

МИНИСТЕРСТВО ОБЩЕГО И ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра неорганической химии

СТРУКТУРА МЕТАЛЛОВ

Методические указания для самостоятельной работы
по курсу "Кристаллохимия"

Издательство "Самарский университет"

1997

Данное пособие продолжает серию учебно-методических разработок, предназначенных студентам химического факультета СамГУ для самостоятельной подготовки к семинарским занятиям и контрольным работам по кристаллохимии. На примере структуры металлов обсуждены фундаментальные понятия и представления, которые широко используются в современной теоретической химии, показаны возможные пути решения некоторых проблем химии твердого тела. В пособие включен ряд задач, решение которых должно помочь студентам уяснить суть вводимых представлений и определений, а также подготовить их к самостоятельной работе с научной и справочной литературой, компьютерными базами кристаллоструктурных данных.

Составители: проф. В.Н.Сережкин, доц. В.А.Блатов, асс. А.П.Шевченко

Отв. редактор проф. В.Н.Сережкин

Рецензент проф., зав. кафедрой общ. неорг химии СамГТУ И.К.Гаркушин

Введение

В настоящее время установлена структура кристаллов примерно 200 тысяч химических соединений. Накопленная структурная информация хранится в компьютерных базах данных, из которых наиболее известными являются Кембриджская база данных о структуре координационных соединений и протенинов (CSDS) [1], а также база данных о структуре неорганических соединений (ICSD) [2]. Проводить в интерактивном режиме поиск и анализ сведений о структуре всех кристаллов, содержащихся в базах [1,2] или опубликованных в самое последнее время, позволяет отечественный комплекс TOPOS [3]. Во всех случаях исходная информация о кристаллической структуре конкретного вещества представляет собой совокупность данных о: 1) химическом составе кристалла; 2) его пространственной группе симметрии; 3) параметрах элементарной ячейки и 4) координатах всех базисных атомов в элементарной ячейке.

Чтобы трехмерная совокупность точек, характеризующая взаимное пространственное размещение ядер атомов относительно друг друга, приобрела наглядность, на практике для каждого кристаллографического сорта атомов в структуре определяют значение координационного числа (КЧ) и форму координационного полиэдра. Эти два взаимосвязанных параметра являются наиболее широко используемыми в кристаллохимии локальными характеристиками атомов в структуре кристаллов. Значение КЧ указывает количество связей А-Х, образованных атомом А с некоторыми атомами Х, а координационный полиэдр характеризует взаимную пространственную ориентацию этих связей. Для описания структуры кристалла точки, отвечающие ядрам химически связанных атомов А и Х, попарно соединяют отрезками ("валентными штрихами"), символизирующими химические связи между соответствующими атомами. Очевидно, что тип возникающего при этом графа (вершины и ребра которого отвечают соответственно атомам и химическим связям между ними) будет полностью зависеть от того, какие именно совокупности атомов попарно соединены валентными штрихами. Поэтому и наглядное представление (или описание) структуры любого вещества будет полностью определяться тем, какие именно атомы в его составе считать химически связанными между собой.

Таким образом, численное значение КЧ некоторого атома в структуре конкретного вещества будет зависеть от принятой концепции химической связи. За последнее столетие, в течение которого предметно обсуждается проблема выявления химически связанных атомов, для определения КЧ атомов был предложен целый ряд подходов. Во всех случаях введение критериев для определения КЧ атомов связано с определенной геометрической моделью строения кристаллического вещества, в рамках которой используется тот или иной способ аппроксимации отдельных атомов и химических связей между ними.

В настоящее время при определении КЧ атомов в структуре кристаллов практически используются две геометрические модели кристаллических веществ, которые далее именуются нами соответственно как классическая (I) и стереоатомная (II).

1. Классическая модель строения кристаллов

В рамках классической модели проблема: "Какие именно атомы X связаны с рассматриваемым атомом А (т.е. входят в его первую координационную сферу) в структуре конкретного кристалла?" - решается на основе анализа межатомных (межъядерных) расстояний, т.е. длин отрезков $r(A-X)$ (в частном случае структур простых веществ $X=A$). Все атомы (А, X и др.), содержащиеся в составе вещества, рассматриваются как жесткие сферы определенного радиуса (соответственно R_A, R_X и др.). Если экспериментально установленное значение

$$r(A-X) \leq R_A + R_X, \quad (1)$$

то соответствующая пара атомов считается химически связанной. При указанном подходе структура кристалла по сути рассматривается как трехмерная периодическая упаковка бесконечного множества шаров, причем атомам каждого химического (или кристаллографического) сорта отвечают шары определенного радиуса. Соотношение шаров разного радиуса определяется химическим и стехиометрическим составом вещества; значение КЧ некоторого атома А равно числу соседних шаров, контактирующих с шаром, соответствующим атому А. Именно указанный классический метод определения КЧ атомов в структуре кристаллов, опирающийся на анализ легко рассчитываемых (если известны симметрия кристалла, метрика элементарной ячейки и координаты базисных атомов) данных по межъядерным расстояниям, в настоящее время получил максимальное распространение, несмотря на то, что ему присущ целый ряд недостатков. Кратко остановимся на некоторых из них.

1. В общем случае парное межатомное взаимодействие (например, атомов А и X) в структуре кристалла может быть описано в терминах сильной (ковалентной, ионной, металлической) или слабой (ван-дер-ваальсовой) химической связи. В связи с этим для атомов одного и того же химического сорта имеется не одно, а несколько значений кристаллохимических радиусов, отвечающих разным типам связи. Более того, даже при фиксированном типе химической связи некоторый атом характеризуют еще несколькими значениями радиусов, которые зависят от целого ряда параметров, в том числе: а) от самой искомой величины - КЧ (в частности, системы ионных и металлических радиусов); б) степени окисления и спинового состояния атома (ионные радиусы) и в) порядка (или кратности) связи (системы ковалентных и металлических радиусов).

2. Для конкретной пары атомов А и Х, даже если между ними осуществляется только сильная химическая связь, в общем случае $r(A-X)$ может изменяться в значительных пределах. Например, расстояния между атомами U и O в структуре известных соединений U(VI) лежат в диапазоне от 1.60 до 2.65Å. Указанную вариацию $r(A-X)$ объясняют, в частности, изменением кратности и степени ионности (ковалентности) связей под действием целого ряда причин. Поскольку в общем случае в структуре некоторого соединения один и тот же атом одновременно может участвовать в образовании химических связей нескольких типов, то очевидно, что моделировать такой атом одной сферой фиксированного радиуса невозможно.

3. Аппроксимация атомов жесткими (недеформируемыми) сферами, сыгравшая исключительно важную роль в становлении кристаллохимии, не согласуется с современными представлениями о природе химической связи. Так, в настоящее время общепринята точка зрения, согласно которой даже в предположении сферической формы распределения электронной плотности у изолированных атомов А и Х, образование между ними сильной химической связи (например, ковалентной) является результатом перекрывания внешних валентных орбиталей атомов, которое можно рассматривать как их "взаимопроникновение". Так как на основании структурных данных оценить величину этого взаимопроникновения (или перекрывания) невозможно, то теряет физический смысл даже наиболее простая и устоявшаяся по абсолютным значениям система атомных радиусов (ковалентных или металлических, табл. I). Даже без привлечения дополнительных аргументов вышеизложенное свидетельствует об условности описания атомов в кристалле как жестких шаров определенного радиуса. Если же учесть, что распределение электронной плотности некоторого атома в кристаллическом поле теряет сферическую форму, то само понятие радиуса атома в структуре кристалла становится весьма условным.

