

Генезис различных типов промежуточных фаз

Теория плотнейших упаковок



Плотнейшая шаровая укладка из слоев, каждый из которых в отдельности имеет симметрию квадрата (*а*).

Квадратные следующего слоя укладываются в лунки предыдущего; так образуется 3D плотнейшая упаковка (*б*).

Шары плотнейшей упаковки служат узлами решетки (*в*)

Теория плотнейших упаковок

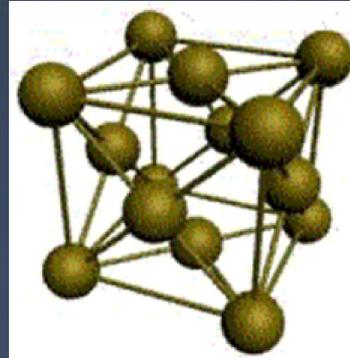
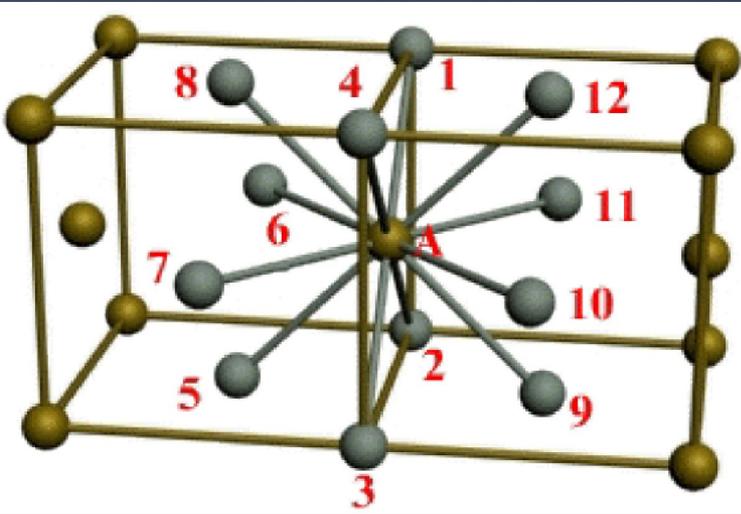
В результате укладки может получиться структура с элементарной ячейкой в виде гранецентрированного куба (ГЦК). Координационное число для ГЦК-решётки $z = 12$: каждый атом имеет 6 ближайших соседей в своём слое и по 3 — в выше- и нижележащих слоях. На элементарную ячейку приходится $n = 4$ атома, поэтому коэффициент компактности равен $\sim 74\%$.

$$k = \frac{n \cdot \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a\sqrt{2}}{4} \right)^3}{a^3} = 0,740 (74\%)$$

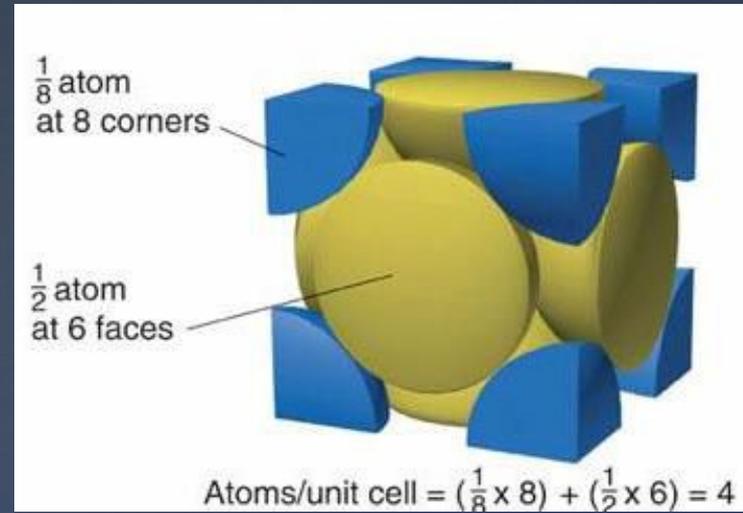
Эти значения z и k являются максимально возможными для решёток простых веществ

Теория плотнейших упаковок

Откуда эти ~ 74 %?



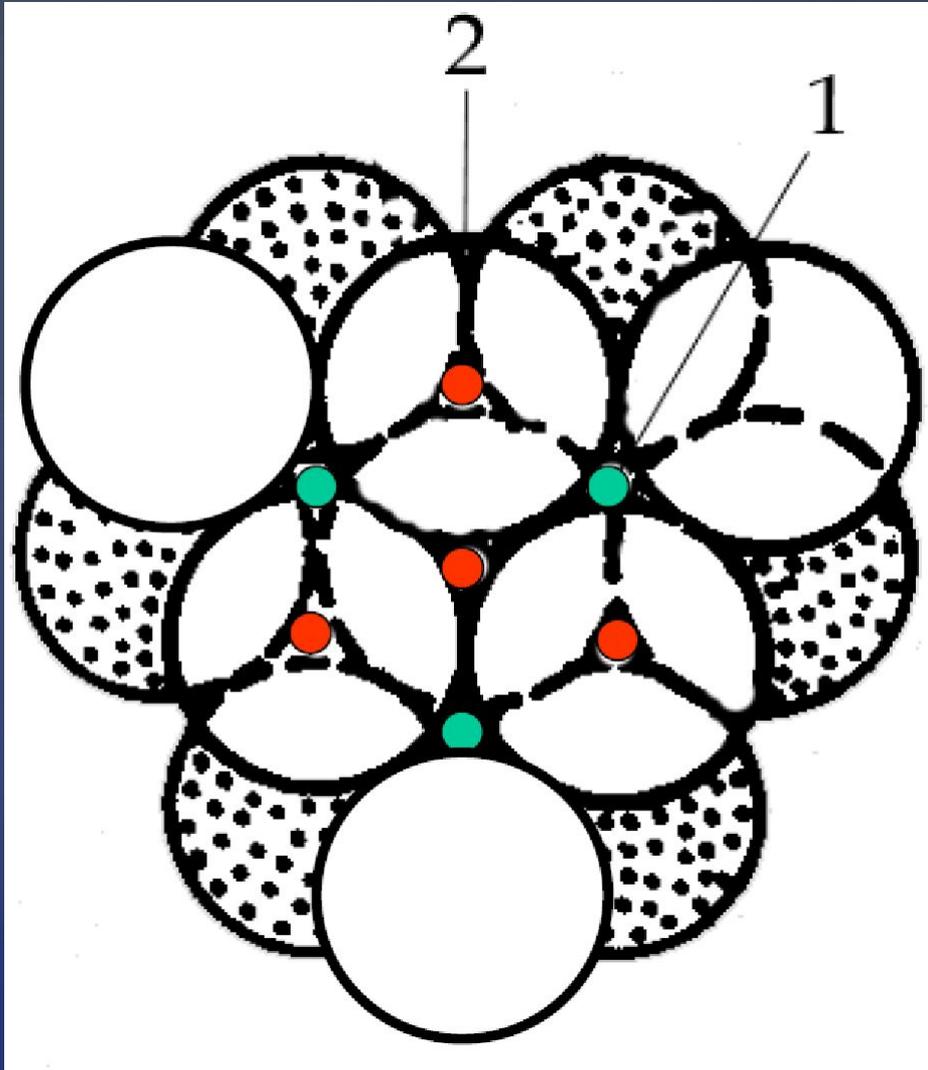
КЧ = 12,
 $n = 4$



$$k = \frac{n \cdot \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a\sqrt{2}}{4} \right)^3}{a^3} = 0,740 (74 \%)$$

Теория плотнейших упаковок

Но ПУ может быть не только кубической симметрии !



Шары 2-го слоя заполняют лишь половину лунок предыдущего плотноупакованного слоя. При этом образуется два вида лунок:

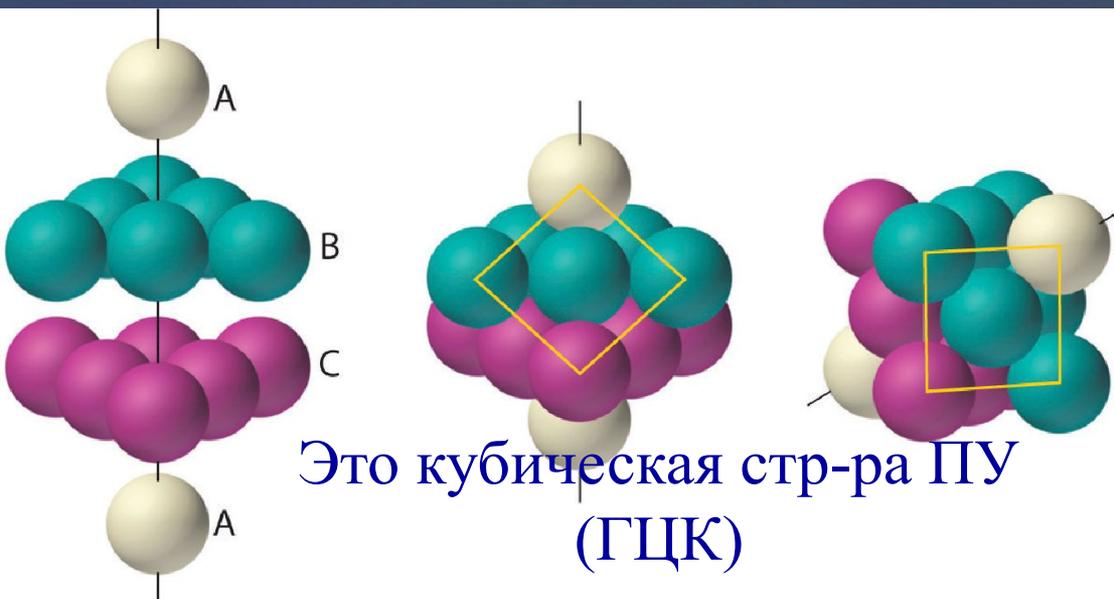
половина сквозных (1) и **половина несквозных (2).**

Теория плотнейших упаковок

Но ПУ может быть не только кубической симметрии !



Первый вариант укладки: два типа слоев (чередование типа $AB...AB...$). В структуре имеются сквозные просветы от части лунок.



Второй вариант укладки: он образован тремя слоями, причем найдутся такие два слоя, что над (или под) лункой одного будет лунка другого. Третий слой лунку закрывает. Чередование типа $ABC...ABC...$

Теория плотнейших упаковок

Различные комбинации трех слоев (A , B и C) позволяют получить бесконечное множество многослойных упаковок:

... $AB\ AB\ AB\ \dots$ – двухслойная упаковка гексагональной симметрии;

... $ABC\ ABC\ \dots$ – трехслойная упаковка кубической симметрии;

... $ABAC\ ABAC\ \dots$ – четырехслойная упаковка гексагональной симметрии;

... $ABCACB\ \dots$ шестислойная упаковка гексагональной симметрии и т.д.

