

**Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова**

**Химический факультет**

**Т.В. Богдан**

**ОПИСАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР МЕТАЛЛОВ  
В ТЕРМИНАХ ШАРОВЫХ УПАКОВОК И КЛАДОК**

**Учебно-методическое пособие к общему курсу «Кристаллохимия»**

**Москва 2015**

Принцип заполнения пространства шарами разного размера оказался плодотворным в описании строения веществ, состоящих из структурных единиц шарообразной формы (атомов, ионов, молекул), связанных между собой ненаправленными связями (металлической, ионной или вандерваальсовой).

Цель данного пособия – ознакомить студентов с концепцией шаровых упаковок и кладок в применении к описанию кристаллических структур металлов и соединений на их основе.

Представленный материал соответствует программе общего курса «Кристаллохимия», читаемому автором на Химическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова.

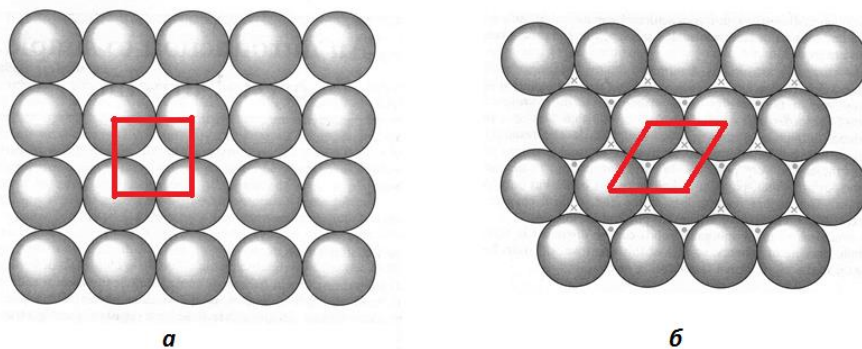
<b>1. Концепция шаровых упаковок</b> .....	4
Упаковки шаров на плоскости .....	4
Трехмерные шаровые упаковки и кладки .....	5
Простая кубическая кладка (ПКК).....	5
Простая гексагональная кладка (ПГК) .....	6
Плотнейшие шаровые упаковки.....	7
Двухслойная ПШУ .....	10
Трехслойная ПШУ.....	12
Объемоцентрированная кубическая кладка.....	12
Коэффициент плотности упаковки .....	14
Определение радиусов шаров из параметров ячейки .....	13
Пустоты в шаровых упаковках и кладках .....	14
<b>2. Кристаллические структуры металлов</b> .....	19
Основные структурные типы .....	19
Металлические радиусы. ....	25
Твердые растворы внедрения и замещения .....	25
Фазы внедрения .....	26
Твердые растворы замещения .....	27
Полиморфизм металлов .....	29

## 1. Концепция шаровых упаковок

Принцип заполнения пространства шарами разного размера оказался плодотворным в описании строения веществ, состоящих из структурных единиц (атомов, ионов, молекул) шарообразной формы, связанных между собой *ненаправленными* связями: металлической, ионной или вандерваальсовой. Развитие этой концепции связано, прежде всего, с описанием кристаллических структур металлов.

### Упаковки шаров на плоскости

Существует два способа расположения шаровых рядов на плоскости: *плотным* образом (шары касаются друг друга так, что у каждого шара в слое будет 4 соседа) или *плотнейшим* (ряды шаров сдвинуты друг относительно друга, при этом у каждого шара в слое будет 6 соседей). Плотный слой называют также тетрагональным, а плотнейший – гексагональным (рис. 1), что отражает их симметрию: в тетрагональном слое через шар проходит ось четвертого порядка, а в гексагональном – шестого.



**Рис. 1. Расположение шаров на плоскости: а) тетрагональный (плотный) слой; б) гексагональный (плотнейший) слой. Выделены элементарные ячейки слоев.**

## Трехмерные шаровые упаковки и кладки

При переходе к трехмерным шаровым упаковкам существует два способа наложения слоев друг на друга: плотный (шар на шар) или плотнейший (шары верхнего слоя попадают в лунку между шарами нижнего слоя). Накладывая слои такими способами, мы получим следующие варианты расположения шаров в трехмерном пространстве:

- 1) Простая кубическая кладка: тетрагональные слои накладываются плотным образом;
- 2) Простая гексагональная кладка: гексагональные слои накладываются плотным образом;
- 3) Плотнейшая шаровая упаковка разной слойности: гексагональные слои накладываются плотнейшим образом, при этом расстояние между шарами в слое и между слоями одинаковое<sup>1</sup>;
- 4) Объемноцентрированная кубическая кладка: тетрагональные слои накладываются по принципу «шар в лунку», при этом расстояние между шарами в слое немного больше, чем расстояние между слоями (иными словами, шары в слое раздвигаются).

### Простая кубическая кладка (ПКК)

Элементарная ячейка простой кубической кладки (ПКК) описывается пространственной группой  $Pm\bar{3}m$ ,  $Z = 1$ ,  $a = b = c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Атомы находятся в вершинах примитивной кубической ячейки (рис. 2). Координационное число шара в ПКК равно 6, координационный полиэдр – октаэдр. ПКК характеризует расположение атомов в кристаллической структуре  $\alpha$ - $P_0$ , а также в фазах высокого давления фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута.

---

<sup>1</sup> Плотнейшее наложение тетрагональных слоев приводит к гранецентрированной кубической кладке (ГЦК), которая представляет собой вариант трехслойной ПШУ (см. далее).

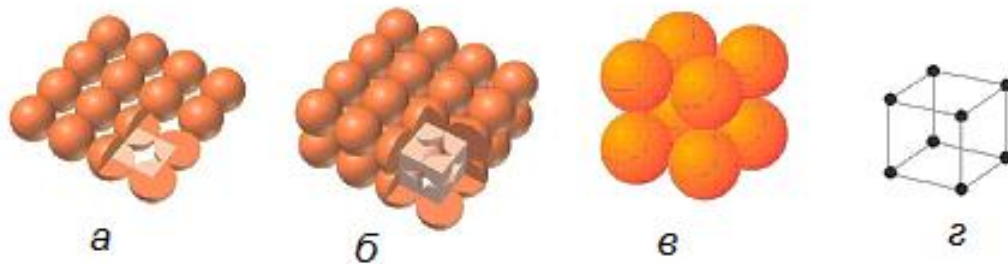


Рис. 2. Расположение шаров в простой кубической кладке: а) тетрагональный слой, выделена элементарная ячейка слоя; б) плотное наложение тетрагональных слоев приводит к простой кубической кладке, выделена элементарная ячейка трехмерной структуры; в) перспективный вид элементарной ячейки: шары касаются друг друга по координатным направлениям; г) перспективный вид элементарной ячейки, шары малого радиуса в вершинах ячейки.

### Простая гексагональная кладка (ПГК)

Элементарная ячейка простой гексагональной кладки (ПГК) (рис. 3) описывается пространственной группой  $R6/mmm$ ,  $Z = 1$ . Элементарная ячейка представляет собой ромбическую призму, в основании которой лежит ромб с углом  $120^\circ$ . Соотношения между параметрами элементарной ячейки следующие:  $a = b = c$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ . Координационное число шара в ПГК равно 8, координационный полиэдр – гексагональная бипирамида (каждый шар имеет 6 соседей в слое и по одному сверху и снизу).

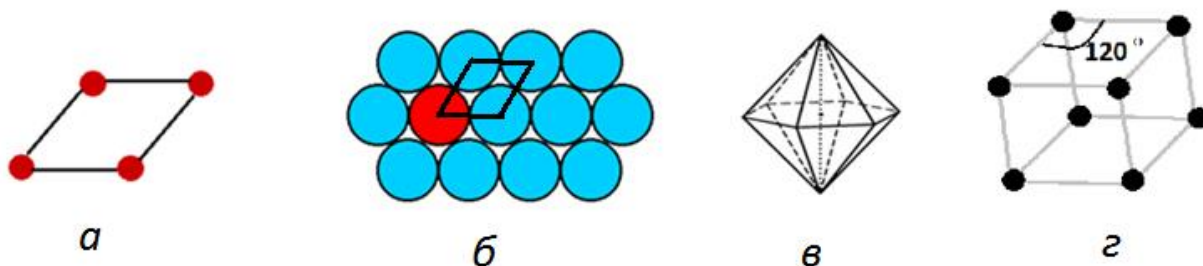
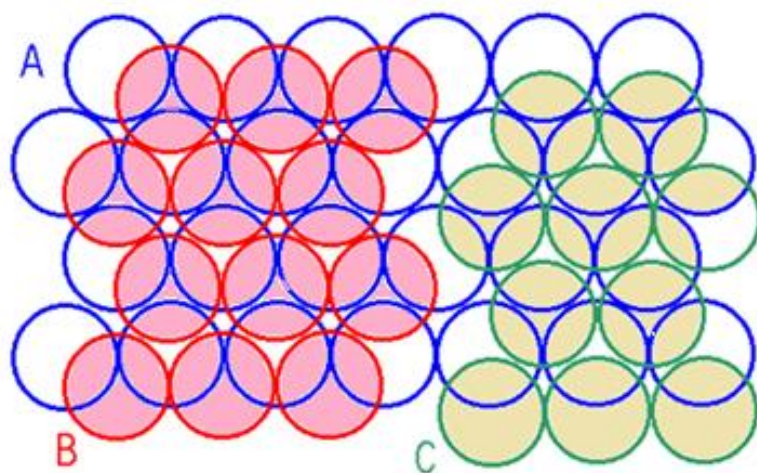


Рис. 3. Простая гексагональная кладка: а) проекция элементарной ячейки; б) координационное окружение шара в плотнейшем слое (6 соседей); в) координационный полиэдр – гексагональная бипирамида; г) перспективный вид элементарной ячейки.