2. Стереoaтомная модель строения кристаллов

Помимо рассмотренного классического "одномерного" способа определения КЧ атомов, существует альтернативный "трехмерный" метод, основанный на использовании полиэдров Вороного-Дирихле (ВД) или атомных доменов. Как известно [4,5], полиэдр ВД некоторого атома представляет собой многогранник, ограниченный плоскостями, которые проведены через середины отрезков, связывающих этот атом с его ближайшими соседями, перпендикулярно этим отрезкам. Например, если атом А окружен в кристалле шестью атомами Х, образующими координационный полиэдр в виде правильного октаэдра, то полиэдр ВД этого атома имеет форму куба. Таким образом, КЧ атома А в общем случае равно числу граней его полиэдра ВД, так как каждая грань полиэдра ВД отвечает одной вершине координационного полиэдра. Поскольку каждому кристаллографическому сорту атомов в структуре соединения соответствует определенный полиэдр ВД, то структуру кристалла в целом можно рассматривать как совокупность полиэдров ВД, соприкасающихся конгруэнтными гранями и полностью заполняющих все пространство кристалла, поскольку любая его точка принадлежит хотя бы одному полиэдру ВД. В структуре простых веществ, в частности, в структуре металлов, полиэдр ВД можно рассматривать как геометрический образ атома в определенном кристаллическом поле и считать полиэдр ВД областью действия этого атома, так как любая точка этой области располагается ближе к "своему" атому, чем к любому соседнему такой же химической природы.

Сравнительно недавно было обнаружено, что объем полиэдров ВД ($V_{\text{пвд}}$) атомов А, находящихся в окружении атомов Х, в пределах погрешности структурного эксперимента не зависит от КЧ атомов А, а определяется только природой и валентным состоянием атомов А и Х. Например, для 79 кристаллографических сортов атомов Zr(IV), находящихся в окружении атомов фтора, независимо от КЧ атомов Zr (6, 7 или 8) $V_{\text{пвд}}=8.0(2)\text{Å}^3$ [6]. Поскольку изменение КЧ атомов А связано с изменением числа граней и формы их полиэдров ВД, постоянство $V_{\text{пвд}}$ позволяет рассматривать изолированный атом А как сферический домен, радиус которого ($R_{\text{сд}}$) равен радиусу сферы, имеющей объем, равный $V_{\text{пвд}}$. Тем самым в рамках стереoaтомной модели квазиизолированный атом А рассматривается как сфера радиуса $R_{\text{сд}}$, которая в конкретном кристаллическом поле лигандов деформируется в соответствующий полиэдр ВД атома А. Значения $R_{\text{сд}}$ атомов в структуре простых веществ приведены в табл.2, в которой для сравнения представлены также орбитальные радиусы атомов [7].

Заметим, что в стереoaтомной модели отдельная химическая связь А-Х имеет уже не одномерный (как в классической модели), а трехмерный геометрический образ и представляет собой бипирамиду, в основании которой ле-

жит общая грань полиэдров ВД атомов А и Х, а ядра атомов находятся в апикальных позициях этой бипирамиды. Таким образом в стереоатомной модели структуры кристалла важнейшим параметром химической связи А-Х является не столько значение $r(A-X)$, соответствующее высоте указанной бипирамиды, сколько величина телесного угла (Ω), под которым общая грань полиэдров ВД двух атомов "видна" из точки, отвечающей положению ядра любого из них.

Так, в стереоатомной модели критерием наличия межатомного взаимодействия А и Х является условие

$$\Omega(A-X) > 0. \quad (2)$$

Будем далее называть все атомы Х, удовлетворяющие требованию (2), атомами окружения (или соседями) атома А. В общем случае атомы окружения подразделяются на два типа. Те атомы Х, для которых центры отрезков А-Х лежат на поверхности полиэдра ВД атома А, будем считать основными (или прямыми) соседями атома А. Такие атомы Х, для которых центры отрезков А-Х не лежат на поверхности полиэдра ВД атома А, назовем неосновными (непрямыми) соседями и условимся далее отмечать их символом # (например, #Х). Различие между прямыми и непрямыми соседями для двухмерного случая показано на рис. 1.

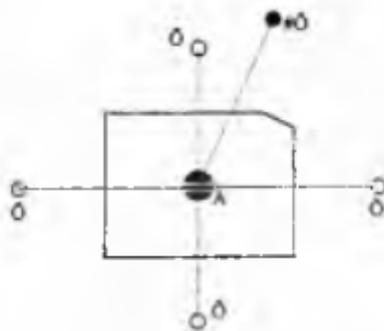


Рис.1. "Полиэдр" ВД атома А, координированного четырьмя основными (прямыми) атомами Х и одним неосновным (непрямым) атомом #Х.

Существенно, что в общем случае контактам типа А-#Х отвечают anomalно низкие значения $\Omega(A-#X)$ и anomalно большие $r(A-#X)$. Поэтому далее контакты типа А-#Х (независимо от природы атомов А и #Х, конкретных значений $r(A-#X)$ и $\Omega(A-#X)$) мы в качестве химических связей не рассматриваем.

3. Кристаллические структуры металлов

Как известно, при обычных условиях все металлы (за исключением ртути, плавящейся при -39°C) существуют в кристаллическом состоянии. По традиции строение металлов рассматривают с позиций классической модели, в рамках которой все атомы аппроксимируются жесткими (недеформируемыми) сферами определенного радиуса. Вследствие ненаправленности "металлической" связи атомы ("жесткие" шары) в структуре металлов располагаются по отношению друг к другу так, чтобы число возможных кратчайших контактов между ними было максимальным. Поскольку атомы в кристаллическом металле должны быть в общем случае эквивалентны, то все они должны иметь одинаковое КЧ по отношению друг к другу. Кроме того, их взаимное пространственное размещение должно характеризоваться трехмерной периодичностью, присущей всем кристаллическим веществам. Одновременно вышеуказанные условия (все атомы – идентичные жесткие шары определенного радиуса с одним и тем же значением КЧ, располагающиеся по позициям некоторой кристаллической решетки) в общем случае выполняются для целого ряда кристаллических решеток.

Как известно, основной строительной единицей кристалла является элементарная ячейка, представляющая собой простейший "кирпичик", из бесконечного множества которых построено любое кристаллическое вещество. Все такие "кирпичики" в структуре определенного вещества идентичны и соприкасаются друг с другом одинаковыми гранями, формируя теоретически бесконечную кристаллическую решетку. В трехмерном случае элементарная ячейка представляет собой параллелепипед, ребра которого имеют длину a , b и c , а углы между ребрами имеют величину α , β и γ . В зависимости от соотношений между абсолютными значениями ребер ячейки и углов между ними, а также симметрии кристаллического вещества, все кристаллы подразделяются на семь разных кристаллических систем или сингоний: от триклинной (характеризуется наименее симметричной ячейкой, для которой $a \neq b \neq c$ и $\alpha \neq \beta \neq \gamma$) до кубической (имеет наиболее симметричную элементарную ячейку с параметрами $a=b=c$ и $\alpha=\beta=\gamma=90^{\circ}$).

В общем случае даже при одинаковой форме элементарных ячеек кристаллы различаются своей симметрией, которая определяется пространственным размещением атомов в ячейке. Например, идентичные атомы (то есть центры шаров, символизирующих атомы металла) могут размещаться одновременно в вершинах и центрах всех боковых граней кубической ячейки. Такая ячейка (рис. 2а) и соответствующая ей кристаллическая решетка, которая состоит из бесконечного множества примыкающих друг к другу ячеек, называются гранецентрированной кубической (сокращенно ГЦК). Если идентич-

ные атомы размещаются одновременно в вершинах и центре кубической ячейки (рис.2б), то ячейка и соответствующая решетка называются объемноцентрированной (ОЦК). Размещение атомов, указанное на рис.2в, соответствует элементарной ячейке, лежащей в основе гексагональной решетки с плотнейшей упаковкой шаров (ГПУ). Как свидетельствуют имеющиеся экспериментальные данные, взаимное размещение атомов в структуре подавляющего большинства металлов отвечает реализации одного из трех указанных типов решеток.

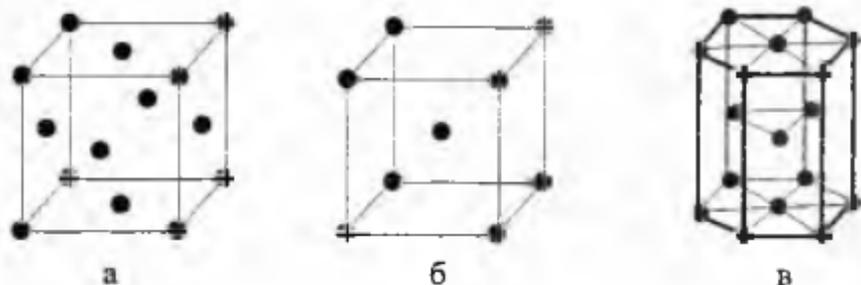


Рис.2. Элементарные ячейки кристаллических структур металлов:

- а) ГЦК - гранецентрированная кубическая;
- б) ОЦК - объемноцентрированная кубическая;
- в) ГПУ - гексагональная плотнейшая упаковка.

