

химфак МГУ, осень 2009

Строение кристаллических веществ и материалов


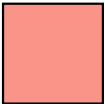
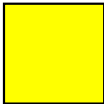
Кристаллические структуры простых веществ.

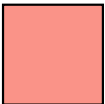
I. Металлы

(H)	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="background-color: #00aaff; width: 20px; height: 20px; display: inline-block;"></div> кристаллы <div style="background-color: #ff6666; width: 20px; height: 20px; display: inline-block; margin-left: 20px;"></div> жидкости <div style="background-color: #ffff00; width: 20px; height: 20px; display: inline-block; margin-left: 20px;"></div> газы </div>															1 H	2 He
3 Li	4 Be	293 K (20 °C)										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57* La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89** Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt									
*Ln		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
**An		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		

(H)	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="background-color: #00aaff; width: 20px; height: 20px; display: inline-block;"></div> кристаллы <div style="background-color: #f08080; width: 20px; height: 20px; display: inline-block; margin-left: 20px;"></div> жидкости <div style="background-color: #ffff00; width: 20px; height: 20px; display: inline-block; margin-left: 20px;"></div> газы </div>															1 H	2 He
3 Li	4 Be	303 K (30 °C)										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57* La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89** Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt									
*Ln		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
**An		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		


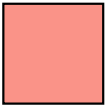
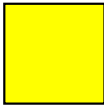
(H)	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="background-color: #00aaff; width: 20px; height: 20px; display: inline-block;"></div> кристаллы <div style="background-color: #f08080; width: 20px; height: 20px; display: inline-block;"></div> жидкости <div style="background-color: #ffff00; width: 20px; height: 20px; display: inline-block;"></div> газы </div>															1 H	2 He
3 Li	4 Be	400 K (127 °C)										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57* La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89** Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt									
*Ln		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
**An		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		

(H)	 кристаллы  жидкости  газы																1 H	2 He
3 Li	4 Be	600 K (327 °C)										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
55 Cs	56 Ba	57* La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
87 Fr	88 Ra	89** Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt										
*Ln		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu			
**An		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr			

(H)	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  кристаллы </div> <div style="text-align: center;">  жидкости </div> <div style="text-align: center;">  газы </div> </div>																1 H	2 He
3 Li	4 Be	<h1 style="color: red; margin: 0;">1000 K (727 °C)</h1>										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
55 Cs	56 Ba	57* La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
87 Fr	88 Ra	89** Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt										
*Ln		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu			
**An		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr			

(H)	 кристаллы  жидкости  газы																1 H	2 He
3 Li	4 Be	1500 K (1227 °C)										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
55 Cs	56 Ba	57* La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
87 Fr	88 Ra	89** Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt										
*Ln	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu				
**An	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr				

(H)	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="background-color: #00aaff; width: 20px; height: 20px; display: inline-block;"></div> кристаллы <div style="background-color: #f08080; width: 20px; height: 20px; display: inline-block; margin-left: 20px;"></div> жидкости <div style="background-color: #ffff00; width: 20px; height: 20px; display: inline-block; margin-left: 20px;"></div> газы </div>												1 H	2 He			
3 Li	4 Be	2000 K (1727 °C)										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57* La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89** Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt									
*Ln		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
**An		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		

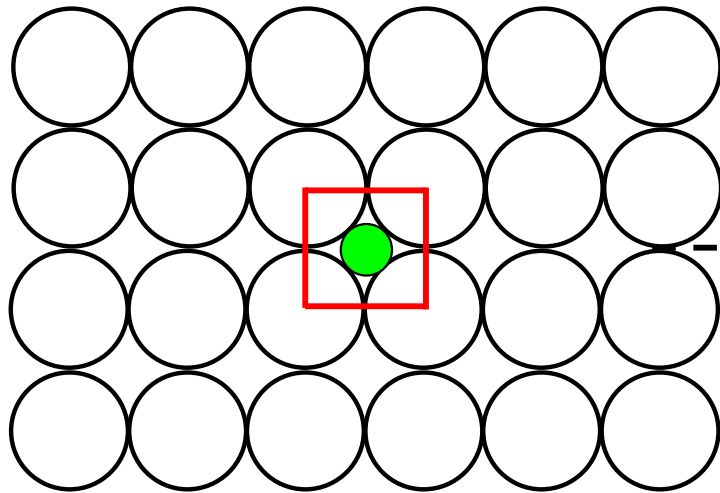
(H)	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  кристаллы </div> <div style="text-align: center;">  жидкости </div> <div style="text-align: center;">  газы </div> </div>																1 H	2 He
3 Li	4 Be	3000 K (2727 °C)											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg												13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
55 Cs	56 Ba	57* La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
87 Fr	88 Ra	89** Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt										
*Ln	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu				
**An	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr				

Двухатомные молекулы в парах металлов

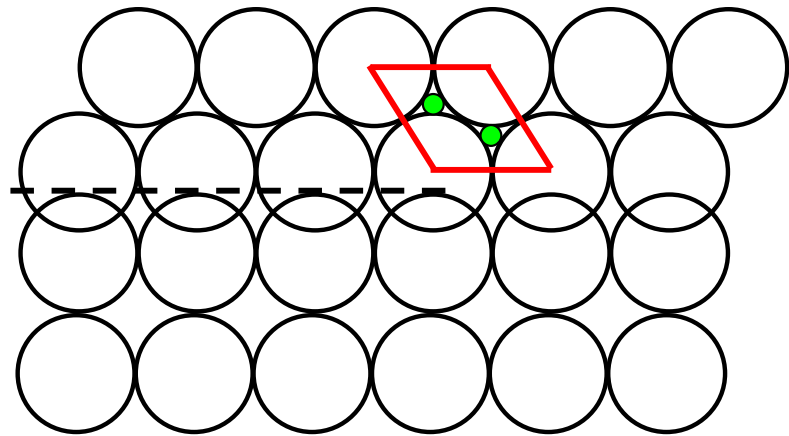
	Li₂	Na₂	K₂
d, Å	2.67	3.08	3.93
M-M _{мет.} , Å	3.10	3.78	4.72
E_{дисс.}, кДж/моль	107	72	49
цвет	красн.	зелен.	фиол.
E _{атом.} , ккал/моль	159	107	89

	Cr₂	Mo₂
d, Å	1.68	1.85
M-M _{мет.} , Å	2.54	2.78
E_{дисс.}, кДж/моль	148	

Упаковки шаров на плоскости

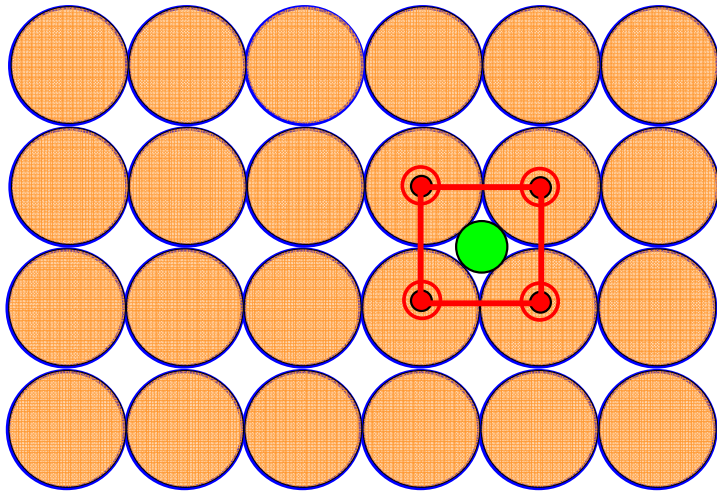


Плотная упаковка («кладка»)
 $p4mm$

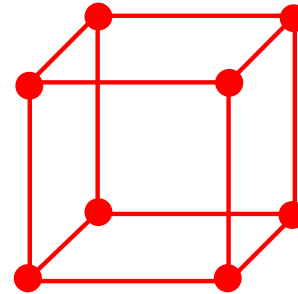


Плотнейшая упаковка
 $p6mm$

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



кубическая
пустота



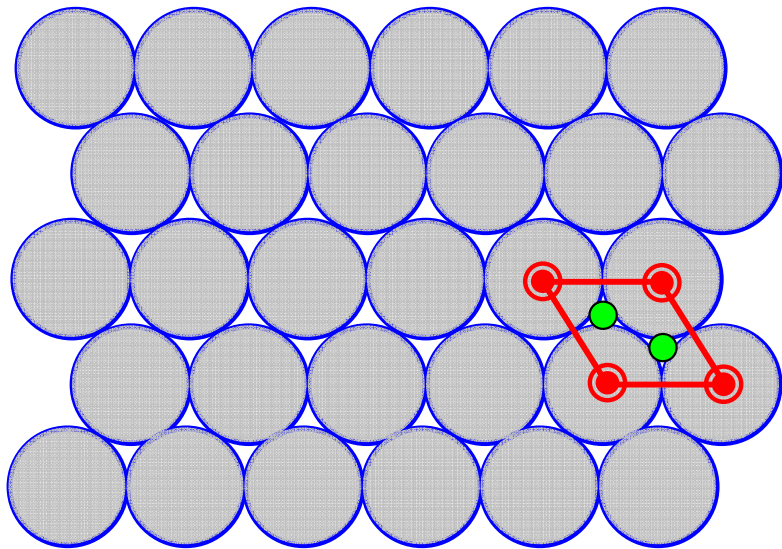
тип α -Рс

Примитивная
кубическая (ПК)

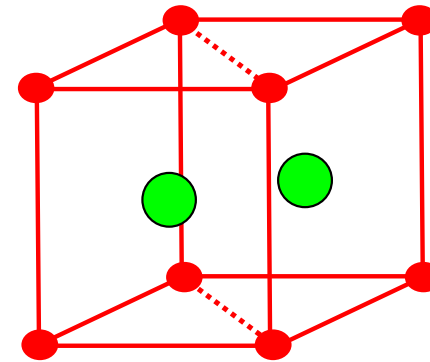
$Pm\bar{3}m$

$k=0.52$

«Кладка» плотнейших шаровых слоев



...ААААА...



