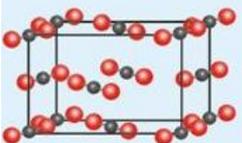
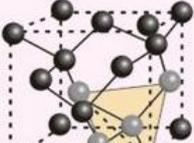
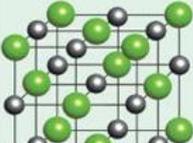
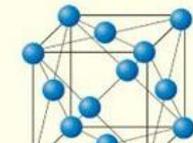


Лекция 7. ТИПЫ СВЯЗИ В КРИСТАЛЛАХ

| МОЛЕКУЛЯРНЫЕ CO_2 | АТОМНЫЕ C | ИОННЫЕ NaCl | МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ Cu |
|--|---|---|--|
|  |  |  |  |
| Углекислый газ $t_{\text{кип}} -78^\circ\text{C}$ | $t_{\text{пл}} 3500^\circ\text{C}$ $t_{\text{кип}} 4200^\circ\text{C}$ | $t_{\text{пл}} 801^\circ\text{C}$ $t_{\text{кип}} 1465^\circ\text{C}$ | $t_{\text{пл}} 1083^\circ\text{C}$ $t_{\text{кип}} 2567^\circ\text{C}$ |
| Твердая двуокись углерода  | Алмаз  | Галит  | Медь  |

1. Химическая связь
2. Модель твёрдых шаров
3. Плотнупакованные структуры.
4. Поры в решётках металлов
4. Твёрдые растворы
5. Решётки соединений с металлической связью
6. Решётки ионных и ковалентных кристаллов

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

ковалентная

полярная



δ^+ δ^-



неполярная

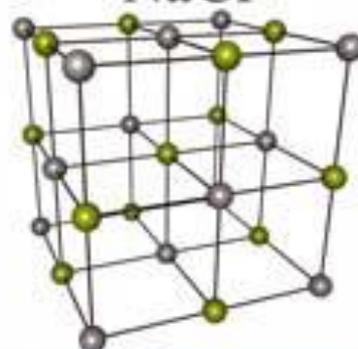


ионная

Na^+



NaCl

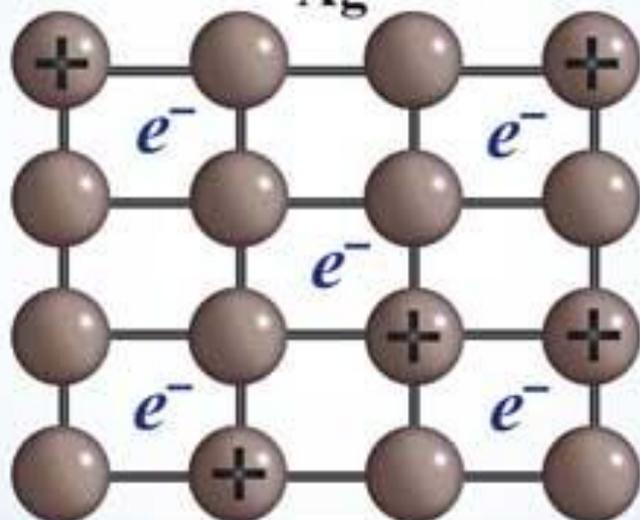


Cl^-



металлическая

Ag



водородная



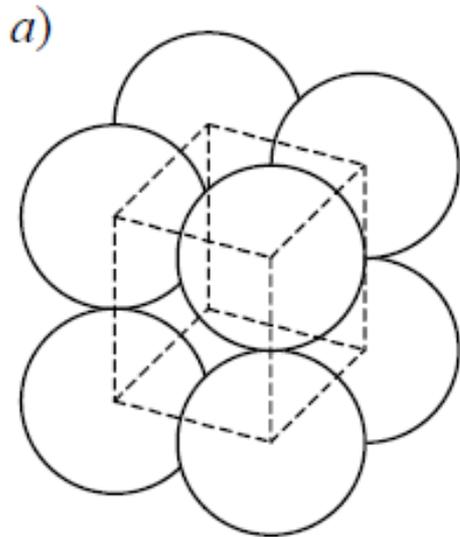
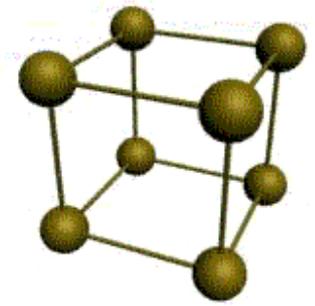
Атомные радиусы и модель твёрдых шаров

Для описания кристаллических решёток веществ с любым типом связи удобно использовать **модель твёрдых шаров**: считать частицы (атомы или ионы) несжимаемыми шарами определённого радиуса, уложенными в пространстве до соприкосновения.

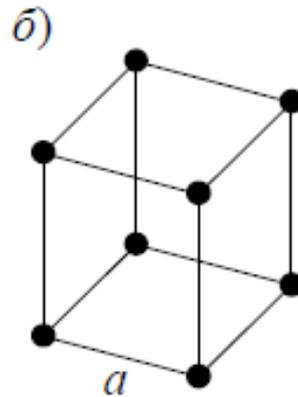
В модели твёрдых шаров для любой структуры вводят две характеристики:

- 1) **координационное число** (число ближайших соседей) — число атомов, находящихся на ближайшем расстоянии от данного, то есть соприкасающихся с ним;
- 2) **коэффициент компактности упаковки** — доля пространства, занятая шарами-атомами.

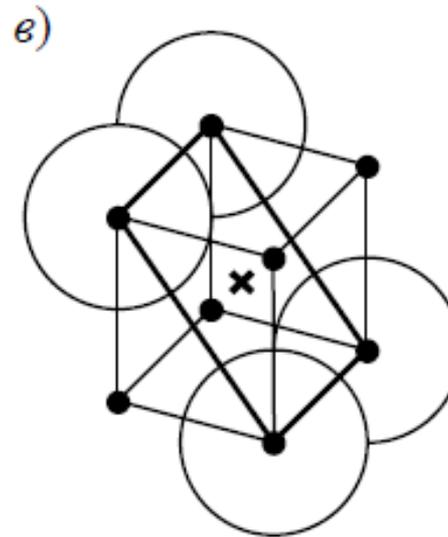
Пример: примитивная кубическая (ПК) структура, элементарная ячейка которой представляет собой куб, в каждой из вершин которого расположен один атом



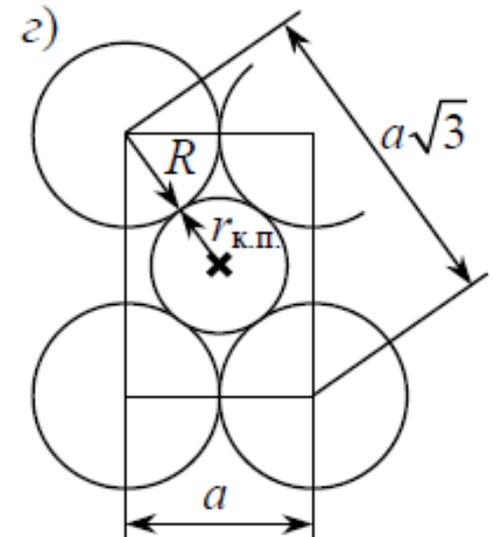
а — укладка атомов



б — элементарная ячейка



в — положение кубической поры



г — укладка атомов в плоскости (011)

Кратчайшее расстояние между атомами - вдоль рёбер элементарной ячейки $\langle 001 \rangle$. Если ребро куба a , то радиус атома $R = a/2$. Каждый атом окружён 6 соседями, на расстоянии a , т.е. координационное число $z = 6$.

Чтобы найти коэффициент компактности, нужно разделить объём всех шаров-атомов, входящих в элементарную ячейку, на объём самой этой ячейки:

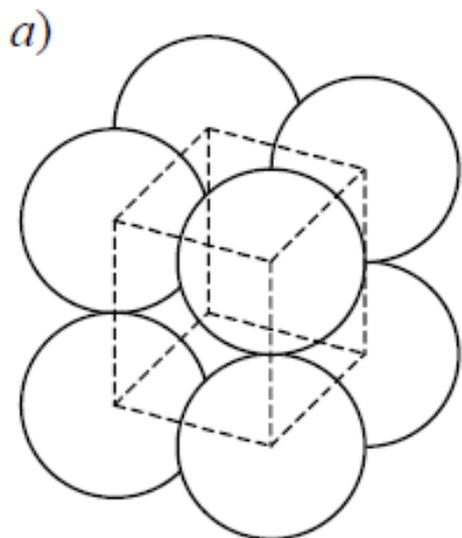
$$k = \frac{n \cdot \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3}$$

8 атомов, но каждый из них одновременно принадлежит 8 соседним кубическим ячейкам, то есть каждой ячейке — лишь на 1/8 долю. Всего на элементарную ячейку приходится $n = 8 \cdot 1/8 = 1$ атом.

