

Лекция 2

Атомно-кристаллическое строение материалов

Содержание

- Химические и физические межатомные связи
- Аморфное и кристаллическое строение материалов

Введение

Межатомное взаимодействие является следствием фундаментального принципа, в соответствии с которым атомы стремятся иметь энергетически более выгодное состояние, т.е. состояние с наименьшей энергией. Разность энергии отдельного атома и атома, например, в кристалле называется энергией связи. Эта энергия в сущности является энергией, которая необходима, чтобы отделить атом. Она зависит от соответствующего типа связи.

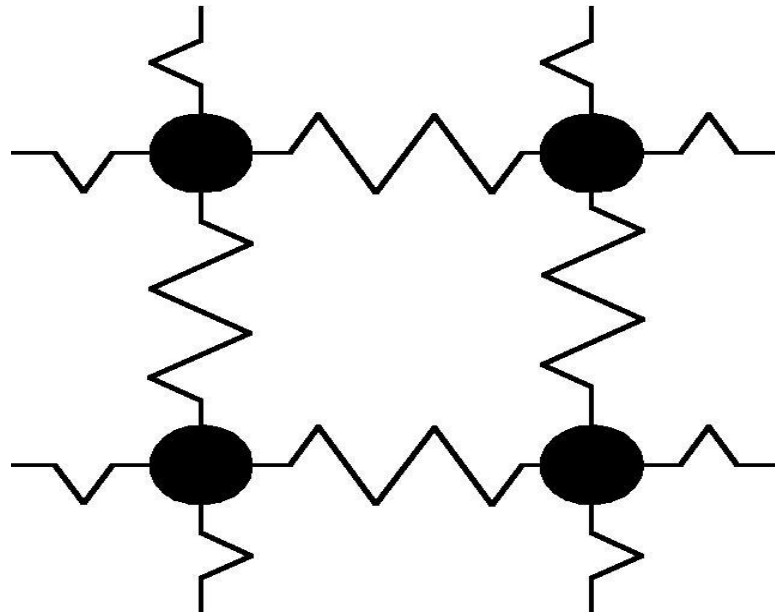
Конденсированное состояние

Конденсированное состояние - это твёрдое и жидкое состояния вещества .

В отличие от газообразного состояния, у вещества в конденсированном состоянии существует упорядоченность в расположении частиц (ионов, атомов, молекул). Кристаллические твёрдые тела обладают высокой степенью упорядоченности — дальним порядком в расположении частиц. Частицы жидкостей и аморфных твёрдых тел располагаются более хаотично, для них характерен ближний порядок. Свойства веществ в конденсированном состоянии определяются их структурой и взаимодействием частиц.

Пружинная модель межатомных сил.

При превышении равновесного расстояния пружины растягиваются и создается сила притяжения. Если расстояние между атомами уменьшается, то создается отталкивающая сила сжатой пружины. Постоянная пружины нелинейно изменяется с изменением расстояния между атомами.



Энергия межатомного взаимодействия

Изменение энергии при сближении
разноименных одновалентных ионов

$$U = Z_1 Z_2 e^2 / a + B/a^n$$

где a – расстояние между ионами (зарядами),

Z_1 и Z_2 – заряд взаимодействующих ионов

e – заряд электрона

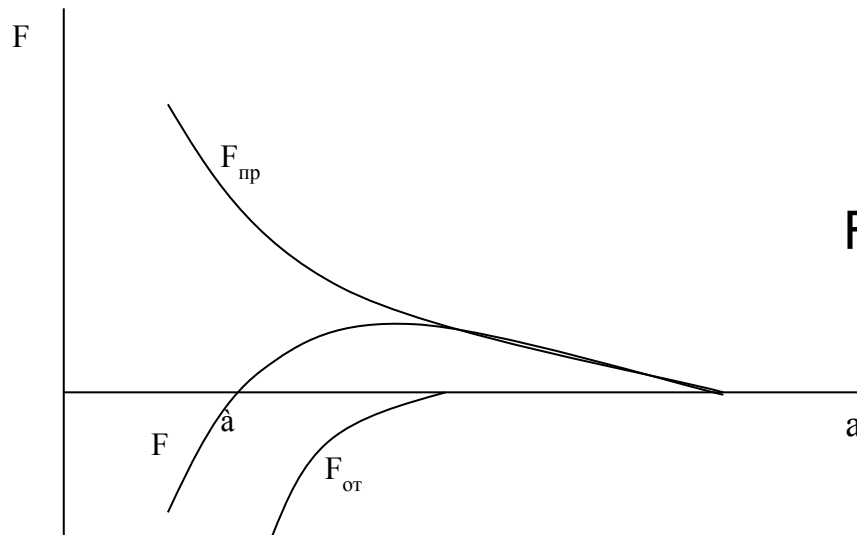
B – постоянная, определяемая экспериментально