Известно, что симметрия любого кристаллического вещества описывается одной из 230 теоретически возможных пространственных групп симметрии. Каждой пространственной группе соответствует краткий символ, содержащий закодированную определенным образом информацию о симметрии кристалла. В частности, взаимное пространственное размещение атомов в ГЦК, ГПУ и ОЦК решетках отвечает соответственно пространственным группам $Fm\bar{3}m$, $P6_3/mmc$ и $Im\bar{3}m$. Отметим, что вывод 230 пространственных групп симметрии и соответствующих им правильных систем точек, описывающих законы, которым подчиняется взаимное размещение идентичных атомов в структуре кристаллических веществ, был впервые осуществлен в 1890 году российским ученым - академиком Е.С. Федоровым.

Вещества, кристаллы которых относятся к одной и той же пространственной группе симметрии, имеют одинаковое число атомов в элементарной ячейке, располагающихся по однотипным позициям правильных систем точек с одинаковыми или близкими координатами, называют *изоструктурными* и

считают принадлежащими к одному и тому же *структурному типу*. Таким образом, в кристаллах изоструктурных веществ (например, состава AX_2 и BY_2) КЧ эквивалентных атомов (А и В, X и Y) идентичны, а координационные полиэдры – подобны. Понятие структурного типа весьма полезно при систематизации кристаллоструктурных данных, так как позволяет кратко и четко определить сходство строения соединений разного химического, но одинакового стехиометрического состава. Структурные типы обычно называют по имени одного из представителей, в некоторых случаях по названию минералов. Например, структурный тип *флюорита* – CaF_2 , структурный тип *перовскита* – $CaTiO_3$ и т.д.

Изученные к настоящему времени простые вещества по своей структуре относятся к 53 [8] разным структурным типам. Наиболее известными из них являются структурные типы Cu, Mg и α -Fe (в зарубежной литературе соответственно Cu, Mg и α -W), взаимное размещение атомов в элементарных ячейках которых эквивалентно соответственно ГЦК, ГПУ и ОЦК решеткам. В частности, при обычных условиях относятся к структурному типу меди (имеют ГЦК решетку или, иначе говоря, принадлежат к пространственной группе $Fm\bar{3}m$ с четырьмя атомами в элементарной ячейке, располагающимися по четырехкратной правильной системе точек $4a$ с координатами (выраженными в долях соответствующих ребер элементарной ячейки) $0, 0, 0; 1/2, 1/2, 0; 1/2, 0, 1/2$ и $0, 1/2, 1/2$) кристаллы Al, Ca, Co, Ni, Sr, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au, Pb, As и Th. Например, при обычных условиях медь и алюминий имеют ГЦК решетку соответственно с $a=3.615\text{Å}$ и 4.050Å , где a - параметр элементарной ячейки, изображенной на рис.2а, и выраженный в ангстремах ($1\text{Å} = 10^{-8}\text{ см}$). В тех же условиях железо образует ОЦК решетку с $a=2.866\text{Å}$ (так называемая α -модификация железа, устойчивая вплоть до 769°C , рис.2б), а магний - ГПУ (рис.2в) с $a=3.210\text{Å}$, $c=5.200\text{Å}$.

В зависимости от давления и температуры один и тот же металл в общем случае может иметь разную кристаллическую структуру. Например, если при давлении, равном 1 атм., медь и магний вплоть до температуры плавления существуют только в виде соответственно ГЦК и ГПУ решеток, то железо обладает сложным полиморфизмом. Так, в интервале $917 - 1394^\circ\text{C}$ существует γ -Fe с ГЦК решеткой и $a=3.656\text{Å}$, в интервале от 1394°C до температуры плавления 1535°C - δ -Fe с ОЦК решеткой и $a=2.930\text{Å}$, а при высоких давлениях существует и ϵ -Fe с ГПУ решеткой.

К трем указанным структурным типам принадлежит при обычных условиях более 60-ти металлов. Примерно половина из них имеет ГПУ, а по четверти - ГЦК или ОЦК решетку. Две указанных решетки - ГЦК и ГПУ - отвечают т.н. плотнейшим шаровым упаковкам, при которых реализуется максимально достижимая в трехмерном пространстве плотность упаковки, рав-

ная 74.05%. Напомним, что *упаковкой* называется такое взаимное пространственное размещение некоторых тел (в обсуждаемом случае - жестких сфер), при котором у них отсутствуют общие внутренние точки. Любая упаковка характеризуется определенным коэффициентом упаковки Δ , численное значение которого определяется отношением объема всех тел, образующих упаковку, к объему всего пространства, занимаемого телами. В случае теоретически бесконечного кристаллического вещества величина Δ равна отношению объема шаров, содержащихся в одной элементарной ячейке, к объему элементарной ячейки ($V_{яч}$). Если в одной элементарной ячейке кристалла содержится Z одинаковых сферических атомов радиуса r с объемом $V_{ш}=4\pi r^3/3$, то $\Delta = V_{ш} \cdot Z / V_{яч}$. Плотнейшие упаковки характеризуются максимально возможным значением Δ_{max} (для двумерной плотнейшей упаковки (рис.3а) $\Delta_{max} = \pi/\sqrt{12} = 0.9069\dots$, для трехмерного пространства $\Delta_{max} = \pi/\sqrt{18} = 0.7405\dots$). Вместе с тем до сих пор математически строго не доказано отсутствие упаковок, имеющих плотность, превышающую Δ_{max} , однако "многие математики верят и все физики знают", что это так [5].

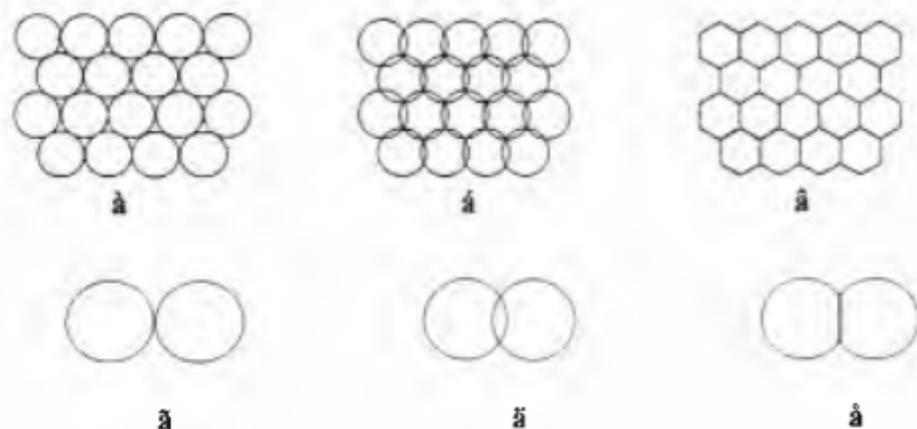


Рис.3. Фрагмент двумерной кристаллической решетки, рассматриваемой как: а) – плотнейшая шаровая упаковка; б) – редчайшее покрытие плоскости равными шарами и в) - разбиение Вороного-Дирихле. При образовании плотнейшей упаковки два соседних "жестких" атома могут только соприкоснуться друг с другом (г), тогда как при образовании покрытия два соседних "мягких" атома должны перекрываться (взаимопроникать) (д), а при образовании разбиения Вороного-Дирихле – взаимно деформироваться (е).