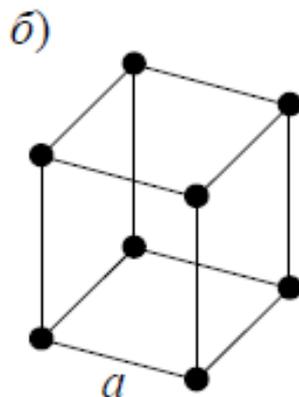
Поскольку $R = a/2$, то компактность упаковки

$$k = \frac{n \cdot \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{1 \cdot \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a}{2}\right)^3}{a^3} = 0,524 \text{ (52,4 \%)}$$

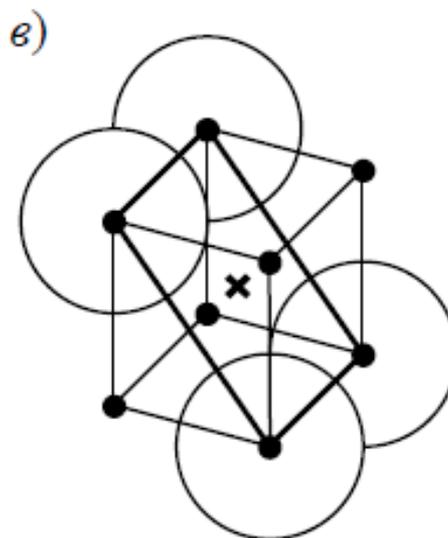
Остальные 47,6% объёма заняты пустотами — порами (междоузлиями). В ПК-решётке есть лишь один тип пор — кубические поры. Центр одной из них расположен в центре элементарной ячейки



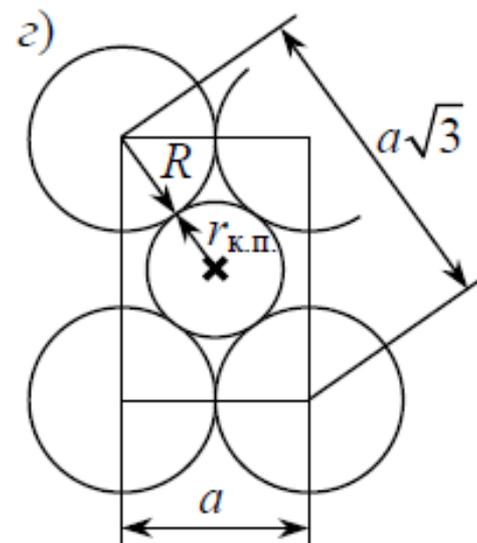
а — укладка атомов



б — элементарная ячейка



в — положение кубической поры



г — укладка атомов в плоскости (011)

Пору окружают 8 атомов, образующих куб (поэтому её и называют кубической). Соседние поры находятся в центрах соседних ячеек, так что на каждую элементарную ячейку приходится по одной поре.

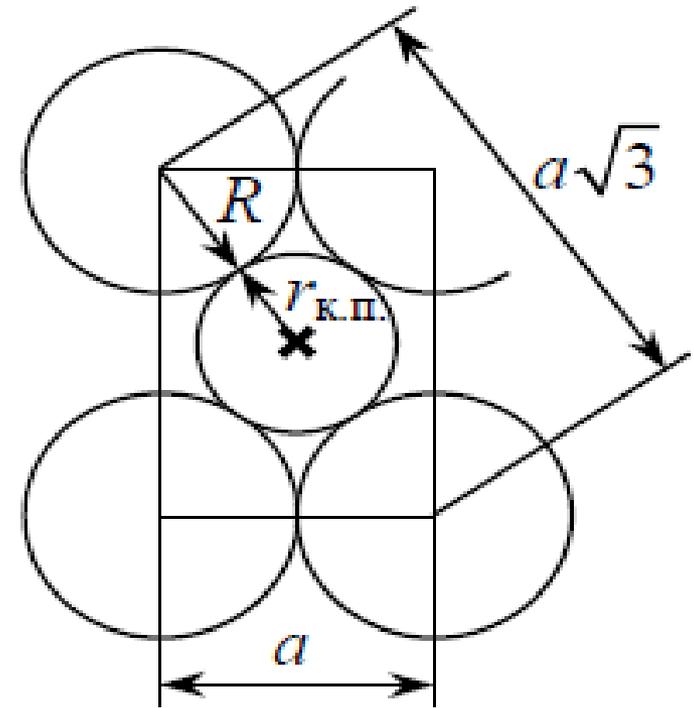
Число кубических пор в ПК-решётке равно числу атомов.
Радиусом поры называется радиус наибольшего шара, который можно поместить в неё, не вызвав смещения окружающих атомов

Если такой шар поместить в центр кубической поры, то он будет касаться атомов вдоль диагоналей куба. Расстояние между центром поры и центром атома

$$\frac{a\sqrt{3}}{2} = R\sqrt{3}$$

поэтому радиус поры ненамного меньше размера атома.

$$r_{КП} = R\sqrt{3} - R = R(\sqrt{3} - 1) = 0,732R$$



Решётки металлов

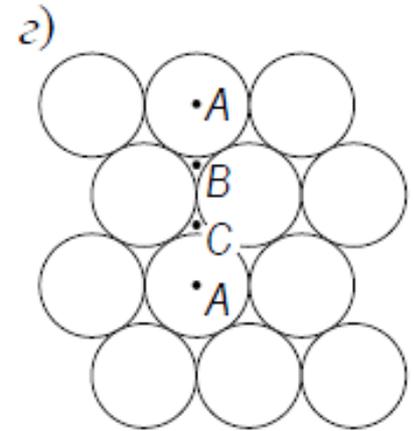
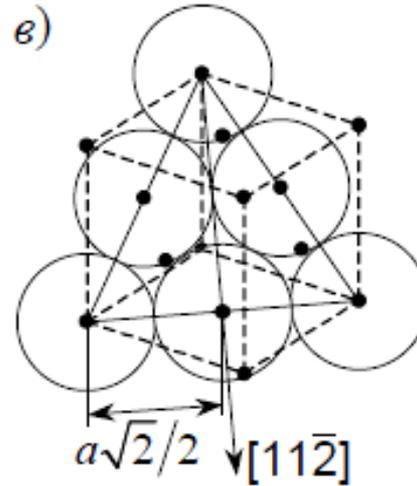
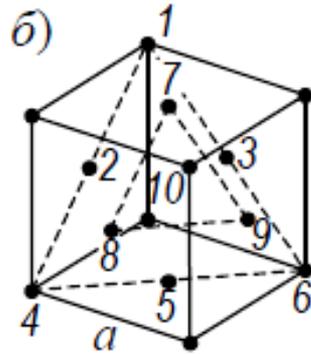
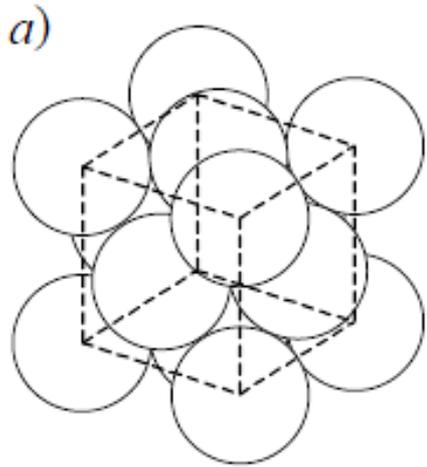
Почти 80% всех элементов в таблице Менделеева являются металлами. В силу ненасыщенности и ненаправленности металлической связи атом стремится окружить себя как можно большим числом соседей, поэтому кристаллические решётки металлов имеют высокую симметрию, большое координационное число и высокую компактность упаковки. Более 80% всех металлов имеют плотноупакованные решётки (ГЦК, ГПУ) или решётку ОЦК. Многим металлам свойствен **полиморфизм** — они изменяют тип кристаллической решётки с температурой (или давлением).

Полиморфные модификации обозначают греческими буквами (α , β , γ и т.д.) в порядке от низких температур к высоким. Для железа приняты обозначения α (низкотемпературная ОЦК), γ (ГЦК) и δ (высокотемпературная ОЦК).

Плотнупакованные структуры.