• Симметрия всех полученных упаковок описывается только восемью пространственными группами: семь из таких групп – гексагональные; одна – кубическая.

Теория плотнейших упаковок

ПУ характерны:

- для структур простых соединений с ненаправленной и ненасыщаемой химической связью, т.е. структур металлов и благородно-газовых элементов:

Mg, He – двухслойная упаковка,

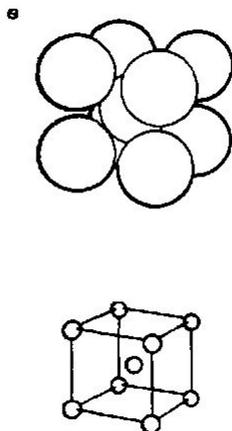
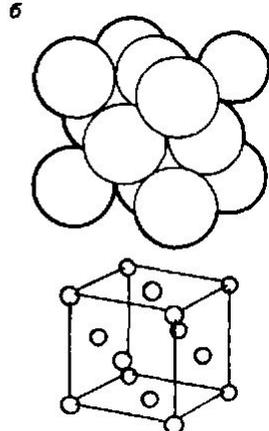
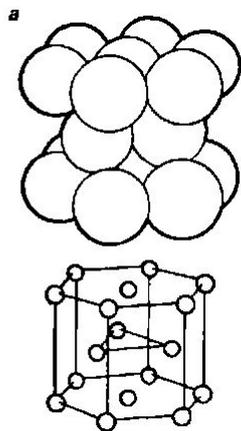
Cu, Ar – трехслойная упаковка,

La – четырехслойная упаковка,

- для структур с ионным типом связи, в которых крупные по размеру ионы создают плотнейшую упаковку, а мелкие располагаются в пустотах плотнейшей упаковки.

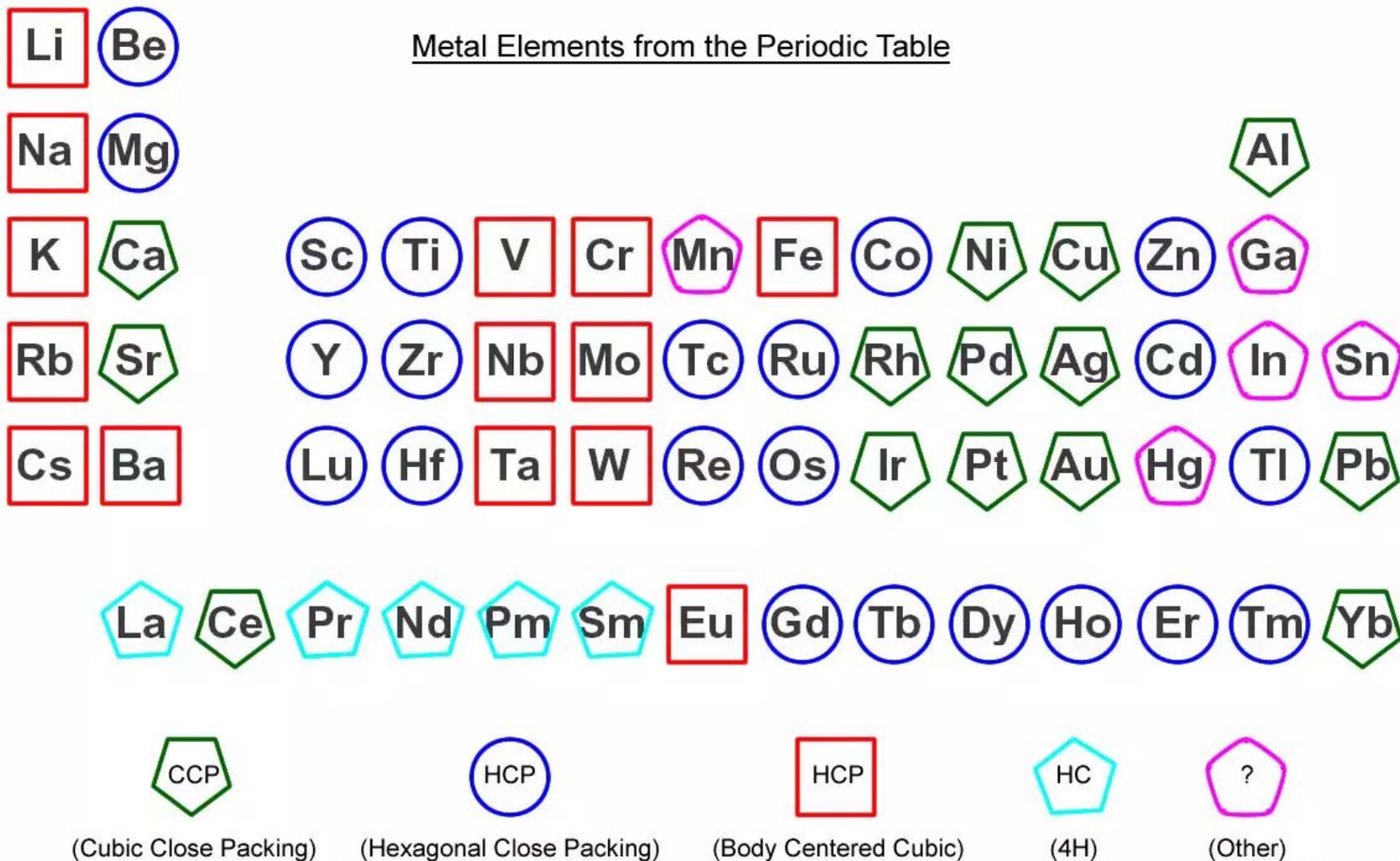
Плотнейшие и плотные упаковки в ПС элементов

H																								He																							
Li	Be	Hexagonal Cubic body centered Rhombohedral Cubic												Cubic face centered Monoclinic Orthorhombic Tetragonal						B	C	N	O	F	Ne																						
Na	Mg													Al	Si	P	S	Cl	Ar																												
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																														
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																														
Cs	Ba													Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																												
Fr	Ra													Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo																												
<table border="1"> <tr> <td>La</td><td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Ac</td><td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> </table>																		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																	
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																	



Маленькое дополнение:
 К **плотнейшим** упаковкам близка (но не тождественна) **плотная** кубическая упаковка со структурой ОЦК и $k = 68\%$ (см рис. "в").

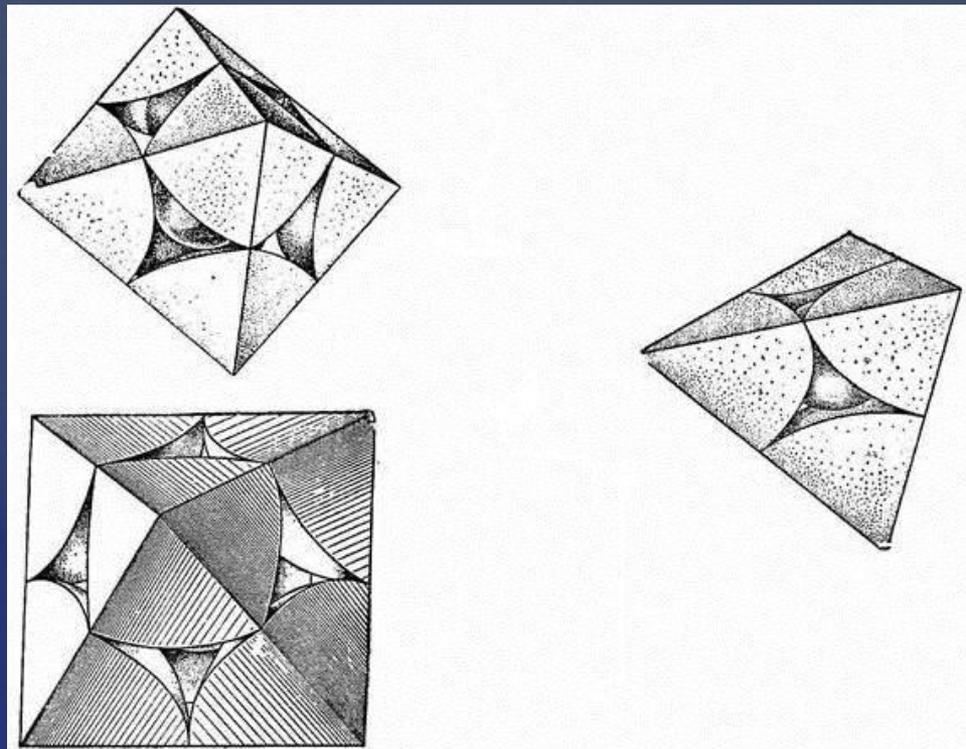
Плотнейшие и плотные упаковки в ПС элементов: (более подробно для металлов)



Пустоты в плотнейших упаковках

(пригодится через несколько слайдов, к фазам Хэгга)

- Каждый шар любой плотнейшей упаковки окружен 8-ю тетраэдрическими и 6-ю октаэдрическими пустотами.
- Все плотноупакованное пространство разделяется без промежутков на октаэдры и тетраэдры



Октаэдрическая пустота - два вида с разных ракурсов (слева) и вид тетраэдрической пустоты в ПУ. Для улучшения восприятия в центр пустоты помещен малый шар (маленький атом), а фрагменты с пустотами вырезаны из ПУ – структуры.

$$n_{\text{oct}} = n_{\text{at}}; n_{\text{tet}} = 2n_{\text{at}} \Rightarrow n_{\text{tet}} = 2n_{\text{oct}};$$
$$r_{\text{oct}} = 0,41 r_{\text{at}}; r_{\text{tet}} = 0,22 r_{\text{at}}.$$

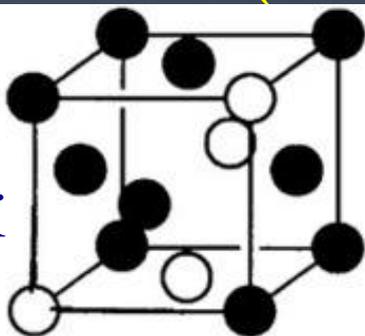
Символ n относится к количеству, r – к радиусу, at – к атомам, tet – к тетрагональным пустотам и oct – к октаэдрическим.