Изменение энергии при ковалентной связи

$$U = -A/a^m + B/a^n \quad (m < n)$$

Межатомное взаимодействие

Зависимость силы межатомного взаимодействия от расстояния между атомами



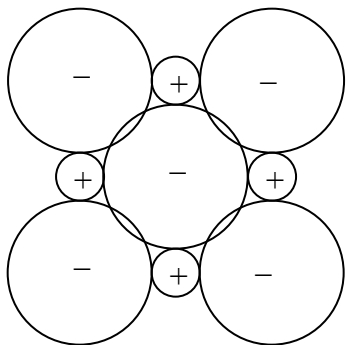
$$F = dU/da$$

$$F = -Z_1 Z_2 e^2 / a^2 - nb/a^{n+1}$$

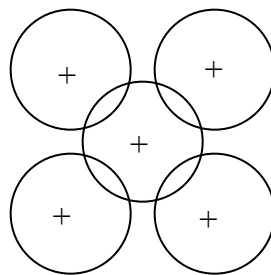
Схемы межатомных связей

- а – ионная, б – ковалентная, в – металлическая

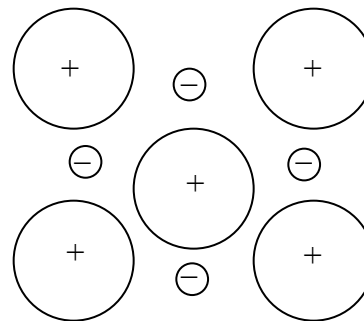
а.



б.



в.



Смешанные межатомные связи



Физическая (Ван-дер-ваальсова) связь

Ван-дер-ваальсовы силы — одна из разновидностей сил притяжения, действующих между атомами и молекулами. Такой механизм притяжения действует между всеми атомами и молекулами. Он ответствен за такие явления, как сцепление атомов инертных газов в твердом и жидком состояниях и физическая адсорбция молекул на поверхности твердых тел. Во-вторых, эти силы сохраняют значительную величину при сравнительно больших расстояниях между молекулами. Если молекулы находятся на некотором расстоянии друг от друга, то энергия взаимодействия может быть найдена по формуле:

$$E_B = \frac{a}{l_B^6} + \frac{b}{l_B^{12}}$$

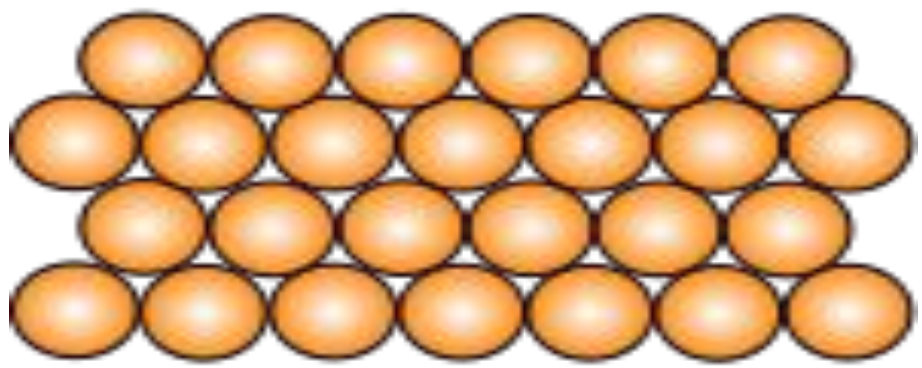
Кристаллическое и аморфное состояние

Твердые тела могут существовать в двух существенно различных состояниях, отличающихся своим внутренним строением, и, соответственно, свойствами.