Решётки ГЦК и ГПУ

I. Гранецентрированная кубическая (ГЦК) решётка. Она отвечает ГЦК-решётке Бравэ с одноатомным базисом

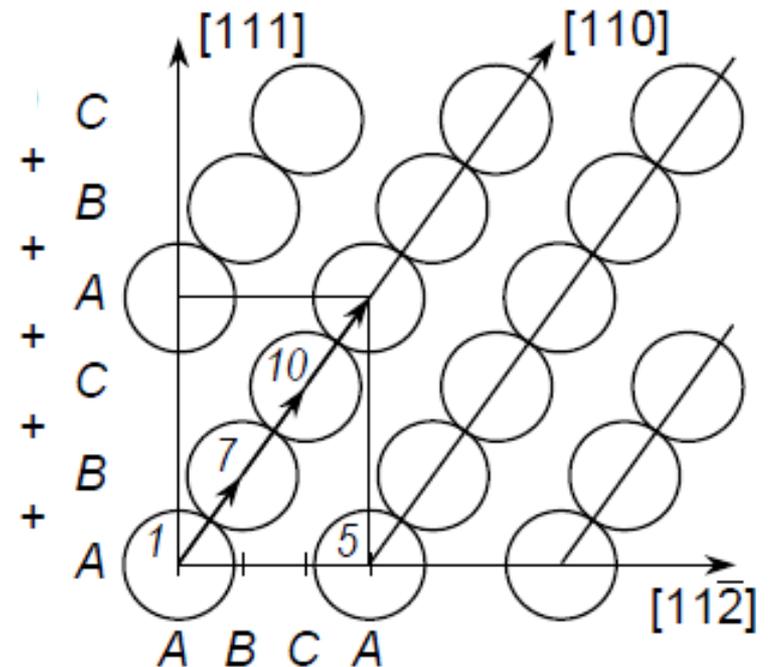
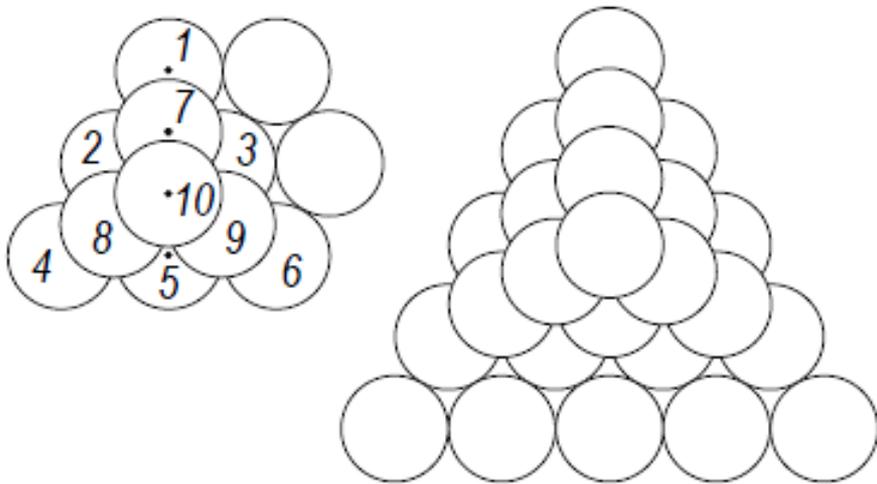


Кратчайшее межатомное расстояние —
вдоль диагоналей граней куба $\langle 110 \rangle$,
поэтому радиус атома

$$R = \frac{a\sqrt{2}}{4}$$

Плоскость $\{111\}$ в ГЦК-структуре является
плотнупакованной — атомы в ней уложены в узлах
правильной треугольной сетки.

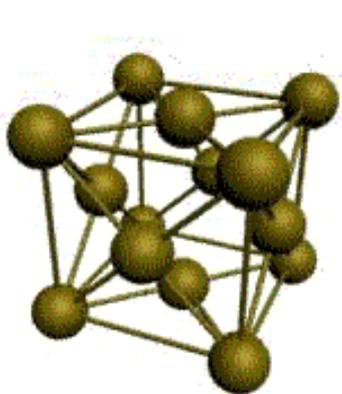
Между атомами в слое имеются треугольные лунки двух типов: остриём вниз (тип В) и вверх (тип С); буквой А обозначим центры атомов. Чтобы второй ПУ слой плотно прилегал к первому, его атомы должны лежать в лунках первого слоя: атом 7 лежит в лунке типа В, образованной атомами 1, 2 и 3, и точно так же уложены атомы 8 и 9. Третий слой (атом 10) лежит в точно таких же лунках второго слоя, находящихся над лунками типа С первого слоя атомов. Четвёртый ПУ слой окажется расположенным точно над первым, то есть будет проецироваться в позиции А. Период укладки состоит из трёх плоскостей: *ABC ABC ...*. Каждый следующий плотноупакованный слой (111) в ГЦК-решётке сдвинут относительно предыдущего на один и тот же вектор $1/2a[110]$ (или $1/6a[-211]$ в проекции на плоскость (111)).



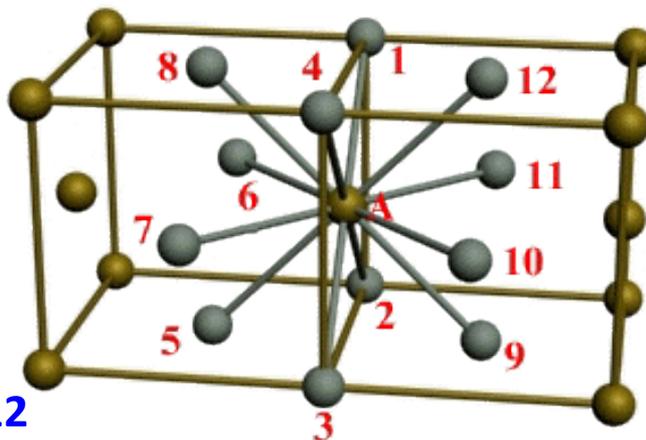
Координационное число для ГЦК-решётки $z = 12$: каждый атом имеет 6 ближайших соседей в своём слое и по 3 — в выше- и нижележащих слоях. На элементарную ячейку приходится $n = 4$ атома, поэтому коэффициент компактности

$$k = \frac{n \cdot \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a\sqrt{2}}{4} \right)^3}{a^3} = 0,740 (74 \%)$$

Эти значения z и k являются максимально возможными для решёток простых веществ.

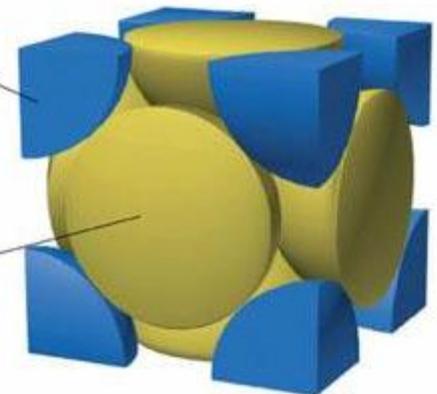


КЧ = 12



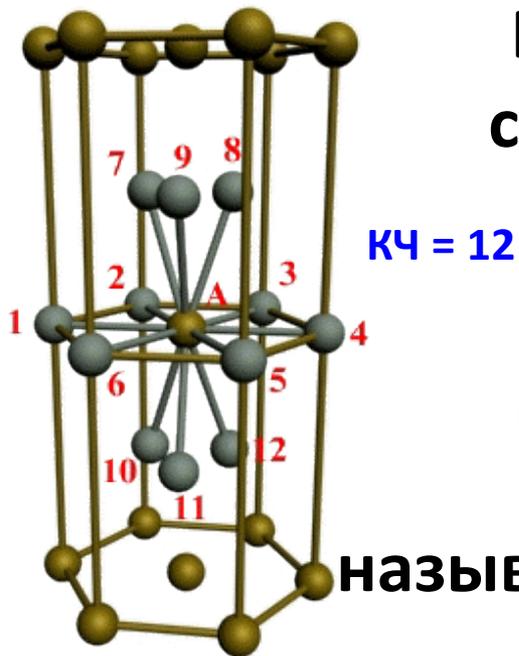
$\frac{1}{8}$ atom
at 8 corners

$\frac{1}{2}$ atom
at 6 faces

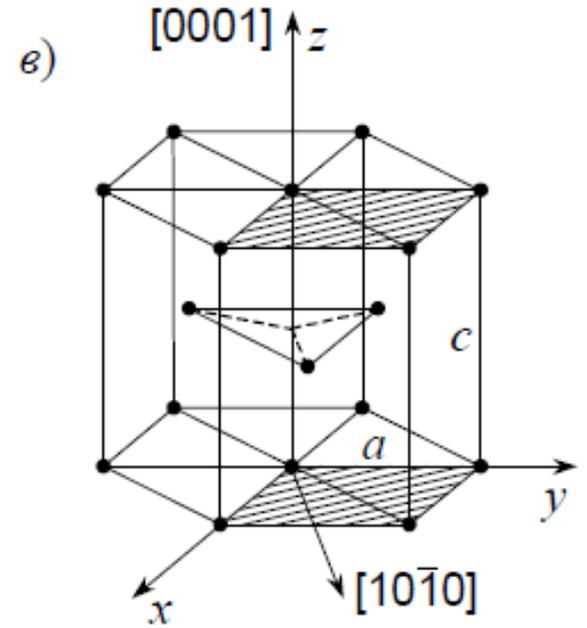
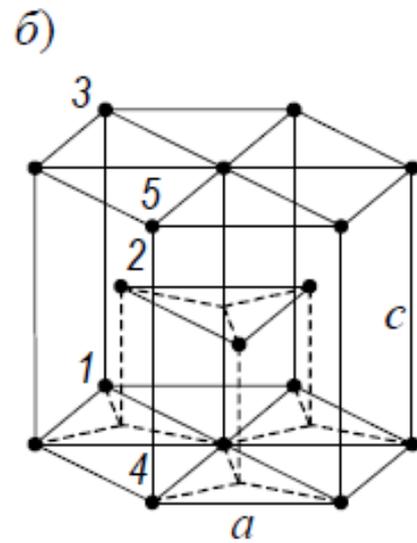
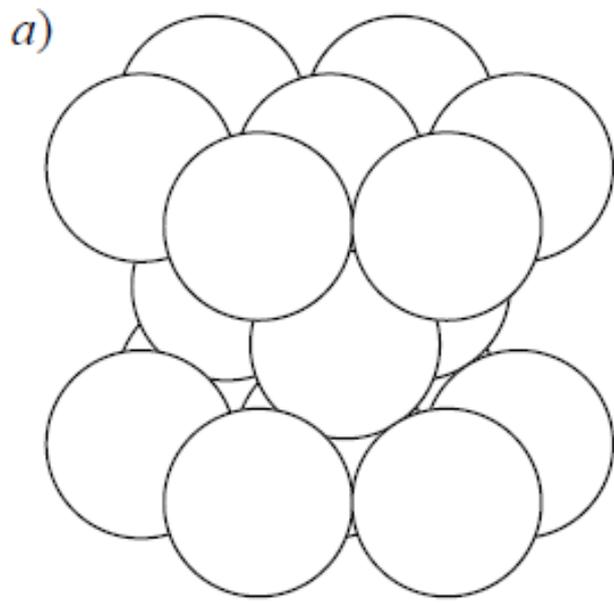


$$\text{Atoms/unit cell} = \left(\frac{1}{8} \times 8 \right) + \left(\frac{1}{2} \times 6 \right) = 4$$

II. Структуры, составленные из последовательности плотноупакованных атомных слоёв, подобных слоям $\{111\}$ ГЦК-решётки, уложенных в лунки друг друга, называются плотноупакованными. Друг от друга такие структуры отличаются последовательностью укладки слоёв. При укладке каждого следующего слоя на предыдущий всегда есть два варианта: например, второй слой можно уложить в лунки типа *B* или типа *C*.

