Лекция 11
1. Шаровые упаковки.
2. Структура металлов, интерметаллидов и металлических кластеров.

Шаровые упаковки

Модель для описания структуры кристаллических веществ с ненаправленными связями (металлическими, ионными, ван-дер-ваальсовыми)



Применяется для описания строения кристаллов:

- металлов и интерметаллидов;
- молекулярных кристаллов – если молекулы имеют форму, близкую к сферической, в т.ч. вследствие структурной разупорядоченности;
- ионных соединений (солей с ионными связями);
- отдельных структурных фрагментов (например, полианионов)

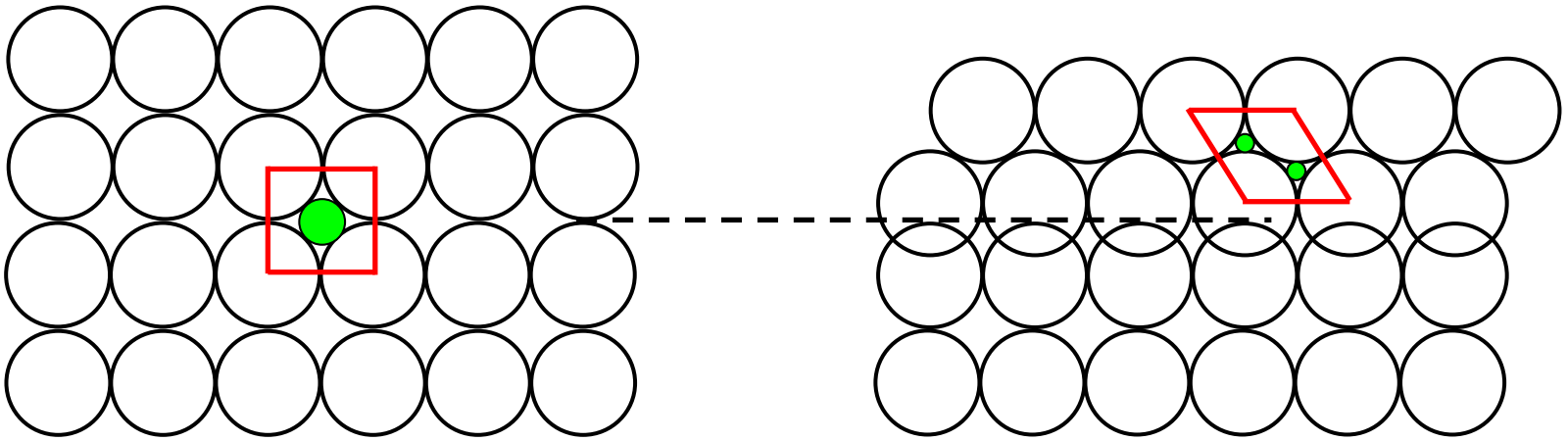
Реализуется принцип максимального заполнения пространства частицами сферической формы (атомами, ионами, молекулами)

Модель шаровых упаковок в описании структуры кристаллов



1. Система состоит из частиц шарообразной формы.
2. Между шарами действуют силы притяжения.
3. Минимум энергии системы отвечает касанию шаров.
4. Взаимодействующие шары характеризуются эффективным радиусом (R).
5. При касании шары не деформируются (расстояние между касающимися шарами одного сорта d = 2R).
6. Каждый шар равномерно окружен соседними шарами, реализуется максимальное количество касаний с соседями.
7. Свободное пространство между шарами может быть заполнено шарами меньшего радиуса (противоионами в ионных солях, атомами неметалла в структурах металлов и т.д.)

Варианты упаковки шаров на плоскости



Тетрагональный =
плотный слой **p4mm**

Гексагональный =
плотнейший слой **p6mm**

УКАЗАНЫ ПЛОСКИЕ (ДВУМЕРНЫЕ) ГРУППЫ СЛОЕВ!

Варианты наложения слоев в трехмерной структуре

Плотным образом:

Шар на шар

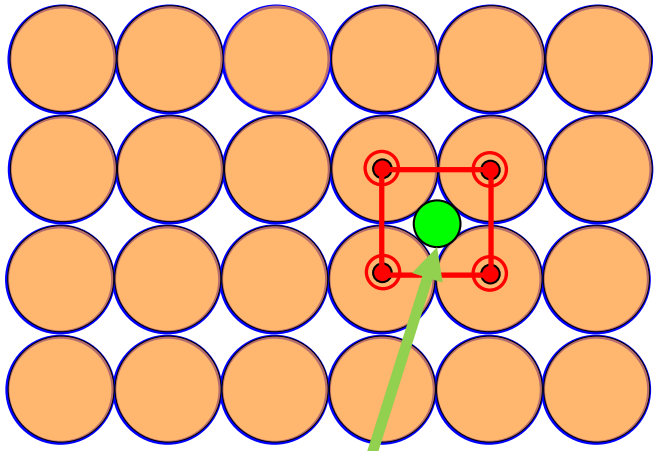
Шаровая «кладка»

Плотнейшим образом:

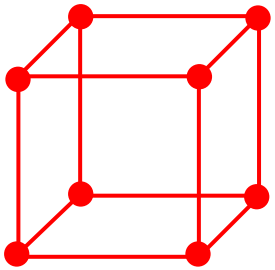
Шар в лунку

ПШУ = плотнейшие шаровые упаковки

Простая кубическая кладка (ПКК):
плотные слои «шар-на-шар»



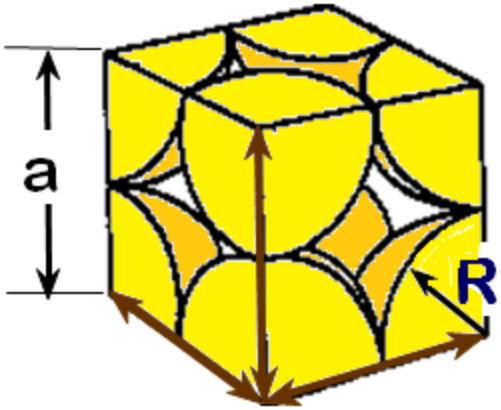
кубическая
пустота



тип α–Po

Решетка Браве:
Примитивная
кубическая **P m $\bar{3}$ m**
a = b = c, α = β = γ = 90°

Простая кубическая кладка

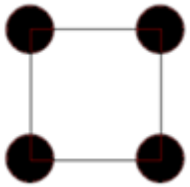


Связь **радиуса шара** с параметром ячейки:
R = a/2

Количество шаров на ячейку
Z = 1/8 x 8 = 1
Для реальных структур
Z – число формульных единиц на элементарную ячейку

Координационное число – количество соседей, которых шар касается.
КЧ = 6

Координационный полиэдр – октаэдр



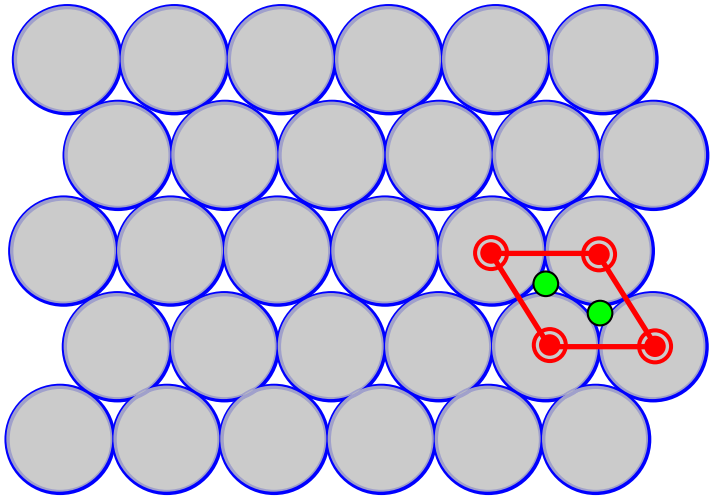
Проекция ячейки

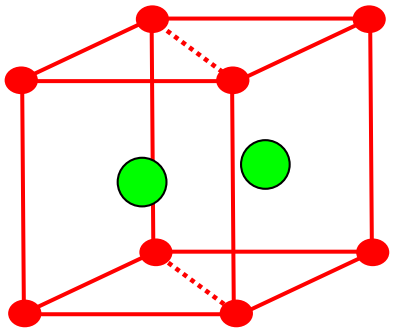
Коэффициент плотности упаковки:

$$k = (\Sigma V_{атомов}) / V_{ячейки} = (4/3)\pi R^3 Z / V_{ячейки}$$

k = 0,52

Простая гексагональная кладка (ПГК):
Плотнейшие слои «шар на шар»



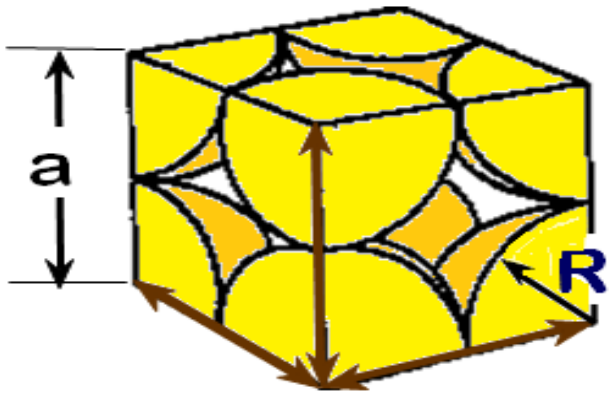


Простая гексагональная кладка (ПГ); **a = b = c, α = β = 90°**
γ=120^0
P6/mmm, Z=1

…AAAAA…

тригонально-призматические пустоты

Простая гексагональная кладка



Радиус шара

R = a/2

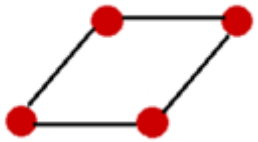
Количество шаров на ячейку

Z = 1/8 x 8 = 1

Координационное число

КЧ = 6 + 2 = 8

Координационный полиэдр – Гексагональная бипирамида



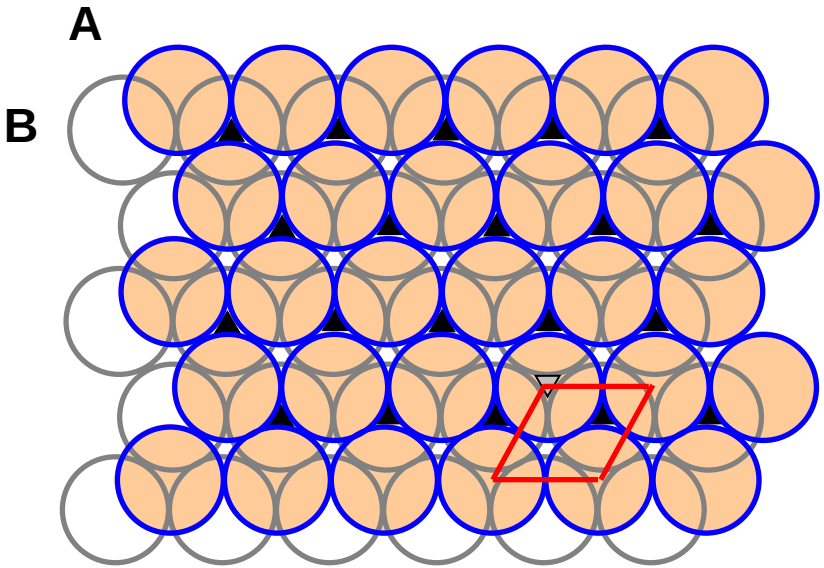
Проекция ячейки

Коэффициент плотности упаковки:

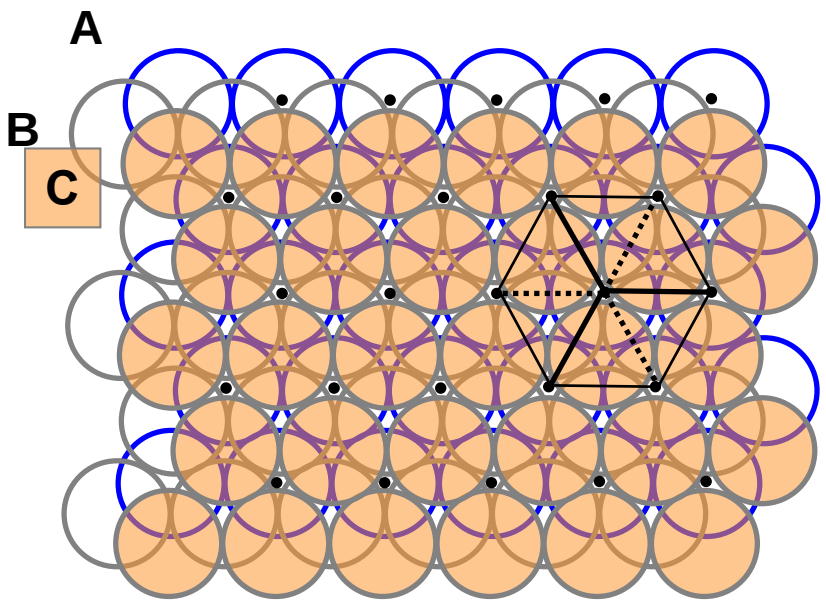
$V = a^3 \sin 120°$, $a = 2R$

$k = 0.60$

Плотнейшие шаровые упаковки (ПШУ): Наложение плотнейших слоев «шар-в-лунку»



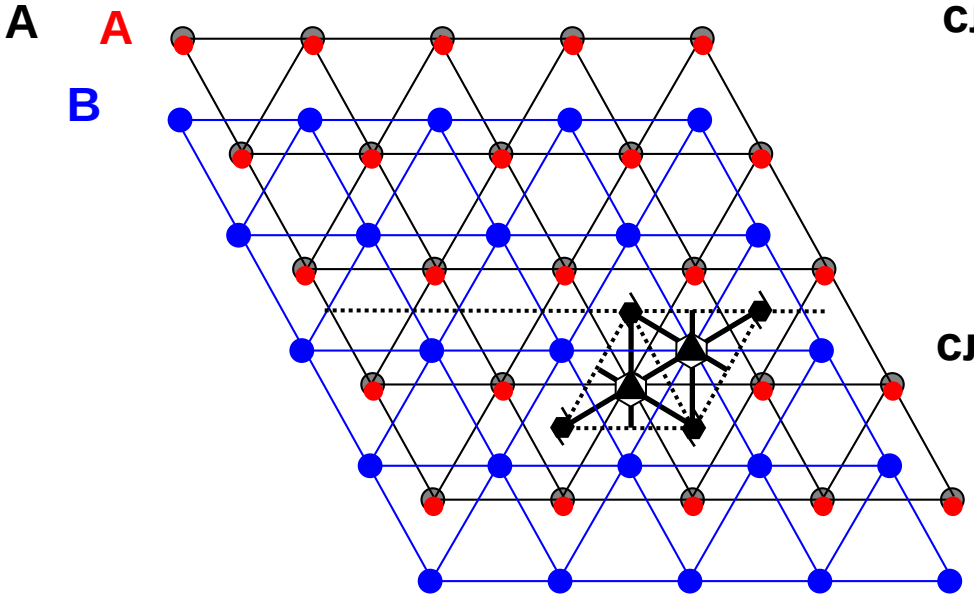
…AB…

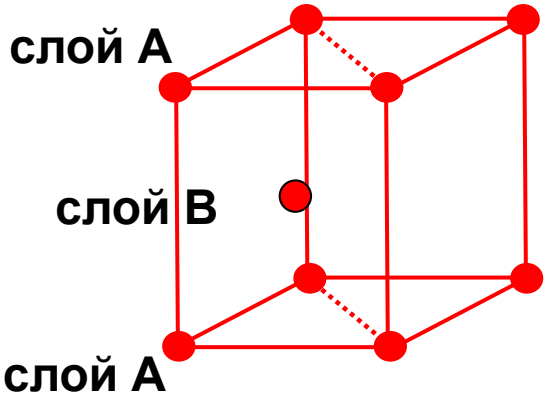


…ABC…

Третий слой в ПШУ может разместиться одним из 2-х способов: 1) повторяя первый слой; 2) размещаясь над свободными лунками, не занятыми вторым слоем

Двухслойная ПШУ
= гексагональная плотнейшая упаковка (ГПУ)





Mg

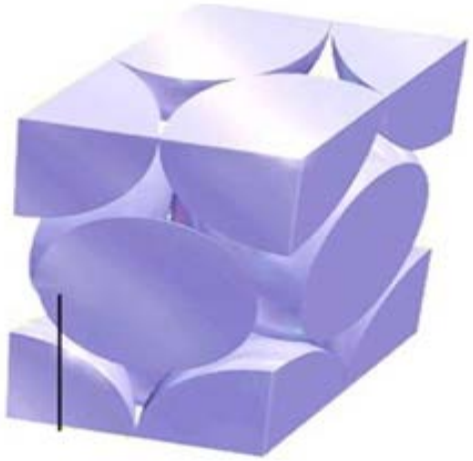
ГПУ (...ABABA....)

