

Лекция 11

Металлическая связь.

Структуры металлов и интерметаллидов.



Металлическая связь

- Коллективизацию электронов в металлическом кристалле часто представляют следующим образом: положительно **заряженные остовы атомов** «плавают» в отрицательно заряженном «электронном газе» (**общем!**), оставаясь, однако, в узлах кристаллической решетки.





МАРКС О ЧАСТНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

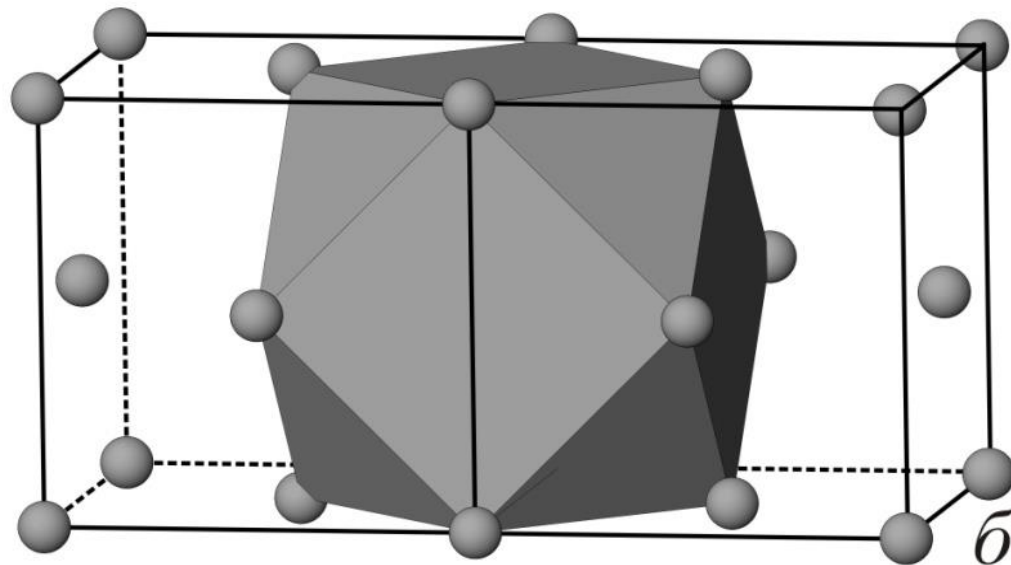
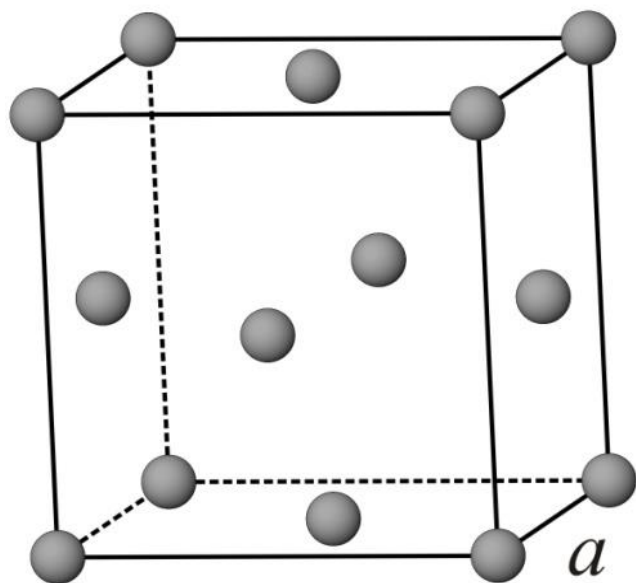
«Вы приходите в ужас от того, что мы хотим уничтожить частную собственность. Но в вашем нынешнем обществе частная собственность уничтожена для девяти десятых его членов; она существует именно благодаря тому, что не существует для девяти десятых.»

Вы упрекаете нас, следовательно, в том, что мы хотим уничтожить собственность, предполагающую в качестве необходимого условия отсутствие собственности у огромного большинства общества. Одним словом, вы упрекаете нас в том, что мы хотим уничтожить вашу собственность. Да, мы действительно хотим это сделать.»

Манифест Коммунистической партии. 1848 г. — Карл Маркс, Фридрих Энгельс

* ARTYUSHENKOOLEG.RU *

Поэтому **структура типичного металла**
не обнаруживает признаков направленности связи
и либо подчиняется законам плотнейших упаковок,
либо приближается к ним



1) Структурный тип Cu (ГЦК) –
трехслойная плотнейшая упаковка

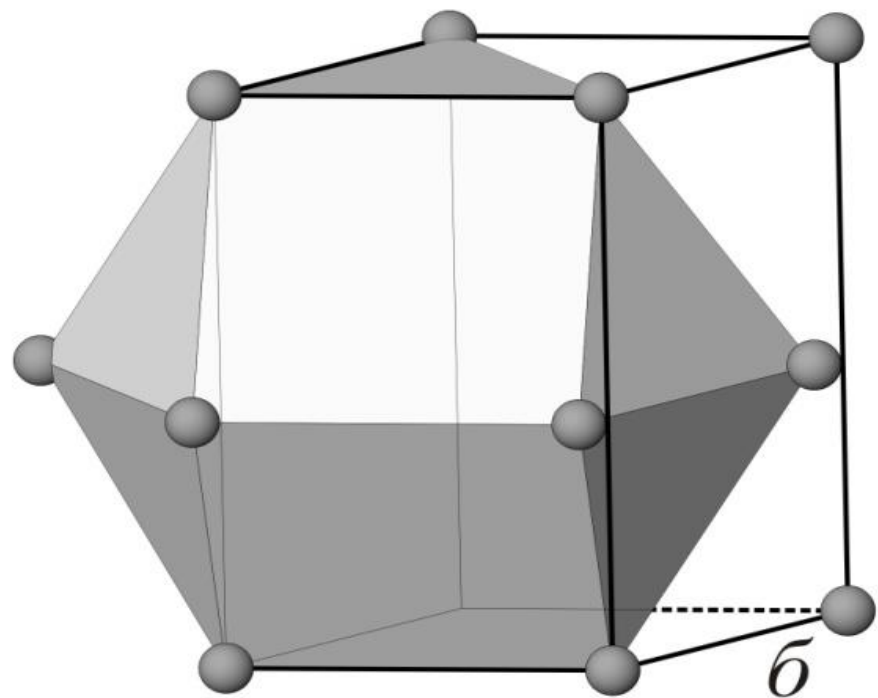
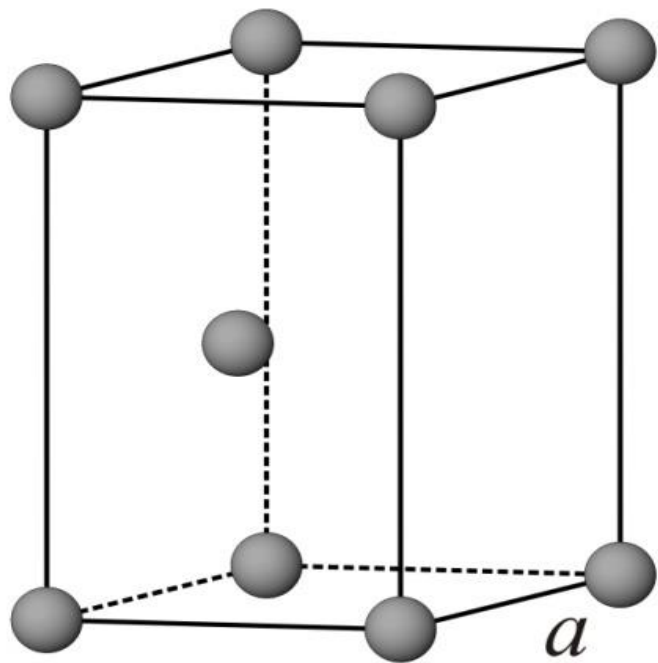
Структурный тип Cu (ГЦК)

Ag; код =52257; $a= 4,0855 \text{ \AA}$	Ne; код =24602 ; $a= 4,52 \text{ \AA}$
Al; код =53774; $a= 4,046 \text{ \AA}$	Ni; код =41508; $a= 3,45 \text{ \AA}$
Ar; код =24788; $a= 5,256 \text{ \AA}$	Pb; код =52253; $a= 4,9496 \text{ \AA}$
Au; код =52249; $a= 4,0781 \text{ \AA}$	Pd; код =64914; $a= 3,991 \text{ \AA}$
Ca; код =44348; $a= 5,5884 \text{ \AA}$	Pt; код =41525; $a= 3,97 \text{ \AA}$
Ce; код =150482; $a= 5,14 \text{ \AA}$	Rh; код =52252; $a= 3,8043 \text{ \AA}$
Cu ; код =52256; $a= 3,615 \text{ \AA}$	Sr; код =77368; $a= 6,061 \text{ \AA}$
Fe(γ); код =53449; $a= 3,6544 \text{ \AA}$	Th; код =53787; $a= 5,12 \text{ \AA}$
Ir; код =53813; $a= 3,815 \text{ \AA}$	Xe; код =43428; $a= 6,1317 \text{ \AA}$
Kr; код =43726; $a= 5,638 \text{ \AA}$	Yb; код =653477; $a= 5,4847 \text{ \AA}$

[karlsruhe.de/en/leistungen/kristallographie/icsd.html](https://www.fiz-karlsruhe.de/en/leistungen/kristallographie/icsd.html) - крупнейшая в мире база данных достоверных структурных расшифровок для неорганических кристаллов. База данных создана и поддерживается институтом Лейбница в Карлсруэ (Германия) и в настоящее время содержит около двухсот тысяч расшифрованных кристаллических структур неорганических соединений. Обновления базы проводятся дважды в год (весной и осенью), когда происходит ее пополнение данными, полученными из научных журналов и других достоверных источников. Ежегодно к ICSD добавляется около 6000 структур.

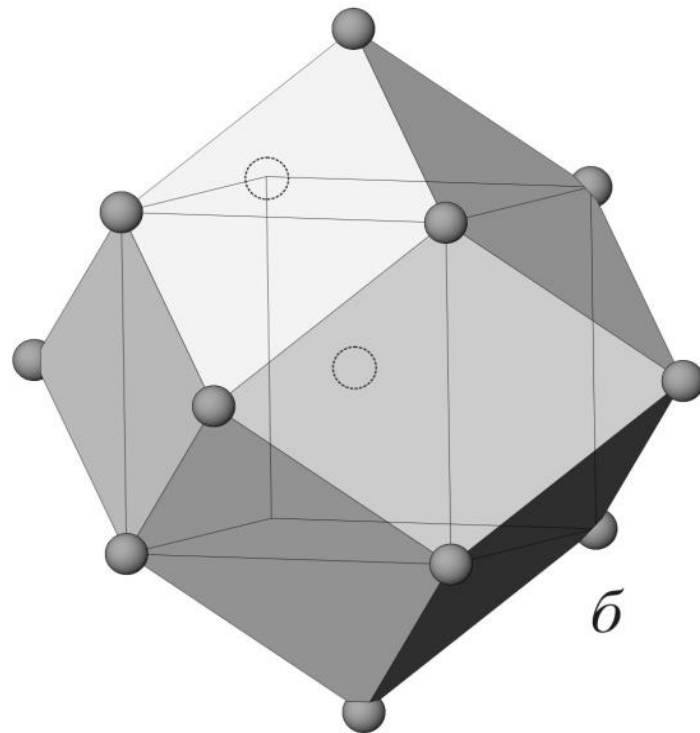
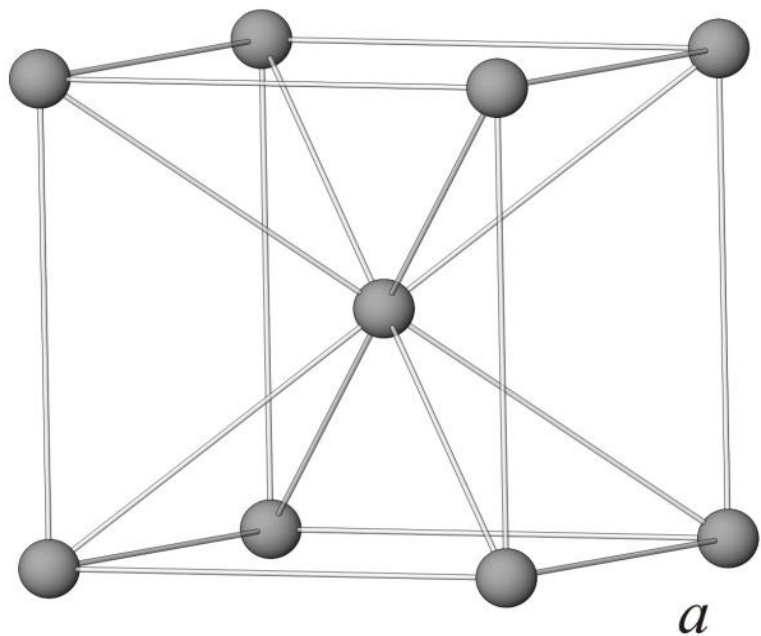
Оконный интерфейс ICSD современен, прост в использовании и обеспечивает разнообразные возможности поиска необходимой информации. Каждый набор данных содержит полную информацию о структуре неорганического кристаллического соединения. Карточка содержит также библиографическую информацию о структуре и, в большинстве случаев, также ссылку на соответствующий полнотекстовый первоисточник информации. Возможен поиск по физическим и химическим свойствам соединения.

The screenshot shows the 'Search ICSD' web interface. At the top, there are tabs for 'Chemistry', 'Crystal Data', 'Reduced Cell', 'Symmetry', and 'Reference'. Below the tabs is a periodic table where several elements are highlighted in different colors: H, D, T (green); Li, Be (light blue); Na, Mg (light blue); K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr (light blue); Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe (light blue); Cs, Ba, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn (light blue); Fr, Ra, Rf, Ha (light blue); La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu (red); Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr (purple). Above the table, there are search filters: 'MET TRM NOM' and 'TRU ALE CHA'. To the right of the table, there are search options: 'And' (selected) and 'And Not', 'Or' and 'Or Not', 'Element Count' (input fields), 'Element Subscript' (input fields), and 'Oxidation State' (input fields). Below the table, there are radio buttons for 'Type': 'Normal' (selected), 'Exclusive AND', and 'Exclusive OR'. At the bottom, there are buttons for 'Reset', 'Clear Page', and 'Search'.