Плотность ГЦК решетки не зависит от конкретных значений параметров элементарной ячейки (определяемых величиной a). Гексагональную упаковку можно назвать плотнейшей только при условии соблюдения определенного соотношения между параметрами c и a , а именно при c/a , кратном величине $\sqrt{2/3}$. Минимально допустимым значением c/a как раз и характеризуется ГПУ: для нее $c/a = 2\sqrt{2/3} = 1.633\dots$ Количество разных плотнейших упаковок бесконечно, но любую плотнейшую упаковку можно представить в виде стопки налагающихся друг на друга плотноупакованных шаровых слоев, аналогичных изображенному на рис.3а, причем шары каждого последующего слоя попадают в углубления между шарами предыдущего слоя. Расстояние между слоями равно $\sqrt{2/3}r$. Любая плотнейшая упаковка может быть описана при помощи гексагональной элементарной ячейки, хотя этот вариант не всегда отвечает пространственной симметрии кристаллической решетки. Например, ГЦК упаковку одинаковых шаров формально можно описать как гексагональную с $c/a = 3\sqrt{2/3}$, хотя истинная ее симметрия выше. Принято отличать плотнейшие упаковки друг от друга количеством слоев n , укладываемых перпендикулярно параметру c гексагональной элементарной ячейки, описывающей соответствующую кристаллическую решетку, для которой $c/a = n\sqrt{2/3}$. Таким образом, ГПУ является двухслойной, а ГЦК – трехслойной упаковкой. Среди структурных типов металлов есть два представителя плотнейших упаковок с $n > 3$ – это структуры лантана ($n=4$) и самария ($n=9$). До сих пор неясно, почему природа выбрала именно эти упаковки, и чем они выгоднее упаковок с другими значениями n .

Упаковки можно различать не только геометрически, как это было сделано выше, но и топологически, принимая во внимание способ взаимного расположения шаров. Для этого необходимо ввести понятие *дальних координационных сфер* атомов. Определим первую координационную сферу как совокупность атомов, непосредственно присоединенных к рассматриваемому атому. Во всех плотнейших шаровых упаковках первая координационная сфера любого атома содержит 12 аналогичных атомов ($KЧ=12$), располагающихся в вершинах кубооктаэдра. Каждый атом первой координационной сферы в свою очередь окружен двенадцатью атомами, среди которых есть исходный центральный атом, часть других атомов первой координационной сферы и дополнительные атомы, не принадлежащие к ней. Все такие дополнительные атомы, с которыми связан центральный посредством атомов первой координационной сферы, образуют его *вторую* координационную сферу и т.д. Некоторая k -я координационная сфера образована атомами, которые связаны с атомами $k-1$ -ой координационной сферы, без учета всех атомов $k-2$ -ой сферы. Оказывается, что даже плотнейшие упаковки отличаются составом

уже второй координационной сферы. Так, для двухслойной ГПУ число атомов во второй координационной сфере (N_2) равно 44, в девятислойной - один из двух симметрично независимых атомов имеет во второй координационной сфере 43, а другой - 44 соседа. Для четырехслойной упаковки, в которой также имеется два сорта атомов, значения N_2 равны соответственно 42 и 44, и, наконец, для ГЦК решетки $N_2=42$. Таким образом, девяти- и четырехслойная плотнейшие упаковки являются в определенной степени переходными между двухслойной ГПУ и трехслойной ГЦК. Можно показать, что для ГЦК число атомов в k -ой координационной сфере определяется формулой $N_k=10k^2+2$, а для двухслойной ГПУ - $N_k=10.5k^2+2$, если k - четное, и $N_k=10.5k^2+1.5$, если k - нечетное. Величины N_k для всех плотнейших упаковок одинаковых шаров с иным n находятся в узком интервале между $N_k(\text{ГЦК})$ и $N_k(\text{ГПУ})$. Они характеризуют "топологическую" плотность структуры, так как показывают, сколько химически связанных атомов объединяет вокруг себя рассматриваемый атом структуры. Таким образом, из всех плотнейших упаковок топологически наиболее плотной является двухслойная ГПУ решетка.

Отметим, что ОЦК решетка не относится к плотнейшим упаковкам, т.к. для нее плотность упаковки меньше, чем для ГЦК, и равна 68.01%. Иначе говоря, только 68.01% объема ОЦК ячейки содержится внутри соприкасающихся шаров, если их центры размещаются по позициям, указанным на рис.26. ОЦК решетка отличается от двух других также и значением КЧ атома металла. Так, в ГЦК и ГПУ решетках атомы имеют КЧ 12, тогда как в ОЦК решетке каждый шар соприкасается только с 8-ю аналогичными. Кроме восьми ближайших соседей каждый атом в ОЦК решетке имеет еще шесть дополнительных соседей, расстояние до которых примерно на 15% длиннее, поэтому обычно КЧ атома в ОЦК решетке указывают в виде 8+6.

С рассмотренной выше классической точки зрения, согласно которой структура некоторого кристалла рассматривается как определенная трехмерно-периодическая упаковка "жестких" шаров, частая реализация в металлах двух структурных типов - ГЦК и ГПУ (т.е. двух из множества плотнейших шаровых упаковок) является легко объяснимой, в то время как частая встречаемость относительно "рыхлой" ОЦК решетки с меньшей плотностью упаковки является аномальным фактом. Более того, с классических позиций можно было бы ожидать, что при повышенном давлении металлы, имеющие при обычном давлении ОЦК структуру, должны были бы стремиться превратиться в структуру с плотнейшей шаровой упаковкой, т.е. ГЦК или ГПУ. Действительно, для некоторых металлов (Li, Rb, Cs, Ba и Fe) такое превращение было обнаружено. Однако для целого ряда других металлов (в частности, Be, Sr, Tl, Ti, Zr, Yb) при повышении давления надежно установлено суще-

ствование превращений ГЦК (или ГПУ) \rightarrow ОЦК, которое не объяснимо с классической точки зрения. Такое же аномальное поведение наблюдается и при термическом полиморфизме. Так, при обычном давлении и при температуре чуть ниже температуры плавления, почти две трети всех металлов имеют ОЦК структуру. Поскольку рассмотренная классическая точка зрения на структуру металлов не может объяснить вышеуказанные простые факты, используем стереоатомную модель, согласно которой атомы следует в общем случае рассматривать как "мягкие" (деформируемые) или взаимопроникающие сферы.

В качестве примера на рис.4 изображены полиэдры Вороного-Дирихле атомов в трех наиболее характерных для металлов кристаллических структурах. Полиэдры ВД соседних атомов примыкают друг к другу целыми равными гранями (границы проходят перпендикулярно отрезкам, соединяющим соседние атомы, через центры этих отрезков) и образуют нормальное разбиение кристаллического пространства (двухмерный пример разбиения Вороного-Дирихле показан на рис.3в). Отклонение формы области действия от сферической можно объяснить деформацией электронных оболочек атома в результате совокупности парных химических взаимодействий с атомами окружения (рис.3е), то есть атомами, полиэдры ВД которых имеют общую грань с полиэдром ВД рассматриваемого атома. Таким образом, альтернативой классической модели кристалла как упаковки жестких шаров является представление кристаллической структуры как упаковки "мягких" (легко деформируемых) шаров фиксированного объема. Деформируясь, шары превращаются в выпуклые полиэдры, совпадающие с полиэдрами Вороного-Дирихле атомов. Величину деформации шаров при образовании разбиения Вороного-Дирихле можно охарактеризовать, используя понятие покрытия пространства.

Как известно, *покрытие* – это такое расположение (в общем случае, пересекающихся) тел в пространстве, при котором каждая точка пространства принадлежит хотя бы одному из тел. Покрытие плоскости одинаковыми кругами, центры которых совпадают с центрами тяжести полиэдров Вороного-Дирихле, для двухмерного случая показано на рис.3б. Отметим,

