

ПУШКИН ДЕНИС ВАЛЕРИЕВИЧ

доктор химических наук, зав. кафедрой неорганической химии, исполнительный директор химического факультета, председатель приемной комиссии химического факультета



- Основные структурные типы металлов
- Атомы – мягкие или жесткие сферы?
- Как предсказать структуру металла?

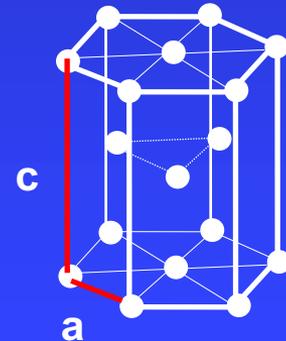
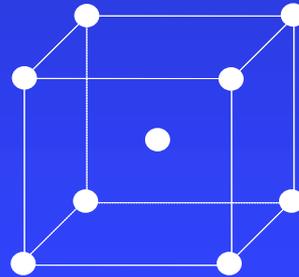
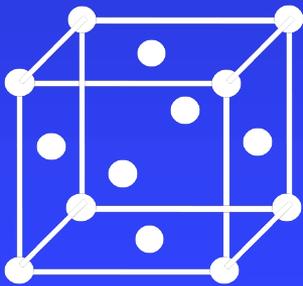


Открытые лекции преподавателей
химического факультета для школьников



Упаковка или покрытие?

Структура	КЧ	$k_{\text{упаковки}}$	$k_{\text{покрытия}}$
ГЦК или ГПУ ($c/a=1.633$)	12	0.7405	2.094
ОЦК	14 (8+6)	0.6802	1.464



Металлы (ГЦК, ГПУ, ОЦК) - полиморфизм

«Однако «выбор» тем или иным элементом при данных термодинамических условиях одного из этих трех типов структур объяснить весьма и весьма нелегко, поскольку энергии их близки».

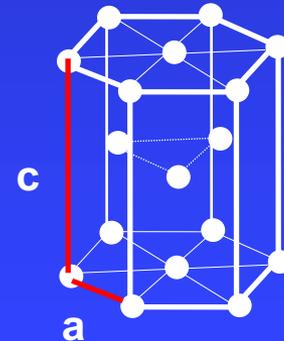
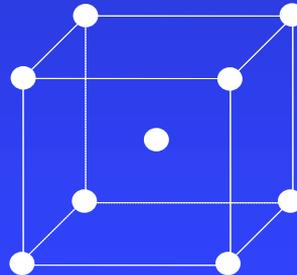
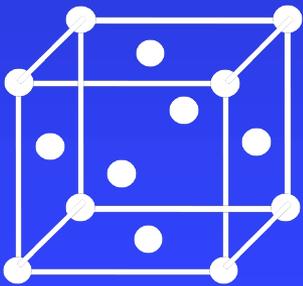
Современная кристаллография в четырех томах. Том 2. с.121

ОЦК → (ГЦК, ГПУ)

Li, Rb, Cs, Ba, Fe

(ГЦК, ГПУ) → ОЦК

Be, Sr, Tl, Ti, Zr, Yb



Валентные орбитали атома

E - общее число вакантных АО

H - общее число наполовину заполненных АО

F - общее число полностью заполненных АО

Вероятность (**W**), что данная АО является:

Вакантной

$$W_0 = E / (E + H + F)$$

Наполовину
заполненной

$$W_1 = H / (E + H + F)$$

Полностью
заполненной

$$W_2 = F / (E + H + F)$$

Zr
4d²5s²



E = 3

H = 2

F = 1

$$W_0 = 3/6$$

$$W_1 = 2/6$$

$$W_2 = 1/6$$

Возможные варианты перекрывания АО двух соседних атомов

$w_0 \cdot w_0$ $w_0 \cdot w_1$ $w_0 \cdot w_2$ $w_1 \cdot w_0$ $w_1 \cdot w_1$ $w_1 \cdot w_2$ $w_2 \cdot w_0$ $w_2 \cdot w_1$ $w_2 \cdot w_2$