## Плотнейшие шаровые упаковки

Плотнейшие шаровые упаковки (ПШУ) получаются при наложении гексагональных слоев плотнейшим образом: шары верхнего слоя попадают в лунки между шарами нижнего слоя. На элементарную ячейку плотнейшего слоя (ромб с углом  $120^\circ$ , см. рис. 1, б) приходится один шар и две лунки. Следовательно, количество лунок в два раза больше, чем количество шаров, и при наложении второго плотнейшего слоя на первый слой будет занята только половина лунок. Таким образом, есть два равноценных варианта наложения верхнего слоя на нижний, в каждом из которых будет занята только половина лунок (рис. 4).



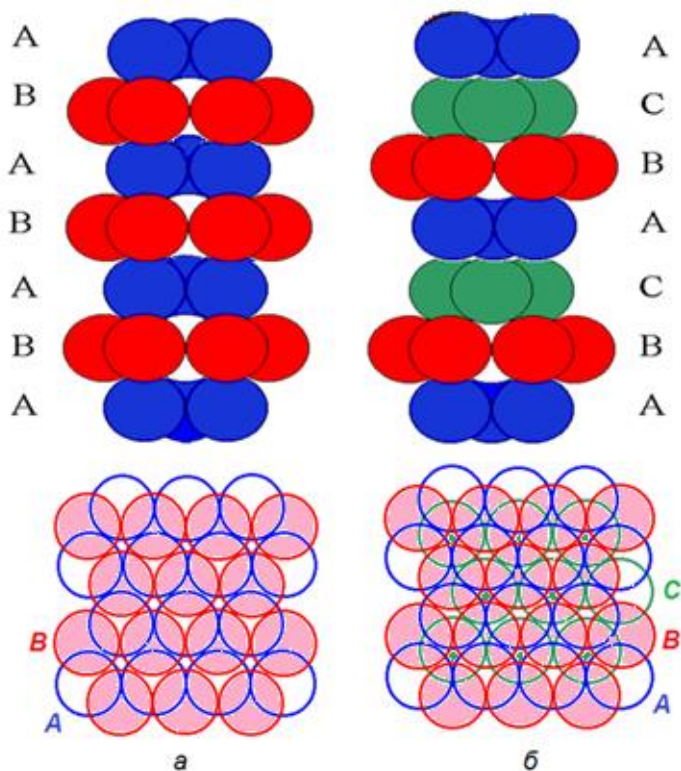
**Рис. 4.** Два варианта наложения гексагональных слоев в ПШУ: верхние слои (В и С) накладываются на нижний слой (А), в каждом случае занята  $\frac{1}{2}$  часть лунок.

Если обозначить расположение шаров в нижнем слое буквой А, то два различных варианта расположения шаров верхнего слоя, отличные от слоя А, обозначают буквами В и С (рис. 4). Буквы А, В, С задают все возможные варианты расположения слоев в ПШУ. Если шары в нижнем слое расположены по мотиву А, а второго слоя – по мотиву В, то расположение третьего слоя можно задать только двумя способами: по мотиву А (при этом лунки, не закрытые слоем В, остаются свободными) или по мотиву С (шары располагаются над лунками, не закрытыми слоем В). Таким образом, буквами А, В и С можно охарактеризовать любую последовательность слоев в ПШУ.

Слойность упаковки определяется числом плотнейших слоев в периоде, перпендикулярном плоскости слоя. В двухслойной ПШУ (гексагональной плотнейшей упаковке, ГПУ) реализуется последовательность слоев АВАВАВ..., в трехслойной ПШУ (кубической плотнейшей упаковке, КПУ) – АВСАВСАВС.... (рис. 5).

Возможны другие варианты комбинации слоев, приводящие к образованию многослойных ПШУ. Например, последовательность слоев АВАСАВАС... задает четырехслойную ПШУ, которая реализуется в кристаллической структуре лантана, а последовательность АВАСАСВСВАВАСАСВСВ... – девятислойную ПШУ в структуре самария.

Существует другой способ обозначения слоев в шаровых упаковках. Так, буквой «г» обозначают так называемые «гексагональные» слои, расположенные между одинаковыми слоями, а буквой «к» обозначают «кубические» слои, расположенные между разноименными слоями.<sup>1</sup> (Здесь и в дальнейшем названия слоев в системе обозначений «г, к» мы будем обозначать курсивом.)



**Рис.5. Расположение слоев в двухслойной ПШУ (...АВАВ...) (а) и трехслойной ПШУ (...АВСАВС...) (б).**

<sup>1</sup> В системе обозначений «г, к» название «гексагональный слой» говорит об окружении слоев, которое реализуется в гексагональной плотнейшей упаковке (двухслойной ПШУ). Название «кубический слой» в системе обозначений «г, к» также говорит об окружении слоев, реализуемом в кубической плотнейшей упаковке (трехслойной ПШУ). На самом деле, и гексагональные и кубические слои в системе обозначений «г, к» являются плотнейшими гексагональными (см. рис. 1, б, ), поскольку, при рассмотрении изолированного слоя, через каждый шар будет проходить ось 6 порядка.



В двухслойной ПШУ есть чередование слоев А и В, поэтому каждый слой окружен одинаковыми слоями, и все слои будут *гексагональными*:

**АВ АВ АВ...**

**Г Г Г Г Г ...**

В трехслойной ПШУ каждый слой окружен разноименными слоями, поэтому все слои будут *кубическими*:

**АВСАВС ...**

**К К К К К ...**

Четырехслойная ПШУ в данных обозначениях будет выглядеть как чередование букв «Г» и «К»:

**АВАСАВАС... или АВСВАВСВ...**

**К Г К Г К Г К Г ... Г К Г К Г К Г К ...**

Для шестислойной ПШУ и десятислойной ПШУ *кубические* и *гексагональные* слои чередуются по-другому:

**(К К Г К К Г) К К Г**

**(АВСВАС)АВС...**

**(Г Г К Г Г К Г Г К)К**

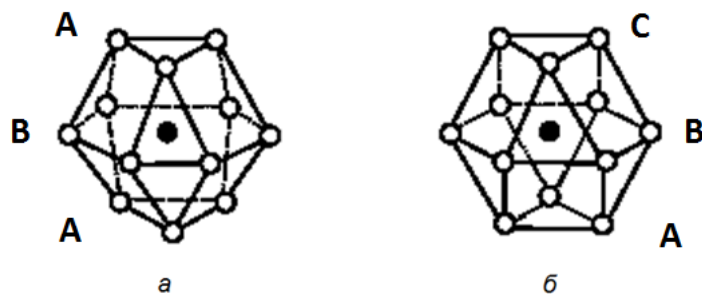
**(АВАСАСВСВ)А...**

Недостатком данной системы обозначений является то, что периодичность повторения букв «Г» и «К» напрямую не связана со слойностью упаковки. Однако в данной системе обозначений есть указание на координационное окружение шаров в слоях.

Координационное число шара в ПШУ равно 12, так как, независимо от слойности упаковки, у каждого шара 6 соседей в слое, три сверху и три снизу. Но координационные полиэдры шара в *гексагональных* и *кубических* слоях будут разные (рис. 6). Шар в *кубическом* слое находится в центре кубооктаэдра – полиэдра с точечной группой  $m\bar{3}m$ , содержащий 12 вершин и 14 граней: 6 квадратных, как у куба, и 8 треугольных, как у октаэдра. Шары верхнего и нижнего слоев относительно центрального шара располагаются с поворотом друг относительно друга на  $60^\circ$ , таким образом, через центральный шар проходит поворотная ось третьего порядка и центр инверсии. В *гексагональных* слоях шары верхнего и нижнего слоев над и под центральным шаром располагаются строго друг под другом, поэтому через центральный шар, кроме поворотной оси третьего порядка, проходит плоскость зеркального отражения (что говорит о наличии инверсионной оси  $\bar{6}$ ). Шар в *гексагональном* слое находится внутри антикубооктаэдра или

гексагонального кубооктаэдра (гексагонального аналога кубооктаэдра) – полиэдра с точечной симметрией  $\bar{6}m2$ , имеющего 12 вершин и 14 граней.

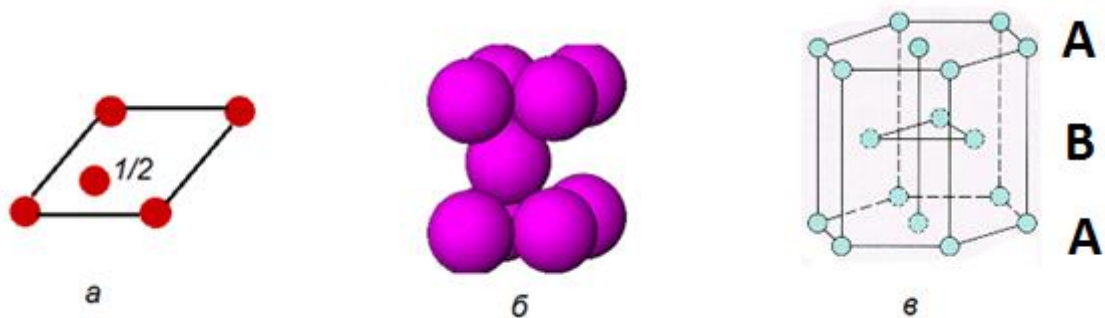
Таким образом, в двухслойной ПШУ (гексагональной плотнейшей упаковке, ГПУ) координационные полиэдрами будут только антикубооктаэдры, а в трехслойной (кубической плотнейшей упаковке, КПУ) – только кубооктаэдры. В многослойных ПШУ есть и *гексагональные* и *кубические* слои, поэтому координационное окружение шаров будет разным, в зависимости от слоя, в котором шар находится.



