

## Глава 3

### ТИПЫ СВЯЗЕЙ В КРИСТАЛЛАХ

Рассмотрим силы, которые удерживают вместе атомы в кристалле. Связь между атомами обеспечивается электростатическими силами и силами, имеющими квантово-механическую природу. Происхождение последних — принцип запрета Паули. При действии только электростатических сил, согласно *теореме Ирншоу, устойчивая статическая конфигурация электрических зарядов невозможна*.

Для существования стабильных связей между атомами в кристалле необходимо, чтобы полная энергия кристалла — кинетическая плюс потенциальная — была меньше полной энергии такого же количества свободных атомов, удаленных друг от друга на бесконечные расстояния:

$$W_{\text{кр}} = W_{\text{кин}} + W_{\text{пот}} < \sum W_{\text{ат}}. \quad (3.1)$$

Разность этих двух энергий называется *энергией химической связи (энергией связи)*:

$$W_{\text{связ}} = \sum W_{\text{ат}} - W_{\text{кр}}. \quad (3.2)$$

Величина этой энергии варьируется от 0,1эВ/атом в кристаллах благородных газов до 7эВ/атом и более в некоторых ковалентных и ионных соединениях, а также в некоторых металлах.

#### 3.1. Кристаллы инертных газов

При низких температурах большинство благородных газов (Ne, Ar, Kr, Xe) кристаллизуются в структуру ГЦК решетки. Это диэлектрические кристаллы с низкими температурами плавления и низкими энергиями связи. Электронные оболочки атомов полностью заполнены, распределение электронного заряда в свободном атоме сферически симметрично. Следовательно, должен существовать какой-то механизм взаимодействия между нейтральными атомами, приводящий к образованию таких кристаллов. Такие взаимодействия связываются с именем Ван-дер-Ваальса, который впервые ввел их для описания свойств реальных газов. Природа этой универсальной силы была объяснена в 1930 г. Лондоном.

Рассмотрим два одинаковых атома инертного газа, расположенных друг от друга на расстоянии  $r$ . Если бы среднее положение ядра атома всегда совпадало с центром сферического электронного облака, окружающего ядро, то взаимодействие между атомами равнялось бы нулю. Однако это противоречит эксперименту. Электроны в атоме постоянно движутся относительно ядер, даже находясь в наименьшем энергетическом состоянии. В результате этого движения мгновенное положение центра электронного облака может не совпадать с ядром атома в точности. В такие моменты у атома появляется отличный от нуля электрический дипольный

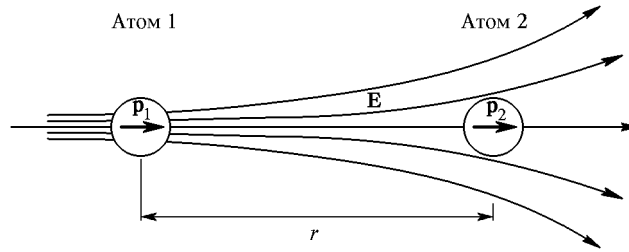


Рис. 3.1. Схема происхождения сил Ван-дер-Ваальса–Лондона

момент (усредненный по времени суммарный дипольный момент атома равен нулю). Мгновенный дипольный момент атома величиной  $p_1$  (рис. 3.1) создает в центре второго атома электрическое поле

$$E = \frac{2p_1}{r^3}. \quad (3.3)$$

Это поле, в свою очередь, наводит мгновенный дипольный момент у второго атома:

$$p_2 = \alpha E = \frac{2\alpha p_1}{r^3}. \quad (3.4)$$

Здесь  $\alpha$  — так называемая *электронная поляризуемость*, т. е. дипольный момент атома, создаваемый единичным электрическим полем. Из электростатики известно выражение для энергии взаимодействия двух дипольных моментов  $\mathbf{p}_1$  и  $\mathbf{p}_2$ , находящихся на расстоянии  $\mathbf{r}$  друг от друга:

$$U(r) = \frac{(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)}{r^3} - \frac{3(\mathbf{p}_1, \mathbf{r})(\mathbf{p}_2, \mathbf{r})}{r^5}. \quad (3.5)$$