Генезис различных типов промежуточных фаз (по нарастанию химизма)

○ Au
● Cu

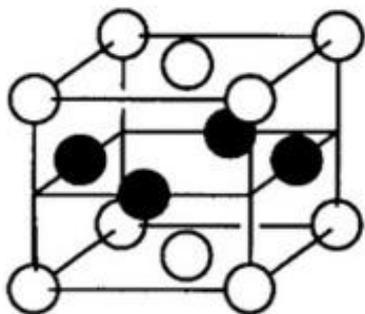
ПУ ГЦК

a



α -AuCu
random solid
solution
(*f.c.c.*)

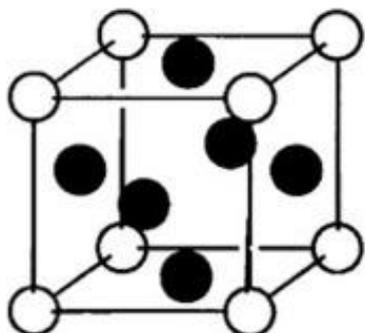
b



δ -AuCu
ordered solid
solution
(*face-centred
tetragonal*)

ПУ ГЦК

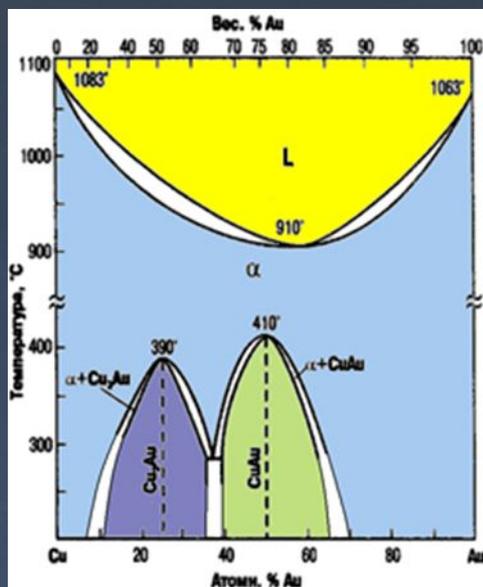
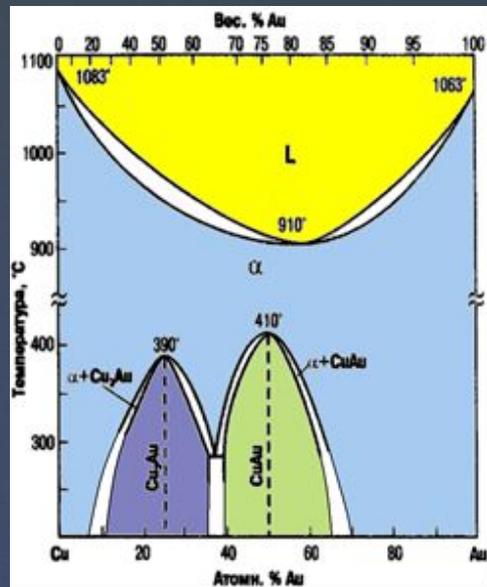
c



β -AuCu₃
ordered solid
solution
(*f.c.c.*)

Соединения
Курнакова: результат
упорядочения
твердых растворов

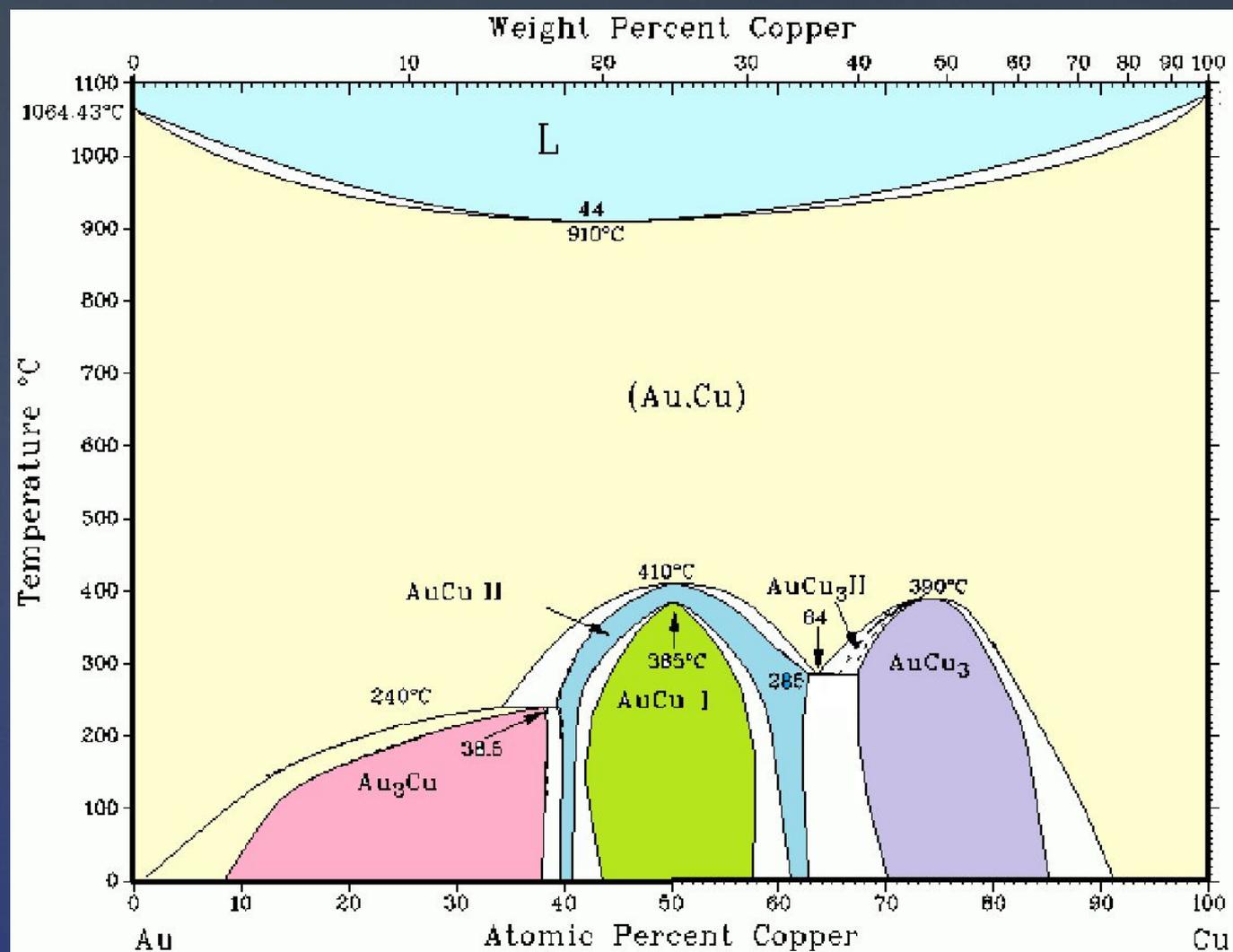
Соединения Курнакова: результат упорядочения твердых растворов



T-x диаграмма системы Cu-Au и концентрационные зависимости различных свойств для сплавов, закаленных от температуры 600 °C (упорядочения нет, изображение слева) и аналогичные зависимости для образцов, отожженных длительное время при 300 °C и закаленных от этой температуры (упорядочение с образованием соединений Курнакова, изображение справа).



Соединения Курнакова: результат упорядочения твердых растворов



Современный вид ФД системы Au – Cu

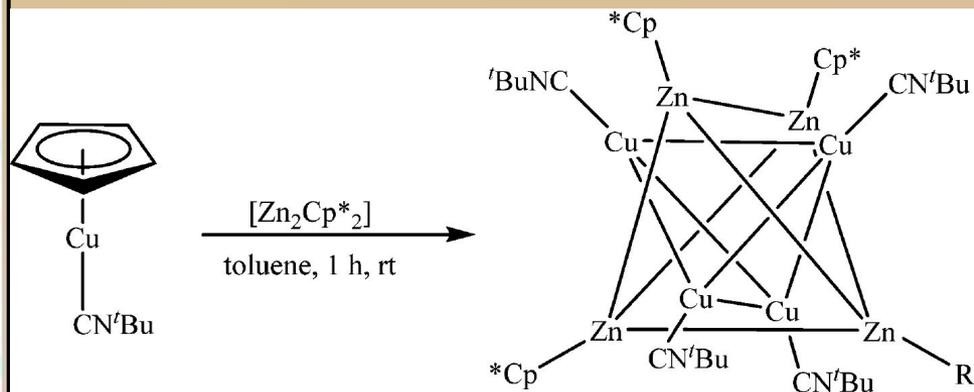
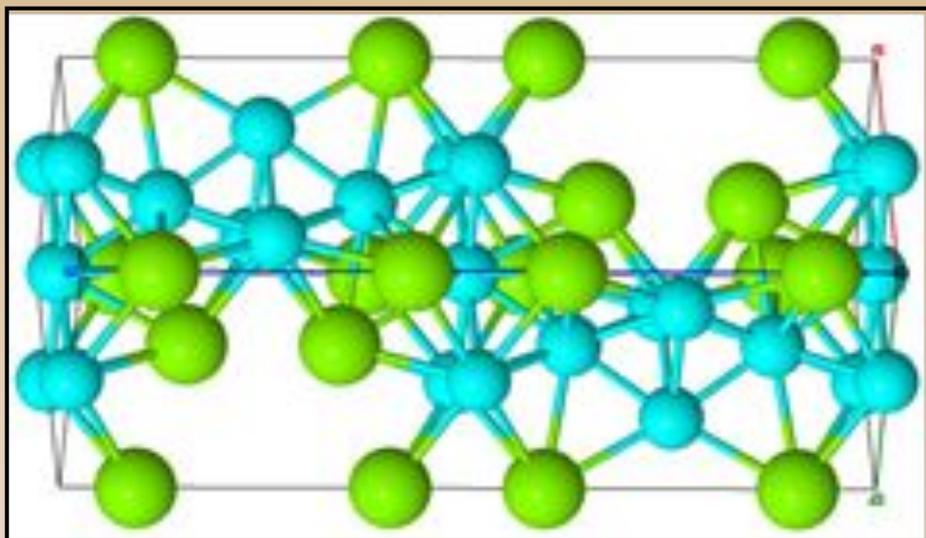
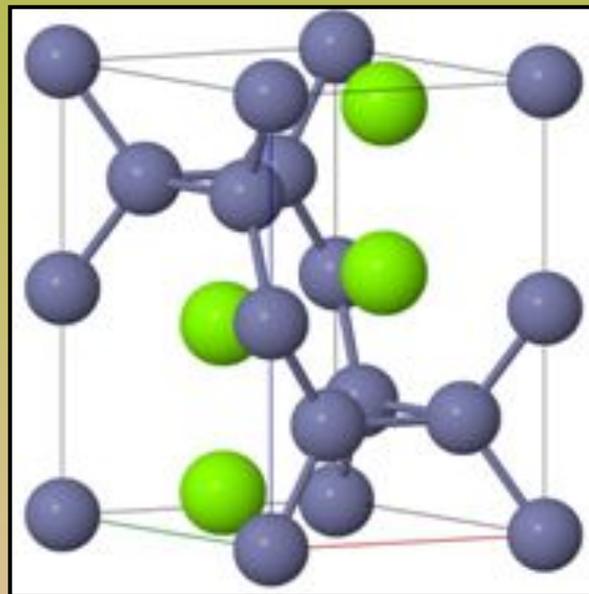
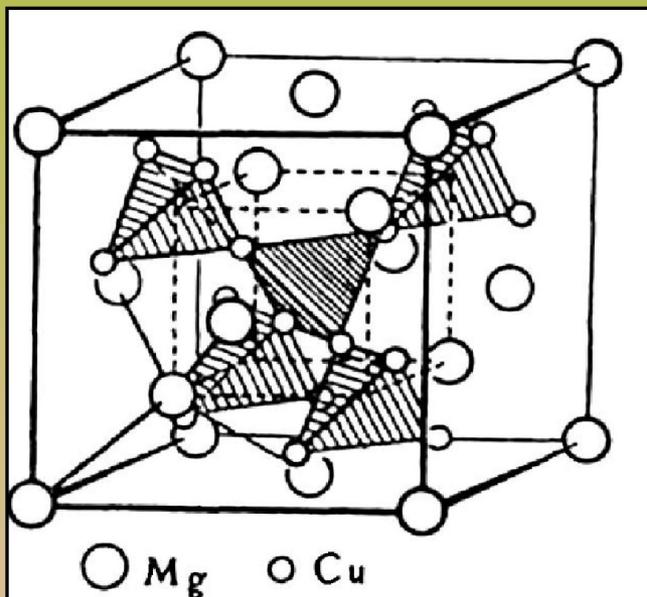
Генезис различных типов индивидуальных фаз (по нарастанию химизма)