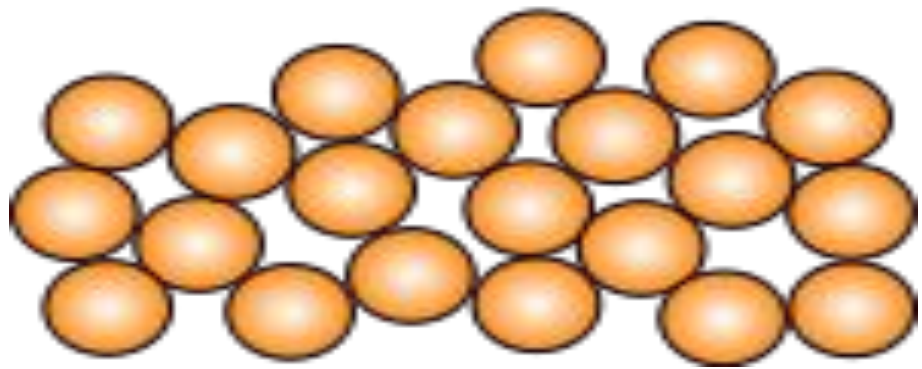
Кристаллическое состояние характеризуется ближним и дальним порядком, т.е. трехмерной периодичностью структуры по всему объему. Регулярное расположение атомов изображается в виде кристаллических решеток, в узлах которых расположены частицы, образующие твердое вещество.

Аморфное состояние характеризуется только ближним порядком. В этом состоянии невозможно обнаружить даже малые области, в которых наблюдалась бы зависимость физических свойств от направления. Некоторые вещества могут находиться в любом из этих двух состояний.

