



# PHY2782 СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ НАУК О МАТЕРИАЛАХ И ПРОЦЕССАХ

## 5-Лекция

**Кристаллическое строение веществ. Силы связи в кристаллах. Силы межатомного взаимодействия и физические свойства.**

7M07103 – Материаловедение и технология новых материалов

5 кредита (2/0/1/2)

Семестр: 3, весенний, 2025-2026 учебный год

**лектор: Керимкулова Алмагуль Рыскуловна – к.х.н., ассоц.профессор**



## Цели

- Рассмотреть современные представления о строении и свойствах кристаллических и некристаллических материалов.
- Показать роль межатомных взаимодействий в формировании структуры вещества.
- Проанализировать взаимосвязь между строением атомов, типом упаковки и физическими свойствами кристаллов.



## Задачи

1. Изучить основные типы межатомных связей (ионная, ковалентная, металлическая, ван-дер-ваальсова).
2. Рассмотреть принципы упаковки атомов в кристаллах и некристаллических телах.
3. Проанализировать физические свойства кристаллов (плотность, твердость, теплопроводность, электропроводность).
4. Определить зависимость свойств материалов от их атомного строения и симметрии решётки.
5. Обсудить практическое значение понимания структуры кристаллов для разработки новых материалов.



# ФИЗИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Материаловедение — наука о структуре и свойствах материалов, их взаимосвязи и возможности изменения для рационального использования в технике

Ф́изика конденс́ированного состоя́ния — область физики, которая занимается исследованиями макроскопических и микроскопических свойств вещества.

Ф́изика конденс́ированного состоя́ния — большая ветвь физики, изучающая поведение сложных систем (то есть систем с большим числом степеней свободы) с сильной связью.

Физическое материаловедение является частью физики конденсированного состояния или физики твёрдого тела где изучается система частиц, взаимодействием между которыми нельзя пренебречь.

Физическое материаловедение является неотъемлемой частью физики конденсированного состояния и является дисциплиной, включающей знания, закономерности и методы, необходимые как для создания новых материалов с заданными свойствами, так и улучшения характеристик уже существующих структур.



## ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ 7

Процессы кристаллизации – образование чистых металлов и сплавов, сварка, наплавка, аддитивное сплавление

Процессы взаимодействия между жидкой фазой и твёрдой – модифицирование сплавов, СВС – синтез, порошковое спекание в присутствии жидко фазы, пайка, газотермическое напыление

• Процессы в твёрдом теле – механическое легирование, твердофазное спекание, сварка трением, сварка трением с перемешиванием, сварка взрывом, детонационное напыление, химикотермическая обработка, вакуумно - плазменное напыление и модифицирование.

# МЕЖАТОМНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Движущими силами объединения атомов или молекул вещества (твердого, жидкого, газообразного) являются силы взаимного притяжения. Зная характер взаимодействия между атомами, можно прогнозировать свойства материалов.

Если энергия взаимодействующих атомов меньше суммарной энергии изолированных атомов, то между ними возникает взаимодействие. Между атомами действуют гравитационные, магнитные и электрические силы. Роль магнитных взаимодействий мала ( $\sim 10^{-6}$  эВ), а гравитационными силами можно вообще пренебречь ( $\sim 10^{-32}$  эВ). Электростатическая энергия взаимодействия элементарных электрических зарядов, находящихся на расстоянии 0,2–0,3 нм, составляет:

$$U = e^2 / r = - (5 - 7) \text{ эВ.}$$

Это значение соответствует по порядку величины энергии связи атомов в кристаллах, обусловленной электрическим взаимодействием. При этом связь осуществляется валентными электронами атомов. Существенное различие между типами межатомных связей в твердых телах обусловлено качественным различием в характере распределения валентных электронов и ионных остовов атомов.