2) Структурный тип Mg (ГПУ-
двухслойная плотнейшая гексагональная упаковка

Формула	ICSD код	a , Å	c , Å	c/a
Ru	40354	2,7508	4,2819	1,557
Be	1425	2,2858	3,5843	1,568
Ho	56226	3,5773	5,6158	1,570
Er	53387	3,5588	5,5874	1,570
Y	660002	3,6474	5,7306	1,571
Tm	43584	3,5372	5,5619	1,572
Dy	53357	3,5903	5,6475	1,573
Mg	52260	3,3085	5,2106	1,575
Os	40323	2,724	4,295	1,577
Tb	52495	3,601	5,6936	1,581
Lu	44909	3,5031	5,5509	1,585
Ti	43416	2,95111	4,68433	1,587
Gd	43579	3,631	5,777	1,591
Zr	53785	3,23	5,14	1,591
Sc	52411	3,3088	5,268	1,592
Tl	77372	3,4566	5,5248	1,598
Tc	52498	2,743	4,4	1,604
He	44396	3,531	5,693	1,612
Re	40355	2,76	4,458	1,615
Ce	53776	3,66	5,92	1,617
Co	53806	2,514	4,105	1,633
Hf	53786	3,32	5,46	1,645
Zn	53769	2,67	4,966	1,860
Cd	53770	2,966	5,606	1,890



3) Структурный тип α -Fe (или α -W)
(ОЦК- объемноцентрированная кубическая упаковка)

Структурный тип α -Fe (или α -W)
(ОЦК- объемноцентрированная кубическая упаковка)

Li; код =53752; $a= 3,507 \text{ \AA}$	Cr; код =44731; $a= 2,88494 \text{ \AA}$
Na; код =44757; $a= 4,235 \text{ \AA}$	V; код =151408; $a= 3,0338 \text{ \AA}$
K; код =53754; $a= 5,21 \text{ \AA}$	Nb; код =151406; $a= 3,2941 \text{ \AA}$
Rb; код =44755; $a= 5,605 \text{ \AA}$	Ta; код =151407; $a= 3,2959 \text{ \AA}$
Cs; код =44754; $a= 6,067 \text{ \AA}$	Mo; код =643959; $a= 3,1403 \text{ \AA}$
Ba; код =44719; $a= 5,01 \text{ \AA}$	W; код =653433; $a= 3,1585 \text{ \AA}$
Fe; код =52258; $a= 2,8665 \text{ \AA}$	Eu; код =44498; $a= 4,582 \text{ \AA}$

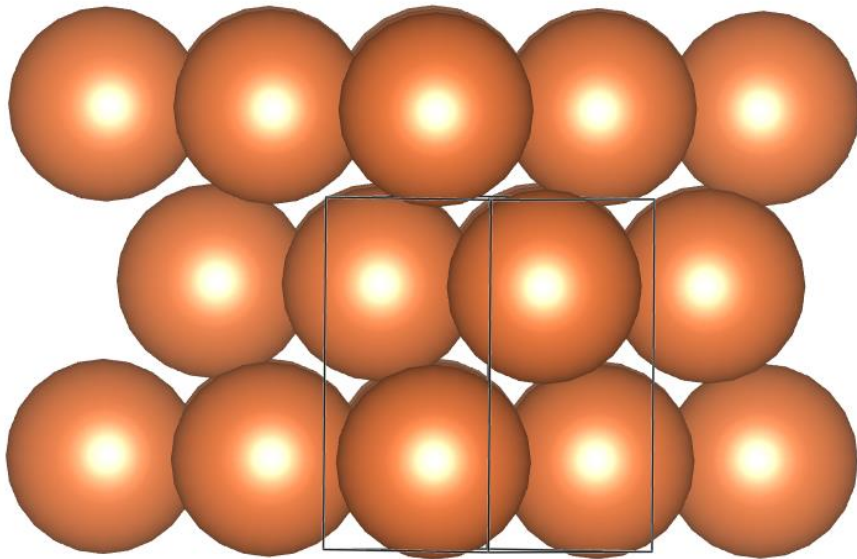
Структуры с многослойными упаковками

Формула	ПУ	ICSD код	a , Å	c , Å
La	4 (кz) ₂	641380	3,77	12,159
Pr	4 (кz) ₂	649183	3,672	11,834
Nd	4 (кz) ₂	645585	3,658	11,799
Am	4 (кz) ₂	609752	3,473	11,232
Cm	4 (кz) ₂	622376	3,52	11,356
Bk	4 (кz) ₂	617264	3,412	11,06
Cf	4 (кz) ₂	622351	3,38	11,025
Sm	9 (кzz) ₃	76031	3,621	26,25

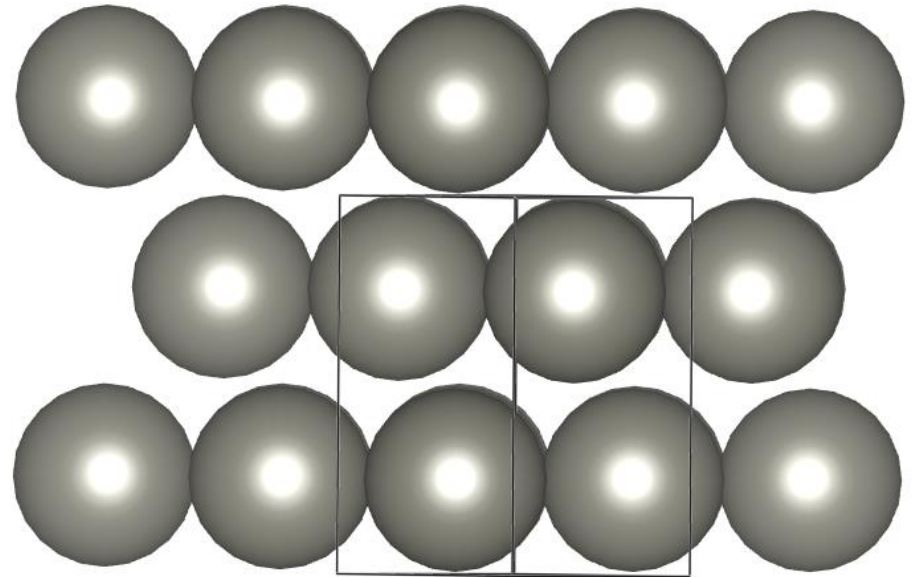
Переход от ковалентной связи к металлической

Переход к металлической связи от ковалентной

Если обычно отношение c/a лишь немного отличается от идеального (1.57-1.65), как для структур Mg (1.62), β -Ca (1.64), Be (1.57) и др., то для структур **Zn** и **Cd** оно заметно увеличено и достигает 1.86 и 1.89 соответственно.



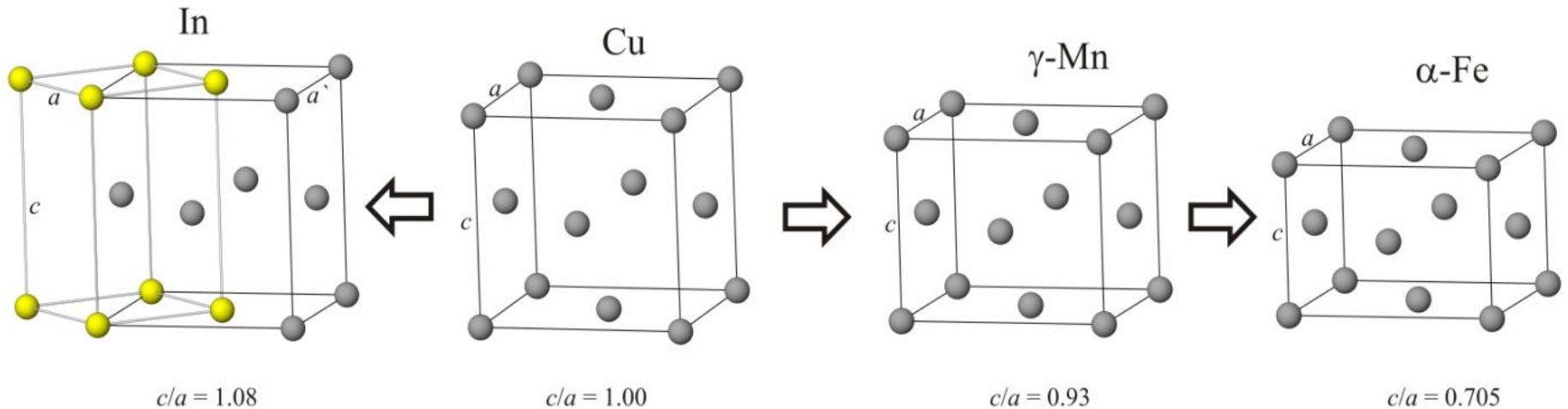
(Mg1-Mg1)	=	3.20880 (0)	Å
(Mg1-Mg1)	=	3.20880 (0)	Å
(Mg1-Mg1)	=	3.19654 (0)	Å
(Mg1-Mg1)	=	3.19654 (0)	Å
(Mg1-Mg1)	=	3.20880 (0)	Å
(Mg1-Mg1)	=	3.20880 (0)	Å
(Mg1-Mg1)	=	3.19654 (0)	Å
(Mg1-Mg1)	=	3.19654 (0)	Å
(Mg1-Mg1)	=	3.19654 (0)	Å
(Mg1-Mg1)	=	3.19654 (0)	Å
(Mg1-Mg1)	=	3.19654 (0)	Å
(Mg1-Mg1)	=	3.19654 (0)	Å
(Mg1-Mg1)	=	3.20880 (0)	Å
(Mg1-Mg1)	=	3.20880 (0)	Å



(Zn1-Zn1)	=	2.66500 (0)	Å
(Zn1-Zn1)	=	2.66500 (0)	Å
(Zn1-Zn1)	=	2.91301 (0)	Å
(Zn1-Zn1)	=	2.91301 (0)	Å
(Zn1-Zn1)	=	2.66500 (0)	Å
(Zn1-Zn1)	=	2.66500 (0)	Å
(Zn1-Zn1)	=	2.91301 (0)	Å
(Zn1-Zn1)	=	2.91301 (0)	Å
(Zn1-Zn1)	=	2.91301 (0)	Å
(Zn1-Zn1)	=	2.91301 (0)	Å
(Zn1-Zn1)	=	2.91301 (0)	Å
(Zn1-Zn1)	=	2.91301 (0)	Å
(Zn1-Zn1)	=	2.66500 (0)	Å
(Zn1-Zn1)	=	2.66500 (0)	Å

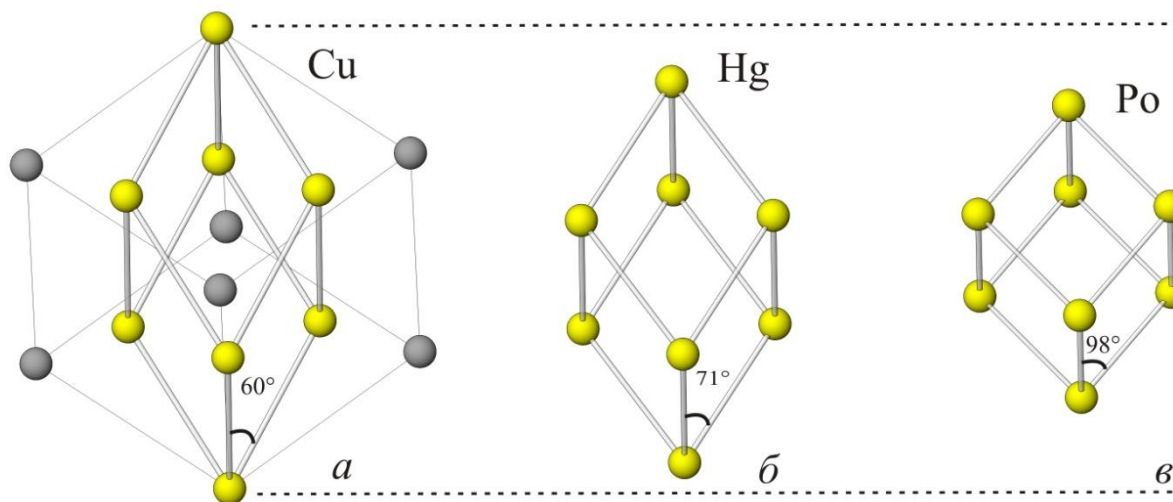
Переход к металлической связи от ковалентной

Если обычно отношение c/a лишь немного отличается от идеального (1.57-1.65), как для структур Mg (1.62), β -Ca (1.64), Be (1.57) и др., то для структур **Zn** и **Cd** оно заметно увеличено и достигает 1.86 и 1.89 соответственно.



Структуры металлов, которые получаются деформацией ГЦК

Переход к металлической связи от ковалентной

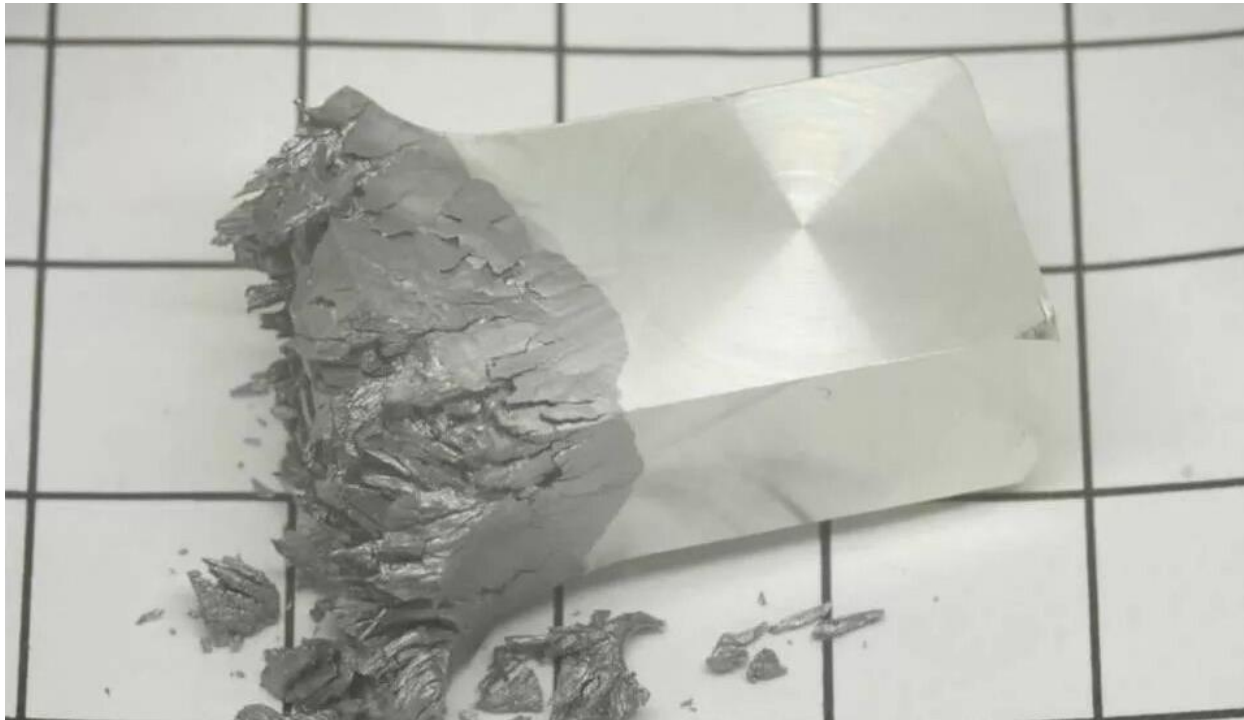


Структура
ртути в
сравнении со
структурой
меди

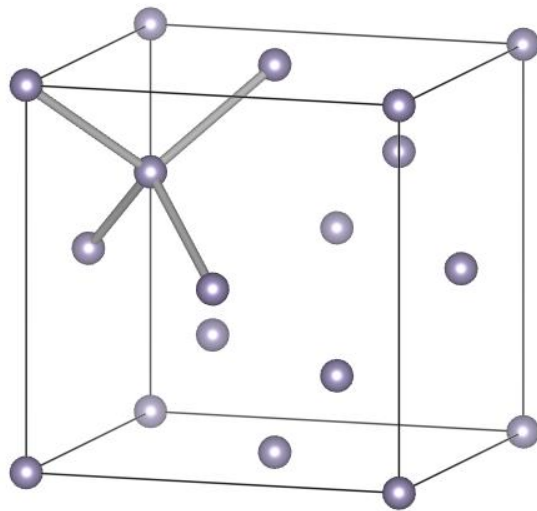
(увеличение КЧ)