Фазы Лавеса

Фазы Лавеса образуются атомами двух сортов A и B , причем атом сорта A всегда имеет больший атомный радиус, чем атом сорта B , причем существует идеальное соотношение радиусов компонентов $R_A:R_B=1.225$ ($V_A:V_B = 2:1$). К фазам Лавеса относятся соединения, кристаллизующиеся в несколько родственных структурных типов, из которых наиболее многочисленными являются три следующих: - гексагональный тип $MgZn_2$, кубический тип $MgCu_2$, гексагональный тип $MgNi_2$. Все фазы Лавеса имеют разный порядок укладки *одинаковых структурных единиц*, в качестве которой в данном случае выступает многослойный «сэндвич». Так кубическая фаза Лавеса $MgCu_2$ представляет собой трёхслойную укладку элементарных структурных единиц в порядке $\dots XYZXYZ\dots$, фаза $MgZn_2$ является двухслойной $\dots XYXY\dots$, а фаза $MgNi_2$ — четырёхслойной $\dots XYXZXYXZ\dots$. Возможны и другие последовательности укладки слоёв.

Основная особенность фаз Лавеса – наличие кластеров из атомов B (атомы меньшего размера).

Фазы Лавеса: элементарные ячейки



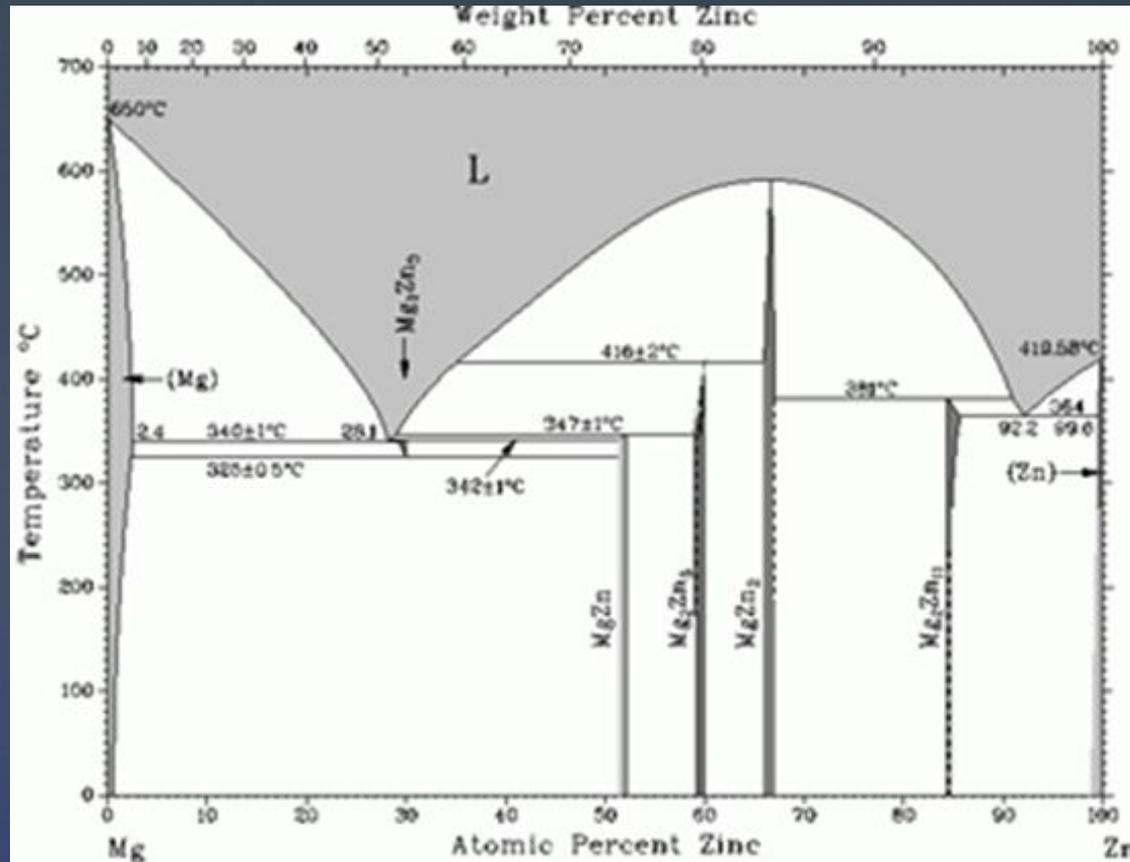
Селективные реакции с участием фаз Лавеса и Юм-Розери

1a: R = Cp*

1b: R = Cp

Тип MgCu_2 (слева) и MgZn_2 (справа; в кластеры связаны атомы цинка) и MgNi_2 (слева внизу; “голубые” атомы соответствуют никелю)

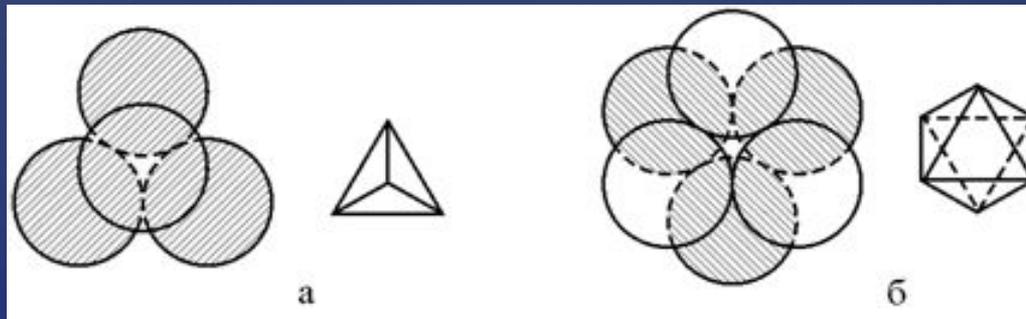
Фазы Лавеса



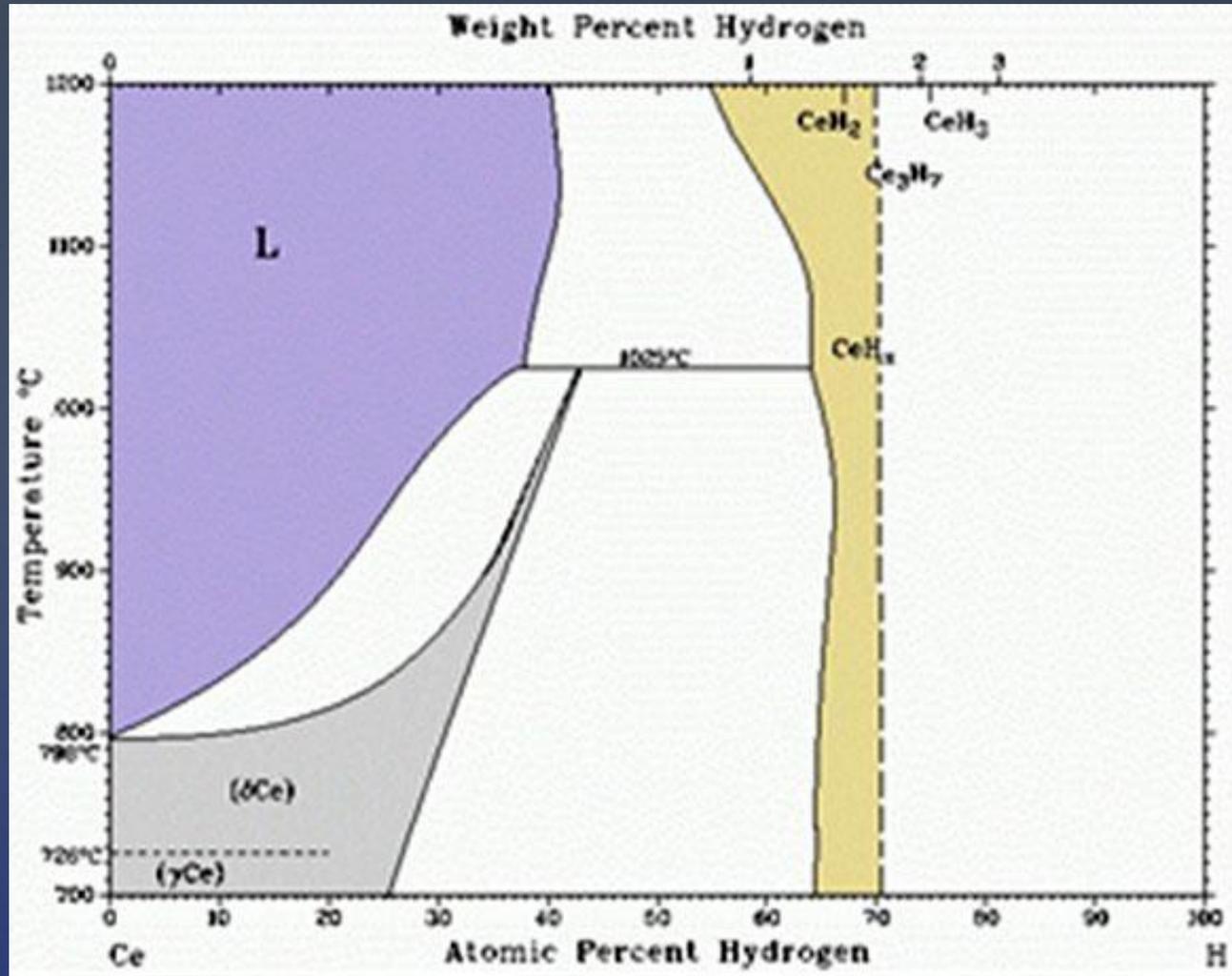
T-x диаграмма системы Mg-Zn; наиболее тугоплавкая конгруэнтно плавящаяся фаза – фаза Лавеса $MgZn_2$