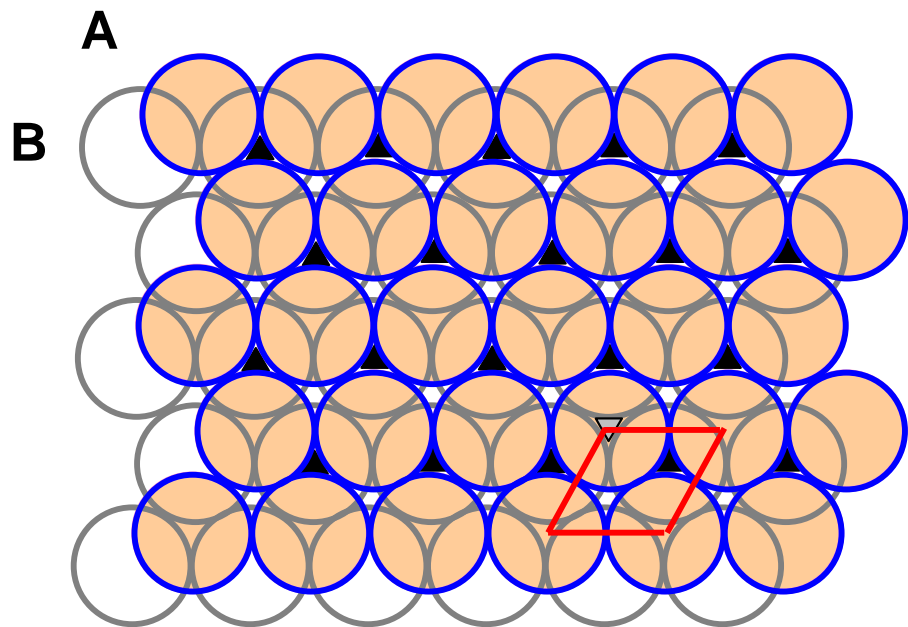
Примитивная гексагональная
(ПГ); $a=b=c$, $\gamma=120^\circ$

P6/mmm

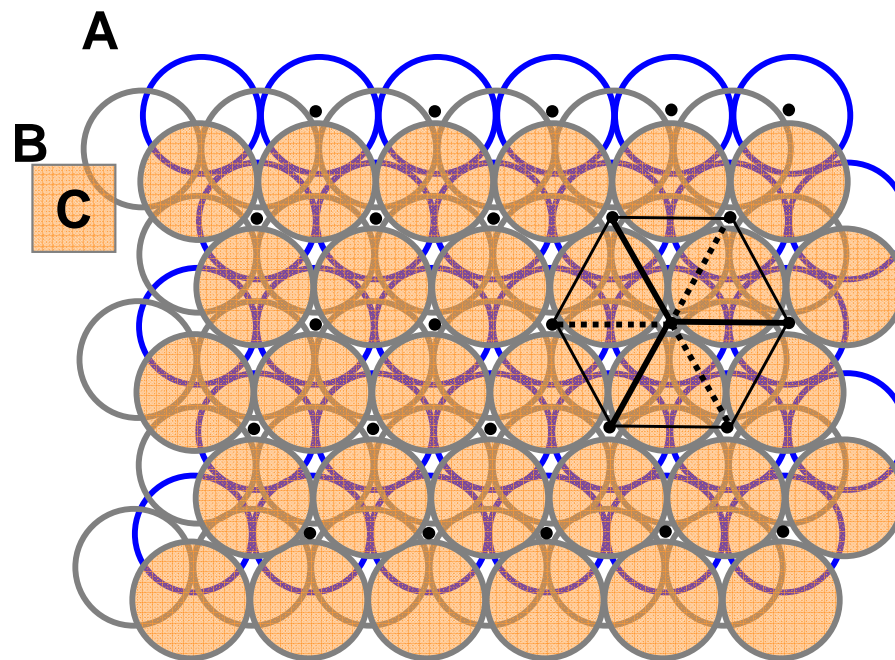
k=0.60

тригонально-призматические
пустоты

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

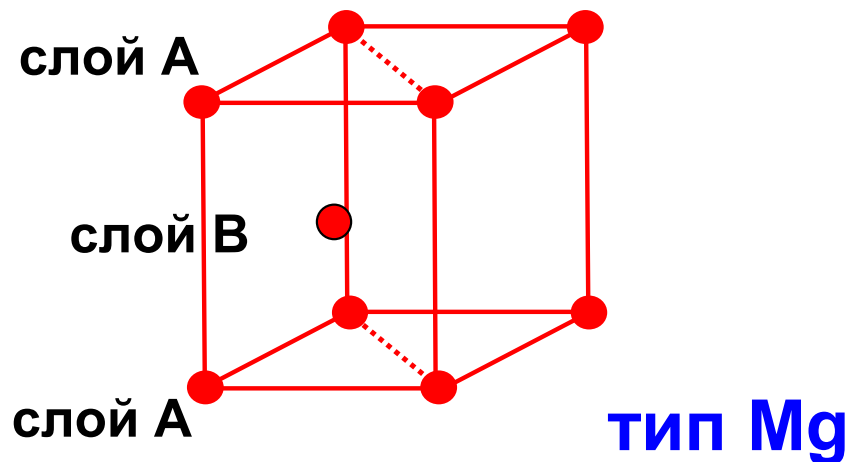
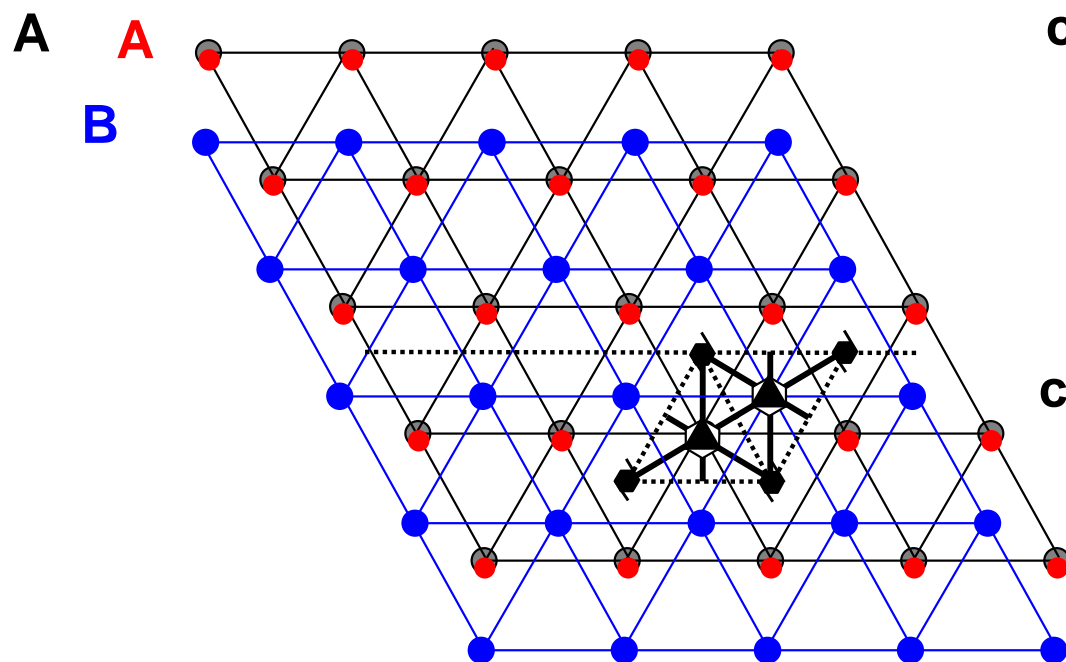


...ABABAB...
двухслойная ПШУ



...ABCABC...
трехслойная ПШУ

Двухслойная ПШУ = гексагональная плотнейшая упаковка (ГПУ)