Структура серого и белого олова

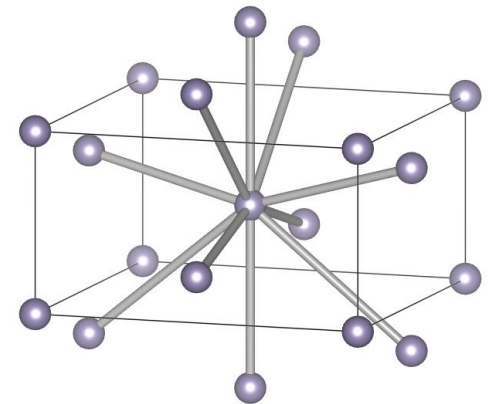


$a = 6,473$

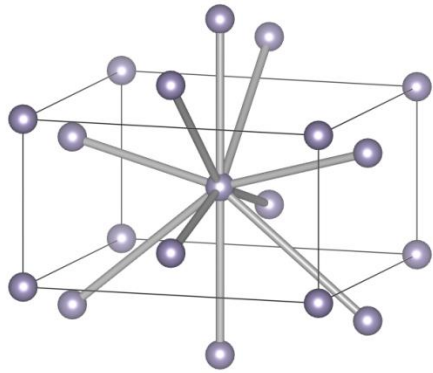


$a = b = 5,831$

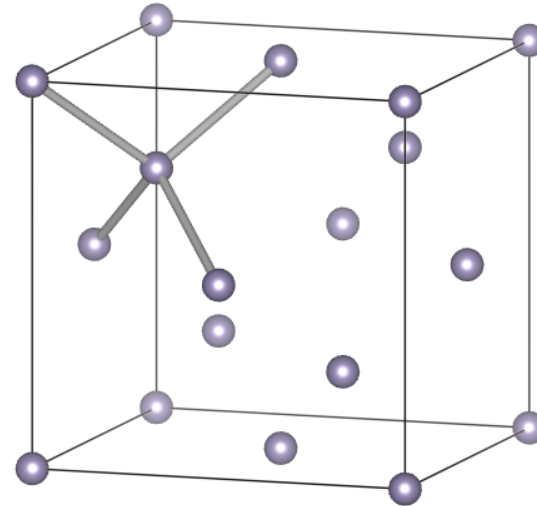
$c = 3,182$



Переход от металлической связи к ковалентной



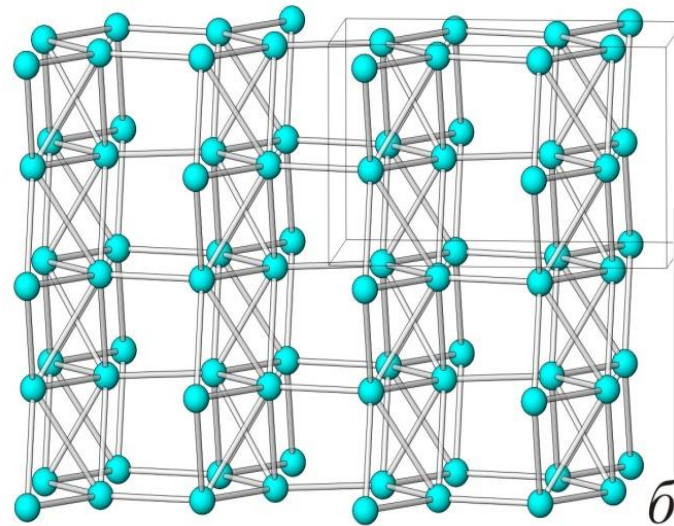
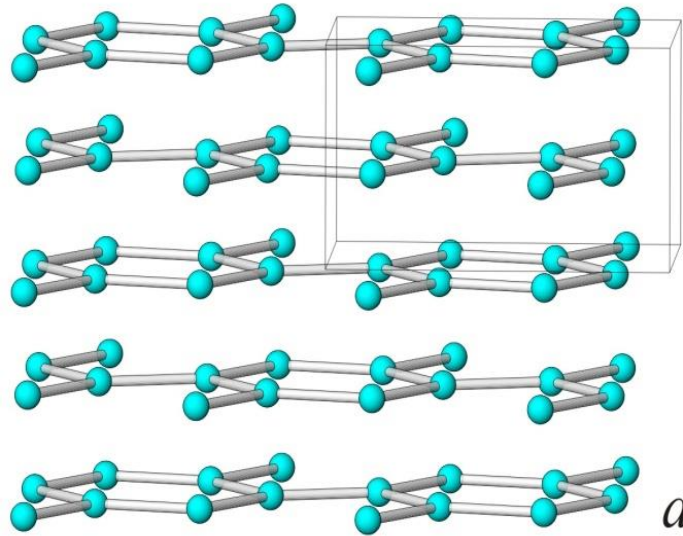
Структура белого олова



Структура серого олова

В результате «сжатия» СТ алмаза тетраэдр сильно сплющивается, и кроме четырех атомов, находящихся в его вершинах, ближайшими соседями каждого атома Sn оказываются еще два атома вдоль оси L_4 . Четыре кратчайших расстояния Sn-Sn равны $3,03 \text{ \AA}$, два следующих $3,18 \text{ \AA}$ и еще четыре соседа располагаются на расстояниях $3,76 \text{ \AA}$, отличающихся от самых коротких на 20%. Итак, координационное число белого Sn может быть представлено в виде $4+2+4=10$.

Переход от металлической связи к ковалентной



l (Ga1-Ga1) =	2.731 (4)	Å
l (Ga1-Ga1) =	2.786 (4)	Å
l (Ga1-Ga1) =	2.482 (7)	Å
l (Ga1-Ga1) =	2.691 (6)	Å
l (Ga1-Ga1) =	2.691 (6)	Å
l (Ga1-Ga1) =	2.731 (4)	Å
l (Ga1-Ga1) =	2.786 (4)	Å

Своеобразной ромбической (псевдотетрагональной) структурой отличается кристаллический галлий. Формально в нем можно выделить искаженные графитоподобные слои с тремя ближайшими соседями, однако в отличие от графита кратчайшие расстояния между атомами в слое (в среднем 2,62 Å) лишь немного меньше, чем между «слоями» (в среднем 2,76 Å). За счет соседних слоев КЧ становится равным 7, и структуру в общем нельзя рассматривать как слоистую.

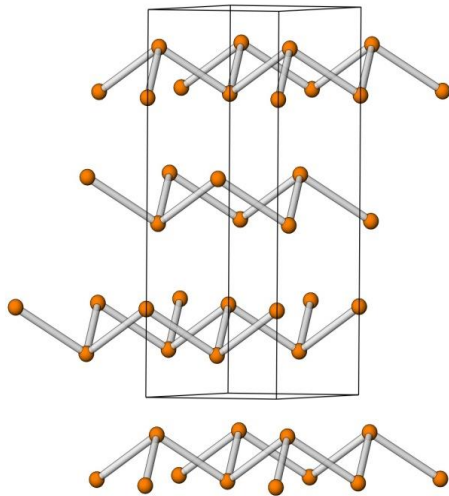
Переход от металлической связи к ковалентной

Кристалл	R_1 (КЧ ₁)	R_2 (КЧ ₂)	R_2/R_1	КЧ ₁ +КЧ ₂
S	2,02 (2 - в кольце)	3,30 (4 между кольцами)	1,63	2+4 =6
Se	2,36 (2 - в цепи)	3,21 (4 между цепями)	1,36	2+4 =6
Te	2,84 (2 - в цепи)	3,39 (4 между цепями)	1,19	2 +4=6
Po	3,36 (6)	4,40 (6)	1,31	6+6=12

В ряду S-Te (Po) происходит переход от типично молекулярной структуры ромбической серы (молекула S₈ с расстоянием S-S внутри молекулы 2,11, а между ними 3,27 Å) до структуры полуметаллического полония, близкой к структурному типу ртути (КЧ = 6), описанному выше как искажение плотнейшей кубической упаковки

Переход от металлической связи к ковалентной

Кристалл	R_1 (КЧ ₁)	R_2 (КЧ ₂)	R_2/R_1	КЧ ₁ +КЧ ₂
As	2,51 (3 – в слое)	3,15 (3 – между слоями)	1,25	6
Sb	2,87 (3 – в слое)	3,37 (3 – между слоями)	1,17	6
Bi	3,10 (3 – в слое)	3,47 (3 – между слоями)	1,12	6



Разница в расстояниях внутри слоя и между слоями постепенно уменьшается, и в случае полуметаллического Bi составляет расстояние лишь на 12 % большее, чем расстояние в слое

Переход от металлической связи к ковалентной

В целом, благодаря усилению металлических свойств сверху вниз и справа налево в Периодической Системе, полуметаллы (металлоиды) образуют *диагональный пояс*, передвигаясь от третьей (В, Ga), к четвертой (β -Sn), пятой (Sb, Bi) и шестой (Ta, Po) группам. Слева от них располагаются типичные металлы, а справа – неметаллы.

Переход от металлической связи к ковалентной

- Очень сложные структуры имеют различные по симметрии полиморфные модификации кристаллического бора, первого элемента *металлоидного пояса*, с числом атомов в элементарной ячейке от 12 до 1708.
- В них КЧ(В)=5 и выше, а расстояния В-В колеблются в пределах от 1,72 до 1,92 Å.
- Такие структурные особенности указывают на сильное влияние направленности связи, так как КЧ=5 отвечает правилу октета. Однако более высокие значения КЧ для некоторых других позиций В в этих структурах отражают вклад металлической составляющей связи

ЗОННАЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛА

- Строение таких молекул, как Li_2 , Na_2 и другие, очень похоже на строение молекулы H_2 : σ -связь между атомами осуществляется благодаря перекрыванию s -орбиталей атомов
- В парах атомы типичных металлов связываются друг с другом ковалентными связями. Энергия связи для них подчиняется общей для других ковалентных молекул зависимости от межатомного расстояния
- Иное положение возникает при конденсации таких молекул и образовании кристалла. Результатом является появление огромного числа нелокализованных, или **многоцентровых орбиталей**, которые захватывают весь кристалл
- Поэтому дискретные уровни, на которых располагаются электроны в изолированных атомах, при образовании кристалла расплываются в полосу, **энергетическую зону**

ЗОННАЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛА

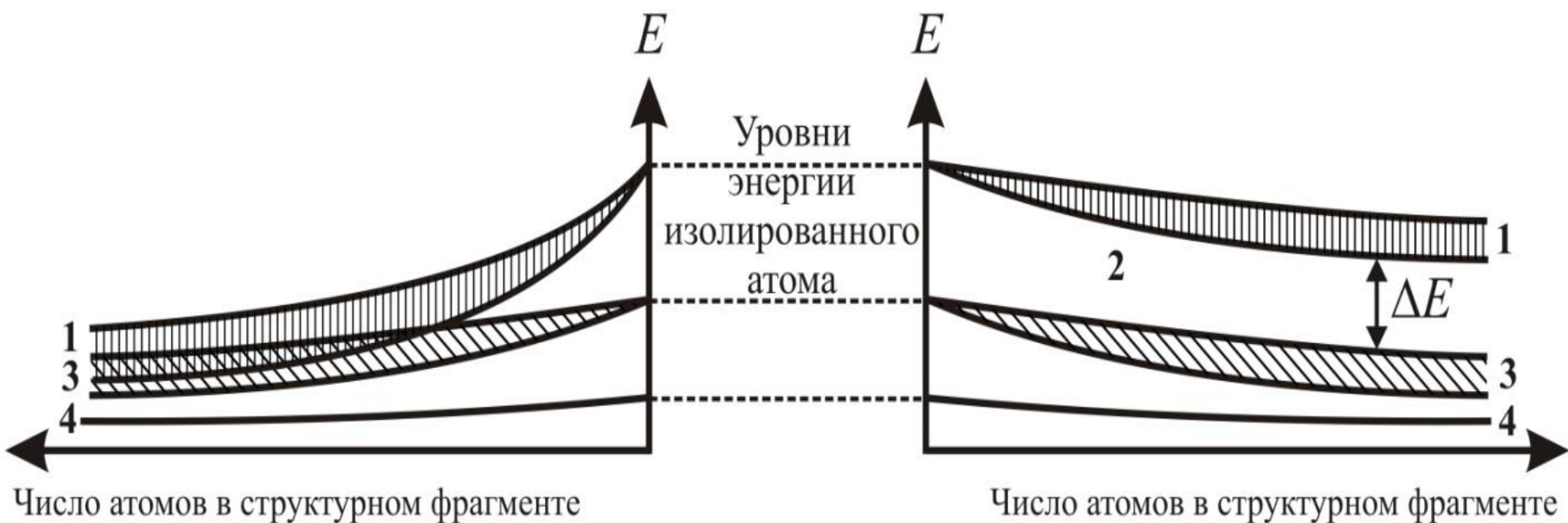
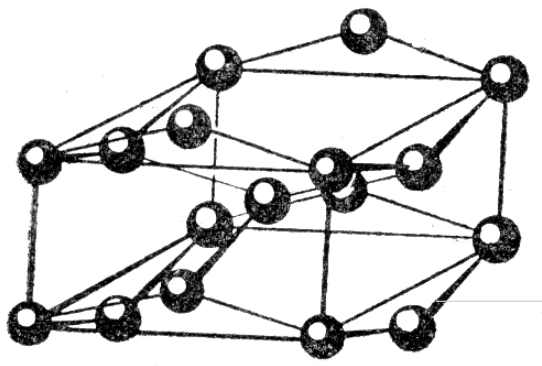


Схема взаимного расположения энергетических зон:
слева - металл, справа - полупроводник или диэлектрик;
1 - зона проводимости, 2 - запрещенная зона,
3 - валентная зона, 4 - внутренний уровень,
 ΔE – ширина запрещенной зоны (2)

ЗОННАЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛА

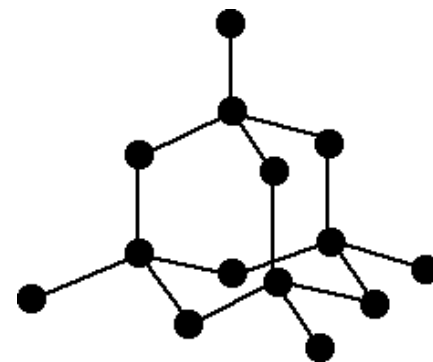
• Величина запрещенной зоны ΔE близка к тепловой энергии (серое олово со структурой алмаза). Поэтому большое число электронов из валентной зоны перескакивает в зону проводимости, где они коллективизируются всеми атомами кристалла

! При температурах ниже $13,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ устойчиво $\alpha\text{-Sn}$ (серое олово) кубической структуры типа алмаза; плотность $5,85\text{ г/см}^3$. Переход $\beta \rightarrow \alpha$ сопровождается превращением металла в порошок. При $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$ скорость превращений становится максимальной. Причём соприкосновение серого олова и белого приводит к «заражению» последнего.



металл

«Оловянная чума».



Хрупкий неметалл.

Кстати, почему? Это же структура алмаза!

ЗОННАЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛА

- Валентная зона не перекрывается с зоной проводимости. Этому случаю отвечает образование *диэлектриков* и *полупроводников*. Типичные диэлектрики есть как среди ионных кристаллов, например LiF и CaF₂ (12 эВ), так и среди ковалентных кристаллов, например алмаз (5,3 эВ).

- На границе между полупроводниками и диэлектриками находится карбид кремния SiC (3 эВ).