**Рис. 6. Координационное окружение в гексагональных и кубических слоях, соответственно: а) антикубооктаэдр; б) кубооктаэдр.**

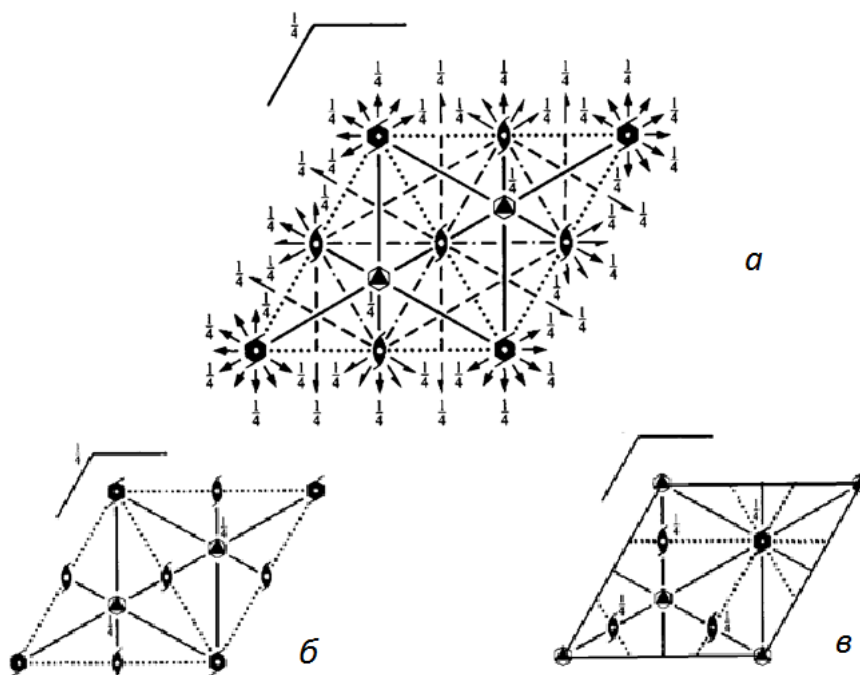
### Двухслойная ПШУ

Элементарная ячейка двухслойной ПШУ (ГПУ) представляет собой ромбическую призму, в основании которой лежит ромб с углом  $120^\circ$ . В центре одной из двух тригональных призм, на которые элементарная ячейка делится плоскостью, проходящей через малую диагональ основания, находится еще один атом (рис. 7). Поскольку в ПШУ расстояния между шарами в слое и между слоями одинаковые, то параметр гексагональной ячейки  $c$  равен удвоенной высоте тетраэдра с ребром  $a$ . Таким образом, соотношения между параметрами элементарной ячейки идеальной двухслойной ПШУ будут следующие:  $a = b$ ,  $c/a = 2\sqrt{2/3}$  ( $c \approx 1.63a$ ),  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ .



**Рис. 7. Двухслойная ПШУ: а) проекция элементарной ячейки ; б) расположение шаров в элементарной ячейке, перспективный вид; в) фрагмент структуры.**

Элементарная ячейка ГПУ описывается пространственной группой  $P6_3/mmc$ ,  $Z = 2$ . Расположение элементов симметрии в пространственной группе  $P6_3/mmc$  показано на рис. 8. Шары занимают позицию с симметрией  $\bar{6}m2$ , поэтому, чтобы увидеть расположение элементов симметрии в элементарной ячейке, надо поместить начало координат графика группы в эту позицию (рис. 8, в).



**Рис. 8. Пространственная группа  $P6_3/mmc$ : а) график группы, показаны все элементы симметрии; б) график группы, показаны порождающие элементы симметрии; в) график группы, начало координат смещено в особую точку оси  $\bar{6}$ .**

## Трехслойная ПШУ

Трехслойная ПШУ реализуется при наложении тетрагональных слоев плотнейшим образом: в полученной гранецентрированной кубической ячейке плотнейшие слои располагаются перпендикулярно объемным диагоналям ячейки, поэтому для обозначения мотива расположения атомов в трехслойной ПШУ часто используют термин ГЦК (гранецентрированная кубическая кладка) (рис. 9). В элементарной ячейке трехслойной ПШУ (КПУ) шары находятся в вершинах ячейки и на серединах всех граней, Ячейка описывается пространственной группой  $Fm\bar{3}m$ ,  $Z=4$ .

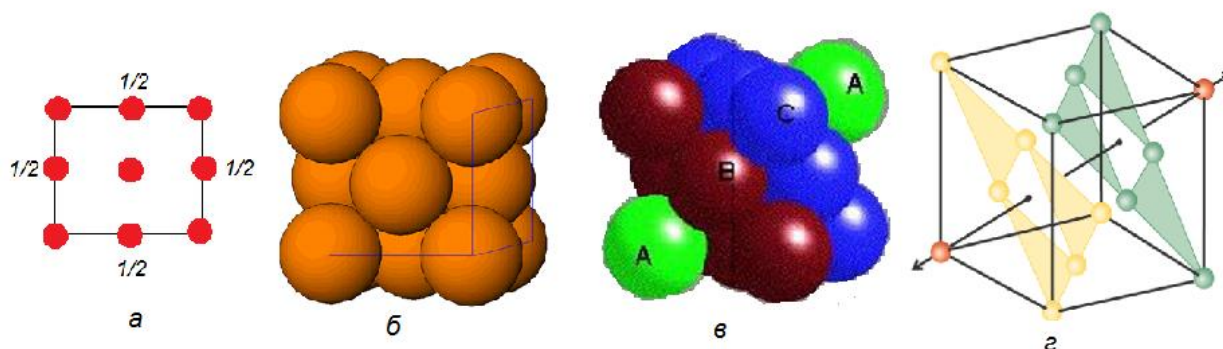
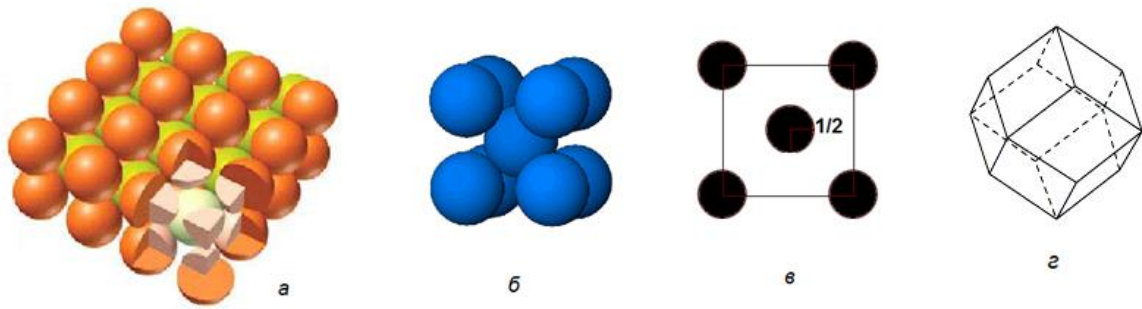


Рис. 9. Трехслойная ПШУ: а) проекция элементарной ячейки; б) перспективный вид ячейки; в) и г) выделение плотнейших слоев в ГЦК-ячейке перпендикулярны объемной диагонали куба.

## Объемоцентрированная кубическая кладка

Элементарная ячейка объемоцентрированной кубической кладки (ОЦК) представлена на рис. 10. Ячейка описывается пространственной группой  $I m\bar{3}m$ ,  $Z = 2$  (рис. 10). Кладку можно представить как плотнейшее наложение тетрагональных слоев с той особенностью, что шары в слоях немного раздвинуты: расстояние между слоями ( $d_1$ ) примерно на 15% меньше, чем между шарами в слое ( $d_2$ ),  $d_1 = 0.86 d_2$ . Каждый шар окружен 8 шарами на расстоянии  $d_1$  и 6 шарами на расстоянии  $d_2$ . С учетом того, разница между расстояниями  $d_1$  и  $d_2$  невелика, координационное число шара в ОЦК определяют как  $(8+6)$ , координационным полиэдром является ромбододекаэдр (полиэдр, содержащий 12 граней в форме ромба).



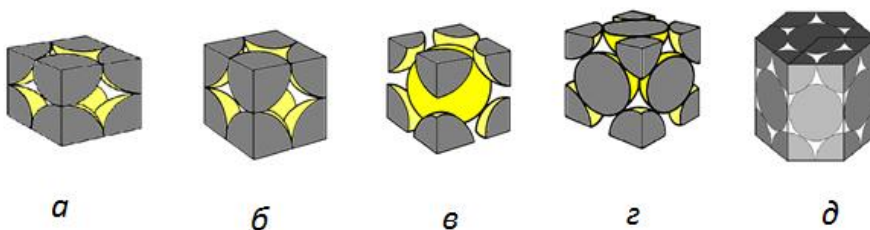
**Рис. 10. Объемноцентрированная кубическая кладка: а) шары в тетрагональных слоях раздвинуты; б) перспективный вид элементарной ячейки; в) проекция элементарной ячейки; г) координационный полиэдр в ОЦК – ромбододекаэдр.**

### Определение радиусов шаров из параметров ячейки

Если кристаллическая структура вещества описывается в рамках шаровых упаковок, то из определяемых экспериментально параметров элементарной ячейки можно определить радиусы образующих шаровые упаковки атомов, ионов, молекул («шаров»).

В ПКК, ПГК и ГПУ касание шаров осуществляется вдоль ребра  $a$  элементарной ячейки (рис. 12), и радиус шара определяется как половина ребра элементарной ячейки:  $R = a/2$ . В ОЦК шары касаются по объемной диагонали кубической ячейки, на диагональ куба приходится 4 радиуса шара:

$R = \frac{a\sqrt{3}}{4}$ . В КПУ (ГЦК-ячейка) касание шаров происходит по диагонали грани кубической ячейки, на диагональ грани приходится 4 радиуса шара ( $R = \frac{a\sqrt{2}}{4}$ ).