a= b ≠ c,, **α = β = 90°**

γ=120^0 , c/a = $2\sqrt{2}/3$ = 1.63

$P6_3/mmc$, Z=2

Гексагональная плотнейшая упаковка



Радиус шара

R = a/2

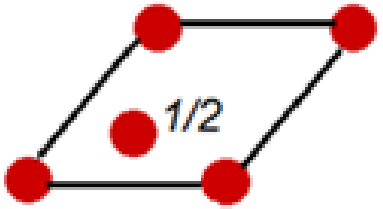
Количество шаров на ячейку

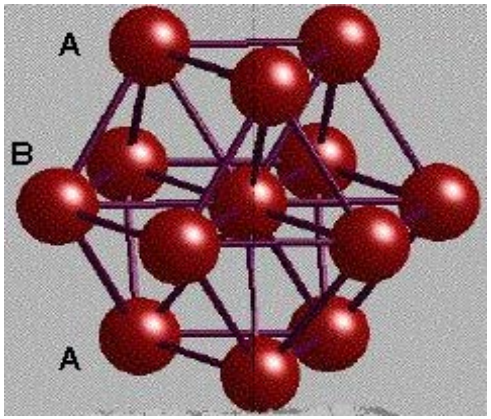
Z = 1/8 x 8 +1 = 2

Координационное число

КЧ = 3 + 6 +3 = 12

Координационный полиэдр – антикубооктаэдр



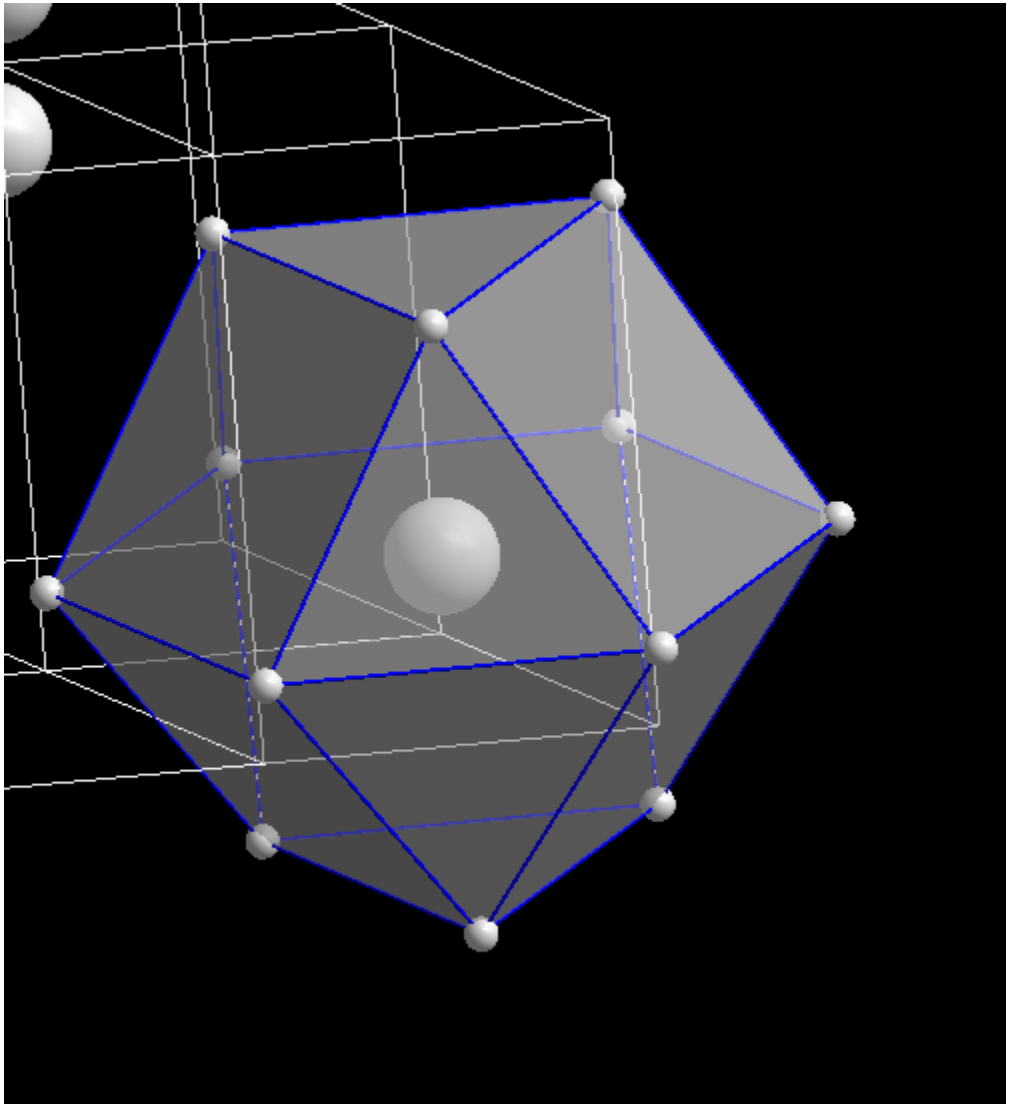


Коэффициент плотности упаковки:

$V = a^2c \sin 120°$, $a = 2R$, $c = 4R\sqrt{2}/3$,

$k = 0.74$

Координационный полиэдр в 2-слойной ПШУ

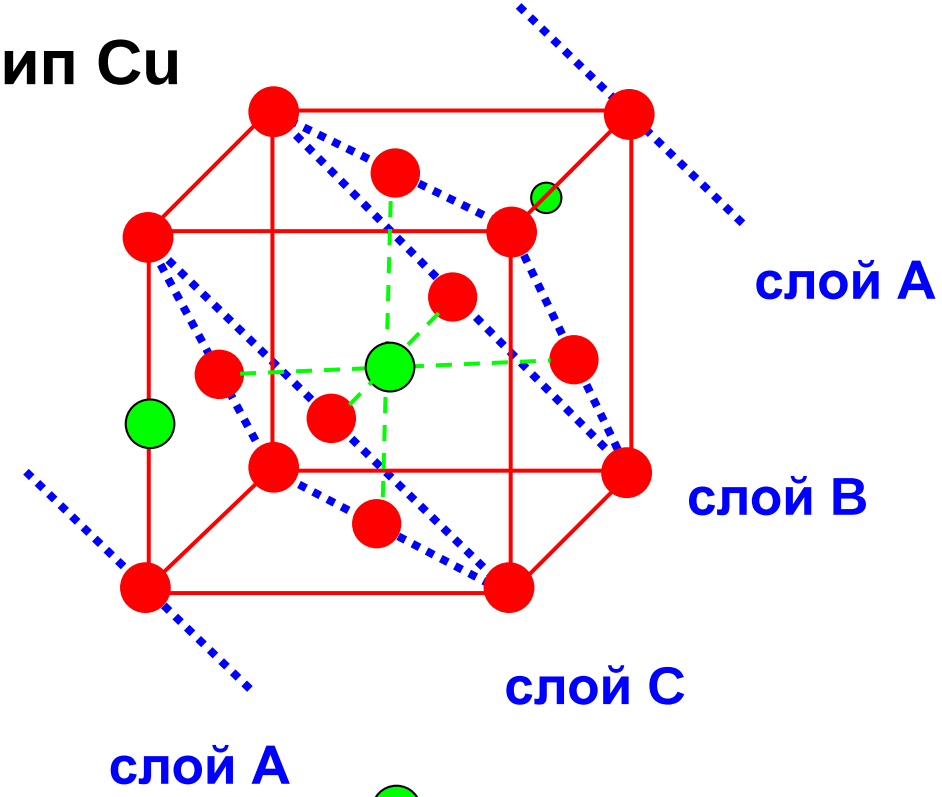


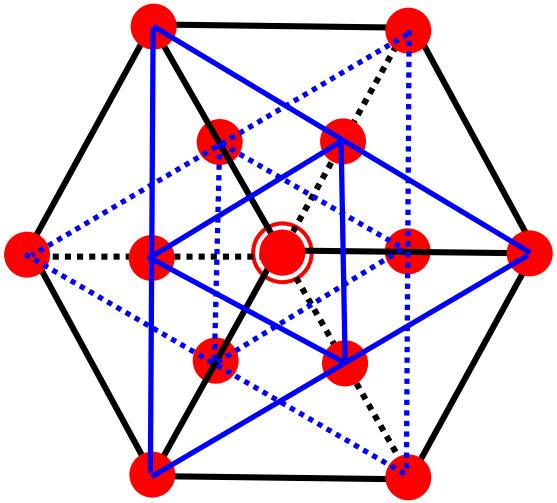
КЧ =12

Гексагональный кубооктаэдр(антикубооктаэдр)

Трехслойная ПШУ
= кубическая плотнейшая упаковка (КПУ)
= гранецентрированная кубическая решетка (ГЦК)

тип Cu





октаэдрические пустоты (4)

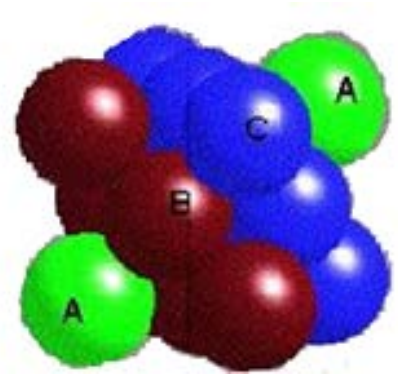
тетраэдрические пустоты (8)

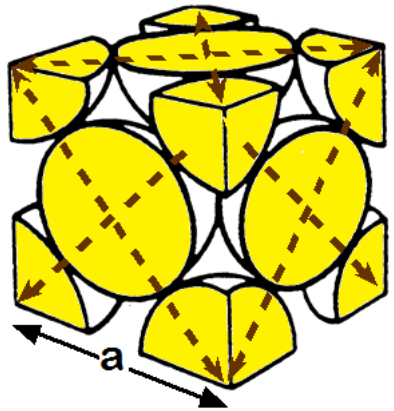
$a = b = c,$

$\alpha = \beta = \gamma = 90°$

$F\,m\,\bar{3}\,m,\ Z=4$

Кубическая плотнейшая упаковка





Радиус шара

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

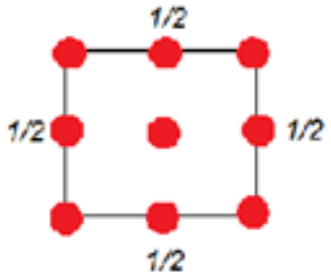
Количество шаров на ячейку

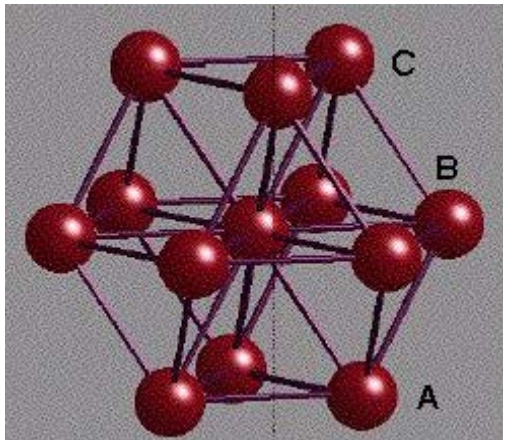
$Z = 1/8 \times 8 + 1/2 \times 6 = 4$

Координационное число

КЧ = 3 + 6 +3 = 12

Координационный полиэдр – кубооктаэдр



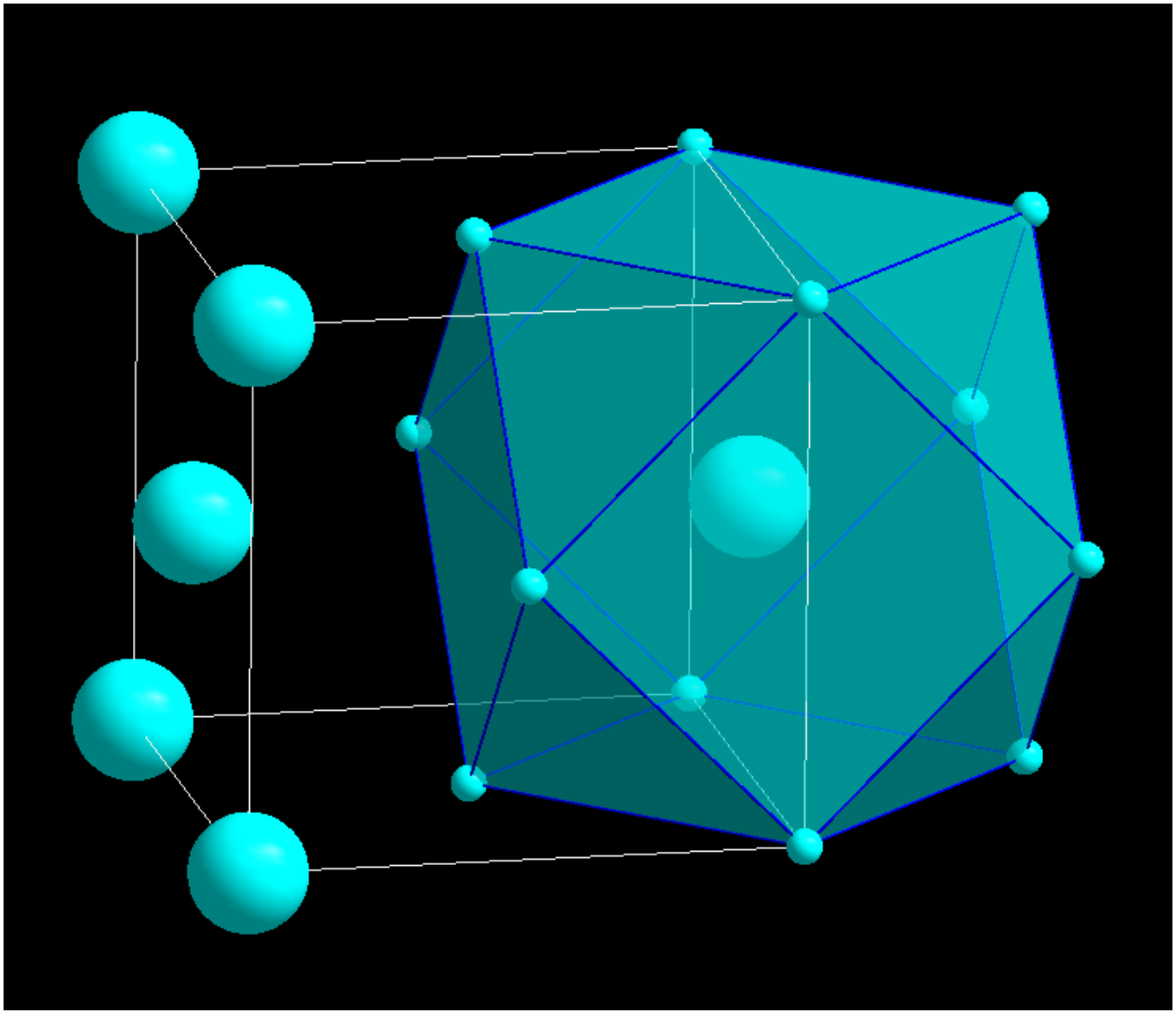


Коэффициент плотности упаковки:

$V = a^3$, $a = 2R\sqrt{2}$

$k = 0.74$

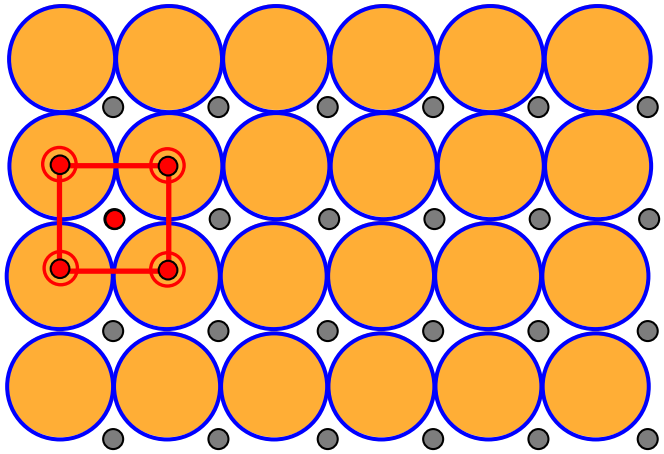
Координационный полиэдр в 3-слойной ПШУ

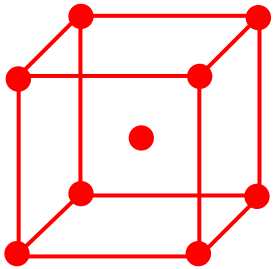


Кубооктаэдр, КЧ=12

Объемноцентрированная кубическая решетка (**ОЦК**)