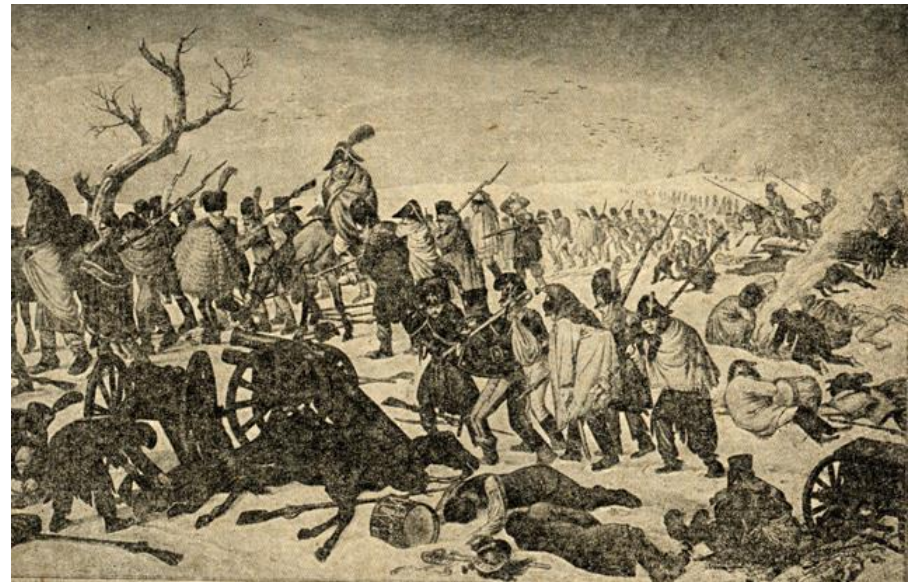
- Типичные полупроводники - кристаллы со структурами типа алмаза-сфалерита: Ge (0,75), **Si (1,12)**, AlSb (1,60), CdS (2,3 эВ).



Сказки интернета



*Гроза 12-ого года настала...
Кто тут нам помог?
Остервененье ли народа?
Барклай? Зима?
Иль русский бог?*





*Но бог помог - стал ропот ниже,
И скоро силою вещей
Мы очутились в Париже,
А русский царь главой царей.*

**Какие 2 вывода из этого отрывка Евгения Онегина
можно сделать?**

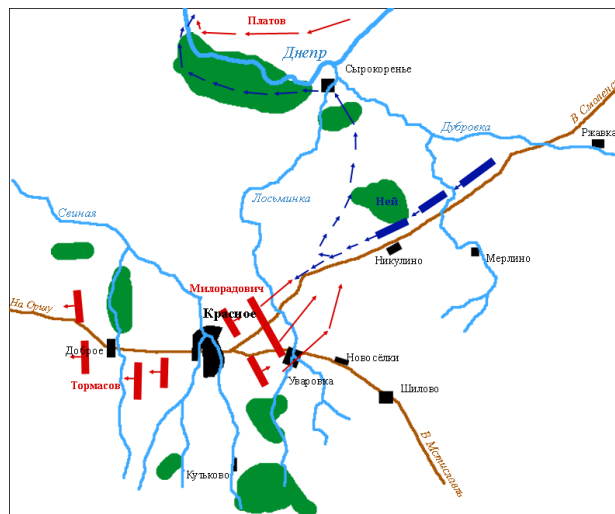
- 1) Пушкин не изучал в царскосельском лицее кристаллохимию, иначе точно бы придумал рифму про β - α оловянный переход...*
- 2) Полиморфные переходы **якобы** творят историю государств и континентов. Отнесемся к ним уважительно.
(Но преувеличивать нужно в меру.. – до Смоленска было не особо холодно, кстати)*

К слову, о водородной связи (следующая лекция)

Сражение под Красным 15-18 ноября 1812 г.

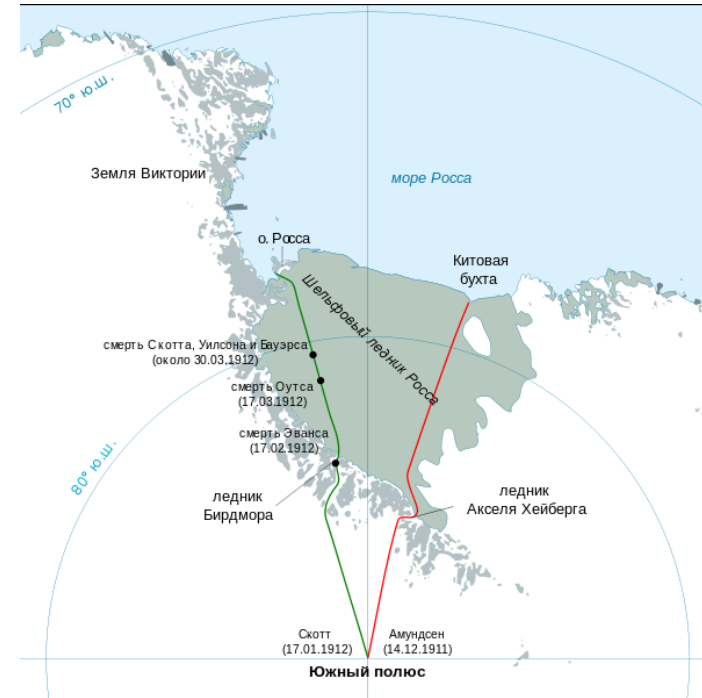
Есть показания о командовании Нея в критический момент. Нея сказал своим офицерам: *«Продвигаться сквозь лес! Нет дорог? Продвигаться без дорог! Идти к Днепру и перейти через Днепр! Река ещё не совсем замёрзла? Замёрзнет! Мари!»*

Нея с остатком корпуса в 3 тысячи человек ушёл на север **и по тонкому льду переправился через Днепр**, потеряв множество людей утонувшими в полыньях. Преследуемый казаками, он добрался 20 ноября до расположения Наполеона в Орше, сохранив лишь 800—900 человек.



Еще один интернет-миф про оловянную чуму (это уже вранье полное) – источник <http://ru.wikipedia.org/wiki>

«Оловянная чума» — одна из причин гибели экспедиции Скотта к Южному полюсу в 1912 г. Она осталась без горючего из-за того, что топливо просочилось через запаянные оловом баки



*Роберт Фалкон Скотт
англ. Robert Falcon Scott*



17 января 1912 года.



Руаль Амундсен



14 декабря 1911 года.

Классификация сплавов

Твердые
растворы

Интерметаллические
соединения

Механическая
смесь металлов

- Замещения:
Au и Ag
Cu и Ni
- Внедрения:
Fe и C

- Интерметаллиды:
 CuAl_2
 Ag_2Hg_3

- Смесь мелких кристалликов отдельных металлов, например Pb и Sb (припой)

**Структуры
некоторых
интерметаллидов**

Реализацией того или иного СТ для такого обширного класса соединений как интерметаллиды, к которым относятся соединения двух или нескольких металлических атомов между собой, управляет отдельный ряд правил, основанных как на геометрических, так и на электронных характеристиках элементов.

При соединении металлов разных химических элементов могут образовываться как неупорядоченные твердые растворы, так и соединения, обладающие собственной кристаллической структурой, отличной от родительских структур крайних членов *изоморфных рядов*.

Такие *промежуточные фазы* существуют в определенных интервалах концентраций — от достаточно широких в одних системах, до весьма узких в других (вплоть до строго определенной концентрации, соответствующей стехиометрическому соотношению между компонентами).

Среди промежуточных фаз можно отметить

фазы Юм–Розери
(электронные фазы)

фазы Лавеса

и другие.

К *электронным фазам Юм–Розери* относится большое число бинарных интерметаллических соединений, образованных двумя металлами с близкими размерами из следующих групп:

- 1) *одновалентный или переходный металл* (Cu, Ag, Au, Fe, Co, Ni, Mn, Pd, Pt, Rh, Zn, Cd, Hg),
- 2) *металл или полупроводник* (Be, Mg, Cd, Al, Sn, Si, Ge, As, Sb, Bi) – с другой.

Эти соединения, характеризуются определенным VEC отношением:

$3/2=21/14$ (β , μ и ζ -фазы),

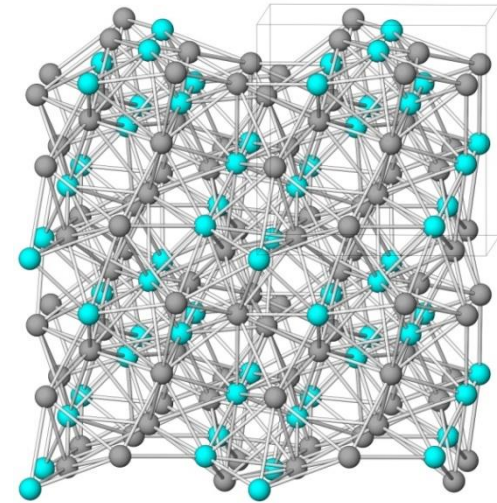
$21/13$ (γ -фазы),

$7/4=21/12$ (ε -фазы),

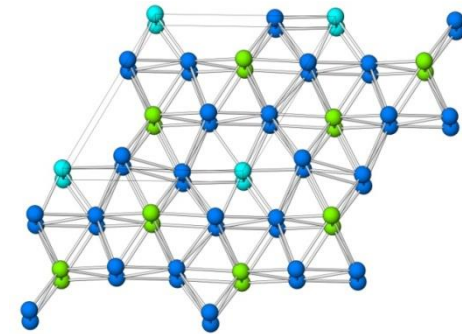
что, как правило, и определяет кристаллизацию в том или ином СТ. В фазах Юм–Розери расположение атомов по позициям может быть неупорядоченное.

β -фазы кристаллизуются в ОЦК структуре

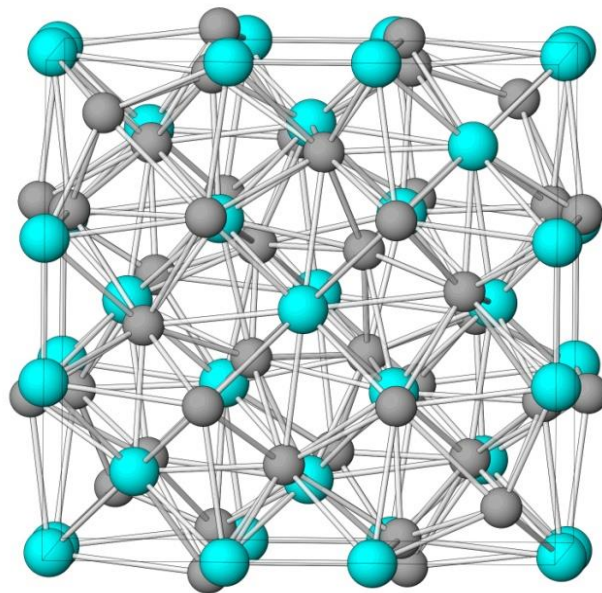
μ -фазы кристаллизуются в СТ β -Mn (кубическая сингония, пр. гр. $P4_132$). В этом СТ существуют две атомные позиции с кратностью 8 и 12, выделенные на рис. разным цветом (всего 20 атомов на ячейку). Каждая позиция имеет 12 ближайших соседей в диапазоне расстояний (в случае структуры β -Mn) от 2.36 до 2.69Å.



ζ -фазы кристаллизуются в гексагональных плотных структурах, относящихся к различным пространственным группам. В качестве примера на рис. приведена структура AgZn (атомы занимают 3 неэквивалентные позиции с кратностями 1, 2 и 6).



В СТ γ -латуни Cu_5Zn_8 (кубическая сингония, группа $I\bar{4}3m$ присутствуют две неэквивалентные позиции для атомов Cu с кратностями 8 и 12 и две неэквивалентные позиции для атомов Zn с кратностями 8 и 24 (рис.). Таким образом, элементарная ячейка содержит 52 атомные позиции которые в γ -фазах Юм-Розери занимают атомы разного типа. КЧ позиции Cu1 = 12 (9Zn+3Cu), КЧ Cu2 = 13 (10Zn+3Cu), КЧ Zn1 = 12 (6Cu+6Zn), КЧ Zn2 = 11 (6Cu+5Zn). Межатомные расстояния первой координационной сферы в структуре Cu_5Zn_8 лежат в интервале 2.53 – 2.85 Å.

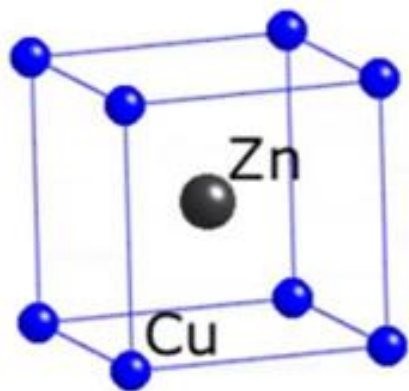


Соединение	Число вал. эл-нов	VEC
Cu_5Zn_8	$1 \times 5 + 2 \times 8 = 21$	$21:(5+8)=21:13$
Cu_9Al_4	$1 \times 9 + 3 \times 4 = 21$	$21:(9+4)=21:13$
$\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$	$1 \times 31 + 4 \times 8 = 63$	$63:(31+8)=21:13$

Латунь – сплав Cu-Zn (вес= 1.5 - с.т.CsCl). В левой колонке **все соединения кристаллизуются со структурным типом γ -латуни** ($13 \times 4 = 52$)

Правило валентно-электронной концентрации

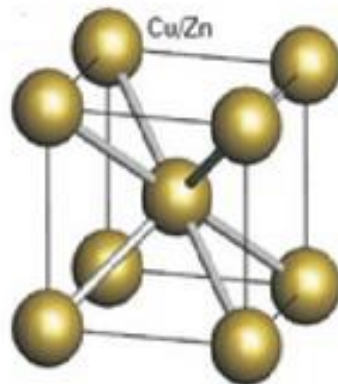
Структуры α -, β - и γ -латуни CuZn (а, б и в, соответственно)



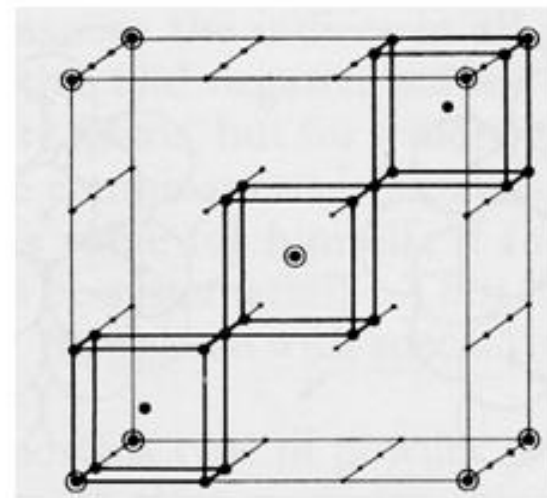
а



б



в



В структуре γ -латуни – 27 ячеек должны бы содержать 54 атома металла (27 Cu и 27 Zn). На самом деле сохраняются 52 атома. Обведенные кружки соответствуют 2 удаленным атомам.