**Рис. 12. Касания шаров в шаровых упаковках и кладках разного вида: а) простая гексагональная кладка; б) простая кубическая кладка; в) объемноцентрированная кубическая кладки; г) кубическая плотнейшая упаковка (гранецентрированная кубическая ячейка); д) фрагмент гексагональной плотнейшей упаковки, выделена элементарная ячейка.**

## Коэффициент плотности упаковки

Плотность заполнения пространства шарами в разных видах упаковок разная. Коэффициент плотности упаковки  $k$  определяется как отношение суммарного объема всех шаров в элементарной ячейке к объему ячейки:

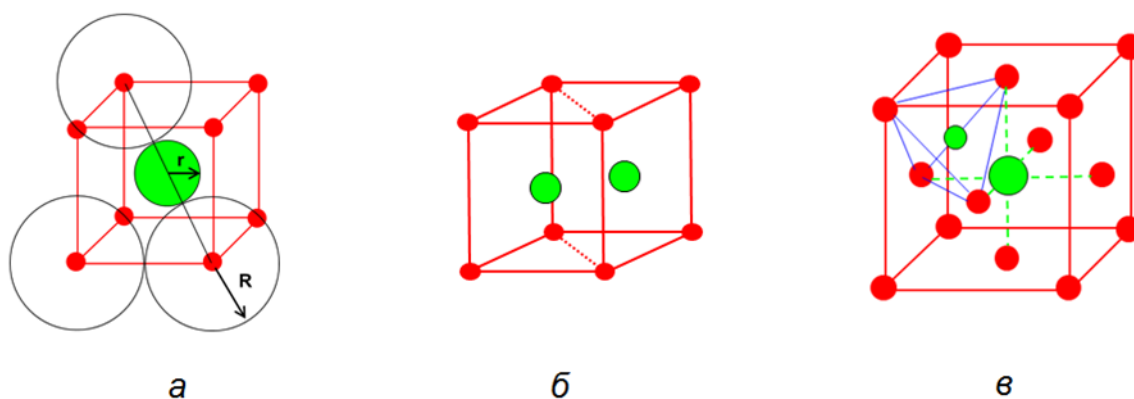
$k = N \cdot \frac{4}{3} \pi R^3 / V_{\text{яч}}$ , где  $N$  – количество атомов на элементарную ячейку,  $R$  – радиус шара,  $V_{\text{яч}}$  – объем элементарной ячейки.

Самой плотной упаковкой является ПШУ (не зависимо от слойности), где  $k = 74.05\%$ , далее следует ОЦК –  $68.0\%$ , потом ПГК –  $60.5\%$  и ПКК –  $52.4\%$ .

## Пустоты в шаровых упаковках и кладках

В рассмотренных выше шаровых упаковках и кладках имеются пустоты – свободное пространство между шарами. Размер каждой пустоты можно определить как радиус шара, который может поместиться в промежуток между шарами, касаясь их. Название пустоты происходит по названию полиэдра, внутри которого находится данная пустота.

В ПКК в центре ячейки – одна кубическая пустота (рис. 13, а). Коэффициент плотности упаковки в ПКК (0.52) указывает, что в ячейке примерно половина пространства заполнена шарами. По объемной диагонали кубической ячейки помещаются два радиуса шара и диаметр кубической пустоты. Из соотношений  $a = 2R$  и  $a\sqrt{3} = 2R + 2r_{\text{куб}}$  можно определить радиус кубической пустоты  $r_{\text{куб}} = 0.73R$ .

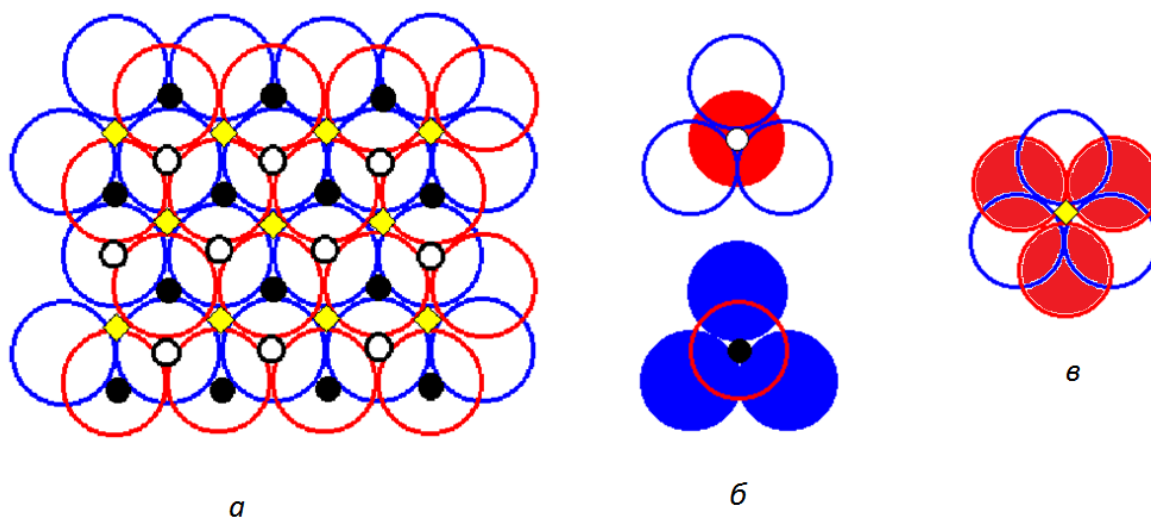


**Рис. 13. Пустоты: а) одна кубическая пустота в элементарной ячейке простой кубической кладки; б) две тригонально-призматические пустоты в ячейке простой гексагональной кладки; в) октаэдрическая (в центре ячейки) и тетраэдрическая пустота (в центре октанта) в кубической гранцентрированной ячейке (показана только часть пустот в ГЦК).**

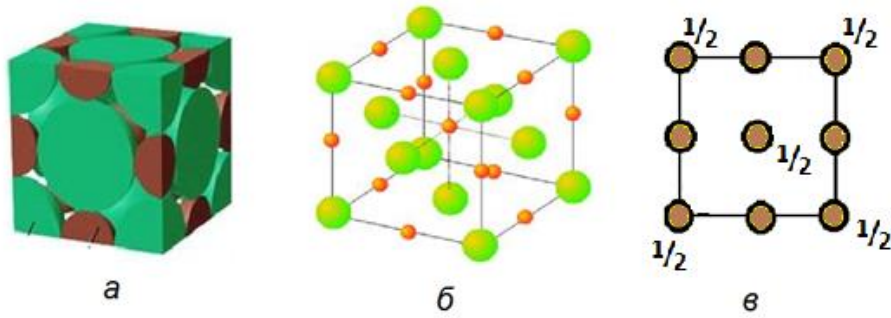
В ПГК имеются две довольно большие тригонально-призматические пустоты с радиусом  $r_{\text{тр.-пр.}} = 0.52R$  (рис. 13, б).

В ПШУ имеется 2 вида пустот: тетраэдрические и октаэдрические. (рис.14). При наложении шара в лунку между тремя шарами нижнего слоя под верхним шаром появляется тетраэдрическая пустота. Над лункой, не занятой верхним слоем, образуется октаэдрическая пустота. В любой ПШУ на 1 шар приходится 1 октаэдрическая и 2 тетраэдрические пустоты.

Размеры тетраэдрических и октаэдрических пустот в ПШУ можно определить из ГЦК-ячейки трехслойной ПШУ (рис. 13, в), в ПШУ другой слойности пустоты будут такого же размера. Октаэдрические пустоты в ГЦК-ячейке находятся в центре ячейки и на серединах всех ребер (рис. 15). Радиус пустоты  $r_{\text{окт}}$ , находящейся в центре ячейки, можно определить из следующих соотношений:  $a = 2r_{\text{окт}} + 2R$  и  $a\sqrt{2} = 4R$ :  $r_{\text{окт}} = 0.441 R$ . Это выражение справедливо для всех октаэдрических пустот в ПШУ.



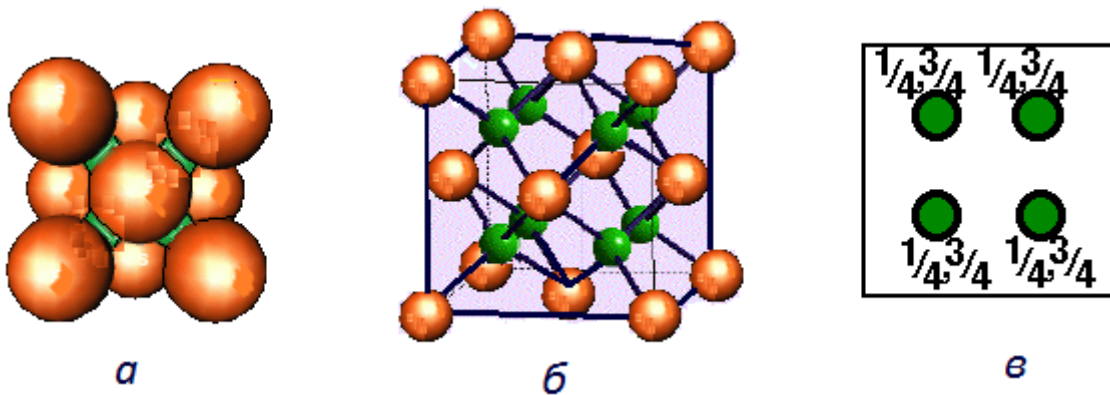
**Рис. 14. Образование тетраэдрических и октаэдрических пустот в ПШУ: а) фрагмент ПШУ, малые шары обозначают пустоты; б) образование тетраэдрической пустоты; в) образование октаэдрической пустоты.**



**Рис. 15. Октаэдрические пустоты в гранцентрированной кубической ячейке:** а) вид элементарной ячейки с заполненными октаэдрическими пустотами на серединах ребер; б) положение октаэдрических пустот в ячейке (на серединах всех ребер и в центре ячейки); в) координаты октаэдрических пустот (ВНИМАНИЕ: на рисунке в шары, образующие ГЦК-ячейку, не показаны!)

Тетраэдрические пустоты в ГЦК-ячейке находятся в серединах октантов (малых кубов, на которые делится элементарная ячейка плоскостями, проходящими через середины ребер) (рис. 16). На диагонали октанта помещаются два радиуса шара и диаметр тетраэдрической пустоты.