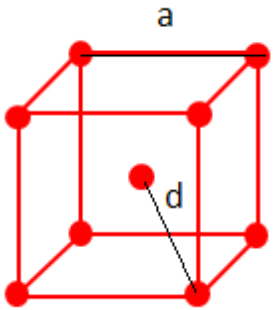
тип α–Fe (α–W)





a = b = c,
α = β = γ = 90°
I m $\bar{3}$ m, Z=2

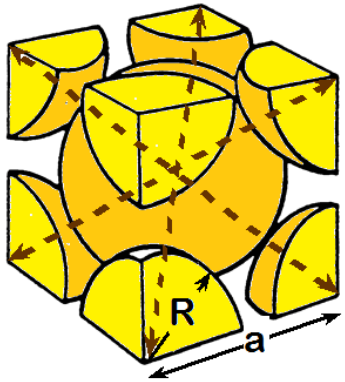
Объемноцентрированная кубическая решетка (ОЦК)



a = 0.86 d

Радиус шара

R = *a* √3 /4



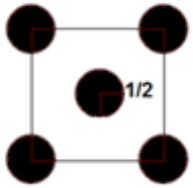
Количество шаров на ячейку

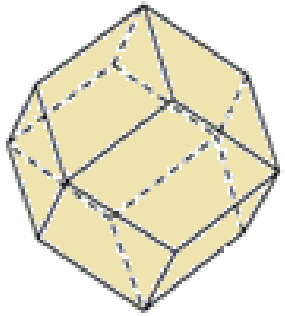
Z = 1/8 x 8 +1 = 2

Координационное число

КЧ = 8 + 6 = 14

Координационный полиэдр – ромбододекаэдр



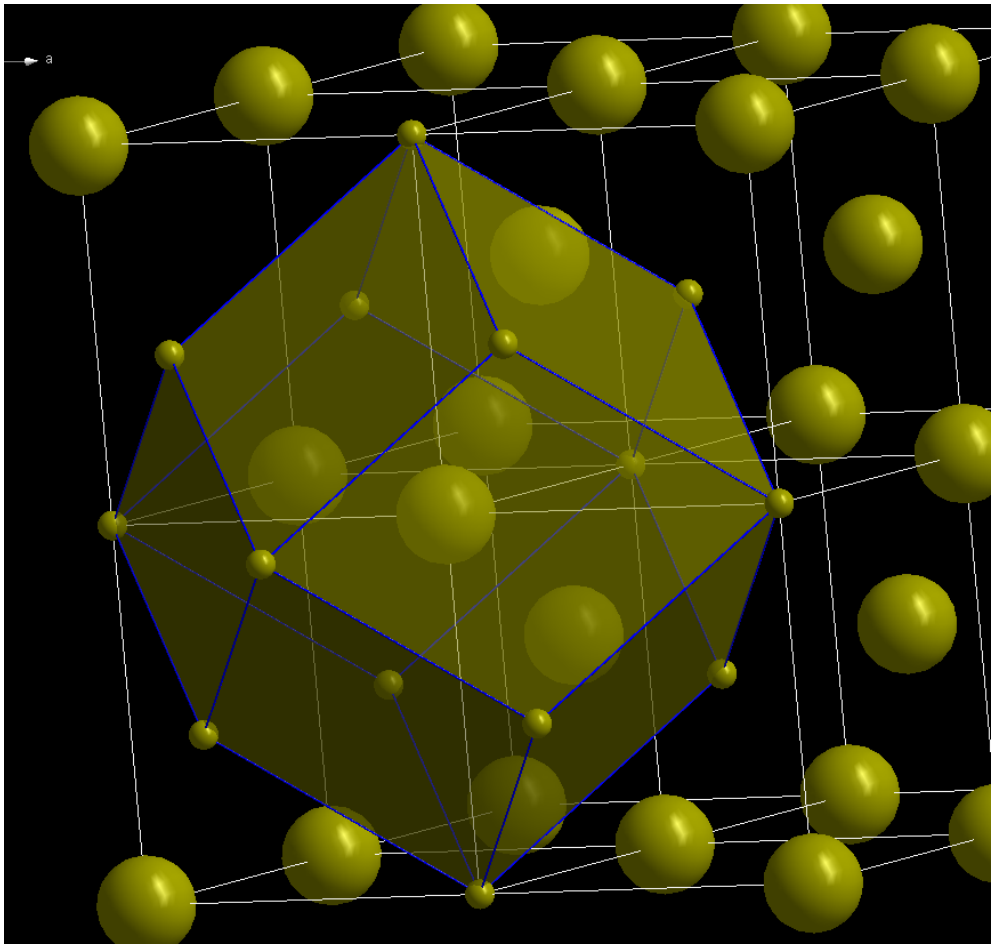


Коэффициент плотности упаковки:

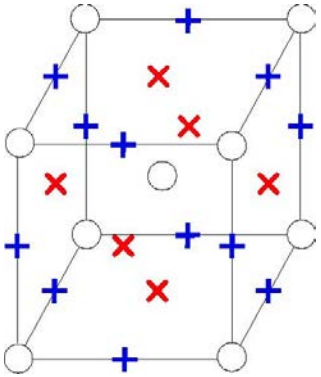
$V = a^3$, $a = 4R\sqrt{3}$,

k = 0.68

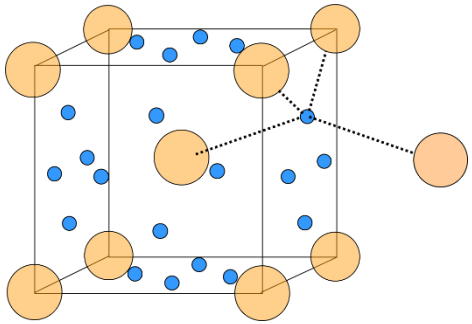
Координационный полиэдр в ОЦК, КЧ = 14 (8+6)



ромбододекаэдр

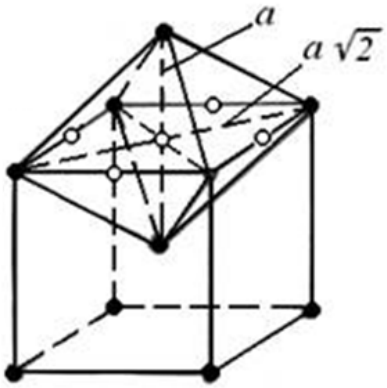


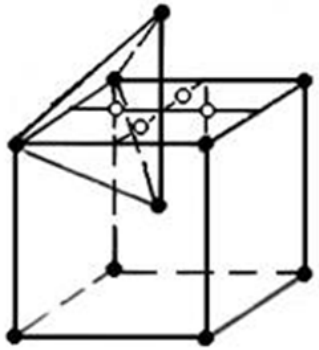
Пустоты в ОЦК



***Искаженно- октаэдрические пустоты**: в центре всех граней (+) и на серединах всех ребер (+) (6 на ОЦК-ячейку)*

***Искаженные тетраэдрические пустоты**: по 4 на каждой грани (12 - на ОЦК-ячейку)*



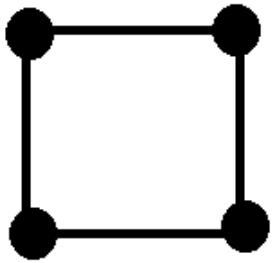


На 1 атом приходится
3 искаженно-окт. пустоты
$a = 2R + 2r_{окт_оцк}$; $R = a\sqrt{3}/4$
$\mathbf{r_{окт_оцк}} = R\,[(2/\sqrt{3})-1] \approx \mathbf{0.15R}$

На 1 атом приходится
6 искаженно-тетр. Пустот
$a/2 = 4r_{тетр_оцк}$; $R = a\sqrt{3}/4$
$\mathbf{r_{тетр_оцк}} = R/(2\sqrt{3}) \approx \mathbf{0.29R}$

Виды шаровых упаковок

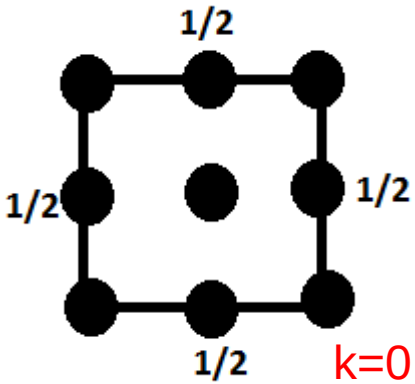
Кубические a=b=c, α=β=γ=90°



k=0.52

ПКК

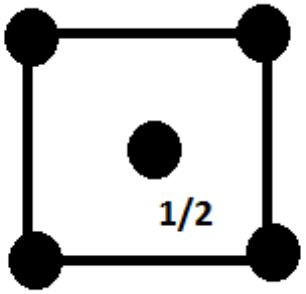
Простая кубическая кладка



k=0.74

Кубическая плотнейшая упаковка

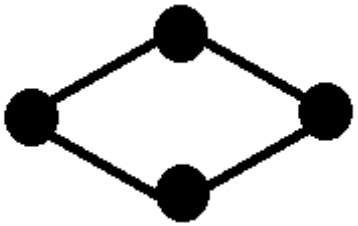
КПУ = ГЦК = 3-слойная ПШУ



k=0.68

ОЦК

Гексагональные



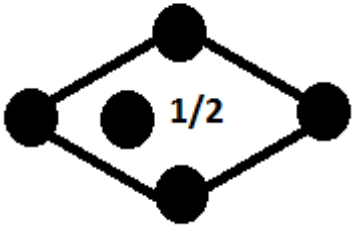
k=0.60

ПГК

Простая гексагональная кладка

a=b=c, α=β=90°, γ=120°

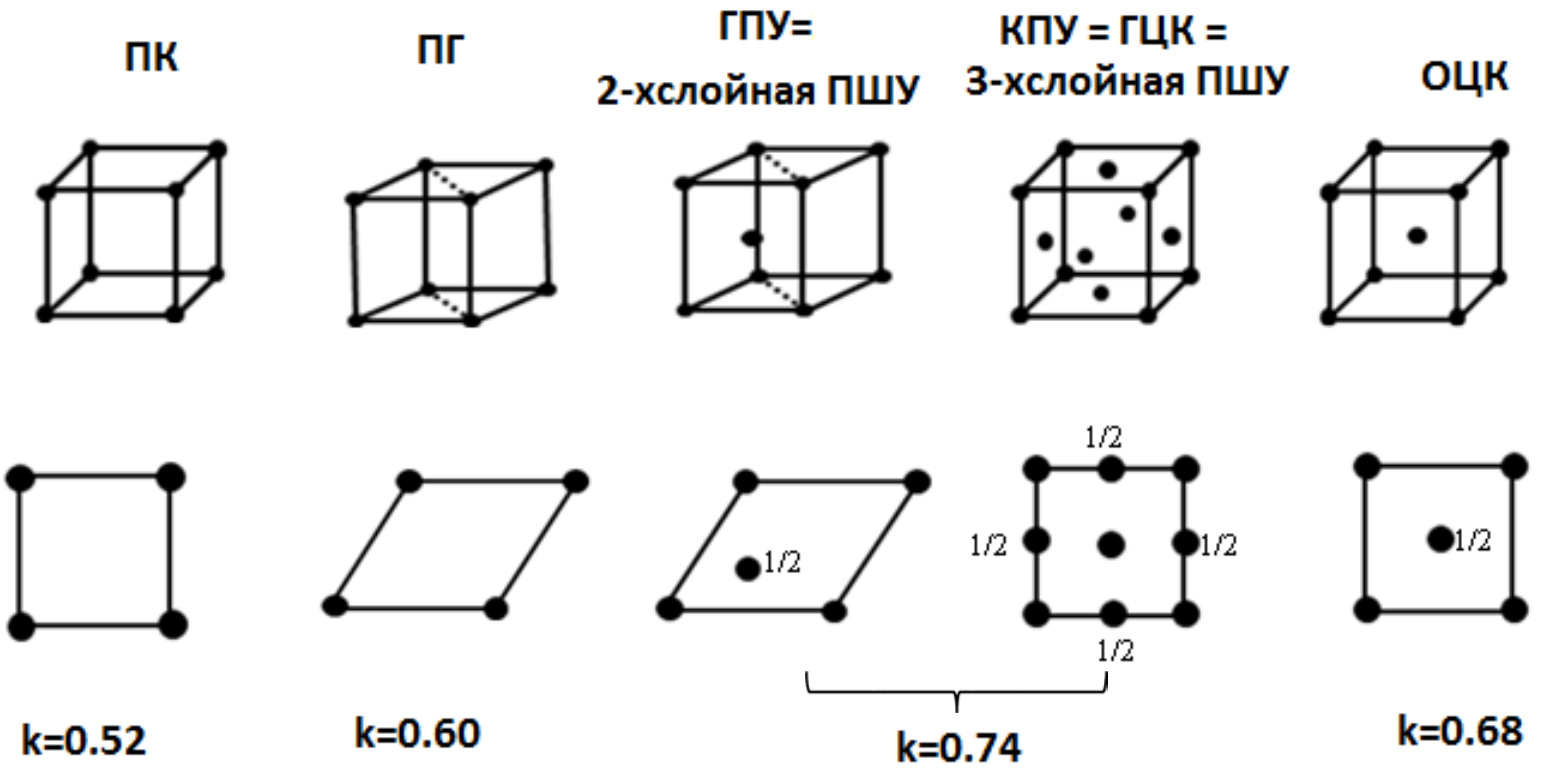
k=0.74



Гексагональная плотнейшая упаковка (ГПУ) = 2-хслойная ПШУ

a=b≠c, c/a = 1,63; α=β=90°, γ=120°

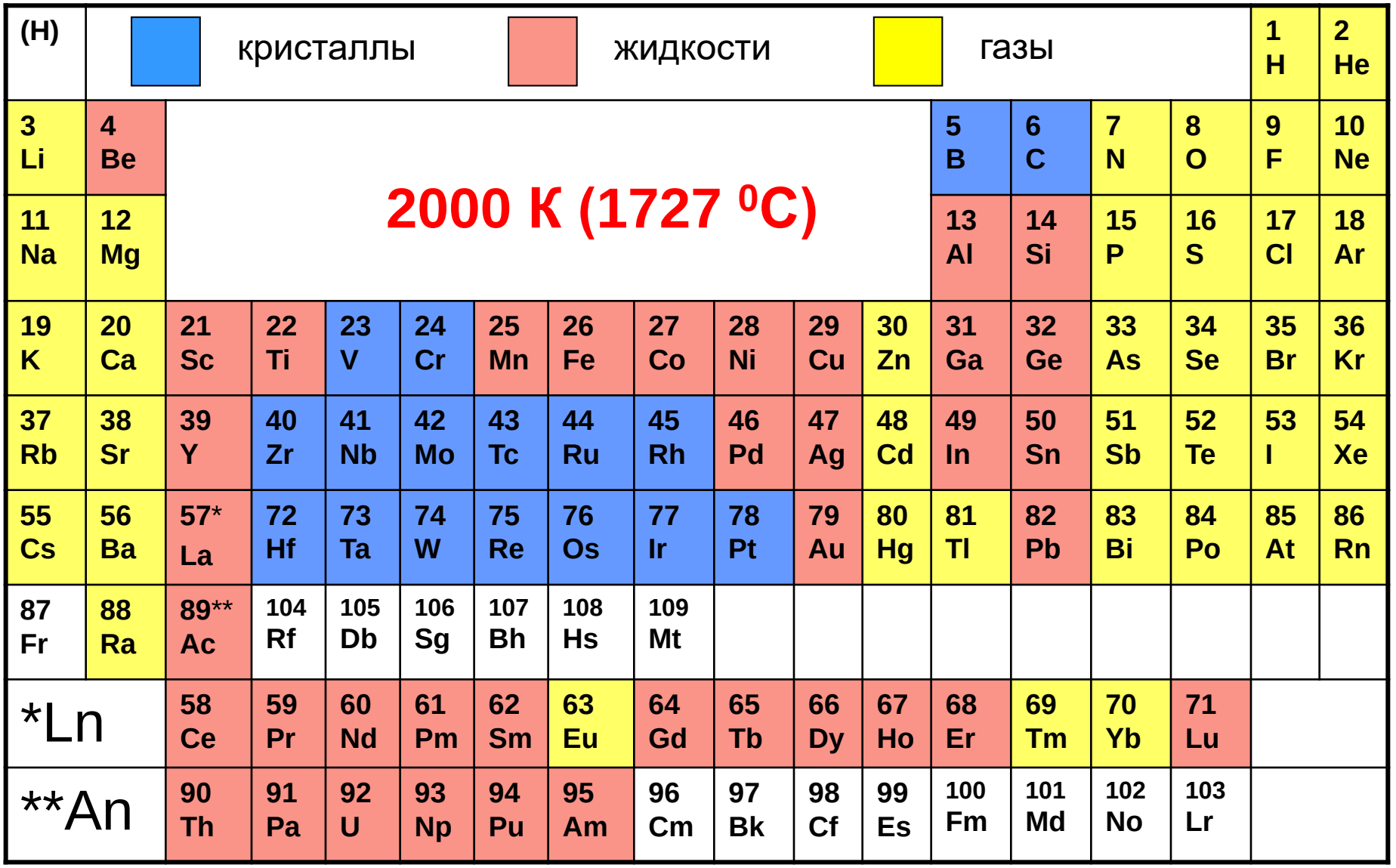
Шаровые упаковки: Перспективный вид и проекция, пространственная группа

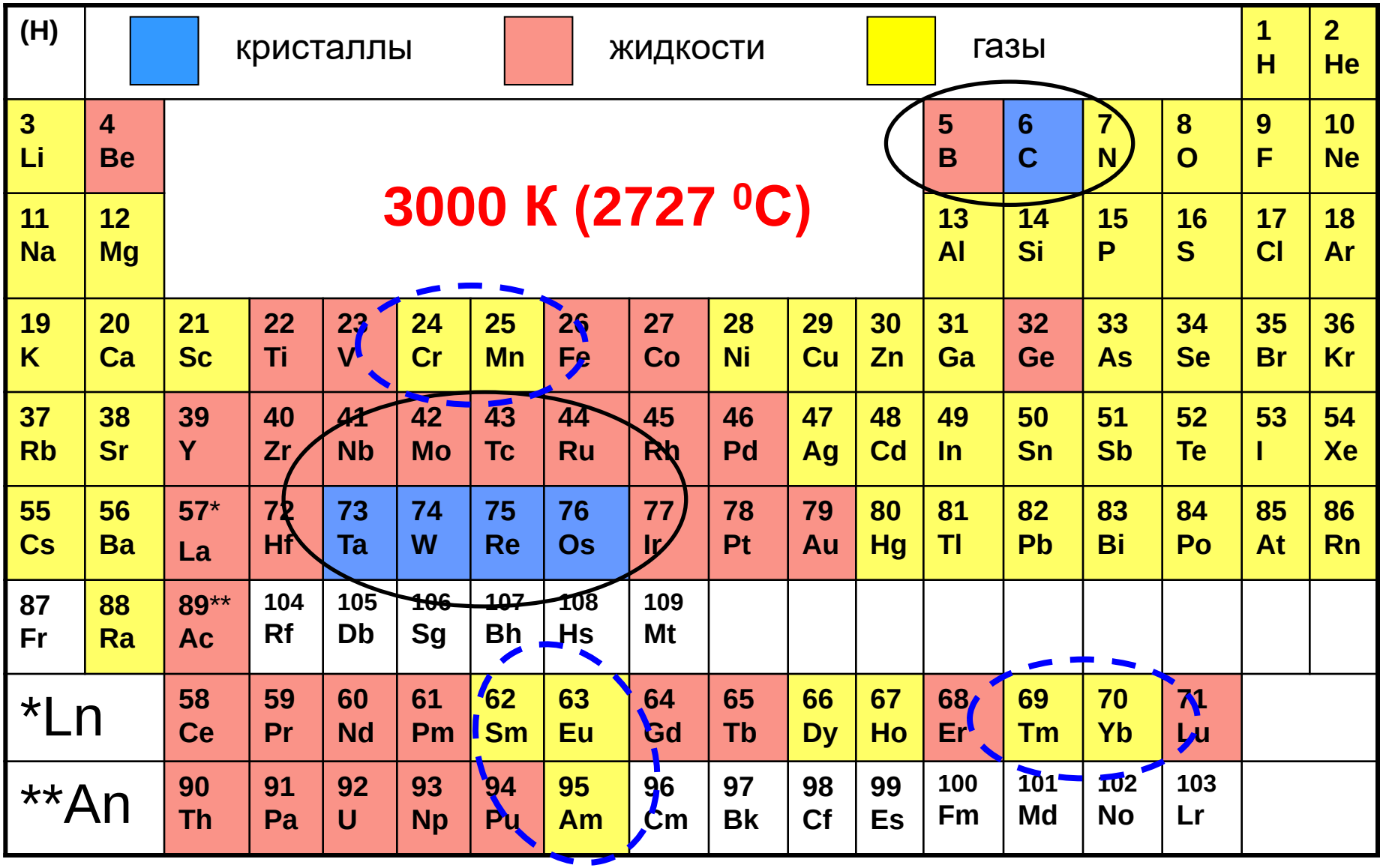


a-Po		Mg	Cu	a-Fe
P m $\bar{3}$	P 6/m	P 6_3/mm	F m $\bar{3}$	I m $\bar{3}$
m, Z=1	mm	c, Z=2	m, Z=4	m, Z=2