Так как дипольные моменты  $\mathbf{p}_1$  и  $\mathbf{p}_2$  параллельны, то потенциальную энергию в этом случае можно записать так:

$$U(r) \approx -\frac{2p_1 p_2}{r^3} = -\frac{4\alpha p_1^2}{r^6}. \quad (3.6)$$

Знак «минус» соответствует энергии притяжения. Оценим коэффициент, входящий в числитель правой части выражения (3.6). Как будет показано в гл. 7, электронная поляризуемость атома (или иона) имеет порядок  $(r_0)^3$ , где  $r_0$  — атомный радиус. Дипольный момент имеет размерность [заряд]×[длина] и величину порядка  $er_0$ . Тогда для оценки имеем:

$$U(r) \approx -\frac{4e^2 r_0^5}{r^6} \approx -6 \cdot 10^{-59} \text{ эВ}. \quad (3.7)$$

Запишем (3.7) так:

$$U(r) = -\frac{C}{r^6}. \quad (3.8)$$

Соотношение (3.8) выражает энергию *взаимодействия Ван-дер-Ваальса*. Этим взаимодействием обусловлено притяжение между атомами в кристаллах инертных газов, а также во многих молекулярных кристаллах органических веществ. Сделаем оценки для криптона: при  $r = 4 \text{ \AA}$  и  $C \approx 6 \cdot 10^{-59} \text{ эВ} \cdot \text{м}^6$  энергия кристалла  $U \approx 0,015 \text{ эВ}$ , или в температурных единицах  $U/k_B \approx 170 \text{ К}$ , что близко к значению температуры плавления криптона  $T_{\text{пл}} = 117 \text{ К}$ .

Как уже упоминалось, электростатические силы не обеспечивают устойчивости кристалла. Рассмотрим силы неэлектростатической природы, приводящие к стабилизации твердого тела. Это квантово-механические эффекты. Основной вклад в отталкивание обусловлен перекрытием электронных облаков атомов, расположенных на близких расстояниях друг от друга. На достаточно близких расстояниях энергия взаимодействия в результате перекрытия электронных облаков атомов является энергией отталкивания, главным образом, в результате действия принципа Паули.

Наиболее простая формулировка принципа Паули состоит в том, что два электрона в одной области пространства не могут находиться в одинаковых квантовых состояниях, т. е. обладать одинаковым набором квантовых чисел.

Принцип Паули не допускает многократной занятости данного квантового состояния, и электронные облака двух близко расположенных атомов могут перекрываться только в том случае, если этот процесс сопровождается переходом некоторых электронов в свободные квантовые состояния с более высокой энергией. Тогда процесс перекрытия электронных облаков увеличивает полную энергию системы, или, иначе говоря, приводит к появлению сил отталкивания.

Экспериментальные данные для инертных газов могут быть хорошо аппроксимированы эмпирической формулой для потенциальной энергии отталкивания в виде  $B/r^{12}$ , где  $B$  — некоторая положительная константа. Выражение для полной потенциальной

энергии взаимодействия двух одинаковых атомов инертных газов, находящихся на расстоянии  $r$ , записывают в виде

$$U(r) = 4\varepsilon \left( \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right), \quad (3.9)$$

где  $\varepsilon$  и  $\sigma$  — новые константы, связанные с  $B$  и  $C$ :  $4\varepsilon\sigma^6 \equiv C$ ,  $4\varepsilon\sigma^{12} \equiv B$ . Соотношение (3.9) известно как *потенциал Ленард-Джонса*, или «потенциал 6–12».

Полная энергия кристалла, состоящего из  $N$  атомов, имеет вид

$$U_{\text{пол}} = \frac{1}{2} N 4\varepsilon \left( \left( \frac{\sigma}{r_0} \right)^{12} \sum_j \sum_j \frac{1}{(p_{ij})^{12}} - \left( \frac{\sigma}{r_0} \right)^6 \sum_i \sum_j \frac{1}{(p_{ij})^6} \right), \quad (3.10)$$

где  $r_0$  — расстояние между ближайшими атомами,  $p_{ij}r_0$  — расстояние между  $i$ -м и  $j$ -м атомами. Множитель  $1/2$  появился вследствие того, что при суммировании каждое парное взаимодействие должно учитываться только один раз. Поскольку кристаллы благородных газов имеют ГЦК решетку, каждый атом окружен 12-ю ближайшими соседями. Решеточные суммы для такой структуры имеют значения

$$\sum_i \sum_j \frac{1}{(p_{ij})^6} \approx 14,45; \quad \sum_i \sum_j \frac{1}{(p_{ij})^{12}} \approx 12,13, \quad (3.11)$$

где вклад от ближайших соседей составляет величину, равную 12; от следующих координационных сфер возникают добавки к этому