Из соотношений  $\frac{a\sqrt{3}}{2} = 2R + 2r_{\text{тетр}}$  и  $a\sqrt{2} = 4R$  радиус тетраэдрической пустоты  $r_{\text{тетр}}$  составит  $0.225R$ .



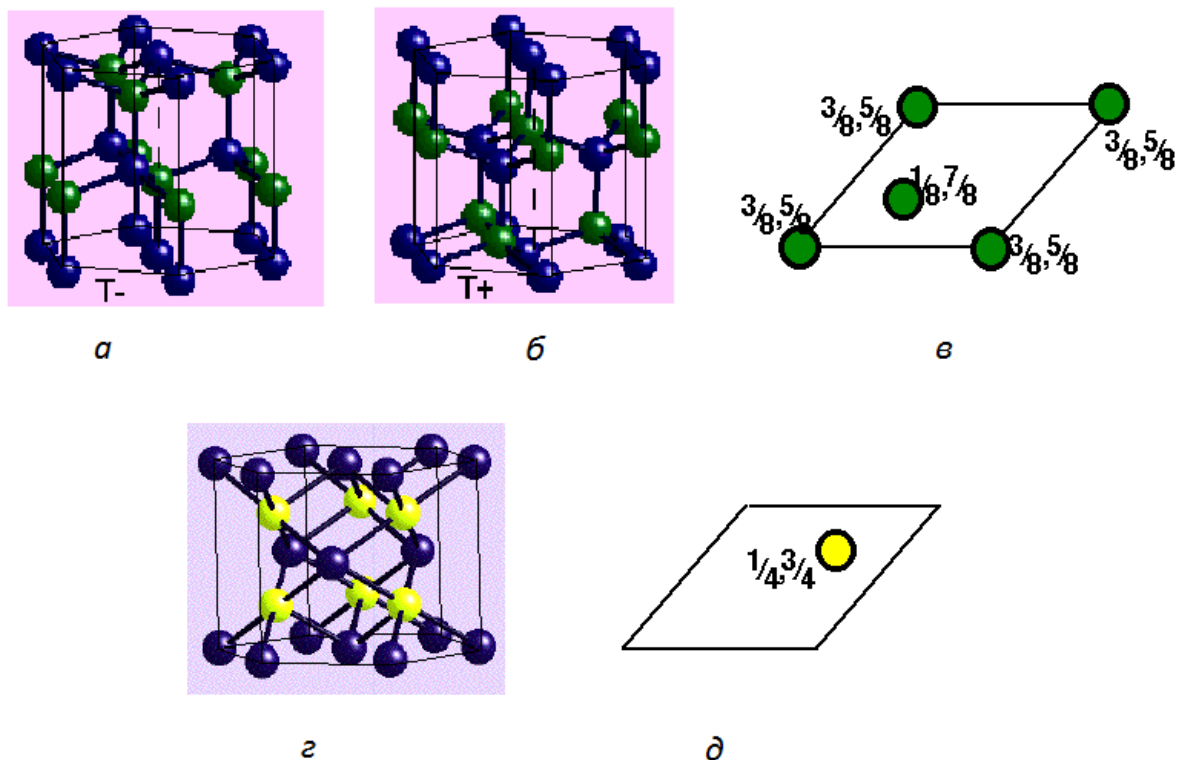
**Рис. 16. Тетраэдрические пустоты в гранцентрированной кубической ячейке:** а) вид элементарной ячейки с заполненными тетраэдрическими пустотами; б) положение тетраэдрических пустот в ячейке (в центрах октантов); в) координаты тетраэдрических пустот (ВНИМАНИЕ: шары, образующие ГЦК-ячейку, на рисунке в не показаны!).

Расположение пустот в гексагональной ячейке двухслойной ПШУ показано на рис. 17. Тетраэдрические пустоты находятся над и под атомом, находящимся на высоте  $\frac{1}{2}$  в центре одной из двух тригональных призм, составляющих гексагональную ячейку, а также по две тетраэдрических пустоты на вертикальных ребрах ячейки. Тетраэдры, образующие пустоты, сочленяются поочередно через общие вершины и общие основания.



Центр тетраэдрической пустоты смещен к основанию, поскольку находится на пересечении всех высот тетраэдра и делит высоту тетраэдра на отрезки в пропорции 3:1. Ребро  $c$  элементарной ячейки равно удвоенной высоте тетраэдра с ребром  $a$ . Два тетраэдра соединяются вершинами в атоме, находящемся внутри ячейки на высоте  $\frac{1}{2}$  (в центре одной из двух тригональных призм, составляющих ячейку), тогда центры тетраэдрических пустот под и над этим атомом будут на высоте  $\frac{1}{8}$  и  $\frac{7}{8}$ . На вертикальных ребрах ячейки два тетраэдра объединяются основаниями. Таким образом, на ребре  $c$  координаты тетраэдрических пустот будут  $\frac{1}{2} \pm \frac{1}{8}$  (или  $\frac{5}{8}$  и  $\frac{3}{8}$ ), тогда расстояние между центрами тетраэдрических пустот составляет  $\frac{1}{4}$  от координатной трансляции  $c$ .

При заселении тетраэдрических пустот атомами расстояние  $\frac{1}{4}c$  слишком мало, чтобы в обоих тетраэдрах могли свободно разместиться атомы, и поэтому в кристаллических структурах на основе ГПУ заполняется



**Рис. 17.** Пустоты в гексагональной плотнейшей упаковке (двухслойной ПШУ). а) и б) вид элементарной ячейки с наполовину заполненными тетраэдрическими пустотами: а) «Т-» – заполненные тетраэдры направлены вершинами вниз, б) «Т+» – заполненные тетраэдры направлены вершинами вверх ; в) координаты тетраэдрических пустот; г) вид элементарной ячейки с заполненными октаэдрическими пустотами; д) координаты октаэдрических пустот. **ВНИМАНИЕ:** шары, образующие ячейку, на рисунках в и д не показаны!.

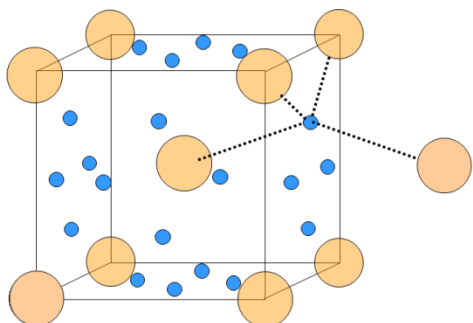
только часть тетраэдрических пустот: либо тетраэдры, обращенные вершинами вверх, либо тетраэдры, обращенные вершинами вниз (см. рис. 17, *a* и *б*). Октаэдрические пустоты в ячейке, отвечающей двухслойной ПШУ, находятся внутри свободной тригональной призмы на высоте  $\frac{1}{4}$  и  $\frac{3}{4}$ . (см. рис. 17, *г* и *д*).

В ОЦК-ячейке существуют искаженно-тетраэдрические и искаженно-октаэдрические (тетрагонально-бипирамидальные) пустоты. Искаженно-октаэдрические пустоты находятся на серединах всех граней и на серединах всех ребер. Размер октаэдрических пустот в ОЦК-ячейке меньше, чем тетраэдрических. Радиус октаэдрической пустоты в ОЦК-ячейке можно вычислить, пользуясь следующими соотношениями:  $a = 2R + 2r_{\text{окт(ОЦК)}}$  и  $a\sqrt{3} = 4R$ ,  $r_{\text{окт(ОЦК)}} = 0.154 R$ .

Тетраэдрические пустоты находятся на гранях ячейки, по четыре на каждой грани (рис. 18). Ребра тетраэдра образуются парой атомов на ребрах ячейки и парой атомов на высоте  $\frac{1}{2}$  (в исходной и соседней ячейках).

Всего на ОЦК-ячейку приходится два шара, 12 тетраэдрических и шесть октаэдрических пустот, а на один шар – 6 тетраэдрических и 3 октаэдрических. Иногда в ОЦК ячейке также выделяют тригонально-бипирамидальные пустоты, образующиеся при соединении пары тетраэдров через общие грани.

Примечательным оказывается то, что все пустоты в ОЦК-ячейке имеют общие грани и образуют систему сквозных каналов. Это приводит к тому, что при заселении части пустот атомами, последние могут свободно мигрировать между всеми пустотами



**Рис. 18. Тетраэдрические пустоты в ОЦК-ячейке (по четыре на каждой грани). Для иллюстрации образования тетраэдрической пустоты показан центральный атом из соседней ячейки.**

## 2. Кристаллические структуры металлов

### Основные структурные типы

Для металлов характерны кристаллические структуры с высокими координационными числами. Большинство металлов относится к структурным типам меди, магния и  $\alpha$ -железа (в иностранной литературе этот структурный тип называют типом  $\alpha$ -вольфрама) (рис. 19). На рис. 20 представлено распределение металлов по структурным типам. В целом, по мере увеличения количества валентных электронов, происходит переход от ОЦК-структуры к ГПУ и, далее, к КПУ.