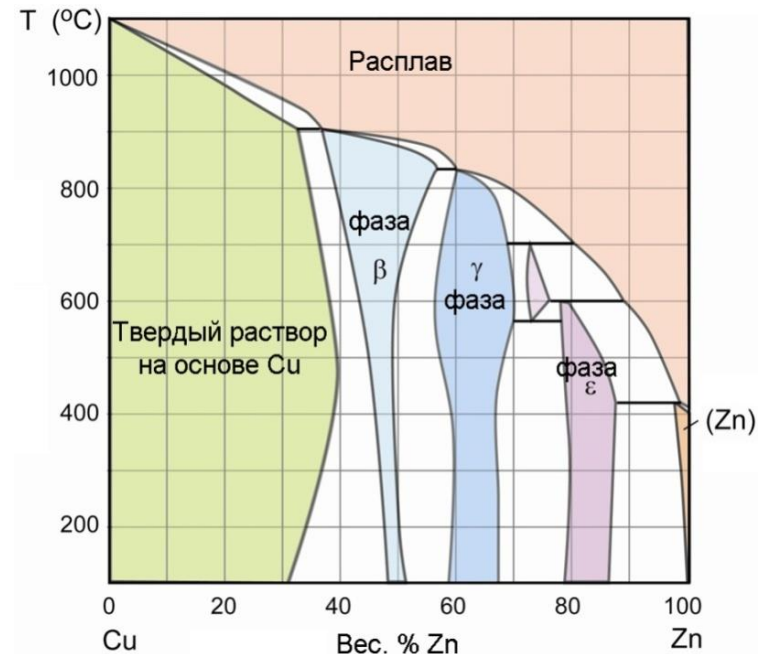
Структура ϵ -фаз отличается гексагональной симметрией, эти фазы часто кристаллизуются в пр. гр. $R\bar{6}_3/mmc$, характерной для ГПУ.

Соединение	Число валентных электронов	Число атомов в формуле	VEC	Фаза (СТ)
CuBe	1+2=3	2	3/2	
CuZn	1+2=3	2	3/2	β -фаза
Cu₃Al	3+3=6	4	3/2	(ОЦК)
Cu₃Ga	3+3=6	4	3/2	
Cu₃In	3+3=6	4	3/2	
Cu₅Si	5+4=9	6	3/2	
Cu₅Sn	5+4=9	6	3/2	
AgMg	1+2=3	2	3/2	
AgZn	1+2=3	2	3/2	
AgCd	1+2=3	2	3/2	
Ag₃Al	3+3=6	4	3/2	
Ag₃In	3+3=6	4	3/2	
AuMg	1+2=3	2	3/2	
AuZn	1+2=3	2	3/2	
AuCd	1+2=3	2	3/2	
FeAl	0+3=3	2	3/2	
CoAl	0+3=3	2	3/2	
NiAl	0+3=3	2	3/2	
NiIn	0+3=3	2	3/2	
PdIn	0+3=3	2	3/2	

Соединение	Число валентных электронов	Число атомов в формуле	VEC	Фаза (СТ)
Cu_5Zn_8	$5+16=21$	13	21/13	γ-фаза (γ-латунь Cu_5Zn_8)
Cu_5Cd_8	$5+16=21$	13	21/13	
Cu_5Hg_8	$5+16=21$	13	21/13	
Cu_9Al_4	$9+12=21$	13	21/13	
Cu_9Ga_4	$9+12=21$	13	21/13	
Cu_9In_4	$9+12=21$	13	21/13	
$\text{Cu}_{31}\text{Si}_8$	$31+32=63$	39	21/13	
Ag_5Sn_8	$5+16=21$	13	21/13	
Ag_5Zn_8	$5+16=21$	13	21/13	
Ag_5Cd_8	$5+16=21$	13	21/13	
Ag_5Hg_8	$5+16=21$	13	21/13	
Ag_9In_4	$9+12=21$	13	21/13	
Au_5Zn_8	$5+16=21$	13	21/13	
Au_5Cd_8	$5+16=21$	13	21/13	
Au_9In_4	$9+12=21$	13	21/13	
$\text{Mn}_5\text{Zn}_{21}$	$0+42=42$	26	21/13	
$\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$	$0+42=42$	26	21/13	
$\text{Co}_5\text{Zn}_{21}$	$0+42=42$	26	21/13	
$\text{Ni}_5\text{Be}_{21}$	$0+42=42$	26	21/13	
$\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$	$0+42=42$	26	21/13	
$\text{Ni}_5\text{Cd}_{21}$	$0+42=42$	26	21/13	
$\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$	$0+42=42$	26	21/13	
$\text{Pd}_5\text{Zn}_{21}$	$0+42=42$	26	21/13	
$\text{Pt}_5\text{Be}_{21}$	$0+42=42$	26	21/13	
$\text{Pt}_5\text{Zn}_{21}$	$0+42=42$	26	21/13	
$\text{Na}_{31}\text{Pb}_8$	$31+32=63$	39	21/13	

В конкретной бинарной системе могут проявляться все три фазы с различной электронной концентрацией. Например, в системе Cu–Zn соединение CuZn ($\text{VEC}=3/2=21/14$) имеет ОЦК-структуру, соединение Cu_5Zn_8 ($\text{VEC}=21/13$) имеет структуру γ -латуни (I -решетка Браве), и, наконец, соединение CuZn_3 ($\text{VEC}=7/4=21/12$) имеет гексагональную P -решетку Браве.

T - x диаграмма системы Cu-Zn

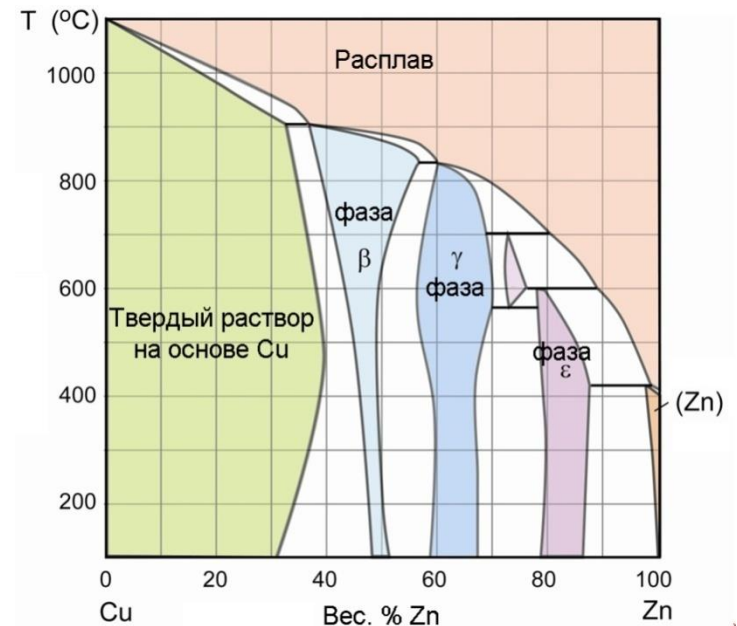


Во-вторых, в ряде случаев при приблизительно одинаковой электронной концентрации при различных температурах встречаются различные структуры.

Например, Ag_3Al , отмеченный в таблице как μ -фаза, является таковой лишь при низких температурах. При повышении температуры структура трансформируется до гексагональной ζ -фазы и далее до ОЦК β -фазы.

В-третьих, необходимо отметить, что многие фазы представляют собой твердые растворы, в которых соотношения компонентов (и, следовательно, значения VEC) могут меняться в определенных, иногда достаточно широких пределах. Как видно из рисунка, при различных температурах в системе Cu-Zn β -, γ - и ε -фазы устойчивы в достаточно широком диапазоне составов. Поэтому «реперные» параметры электронных концентраций, равные 21/14, 21/13 и 21/12 могут соблюдаться лишь приблизительно.

T-*x* диаграмма системы Cu-Zn



В-четвертых, как видно из таблицы, некоторым *d*-элементам (Fe, Co, Ni, Mn и др.) назначается нулевая валентность, когда они не отдают своих электронов в обобществленное электронное облако. Этот факт неоднократно обосновывался и экспериментально и теоретически и связан с легкостью, с которой у них образуется стабильная 18-электронная оболочка.

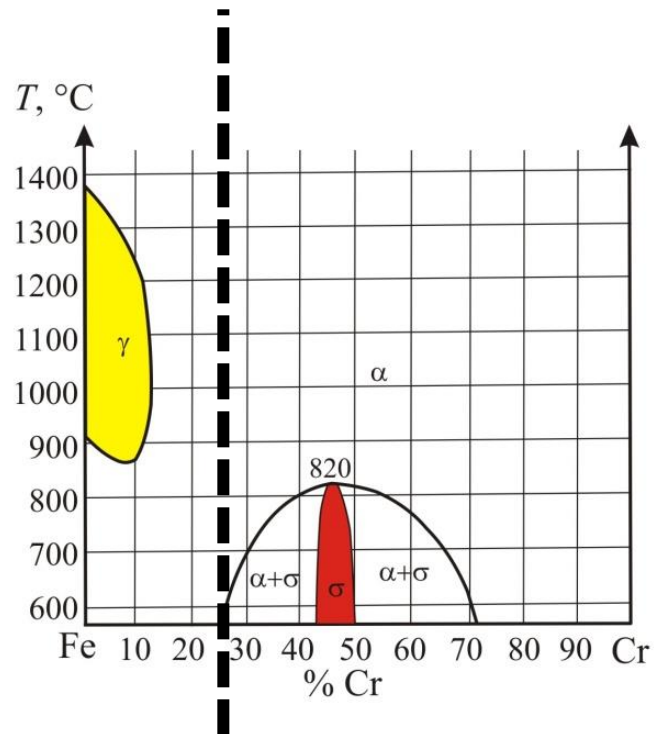
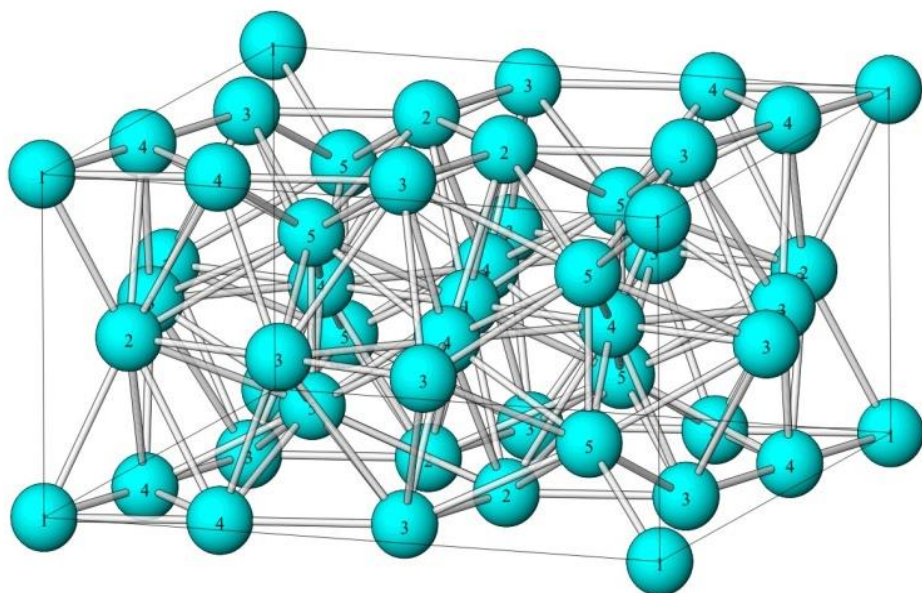
Как было отмечено *Юм-Розери*, стремление таких элементов, например, никеля, образовать заполненную группу из 18 электронов так велико, что в сплавах его электроны переходят на третий квантовый уровень (со сменой электронной конфигурации 2-8-16-2 на 2-8-18-0).

Так что если атом Ni и отдает свои электроны, то он и получает их в равном количестве от других атомов, не изменяя общее число своих электронов. В этой связи нулевая валентность таких элементов в таблице *является вполне обоснованной*.

В системах, содержащих в значительном количестве переходные металлы, особенно хром, ванадий, вольфрам и др., часто образуются промежуточные металлические фазы, называемые **σ -фазами**.

Эти фазы являются нежелательными, например, в сложных сталях, содержащих железо и хром, поскольку ухудшают механические характеристики материала, делая его более хрупким.





Выяснилось, что для образования таких фаз отношение атомных радиусов компонентов должно находиться в пределах 1,0–1,1, а $VEC = 6,5–7$ на атом ($d+s$).

σ -фазы кристаллизуются в тетрагональной сингонии (группа $R4_2/mnm$). Элементарная ячейка содержит 5 неэквивалентных атомных позиций (всего 30 атомов)

К фазам Лавеса

относят семейство плотноупакованных интерметаллических фаз, состав которых можно описать формулой AB_2 . Эти фазы образуются при значительном различии атомных радиусов атомов А и В, при этом атомы могут относиться как к простым, так и к переходным металлам.

Отношение r_A/r_B в структурах этих фаз находится в интервале от 1,08 до 1,67 (а идеальное соотношение, при котором объем атомов различается ровно в 2 раза равно 1,225).

Интерметаллиды с оригинальными структурами: Фазы Лавеса

Фазы Лавеса — **самый многочисленный класс интерметаллических соединений**. Подавляющее большинство двойных фаз Лавеса имеют стехиометрический состав AB_2 ;

В этих соединениях атомы А всегда имеют бóльший радиус и идеальное соотношение $R_A:R_B = 1,225$, а $V_A:V_B = 2:1$. Наиболее многочисленными являются 3 с.т. : 1) гекс. **MgZn₂** (С14, пр.гр. $P6_3/mmc$, 12 атомов в ячейке); 2) Кубич. **MgCu₂** (С15, пр. гр. $Fd3m$, 24 атома в ячейке; 3) гекс **MgNi₂** (С36, пр. гр. $P6_3/mmc$, 24 атома в ячейке.

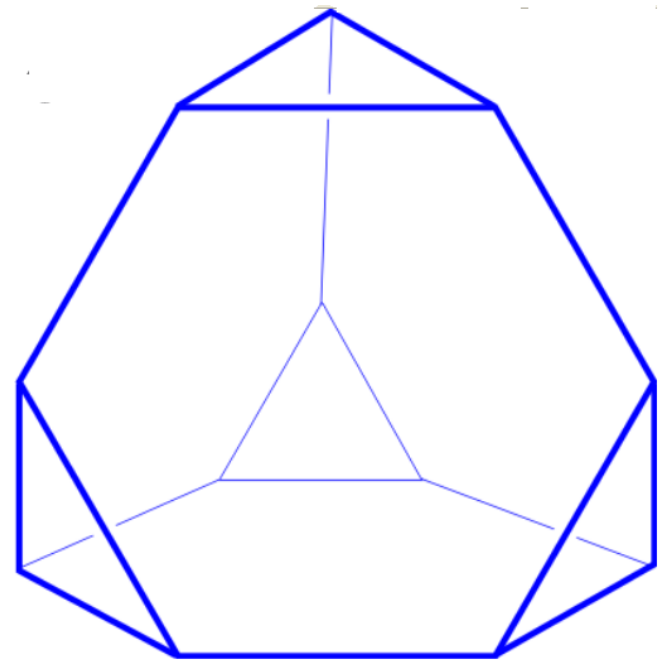
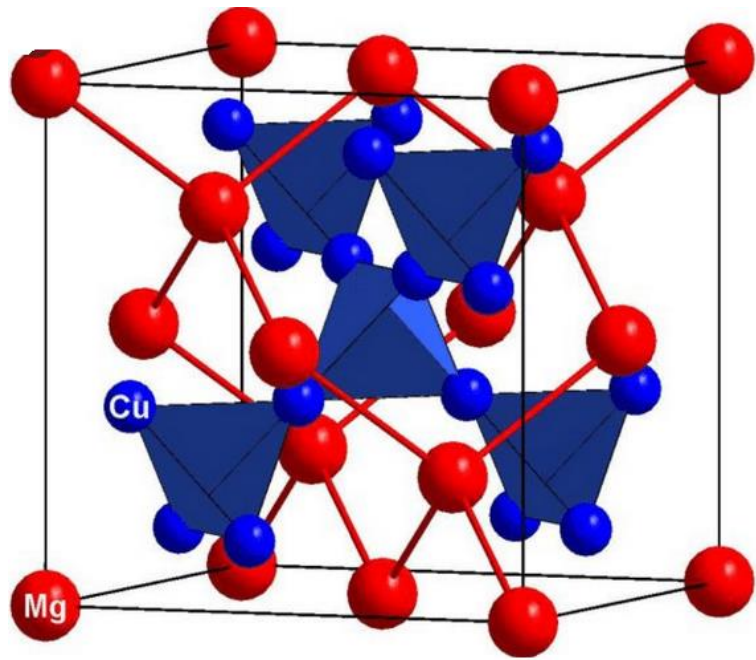
Во всех фазах Лавеса полиэдр вокруг атома А - усечённый тетраэдр. Для них характерен политипизм. Например: кубическая фаза Лавеса $MgCu_2$ представляет собой трёхслойную укладку элементарных структурных единиц в порядке ...**ABCABC**..., фаза $MgZn_2$ является двухслойной ...**ABAB**..., фаза $MgNi_2$ — четырёхслойной ...**ABACABAC**...