# Межатомное взаимодействие

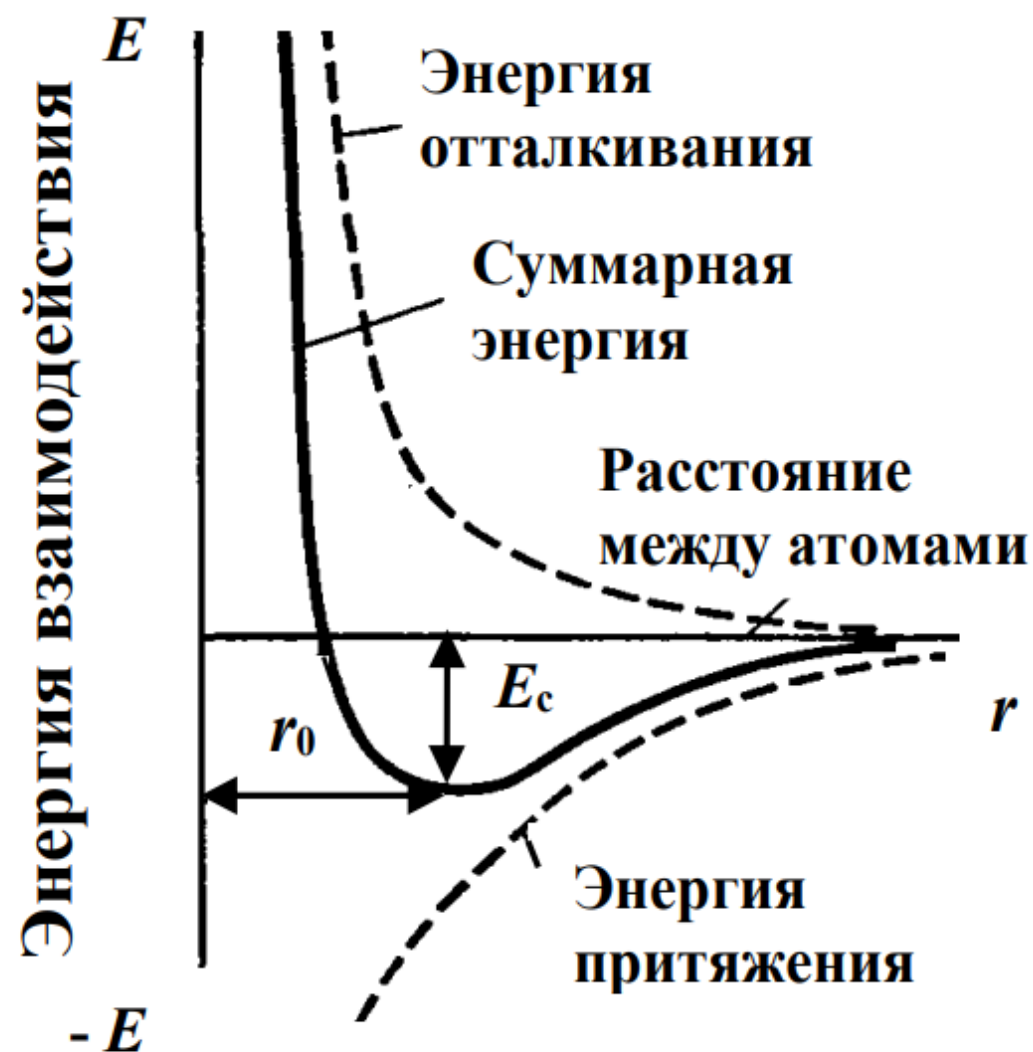


Рис. 1.1. Энергия межатомного

расстояние между атомами. Энергия связи  $E_c$  оценивается как работа, которую необходимо затратить, чтобы оторвать атом и удалить в бесконечность.

Потенциальная энергия взаимодействия двух атомов зависит от расстояния  $r$  между ними и может быть представлена в виде суммы потенциалов притяжения и отталкивания (рис. 1.1). Энергия отталкивания связана с деформацией электронных оболочек ионов и убывает с расстоянием очень быстро. Энергия притяжения в системе ион-электрон является причиной металлической связи и убывает с увеличением расстояния более медленно. Величина  $r_0$  — равновесное

# ВИДЫ СВЯЗИ

## Ионная связь

Атомы при образовании молекулы превращаются либо в отрицательные ионы, если захватывают для себя лишние электроны у соседнего атома, последний становится положительным. Между ионами действуют кулоновские силы. В ионных кристаллах не существует отдельных молекул, «молекулой» считается весь кристалл. Энергия связи – несколько электронвольт. Ионные кристаллы в основном диэлектрики, имеют высокие температуры плавления, прозрачны в широком диапазоне частот.

## Металлическая связь

В кристаллической решетке металла внешние электроны покидают атомы, превращая их в катионы. Электростатическое взаимодействие обусловлено отталкиванием ионов (электронов) и притяжением ионов и электронов. Электроны стремятся приблизить катионы, уравновешивая силы отталкивания. Благодаря свободным электронам металлы хорошо проводят электрический ток и тепло. При нагревании колебания катионов увеличиваются, электронам труднее продвигаться между ними и электрическое сопротивление металла увеличивается. Металлическая связь существует в твердом, расплавленном и аморфном состоянии металлов.



## Ковалентная (гомеополярная) связь

Возникает при небольшой разнице в электроотрицательностях атомов ( $\Delta\chi < 2$ ) за счет перекрытия электронных облаков. Обычно осуществляется двумя электронами с противоположно направленными спинами. В пространстве между атомами электроны создают состояния с повышенной электронной плотностью. Отрицательный заряд стремится сблизить ядра атомов. Если электронная плотность распределена симметрично между атомами, то ковалентная связь называется неполярной, если смещена в сторону одного из атомов, то такая связь называется полярной. Насыщенность связи – ограниченное число внешних электронов между ядрами образует ограниченное число химических связей. Направленность проявляется в одинаковом геометрическом строении близких по составу химических частиц. Поляризуемость выражается в смещении электронов связи под влиянием внешнего электрического поля, в том числе и другой реагирующей частицы. Поляризуемость определяется подвижностью электронов. Электроны тем подвижнее, чем дальше они находятся от ядер. Ковалентные кристаллы – в основном полупроводники и диэлектрики.

# Молекулярная связь

Молекулярные кристаллы образованы молекулами, связанными слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. Взаимодействие молекул не приводит к разрыву или образованию новых связей.

- Ориентационное взаимодействие. В полярных молекулах центры тяжести положительного и отрицательного зарядов не совпадают и они ориентируются так, чтобы рядом находились концы молекул с противоположными зарядами, в результате возникают силы притяжения.
- Индукционное взаимодействие возникает между полярными и неполярными молекулами. Неполярная молекула поляризуется и становится полярной, молекулы притягиваются слабее, чем в случае двух полярных молекул.
- Дисперсионное взаимодействие возникает между неполярными молекулами. При движении электроны создают состояния с повышенной электронной плотностью с одной стороны молекулы. Неполярная молекула становится полярной. Это вызывает перераспределение зарядов в соседних молекулах, между ними устанавливаются кратковременные связи. Если бы молекулы только притягивались, то это привело бы к их слиянию. При сближении молекул, на малых расстояниях возникает межмолекулярное отталкивание электронных оболочек.