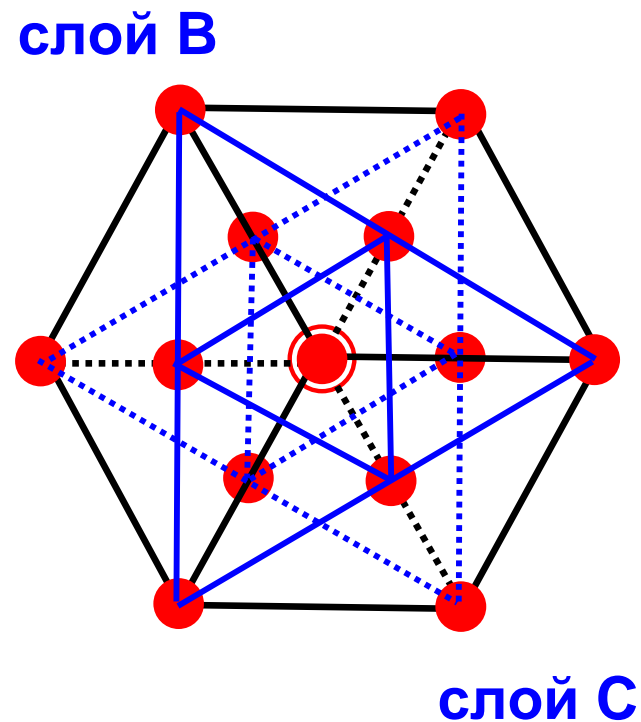
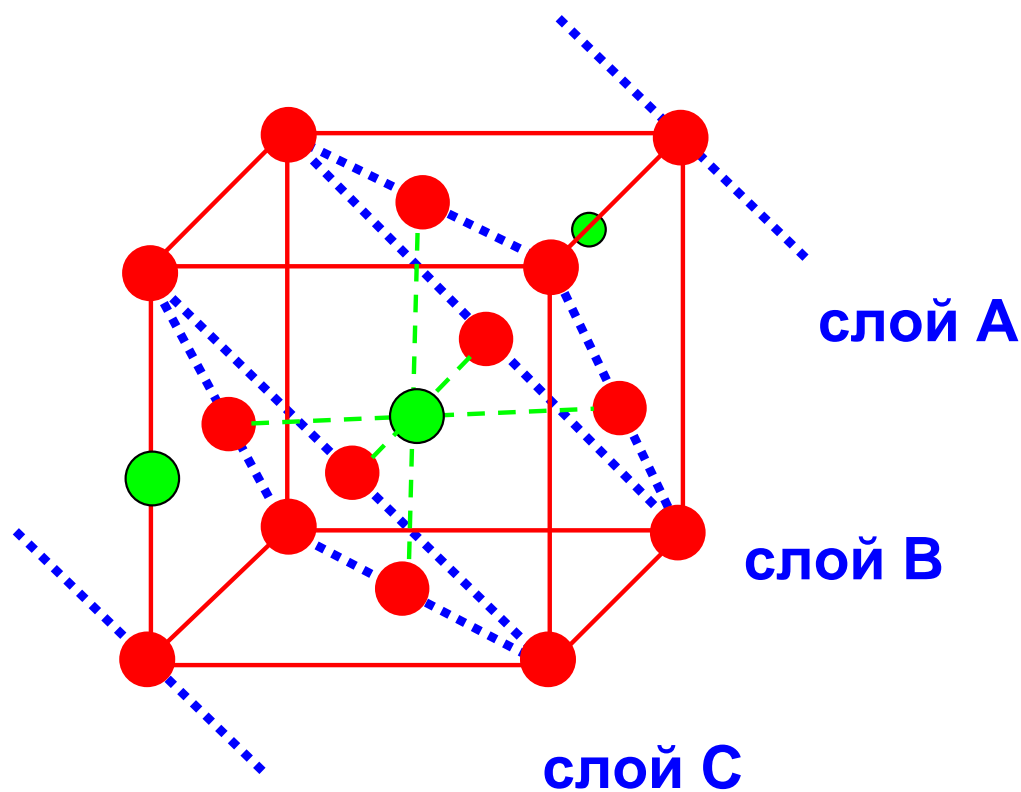
ГПУ (...АВАВА....)
 $a=b$, $c=1.63a$, $\gamma=120^\circ$
 $P6_3/mmc$, $Z=2$

В большинстве ГПУ-металлов $c/a = 1.57$ (α -Be) – 1.65 (β -Ca)

Трехслойная ПШУ

= кубическая плотнейшая упаковка (КПУ)

= гранецентрированная кубическая решетка (ГЦК)



слой А

● октаэдрические пустоты (4)

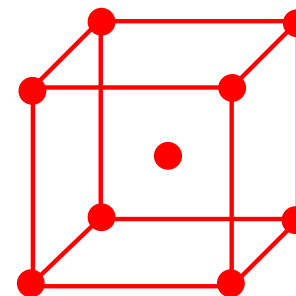
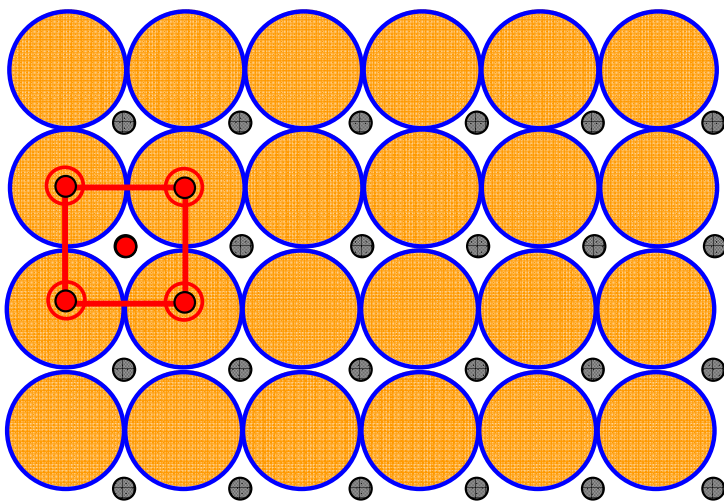
● тетраэдрические пустоты (8)

$Fm\bar{3}m$

$Z=4$

тип Cu

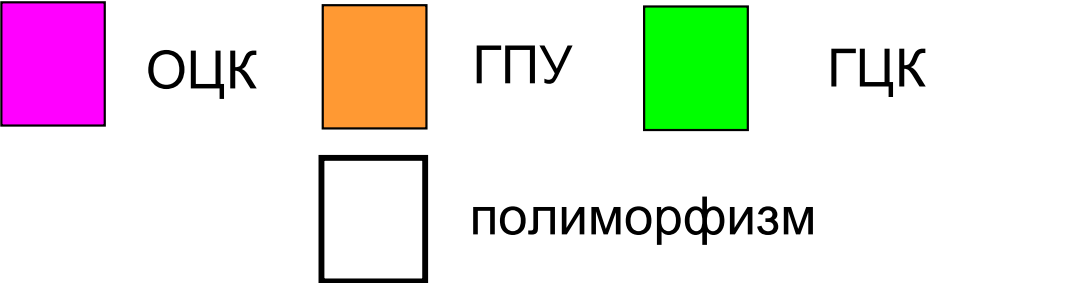
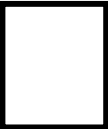
Объемноцентрированная кубическая решетка (ОЦК)



$I m \bar{3} m, Z=2$
 $k=0.68$

тип α -Fe (α -W)

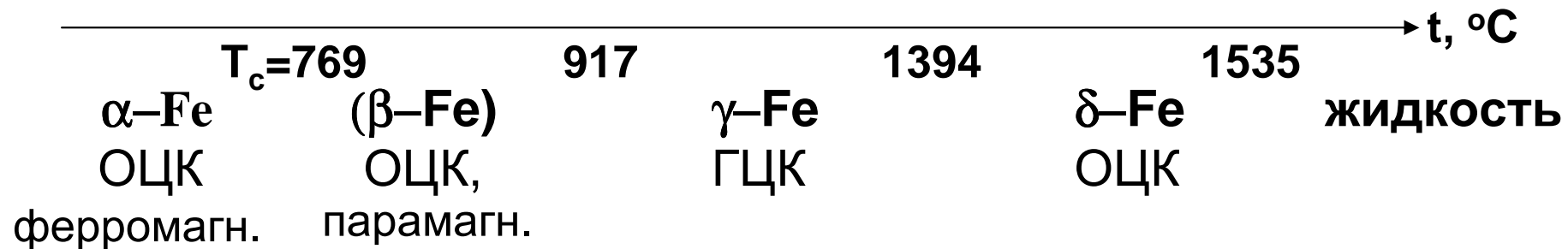
Структурные типы металлов

(H)															1 H	2 He	
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		

Полиморфизм

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

Полиморфизм железа

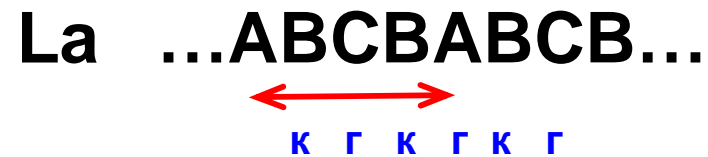
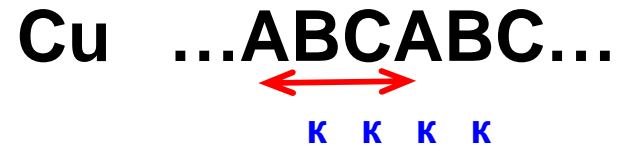
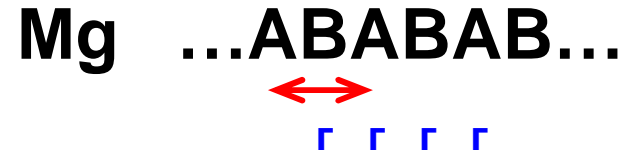


Пр: ϵ -Fe (ГПУ) \rightarrow 1 бар легирование

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

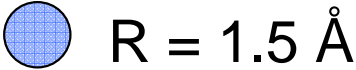
$6s^2 4f^1 5d^1 \rightarrow 6s^2 4f^2 5d^0$
«вдавливание» 5d-электрона на 4f-подоболочку

Многослойные плотнейшие упаковки в металлах




Искажения плотнейших упаковок в металлах

1. «Раздвигание» плотнейших слоев в ГПУ: $c/a = 1.87$ (**Zn**), 1.89 (**Cd**)
2. Сжатие ГЦК вдоль c : $Fm \bar{3}m \rightarrow I4/mmm$, $a' = a\sqrt{2}/2$, $c/a' = 1.08$ (**In**)
3. Сжатие ГЦК вдоль диагонали $\bar{3}$: $Fm \bar{3}m \rightarrow R \bar{3}m$, $\alpha: 60^\circ \rightarrow 72.5^\circ$ (**Hg**)
4. Близкие энергии для разных электронных состояний атома металла с изменением его радиуса: упаковка шаров разного диаметра, усложнение структур (α -**Mn**, $Z=58$; β -**Mn**, $Z=20$; **Ln**, **Ac**); также **интерметаллиды**