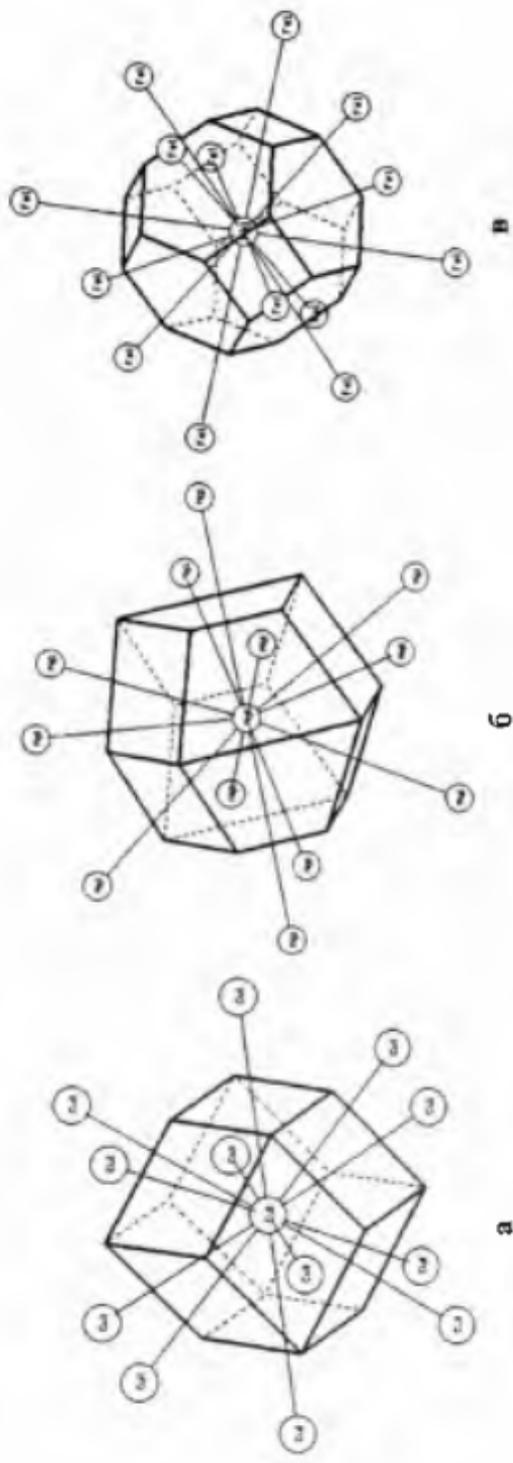


Рис.4. Полиэдры Вороного-Дирихле атомов в кристаллах родоначальников трех важнейших структурных типов металлов: а) Cu (ГЦК); б) Mg (ГПУ); в) α -Fe (ОЦК). Грани полиэдра Вороного-Дирихле проходят перпендикулярно отрезкам, соединяющим центральный атом с атомами окружения, через середины соответствующих отрезков.

что рассматриваемые примеры упаковки (рис.3а), покрытия (рис.3б) и разбиения Вороного-Дирихле (рис.3в) отвечают одной и той же двумерной решетке. Очевидно, что величина деформации кругов на рис.3в или 3е пропорциональна площади их перекрывания соответственно на рис.3б или 3д. Последняя, в свою очередь, может быть выражена при помощи коэффициента покрытия (Π), который в двумерном случае равен отношению общей площади кругов, приходящихся на одну элементарную ячейку, к площади элементарной ячейки. В трехмерном случае значение Π равно отношению общего объема всех пересекающихся шаров, содержащихся в одной элементарной ячейке, к объему элементарной ячейки.

При фиксированном размещении центров шаров, образовавших некоторое покрытие, увеличение их радиуса приведет к покрытию с более высоким значением Π . Покрытие пространства, которому соответствует минимальное значение Π , называется редчайшим (Π_p). Например, редчайшему покрытию плоскости равными кругами, которое изображено на рис.3б, соответствует $\Pi_p=1.21$. Величина Π_p зависит от способа взаимного пространственного размещения центров равных пересекающихся шаров, образующих покрытие. Поэтому минимальная деформация заполняющих пространство "мягких" шаров будет достигнута при таком пространственном размещении их центров, при котором соответствующее покрытие пространства взаимопроницаемыми шарами будет иметь минимальное значение Π_p .

До последнего времени модель редчайшего покрытия пространства шарами в теории твердого тела практически не использовалась. Вместе с тем математически строго доказано [5], что в трехмерном случае редчайшим покрытием является именно объемноцентрированная кубическая (ОЦК) решетка, которой соответствует минимальное значение $\Pi_p=1.46$. Для сравнения отметим, что расположению центров равных шаров по решетке любой из плотнейших упаковок (в том числе гранцентрированной кубической (ГЦК) решетке и гексагональной плотнейшей упаковке (ГПУ)) соответствует $\Pi_p=2.09$. Следовательно, если мягкие сферические или квазисферические структурные группировки в соответствии с принципом максимального заполнения [7] стремятся достичь максимальной плотности упаковки (в случае абсолютно мягких группировок – заполнения всего пространства), их суммарная деформация будет минимальной в том случае, если центры сфер расположены именно по ОЦК-решетке. Таким образом, понятие редчайшего покрытия в модели деформируемых сфер играет такую же важную роль, как понятие плотнейшей упаковки в модели жестких шаров, причем обе модели основаны на общих физических принципах.

4. Структура металлов как разбиение Вороного-Дирихле

Отметим, что две указанных и, на первый взгляд, принципиально разных модели структуры кристалла – плотнейшей упаковки и редчайшего покрытия – по существу сводятся к одной, если геометрическим образом атома в кристалле считать не сферу некоторого радиуса, а полиэдр Вороного-Дирихле этого атома. В этом случае структуру кристалла в целом можно рассматривать как разбиение Вороного-Дирихле, которое одновременно представляет собой и плотнейшую упаковку (причем с максимальным теоретически возможным значением коэффициента упаковки $\Delta=1$) и редчайшее покрытие (с минимальным теоретически возможным значением коэффициента покрытия $P_p=1$). Существенно, что для любого вещества, зная характеристики полиэдров Вороного-Дирихле атомов структуры, можно легко установить как радиусы шаров, образующих плотнейшую упаковку (равны радиусам сфер, вписанных в полиэдры Вороного-Дирихле), так и радиусы шаров, образующих редчайшее покрытие (равны радиусам сфер, описанных вокруг полиэдров Вороного-Дирихле).

Как известно, межатомное взаимодействие в структуре металлов можно рассматривать как результат резонанса ковалентных связей [4,9]. Для количественной оценки способности атома к взаимодействию, т.е. взаимопроникновению, которое можно рассматривать как перекрывание или деформацию валентных электронных оболочек, предлагается подход, опирающийся на следующие предположения:

1. Любая валентная атомная орбиталь изолированного атома металла в зависимости от числа электронов на орбитали (0, 1 или 2) является соответственно пустой (далее - e), наполовину (h) или полностью занятой (f). При этом атомам любого элемента в основном электронном состоянии отвечает строго определенный набор значений (E, H, F), где E, H и F - общее количество валентных орбиталей соответственно типа e, h или f . Вероятность того, что некоторая произвольно выбранная валентная орбиталь атома является пустой (W_0), содержит один (W_1) или два (W_2) валентных электрона, определяется уравнениями:

$$W_0 = \frac{E}{E + H + F}, \quad (3)$$

$$W_1 = \frac{H}{E + H + F}, \quad (4)$$

$$W_2 = \frac{F}{E + H + F}. \quad (5)$$

Рассмотрим в качестве примера металлы V периода (табл.3), у которых в роли валентных выступают $5s$ - и $4d$ -орбитали. Напомним, что при фиксированном значении главного квантового числа (для указанных орбиталей равно соответственно 5 и 4) у любого атома существует одна s - и пять d -орбиталей, на которых согласно принципу Паули может разместиться максимум два ($5s$ -орбитали) и десять ($4d$ -орбитали) электронов. Например, атомам циркония отвечает электронная конфигурация $4d^2 5s^2$, согласно которой два из четырех валентных электронов полностью заполняют $5s$ -орбиталь (т.е. она относится к типу f), а два других электрона в соответствии с правилом Хунда занимают две из пяти $4d$ -орбиталей атома циркония. Поэтому занятые $4d$ -орбитали относятся к типу h (так как содержат только по одному электрону), а три оставшихся $4d$ -орбитали окажутся пустыми (то есть относятся к типу e). Таким образом, атомам циркония соответствует сочетание (E, H, F) вида (3; 2; 1), согласно которому из шести валентных орбиталей (так как $3+2+1=6$) три вообще не содержат электронов, две орбитали содержат по одному электрону, а одна – занята электронной парой. В соответствии с уравнениями (3)-(5) получим, что случайно выбранная валентная орбиталь некоторого атома циркония с вероятностью 50% окажется пустой (так как $W_0 = 3/6 = 1/2$), с вероятностью 33,3(3)% она будет занята одним электроном (поскольку $W_1 = 2/6 = 1/3$) и вероятностью 16,6(6)% будет заполнена электронной парой (так как $W_2 = 1/6$).