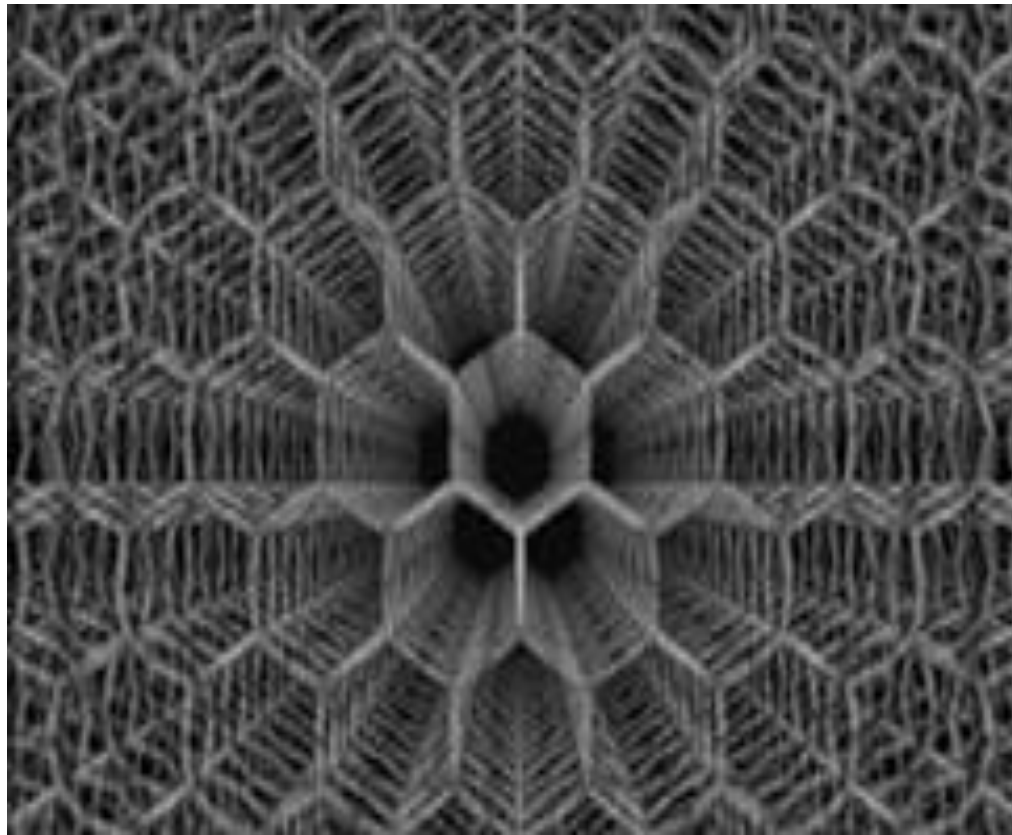
crystal



amorphe

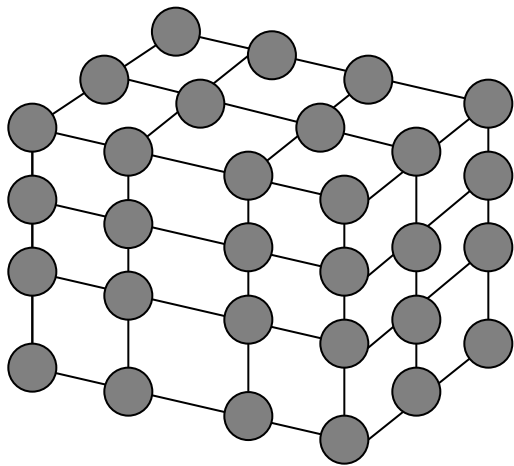


Пространственная модель кристалла

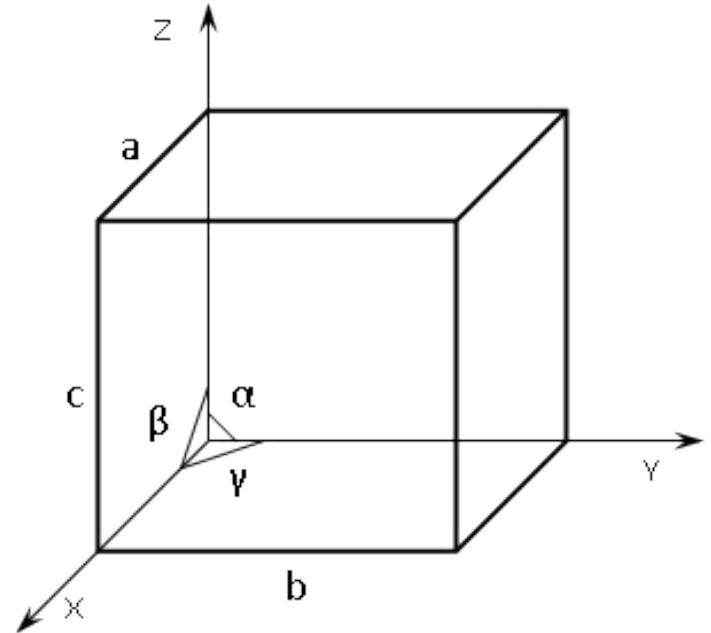


Пространственная решетка (а) и элементарная ячейка (б).

а)



б)



Типы кристаллических систем

Система (сингония)	Параметры решетки	Наименование
Кубическая	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	примитивная объемноцентрированная гранецентрированная
Тетрагональная	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	примитивная объемноцентрированная
Моноклинная	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	примитивная базоцентрированная
Ромбическая	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	примитивная объемноцентрированная базоцентрированная гранецентрированная
Триклинная	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	примитивная
Гексагональная	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	примитивная
Тригональная	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	примитивная

Металлические кристаллы

Металлические кристаллы - это кристаллы, в которых связь между атомами обусловлена взаимодействием свободных электронов с положительно заряженными ионами кристаллической решетки. Поэтому металлические кристаллы характеризуются относительно низкой энергией связи (100–400 кДж/моль), высокой компактностью и высоким координационным числом.

В кристаллах, состоящих из одинаковых атомов, каждый атом может иметь не более 12 соседей, что соответствует максимально возможной плотности упаковки. Координационное число 12 имеют два типа кристаллической решетки: гранцентрированная кубическая (ГЦК) и гексагональная плотноупакованная (ГП). Как ГЦК, так и ГП решетка имеют коэффициент компактности 0,74. Так как они обеспечивают наиплотнейшую упаковку и, следовательно, низкую энергию, то эти две кристаллические структуры встречаются у большого количества металлов. Например, ГЦК решетку имеют такие металлы как Ni, Cu, Ag, Pt, Al. ГП решетку имеют металлы Mg, Co, Be, Ti и др.