(H)	Атомные радиусы, к.ч.=12 (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			

(H)	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="background-color: #00aaff; width: 20px; height: 20px; display: inline-block;"></div> кристаллы <div style="background-color: #f08080; width: 20px; height: 20px; display: inline-block; margin-left: 20px;"></div> жидкости <div style="background-color: #ffff00; width: 20px; height: 20px; display: inline-block; margin-left: 20px;"></div> газы </div>																1	2
																	H	He
3 Li	4 Be	<b style="color: red; font-size: 2em;">3000 K (2727 °C)										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
55 Cs	56 Ba	57* La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
87 Fr	88 Ra	89** Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt										
*Ln	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu				
**An	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr				

(H)															1	2			
3 Li	4 Be	Плотность, г/см³												5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	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)																1	2				
3	4	0 10 50 100 200 300 400 500 600 ГПа										5	6	7	8	9	10				
Li	Be	<div style="border: 2px solid green; width: 20px; height: 20px; display: inline-block; margin-right: 10px;"></div> макс. твердость										B	C	N	O	F	Ne				
11	12															13	14	15	16	17	18
Na	Mg															Al	Si	P	S	Cl	Ar
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
55	56	57*	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86				
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
87	88	89**	104	105	106	107	108	109													
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt													
*Ln		58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71						
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu						
**An		90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103						
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr						

Теплопроводность металлов

(H)																1 H	2 He					
3 Li	4 Be	10	30	50	70	100	150	200	300	400	>	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne					
11 Na	12 Mg	BT/(M·K)															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								

Удельное сопротивление металлов

(H)															1	2						
		0	5	10	20	30	40	50	100	150							1	2				
		$\times 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{см}$																				
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							

Магнитные свойства простых веществ

(H)		 диамагнетики парамагнетики магнитноупорядоченные фазы														1	2
																H	He
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		

Твердые растворы

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

Твердые растворы замещения

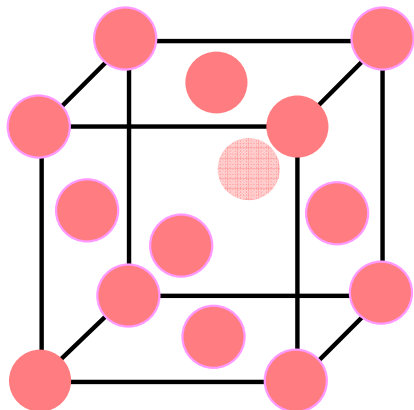
Условия изоморфного замещения атомов **M** на **M'**:

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

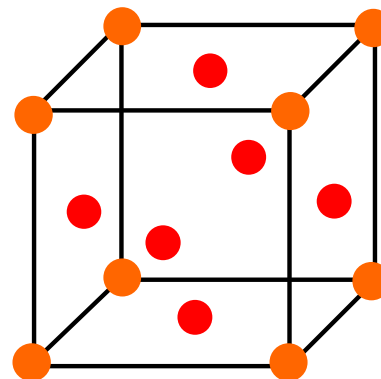
$\text{Cu}_x\text{Au}_{1-x}$, Na_xK и т.д.: статистическое заселение позиций в элементарной ячейке атомами **M** и **M'**. Упорядоченное заселение: *интерметаллиды*

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

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



$\text{Cu}_{75}\text{Au}_{25}$:
 (h,k,l) – все четные или все нечетные



Cu_3Au :

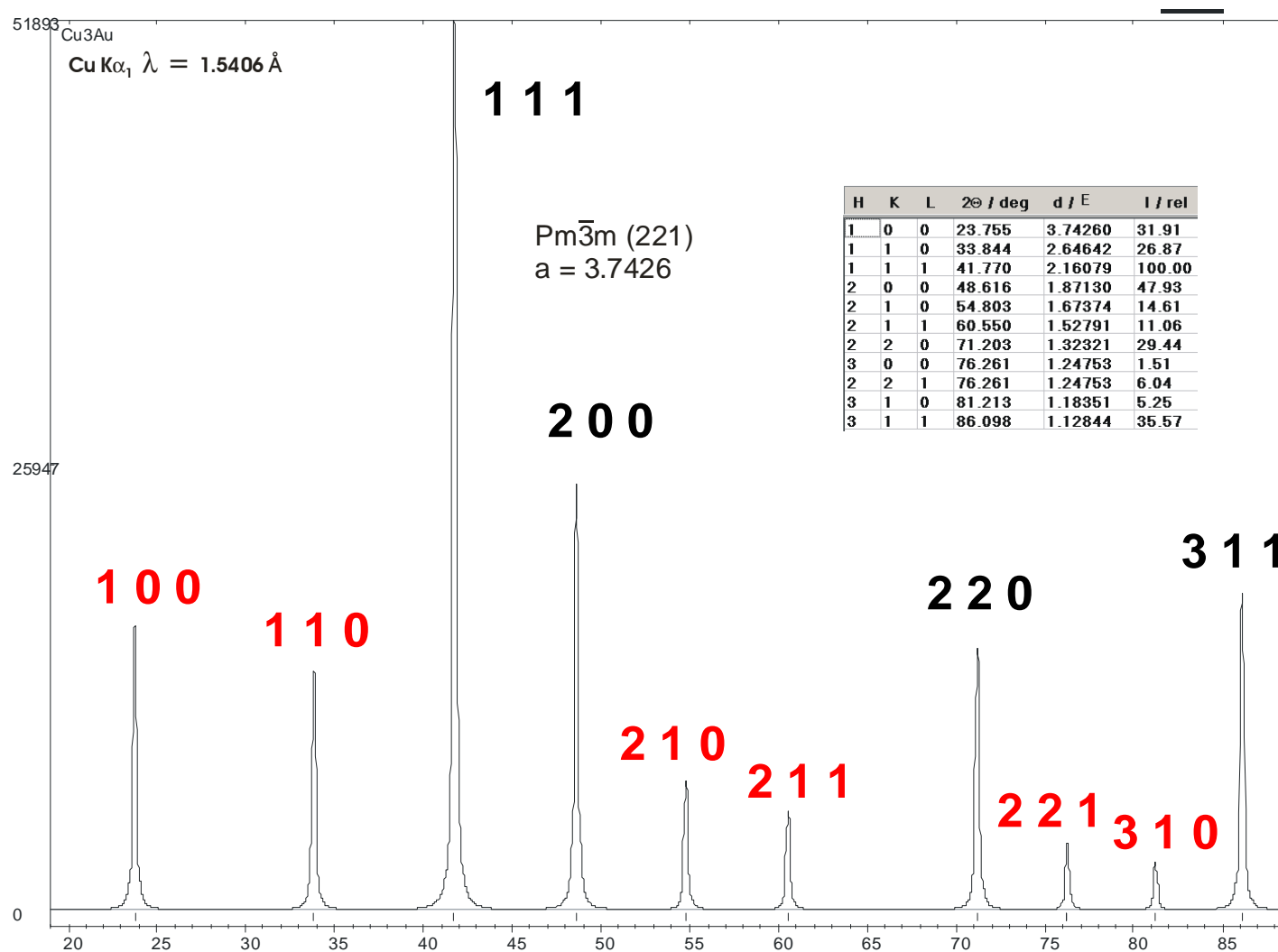
x/a y/b z/c

Au: 0, 0, 0 и др.

Cu: 0.5, 0.5, 0 и др.

погасаний нет

Дифрактограмма Cu_3Au ($Pm\bar{3}m$, $Z=1$)



Рефлексы от ГЦК-структуры
Сверхструктурные рефлексы

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

Электронные эффекты в твердых растворах

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

(правило Юма – Розери)

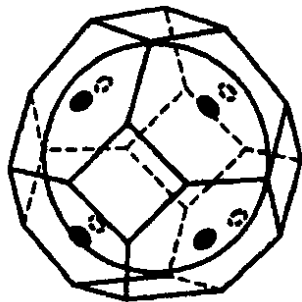
Сплавы Cu_xZn_{1-x} (латуни) и Ag_xCd_{1-x}

n_e 1–1.4 1.48–1.60 1.68–1.7

ГЦК

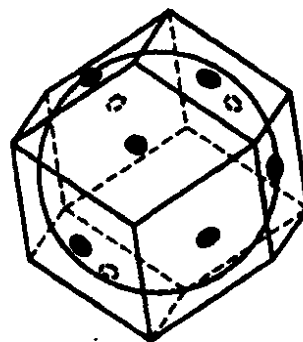
ОЦК

ГПУ



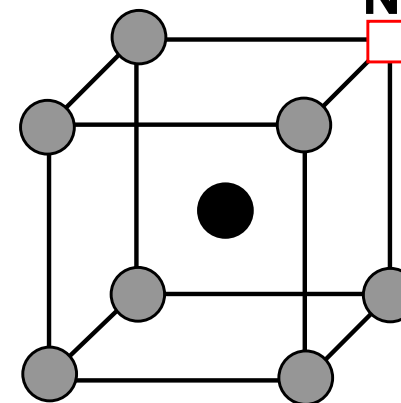
a

ГЦК
 $V_F = 0.68 V_{Br}$



b

ОЦК
 $V_F = 0.74 V_{Br}$



вакансия

Возникновение дефектов при повышении n_e
(фазы вычитания)