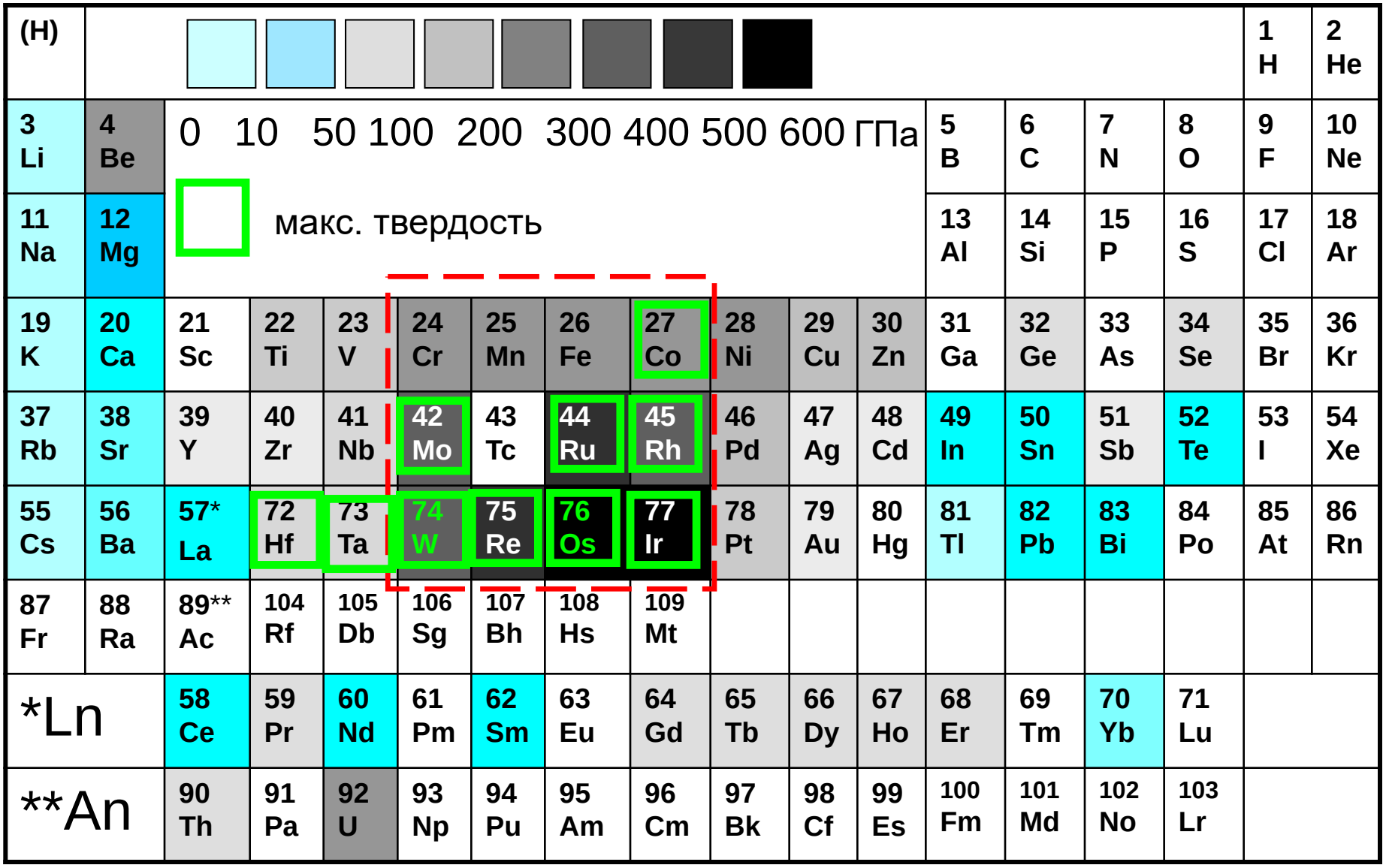
Атомные радиусы, к.ч.=12 (Å)

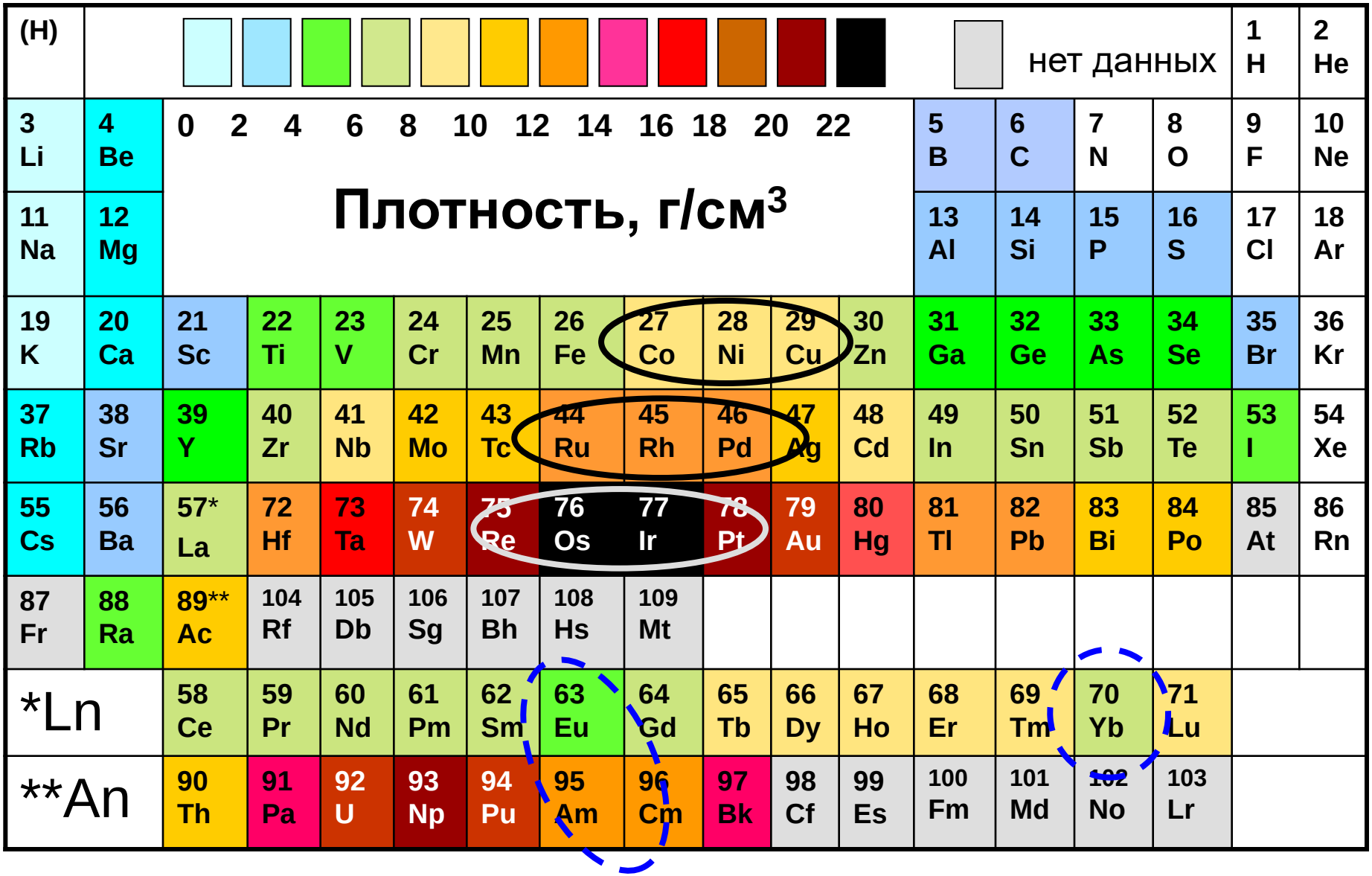



(H)
кристаллы
жидкости
газы
1 H
2 He
3 Li
4 Be
5 B
6 C
7 N
8 O
9 F
10 Ne
11 Na
12 Mg
2000 К (1727 ^{0}C)
13 Al
14 Si
15 P
16 S
17 Cl
18 Ar
19 K
20 Ca
21 Sc
22 Ti
23 V
24 Cr
25 Mn
26 Fe
27 Co
28 Ni
29 Cu
30 Zn
31 Ga
32 Ge
33 As
34 Se
35 Br
36 Kr
37 Rb
38 Sr
39 Y
40 Zr
41 Nb
42 Mo
43 Tc
44 Ru
45 Rh
46 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

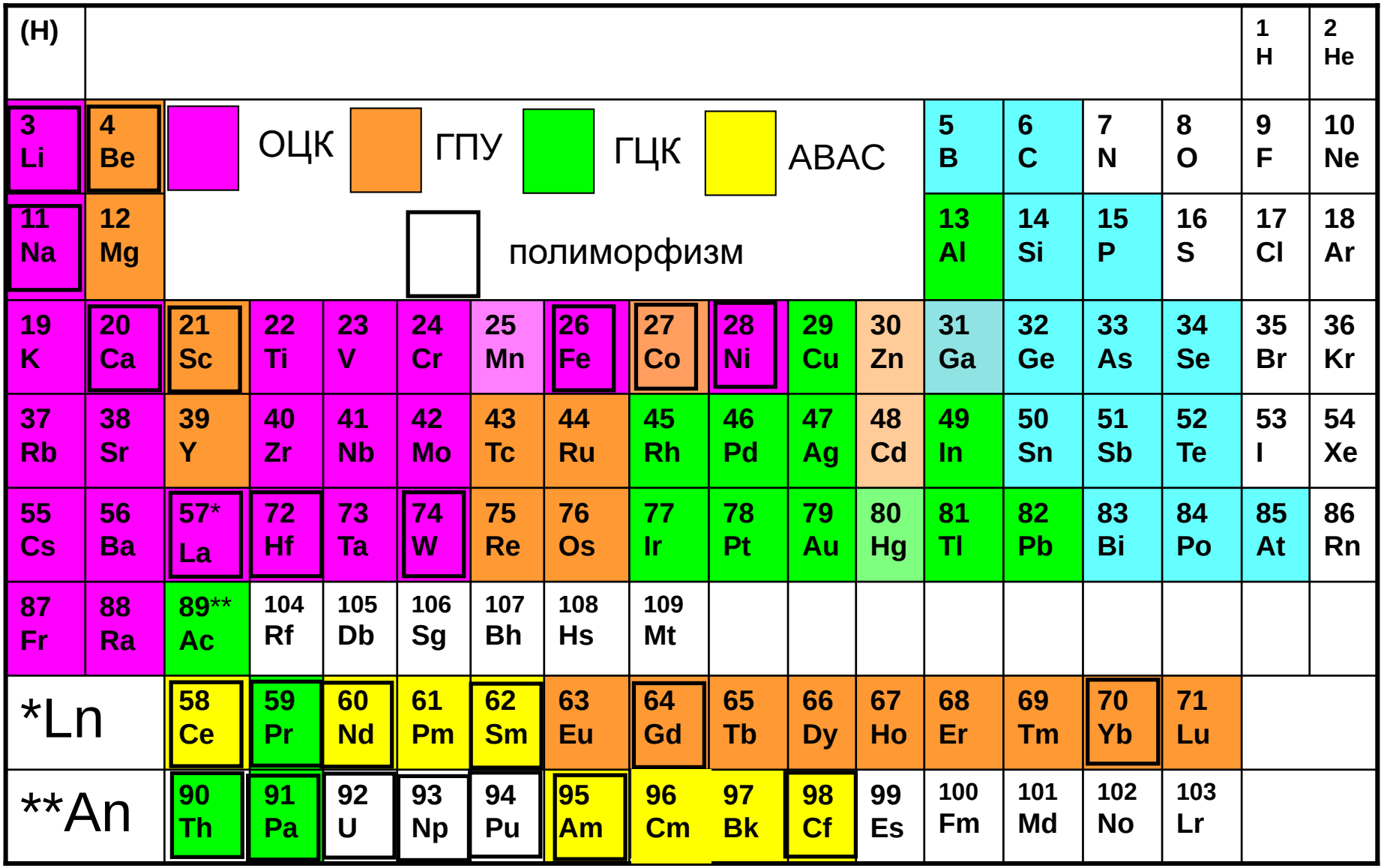

(H)
кристаллы
жидкости
газы
1 H
2 He
3 Li
4 Be
5 B
6 C
7 N
8 O
9 F
10 Ne
11 Na
12 Mg
3000 К (2727 ^{0}C)
13 Al
14 Si
15 P
16 S
17 Cl
18 Ar
19 K
20 Ca
21 Sc
22 Ti
23 V
24 Cr
25 Mn
26 Fe
27 Co
28 Ni
29 Cu
30 Zn
31 Ga
32 Ge
33 As
34 Se
35 Br
36 Kr
37 Rb
38 Sr
39 Y
40 Zr
41 Nb
42 Mo
43 Tc
44 Ru
45 Rh
46 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

Модули упругости простых веществ




(H)
нет данных
1 H
2 He
0 2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22
Плотность, г/см3
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

Кристаллические структуры металлов



Основные структурные типы металлов

- Cu

F m $\bar{3}$ m,
Z = 4;
КЧ = 12;
КП - кубооктаэдр

3-слойная ПШУ = ГЦК

- Mg

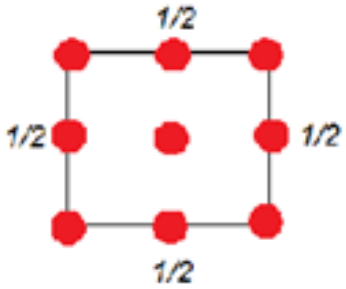
$P6_3/mmc$, Z = 2
c/*a* = 1.62
КЧ = 12,
КП – антикубооктаэдр

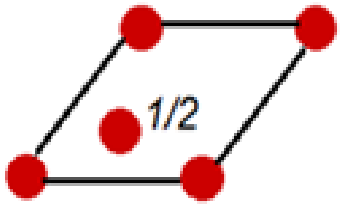
2-хслойная ПШУ = ГПУ

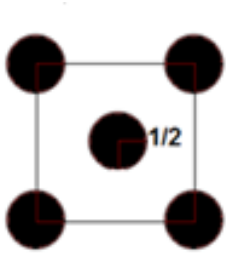
- a-Fe

Im $\bar{3}$ m,
Z = 2
КЧ = 8 + 6,
КП – ромбододекаэдр

ОЦК







Изоструктурность (изотипия) веществ определяется:

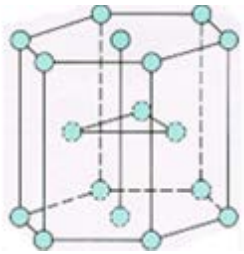
1) одинаковая пространственная группа (или энантиоморфные группы)
2) Одинаковое размещение атомов по орбитам
3) Сходный мотив, образуемый атомными группировками. Атомы и связи между ними имеют близкие физические и химические характеристики

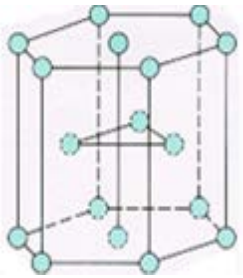
Структурный тип – совокупность изоструктурных веществ, названных по одному из представителей

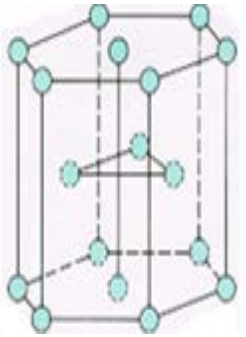
Искажения основных структурных типов

1. «Раздвигание» плотнейших слоев в ГПУ:

c/a = 1.87 (**Zn**), 1.89 (**Cd**)