2. Межатомное взаимодействие в структуре любых металлов будем рассматривать как результат резонанса ковалентных связей, возникающих между соседними атомами, считая, что валентные орбитали взаимодействующих атомов ориентированы по отношению друг к другу случайным образом. Тогда для каждой пары соседних атомов, характеризующихся наборами (E_1, H_1, F_1) и (E_2, H_2, F_2), теоретически возможно девять вариантов взаимного перекрывания различных типов валентных орбиталей, а именно: $E_1 \times E_2, E_1 \times H_2, E_1 \times F_2, H_1 \times E_2, H_1 \times H_2, H_1 \times F_2, F_1 \times E_2, F_1 \times H_2$ и $F_1 \times F_2$. Очевидно, что вероятность перекрывания двух орбиталей определенных типов равна произведению вероятностей наличия таких орбиталей у взаимодействующих атомов. Например, в металлическом цирконии вероятность того, что наполовину заполненная валентная орбиталь одного атома перекрывается с полностью заполненной валентной орбиталью соседнего атома (то есть $H_1 \times F_2$), будет равна произведению $W_1 \cdot W_2 = 1/3 \cdot 1/6 = 1/18$, тогда как вероятность перекрывания пустой (вакантной) орбитали одного атома с такой же орбиталью другого ($E_1 \times E_2$) будет равна произведению $W_0 \cdot W_0 = 1/2 \cdot 1/2 = 1/4$, то есть составит 25% всех теоретически возможных перекрываний валентных орбиталей атомов циркония.

3. Перекрывание валентных орбиталей двух атомов приводит к образованию связи только в том случае, если общее число валентных электронов на этих орбиталях равно 2 или 1. Указанному условию отвечают перекрывания, характеризующиеся вероятностями $W_1 \cdot W_1$, $W_0 \cdot W_2$, $W_2 \cdot W_0$, $W_0 \cdot W_1$ и $W_1 \cdot W_0$. В первых трех случаях на перекрывающихся орбиталях находится по два электрона, в двух последних – по одному. Остальным вариантам перекрывания двух орбиталей отвечает наличие трех ($W_1 \cdot W_2$ или $W_2 \cdot W_1$) или четырех ($W_2 \cdot W_2$) валентных электронов, либо электроны на перекрывающихся орбиталях вообще отсутствуют ($W_0 \cdot W_0$). Постулируем, что все перекрывания такого типа, в отличие от пяти первых, соответствуют отталкиванию атомов друг от друга (являются антисвязывающими).

4. На основании вышеизложенного в качестве простейшей количественной характеристики способности некоторого атома к химическому взаимодействию за счет перекрывания его валентных орбиталей с орбиталями соседних атомов примем величину Σ_w , определяемую по формуле:

$$\Sigma_w = W_1 \cdot W_1 + 2W_0 \cdot W_1 + 2W_0 \cdot W_2 - W_0 \cdot W_0 - 2W_1 \cdot W_2 - W_2 \cdot W_2. \quad (6)$$

В уравнении (6) удвоение значений трех слагаемых обусловлено тем, что вследствие химической идентичности взаимодействующих атомов произведения вероятностей, отличающиеся порядком следования подстрочных индексов (например, $W_0 \cdot W_2$ и $W_2 \cdot W_0$), совпадают по величине. Для рассматриваемого в качестве примера циркония с $W_0=1/2$, $W_1=1/3$ и $W_2=1/6$ в соответствии с уравнением (6) получим, что $\Sigma_w = 1/3 \cdot 1/3 + 2 \cdot 1/2 \cdot 1/3 + 2 \cdot 1/2 \cdot 1/6 - 1/2 \cdot 1/2 - 2 \cdot 1/3 \cdot 1/6 - 1/6 \cdot 1/6 = 2/9 \approx 0.222$. Для всех металлов (в том числе и V периода), образующих при стандартных условиях ГЦК, ГПУ или ОЦК структуру, сочетания (E, H, F), которые однозначно определяются электронными конфигурациями атомов, и рассчитанные по уравнению (6) величины Σ_w указаны в табл.3.

Как показывает анализ уравнения (6), независимо от электронного строения атомов металлов, которое определяет величины W_0 , W_1 и W_2 , значения Σ_w изменяются в пределах от +1 до -1. При этом максимальное значение Σ_w отвечает тем атомам, у которых на всех валентных орбиталях содержится по одному электрону. В этом случае $E=F=W_0=W_2=0$ и $\Sigma_w=W_1^2=1$. В рамках используемой модели можно считать, что атомы с $\Sigma_w=1$ обладают максимальной способностью к химическому взаимодействию и характеризуются наиболее "мягкими" (способными к перекрыванию или деформации) электронными оболочками. Минимальное возможное значение $\Sigma_w=-1$ соответ-

ствует тем атомам, у которых все без исключения валентные орбитали полностью заполнены. В этом случае $E=H=W_0=W_1=0$ и $\Sigma_w=-W_2^2=-1$. Поскольку взаимное перекрывание полностью заполненных электронами орбиталей энергетически невыгодно, в рамках рассматриваемой модели значение $\Sigma_w=-1$ отвечает атомам с трудно деформируемой (наиболее "жесткой") электронной оболочкой.

С учетом вышеизложенного можно было ожидать, что металлам, атомы которых характеризуются значением $\Sigma_w=1$, будет соответствовать ОЦК решетка (то есть будет реализовываться оптимальное покрытие пространства), в то время как кристаллическая решетка из атомов с $\Sigma_w=-1$ будет представлять собой ГЦК плотнейшую шаровую упаковку. Металлы, атомы которых имеют Σ_w , лежащие в области между граничными значениями для ОЦК ($\Sigma_w=1$) и ГЦК структуры ($\Sigma_w=-1$), должны стремиться реализовать ГПУ решетку, которая, с наших позиций, является промежуточной между ОЦК и ГЦК решетками как по числу атомов второй координационной сферы (для ОЦК, ГПУ и ГЦК структур равно соответственно 50, 44 и 42 [10]), так и по величине коэффициента упаковки Δ , который вследствие отклонения отношения c/a ребер ячейки в реальных кристаллах (меняется в диапазоне 1.57-1.89) от идеального для ГПУ решетки ($c/a = 1.633$, $\Delta=0.74$), как правило, попадает в область между значениями Δ для ГЦК и ОЦК решеток (соответственно 0.74 и 0.68). Так, при $c/a=1.57$ для ГПУ решетки $\Delta=0.71$, а для двух металлов (Zn и Cd) с максимальным c/a (~1.89) значение $\Delta=0.64$, то есть, несмотря на одинаковую топологию с ГПУ решеткой, с классических позиций структура Zn и Cd является более рыхлой даже по сравнению с ОЦК структурой.

Анализ значений Σ_w для 61 металла, которые при обычных условиях образуют ГЦК, ГПУ или ОЦК структуру (включая лантаноиды и актиниды), позволил установить [10], что указанный прогноз выполняется в 85% случаев. Так, металлы, для атомов которых Σ_w лежит в области от 1.0 до 0.389, имеют именно ОЦК структуру, металлы с Σ_w в диапазоне от 0.389 до -0.284 образуют ГПУ структуру, а металлы с Σ_w в области от -0.284 до -1.0 реализуют ГЦК решетку. Наглядным примером, демонстрирующим четкую взаимосвязь между электронным строением атомов и "выбранным" структурным типом, могут служить данные для металлов V периода (рис.5).

Заметим, что предлагаемый подход, позволяющий на основе совокупности общепринятых принципов полуколичественно оценить способность валентных электронных оболочек к перекрыванию, не учитывает изменения электронной конфигурации атомов при образовании зонной структуры.

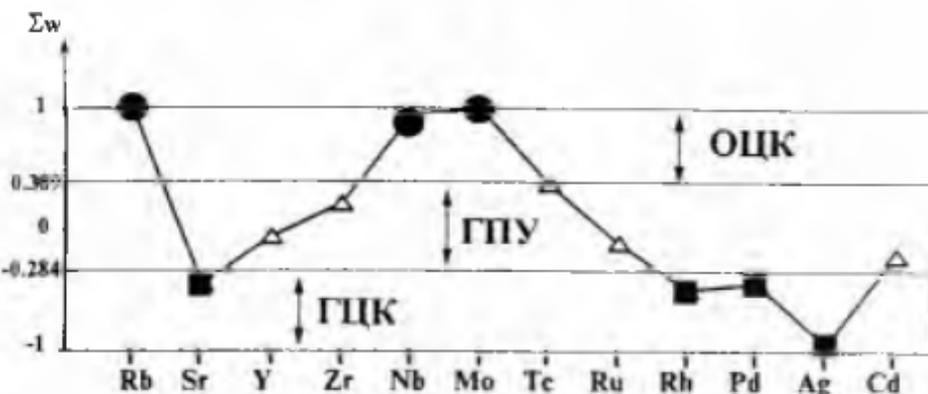


Рис.5. Изменение структурного типа металлов V периода при изменении электронного строения атомов, которое обуславливает численное значение параметра Σ_w .