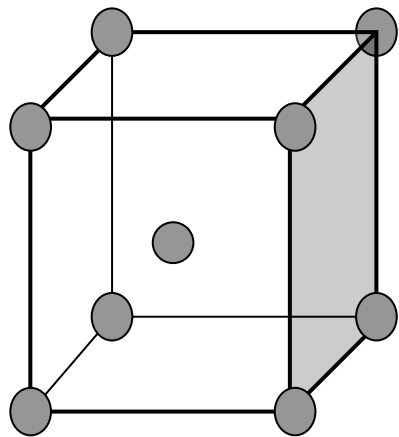
У некоторых металлических кристаллов атом может быть координирован с 8 соседями. Несколько меньший коэффициент компактности (0,68) вызван присутствием ковалентной компоненты межатомной связи. Такая кристаллическая решетка называется объемноцентрированной кубической (ОЦК). К металлам с ОЦК кристаллической структурой относятся Na, K, V, Cr, Nb, Mo, Ta, W.

Кристаллическое строение материалов

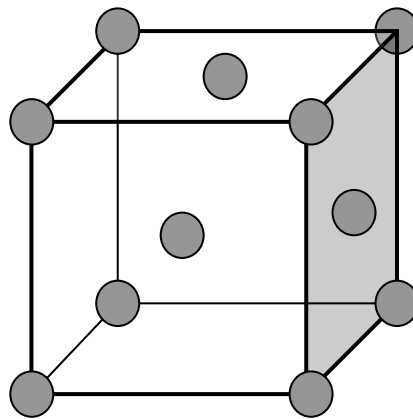
Элементарные ячейки металлических кристаллов

а – оцк, б – гцк, в – гп

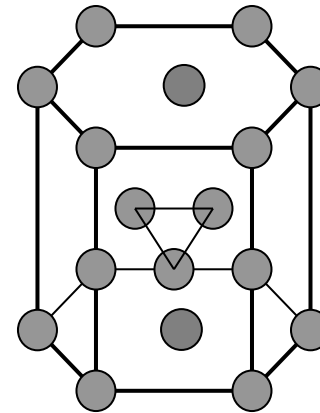
а.



б.



в.