Возможны и другие последовательности укладки слоёв, поэтому семейство фаз Лавеса является весьма многочисленным. **К фазам Лавеса относится не менее 1000 различных соединений**. Внутри структуры они способны «вмещать» атомы Н: на одну формульную единицу может приходиться до 4-х атомов Н. Т.о. фазы Лавеса могут использоваться в качестве накопителей H_2 в водородной энергетике.

Помимо геометрического фактора для образования фаз Лавеса важен и электронный – оптимальные VEC значение для образования структуры типа MgCu_2 равно 1,83 (на атом), для MgNi_2 – 1,93, а для MgZn_2 – 2,32.

Расположение атомов в этих плотных и компактных структурах чаще всего упорядоченное и характеризуется высокими координационными числами от 12 до 16. Большинство фаз Лавеса относятся к трем СТ: MgCu_2 , MgZn_2 и MgNi_2

Структура MgCu_2 (а): пустые тетраэдры, образованные атомами меди выделены синим цветом. Красные шары – атомы Mg. Лавесовский полиэдр – тетраэдр со срезанными вершинами (б). В структуре MgCu_2 этот полиэдр заселен атомами Mg.

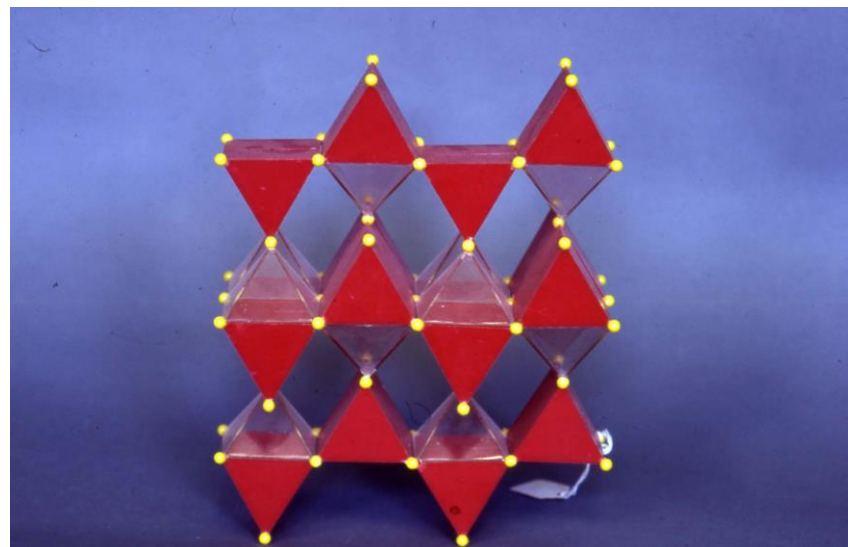
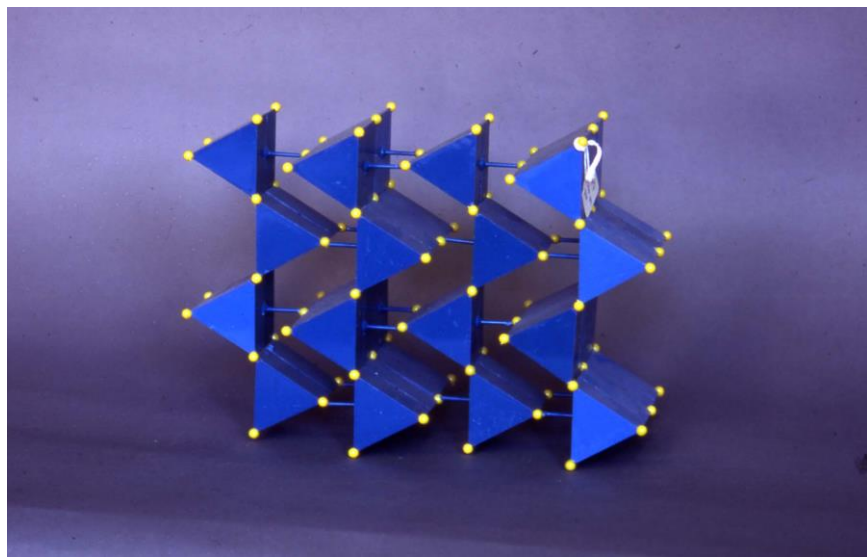


Расположение атомов Mg в MgCu_2 оказывается полностью аналогично позициям атомов C в структуре алмаза, а в MgNi_2 - лонсдейлиту.

Подобие распределения атомов металлов в химически различных соединениях


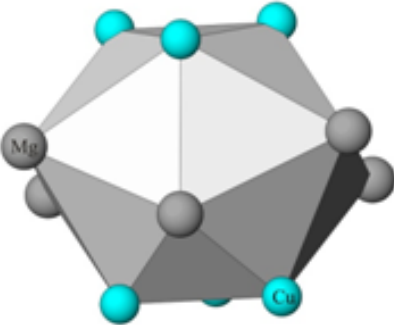
Расположение атомов Mg в MgSi_2 оказывается полностью аналогично позициям атомов C в структуре алмаза, а в MgNi_2 - лонсдейлиту.

Другой пример - гранат $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (гроссуляр) и Bi_4Rh или $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Rh}_3\text{Bi}_{12}$. Rh – Ca, Bi – O.






Катионное $(\text{Mg,Fe})_2\text{Si}$ распределение в оливине (слева). Структура Ni_2In (справа)

Характеристика СТ фаз Лавеса

<u>СТ</u>	<u>MgCu₂</u>	<u>MgZn₂</u>	<u>MgNi₂</u>
Пр.гр.	<i>Fd$\bar{3}m$</i>	<i>P6₃/mmc</i>	<i>P6₃/mmc</i>
Координация Mg	 <p>КЧ Mg=16; КМ – [Mg₄M2₁₂]</p>		
Координация M2	 <p>КЧ M2=12; КМ – [Mg₆M2₆]</p>		

Характеристика СТ фаз Лавеса

<u>СТ</u>	<u>MgCu₂</u>	<u>MgZn₂</u>	<u>MgNi₂</u>
Пр.гр.	<i>Fd$\bar{3}m$</i>	<i>P6₃/mmc</i>	<i>P6₃/mmc</i>

<p>Схема чередования <u>лавесовских</u> полиэдров</p>			
---	---	---	---

Тип MgCu ₂		Тип MgZn ₂		Тип MgNi ₂
AgBe ₂	LaMg ₂	BaMg ₂	MoBe ₂	ReBe ₂
BiAu ₂	NaAu ₂	CaAg ₂	NbFe ₂	Zr _{1-x} Fe _{2+x}
CaAl ₂	NbCr ₂	CaCd ₂	SrMg ₂	Nb _{1-x} Co _{2+x}
CeAl ₂	PbAu ₂	CaMg ₂	TaCo ₂	Ta _{1-x} Co _{2+x}
CeCo ₂	PrNi ₂	CuLi ₂	TiCr ₂	HfCr ₂
CeFe ₂	TaCr ₂	CrBe ₂	TiFe ₂	HfMo ₂
HfCo ₂	TiCr ₂	FeBe ₂	UNi ₂	HfMn ₂
HfV ₂	TiCo ₂	HfFe ₂	WBe ₂	Ti _{1-x} Co _{2+x}
KBi ₂	UAl ₂	KNa ₂	ZrMn ₂	W _{1-x} Be _{2+x}
LaAl ₂	ZrW ₂	MnBe ₂	ZrV ₂	Mg(Zn,Cu) ₂

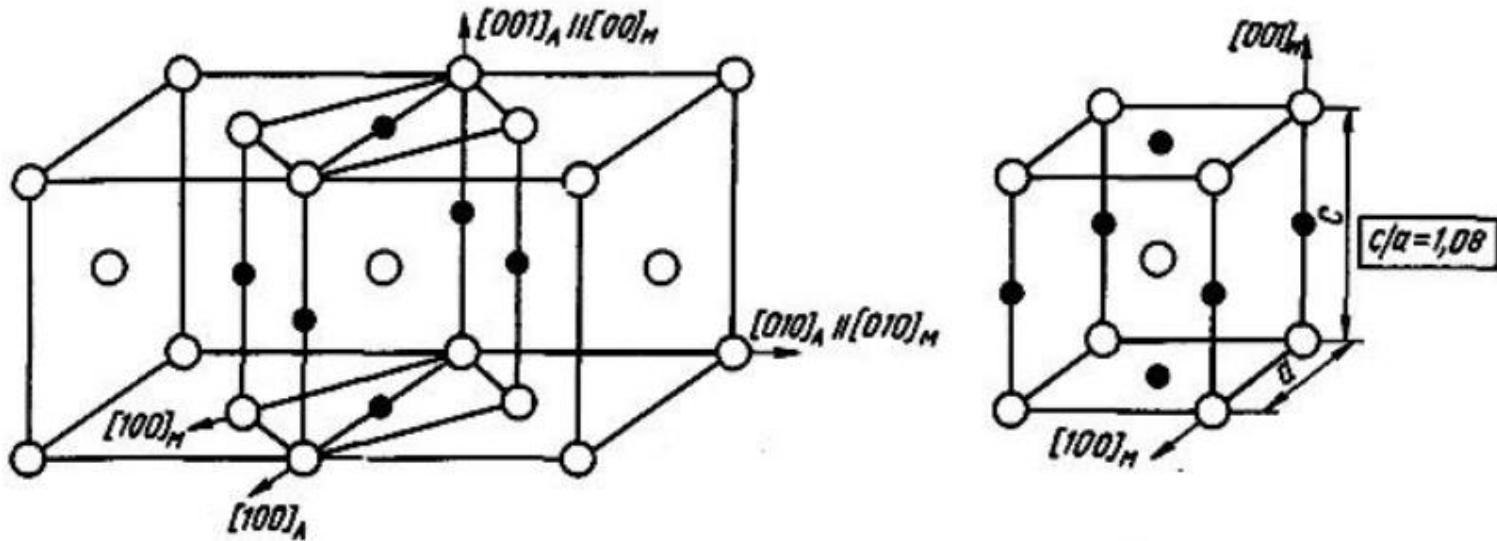
Интерметаллиды

- К.Ч. Атомов металла: 4 - 24
- Структуры замещения: тетрааурикуприд CuAu , аурикуприд Cu_3Au , $\text{Au}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}$ – электрум (сплав Au с Ag) с упорядоченной структурой
- Au + Rh; Au + Cu

- Структуры внедрения – мартенсит (сод. C до 1.5 вес. %)
- Сталь – 0.025 – 0.05 вес % C; цементит (когенит) Fe_3C с предельным для железоуглеродистых сплавов сод-ем C 6.67 мас.%

Формирование структуры мартенсита – пример фазы Хэгга (тетрагональная сингония, I-ячейка)

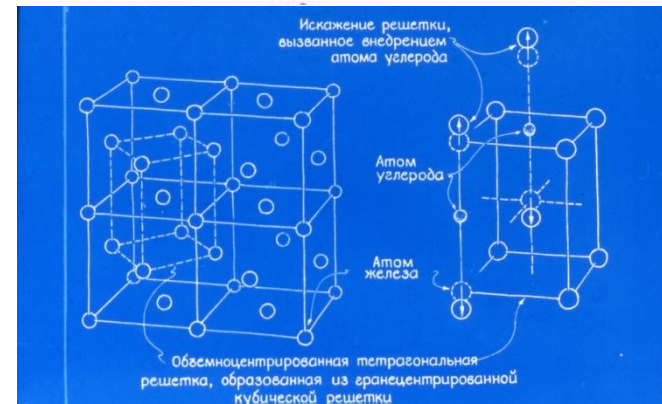
При быстром охлаждении γ -Fe трансформируется в α -Fe. Атомы С - на серединах вертикальных ребер и в центрах граней 001 в октаэдрическом окружении.



Сталь: содержание С от 0,02 до 0.05,
высокоуглеродистые до 2,14%

Аустенит: содержание С до 1.7%

Мартенсит: содержание С до 1.7%



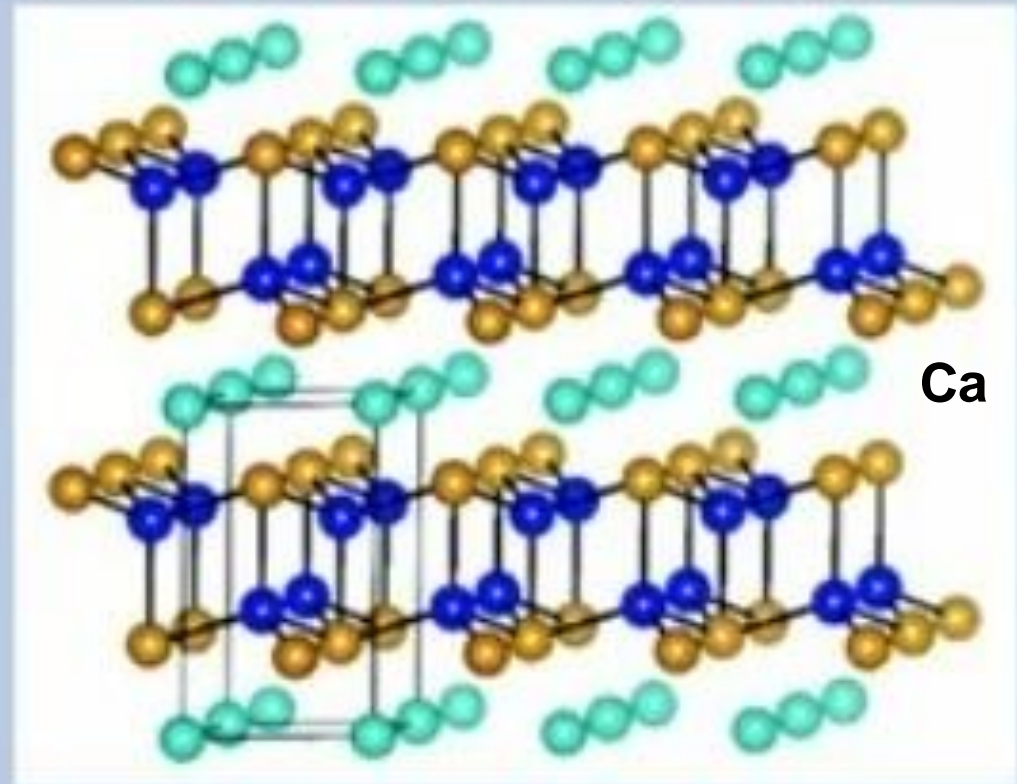
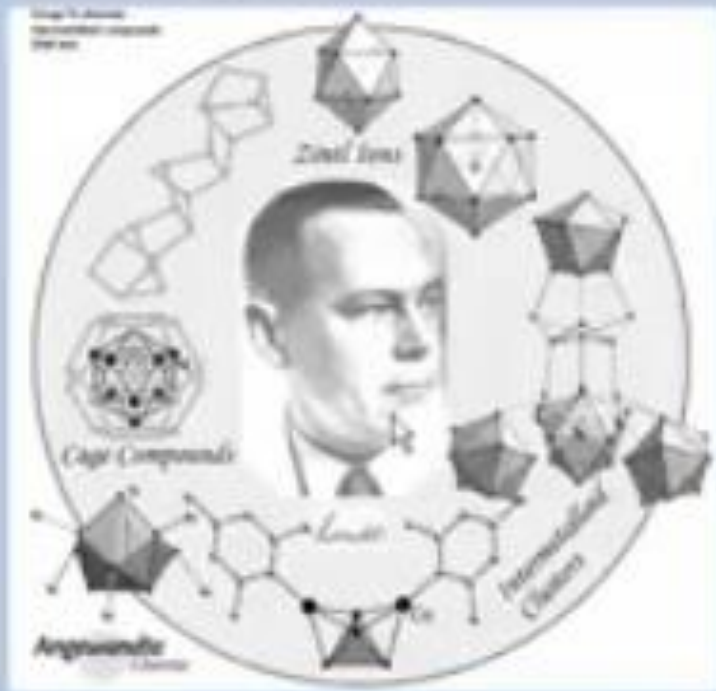
Интерметаллиды Хэгга (G.Hagg, Sweeden) и Цинтля

К **фазам внедрения (фазам Хэгга)** относятся металлические соединения, структуры которых состоят из атомов металла, **расположенных так же, как и в характерных для металлов гексагон., гранецентрир. или объемноцентрир. кубич. ячейках, а атомы неметаллов (H, N, C, B, P, O) расположены в пустотах между ними.** Фазы внедрения могут образовываться, **если отношение радиусов атомов металла и неметалла равно или менее 0,59 (правило Хэгга).** Когда это отношение больше 0,59, возникают более сложные структуры. **В этих фазах,** как правило, подрешетка атомов металла отличается от структуры исходного металла. Например **Ti** обладает **с.т. Mg - ГПУ,** а **V – I-ячейкой (с.т. W),** однако карбид TiC и нитрид VN (уакитит) кристаллизуются в с.т. B1 (NaCl).