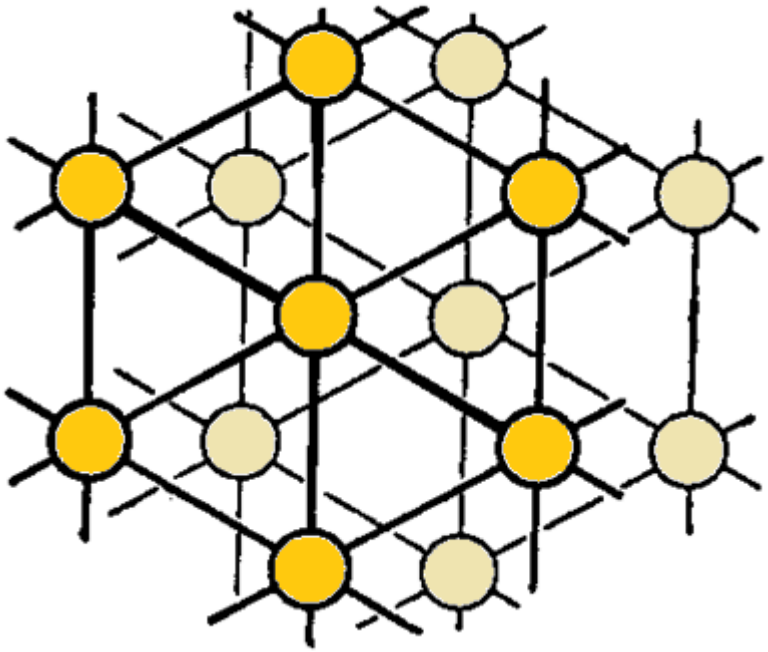




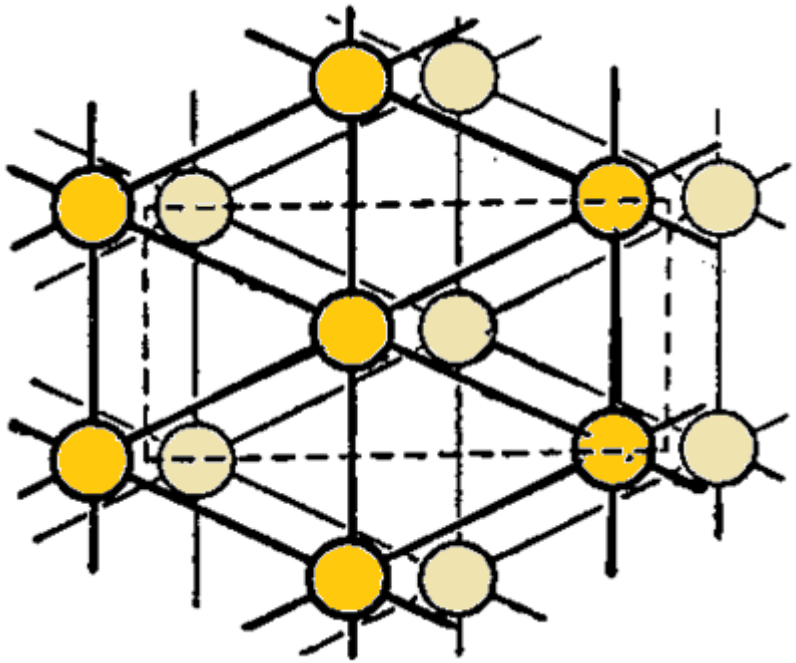
c/a = 1.57 (**α–Be**) – 1.65 (**β–Ca**)

Ортогональное искажение ГПУ

Cmcm, Z=4



Mg



a-U

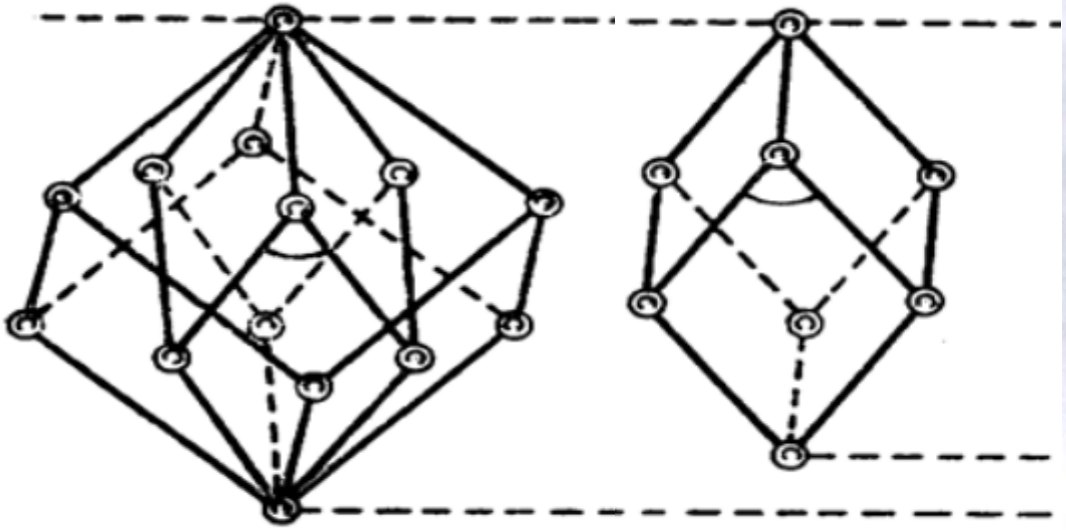
2. Тригональное искажение структуры меди

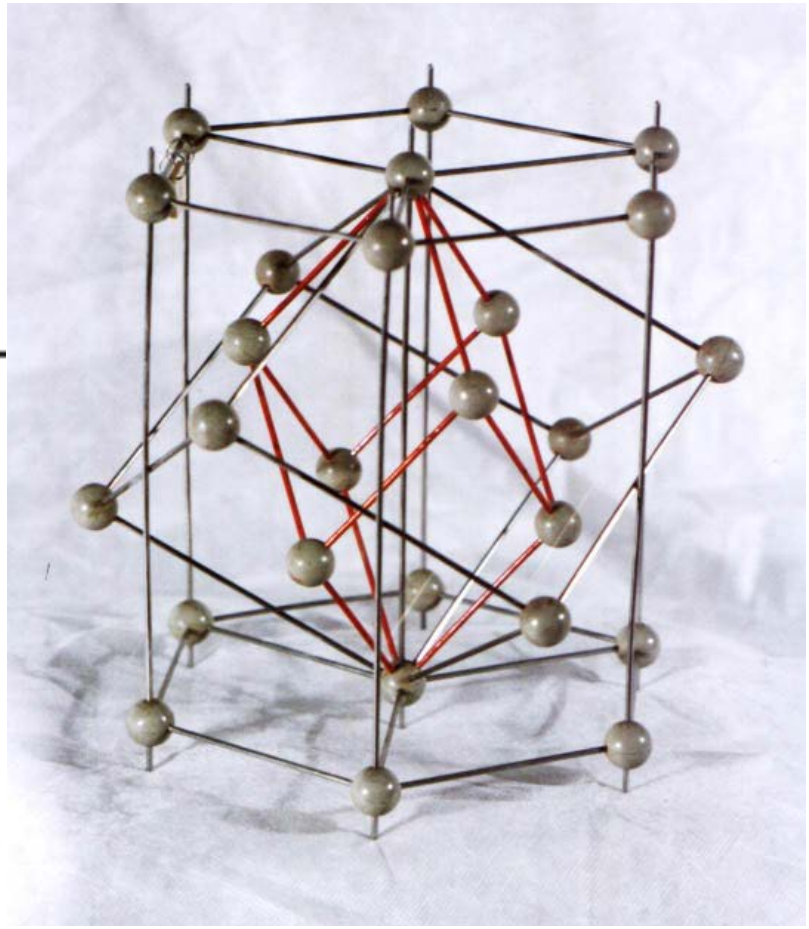
Fm $\bar{3}$m

Cu, α=60°

R $\bar{3}$m

Hg α=70,6°

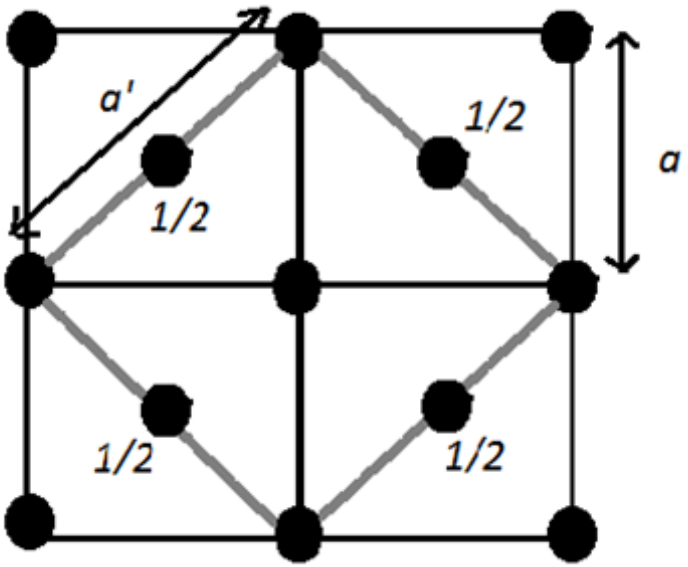




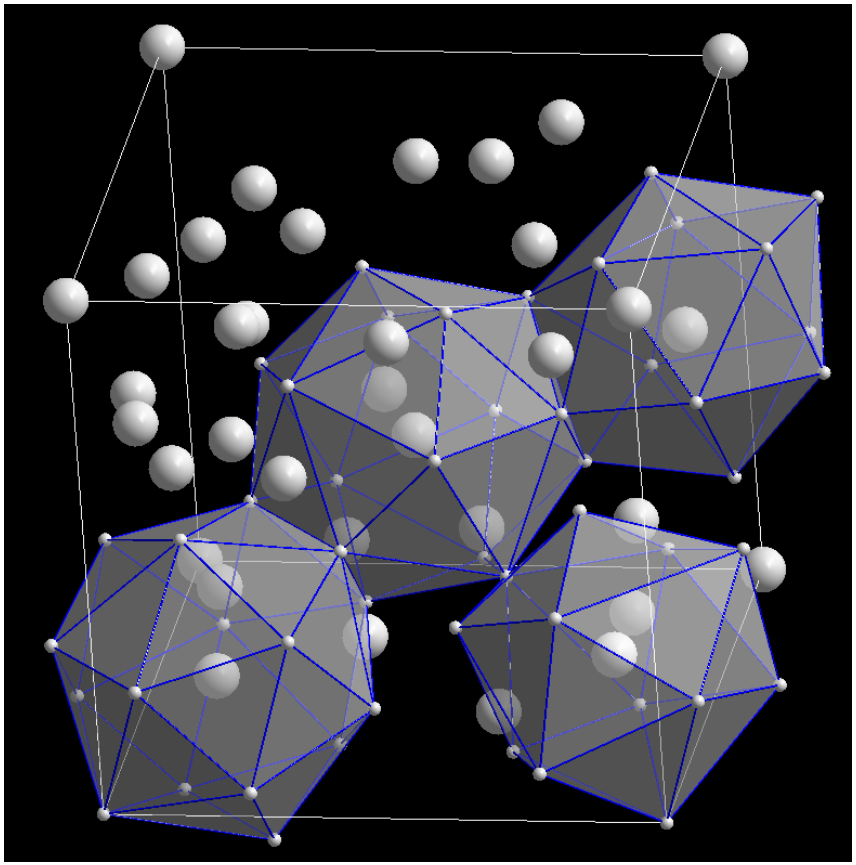
3. Тетрагональное искажение структуры меди :

$$Fm\ \bar{3}m \rightarrow I4/mmm,$$

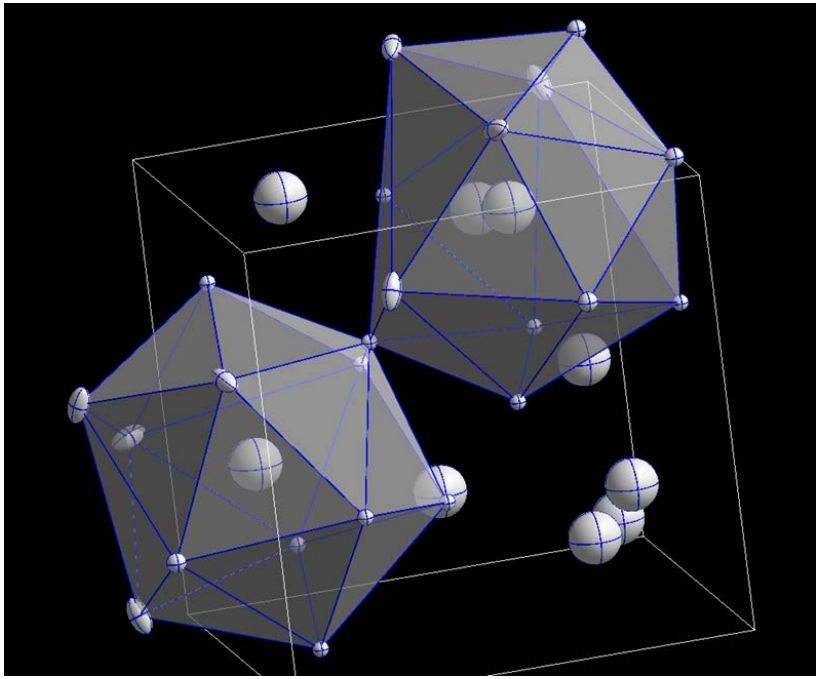
$$a' = a\sqrt{2}/2,\ c/a = 1.08\ (\mathbf{In})$$



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);
так же **интерметаллиды.**



α-Марганец, I -43m, Z=58



β-Mn, I 4_132, Z=20

Многослойные плотнейшие упаковки в металлах

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

Mg …ABABAB…



г г г г

Cu …ABCABC…



к к к к

La …ABCBABCB… (также Pr, Nd, Pm, Am, Cm, Bk, Cf)



к г к г к г

δ-Sm …ABABCBCACAB…



к г г к г г к г г к

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

Условия изоморфного замещения атомов **M** на **M'**:
1. Одинаковый структурный тип **M** и **M'**
2. Близость атомных радиусов (±10–15%)
3. Близкие электрохимические свойства

- Полная и ограниченная растворимость
- Упорядоченное и неупорядоченное строение

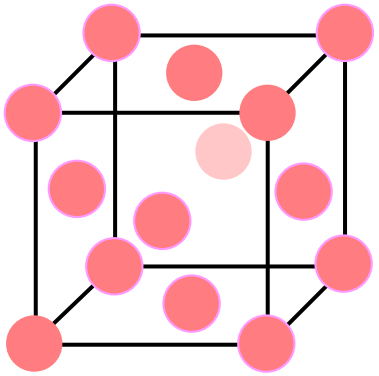
Сверхструктура – упорядоченный твердый раствор, в котором порядок упорядоченного расположения атомов разных сортов отвечает размещению атомов одного сорта в простом структурном типе

Твердые растворы замещения

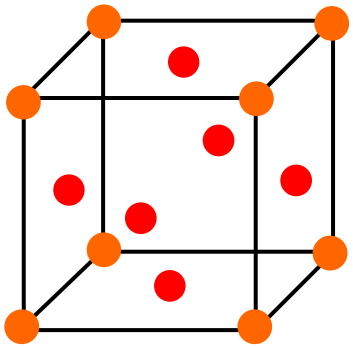
Cu_xAu_{1-x}, **Na_xK** и т.д.: статистическое заселение позиций в элементарной ячейке атомами M и M'. Упорядоченное заселение: ***интерметаллиды***

$Au_{585}Cu_{335}Ag_{80}$: 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° C, $Tl_{85}Hg_{915}$ (эвтектика) $T_{пл}$ –58° 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*

$Cu_{75}Au_{25}$ (закаленный сплав): F m $\bar{3}$ m, ГЦК Au(25%)+Cu(75%)
Cu_3Au (отожженный сплав; ***аурокуприд***): P m $\bar{3}$ m



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

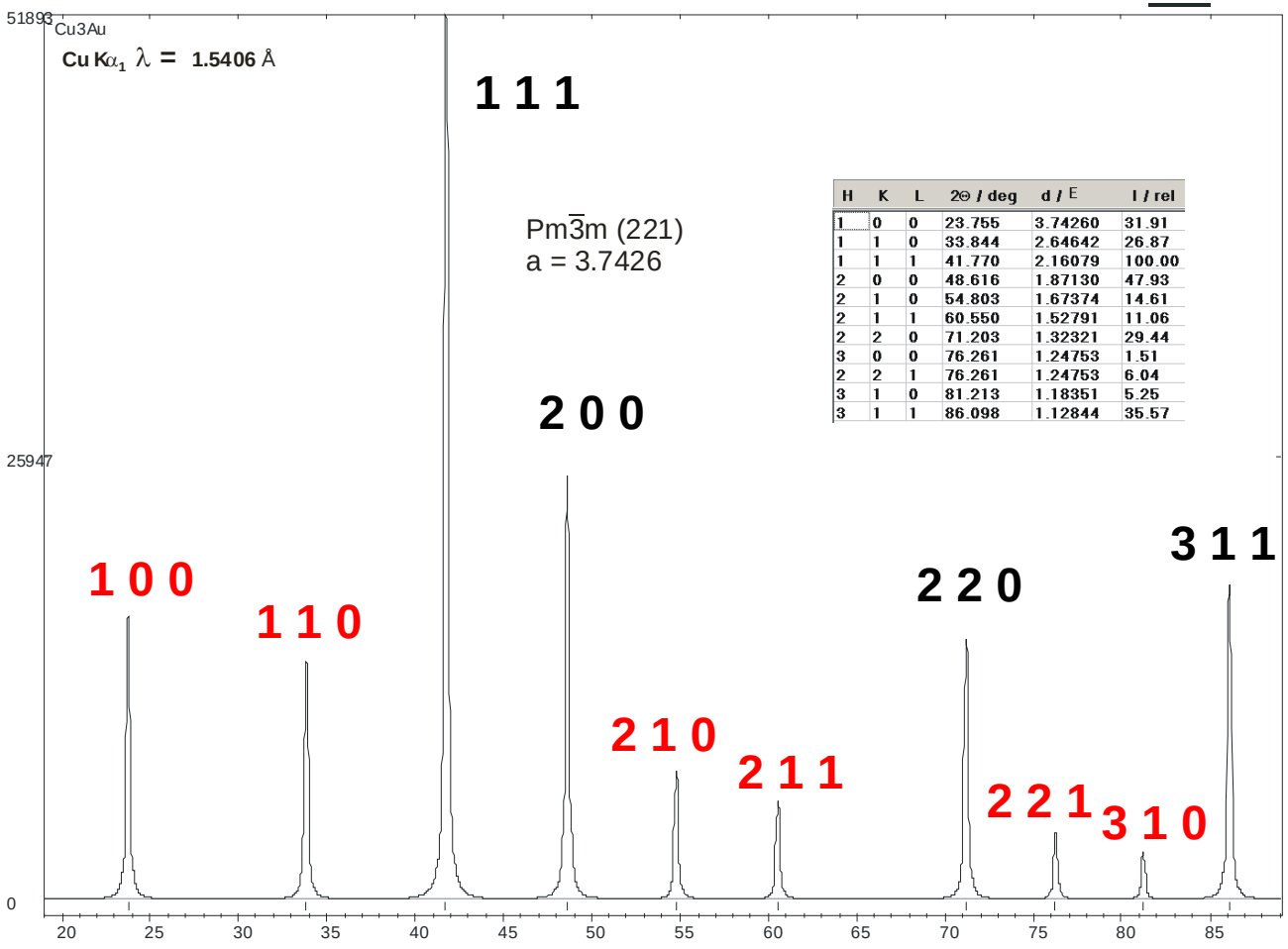


Cu_3Au:

	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 ($P\,m\,\bar{3}\,m$, Z=1)



H	K	L	2Θ / deg	d / E	I / rel
1	0	0	23.755	3.74260	31.91
1	1	0	33.844	2.64642	26.87
1	1	1	41.770	2.16079	100.00
2	0	0	48.616	1.87130	47.93
2	1	0	54.803	1.67374	14.61
2	1	1	60.550	1.52791	11.06
2	2	0	71.203	1.32321	29.44
3	0	0	76.261	1.24753	1.51
2	2	1	76.261	1.24753	6.04
3	1	0	81.213	1.18351	5.25
3	1	1	86.098	1.12844	35.57

Рефлексы от ГЦК-структуры

Сверхструктурные рефлексы

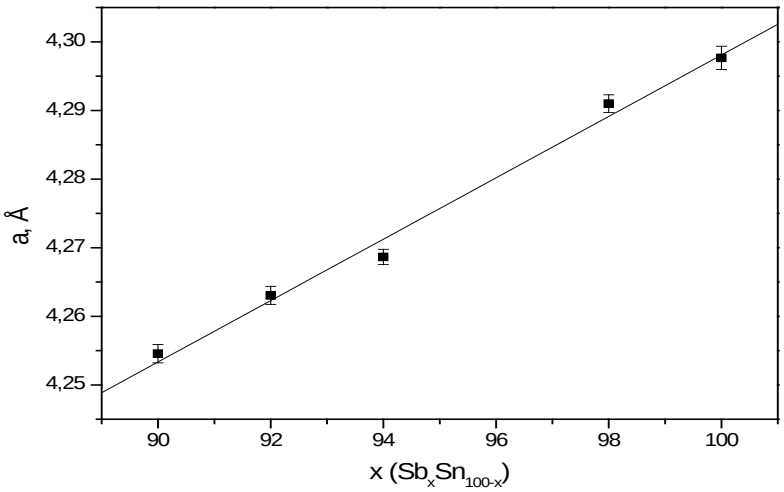
Фазовый переход 2-го рода («порядок – беспорядок»)

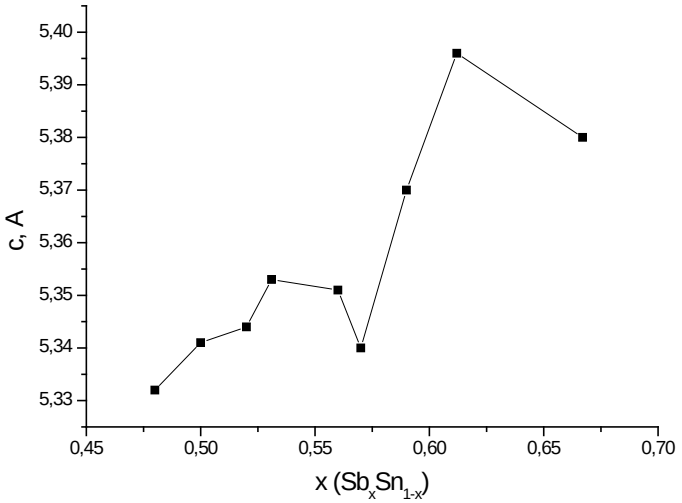
Правило Вегарда для параметра решетки

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

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 α–As) от содержания сурьмы x в интервале $0.9 \le x \le 1$.

Справа: зависимость параметра с ромбоэдрической фазы β-Sb_xSn_{1-x} (искаженный тип NaCl) в окрестностях ее образования.

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

Электронные эффекты. Фазы Юма-Розери

Смена структурного типа при изменении числа электронов $\mathbf{n_e}$ на 1 атом в ячейке **(правило Юма – Розери)**

$R_A \approx R_B$, средняя область концентраций

β-фаза $n_e/Z = 3:2$	ОЦК	CuBe, CuZn, Cu_3Al
	Сложная кубическая с 20 атомами в ячейке	Au_3Al
	ГПУ	AgZn, Ag_3Al
γ-фаза $n_e/Z = 21:13$	Сложная с 52 атомами в ячейке	Cu_5Zn_8, Cu_9Al_4
ε-фаза $n_e/Z = 7:4$	ГПУ	$CuZn_3$, $AgZn_3$

R_A – металл, дающий 1s электрон (Cu, Ag, Au, Li, Na)
или 0 электронов (переходные металлы: Mn, Fe, Co, Ni),
R_B – металл, дающий от 2 до 5 (s,p) электронов (Be, Mg, Zn, Al).

Сплавы Cu_xZn_{1-x} (латуни)

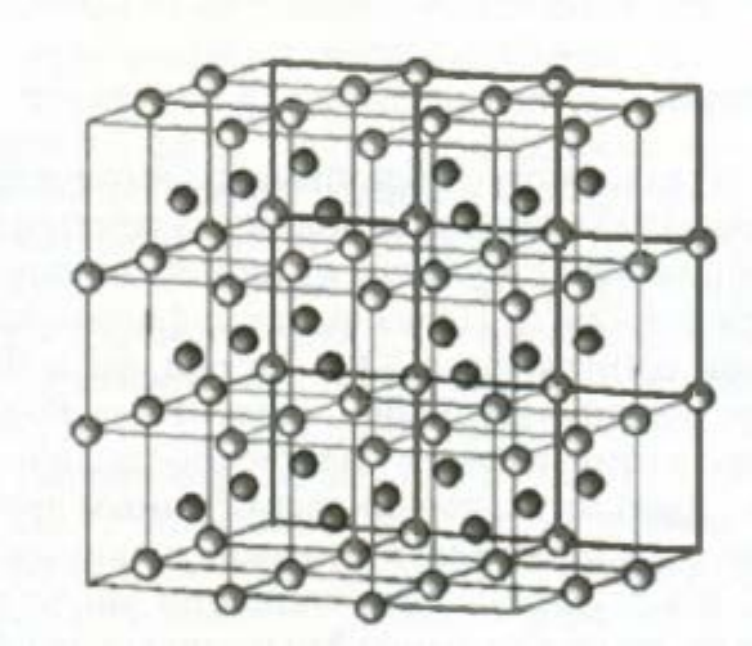
Cu $3d^{10}4s^1$

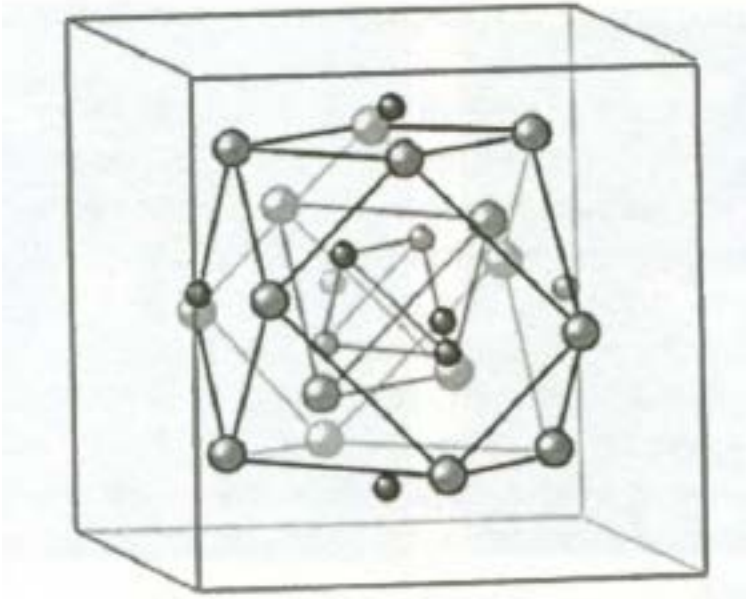
Zn $3d^{10}4s^2$

CuZn β – фаза ОЦК (21:14 = 3:2)

Cu_5Zn_8 γ -фаза (21:13)

$CuZn_3$ ε-фаза (ГПУ) (21:12 = 7:4)





γ – латунь
кубическая ячейка,
Z=52,
«дефектная»
ОЦК-структура

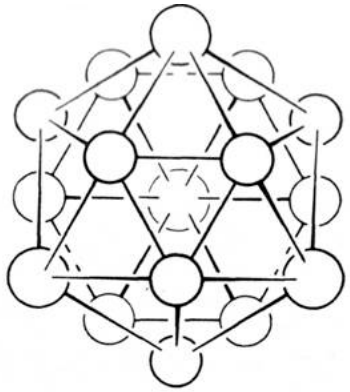
Кластерное описание:
Кластер из 26 атомов по ОЦК-мотиву.
3 полиэдрических оболочки вокруг тетраэдра в центре ячейки (тетраэдр большего размера–октаэдр–кубооктаэдр)

Фазы Лавеса AB_2

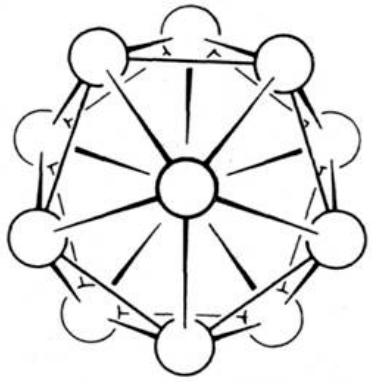
$КЧ_A$ =16 (4A+12B) $КЧ_B$ =12 (6A+6B)

Основные структурные типы:

$MgCu_2$, $MgZn_2$, $MgNi_2$



полиэдры Франка-Каспера –
сложенные из тетраэдров
выпуклые многогранники
с треугольными гранями
КЧ = 12, 14, 15, 16



A: **Na, K, Mg, Ca, Ti, Zr, V, Cr, Mo, W, Fe, Cu, Au, Ag, Bi, Re, Pb**

B: **W, Fe, Cu, Au, Mg, Bi**

$r_A/r_B \sim 1.225$

полиэдры Франка-Каспера –
сложенные из тетраэдров
выпуклые многогранники
с треугольными гранями
КЧ = 12, 14, 15, 16

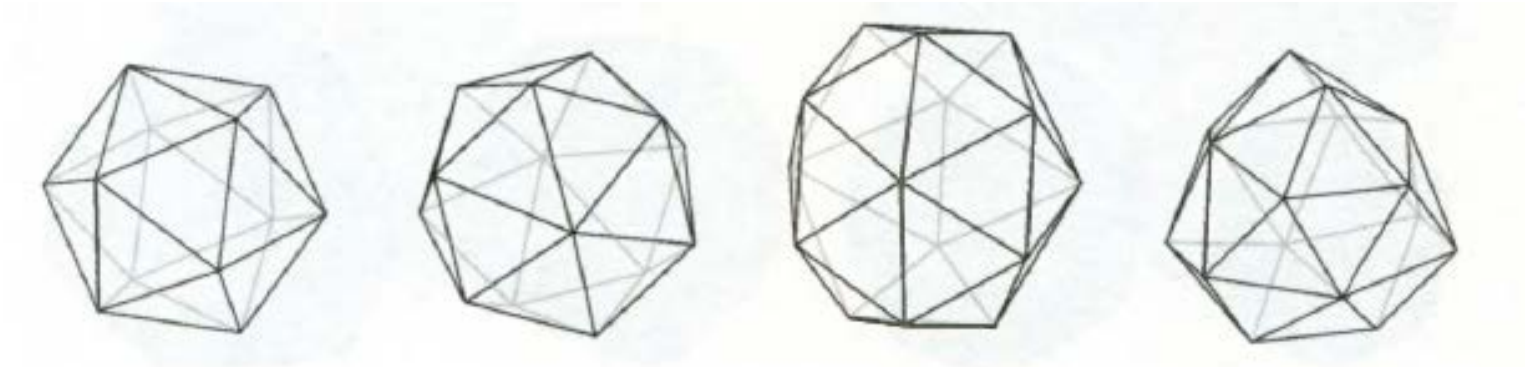
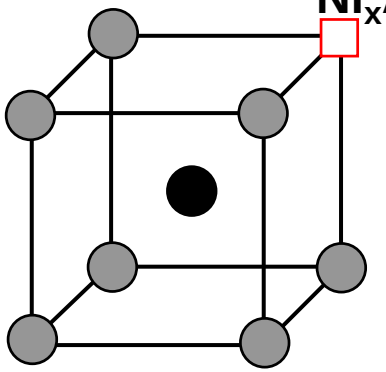


Рис. 3.19. Координационные оболочки, соответствующие координационным числам 12, 14, 15 и 16 в фазах Франка–Каспера

Электронные эффекты в твердых растворах

Возникновение дефектов
при повышении n_e
(фазы вычитания)



$Ni_xAl_y = Ni_x\square_yAl_{1-x-y}$

вакансия

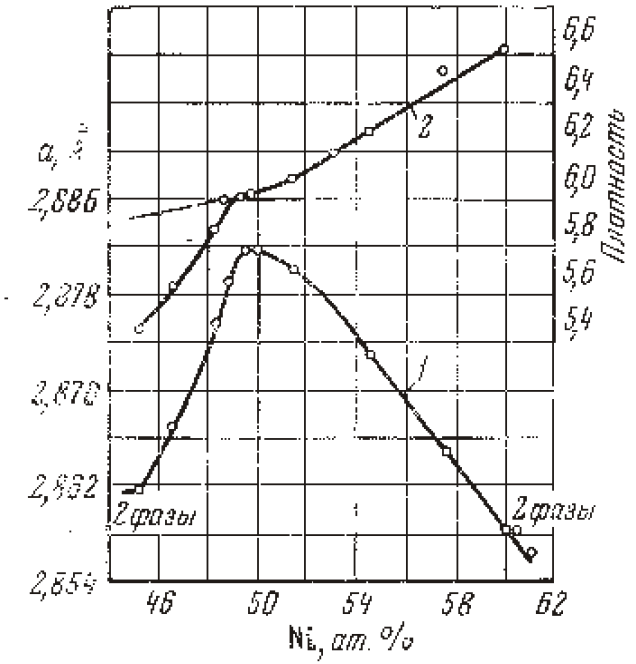


Рис. 282. Зависимость константы решетки (*1*) и плотности (*2*) твердого раствора Ni—Al от состава