## Факторы, влияющие на растворимость

- Структурный
  - когерентность решеток ОЦК – ОЦК, ГЦК – ГЦК
- Размерный
  - Примеси большого радиуса → твердые растворы замещения
  - Примеси малого радиуса → твердые растворы внедрения
- Химический
  - I группа: **IA; IIA; IB; IIB; IIIB** (кроме B). Внешние электроны в **s**- или **p**-состояниях. Благоприятные условия получения **sp**-связей. Преобладает функция **s**-типа, в элементах подгруппы В – **p**-типа
  - II группа: **d**-переходные элементы (металлы), в которых имеются условия образования **Sd** и **Spd**-гибридных орбиталей. **d**-функция максимальна в середине каждой последовательности
  - III группа: **4f** и **5f** – переходные элементы. **f**-электроны принимают участие в связях в элементах, стоящих в начале каждой последовательности – IV группа: **IVB, VB, VIB, VIIB** группы – имеются условия для образования октетов за счет ковалентной или ионной связей.

# Кристаллическое строение материалов

Плотнейшие упаковки. Для устойчивости кристаллической структуры требуется условие минимума ее потенциальной энергии. Каждый атом должен взаимодействовать с возможно большим числом других атомов, т. е. координационное число должно быть максимальным. Реализацию этого условия обеспечивает плотнейшая упаковка, характерная для металлических и ионных структур, кристаллов инертных газов. В этих случаях связи не направлены, атомы (ионы) считают сферическими. Шары касаются друг друга, заполняя большую часть пространства.

# Кристаллическое строение материалов

В 1848 году Огюст Бравэ предположил, что *кристаллические решетки* кристаллов построены из закономерно расположенных в пространстве точек (*узлов*), где расположены атомы. Точки периодически повторяются в определенных направлениях через равные промежутки – *трансляции* (рис. 1).

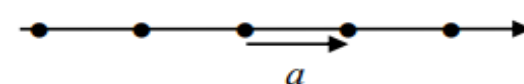
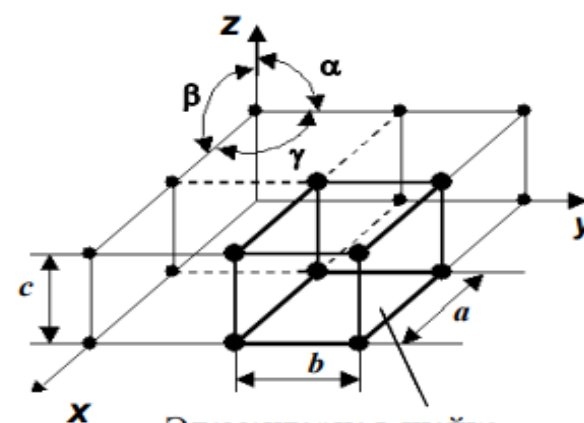


Рис. 1. Бесконечный ряд атомов с трансляцией  $a$



Элементарная ячейка  
Рис. 2. Кристаллическая структура

Параллелепипед, построенный на трех элементарных некопланарных (не лежащих в одной плоскости) трансляциях, называют *элементарной ячейкой* (рис. 2).

**Параметры ячейки:**  $a, b, c$  – длины векторов трансляций или *периоды решетки* (для металлов 0,2–0,7 нм) – расстояние между центрами ближайших атомов;  $\alpha, \beta, \gamma$  – *углы между векторами* (углы, лежащие против осей  $x, y, z$ ).

**Координационное число** – количество атомов, расположенных на ближайшем расстоянии от любого атома. Чем выше координационное число и *базис* (количество атомов в ячейке  $N$ ), тем больше **плотность упаковки** – отношение объема, занятого атомами, к объему ячейки:

$$q = \frac{V_{am}}{V_{яч}} = \frac{N \cdot 4/3 \cdot \pi \cdot R^3}{a^3},$$

где  $R$  – радиус атома.

Кристаллическая решетка – математическая абстракция. *Кристаллическая структура* образуется, когда с каждой точкой решетки одинаковым образом связан базис. Поэтому логично записать:

**кристаллическая решетка + базис = кристаллическая структура.**

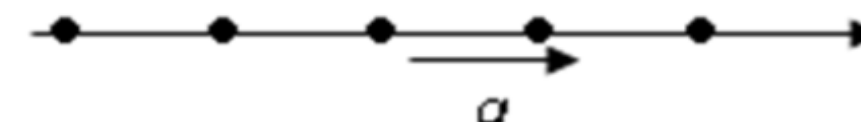
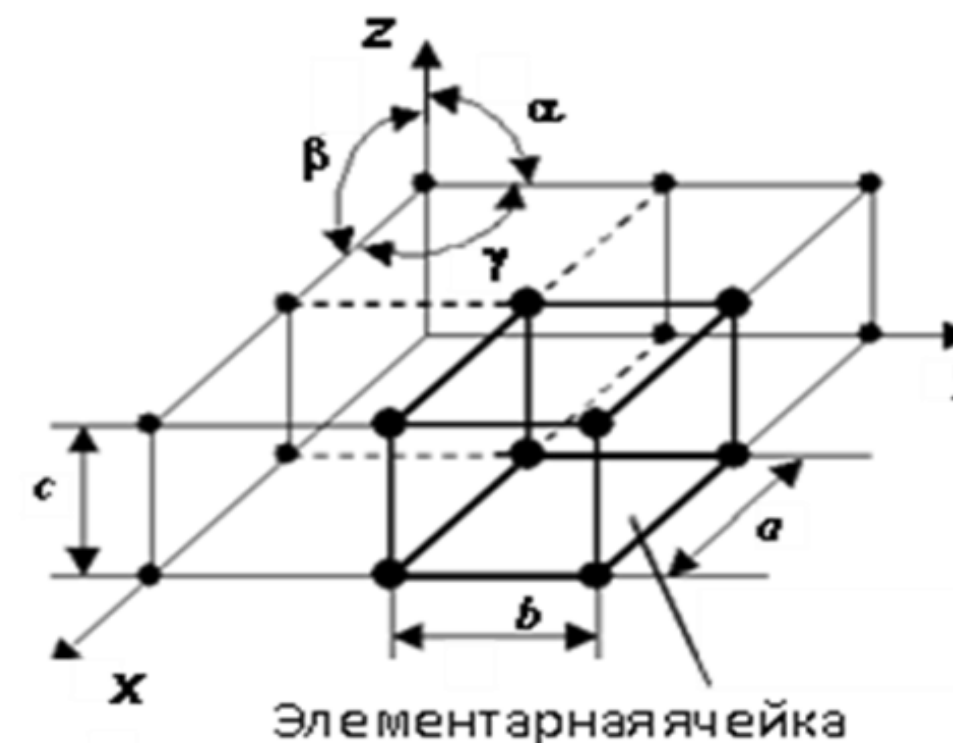