-фазы Ц и н т л я -бинарные, тройные и более сложные соединения, включающие наиболее активные **s-металлы** (эл. оболочка содержит первые два s-электрона). Кроме того в этих соединениях металлы или неметаллы **IIIa-VIa гр.** образуют единые группировки. **Примеры** фаз Цинтля – высшие бориды (CaB_6 с октаэдрич. группировками B_6 и др.), $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$, в к-ром м.б. выделены группы $[\text{Li}_{22}\text{Si}_4]^{6+}$ и $[\text{Li}_{20}\text{Si}_6]^{4-}$, двойной силицид Li_8MgSi_6 , в к-ром существуют группы Li_8MgSi и кольцевая группа Si_5 .

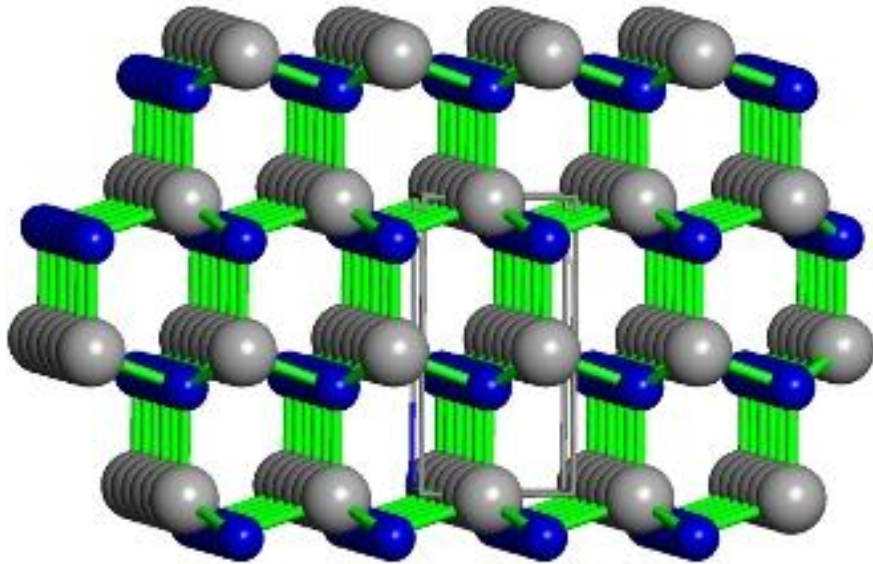
Структуры фаз Цинтля с S-элементами

Название предложено Ф.Лавесом в 1941г. в честь Эдуарда Цинтля – впервые исследовавшего в 1930г соединения щелочных и щелочно-земельных металлов с элементами других групп.



Структурный тип CaAl_2Si_2 : атомы Al (синие шары) и Si (золотой цвет) образуют слои. Атомы Ca расположены между ними и образуют слои другого типа

Структура муассанита SiC



Si-серые шары, C – синие шары; 2-х слойная упаковка

Структура подобна вюрциту. При 1400-1600°C переходит в β -SiC (аналог алмаза). В синт. образцах известно **250 политипов**.

Наиболее распространенные политипы

– 4-слойные (ABAC)

– 6-слойные (ABCACB)

– 15-слойные 15R

Некоторые политипы содержат десятки и даже сотни слоев.

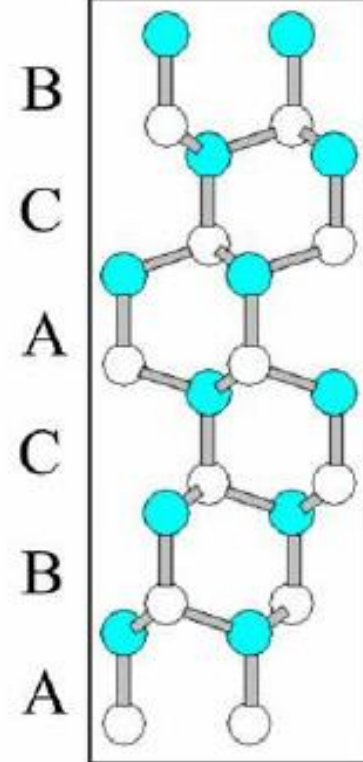
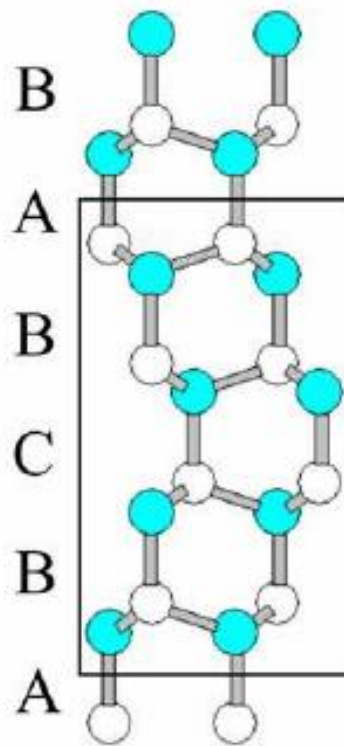
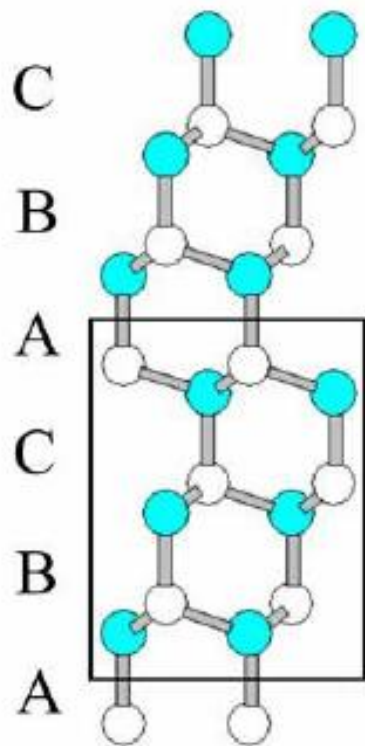
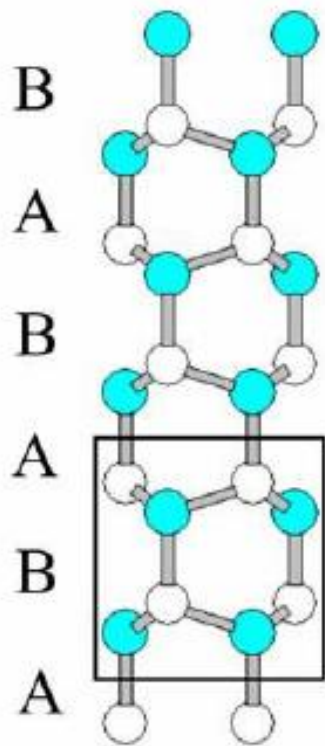
Наиболее распространенные поли типы SiC: 2H - 2-х слойный гексагональный (муассанит), 3C - 3-х слойный **кубический, 4H - 4-х слойный гексагональный и 6H – 6-ти слойный гексагональный**

2H

3C

4H

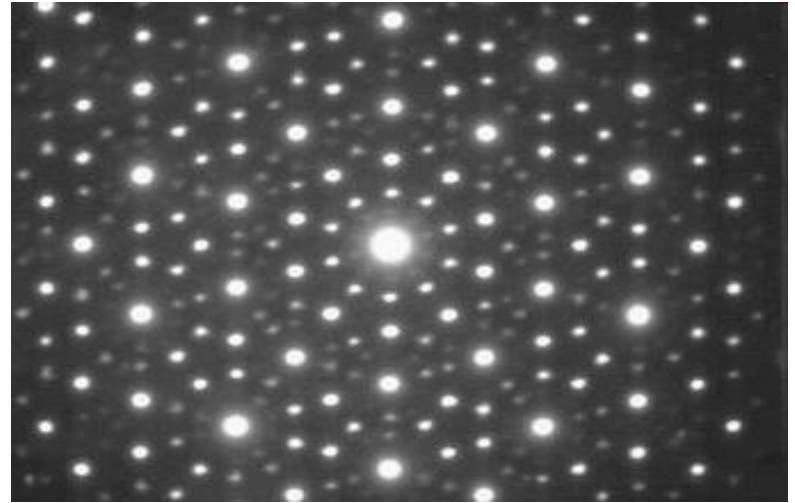
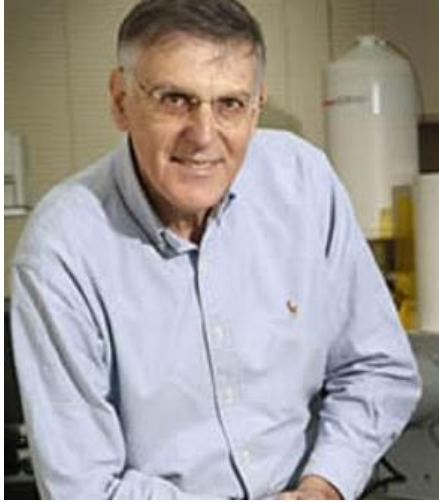
6H



Квазикристаллы

В отличие от жидкостей и аморфных тел **в квазикристаллах сохраняется дальний порядок.** Это – главное условие получения четких рентгенограмм.

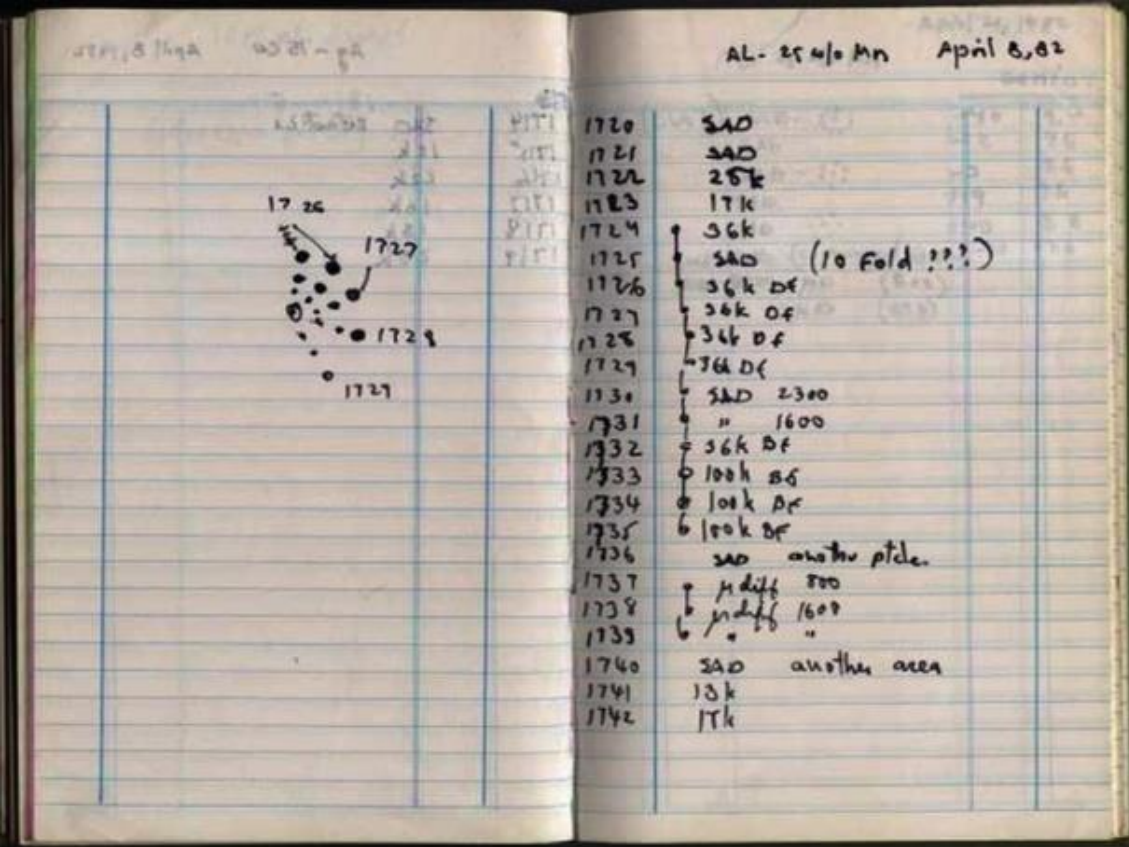
Открытие квазикристаллов



Дан Шехтман – Нобелевский лауреат 2011г.

Дифракционная картина $\text{Al}_{0.86}\text{Mn}_{0.14}$.

Утром 8 апреля 1982 года инженер Д.Шехтман произнес «Нет такого зверя» и сделал в лабораторном журнале «10-го порядка???». Получив еще несколько снимков, Шехтман нашел аналогию между структурой этого интерметаллида и икосаэдром, обладающим осью 5-го порядка. Публикация 1984г в журнале *Physical Review Letters*.
Далее были установлены соединения с осями 7, 8, 10, 12.



Журнал Дана Шехтмана и его фото после получения
Нобелевской премии 10.12.2011г.

Л.Полинг: **“There is no such thing as quasi-crystals, only quasi-scientists”**. Главная особенность – запрещенная вращательная симметрия **при сохранении**, судя по дифракционной картине (четкость рефлексов), **дальнего позиционного порядка**. **Подтверждение XRD на большом кристалле в 1987г.**

Но путь к признанию у квазикристаллов был не быстр и тернист. Только в 2011 году была присуждена **Нобелевская премия** за это открытие.