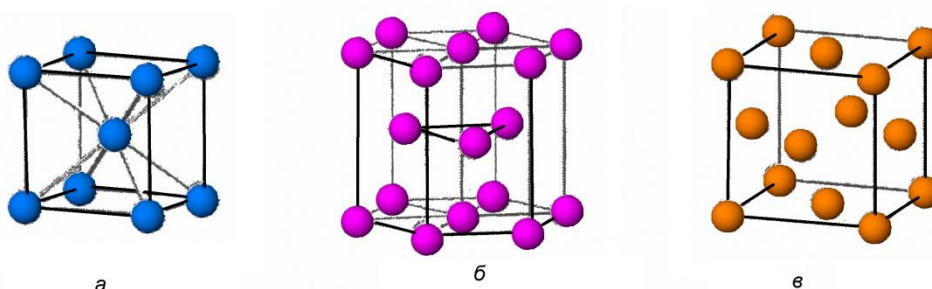
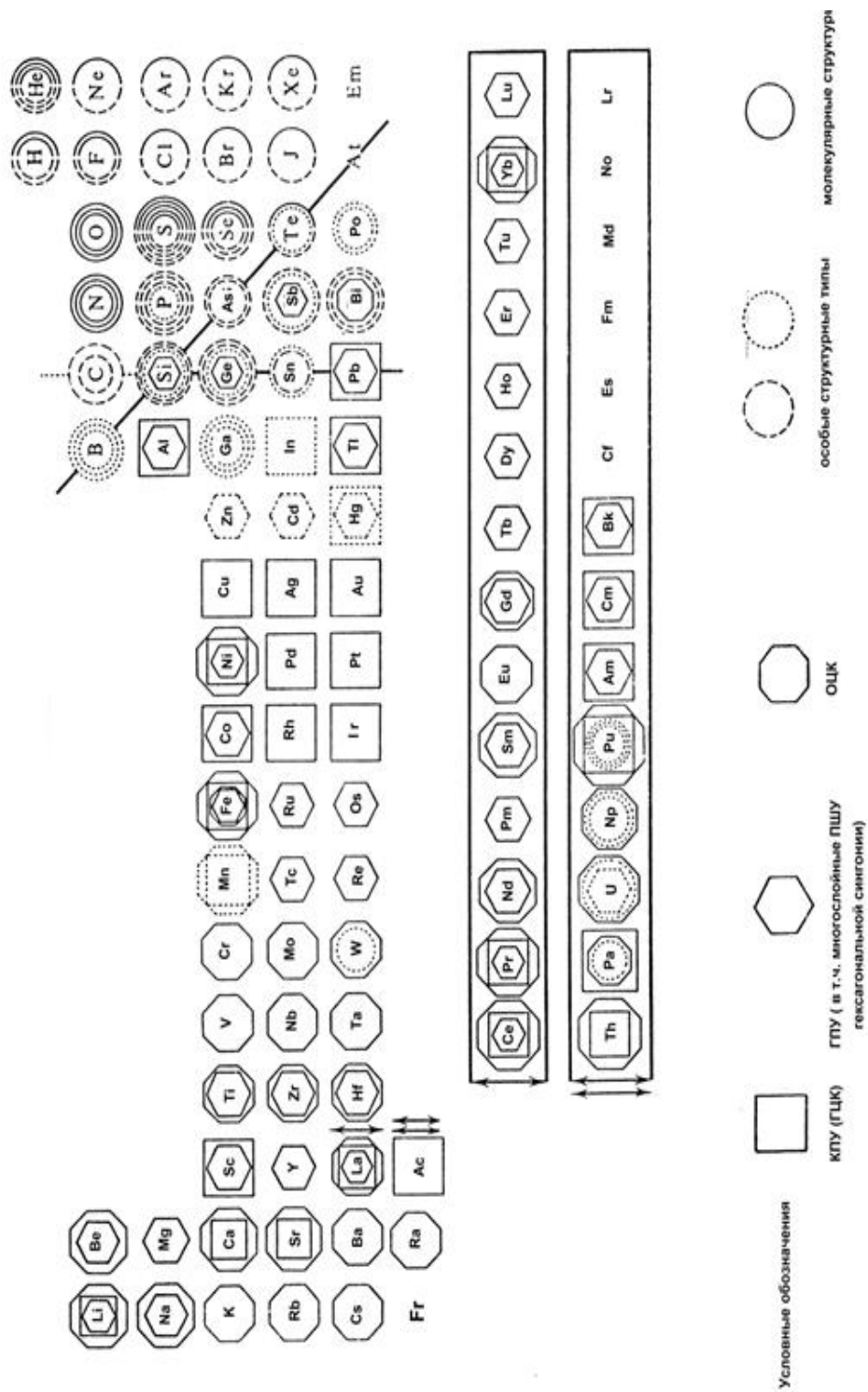


Рис. 19. Основные структурные типы металлов. ОЦК-ячейки в структурном типе  $\alpha$ -железа (а), фрагмент кристаллической структуры структурного типа магния (б), ГЦК-ячейка в структурном типе меди (в).

Расположение атомов в структурном типе меди происходит по мотиву трехслойной ПШУ с ГЦК-ячейкой. К структурному типу меди относятся благородные металлы (серебро, золото, платина, иридий, палладий, родий), а также свинец и алюминий.

Атомы в структурном типе магния располагаются по мотиву двухслойной ПШУ (ГПУ). В идеальной ГПУ соотношение параметров гексагональной ячейки  $c/a$  равно 1.63. В реальных структурах это соотношение находится в пределах от 1.57 до 1.65. К структурному типу магния относятся бериллий, рений, рутений, осмий, технеций, титан, многие редкоземельные элементы.

К структурному типу  $\alpha$ -железа относятся разные по своим физическим свойствам металлы: легкоплавкие щелочные металлы и тугоплавкие металлы середины больших периодов с незавершенным  $d$ -подуровнем: вольфрам, молибден, ванадий, ниобий, тантал.



**Рис. 20. Распределение элементов по структурным типам в Периодической системе. (рисунок адаптирован из А. Вест, Химия твердого тела, М., Мир, 1988). При наличии полиморфных модификаций наружный многоугольник характеризует высокотемпературную модификацию, вписанные многоугольники отвечают низкотемпературным модификациями и фазам высокого давления.**

Кристаллические структуры ряда металлов можно описать как искажения основных структурных типов.

$\gamma$ -Марганец и индий кристаллизуются в тетрагональной объемноцентрированной решетке, соотношение параметров  $c/a$  в тетрагональной ячейке индия близко к 1.5, а в структуре  $\gamma$ -марганца составляет 1.62. Это позволяет рассматривать данные структуры как тетрагональное искажение структуры меди (рис. 21): растяжение кубической гранецентрированной ячейки вдоль оси четвертого порядка в случае индия (параметры ячейки в «ГЦК»-аспекте:  $a' = 4.59 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.94 \text{ \AA}$ , соотношение  $c/a'$  составляет 1.08) и сжатие вдоль оси четвертого порядка в случае  $\gamma$ - марганца ( $a' = 3.77 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.53 \text{ \AA}$ ,  $c/a'=0.93$ ).<sup>1</sup>

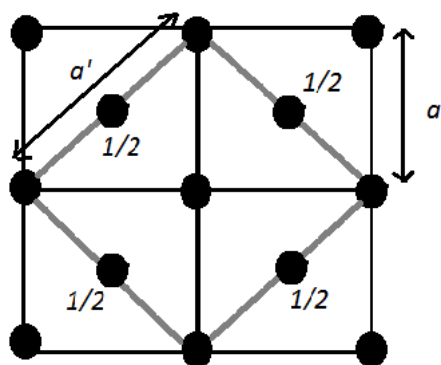


Рис. 21. Рассмотрение тетрагональной объемноцентрированной ячейки с параметрами  $a$  и  $c$  в аспекте гранецентрированной кубической ячейки с параметрами  $a'$  и  $c$ .

При сжатии кубической гранецентрированной ячейки меди вдоль одной из объемных диагоналей структура становится ромбоэдрической (тригональное искажение). Одним из вариантов выбора элементарной ячейки в тригональной сингонии является ромбоэдр (6 граней в форме ромба). В структуре ртути угол в ромбоэдрической ячейке составляет  $72^\circ$  (в исходной ГЦК-ячейке меди данный угол равен  $60^\circ$ ). Структуру ртути можно рассматривать как искаженную трехслойную ПШУ, в которой расстояния между плотнейшими слоями ( $3.00 \text{ \AA}$ ) короче, чем внутри слоя ( $3.47 \text{ \AA}$ ). Пространственная группа  $R\bar{3}m$ ,  $Z = 3$  (рис.22).

<sup>1</sup> Дальнейшее сжатие структуры до соотношения  $c/a'=0.705$  приведет к ОЦК-ячейке.

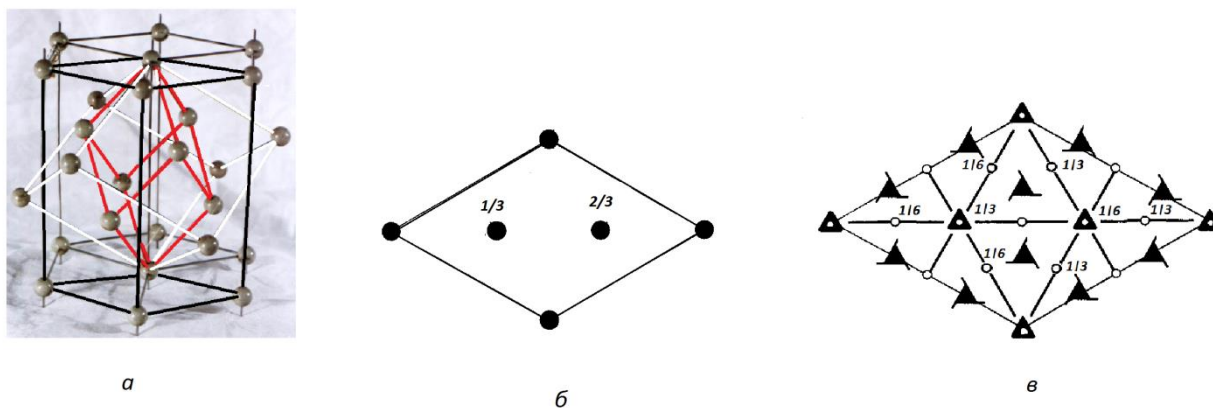


Рис. 22. Кристаллическая структура ртути: а) фрагмент структуры. Выделена элементарная ячейка: черным цветом - в гексагональной установке, красным – в форме ромбоэдра. Белым цветом показана искаженная ГЦК-ячейка; б) проекция элементарной ячейки в гексагональной установке; в) основные элементы симметрии в пространственной группе  $R\bar{3}m$ : оси третьего порядка (поворотные и винтовые), центры инверсии, плоскости зеркального отражения.