Рис. 1. Бесконечный ряд атомов с трансляцией  $a$

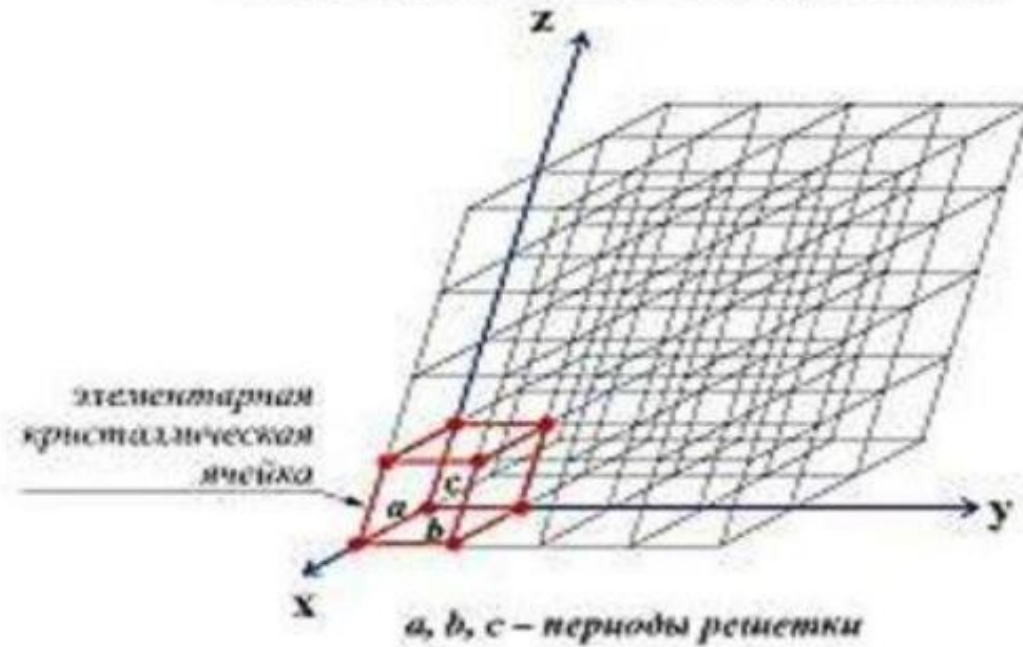


Элементарная ячейка  
Рис. 2. Кристаллическая структура

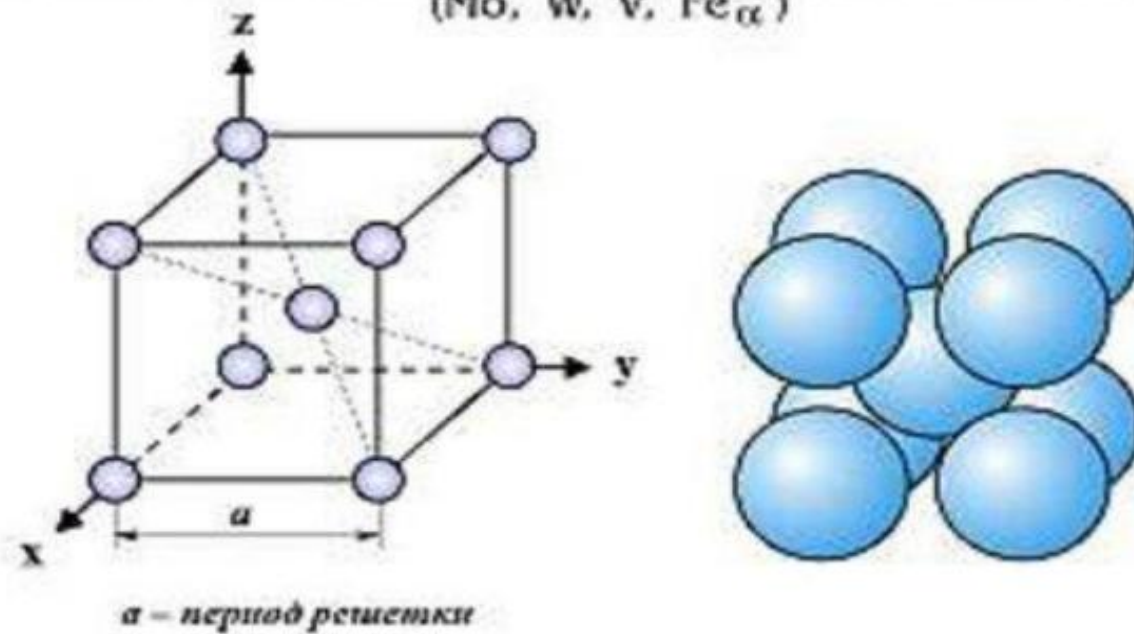
# Кристаллическое строение и свойства металлов