The Nobel Prize in Chemistry 2011 was awarded to Dan Shechtman "for the discovery of quasicrystals".



LESSONS THAT I LEARNED

Finally, I would like to re-emphasize some of the lessons that life has taught me.

Be a professional: In any endeavor that you choose in any field, strive to be the best. Choose what you like or what you are good at, and become an expert in that field. I promise you, you will have a wonderful career.

Tenacity - упорство: If you discover something, hold on to it like a Rottweiler, and do not let go until you analyze what it is. In most cases, it will be an artifact, but in some cases, you will have made a great discovery. Do not let go.

Believe in yourself: If you have mastered your field, believe in yourself. Be your own worst critic, but if you have thoroughly checked your results and verified that they are real, take pride in your discovery and defend it.

Courage: Last but not least, you must have courage. Even when the top leaders in your field say that you are talking nonsense, you must have the courage to say that they are wrong.

УРОКИ, КОТОРЫЕ Я ИЗВЛЕК

Будьте профессионалом: в любом деле, которое вы выберете, стремитесь быть лучшим.

Выберите то, что вам нравится или в чём вы хороши, и станьте экспертом в этой области. Обещаю, вас ждёт прекрасная карьера.

Упорство: если вы что-то открыли, держитесь за это, как ротвейлер, и не отпускайте, пока не проанализируете, что это такое. В большинстве случаев это будет артефакт, но в некоторых случаях вы сделаете великое открытие.

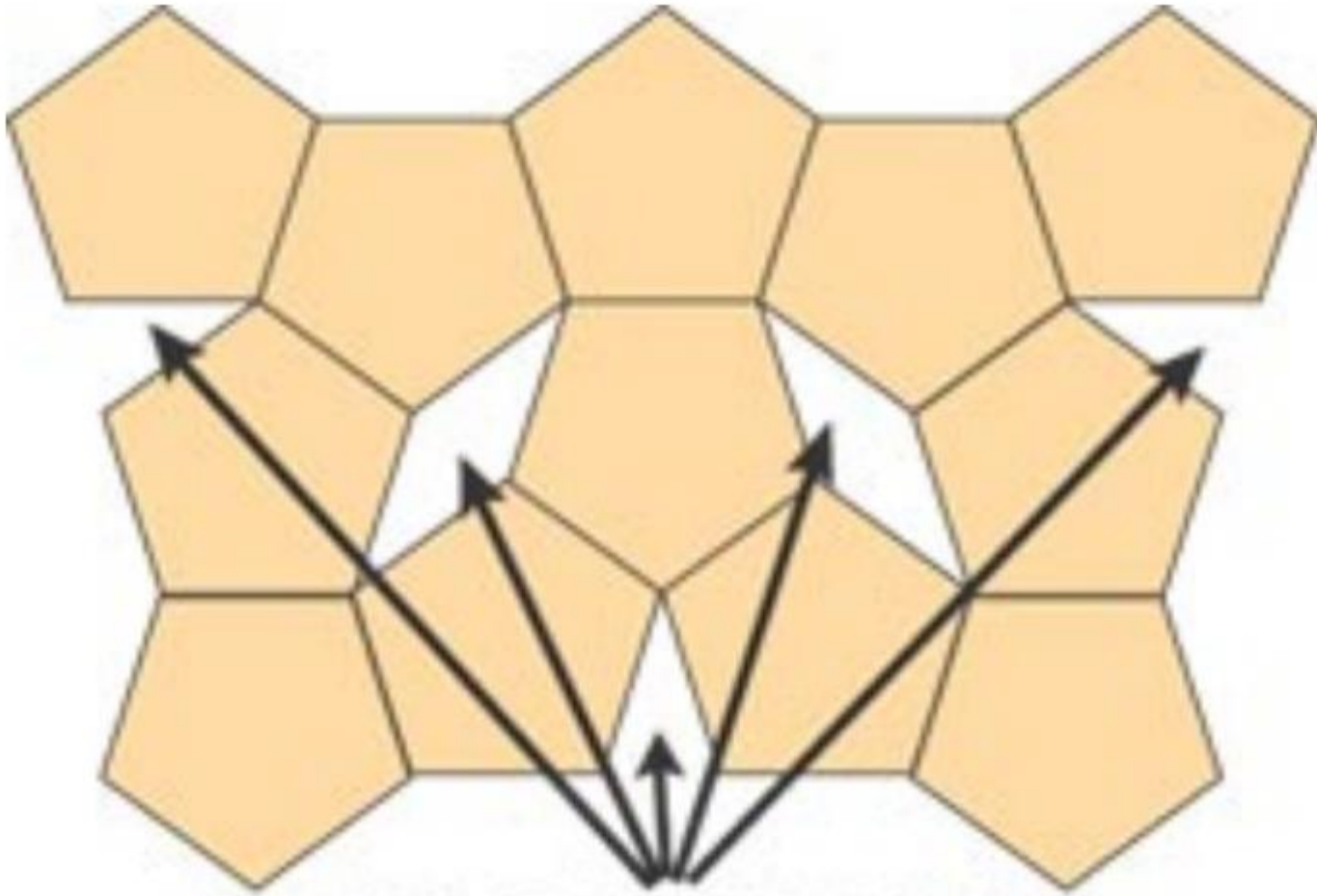
Не отпускайте. Верьте в себя: если вы мастерски владеете своей областью, верьте в себя. Будьте своим собственным строжайшим критиком, но если вы тщательно проверили свои результаты и убедились в их реальности, гордитесь своим открытием и защищайте его.

Смелость: и последнее, но не менее важное: у вас должно быть мужество. Даже когда ведущие специалисты в вашей области говорят, что вы говорите чушь, у вас должно быть мужество сказать, что они неправы.

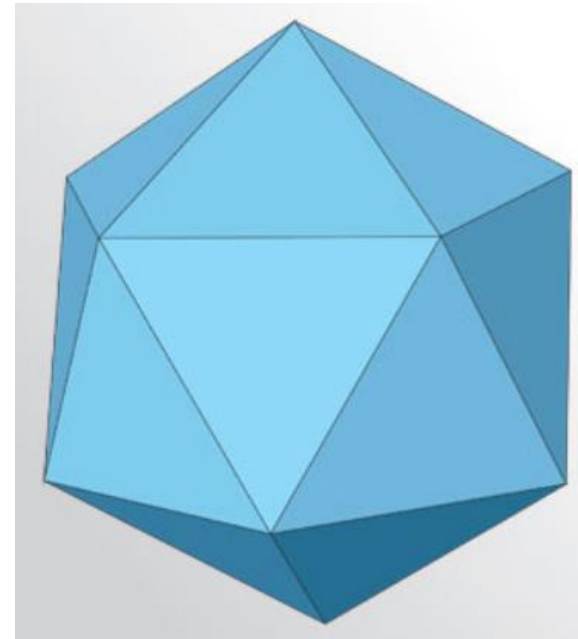
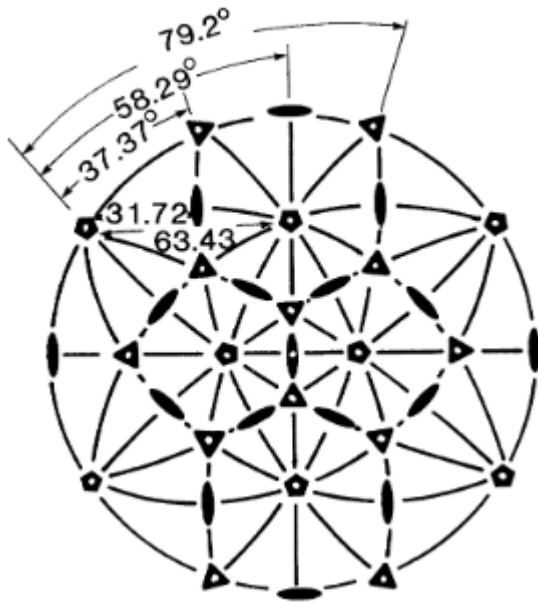
**Цветки многих растений обладают осью 5-го порядка,
которая до последнего времени не наблюдалась в
неживой природе**



**Сетка из правильных пятиугольников имеет
пустые места - несогласования**



Дифракционные картины кристаллов с осями 5-го и 10-порядков неразличимы. Их отличия проявляются при съемке вдоль перпендикулярных направлений: в случае кристалла с 5-ной осью. Перпендикулярно к оси 5 расположены оси 2-го и 3-го порядков, а при наличии оси 10-го порядка этих элементов нет.



Стереографическая проекция элементов симметрии кристалла с икосаэдрической точечной группой $m\bar{3}\bar{5}$. Такой кристалл обладает шестью 5-ными осями, десятью 3-ными и пятнадцатью 2-ными.

- **Квазикристаллы образуются при скорости охлаждения $10^4 - 10^6$ К/с**
- **Известно около 200 квазикристаллов**
- **Вначале получали в биметаллических системах: Al – Mn, Ni-Cr, Cd-Yb и др. В дальнейшем – в трех- и более компонентных системах: Al-Cu-Fe, Al-Mn-Si и др.**
- **В системе Al-Pd-Re было получено $Al_{70}Pd_{20}Re_{10}$ (ρ уменьшается с ростом T-ры, низкое трение)**

ALLOY COMPOSITIONS KNOWN TO FORM THE ICOSAHEDRAL PHASE

Al-содержащие

Al	Al-Co				
	Al-Cr	Al-Cr-Ge	Al-Cr-Si	Al-Cr-Mn-Si	Al-Cr-Zr-Mn
	Al-Fe	Al-Fe-Mn	Al-Fe-Si	Al-Fe-Mn-Si	
	Al-Mn	Al-B-Mn	Al-Ge-Mn	Al-Ni-Mn	Al-Ru-Mn
	Al-Ni				
	Al-Pt				
	Al-Ti				
	Al-V				
	Al-Cu	Al-Cu-Li	Al-Cu-Mn	Al-Cu-Mn-Zn	Al-Cu-V
		Al-Cu-Fe			
		Al-Ag-Mg	Al-Au-Li	Al-Zn-Li	Al-Mg-Zn
	Ga-Mg-Zn				

Способствуют повышению прочности металлических сплавов. В отличие от металлов проводимость с ростом температуры увеличивается. Большинство диамагнитны. Обладают малой теплопроводностью.

1. Квазикристаллы

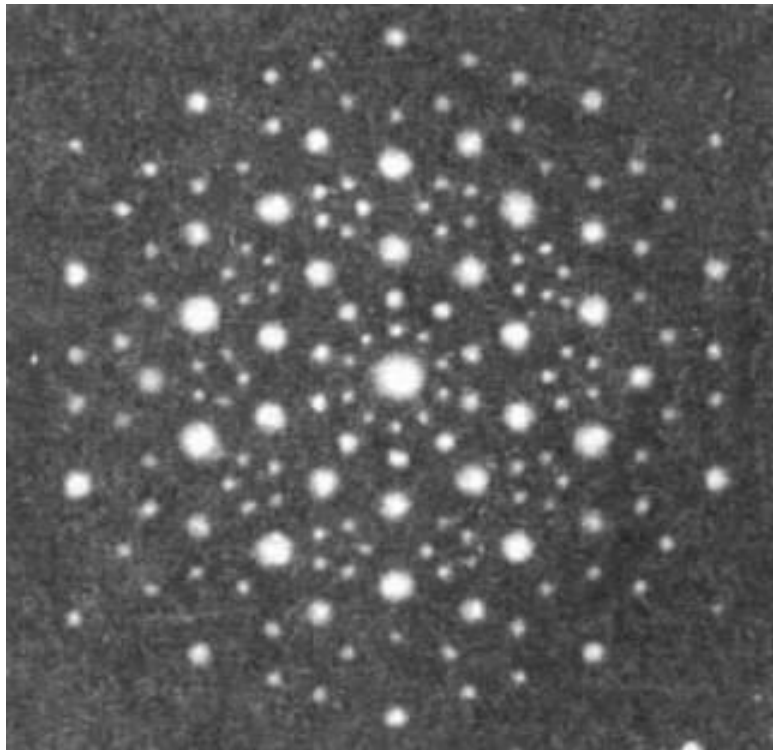
В ноябре 1984 года интернациональная группа ученых, Д Шехтман, Я. Блех (Израиль), Д Гратиас (Франция), Дж. Кан (США), сообщили о новом сплаве алюминия и марганца $Al_{86}Mn_{14}$ с чрезвычайно интересными свойствами.

Открытие квазикристаллов явилось революцией в теории симметрии высокоорганизованной неживой материи, так как экспериментально доказало существование закономерно построенных, но не периодических структур.

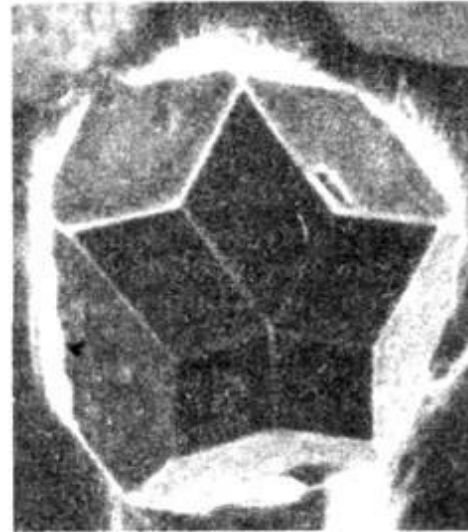
Квазикристалл — одна из форм организации твердых тел, наряду с кристаллами, характеризующаяся с одной стороны запрещенной в классической кристаллографии симметрией, с другой стороны - наличием дальнего порядка.

Первые квазикристаллы были получены напылением на быстро вращающемся диске с понижением температуры около 1000 000 000 градусов в секунду .

Таким образом весьма неравновесные. Сейчас существует большое количество равновесных квазикристаллов, полученных в результате медленного охлаждения.



Электроннограмма квазикристалла Al_6Mn .



а



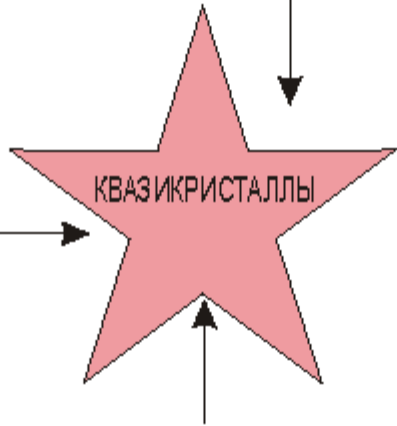
б

а) Al_6CuLi_3 -триаконтаэдрическая
огранка монокристаллического зерна

б) $AlCuFe$ додекаэдрическая огранка
монокристаллического зерна

В 1956г. кристаллографы
Ф. Франк и Д.Каспер описали
плотноупакованные структуры интерметаллидов
с локальной икосаэдрческой симметрией и
предсказали структуры с дальним
икосаэдрическим порядком

Уникальные сплавы
на основе Al и Li, применяющиеся
в космических и авиационных
сплавах



В 1977 году опубликован
материал про аperiodические
мозаики Пенроуза

Гости из другого измерения.
В настоящее время на основе новых достижений
алгебраической геометрии метод описания
конденсированных сред используя
многомерные пространства
(E6, E8).

Как же устроены квазикристаллы?

Для объяснения структуры квазикристаллов необходимо отказаться от кристаллической решетки в ее обычной форме. Существует две модели представления строения квазикристаллов:

1. Представление структуры квазикристаллов в виде трансляционной шестимерной решетки,
2. Аппроксимация структуры квазикристаллов аперiodическими трехмерными мозаиками, построенными по принципу двумерной мозаики Пенроуза.