Фазы внедрения в решетку металла: нестехиометрические ME_x

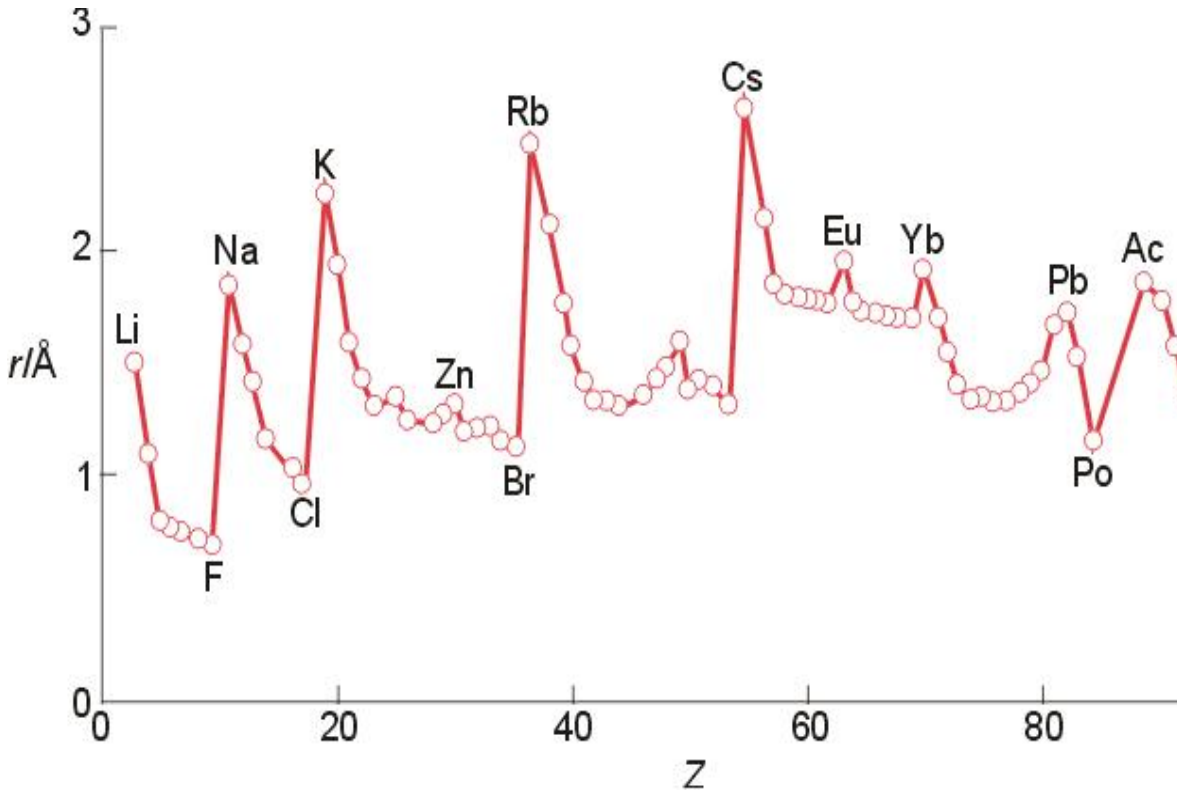
правило Хэгга

E	H	O	N	C	B
r, Å	0,46	0,66	0,71	0,77	0,91

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

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

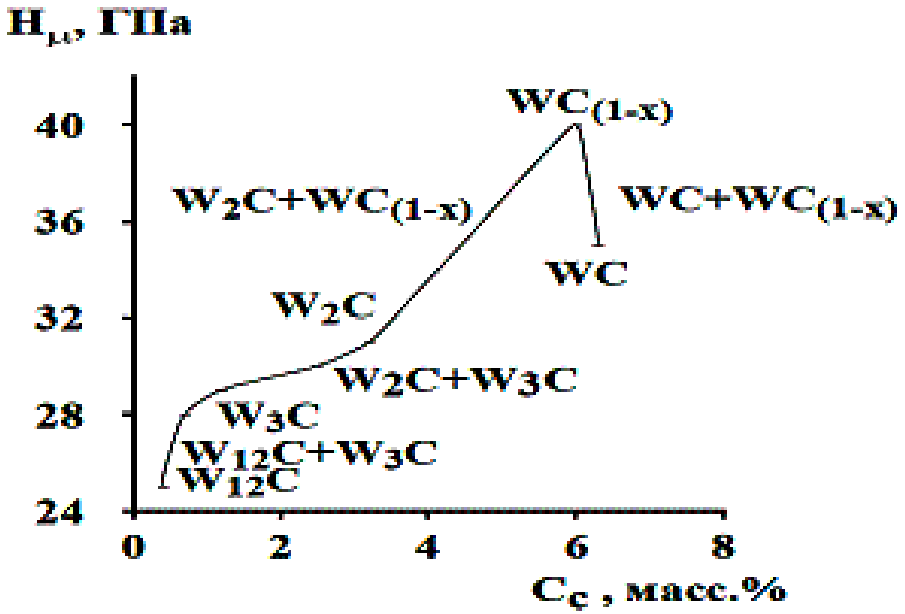
$0.57<r_E/R_M<1$ – упорядоченное заполнение пустот

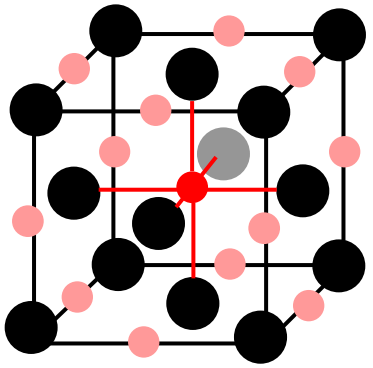


PdH_x, Ti_6O, Fe_3C, $Cr_{23}C_6$ и т.д.

Твердые растворы внедрения атомов неметалла в структуру металла

- Сохранение металлических свойств: электропроводность, металлический блеск, увеличение электр.сопротивления с ростом Т, сверхпроводимость у некоторых фаз
- Вклад ковалентной составляющей связи: повышение Т плавления, высокая твердость, прочность, тугоплавкость, устойчивость к коррозии, увеличение электр. сопротивления
- Уменьшение пластичности и ковкости
- Как правило, смена структурного типа исходного металла
- Ограниченный концентрационный интервал существования





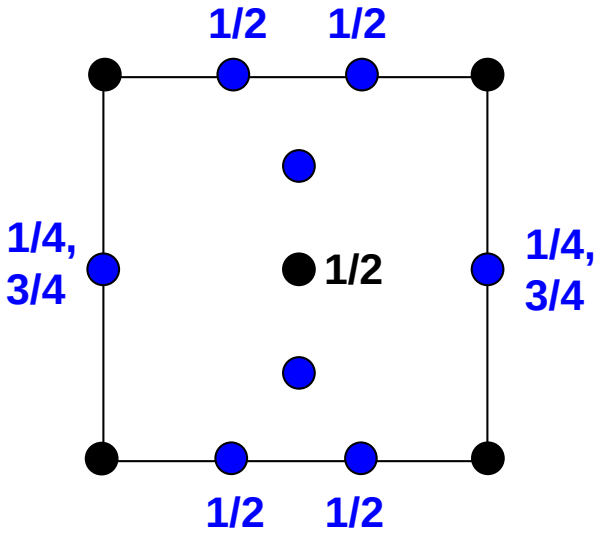
Карбиды вольфрама: перестройка структуры металла

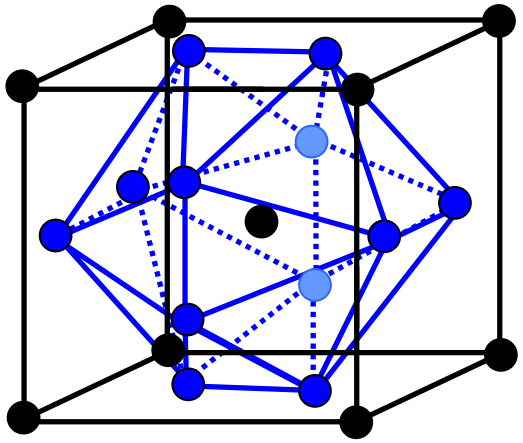
β–W_2C: **$P6_3/mmc$**, ГПУ со статистическим заполнение ~половины (0.34–0.52) октаэдрических пустот

γ–WC_{1-x}: **F m $\bar{3}$ 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=2.88Å, c=2.81Å**
(кратчайшее расстояние W–W в α–W (ОЦК) **2.74 Å**)

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



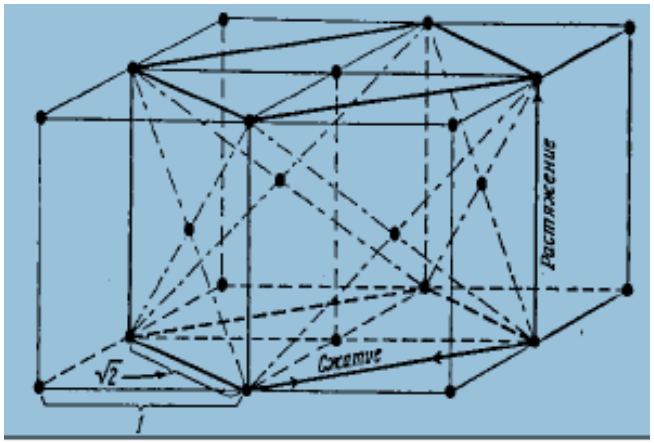


- W_1 (Sn)
- W_2 (Nb)

W_1 (черные атомы) КЧ = 12
КМ – икосаэдр с симметрией *m-3* (из 20 граней-треугольников правильными являются 8, остальные – равнобедренные;
W2 (синие атомы) КЧ = 14

Полиморфизм

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



Полиморфизм железа: смена структурного типа

t, °C

	T_c=769	917	1394	1535	
	α–Fe	**(β–Fe)**	**γ–Fe**	**δ–Fe**	**жидкость**
	ОЦК	ОЦК,	ГЦК	ОЦК	
ферромагн.		парамагн.			

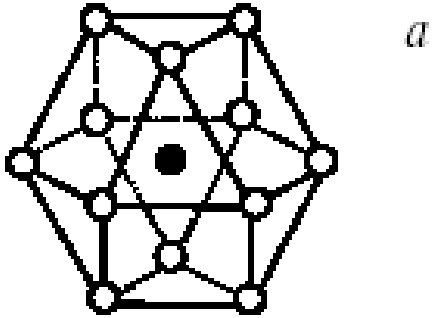
Нр: ε–Fe ГПУ →
1 бар (легирование)

Полиморфизм церия: изменение параметра решетки вследствие электронного перехода

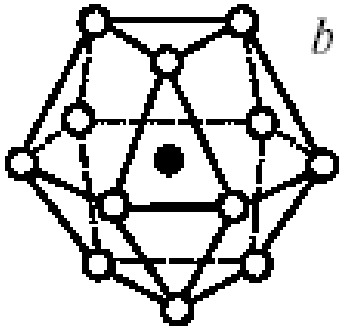
Ce, p < 12.3 кбар: ГЦК, a=5.14 Å
p > 12.3 кбар: ГЦК, a=4.84 Å

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

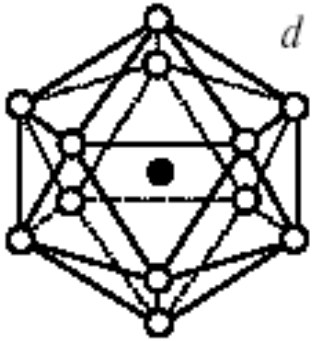
Окружение атомов металла с к.ч.=12



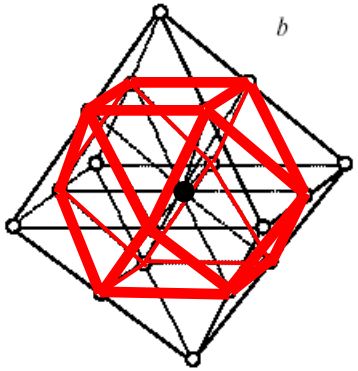
кубооктаэдр
(m $\bar{3}$ m); ГЦК



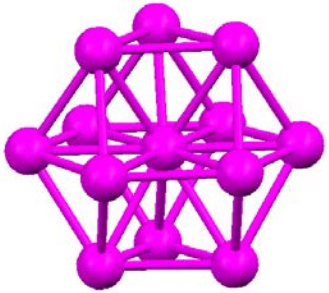
антикубооктаэдр
($\bar{6}$m2); ГПУ



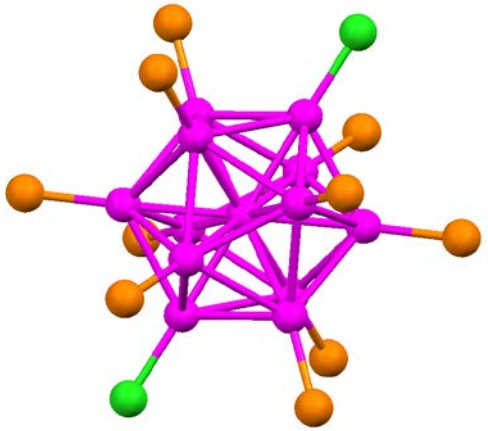
икосаэдр
(m $\bar{3}$ $\bar{5}$); McKay



Pd_{19} в $Pd_{23}(CO)_{22}(PEt_3)_6$

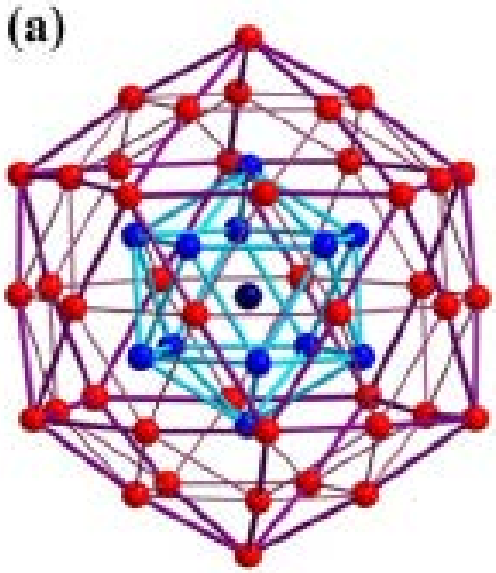


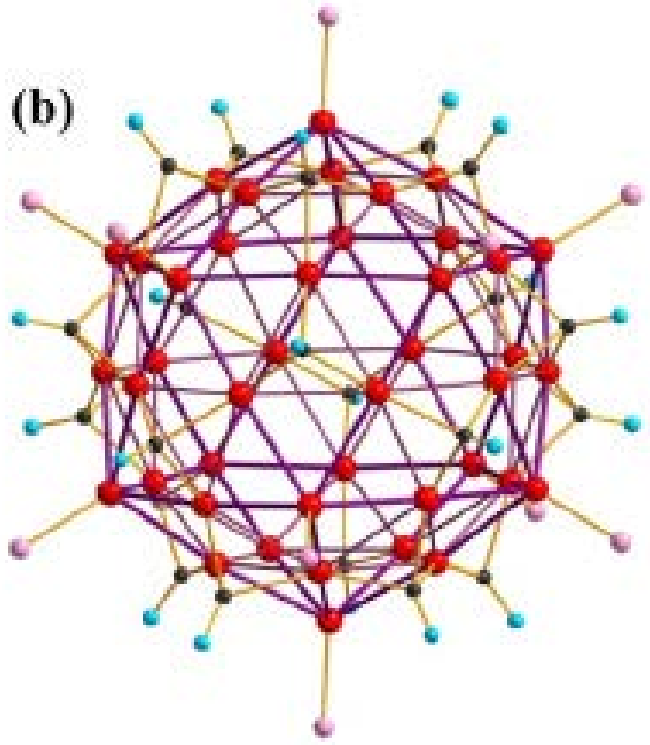
$[Rh_{13}H_x(CO)_{26}]^{q-}$



$[Au_{13}(PR_3)_{10}Cl_2]^{3+}$

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





«магические числа атомов»

$N_k=10k^2+2$

где k – номер оболочки

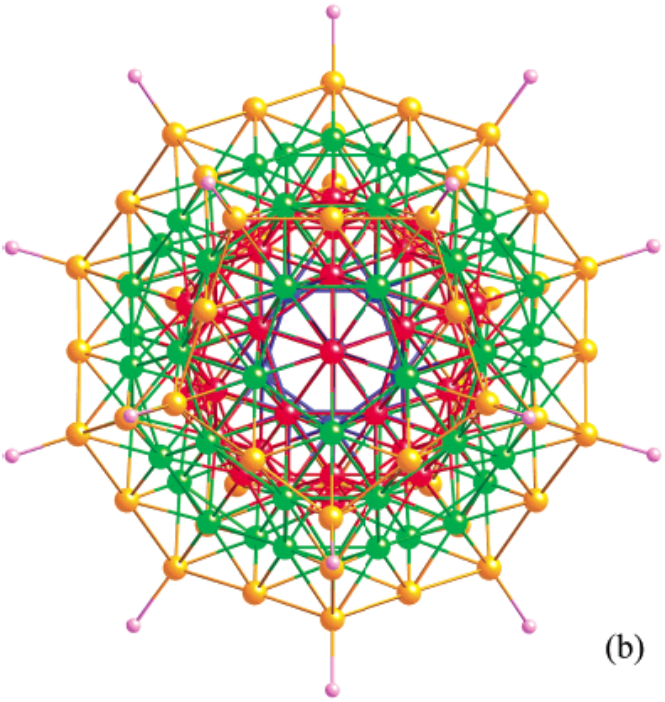
(M_{13}, M_{55}, M_{147}, M_{309}, M_{561})

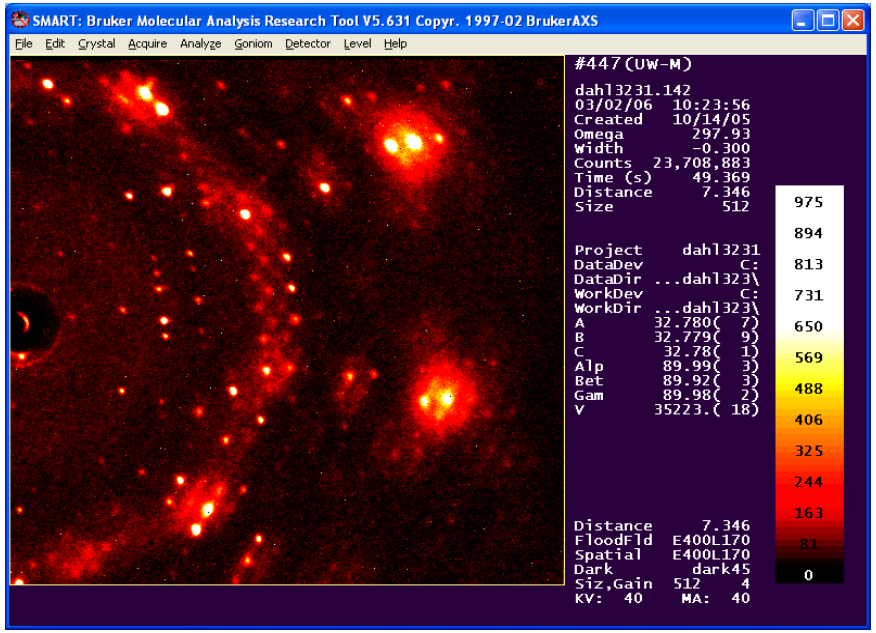
$Pd_{55}(\mu_3\text{-}CO)_{20}(PR_3)_{12}$: (R = *i*-$C_3H_7$), данные РСА

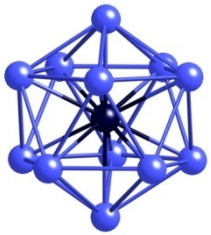
J.D.Erikson, E.G.Mednikov, S.A.Ivanov, L.F.Dahl, JACS, 2016, ***138*** (37), 1502

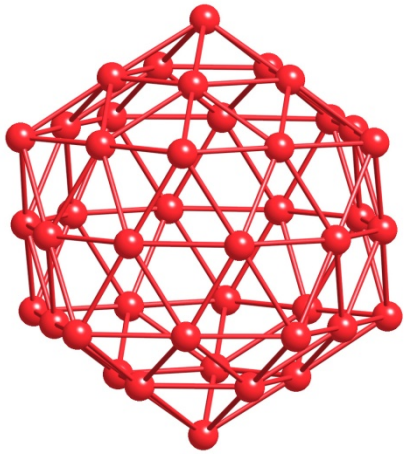
$Pt_xPd_{165-x}(CO)_{72}(PPh_3)_{20}$: данные РСА