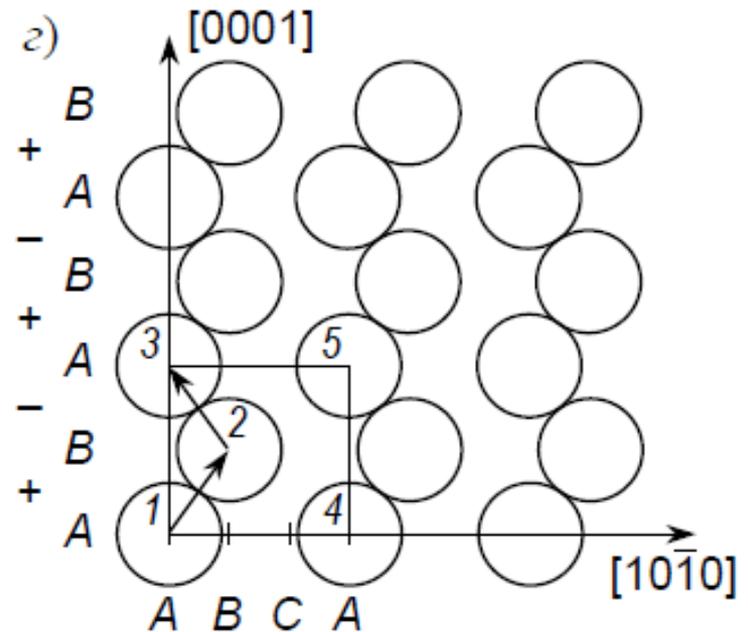


Если второй слой уложить в лунки первого слоя, а третий — в лунки второго, то третий слой окажется точно над первым, и последовательность укладки будет двухслойной: *AB AB AB ...*. Решётка с такой последовательностью укладки слоёв называется **гексагональной плотноупакованной (ГПУ)**

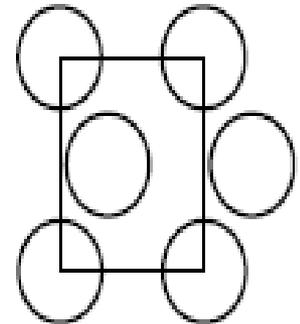
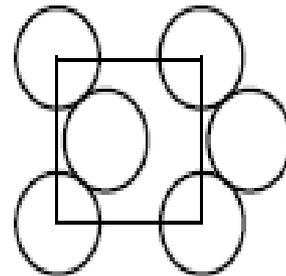
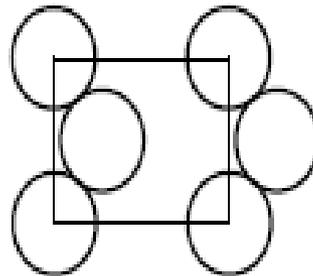
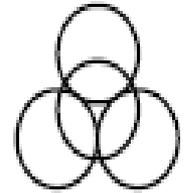
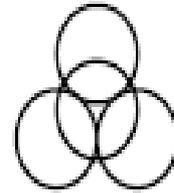
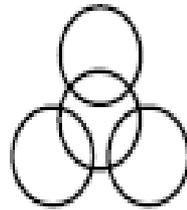


В отличие от ГЦК-решётки, здесь направления сдвигов слоёв друг относительно друга чередуются: « + - + - ».

Трансляционная элементарная ячейка ГПУ-структуры содержит два атома — один в начале координат $[[000]]$, второй на половине высоты $[[2/3 \ 1/3 \ 1/2]]$



При плотном прилегании слоёв друг к другу между её параметрами (длиной ребра основания a и высотой c) должно соблюдаться соотношение $c/a = (8/3)^{1/2} \approx 1,633$. В этом случае координационное число z и компактность упаковки k для ГПУ-структуры будут такими же, как для ГЦК. Но в действительности ни для одного металла отношение c/a не равно идеальному: у Zn и Cd решётка «растянута» вдоль оси c ($c/a = 1,86$ и $1,89$ соответственно), а у остальных ГПУ-металлов — «сжата» ($c/a = 1,57-1,62$).



$$\frac{c}{a} < 1,633$$

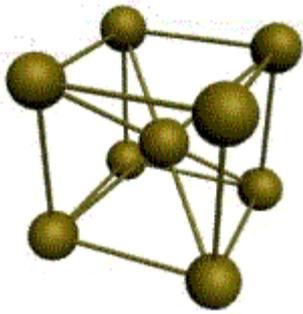
$$\frac{c}{a} = 1,633$$

$$\frac{c}{a} > 1,633$$

Если придерживаться модели твёрдых шаров, то в первом случае слои (0001) остаются ПУ-ми, но отодвинуты друг от друга, а во втором — атомы соседних слоёв друг друга касаются, но в самом слое (0001) между атомами появляется зазор, и поэтому все реальные ГПУ-структуры не являются истинно ПУ-ми. В действительности же отличие c/a от идеального 1,633 означает, что атомы в ГПУ-металлах имеют форму не сфер, а эллипсоидов.

Возможны и другие, более сложные законы чередования слоёв в плотноупакованных решётках.

Например, для многих лантаноидов характерна четырёхслойная структура: $ABCB\ ABCB\ \dots$ (сдвиги чередуются по два: « $++--$ »). Встречаются структуры с семи-, девяти- и даже восемнадцатислойной укладкой



Решётка ОЦК

В объёмноцентрированной кубической (ОЦК) структуре атомы расположены в вершинах и в центре элементарной ячейки, поэтому кратчайшее расстояние между ними — вдоль диагоналей куба $\langle 111 \rangle$.

Радиус атома

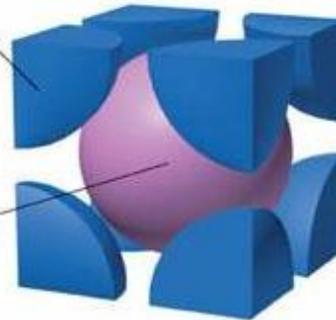
$$R = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

Координационное число равно 8. В элементарной ячейке 2 атома, и коэффициент компактности меньше, чем у ГЦК-решётки

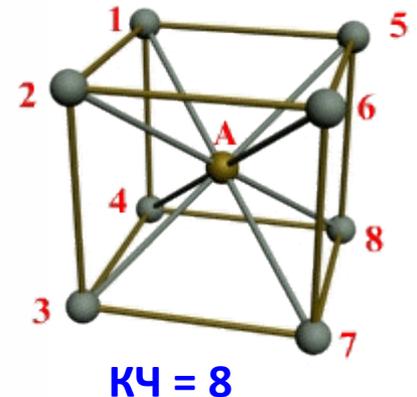
$$k = \frac{\frac{\sqrt{3}\pi a^3}{8} \cdot 2}{a^3} \approx 0.68$$