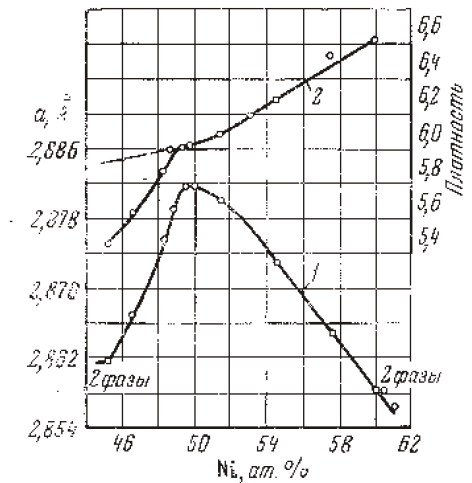
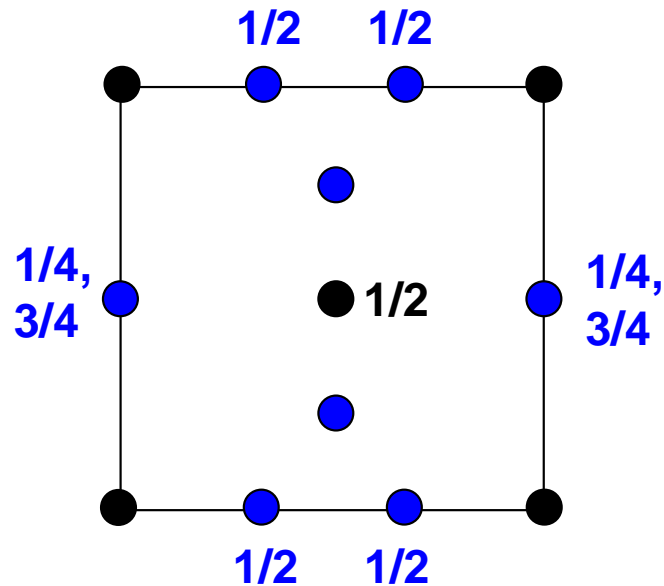
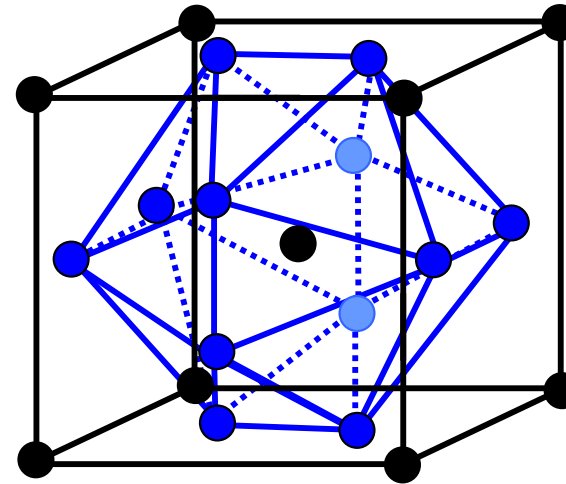


Рис. 282. Зависимость константы решетки (1) и плотности (2) твердого раствора Ni—Al от состава

Тип « β -W», он же интерметаллид A-15

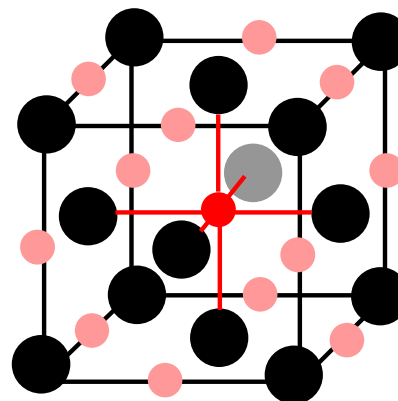


- W_I (Sn)
- W_{II} (Nb)



Nb₃Sn (тип A-15): по-прежнему основной (низкотемпературный) сверхпроводник с $T_{\text{крит}}=18$ К и высоким критическим магнитным полем. Из него сделаны обмотки сверхпроводящих магнитов в современных ЯМР-спектрометрах[