Кристаллические решетки металлов

Схема кристаллической решетки

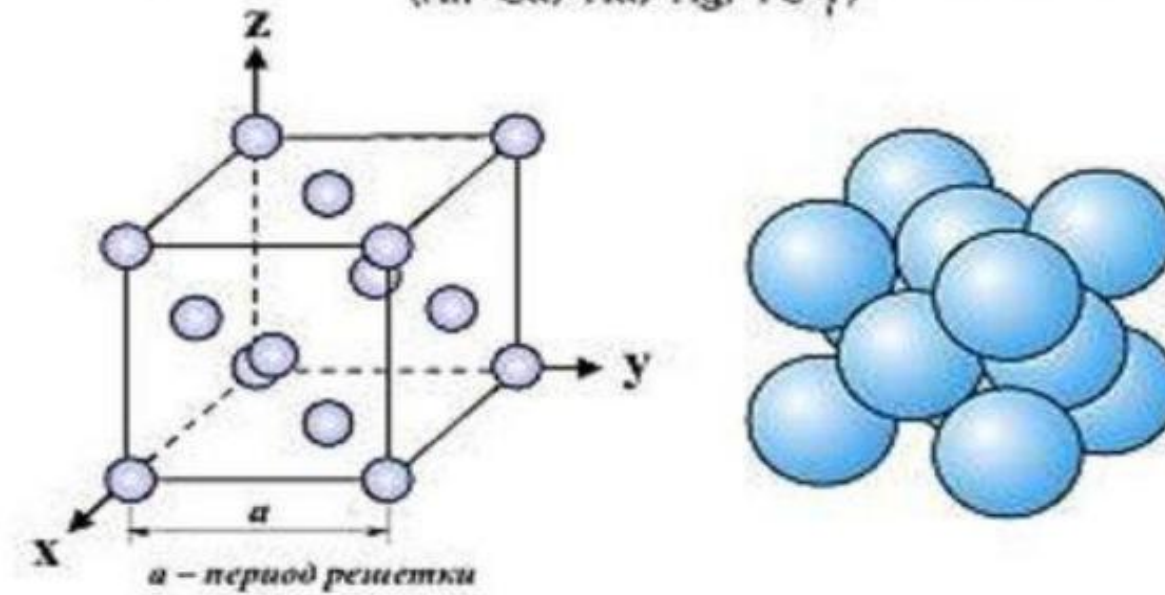


Решетка объемноцентрированная кубическая (ОЦК)  
(Mo, W, V, Fe $_{\alpha}$ )

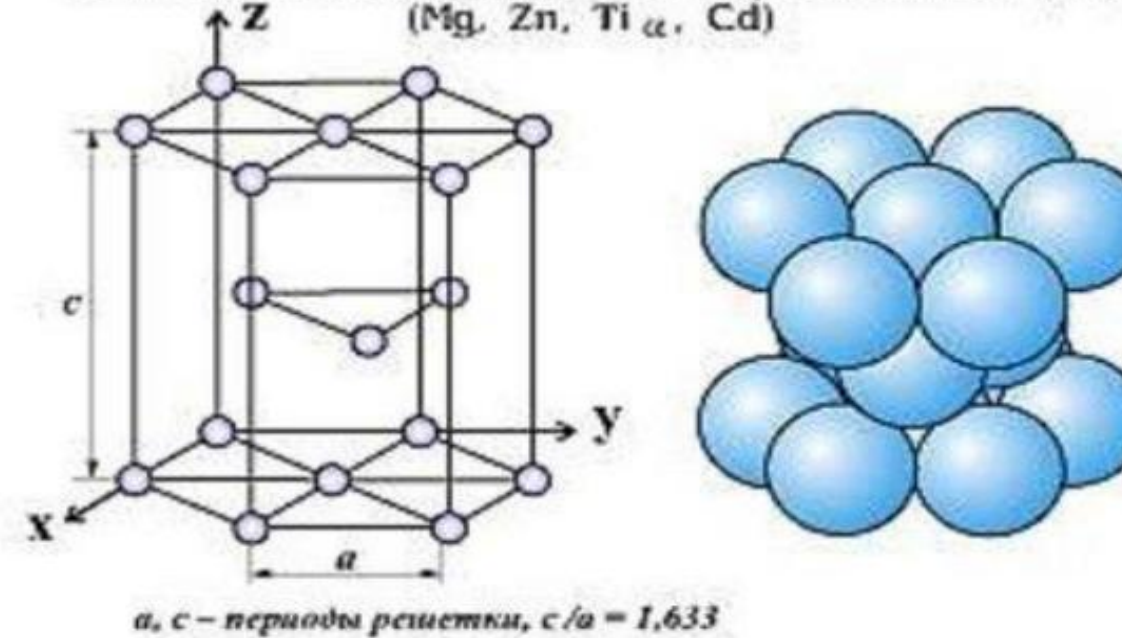


Кристаллические решетки металлов

Решетка гранецентрированная кубическая (ГЦК)  
(Al, Cu, Au, Ag, Fe  $\gamma$ )



Решетка гексагональная плотноупакованная (ГПУ)  
(Mg, Zn, Ti  $\alpha$ , Cd)

