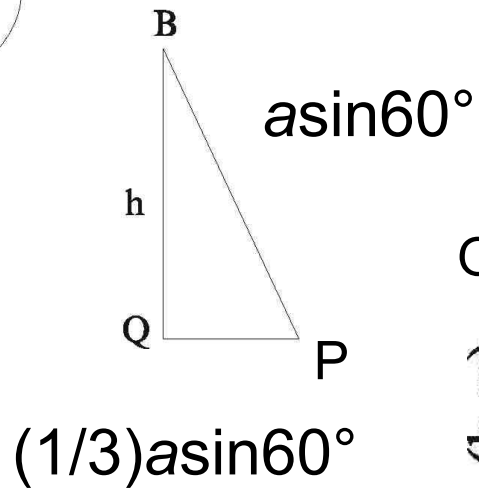
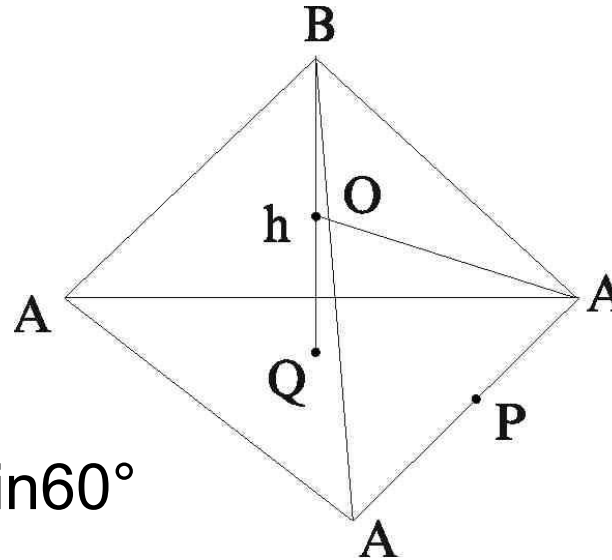
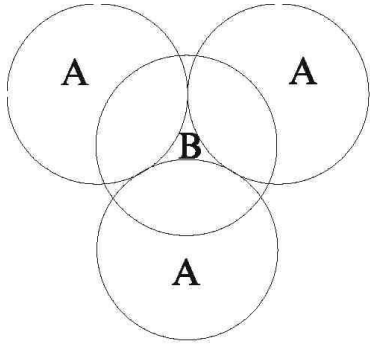
$$a\sqrt{3} = 2R + 2r_{\text{тетр}}$$

$$a\sqrt{2} = 2R$$

$$r_{\text{тетр}} \approx \mathbf{0.22R}$$

также для ГПУ

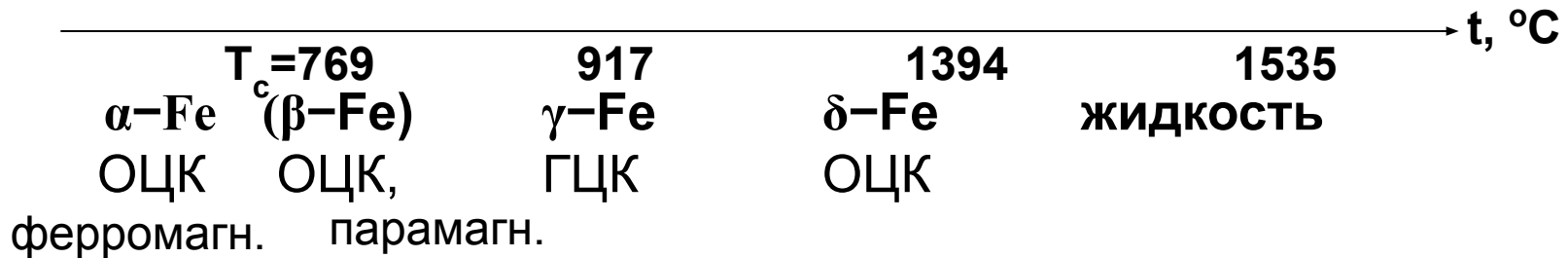
Пустоты в шаровых упаковках



Полиморфизм

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

Полиморфизм железа



Пр: $\epsilon\text{-Fe}$ (ГПУ) \rightarrow 1 бар
легирование

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

Твердые растворы

- 1. Замещения**
- 2. Вычитания**
- 3. Внедрения**

Твердые растворы замещения

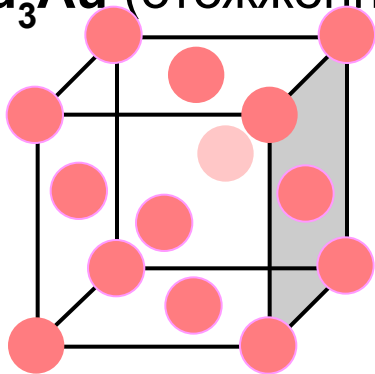
Условия изоморфного замещения атомов **M** на **M'**:

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

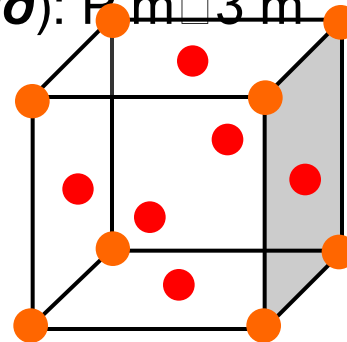
$\text{Cu}_x\text{Au}_{1-x}$, Na_xK и т.д.: статистическое заселение позиций в элементарной ячейке атомами **M** и **M'**. Упорядоченное заселение: **интерметаллиды**

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

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



$\text{Cu}_{75}\text{Au}_{25}$:



Cu_3Au :

x/a y/b z/c

Au: 0, 0, 0 и др.