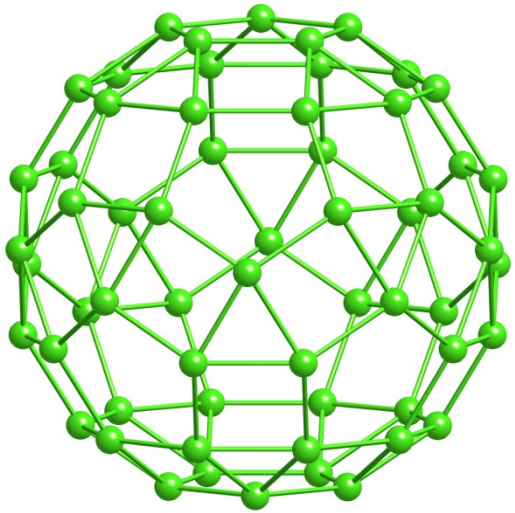
(E.G.Mednikov, M.C.Jewell, L.F.Dahl, JACS, 2007, ***129*** (37), 11619–11630)

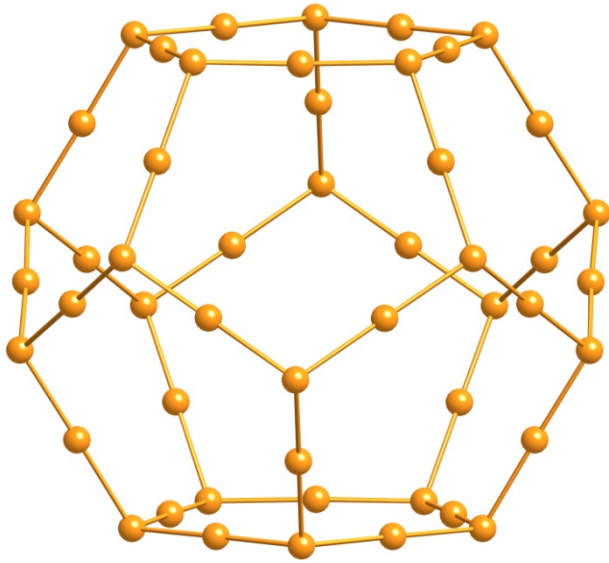




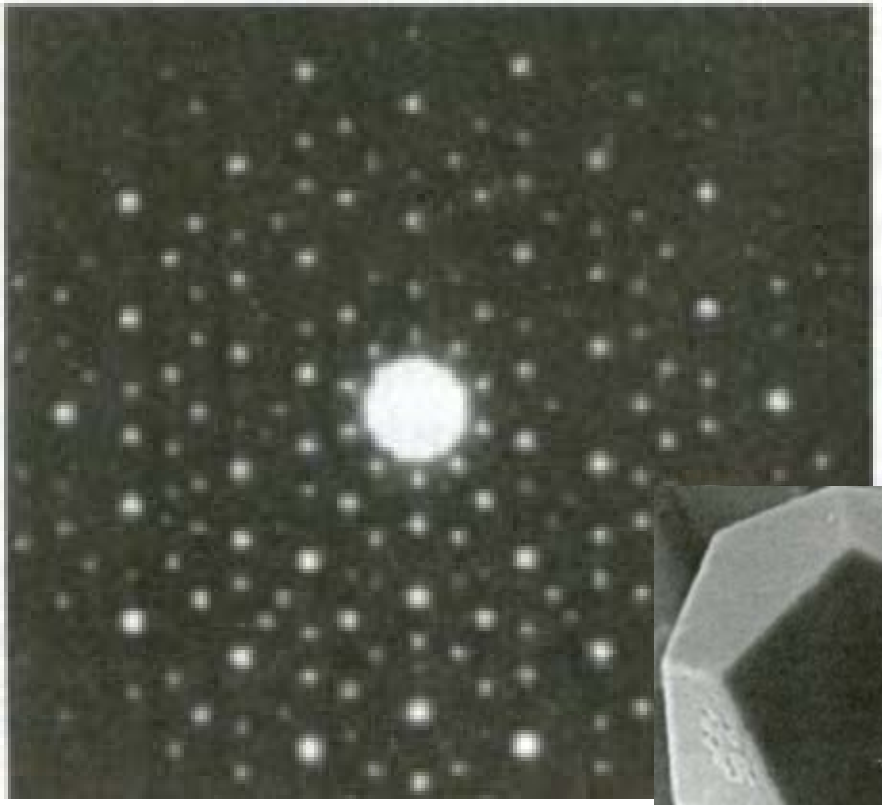


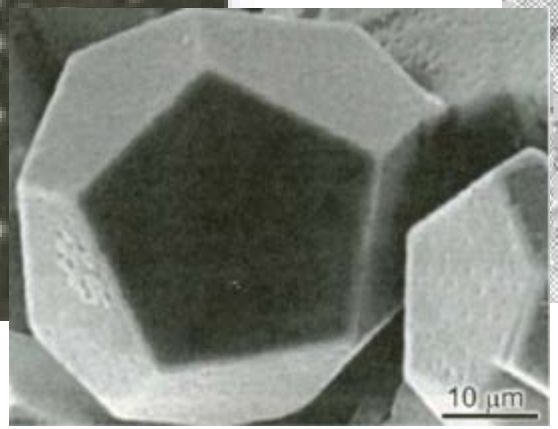


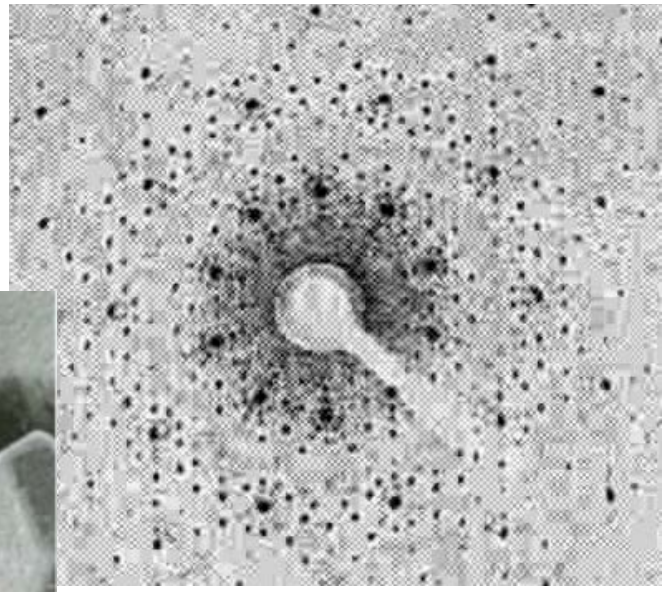




Квазикристаллы



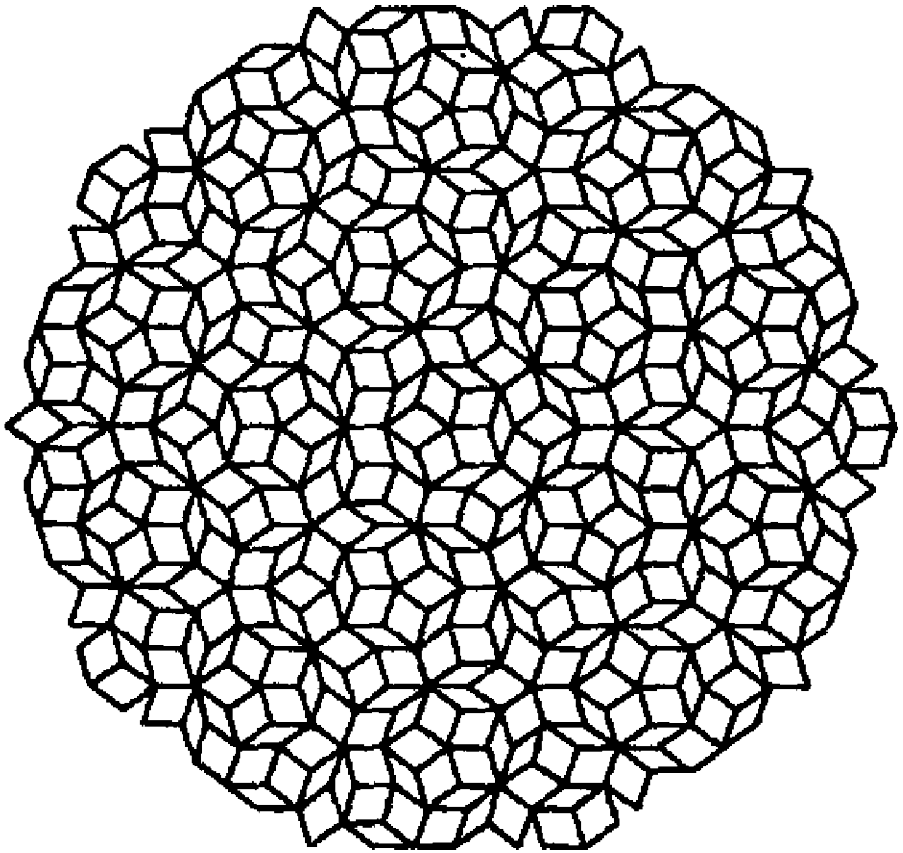




Al-Li-Cu, Al-Pd-Mn, Zn-Mg-Y, Al-Cu-Co-Si, Al-Ni-Co, Au-Na-Si

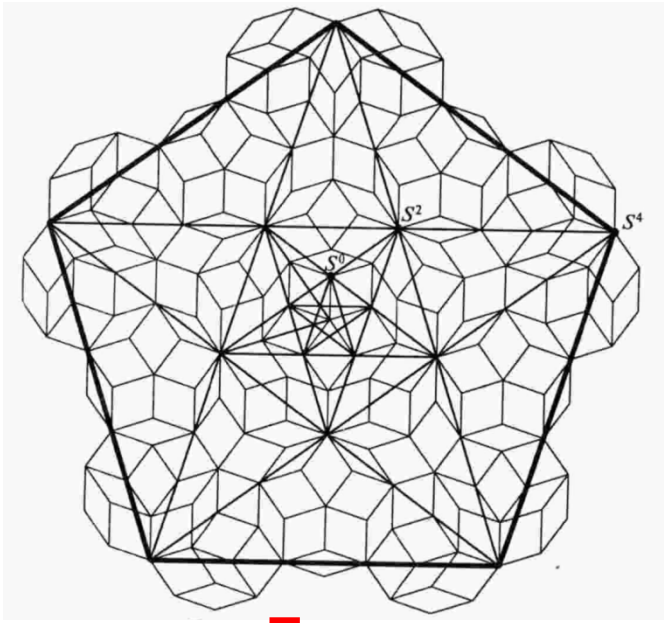
1. **Некристаллографическая симметрия дифрактограмм**
2. **«Запрещенная» форма зёрен (додекаэдры)**

Фрагмент мозаики Пенроуза



Ромбы с одинаковыми сторонами 2-х видов:

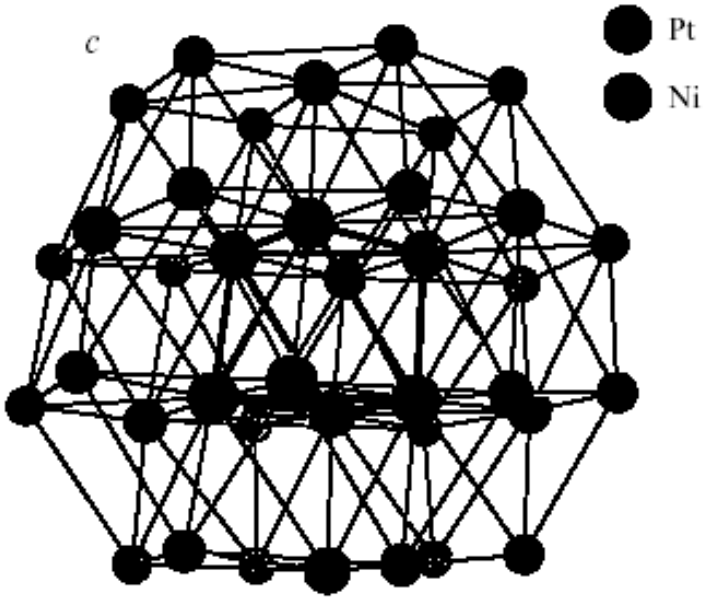
1. внутренние углы 72° и 108 °
2. внутренние углы 36 ° и 144 °



узор Пенроуза: 2D-квазикристаллы

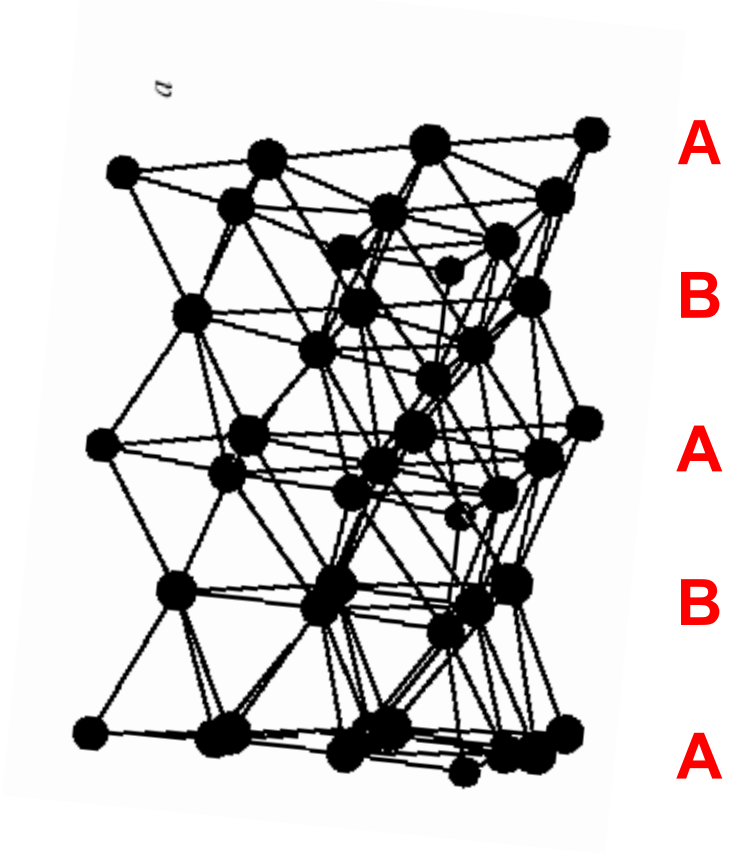
Большие стехиометрические кластеры: фрагменты плотнейших упаковок

A
B
C
A



$[Ni_{24}Pt_{14}(CO)_{44}]^{4-}$

ГЦК-тип

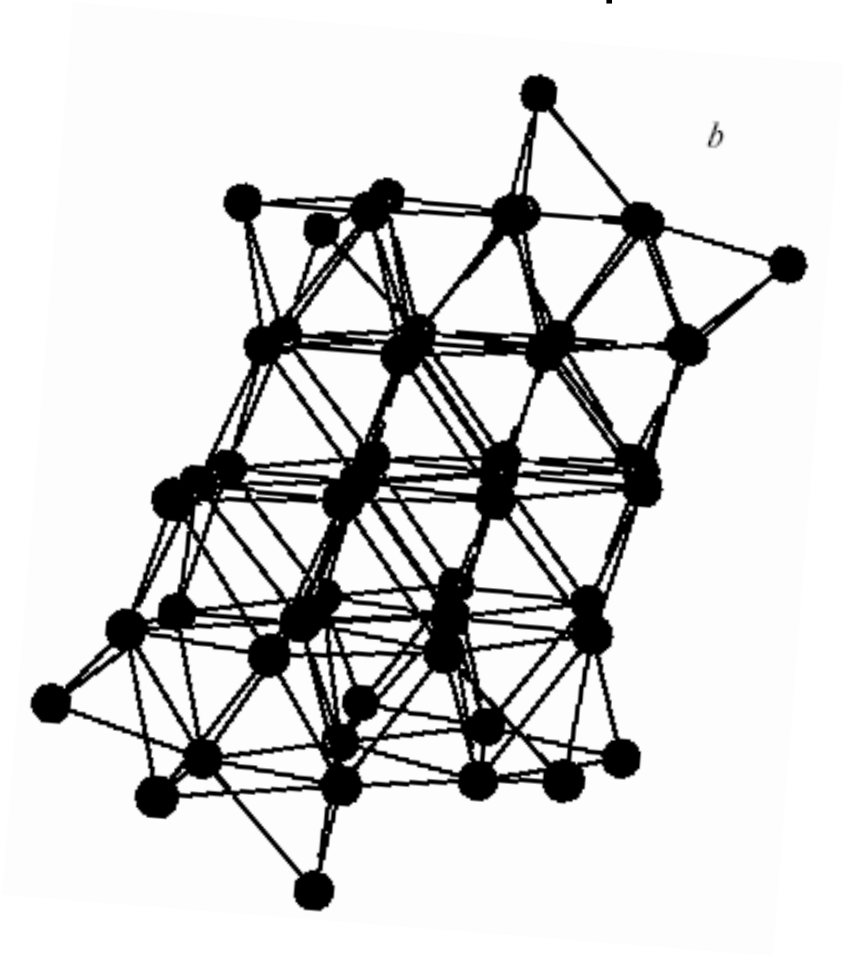


A
B
A
B
A

$[Pd_{33}Ni_9(CO)_{41}(PR_3)_6]^{4-}$

ГПУ-тип

Большой кластер «смешанного» типа



A

B

A

C

A

$Pd_{54}(CO)_{40}(PEt_3)_{14}$