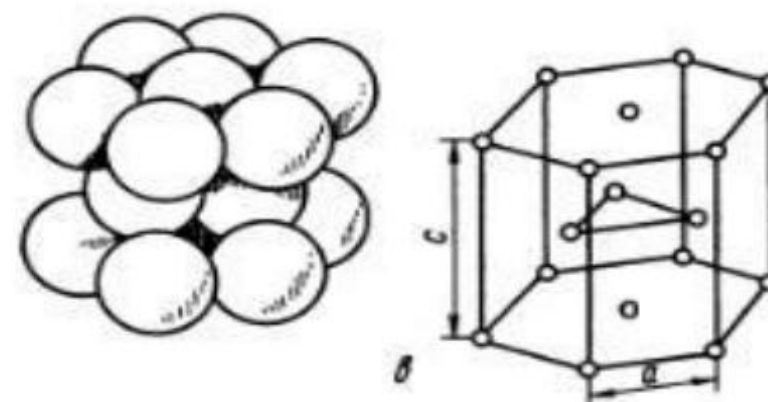
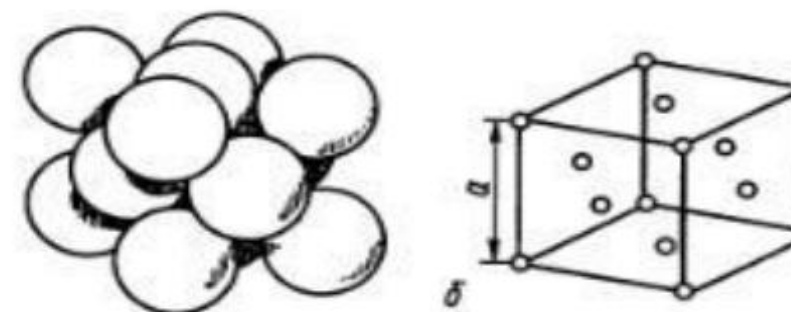
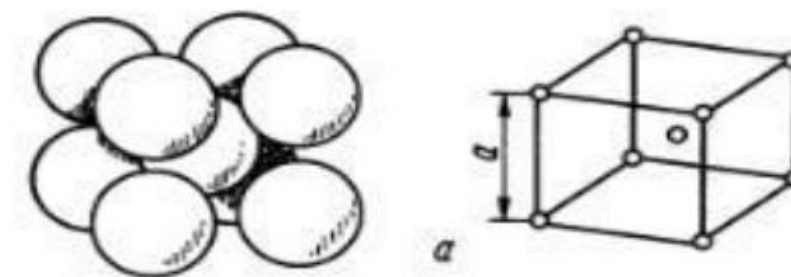


## Кристаллические решетки металлов

ОЦК - объемноцентрированная кубическая, имеют металлы:  
W, Mo, Cr, V, K, Na, Li, B-Ti,  $\alpha$ -Fe

ГЦК - гранецентрированная кубическая, имеют металлы:  
Al, Cu, Ni, Ag, Au, Pb,  $\gamma$ -Fe, Ce

ГПУ - гексагональная плотноупакованная, имеют металлы:  
Mg, Zn,  $\alpha$ -Ti, Cd, Be,  $\alpha$ -Zr, Os



## Типы решёток

Гексагональная плотноупакованная решетка. Атомы находятся в вершинах и центрах шестиугольников и три атома в средней плоскости призмы (рис. 1.9, а). Решетку имеют металлы:  $\alpha$ -Ti, Zn, Zr, Mg, Cd, Be. Плотность упаковки — 0,74, координационное число — 12, базис — 6. Для характеристики решетки приняты два параметра — сторона шестигранника  $a$  и высота призмы  $c$ . Для большинства металлов  $c/a = 1,633$ . Некоторые металлы (Zn, Cd) имеют менее плотную упаковку атомов:  $c/a > 1,633$ . Октаэдрические пустоты расположены между тремя атомами базисной плоскости и тремя атомами внутри объема гексагональной призмы (рис. 1.9, б). Тетраэдрические пустоты находятся между тремя атомами базисной плоскости и одним атомом внутри объема гексагональной призмы (рис. 1.9, в).

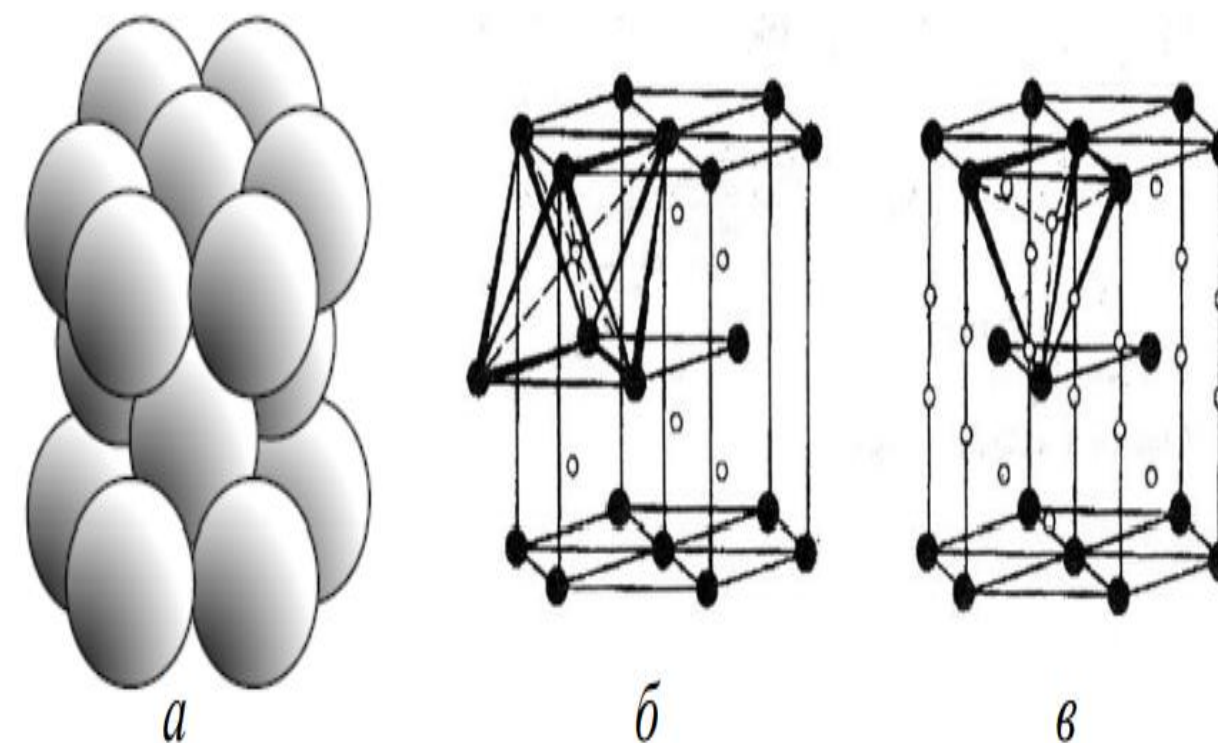


Рис. 1.9. Плотнейшая упаковка атомов (а),  
октаэдрические (б) и тетраэдрические (в) пустоты в

# КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ИНДЕКСЫ

**Кристаллографические индексы (символы).** Прямые и плоскости, проходящие через узлы кристаллической решетки, называются соответственно кристаллографическими направлениями и плоскостями.

**Индексы узлов.** Если один узел решетки выбрать за начало координат, то положение любого другого определяется радиус-вектором:

$$\mathbf{R} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}$$

Три целых числа  $m$ ,  $n$ ,  $p$  определяют положение узла и называются индексами узла. Совокупность чисел  $m$ ,  $n$ ,  $p$ , записанная в двойных квадратных скобках  $[[uvw]]$ , называется символом узла. Координата, соответствующая оси  $x$ , обозначается буквой  $u$ , оси  $y$  —  $v$ , оси  $z$  —  $w$ .

**Индексы плоскости (индексы Миллера).** Чтобы их установить, элементарную ячейку кристалла вписывают в пространственную систему координат (рис. 1.12, а). Оси координат  $x$ ,  $y$ ,  $z$  — кристаллографические оси. За единицу измерения вдоль каждой оси принимается период решетки. Чтобы найти индексы плоскости кубической решетки, нужно: 1) найти координаты точек пересечения плоскости с осями координат, измеренные в постоянных решетки  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ; 2) обратные значения этих чисел привести к общему знаменателю; 3) отбросить общие знаменатели и заключить в скобки числители этих дробей, переписанные по порядку.

**Индексы направлений.** Ориентация прямой линии определяется координатами двух точек. Одна точка совпадает с началом координат, за единицу измерения координат второй (по каждой кристаллографической оси) выбирают период решетки. Отношения полученных величин этих координат приводятся к отношению трех наименьших целых чисел. Числа, заключенные в квадратные скобки, являются индексами одного направления и всего семейства параллельных направлений. Например, кристаллографические оси (оси координат) имеют символы:  $ox$  —  $[100]$ ,  $oy$  —  $[010]$ ,  $oz$  —  $[001]$  (рис. 1.12, в). Отрицательное значение координат отмечают знаком минус над соответствующими индексами.

# Свойства кристаллических решёток.

Полиморфизм Полиморфизм (от греч. polimorphos – многообразный). Название предложено М. Клапротом в 1798 г. При изменении температуры или давления некоторые вещества переходят в различные кристаллические модификации при одном и том же химическом составе. Металлы имеют две-три полиморфных модификации (табл. 1), химические соединения – значительно больше. Например, диоксид кремния SiO<sub>2</sub> имеет десять модификаций. Модификации обозначают греческими буквами ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ), начиная с тех, которые устойчивы при низких температурах.

| Металл | Аллотропная форма | Интервал температур, °С | Кристаллическая решетка |
|--------|-------------------|-------------------------|-------------------------|
| Fe     | $\alpha$          | < 911                   | ОЦК                     |
|        | $\gamma$          | 911 – 1392              | ГЦК                     |
|        | $\delta$          | 1392 – 1539             | ОЦК                     |
| Ti     | $\alpha$          | < 882                   | ГПУ                     |
|        | $\beta$           | 882 – 1671              | ОЦК                     |
| Sn     | $\alpha$          | < 13                    | Решетка алмаза          |
|        | $\beta$           | 13 – 232                | Тетрагональная          |
| Co     | $\alpha$          | < 460                   | ГПУ                     |
|        | $\beta$           | 460 – 1480              | ГЦК                     |
| U      | $\alpha$          | < 668                   | Орторомбическая         |
|        | $\beta$           | 668 – 720               | Тетрагональная          |
|        | $\gamma$          | 720 – 1132              | ОЦК                     |

## Упругие свойства кристаллов

- Основным законом теории упругости твердых тел в области малых деформаций является закон Гука. Для изотропных тел закон Гука выражается соотношениями  $\sigma = E\varepsilon$ , где  $\sigma$  — напряжение,  $\varepsilon$  — деформация,  $E$  — жесткость (используются также названия модуль Юнга, константа упругой жесткости) или  $\varepsilon = s\sigma$ , где  $s$  — податливость или константа упругой податливости, причем  $s = 1/E$ .

## Дефекты кристаллического строения

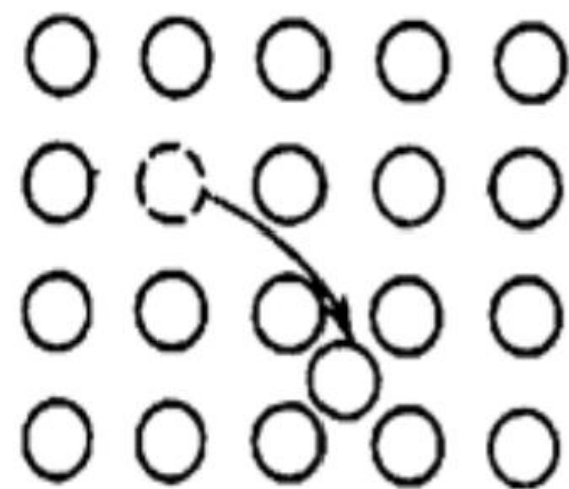
- Нарушения идеальной трансляционной симметрии кристалла называются структурными дефектами. Дефекты оказывают существенное влияние на многие свойства твердых тел. Модель идеальной (совершенной) структуры кристалла позволяет объяснить упругие и оптические свойства, электро- и теплопроводность, которые обусловлены коллективным взаимодействием электронов с полем, создаваемым ионами. Модель неидеальной (дефектной) структуры привлекается для объяснения упрочнения материалов, структурных изменений при термической обработке и др. Дефекты могут быть разделены на две основные группы: собственные дефекты и примеси. За основу классификации дефектов приняты размеры и протяженность областей нарушения.