Генезис различных типов индивидуальных фаз (по нарастанию химизма)

Фазы внедрения (фазы Хэгга). Структура состоит из атомов металла, расположенных так же, как и в характерных для металлов плотных упаковках (гексагональная., гранецентрированный. или объемноцентрированный. куб), а атомы неметаллов (Н, N, С, В, Р, О) расположены в тетраэдрических и октаэдрических пустотах этой плотной упаковки. Число тетраэдрических пустот в плотнейшей упаковке (рис “а” внизу) в два раза больше числа октаэдрических (рис “б” внизу). Фазы внедрения могут образовываться, если отношение радиусов атомов $R_{Me}/R_x \geq 0,59$ (правило Хэгга). **В фазах внедрения подрешетка атомов металла отличается от структуры исходного металла.** Так, у карбидов Тi и V типа МХ гранецентрированная кубическая решетка (хотя Тi и V не кристаллизуются в ней). Для фаз внедрения характерны заметные области гомогенности, границами которых со стороны неметалла является стехиометрический состав.



Фазы внедрения (фазы Хэгга) (продолжение)

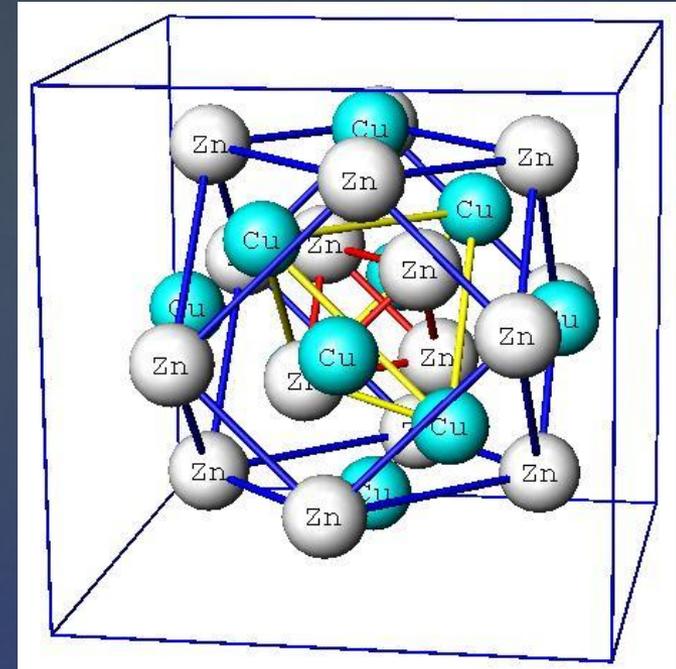
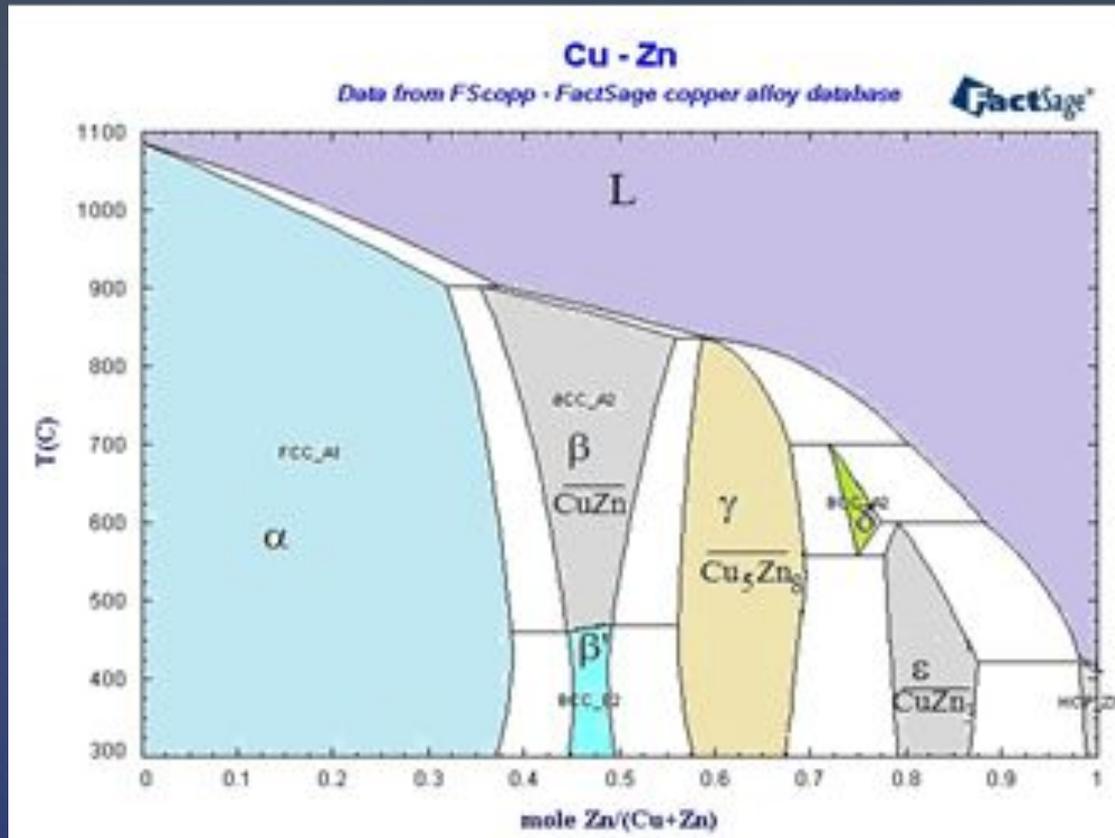


T-x диаграмма системы Ce-H. Имеется как **твердый раствор внедрения** (область гомогенности - серая заливка), так и **фаза внедрения** (желтоватая заливка)

Электронные соединения Юм-Розери

Стехиометрию определяет формальная электронная концентрация:

$$N_e/N_{at} = 21/12; N_e/N_{at} = 21/13; N_e/N_{at} = 21/14$$



T-x диаграмма системы Cu-Zn с образованием многочисленных соединений Юм-Розери (CuZn , Cu_5Zn_8 , CuZn_3)

Расположение атомов в структуре γ -латуни

Примеры соединений Юм-Розери

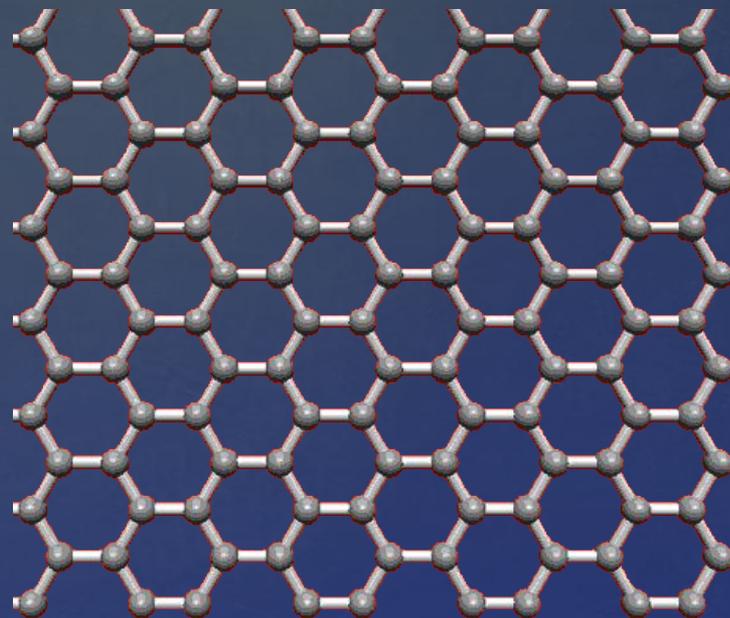
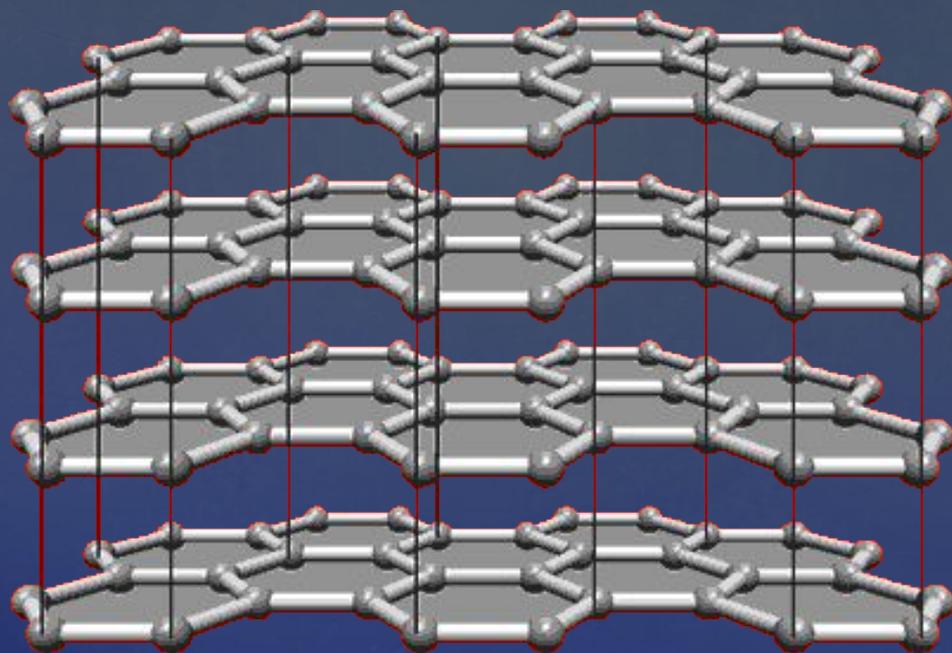
Соединение	Число валентных электронов	Число атомов в формульной единице	Формальная электронная концентрация, e/ат	Тип структуры
CuZn	1+2 = 3	2	21/14 = 3/2	β- латунь
AgMg	1+2 = 3	2	21/14 = 3/2	β- латунь
Cu₃Al	3+3 = 6	4	21/14 = 3/2	β- латунь
InNi	3+0 = 3	2	21/14 = 3/2	β- латунь
Cu₅Zn₈	5+16 = 21	13	21/13	γ- латунь
Cu₉Al₄	9+12 = 21	13	21/13	γ- латунь
Cu₃₁Sn₈	31+32 = 63	39	21/13	γ- латунь
Au₅Zn₈	5+16 = 21	13	21/13	γ- латунь
Co₅Zn₂₁	0+42 = 42	26	21/13	
AgCd₃	1+6 = 7	4	21/12 = 7/4	ε- латунь
CuZn₃	1+6 = 7	4	21/12 = 7/4	ε- латунь
Ag₅Al₃	5+9 = 14	8	21/12 = 7/4	ε- латунь
Cu₃Sn	3+4 = 7	4	21/12 = 7/4	ε- латунь