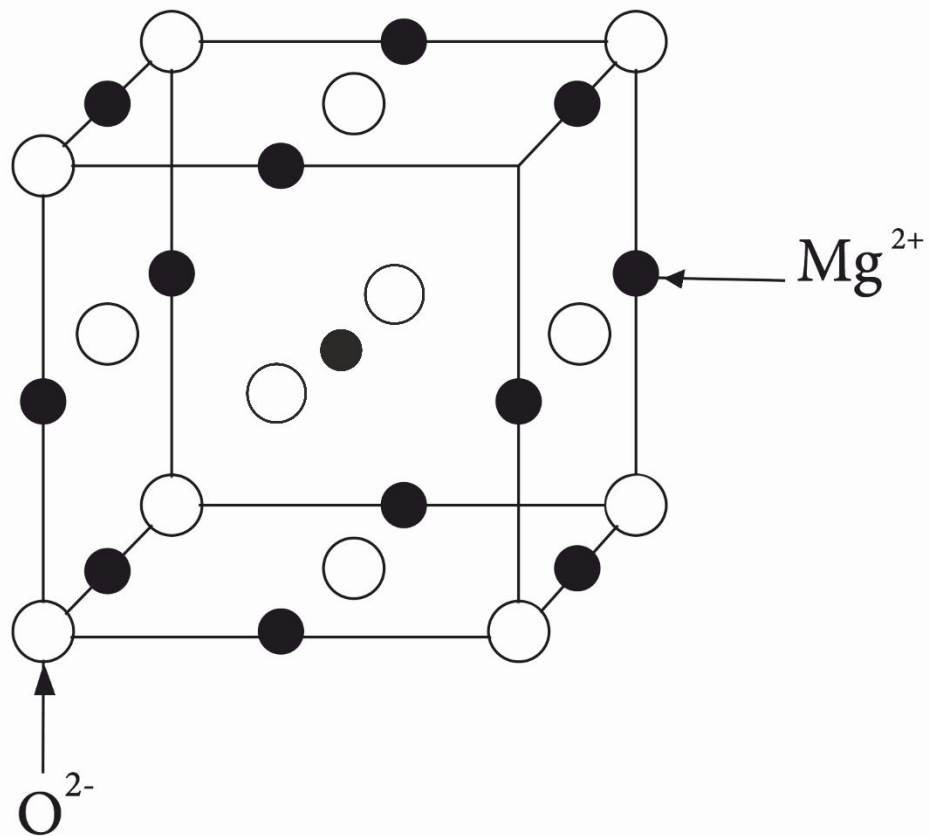
Ковалентные и ионные кристаллы

Ковалентные кристаллы - это соединения, в которых атомы обобществляют свои валентные электроны с соседними атомами, достраивая, таким образом, свою валентную оболочку. Поэтому ковалентная связь характеризуется направленностью и высокой энергией связи (800 – 1200 кДж/моль). В ковалентных кристаллах атомы укладываются некомпактно и образуют кристаллические структуры с малым координационным числом. Так координационное число алмаза равно 4, а коэффициент компактности составляет 0,34.

Направленность ковалентных связей и низкая плотность упаковки ковалентных кристаллов приводит к очень высокой прочности, твердости и высокой температуре плавления. Типичными представителями ковалентных кристаллов являются алмаз, карбид кремния, нитрид титана и другие соединения.

Ионные кристаллы представляют собой кристаллы, состоящие из ионов, связанных между собой электростатическим притяжением. Примерами таких кристаллов являются оксиды металлов.

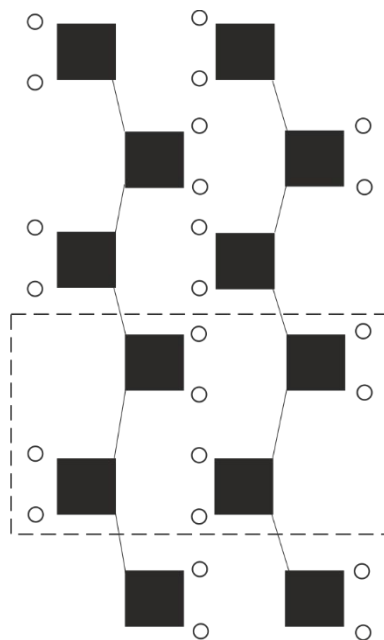
Кристаллическая структура керамики



Кристаллические полимеры

КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛИМЕРОВ, характеризуется тем, что звенья макромолекул образуют структуры с трехмерным дальним порядком. Размер этих структур не превышает несколько микрометров; обычно их называют кристаллитами. Полимеры никогда не кристаллизуются полностью, в них наряду с кристаллитами сохраняются аморфные области (с неупорядоченной структурой). Поэтому полимеры в кристаллическом состоянии называются аморфно-кристаллическими или частично кристаллическими. Объемное содержание кристаллических областей в образце называется степенью кристалличности.

Кристаллическая структура полимера



Заключение

При нормальных условиях все твердые материалы могут находиться в четырех агрегатных состояниях: твердое, жидкое, плазменное и газообразное. Образование химических и физических связей приводит к переходу вещества из газообразного в жидкое и твердое состояние.

Вещества в твердом состоянии могут быть аморфные и кристаллические. Особенностью кристаллического строения является наличие пространственной периодичности расположения атомов. В зависимости от типа химической связи атомов частицами являются либо атомы, либо ионы, либо молекулы. Для аморфных тел, также как и для жидких и газообразных веществ, дальний порядок в расположении атомов отсутствует. Частицы в кристаллах совершают периодическое движение относительно их равновесного состояния, а для тел, находящихся в жидком и особенно в газообразном состояниях, наблюдается хаотичное движение частиц.