$\frac{1}{8}$ atom
at 8 corners

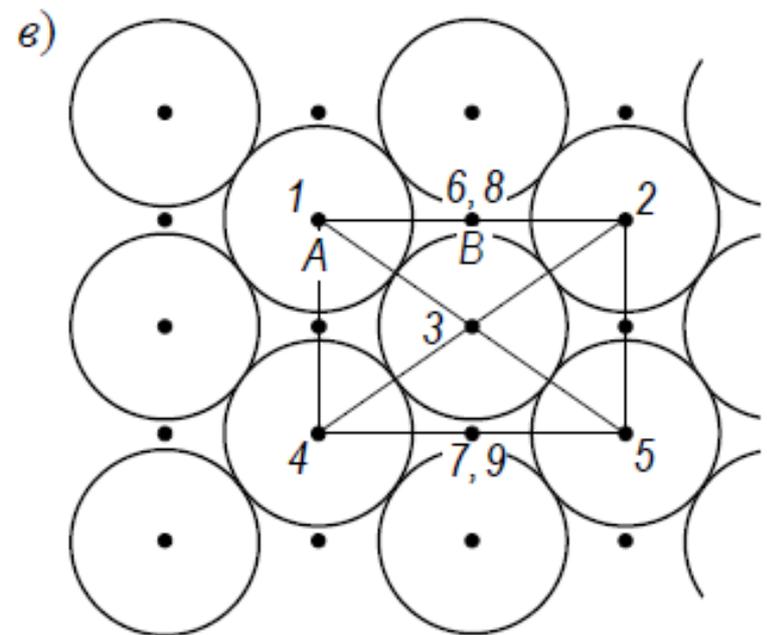
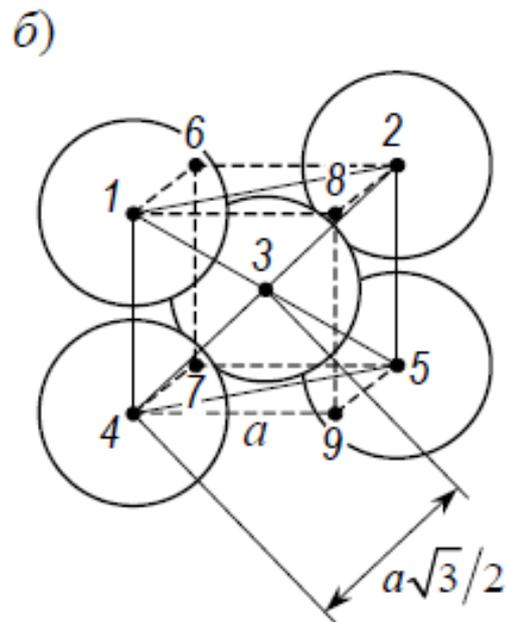
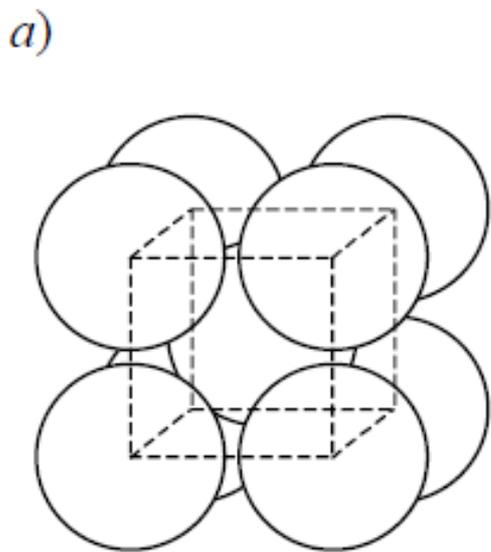
1 atom
at center



$$\text{Atoms/unit cell} = \left(\frac{1}{8} \times 8\right) + 1 = 2$$



Поэтому ОЦК-решётка не является плотноупакованной. Наибольшую плотность упаковки в ОЦК-структуре имеют плоскости $\{110\}$ с несколько более «рыхлым» расположением атомов. В каждой такой плоскости лежит по два (а не по три, как в ГЦК) плотноупакованных атомных ряда $\langle 111 \rangle$. Такие плоскости в ОЦК-решётке уложены в лунки друг друга с периодом укладки в 2 слоя: АВ АВ АВ



Поры в решётках металлов

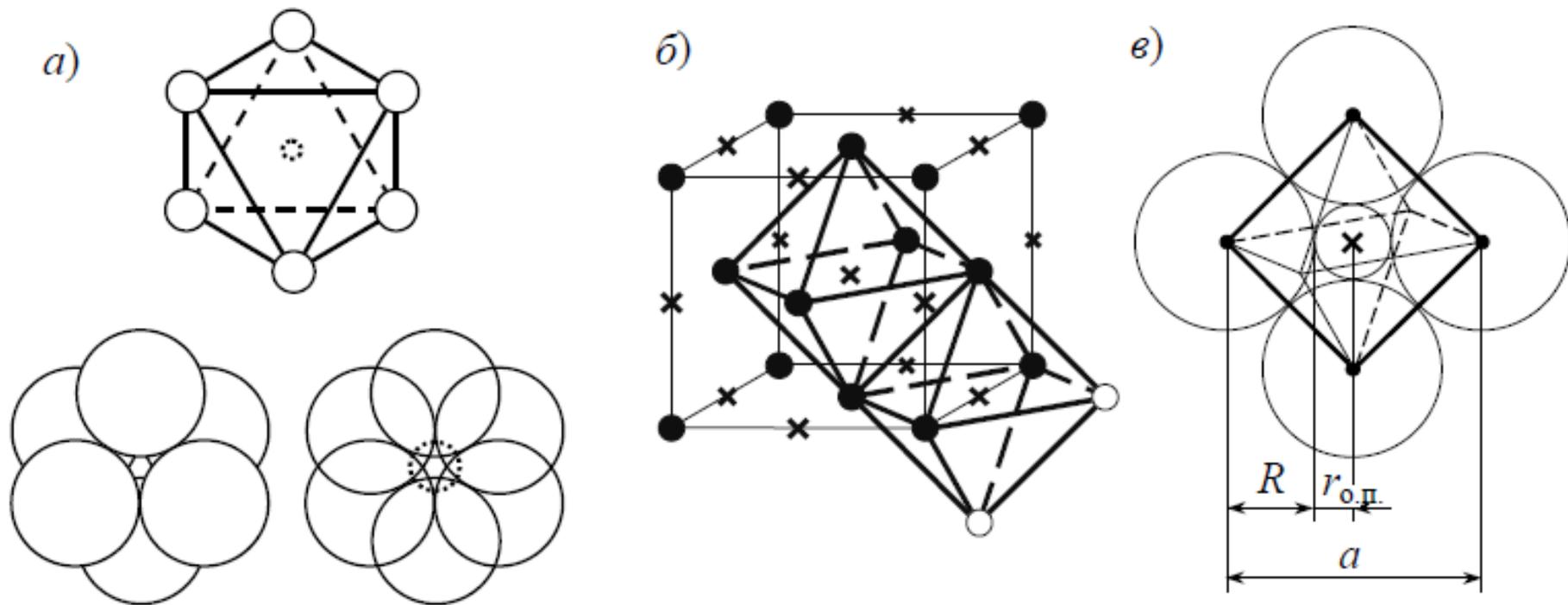
I. Плотнупакованные решётки (ГЦК, ГПУ и т.д.). В отличие от примитивной кубической, в них имеются поры двух типов: октаэдрические и тетраэдрические.

Октаэдрическая пора (октапора) окружена шестью атомами двух соседних плотноупакованных слоёв; центры этих атомов образуют правильный октаэдр. В

ГЦК-решётке центры октапор находятся в центре элементарной ячейки и на серединах её рёбер.

Следовательно, подрешётка октапор имеет базис $[[\frac{1}{2} 00]]$; $[[0 \frac{1}{2} 0]]$; $[[00 \frac{1}{2}]]$; $[[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]]$: на элементарную ячейку приходится четыре поры.

Поскольку атомов в элементарной ячейке ГЦК-решётки тоже четыре, то число октапор равно числу атомов.

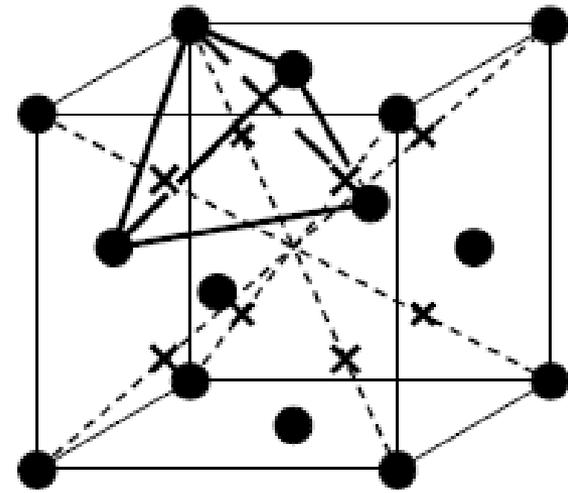
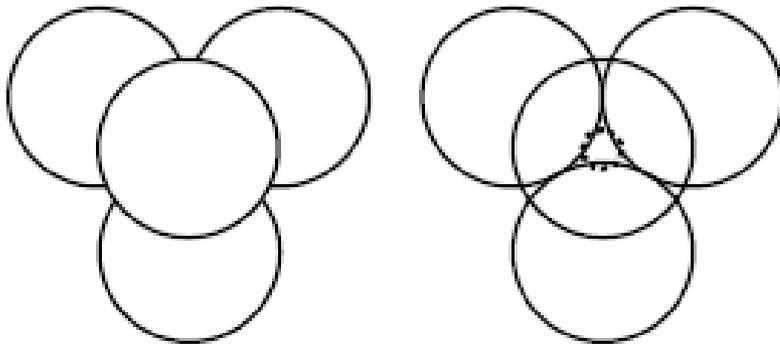