Поэтому не удивляет наличие 9 (из 61) металлов, структуры которых не согласуются с указанными правилами. Так, три металла (Ba, Ra и Fe) имеют $\Sigma_w < 0.389$, хотя образуют ОЦК решетку, три других (Sm, Gd, Cm), наоборот, хотя имеют $\Sigma_w > 0.389$, но образуют ГПУ, а не ОЦК решетку, два металла (Zn и Cd) при $\Sigma_w = -1$ образуют ГПУ, а не ГЦК решетку, в то время как у Al с $\Sigma_w = 0.125$ ситуация диаметрально противоположная. Для того, чтобы и девять "аномальных" металлов удовлетворяли предложенной зависимости структурного типа от значения Σ_w , достаточно допустить (табл.3), что при стандартных условиях их атомам в кристалле отвечают возбужденные электронные состояния, связанные либо с переходом одного из двух валентных s -электронов на ближайшую по энергии свободную p -орбиталь (Zn, Cd, Ba, Ra, Fe), либо, напротив, с образованием одной электронной пары на f -орбитали при той же электронной конфигурации атомов (Sm, Gd, Cm), тогда как для атомов Al в качестве валентных следует принять также и вакантные $3d$ -орбитали.

Рассмотренная выше модель пересекающихся шаров впервые позволила однозначно связать электронную структуру атомов металла с типом его кристаллической структуры. Одновременно эта модель объясняет и известный факт преобладания ОЦК структуры для металлов в предрасплавленном состоянии. Действительно, при высоких температурах атомы могут переходить в возбужденные состояния, в частности, за счет перехода электрона с полностью заполненной валентной атомной орбитали на ближайшую по энергии пустую

атомную орбиталь. Результатом таких возбуждений должно явиться увеличение W_1 при одновременном уменьшении как W_0 , так и W_2 , а, следовательно, рост значения Σ_w . Например, согласно уравнениям (3)-(6) для бериллия, имеющего при обычных условиях электронную конфигурацию $2s^2 2p^0$ (соответственно $W_0=3/4$, $W_1=0$, $W_2=1/4$) $\Sigma_w=-0,25$ и ГПУ структуру (табл.3), в возбужденном электронном состоянии с конфигурацией $2s^1 2p^1$ ($W_0=W_1=1/2$, а $W_2=0$) получаем $\Sigma_w=0,5$, при котором в соответствии с указанными граничными условиями должна реализоваться именно ОЦК структура.

В заключение заметим, что задача теоретического прогноза структуры, даже в случае металлов, в целом еще далека от решения. Так, некоторые металлы (в частности, Mn, U, Np и др.) при обычных условиях образуют целый ряд структур, которые отличаются от трех наиболее часто встречающихся типов ГПУ, ГЦК и ОЦК. Как известно, особенностью некоторых таких "аномальных" структур является наличие нескольких кристаллографически разных сортов атомов металла с разными значениями $R_{сд}$ (например, в структуре Mn содержится 4 сорта атомов марганца с $R_{сд}$ в области 1.403-1.473А). Поэтому не исключено, что в структуре таких металлов сосуществуют атомы металла в разных электронных состояниях, следствием чего является специфика парных межатомных взаимодействий, которая, в свою очередь, может обусловить уникальность возникающей структуры.

Таким образом, рассмотренная стереоатомная модель, дополняющая классическую модель строения кристаллических веществ и согласующаяся с представлением о химической связи как результате перекрывания валентных орбиталей, позволяет на основе общепринятых принципов сравнительно легко и четко связать известные факты изменения структуры металлов с изменением строения валентных электронных оболочек атомов. Существенно, что работоспособность указанной модели не ограничивается только областью кристаллохимии металлов. Например, на ее основе можно заключить, что все инертные газы, способные кристаллизоваться при обычном давлении (Ne, Ar, Kr, Xe и Rn), должны образовывать кристаллы только с ГЦК решеткой. Этот прогноз, опирающийся на тот факт, что атомы всех этих элементов имеют полностью заполненные валентные орбитали и, следовательно, характеризуются значением $\Sigma_w=-1$, находится в полном согласии с имеющимися экспериментальными данными.

5. Вопросы для самоконтроля

1. С классической точки зрения к структурам с плотнейшей шаровой упаковкой атомов относятся структуры:

а) ГЦК; б) ГПУ с отношением $c/a < 1.633$; в) ГПУ с отношением $c/a = 1.633$; г) ГПУ с отношением $c/a > 1.633$; д) ОЦК.

2. На примере кристаллической решетки некоторого вещества, имеющего плотность ρ (г/см^3), в котором центры тяжести квазисферических молекул (молекулярная масса - M) образуют ОЦК решетку с параметром элементарной ячейки a (Å), вывести формулу, показывающую, как плотность вещества зависит от его молекулярной массы и числа формульных единиц (Z) в элементарной ячейке объема V

3. В высокотемпературной модификации тория (структурный тип ОЦК), кратчайшее межатомное расстояние Th-Th равно 3.559Å . Чему равна плотность металлического тория?

4. Кристаллы Cu_3Au , в структуре которых атомы Au находятся в вершинах кубической примитивной ячейки, а атомы Cu в центрах всех граней ячейки, имеют плотность 12.2 г/см^3 . Определить параметр элементарной кубической ячейки и величины кратчайших межатомных расстояний Cu-Au, Cu-Cu и Au-Au.

5. Плотность изоструктурных кристаллов Cu, Ag и Au (структурный тип ГЦК) равна соответственно 8.89 , 10.49 и 19.40 г/см^3 . Определите величины металлических радиусов металлов Cu, Ag и Au и сравните их со значениями, принятыми в качестве стандартных (табл.1).

6. Рассчитать максимальное возможное значение коэффициента упаковки для двумерной решетки, в которой центры одинаковых шаров размещаются только в вершинах элементарной ячейки, имеющей форму квадрата.

7. Рассчитать минимальное возможное значение коэффициента покрытия для двумерной решетки, в которой центры одинаковых шаров размещаются только в вершинах элементарной ячейки, имеющей форму квадрата.

8. Металлический рубидий (структурный тип ОЦК) имеет плотность 1.532 г/см^3 . Определить параметры кубической элементарной ячейки и кратчайшее межатомное расстояние Rb-Rb.

9. Используя данные об электронной конфигурации атомов рубидия ($5s^1$), ниобия ($4d^4 5s^1$), рутения ($4d^7 5s^1$) и серебра ($4d^{10} 5s^1$), рассчитайте значения Σ_w , характеризующие степень мягкости/жесткости валентных электронных оболочек указанных атомов и определите, к какому структурному типу (ГЦК, ГПУ или ОЦК) при обычных условиях относятся кристаллы указанных металлов.

10. Как известно, атомы инертных газов имеют полностью заполненные валентные электронные оболочки. Чему равно значение Σ_w для атомов Хе (с конфигурацией $5s^2 5p^6$)? Какой структурный тип (ОЦК, ГЦК или ГПУ) характерен для Хе? Какой прогноз о структуре всех инертных газов можно сделать на основе полученного результата?