Генезис различных типов индивидуальных фаз

Интеркалированные слоистые соединения

(аналогия между твердыми растворами внедрения и фазами внедрения)

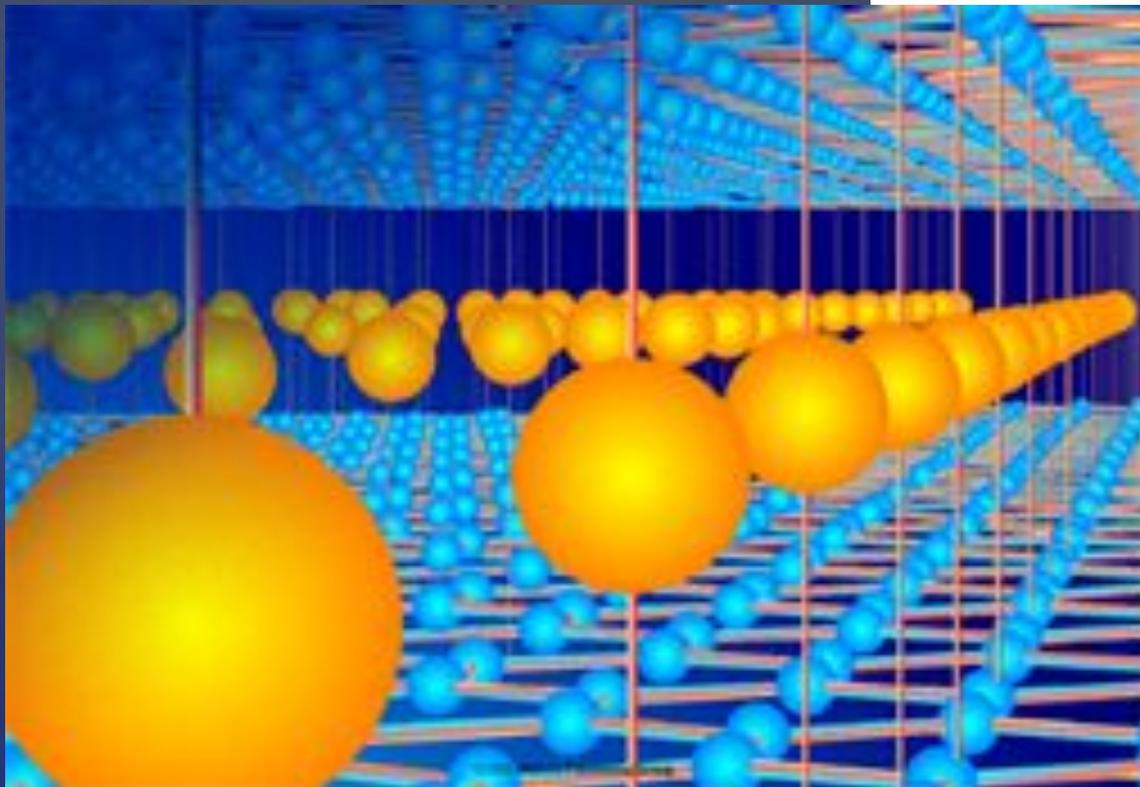
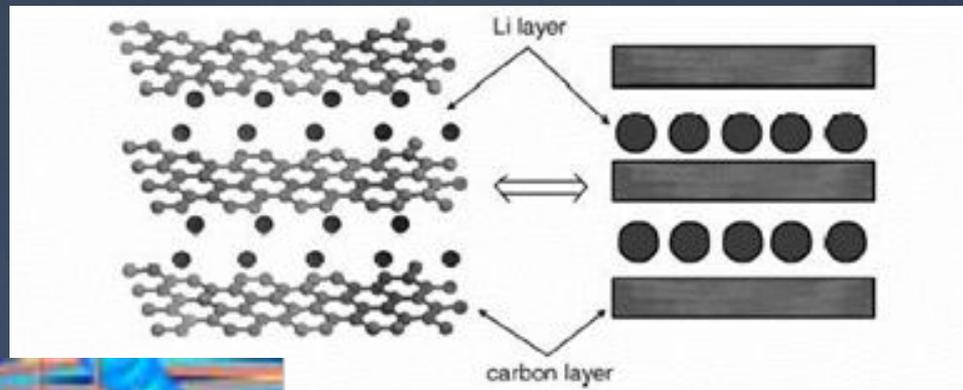
Реакция вхождения атомов или даже молекул или ионов между слоями структуры – матрицы (“хозяина”) называется интеркаляцией, а сами продукты – интеркалатами.



Структуры типичного “хозяина” графита - слева и графена (монослой графита) - справа

Интеркалированные слоистые соединения

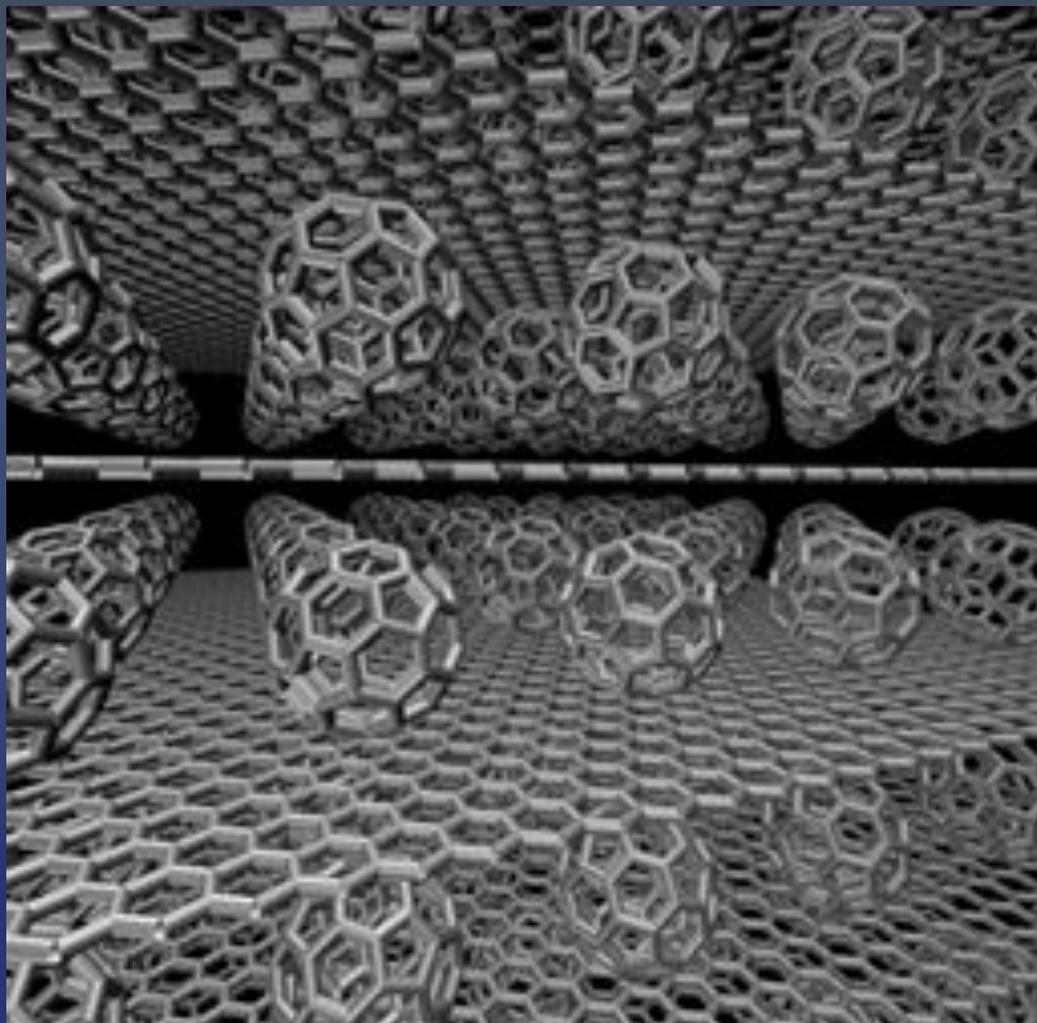
(аналогия между твердыми растворами внедрения и фазами внедрения,
продолжение)