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



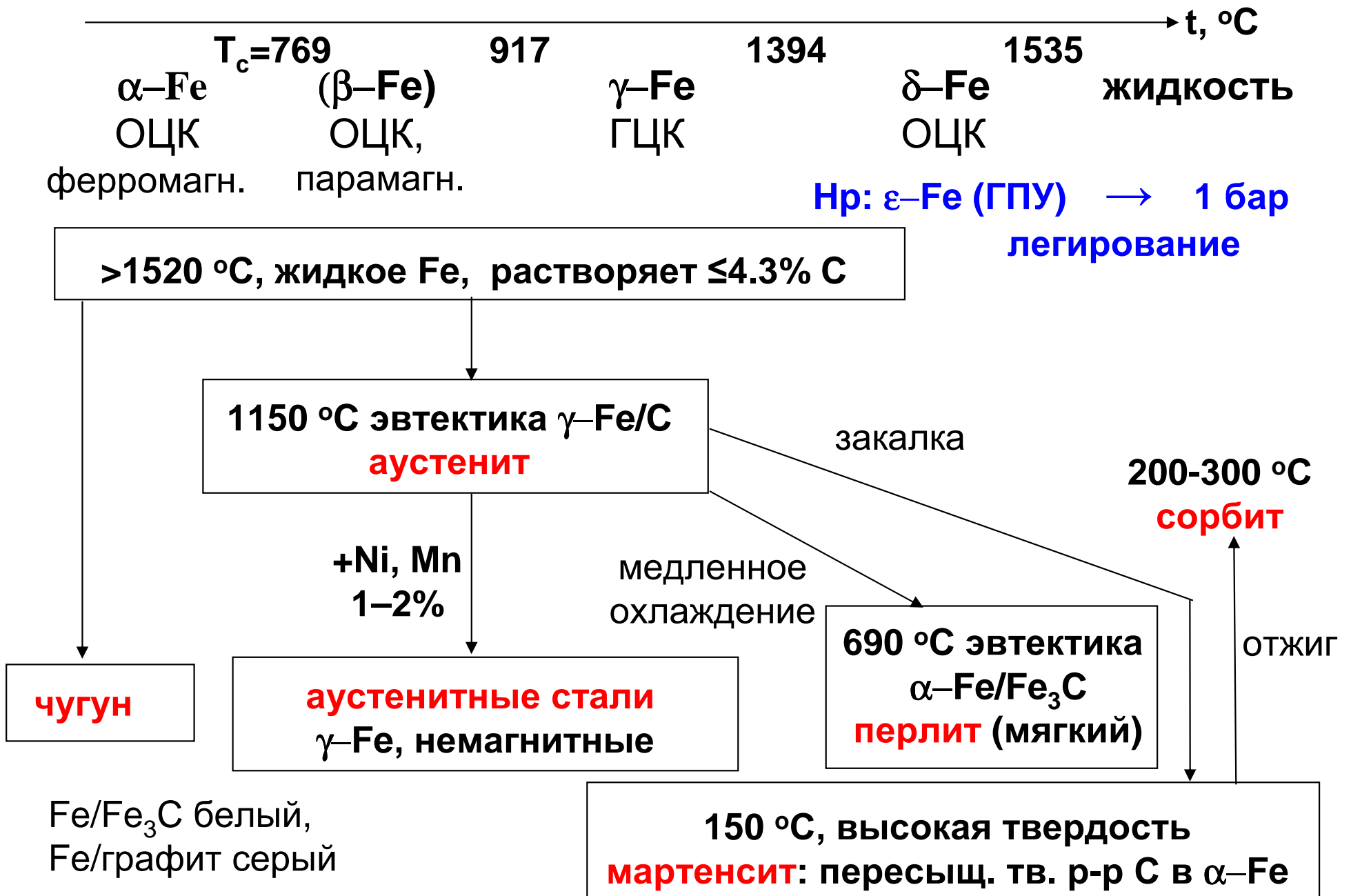
Пример: карбиды вольфрама

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

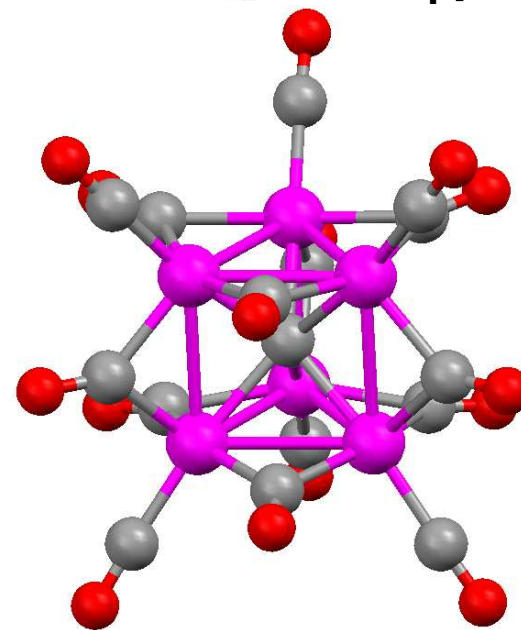
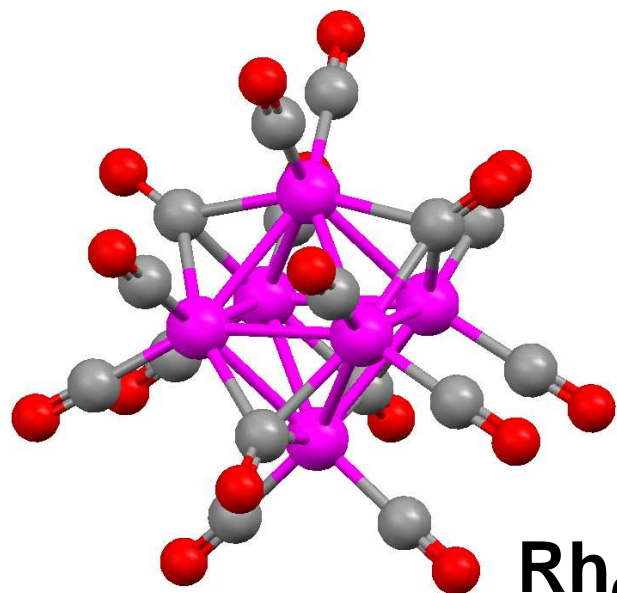
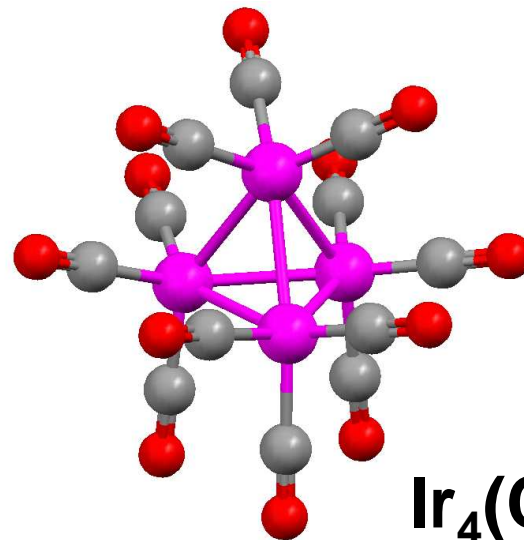
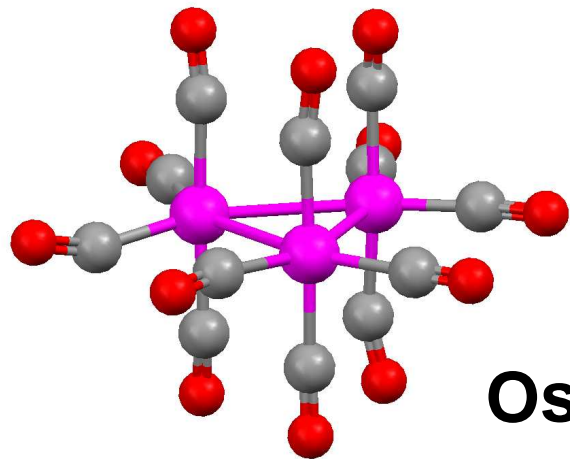
γ - WC_{1-x} : $Fm\bar{3}m$, ГЦК, заполнены 0.59–0.92 октаэдрических пустот («тип NaCl»)

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

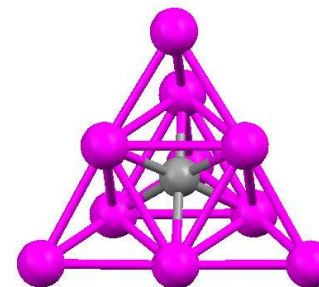
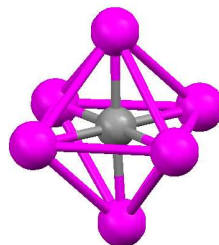
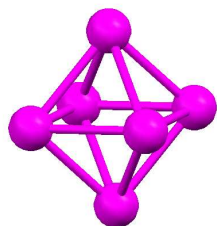
Фазовые состояния и твердые растворы Fe



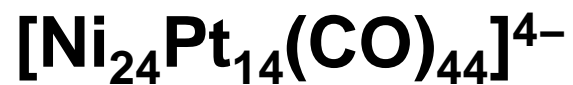
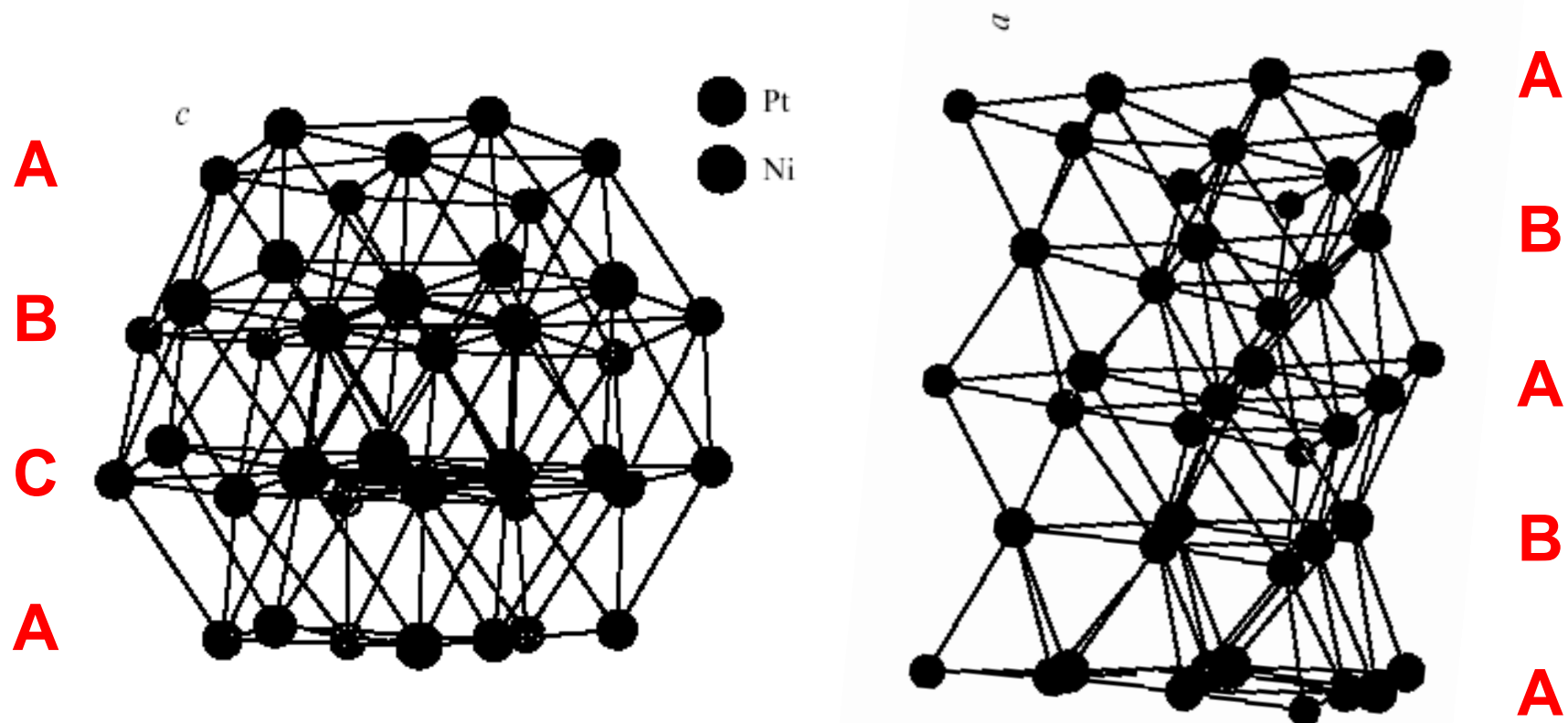
Карбонильные кластеры