Радиус октаэдрической поры

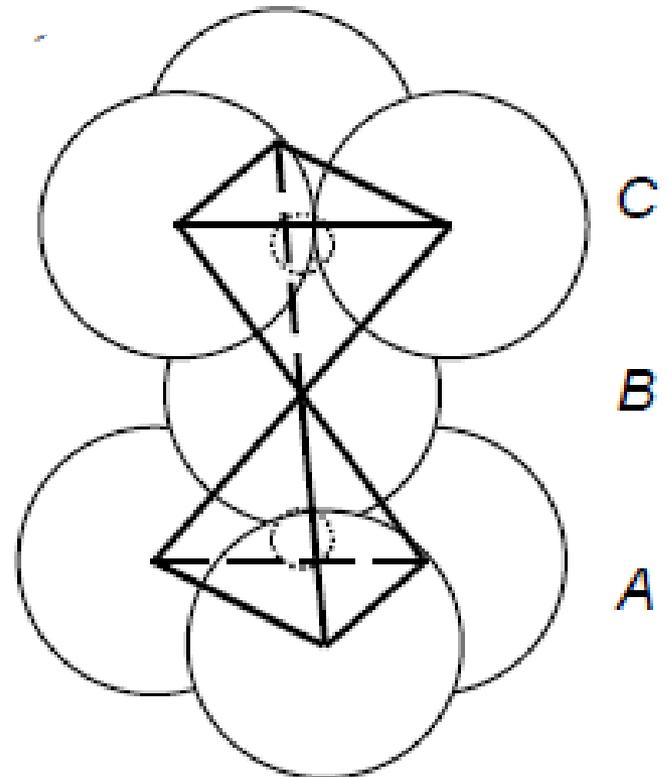
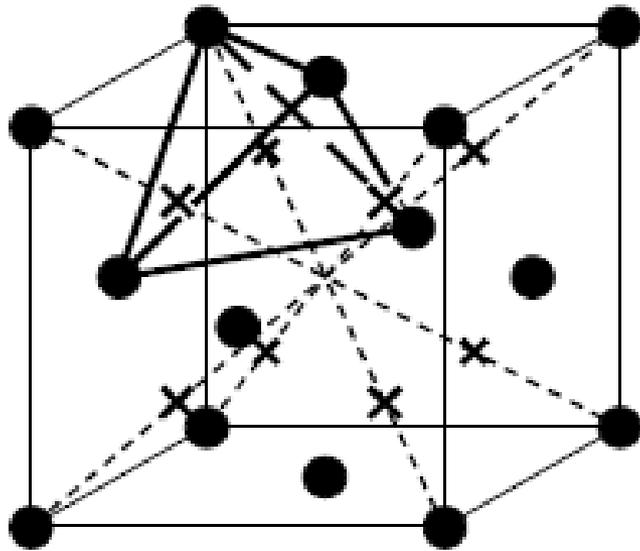
$$r_{\text{о.п.}} = a/2 - R = R(\sqrt{2} - 1) \approx 0.41 \cdot R$$

R — радиус атома

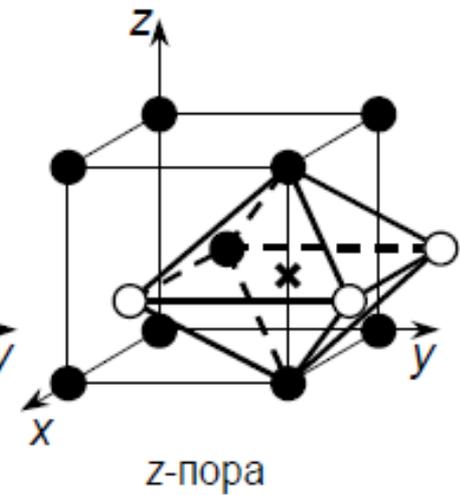
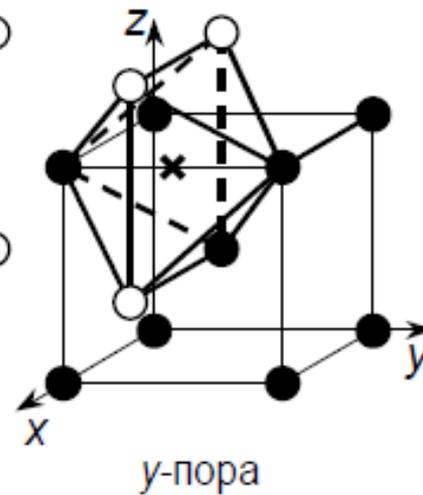
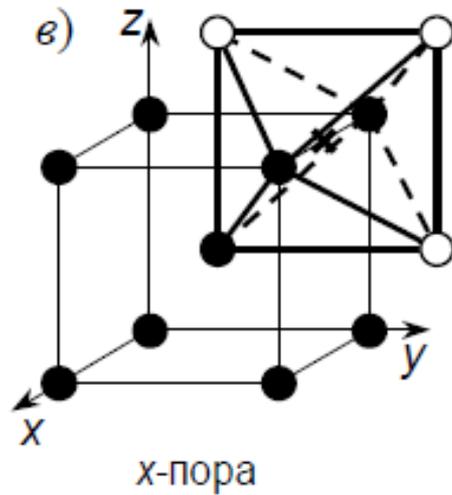
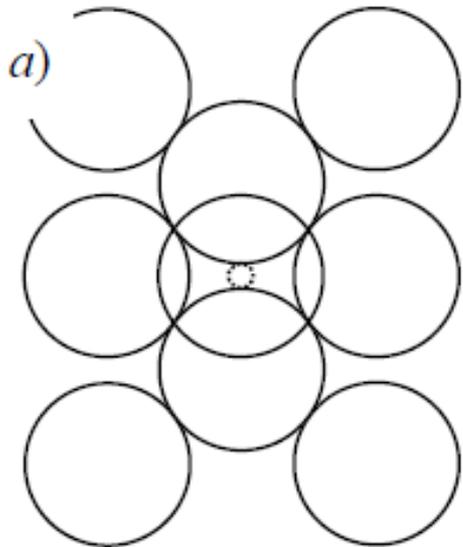
Тетраэдрическая пора (тетрапора) окружена четвёркой атомов двух соседних плотноупакованных слоёв, которые образуют правильный тетраэдр. Базис подрешётки тетрапор в ГЦК-решётке состоит из 8 пор: $[\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}]$; $[\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}]$; $[\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}]$; $[\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}]$; $[\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}]$; $[\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}]$; $[\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}]$; $[\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}]$, и на каждый атом в решётке приходится по две тетрапоры.



К каждому атому прилегают три атома в нижележащем плотноупакованном слое и три — в вышележащем, поэтому над и под каждым атомом имеется по тетраэдрической поре, направленной соответственно вершиной вверх и вниз. Радиус тетраэдрической поры равен $r_{ТП} \approx 0,22 \cdot R$.



II. Решётка ОЦК. В ней также имеются окта- и тетраэдрические поры, но эти октаэдры и тетраэдры уже не являются правильными. Центры октаэдрических пор расположены в плоскостях наиболее плотной упаковки $\{110\}$ и лежат в центрах граней и рёбер элементарной ячейки. Образованный шестёркой атомов октаэдр «сплюснут» вдоль одной из осей, поэтому в ОЦК-решётке различают октапоры x-, y- и z-типа



Размер октапоры вдоль

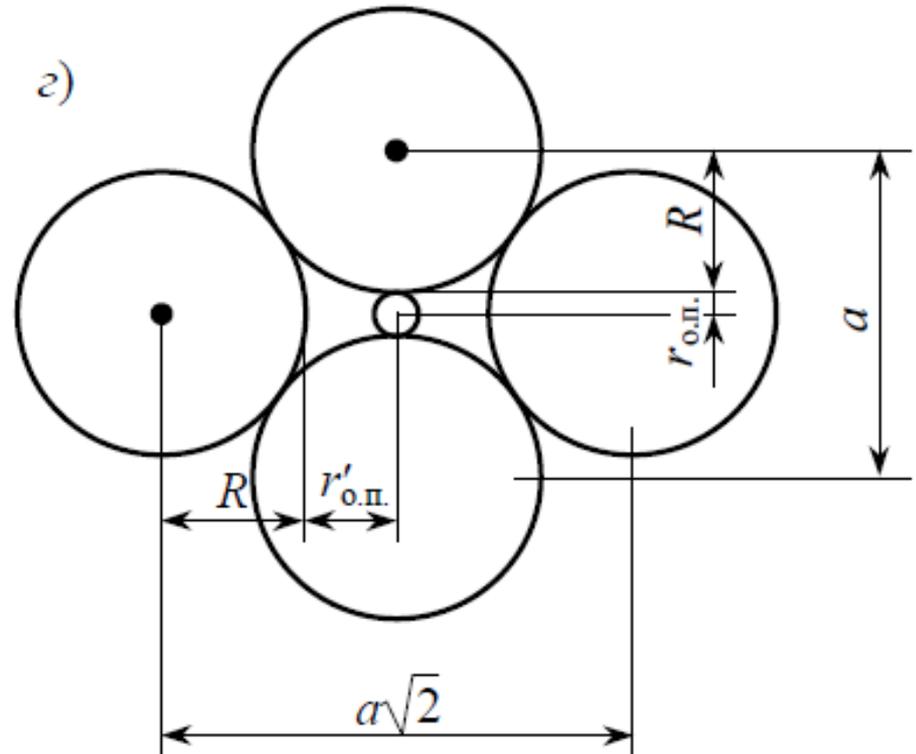
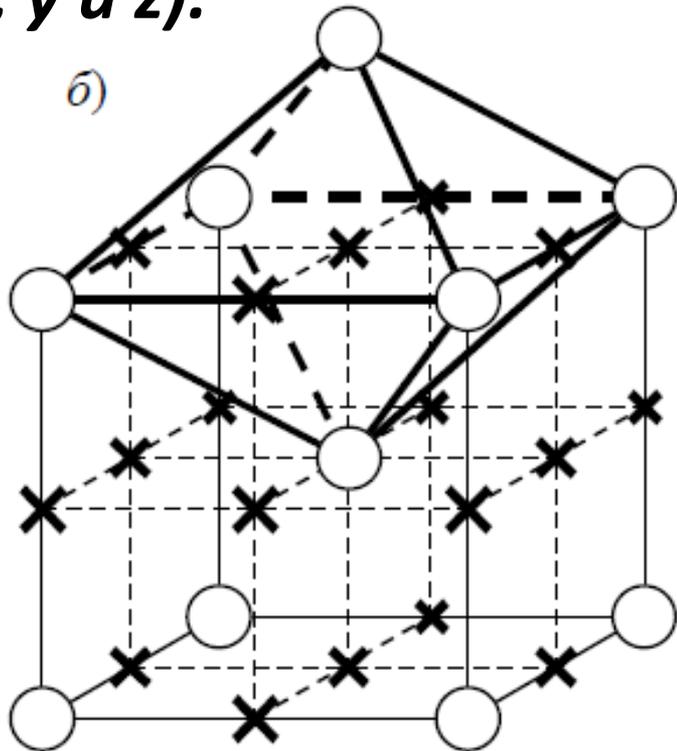
«короткой» оси