При дальнейшем сжатии ромбоэдрической ячейки ртути до угла  $90^\circ$  происходит переход к ПКК (структура  $\alpha$ -Po). Дальнейшее сжатие структуры  $\alpha$ -Po до значения угла  $\alpha = 98^\circ$  приведет к ромбоэдрической структуре  $\beta$ -Po (рис.23).

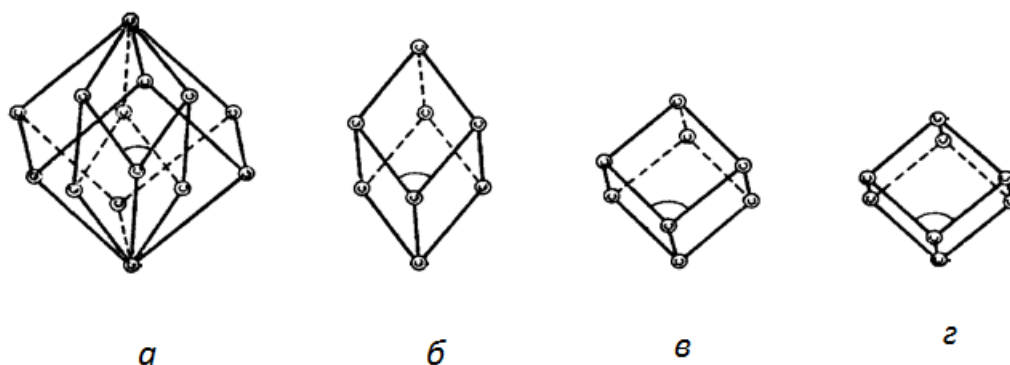
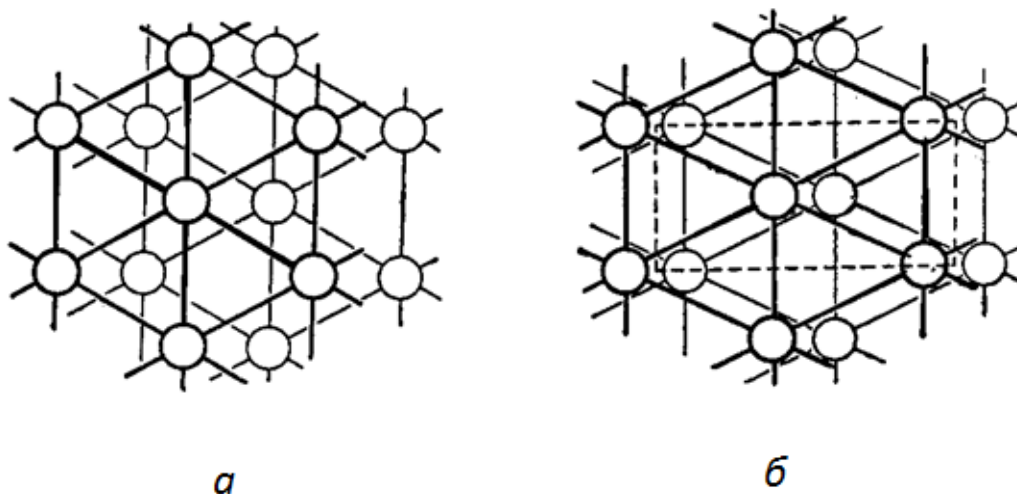


Рис. 23. Структуры, получаемые последовательным сжатием вдоль оси 3 порядка ГЦК-ячейки (тригональное искажение): а) ячейка меди, внутри ячейки выделен ромбоэдр с углом  $\alpha = 60^\circ$ ; б) ромбоэдрическая ячейка в структуре ртути  $\alpha = 72^\circ$ ; в) ячейка  $\alpha$ -полония с углом  $\alpha = 90^\circ$ ; г) ромбоэдрическая ячейка  $\beta$ -полония,  $\alpha = 98^\circ$ .

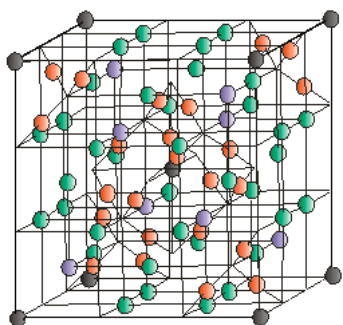
Напомним, что в идеальной двухслойной ПШУ соотношение параметров  $c/a$  составляет 1.63, а в реальных структурах – попадает в интервал от 1.57 до 1.65. Например, в структуре бериллия это соотношение равно 1.57, в структуре магния – 1.62, в структуре  $\alpha$ -церия – 1.63. В кристаллических структурах цинка и кадмия соотношение  $c/a$  составляет 1.86 и 1.89 соответственно, то есть, расстояние в плотнейших слоях короче, чем между слоями. При увеличении расстояния между слоями в двухслойной ПШУ пространственная группа не изменяется, но в данных структурах проявляется слоистость.

Структура  $\alpha$ -урана представляет собой пример ортогонального искажения структурного типа магния (рис. 24). Если в ПШУ каждый атом верхнего слоя попадает в лунку между тремя атомами нижнего слоя, и через каждый атом проходит ось третьего порядка, то в структуре  $\alpha$ -урана атомы верхнего слоя смещаются из центра лунки так, что ось третьего порядка пропадает и структура становится ортогональной (базоцентрированной). Координационное число атома урана равно 12: 4 атома находятся на расстоянии 2.8 – 2.9 Å и 8 атомов на расстоянии 3.3 – 3.4 Å.



**Рис. 24. Переход к базоцентрированной ортогональной решетке в структуре  $\alpha$ -урана: а) расположения атомов в идеальной двухслойной ПШУ; б) положения атомов в ортогональной ячейке  $\alpha$ -урана.**

Благодаря близким энергиям разных электронных состояний атома марганца для последнего известны кристаллические модификации, содержащие атомы в неодинаковой координации.  $\alpha$ -Марганец кристаллизуется в объемноцентрированной кубической ячейке (пространственная группа  $I \bar{4} 3m$ ) (рис. 25). Необычным является количество атомов в ячейке – их 58. Если утроить ребро обычной объемноцентрированной кубической ячейки, то в структуре было бы 54 атома, а внедрение дополнительных четырех атомов в ячейку способствует смещению ряда атомов от позиций в идеальной ОЦК-ячейке. В структуре  $\alpha$ -марганца есть четыре сорта атомов, которые находятся в разной координации с координационными числами 10, 11, 12 и 16.



**Рис. 25. Перспективный вид элементарной ячейки  $\alpha$ -марганца. Разным цветом показаны атомы в разной координации.**

$\beta$ -марганец также кристаллизуется в кубической сингонии, пространственная группа  $P4_132$ . В элементарной ячейке 20 атомов, два сорта атомов в разном координационном окружении. Координационное число 6+6 (6 атомов находятся на расстоянии 2.36 Å и 6 – на расстоянии 2.67 Å) указывает на некоторое сходство структуры с ПШУ..



## Металлические радиусы. Твердые растворы внедрения и замещения.

Зависимость атомных радиусов от порядкового номера элемента в периодической системе представлена на рис. 26: в группах идет закономерное увеличение радиуса с увеличением электронных оболочек, в периодах с увеличением заряда ядра радиус уменьшается, для переходных металлов в начале периода имеется минимум.

Металлические радиусы определяются из параметров кристаллической решетки, в предположении, что в кристалле осуществляется касание шарообразных атомов металла. Радиусы большинства металлов существенно превышают радиусы неметаллов<sup>1</sup> (рис. 27), что делает возможным образование нестехиометрических фаз внедрения (боридов, карбидов, гидридов и др.) с размещением атомов неметалла в пустотах кристаллической решетки металла.

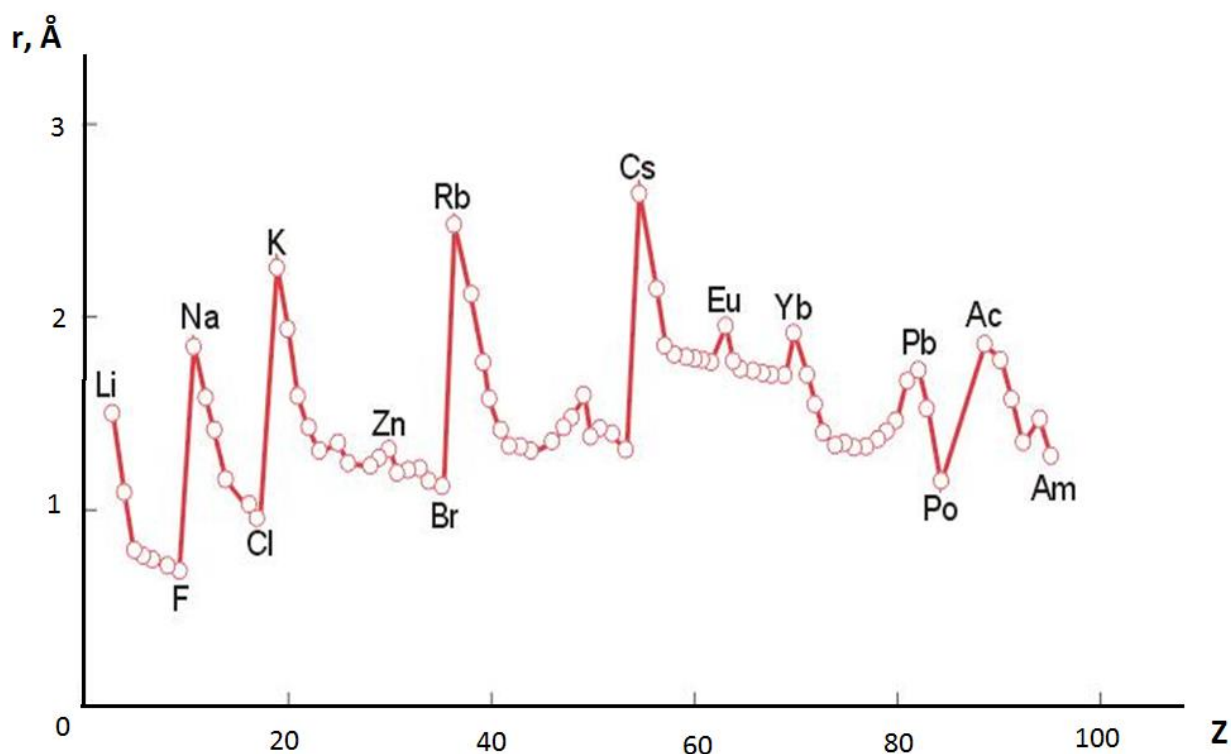


Рис. 26. Зависимость атомных радиусов от порядкового номера элемента в периодической системе.