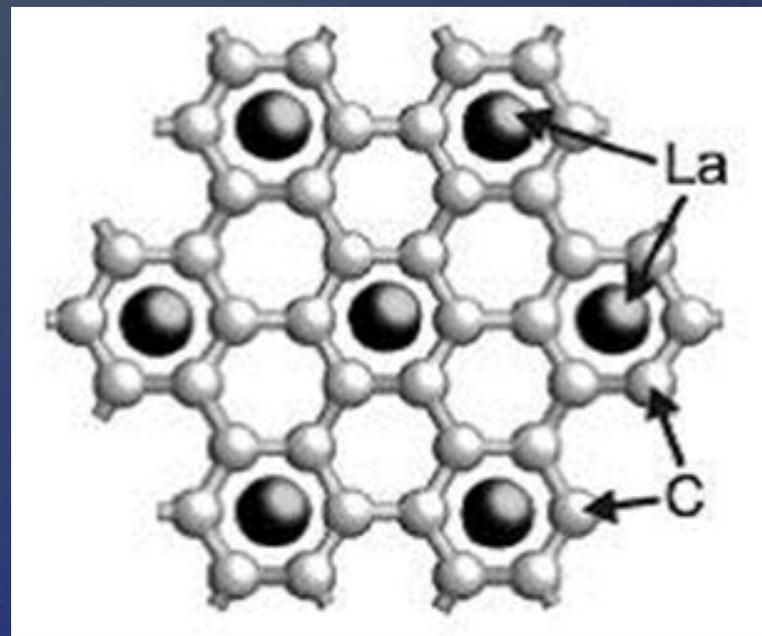
Интеркалат лития в графите:
упорядочение внедренного
вещества

Интеркалированные слоистые соединения

(аналогия между твердыми растворами внедрения и фазами внедрения,
продолжение)



Интеркалированные соединения:
(C₆₀)_xC (слева), LaC₈ (показан один
слой, рис. справа)



Интеркалированные слоистые соединения

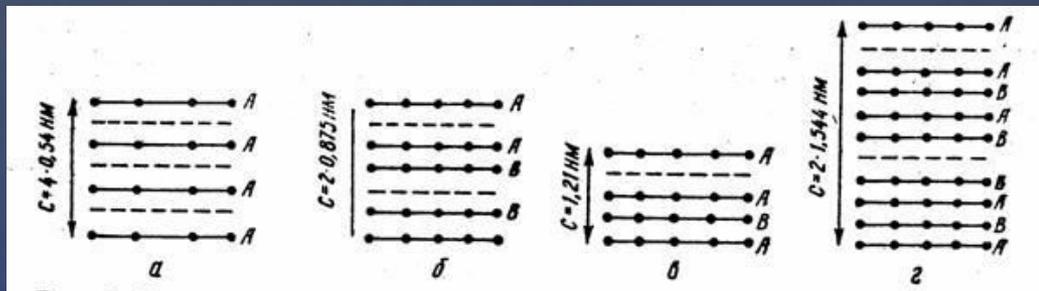
(аналогия между твердыми растворами внедрения и фазами внедрения,
продолжение)

Соединения внедрения графита (СВГ) – частный случай интеркалатов.

СВГ делятся на два широких класса: донорные и акцепторные. Перераспределение электронной плотности между молекулами интеркалянта и атомами углерода в СВГ акцепторного типа приводит к появлению дополнительного количества делокализованных дырок в графитовых слоях. В донорных соединениях внедренные вещества отдают свои валентные электроны, и проводимость осуществляется избыточными электронами в углеродных слоях.

Акцепторные соединения образуются при внедрении таких веществ, как галогены, галогениды металлов, кислоты.

Донорные соединения образуются при внедрении щелочных или щелочноземельных металлов в графитовую матрицу. Примерами соединений донорного типа являются C_4K , C_8Li , C_8Ca . Акцепторные соединения имеют более сложный состав, например $C_{16}Br_2$, $C_{20}FeCl_3$, $C_{16}ICl$, $(C_{24})^+HSO_4^-$ и т.д.

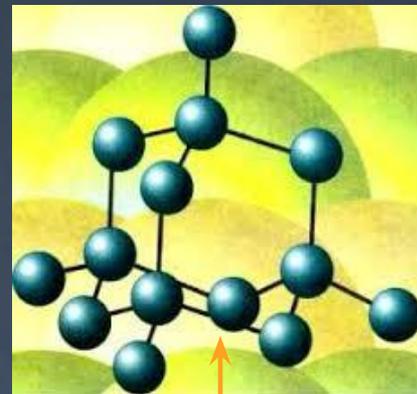


Кроме того, известны СВГ, в которых межслоевые пространства попеременно заняты двумя интеркалирующими агентами. Это так называемые гетеросоединения, типичным примером которых является СВГ с $CuCl_2$ и ICl .

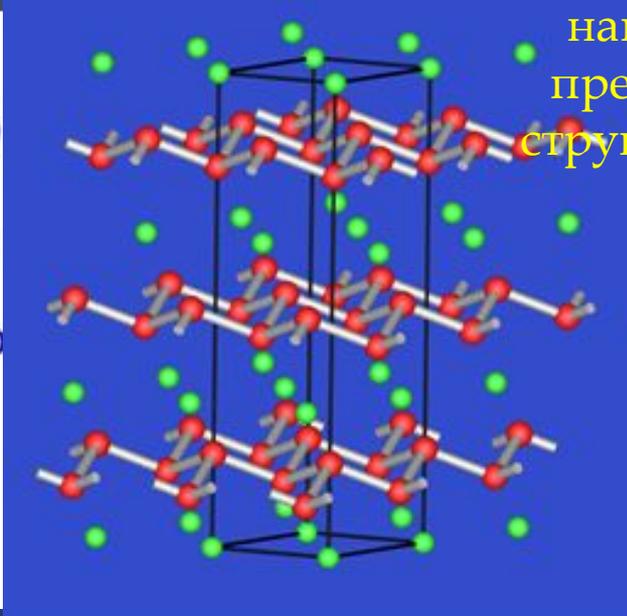
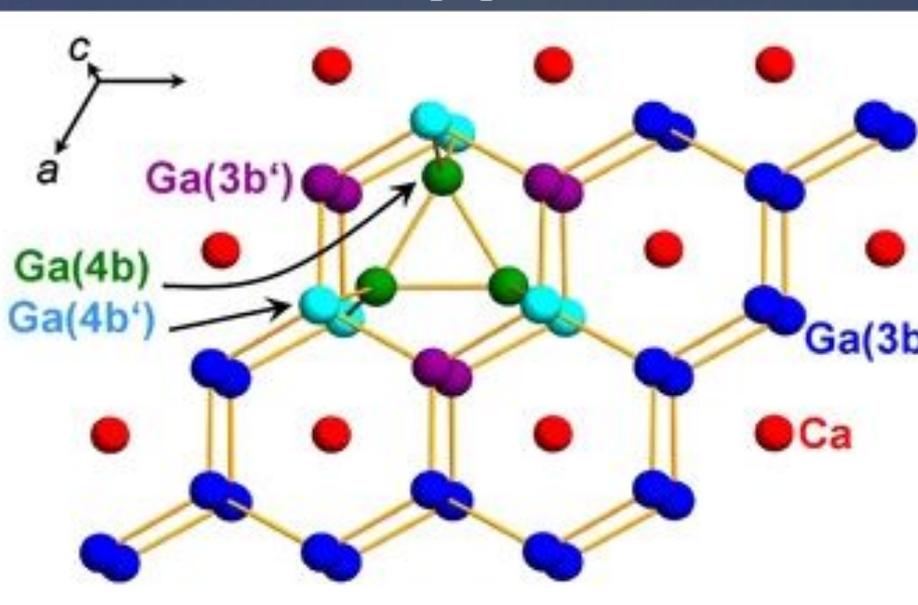
Они еще более расширяют возможности получения новых материалов с уникальным набором свойств. При интеркаливании всегда происходит значительное (в 2-3 раза) увеличение расстояния между графитовыми слоями и может нарушиться порядок чередования слоев, характерный для монокристаллического графита. Отличительной особенностью СВГ является наличие целого спектра соединений одного и того же интеркалянта, различающихся составом и строением. Они называются ступенями. Номер ступени N равен числу графитовых сеток между ближайшими слоями внедренного вещества.

Фазы Цинтля (фазы, подобные интеркалатам)

Ф а з ы Ц и н т л я -бинарные, тройные и более сложные соединения, включающие наиболее активных s-металлов с sp-элементами и (металлами и неметаллами) IIIa-VIa гр., характеризующиеся образованием групп одинаковых sp элемента. Примеры фаз Цинтля - высшие (CaB_6 с октаэдрическими группировками B_6 и др.), $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$, в к-ром м.б. выделены группы $[\text{Li}_{22}\text{Si}_4]^{6+}$ и $[\text{Li}_{20}\text{Si}_6]^{4-}$ и т.д. Особенность фаз Цинтля – гомодесмические связи и перенос заряда от атомов наиболее активных металлов к цепочкам элементов с полуметаллической и неметаллической природой.



Сжатие стр-ры алмаза по определенным направлениям превращает ее в структуру графита

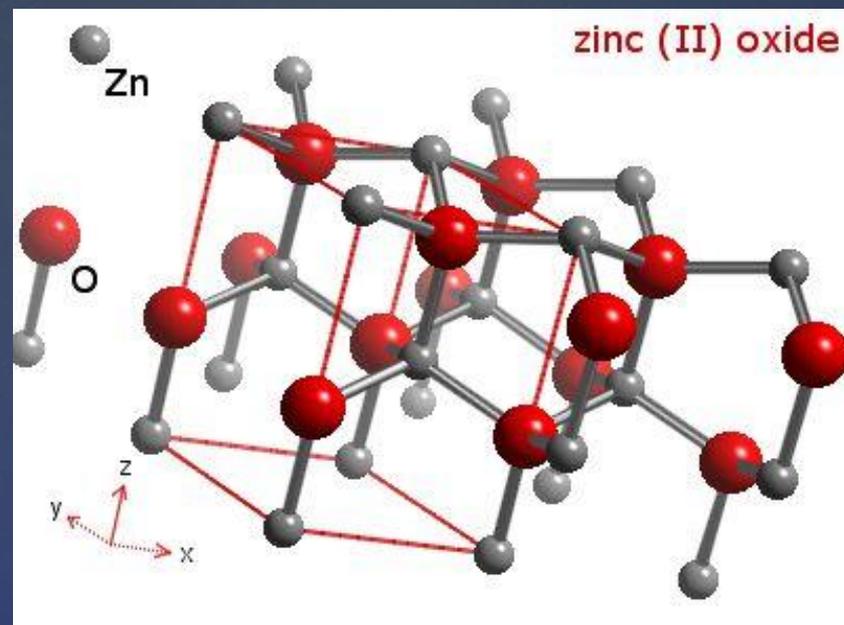
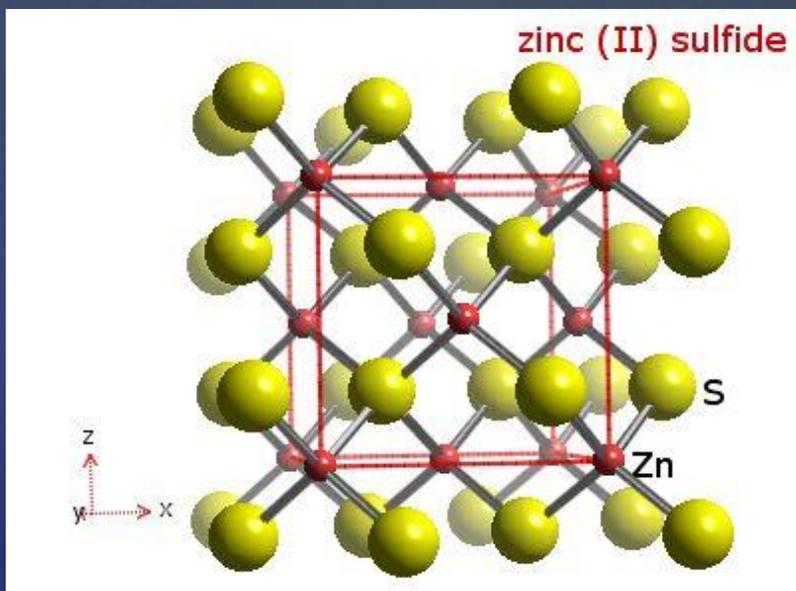