$$r_{\text{ОП}} = a/2 - R = R(2/\sqrt{3} - 1) \approx 0.15 \cdot R$$

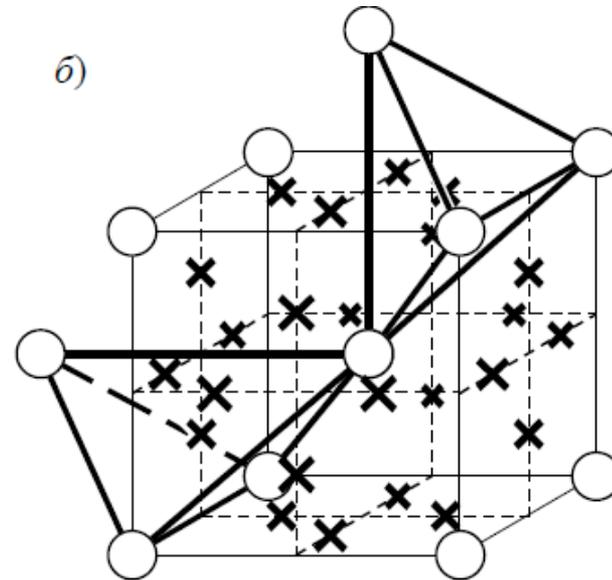
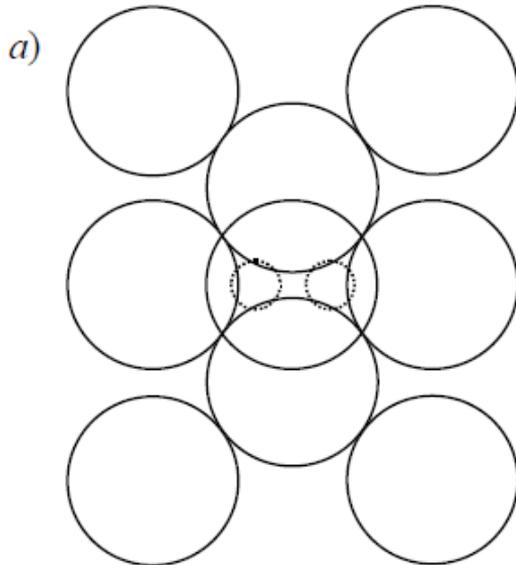
вдоль «длинной»

$$r'_{\text{ОП}} = a\sqrt{2}/2 - R = R(2\sqrt{2}/\sqrt{3} - 1) \approx 0.63 \cdot R$$

на каждый атом в ОЦК-решётке приходится по три октапоры, т.е. по одной поре каждого из трёх типов (x , y и z).



Тетраэдрические поры в ОЦК-решётке лежат не между октаэдрическими, а внутри них. Центры тетрапор расположены на гранях элементарной ячейки. Размер тетраэдрических пор больше, чем октаэдрических: $r_{\text{ТП}} \approx 0,29 \cdot R$, однако это расстояние одинаково для всех четырёх атомов, окружающих тетрапору, в то время как для октапор на минимальном расстоянии от центра находятся лишь два атома из шести. На каждый атом в ОЦК-решётке приходится по шесть тетраэдрических пор.

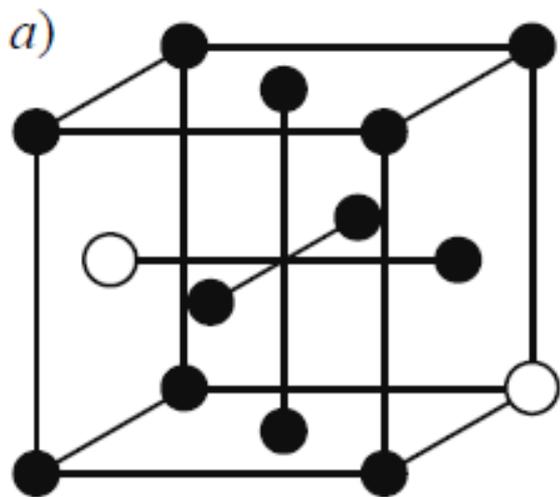


Твёрдые растворы

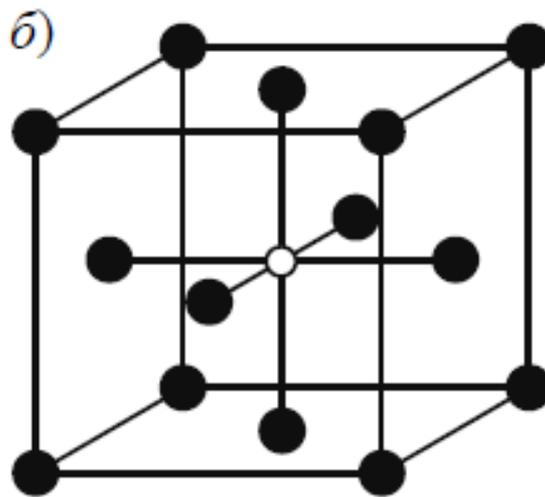
Если в кристаллической решётке какого-либо элемента располагаются атомы других элементов, то говорят, что образовался **твёрдый раствор**. Атомы примесей могут размещаться либо в узлах решётки растворителя (**твёрдый раствор замещения**), либо в междоузлиях (**твёрдый раствор внедрения**). Растворы внедрения в металлах образуют лишь пять элементов с наименьшим атомным радиусом:

| Элемент | H | O | N | C | B |
|---------------|------|------|------|------|------|
| $r, \text{Å}$ | 0,46 | 0,66 | 0,71 | 0,77 | 0,91 |

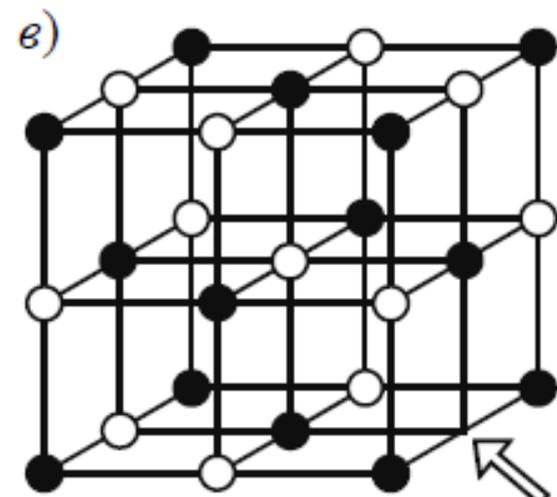
В плотноупакованных решётках (ГЦК, ГПУ) атомы внедрения располагаются в октаэдрических порах, так как их размер больше, чем у тетраэдрических. В решётке ОЦК примеси внедрения также занимают ОП, хотя их размер здесь меньше, чем тетраэдрических. Это связано с тем, что размер октапоры мал лишь в одном направлении, так что внедрённый атом должен сместить не все шесть, а лишь два атома растворителя.



Замещения



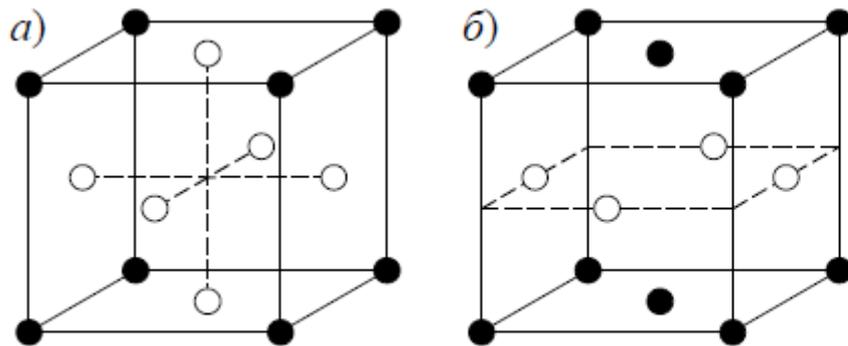
внедрения



вычитания

вакансия

Твёрдые растворы вычитания могут возникать только на базе соединений: если в решётке соединения оказываются вакантными часть узлов в подрешётке одного из компонентов, то соединение приобретает переменную концентрацию и поэтому может считаться твёрдым раствором. Обычно атомы примеси в твёрдом растворе располагаются хаотически, и раствор отличается от чистого металла лишь периодами решётки. Однако в некоторых случаях примесные атомы могут размещаться и упорядоченно; упорядоченные твёрдые растворы называют **сверхструктурами**. Например, в растворах с решёткой ГЦК возможны сверхструктуры типа Cu_3Au и CuAu . В ОЦК- растворах может возникнуть упорядочение по типу CsCl .