### Точечные дефекты

Собственные дефекты. Нарушения структуры локализованы в отдельных точках кристалла, их размеры в трех измерениях не превышают одного или нескольких параметров решетки. К ним относят: вакансии – отсутствие атомов в узлах решетки; междоузельные атомы основного вещества, комплексы точечных дефектов, антиструктурные дефекты. Точечные дефекты могут быть электрически активными и неактивными. Для них должно выполняться условие аддитивности: пространственная изолированность и не взаимодействие друг с другом.

- Вакансия – отсутствие атома (иона) в узле решетки. Вакансию, возникающую при уходе атома из узла на какуюлибо границу внутри кристалла, называют дефектом по Шоттки. Такими дефектами в кристаллах переходных металлов с валентными d-электронами (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) являются одиночные вакансии.
- Парный дефект (вакансия + междоузельный атом), возникающий за счет перехода атома из узла решетки в междоузлие, называют дефектом Френкеля

## Пример образования дефекта по Френкелю



*Рис. 1.13. Схема образования  
дефектов по Френкелю*

# Химические соединения

Они имеют следующие особенности:

- Состав, который может быть выражен простой формулой  $A_nB_m$ , где А и В – соответствующие элементы, а n и m – целые числа;
- Кристаллическую решетку, отличную от кристаллических решеток элементов, образующих соединение;
- Свойства, резко отличающиеся от свойств образующих соединение элементов;
- Постоянную температуру кристаллизации, как у чистых металлов.

Химические соединения делятся на две группы:

1. Соединения с нормальной валентностью (валентные соединения). В них атомы разного сорта связаны ионными или ковалентными связями. К этой группе относят соединения металлов с металлоидами, например, сульфиды, оксиды ( $Al_2O_3$ ,  $MnS$ ).

2. Металлические соединения. В этих соединениях преобладает металлический тип межатомной связи:

- Электронные соединения (фазы Юм-Розери). Химический состав этих фаз определяется электронной концентрацией, под которой понимают число валентных электронов, приходящееся на один атом ( $CuZn$ ,  $Cu_3Zn_8$ ,  $CuZn_3$ ).
- Фазы внедрения. Их образуют переходные металлы с неметаллическими, имеющими малый атомный радиус (C,N). К этой группе относятся многие карбиды и нитриды ( $VC$ ,  $TiC$ ,  $NbC$ ,  $TiN$ ).
- Фазы Лавеса. Они имеют формулу  $AB_2$  и образуются при отношении атомных диаметров металлов А и В приблизительно 1,2 ( $Fe_2W$ ,  $Fe_2Mo$ ).

# Факторы, влияющие на растворимость

- Структурный - когерентность решеток ОЦК – ОЦК, ГЦК – ГЦК
- Размерный – Примеси большого радиуса → твердые растворы замещения – Примеси малого радиуса → твердые растворы внедрения
- Химический
  - I группа: IA; IIA; IB; IIB; IIIB (кроме В). Внешние электроны в s- или p-состояниях. Благоприятные условия получения sp-связей. Преобладает функция s-типа, в элементах подгруппы В – p-типа
  - II группа: d-переходные элементы (металлы), в которых имеются условия образования Sd и Spd-гибридных орбиталей. d-функция максимальна в середине каждой последовательности
  - III группа: 4f и 5f – переходные элементы. f-электроны принимают участие в связях в элементах, стоящих в начале каждой последовательности
  - IV группа: IVB, VB, VIB, VIIB группы – имеются условия для образования октетов за счет ковалентной или ионной связей.
- Общ  
ий закон: элементы с разным типом связывающих орбиталей разных групп плохо растворяются друг в друге
  - В пределах одной группы растворимость уменьшается с увеличением разницы валентностей
  - Правило: если в системе А и В образуется промежуточная фаза, растворимость уменьшается

## Список литературы

1. Курнаков Н. С. *Основы физико-химического анализа*. — М.: Наука, 2010.
2. Кураков Ю. П., Кашин В. А. *Физическая химия твердых тел*. — М.: Академия, 2018.
3. Жданов Г. С. *Строение кристаллов и химическая связь*. — М.: Наука, 2014.
4. Халл С. Р. *Кристаллография для материаловедения*. — СПб.: Питер, 2019.
5. Ashcroft N. W., Mermin N. D. *Solid State Physics*. — Saunders College, 2011.
6. Callister W. D., Rethwisch D. G. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. — Wiley, 2020.
7. West A. R. *Solid State Chemistry and Its Applications*. — Wiley, 2019.
8. Gaskell D. R. *Introduction to the Thermodynamics of Materials*. — CRC Press, 2017.
9. Massa W. *Crystal Structure Determination*. — Springer, 2016.
10. Kelly A., Knowles K. M. *Crystallography and Crystal Defects*. — Wiley, 2013.

The background is a light cream color with a subtle paper texture. It is decorated with stylized floral and leaf motifs in dark blue and light blue. These motifs are located in the four corners: top-left, top-right, bottom-left, and bottom-right. The central text is in a dark blue, serif font.

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!