Структура фаз Цинтля: CaGa_2 (слева) и CaSi_2 (справа)

Валентные соединения

Структурные типы вюрцита и сфалерита:
наиболее распространенный вариант для
немолекулярных валентных фаз со
стехиометрией A_1B_1

Структурный тип сфалерита



Структурный тип вюрцита

Характерны для ZnS , ZnO , CdS , $CdSe$, $GaAs$, $InSb$, AlP ($A^{II}B^{VI}$, $A^{III}B^V$)

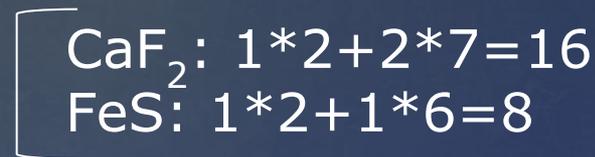
Классические валентные соединения

в немолекулярных структурах

Примитивные правила устойчивости структурного типа для ионно-ковалентных структур

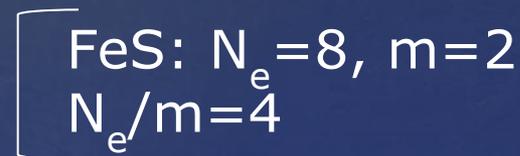
Правило октета

Число валентных электронов в формульной единице должно быть кратно 8



Правило Гримма-Зоммерфельда

Отношение числа валентных электронов к числу атомов в формульной единице должно быть равно 4



Более универсальное правило устойчивости структурного типа для ионно-ковалентных структур

Правило Музера-Пирсона

$$\frac{N_e}{N_a} + B_a = 8$$

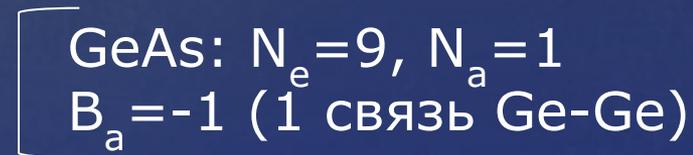
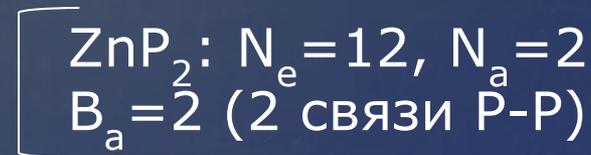
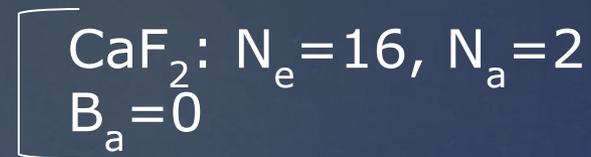
где:

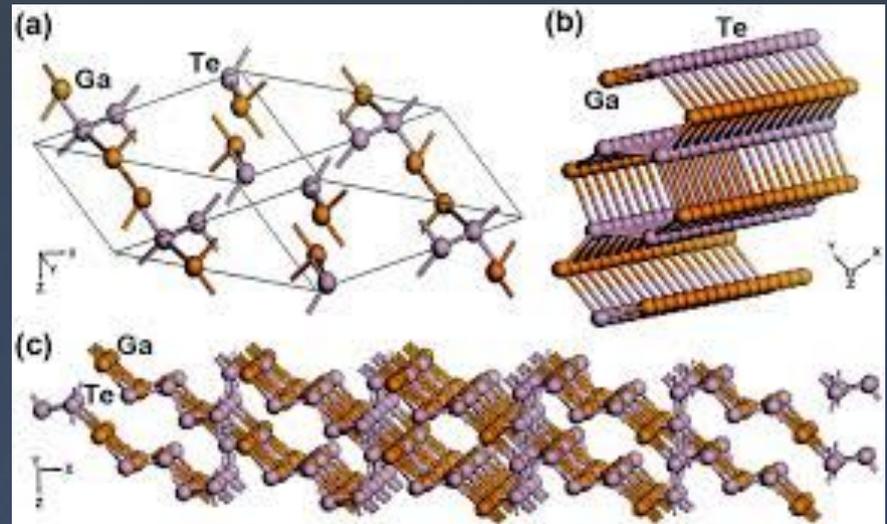
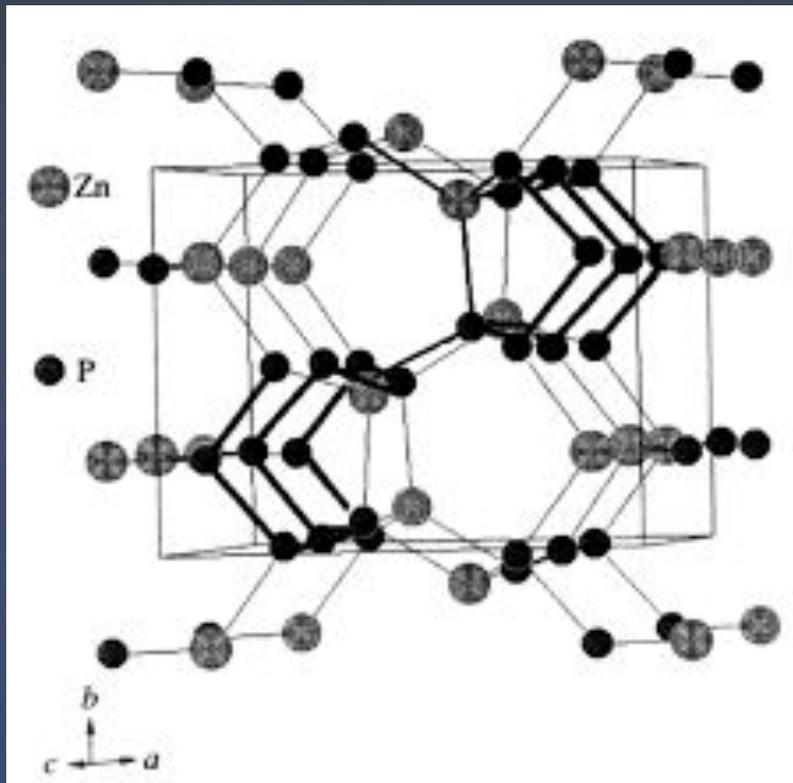
N_e – общее число валентных эл-нов в формульной единице

N_a – общее число анионов в формульной единице

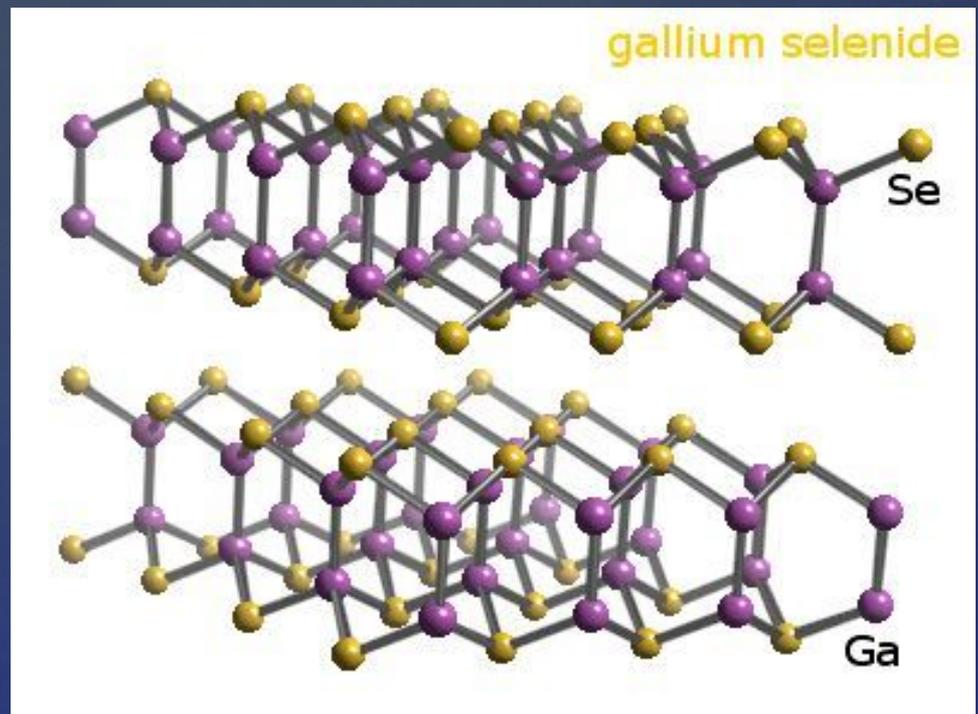
B_a – число связей между атомами катионов (при $B_a < 0$

$|B_a|$ указывает число катион-катионных связей)





Примеры структур с “анион-анионными” (слева: ZnP_2 с P-P связями) и “катион-катионными” связями (справа: $GaTe$, $GaSe$ со связями Ga-Ga).



Генезис различных фаз по типу
усложнения химического
взаимодействия:

Расслоение → Эвтектика → Ограниченные тв. р-ры →
неограниченный ряд твердых растворов →
Соединения Курнакова → Фазы Лавеса →
Фазы внедрения (Хэгга) →
Соединения Юм-
Розери → Интеркалированные
соединения → Фазы Цинтля → Валентные
соединения → Соединения высших порядков
(комплексные соединения)