Cu: 0.5, 0.5, 0 и др.

Электронные эффекты в твердых растворах

Переход к другому структурному типу при изменении числа электронов n_e на 1 атом в ячейке

(правило Юма – Розери)

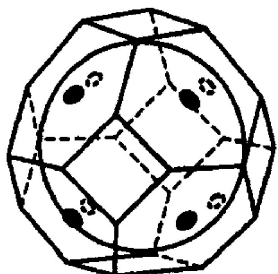
Сплавы $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}$ (латуни) и $\text{Ag}_x\text{Cd}_{1-x}$

n_e 1–1.4 1.48–1.60 1.68–1.7

ГЦК

ОЦК

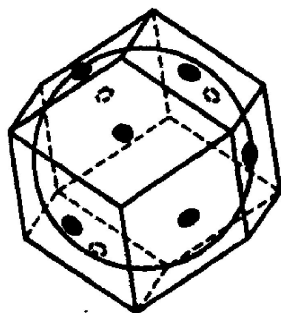
ГПУ



a

ГЦК

$$V_F = 0.68 V_{Br}$$



b

ОЦК

$$V_F = 0.74 V_{Br}$$

Возникновение дефектов при повышении n_e
(фазы вычитания)

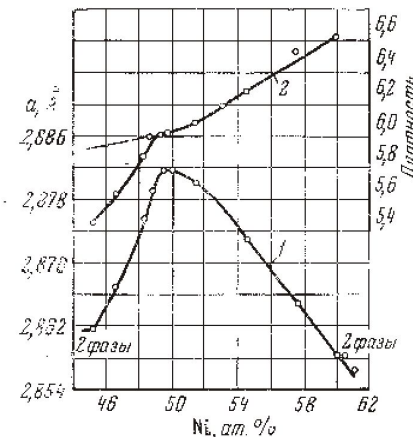
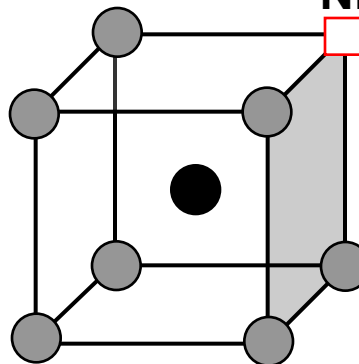


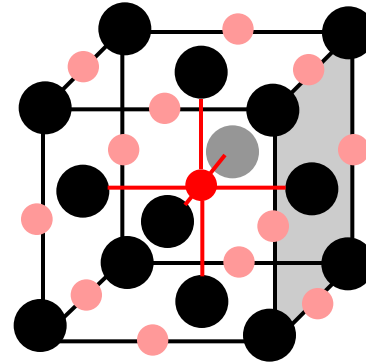
Рис. 282. Зависимость константы решетки (1) и плотности (2) твердого раствора Ni—Al от состава



вакансия



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



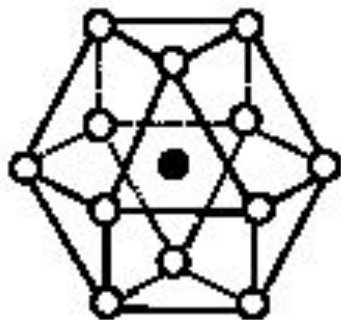
Пример: карбиды вольфрама

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»)

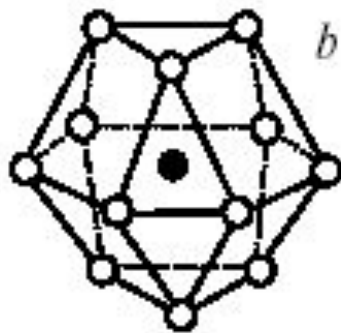
δ - WC : $P6/mmm$, ПГ, атомы С в 1/2 тригонально-призматических пустот (стехиометрический); $a=2.88\text{\AA}$, $c=2.81\text{\AA}$
(кратчайшее расстояние W–W в α -W (ОЦК) 2.74\AA)

Окружение атомов металла с к.ч.=12



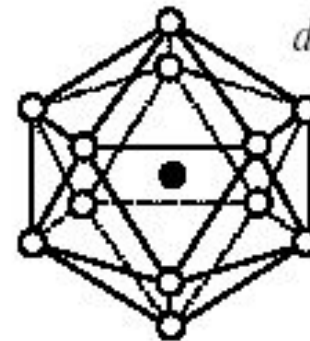
кубооктаэдр
($m\bar{3}m$); ГЦК

a



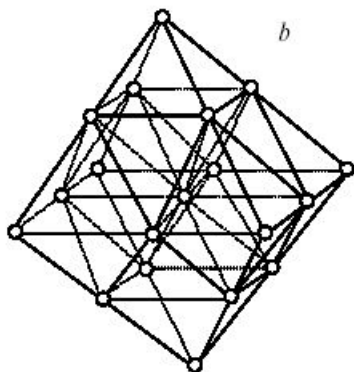
антикубооктаэдр
($\bar{6}m2$); ГПУ

b



икосаэдр
($m\bar{5}$);
McKay

d



b