Таблица 3

Электронное строение атомов и кристаллическая структура металлов

Атом	Электронная конфигурация	E, H, F	Σ_w	Тип решетки
Li	$2s^1$	0, 1, 0	1.000	ОЦК
Be	$2s^2 2p^0$	3, 0, 1	-0.250	ГПУ
Na	$3s^1$	0, 1, 0	1.000	ОЦК
Mg	$3s^2 3p^0$	3, 0, 1	-0.250	ГПУ
Al	$3s^2 3p^1$	2, 1, 1	0.125	ГЦК
	$3s^2 3p^1 3d^{0*}$	7, 1, 1	-0.284	
K	$4s^1$	0, 1, 0	1.000	ОЦК
Ca	$3d^0 4s^2$	5, 0, 1	-0.444	ГЦК
Sc	$3d^1 4s^2$	4, 1, 1	-0.056	ГПУ
Ti	$3d^2 4s^2$	3, 2, 1	0.222	ГПУ
V	$3d^3 4s^2$	2, 3, 1	0.389	ОЦК
Cr	$3d^5 4s^1$	0, 6, 0	1.000	ОЦК
Fe	$3d^6 4s^2$	0, 4, 2	-0.111	ОЦК
	$3d^6 4s^1 4p^{1*}$	2, 6, 1	0.580	
Co	$3d^7 4s^2$	0, 3, 3	-0.500	ГЦК
Ni	$3d^8 4s^2$	0, 2, 4	-0.778	ГЦК
Cu	$3d^{10} 4s^1$	0, 1, 5	-0.944	ГЦК
Zn	$3d^{10} 4s^2$	0, 0, 6	-1.000	ГПУ
	$3d^{10} 4s^1 4p^{1*}$	2, 2, 5	-0.210	
Rb	$5s^1$	0, 1, 0	1.000	ОЦК
Sr	$4d^0 5s^2$	5, 0, 1	-0.444	ГЦК
Y	$4d^1 5s^2$	4, 1, 1	-0.056	ГПУ
Zr	$4d^2 5s^2$	3, 2, 1	0.222	ГПУ
Nb	$4d^4 5s^1$	1, 5, 0	0.944	ОЦК
Mo	$4d^5 5s^1$	0, 6, 0	1.000	ОЦК

Продолжение таблицы 3

Tc	$4d^5 5s^2$	0, 5, 1	0.389	ГПУ
Ru	$4d^7 5s^1$	0, 4, 2	-0.111	ГПУ
Rh	$4d^8 5s^1$	0, 3, 3	-0.500	ГЦК
Pd	$4d^{10} 5s^0$	1, 0, 5	-0.444	ГЦК
Ag	$4d^{10} 5s^1$	0, 1, 5	-0.944	ГЦК
Cd	$4d^{10} 5s^1$	0, 0, 6	-1.000	ГПУ
	$4d^{10} 5s^1 5p^1 *$	2, 2, 5	-0.210	
Cs	$6s^1$	0, 1, 0	1.000	ОЦК
Ba	$5d^0 6s^{12}$	5, 0, 1	-0.444	ОЦК
	$6s^1 6p^1 *$	2, 2, 0	0.500	
La	$5d^1 6s^2$	4, 1, 1	-0.056	ГПУ**
Ce	$4f^2 5d^0 6s^2$	10, 2, 1	-0.243	ГПУ**
Pr	$4f^3 5d^0 6s^2$	9, 3, 1	-0.041	ГПУ**
Nd	$4f^4 5d^0 6s^2$	8, 4, 1	0.136	ГПУ**
Pm	$4f^5 5d^0 6s^2$	7, 5, 1	0.290	ГПУ
Sm	$4f^6 5d^0 6s^2$	6, 6, 1	0.420	ГПУ***
	$4f^6 5d^0 6s^2 *$	7, 4, 2	0.183	
Eu	$4f^7 5d^0 6s^2$	5, 7, 1	0.527	ОЦК
Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$	4, 8, 1	0.609	ГПУ
	$4f^7 5d^1 6s^2 *$	5, 6, 2	0.373	
Tb	$4f^9 5d^0 6s^2$	5, 5, 3	0.243	ГПУ
Dy	$4f^{10} 5d^0 6s^2$	5, 4, 4	0.136	ГПУ
Ho	$4f^{11} 5d^0 6s^2$	5, 3, 5	0.053	ГПУ
Er	$4f^{12} 5d^0 6s^2$	5, 2, 6	-0.006	ГПУ
Tm	$4f^{13} 5d^0 6s^2$	5, 1, 7	-0.041	ГПУ
Yb	$4f^{14} 5d^0 6s^2$	5, 0, 8	-0.053	ГПУ
Lu	$4f^{14} 5d^0 6s^2$	4, 1, 8	-0.136	ГПУ

Продолжение таблицы 3

Hf	$5d^2 6s^2$	3, 2, 1	0.222	ГПУ
Ta	$5d^3 6s^2$	2, 3, 1	0.389	ОЦК
W	$5d^4 6s^2$	1, 4, 1	0.444	ОЦК
Re	$5d^5 6s^1$	0, 5, 1	0.389	ГПУ
Os	$5d^6 6s^2$	0, 4, 2	-0.111	ГПУ
Ir	$5d^7 6s^1$	0, 3, 3	-0.500	ГЦК
Pt	$5d^9 6s^1$	0, 2, 4	-0.778	ГЦК
Au	$5d^{10} 6s^1$	0, 1, 5	-0.944	ГЦК
Tl	$5d^{10} 6s^2 6p^1$	2, 1, 6	-0.284	ГПУ
Pb	$5d^{10} 6s^2 6p^2$	2, 0, 7	-0.309	ГЦК
Ra	$6d^0 7s^2$ $7s^1 7p^1$ *	5, 0, 1 2, 2 0	-0.444 0.500	ОЦК
Ac	$5f^0 6d^1 7s^2 7p^0$	14, 1, 1	-0.555	ГЦК
Th	$5f^0 6d^2 7s^1 7p^0$	13, 2, 1	-0.359	ГЦК
Am	$5f^7 6d^0 7s^2 7p^0$	8, 7, 1	0.383	ГПУ**
Cm	$5f^7 6d^1 7s^2 7p^0$ $5f^7 6d^1 7s^2 7p^0$ *	7, 8, 1 8, 6, 2	0.484 0.281	ГПУ**
Bk	$5f^8 6d^1 7s^2 7p^0$	7, 7, 2	0.367	ГПУ

* Альтернативная электронная конфигурация.

** Четырехслойная ГПУ

*** Девятислойная ГПУ.

Отвeты

- 1) а, в;
- 2) $\rho = 1.66 \text{ М-З/V}$;
- 3) $\rho = 11.1 \text{ г/см}^3$;
- 4) $a \approx r(\text{Au-Au}) = 3.75 \text{ \AA}$; $r(\text{Cu-Au}) = r(\text{Cu-Cu}) = 2.65 \text{ \AA}$;
- 5) $R(\text{Cu}) = 1.28 \text{ \AA}$; $R(\text{Ag}) = 1.45 \text{ \AA}$; $R(\text{Au}) = 1.44 \text{ \AA}$;
- 6) $\Delta = 0.785$;
- 7) $\Pi = 1.57$;
- 8) $a = 5.7 \text{ \AA}$; $r(\text{Rb-Rb}) = 4.94 \text{ \AA}$;
- 9) см. табл.3;
- 10) $\Sigma_w = -1.000$; ГЦК.

Библиографический список

1. Cambridge structural database system. Version 5.11. Cambridge Crystallographic Data Centre. 1996.
2. Inorganic crystal structure database. Gmelin-Institut fur Anorganische Chemie & FIC Karlsruhe. 1996.
3. Блатов В.А., Шевченко А.П., Серезкин В.Н. ТОПОС - комплекс программ для анализа топологии кристаллических структур // Журн. структ. химии 1993. Т.34. № 5. С.183-185.
4. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. Т.1-3. М.:Мир. 1988.
5. Конвей Дж., Слоэн Н. Упаковки шаров, решетки и группы. М.:Мир, 1990. Т.1. 413с.
6. Серезкин В.Н., Блатов В.А., Куклина Е.С. Полиэдры Вороного-Дирихле атомов Zr(IV) во фторсодержащих соединениях // Коорд. химия. 1996. Т.22, № 9. С.645-647.
7. Современная кристаллография. Т.2. Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденбом В.Л. М.:Наука, 1979. 359с.
8. Партз Э. Некоторые главы структурной неорганической химии. М.:Мир, 1993. 144с.
9. Сайто К., Хаякава С., Такеи Ф., Ямадера Х. Химия и периодическая таблица. М.:Мир. 1982. С.133.
10. Блатов В.А., Серезкин В.Н. Некоторые топологические закономерности полиморфизма металлов // Кристаллография. 1995. Т.40, № 2. С.302-307.

Содержание

Введение	3
1. Классическая модель строения кристаллов	4
2. Стереoaтомная модель строения кристаллов.....	6
3. Кристаллические структуры металлов	8
4. Структура металлов как разбиение Вороного-Дирихле.....	17
5. Вопросы для самоконтроля.....	23
Ответы	30
Библиографический список	31