Сверхструктуры на базе ГЦК-решётки: а) типа Cu_3Au ; б) типа CuAu . Чёрными и белыми кружками обозначены атомы разных сортов

Решётки соединений с металлической связью

В отличие от твёрдых растворов, соединения (промежуточные фазы) обладают своей собственной решёткой, которая не совпадает с решётками составляющих их элементов. В соединениях возможны разные типы связи, в том числе и металлическая.

1. Электронные соединения (фазы Юм-Розери), стабильность которых определяется свойствами электронного газа. Электронная концентрация e (число валентных электронов на один атом) в таких соединениях может быть равной $3/2$; $21/13$ и $7/4$; в первом случае соединение с ОЦК структурой, во втором — сложная кубическая, в третьем — ГПУ.

Например, валентность Cu равна 1, а цинка — 2, поэтому в сплавах Cu–Zn соединение CuZn имеет ОЦК-решётку [$e = (1+2)/(1+1) = 3/2$],

Cu₅Zn₈ — сложную кубическую [$e = (5 \cdot 1 + 8 \cdot 2)/(5+8) = 21/13$],

CuZn₃ — ГПУ [$e = (1 \cdot 1 + 3 \cdot 2)/(1+3) = 7/4$].

2. Фазы внедрения — многие карбиды и нитриды переходных металлов. В них атомы металла образуют плотноупакованную решётку, а атомы неметалла упорядоченно размещаются в её междоузлиях.

Например, в соединениях TiC , TiN , VC , VN , NbC и т.п. атомы титана, ванадия, ниобия размещаются в узлах ГЦК-решётки (несвойственной этим металлам), а атомы углерода или азота занимают её октаэдрические поры, так что получается решётка типа $NaCl$.

На базе таких соединений часто образуются растворы вычитания. Главным фактором стабильности фаз внедрения является ковалентная компонента связи, возникающая между ионами металла и неметалла.

3. Фазы Лавеса, стабильность которых имеет геометрическую природу — это плотнейшие упаковки из атомов разного размера. Фазы Лавеса образуются при соотношении атомных радиусов компонентов, близком к 1,225, имеют стехиометрию A_2B и сложные решётки. Примеры — Co_2Ti , Fe_2Mo , $MgCu_2$.

Есть и множество других типов металлических фаз, стабильность которых определяется действием не какого-то одного, как в перечисленных примерах, а нескольких факторов. Пример — γ' -фаза Ni_3Al со структурой типа Cu_3Au , частицы которой выделяются из неупорядоченного ГЦК-твёрдого раствора на основе никеля или γ -железа во многих жаропрочных сплавах, вызывая их упрочнение.

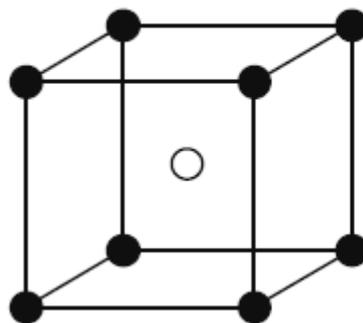
Решётки ионных и ковалентных кристаллов

Главный принцип построения кристаллов с ионной связью заключается в том, что одноимённо заряженные ионы не должны касаться друг друга. В зависимости от соотношения размеров ионов могут возникать следующие структуры.

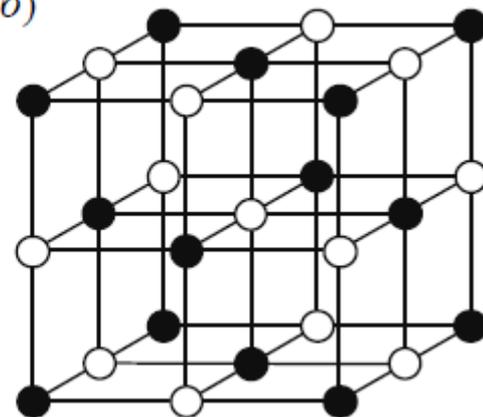
Структура CsCl: ионы большего размера расположены в узлах примитивной кубической решётки, а ионы меньшего размера — в центре элементарного куба.

Структура NaCl: большие ионы — в узлах ГЦК-решётки, меньшие — в её октапорах.

a)



b)

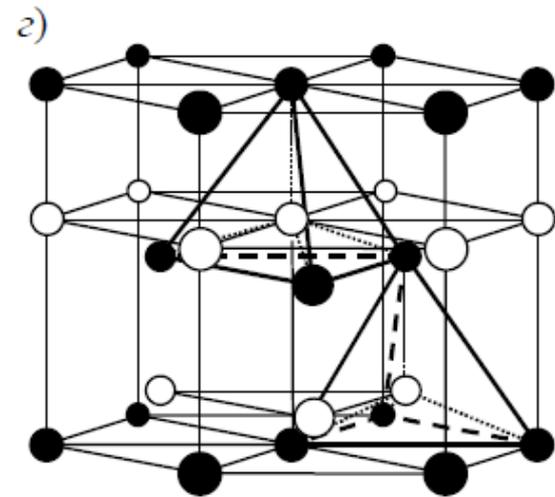
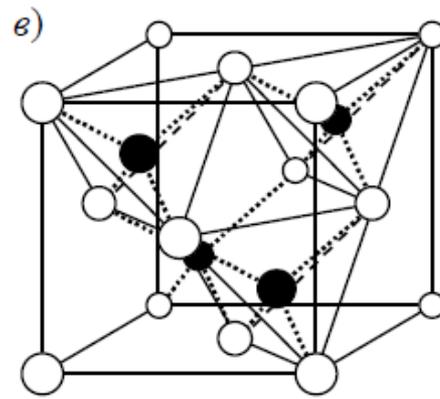


Структура сфалерита (ZnS):

большие ионы находятся в узлах ГЦК-решётки, меньшие занимают половину её тетраэдров — тетраэдры, вершины которых направлены вверх

Структура вюрцита (ZnS)

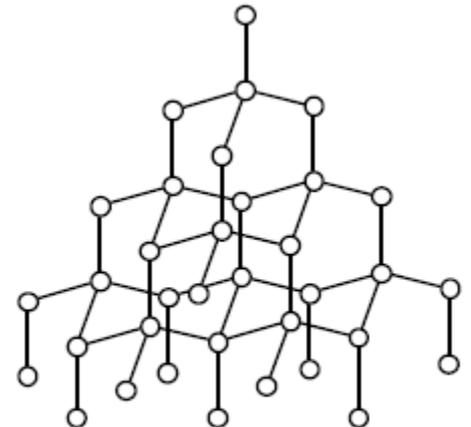
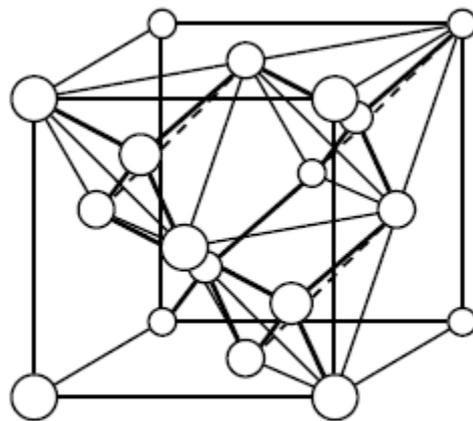
построена аналогично сфалериту, но большие ионы образуют не ГЦК-, а ГПУ-решётку.



Все структуры можно представить как две одинаковые решётки, образованные ионами разного типа и вставленные друг в друга с некоторым смещением. Для структуры CsCl эти решётки примитивные кубические, для NaCl и сфалерита — ГЦК, а для вюрцита — ГПУ.

На примере сфалерита и вюрцита наблюдаем ситуацию, когда одно и то же вещество имеет различные структуры, состоящие из одинаковых параллельных атомных слоёв и отличающиеся друг от друга лишь последовательностью укладки этих слоёв. Это явление называется **политипизмом**, а сами такие структуры — **политипами**.

В кристаллах с ковалентной связью главным параметром является число ближайших соседей — оно должно быть равно числу валентных электронов, обеспечивающих межатомную связь. Типичным ковалентным кристаллом является алмаз. Валентность углерода равна 4, поэтому каждый атом в кристалле алмаза окружён четырьмя соседними, расположенными в вершинах правильного тетраэдра. Атомы углерода занимают узлы ГЦК-решётки и половину её тетрапор — структура похожа на сфалерит ZnS, но все атомы здесь одного сорта.



Пример кристалла с молекулярной связью — лёд.

Химическая связь между молекулами воды обеспечивается притяжением слабо положительно заряженных атомов водорода к слабо отрицательно заряженным атомам кислорода соседних молекул (связи между атомами внутри отдельной молекулы ковалентные). Поскольку в каждой молекуле H_2O два атома водорода, то она должна быть окружена четырьмя другими молекулами. Чтобы обеспечить такое ближайшее окружение, в кристалле льда молекулы воды занимают узлы ГПУ-решётки и половину её тетрапор. Такая структура аналогична структуре вюрцита с тем отличием, что молекулы во всех позициях одинаковы (как и для структур сфалерита и алмаза). Именно благодаря гексагональной кристаллической структуре льда снежинки всегда имеют шестилучевую симметрию.