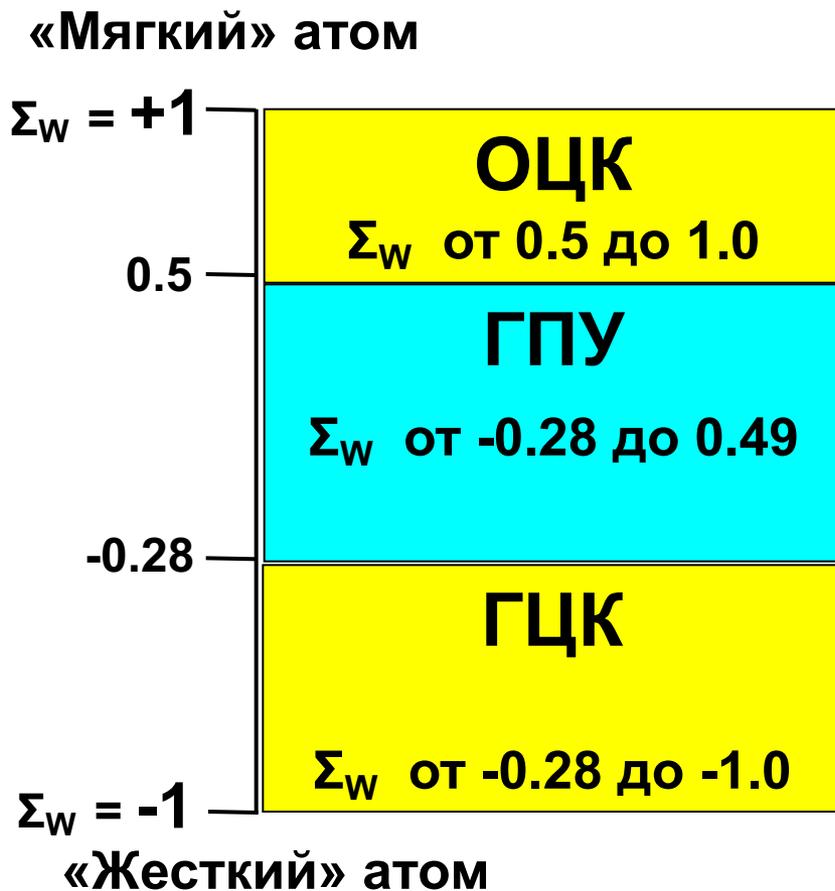
0 1 2 1 2 3 2 3 4

$$\Sigma_{\mathcal{W}} = 2w_0 \cdot w_1 + 2w_0 \cdot w_2 + w_1 \cdot w_1 - w_0 \cdot w_0 - 2w_1 \cdot w_2 - w_2 \cdot w_2$$

АО	Zr	Все E	Все H	Все F
w_0	3/6	1	0	0
w_1	2/6	0	1	0
w_2	1/6	0	0	1
$\Sigma_{\mathcal{W}}$				

Для Zr $\Sigma_{\mathcal{W}} = 1/36 \cdot (2 \cdot 3 \cdot 2 + 2 \cdot 3 \cdot 1 + 2 \cdot 2 - 3 \cdot 3 - 2 \cdot 2 \cdot 1 - 1 \cdot 1) = 8/36 = 0.222$

Взаимосвязь Σ_W – структура кристалла



Обсудить

1. ГПУ – центр
2. Zr $\Sigma_W = 0.22$
3. Примеры - Na, Mo, Ne
4. Влияние t

Особенности:

Переход $1e$ s на d -АО (V, Ta)
или p -АО (Ba, Ra, Fe)

Исключение: Al $\Sigma_W = 0.125$ (реально ГЦК, а не ГПУ)