Металлоостовы в кластерах: фрагменты структур металлов и твердых растворов



Большие стехиометрические кластеры:
фрагменты плотнейших упаковок

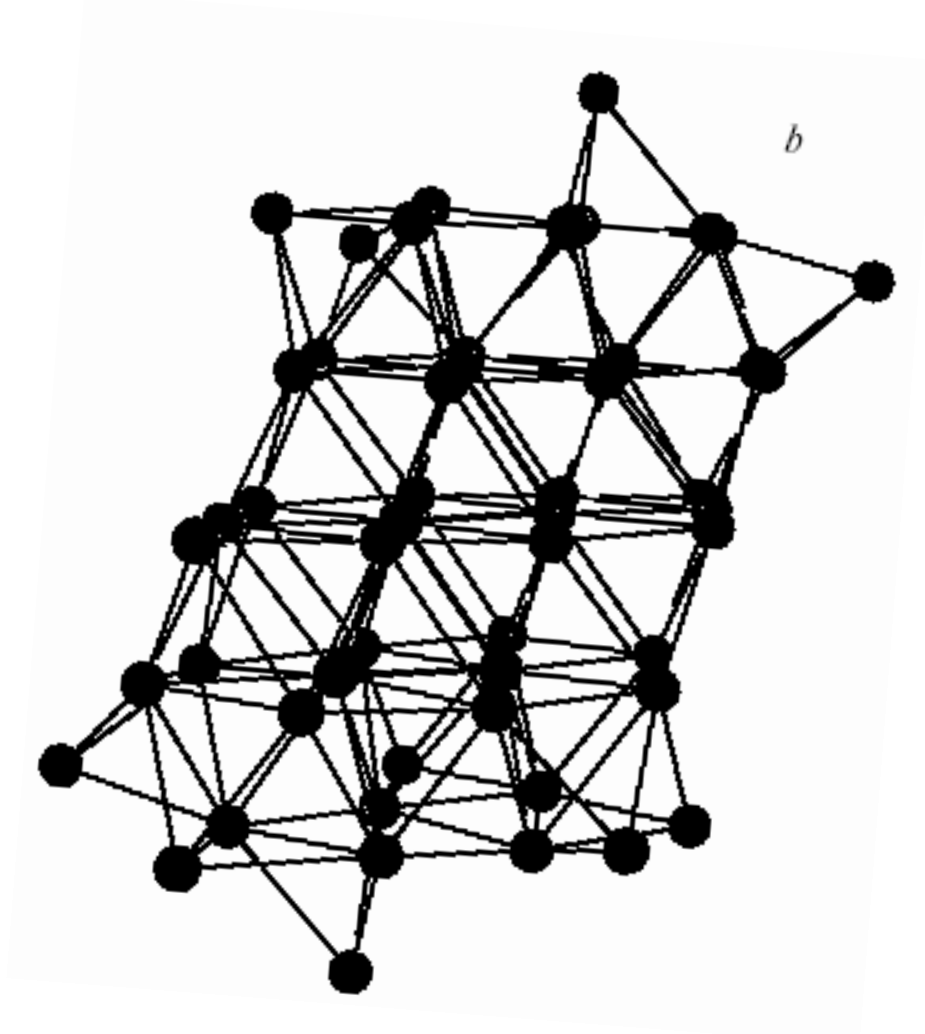


ГЦК-тип



ГПУ-тип

Большой кластер «смешанного» типа



A

B

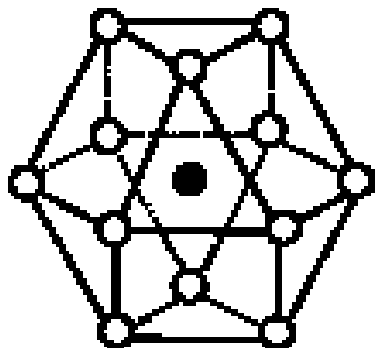
A

C

A

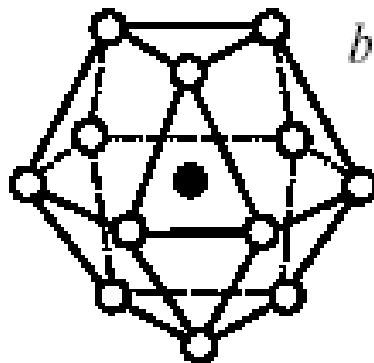


Окружение атомов металла с к.ч.=12



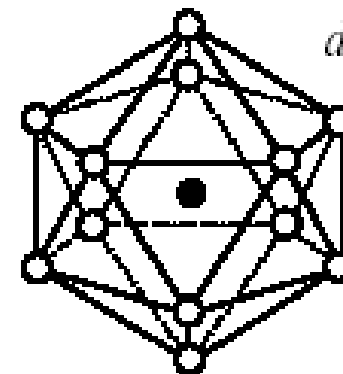
кубооктаэдр
($m \bar{3}m$); ГЦК

a



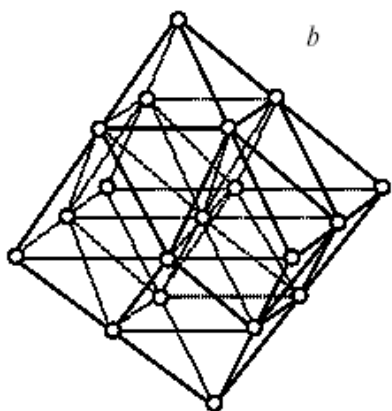
антикубооктаэдр
($\bar{6}m2$); ГПУ

b



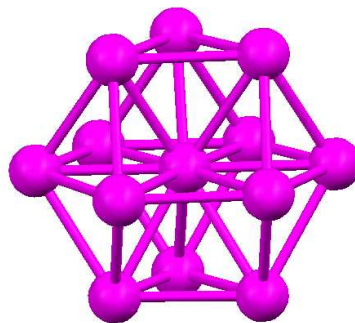
икосаэдр
($m \bar{5}$); МсКау

d

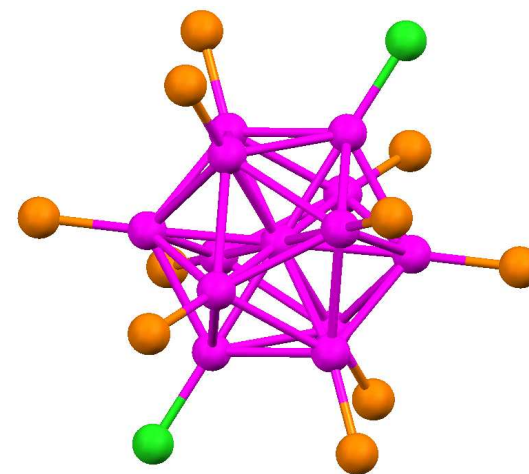


Pd_{19} в $\text{Pd}_{23}(\text{CO})_{22}(\text{PEt}_3)_6$

b



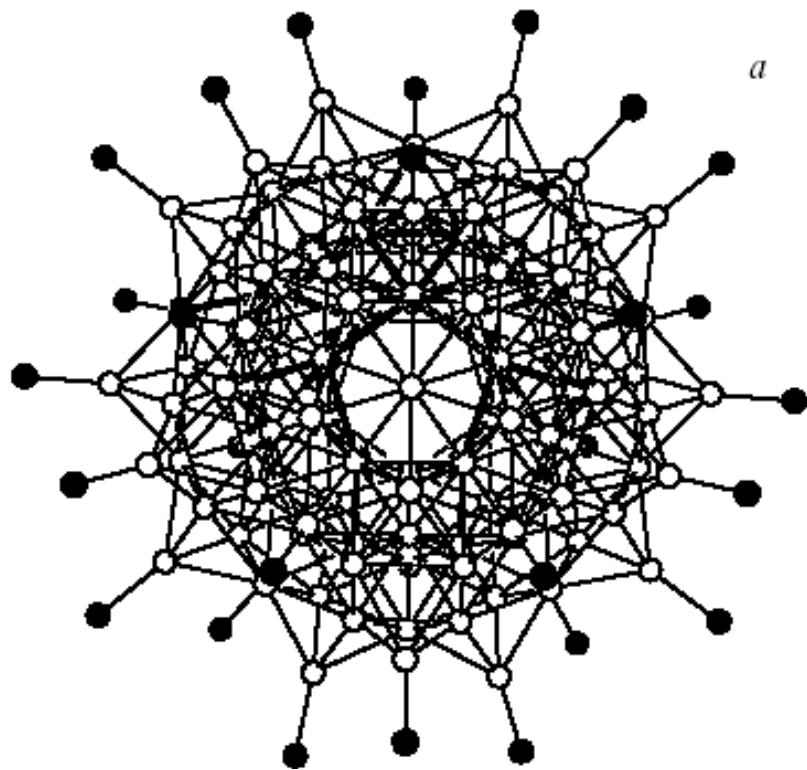
$[\text{Rh}_{13}\text{H}_x(\text{CO})_{26}]^{q-}$



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

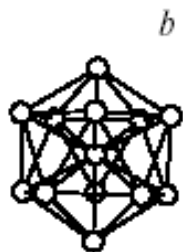
$\text{Pd}_{145}(\text{CO})_{60}(\text{PEt}_3)_{30}$: данные РСА

(N.T.Tran, D.R.Powell, L.F.Dahl, Angew. Chem. Int. Ed., 2000, 39, 4121)

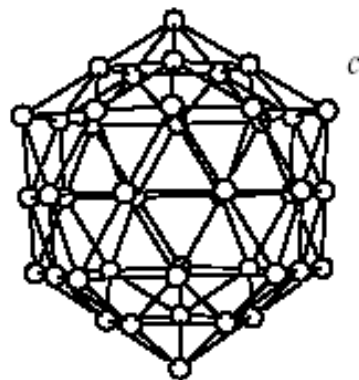


- (1) Макеевское двухоболочечное икосаэдрическое ядро Pd_{55} (1+12+42)
- (2) Оболочка $\text{Pd}_{60}(\text{CO})_{60}$
- (3) 30 «шапок» $\text{Pd}(\text{PEt}_3)$

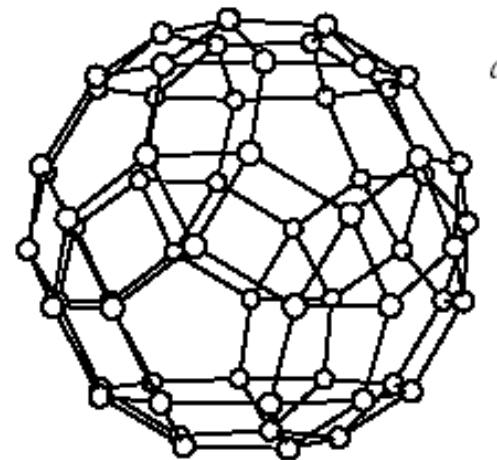
**диаметр металлоостова 1.7 нм
(наночастица в кристалле!)**