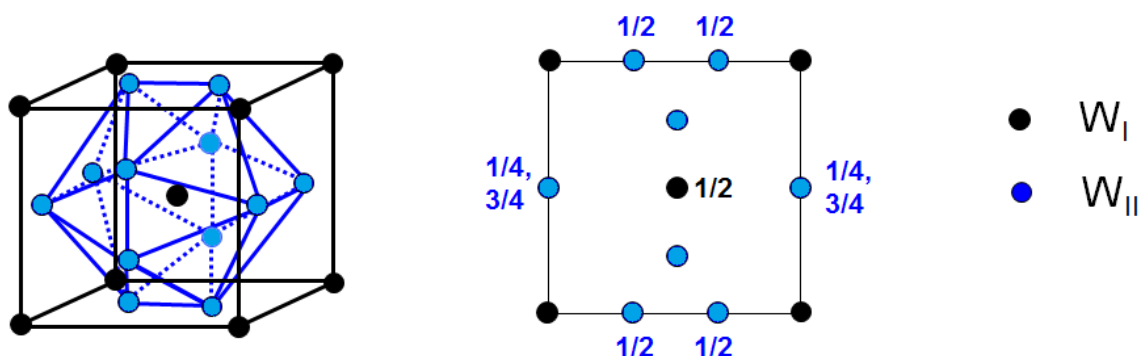
<sup>1</sup> Атомные радиусы неметаллов определяются как половина межатомного расстояния между ковалентно-связанными атомами в кристаллах простых веществ.

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

Рис.27. Схематическое изображение атомных радиусов металлов и некоторых неметаллов. Отмечена область середины больших периодов, где наблюдаются минимальные значения радиусов металлов.

### Фазы внедрения

При образовании твердых растворов внедрения исходная структура металла часто претерпевает изменения. Например, прецизионные рентгеновские исследования показали, что фазой внедрения кислорода в кристаллическую структуру вольфрама является так называемая структура «β-вольфрама», в которой есть атомы в разных координационных окружениях (рис. 28). Атомы вольфрама одной координации находятся в вершинах и в центре элементарной ячейки, а атомы другой – по два на каждой грани ячейки. «Гантели» из пар атомов, расположенные на гранях, ориентированы так, что оси гантелей соседних граней взаимно перпендикулярны. Для атомов вольфрама в вершинах и в центре элементарной ячейки формируется икосаэдрическое окружение из атомов, попарно расположенных на гранях ячейки. Состав данной фазы близок к  $W_3O$ .



**Рис. 28. Перспективный вид и проекция элементарной ячейки  $\beta$ -вольфрама. Разным цветом показаны атомы в разном координационном окружении.**

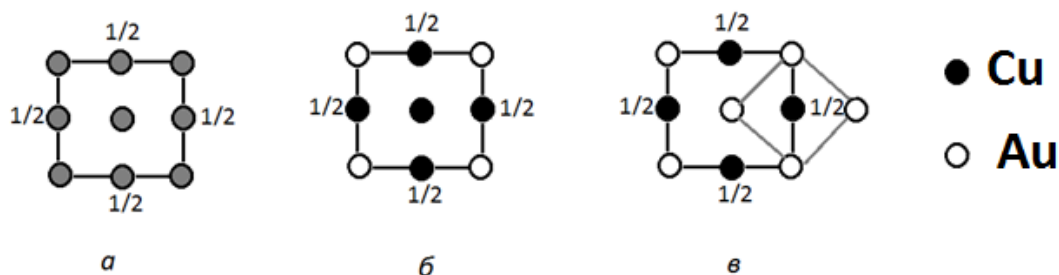
При образовании твердых растворов внедрения вольфрама с углеродом образуются кристаллические модификации карбидов вольфрама (карбидов внедрения), в которых расположение атомов вольфрама отлично от структуры металлического  $\alpha$ -W.<sup>1</sup> Например, в  $\beta$ -модификации карбида вольфрама ( $\beta$ -W<sub>2</sub>C) атомы вольфрама располагаются по мотиву ГПУ, а атомы углерода статистически заполняют около трети октаэдрических пустот. При увеличении содержания углерода происходит переход к кубической структуре  $\gamma$ -WC<sub>x</sub> (пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ), в которой атомы вольфрама расположены по мотиву трехслойной ПШУ, а углерод заполняет октаэдрические пустоты,  $x = 0.59 - 0.92$ . При атомном соотношении вольфрама и углерода 1:1 возможен переход к упорядоченной гексагональной структуре  $\delta$ -WC (пространственная группа  $P\bar{6}m2$ ), в котором атомы вольфрама образуют простую гексагональную кладку, а атомы углерода находятся в тригонально-призматических пустотах

### Твердые растворы замещения

Если металлы имеют близкие атомные радиусы (разница не более 15%) и кристаллизуются в одинаковых структурных типах, то в кристаллической структуре металла возможен процесс изоморфного замещения позиций атомами другого сорта с образованием твердых растворов замещения.

<sup>1</sup> Данные приведены согласно работе: А.С. Курлов, А.И. Гусев. Фазовые равновесия в системе W-C и карбиды вольфрама Успехи химии, 2006, 75, № 7, с.687-708.

Например, медь и золото образуют непрерывный ряд твердых растворов, поскольку имеют близкие атомные радиусы:  $1.28\text{Å}$  (Cu) и  $1.44\text{Å}$  (Au) и относятся к одному структурному типу. При быстром охлаждении (закалке) расплава состава атомы металлов статистически занимают позиции в ГЦК-ячейке. При медленном охлаждении (отжиге) атомы металлов занимают позиции упорядоченно, что сопровождается понижением симметрии структуры (так называемый фазовый переход «беспорядок-порядок»). Например, симметрия закаленного сплава состава 25% Au и 75% Cu ( $\text{Cu}_{75}\text{Au}_{25}$ ) описывается пространственной группой  $Fm\bar{3}m$ ,  $Z=4$ , а отожженный сплав  $\text{Cu}_3\text{Au}$  имеет симметрию  $Pm\bar{3}m$  (рис. 29).



**Рис. 29. Кристаллические структуры твердых растворов замещения меди и золота. Элементарные ячейки: а) закаленного сплава  $\text{Cu}_x\text{Au}_{1-x}$  со статистическим положением атомов меди и золота (пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ); б) отожженного сплава  $\text{Cu}_3\text{Au}$  с упорядоченным положением атомов (пространственная группа  $Pm\bar{3}m$ ); в) отожженного сплава  $\text{CuAu}$  с упорядоченным положением атомов (пространственная группа  $P4/mmm$ ).**

Рассматривая координацию атомов в данных интерметаллидах, мы считаем, что атомы разного сорта образуют ПШУ совместно (даже если структура образованная структура будет тетрагональной, как в случае отожженного сплава состава  $\text{CuAu}$  (см. рис 29, в)), поэтому координационные числа будут 12, как в ПШУ.

Аналогичные явления имеют место в твердых растворах замещения магния и кадмия. Благодаря близости атомных радиусов ( $\text{Cd } 1.56\text{Å}$ ,  $\text{Mg } 1.60\text{Å}$ ) и кристаллизации в одинаковом структурном типе, атомы свободно замещают друг друга в кристаллической структуре. В данном случае магний и кадмий совместно образуют ГПУ.

## Полиморфизм металлов

Как видно из рис. 20, для металлов характерен полиморфизм – существование разных кристаллических модификаций при изменении внешних условий (температуры, давления).

Например,  $\alpha$ -железо является ферромагнетиком и, с учетом направления магнитных моментов, является структурой тетрагональной сингонии. При повышении температуры происходит переход в парамагнитную  $\beta$ -модификацию, в которой магнитные моменты разупорядочены. С дальнейшим повышением температуры железо переходит последовательно в  $\gamma$ -модификацию с ГЦК-ячейкой и  $\delta$ -модификацию с объемноцентрированной кубической ячейкой (рис. 30). При высоких давлениях была получена гексагональная  $\epsilon$ -форма железа (ГПУ).

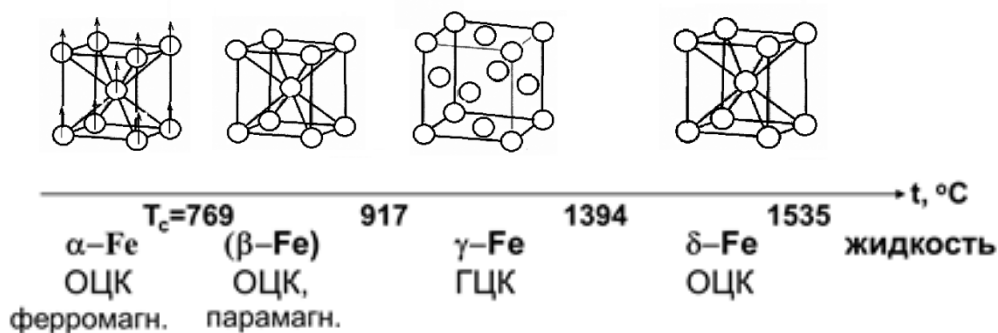


Рис. 30. Полиморфные модификации железа.