Pd_{13}

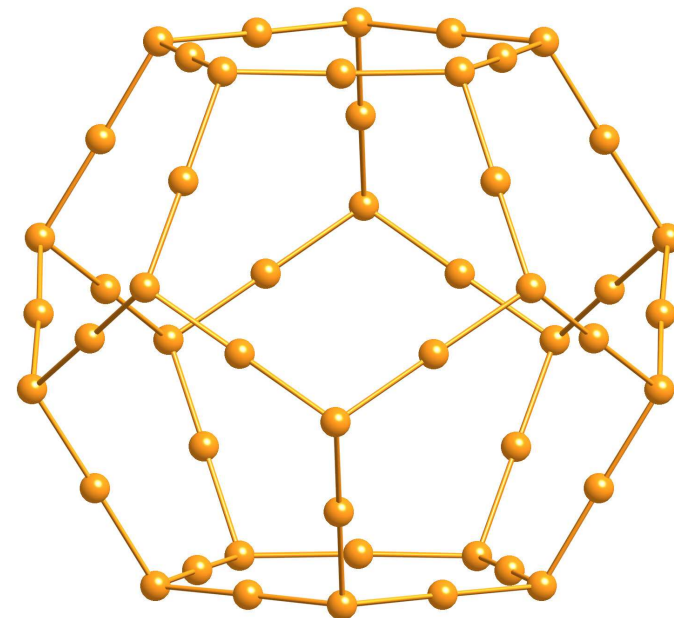
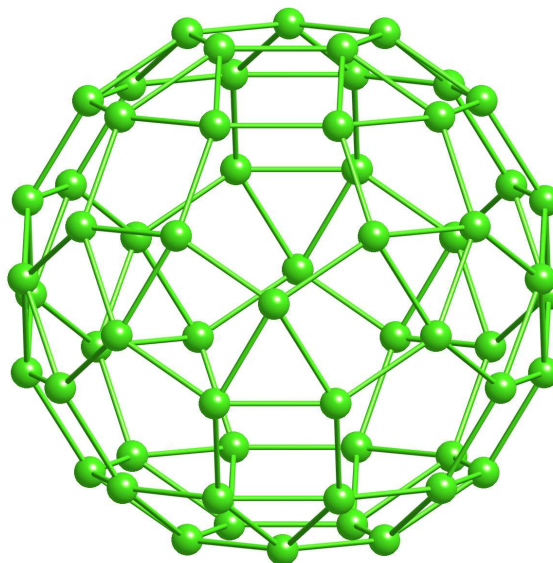
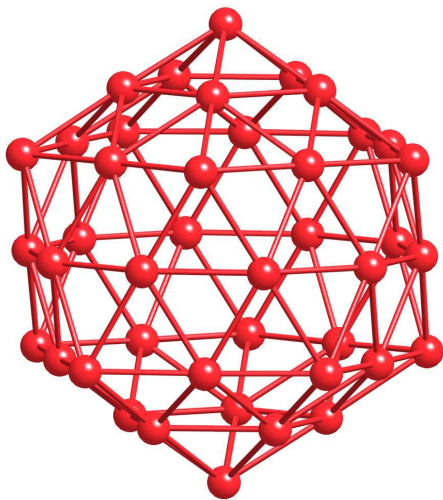
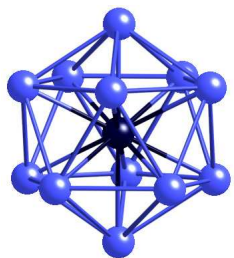
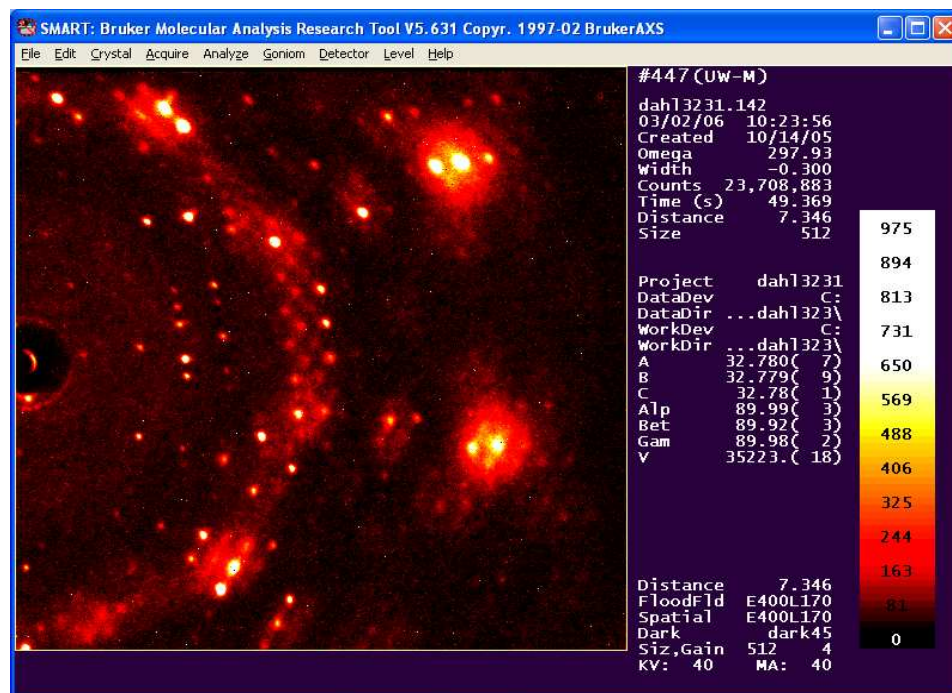
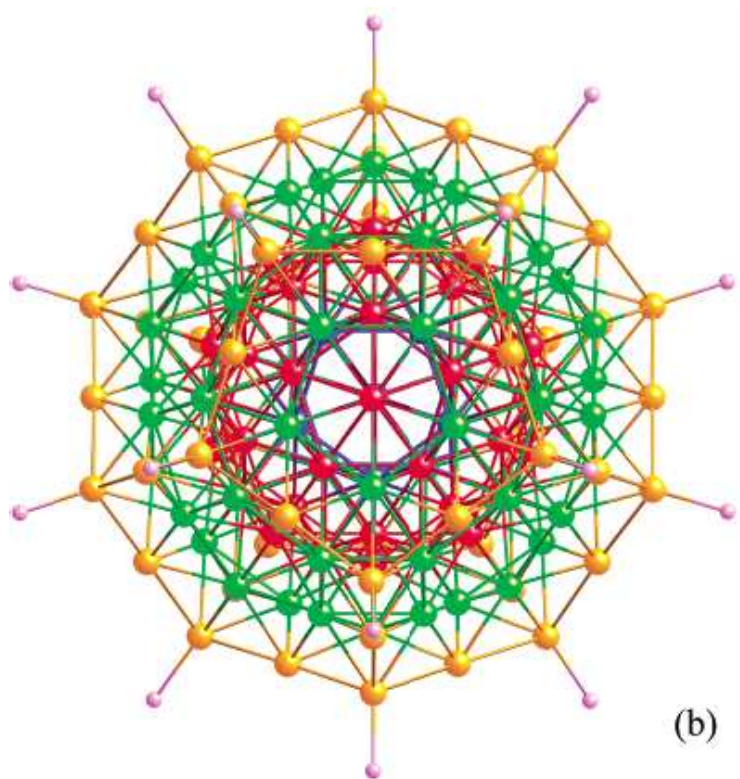


Pd_{42}

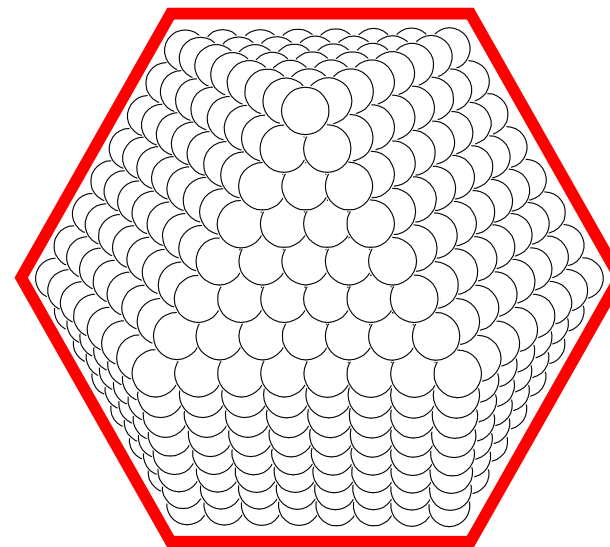
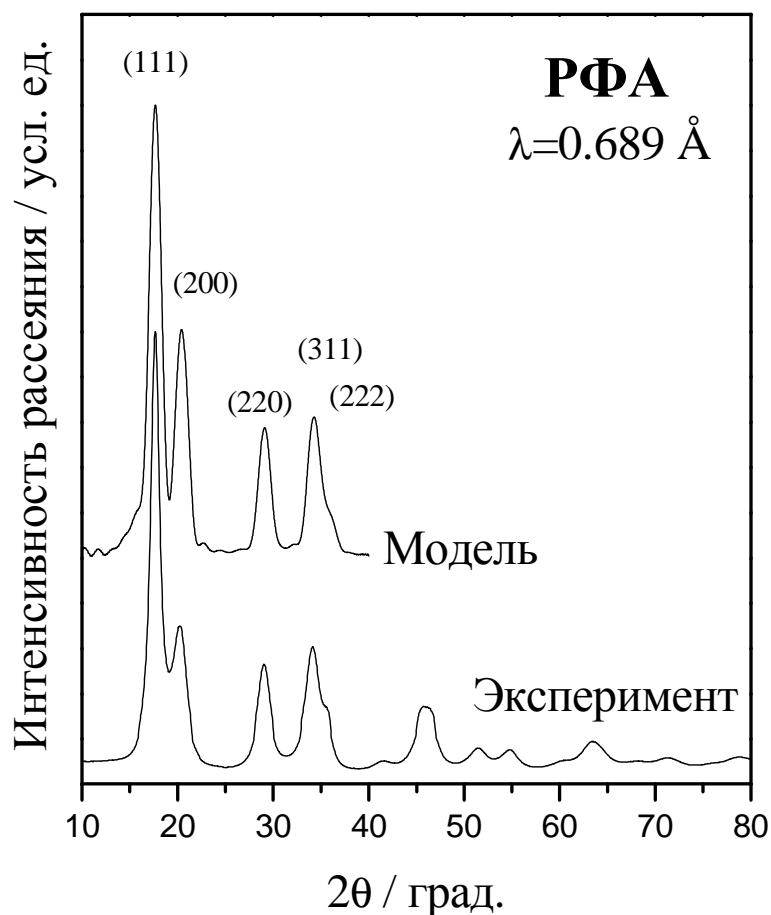


Pd_{60}

165-ядерный кластер $\text{Pt}_x\text{Pd}_{165-x}(\text{CO})_{72}(\text{PPh}_3)_{20}$: данные PCA (E.G.Mednikov, M.C.Jewell, L.F.Dahl, JACS, 2007, **129** (37), 11619–11630)



«Палладиевые черни»: наночастицы ГЦК-Pd (см. лекцию №2)



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

О.А.Белякова, ИНЭОС РАН, 2004 г.