Таблица 3.1. Экспериментальные значения отношения в кристаллах благородных газов

Кристалл	Ne	Ar	Kr	Xe
$\frac{r_0}{\sigma}$	1,14	1,11	1,10	1,09

числу. Равновесное расстояние  $r_0$  находится из условия минимума полной энергии:

$$\begin{aligned} \left( \frac{dU_{\text{пол}}}{dr} \right)_{r=r_0} &= \\ &= 2N\varepsilon \left( -12 \cdot 12,13 \left( \frac{\sigma^{12}}{r^{13}} \right) + 6 \cdot 14,45 \left( \frac{\sigma^6}{r^7} \right) \right) \Big|_{r=r_0} = 0, \quad (3.12) \end{aligned}$$

откуда следует, что  $(r_0/\sigma) \approx 1,09$  для всех кристаллов благородных газов. Экспериментально определенные значения этого отношения приводятся в табл. 3.1.

Согласие расчетного и экспериментальных значений этого отношения — удивительно хорошее.

### 3.2. Ионные кристаллы

Ионные кристаллы состоят из положительных и отрицательных ионов. Эти ионы образуют кристаллическую решетку за счет того, что кулоновское притяжение разноименно заряженных ионов сильнее, чем кулоновское отталкивание одноименных ионов. Электронные оболочки всех ионов простого ионного кристалла соответствуют электронным оболочкам, характерным для инертных газов. Например, нейтральные атомы лития и фтора имеют электронные термы:  $\text{Li} — 1s^2 2s$ ,  $\text{F} — 1s^2 2s^2 2p^5$ , в то же время в кристалле фтористого лития однократно заряженные ионы имеют электронные конфигурации, характерные соответственно для атомов гелия и неона:  $\text{Li}^+ — 1s^2$ ,  $\text{F}^- — 1s^2 2s^2 2p^6$ . Атомы инертных газов имеют замкнутые электронные оболочки и распределение заряда в них сферически симметрично. Поэтому можно ожидать, что и распределение заряда каждого иона в ионном кристалле будет приближенно сферически симметричным. В этом состоит обоснование модели жестких шаров при изучении ионных кристаллов.

При сближении ионов на некоторое предельно допустимое расстояние начинают перекрываться электронные облака, и возникающее отталкивание, также, как и в случае с кристаллами инертных газов, может быть описано с помощью вклада  $\sim 1/r^n$  ( $n \approx 9-10$ ) либо с помощью экспоненциальной формулы для потенциала отталкивания:

$$U_{\text{от}}(r) = \lambda \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right), \quad (3.13)$$

где  $\lambda$  и  $\rho$  — константы, определяемые эмпирическим путем.

Перечислим вклады в потенциальную энергию ионного кристалла по мере их значимости:

- кулоновское притяжение ионов разного знака;
- кулоновское отталкивание ионов одного знака;
- квантово-механическое отталкивание при перекрытии электронных облаков;
- ван-дер-ваальсово притяжение между ионами.

Основной вклад в энергию связи ионных кристаллов дает электростатическая энергия (первых две строки в списке), наименьший ( $\sim 1-2\%$ ) — притяжение Ван-дер-Ваальса. Если обозначить энергию взаимодействия между ионами  $i$  и  $j$  через  $U_{ij}$ , то полная

энергия иона  $i$ , учитывающая все его взаимодействия, будет равна

$$U_i = \sum_{\substack{j \\ i \neq j}} U_{ij}, \quad (3.14)$$

где суммирование ведется по всем индексам  $j$  за исключением случая  $i = j$ . Представим  $U_{ij}$  в виде суммы потенциалов отталкивания и притяжения:

$$U_{ij} = \frac{b}{r_{ij}^n} \pm \frac{q^2}{r_{ij}}, \quad (3.15)$$

где знак «плюс» берется в случае одинаковых, а «минус» — в случае разноименных зарядов. Полную энергию решетки ионного кристалла, состоящего из  $N$  молекул ( $2N$  ионов), можно записать в виде

$$U_{\text{полн}} = NU_i. \quad (3.16)$$

При расчете полной энергии каждую взаимодействующую пару ионов нужно считать только один раз. Соотношение (3.16) как раз и задает энергию, необходимую для разделения кристалла на ионы и удаления их друг от друга на бесконечно большие расстояния. Для расчета удобно ввести величины  $r_{ij} = p_{ij}r$ , где  $r$  — расстояние между соседними (разноименными) ионами в кристалле. Таким образом,

$$U_{\text{полн}} = NU_i = N \left( \frac{D}{r^n} - \frac{\alpha q^2}{r} \right), \quad (3.17)$$

где  $\alpha$  (постоянная Маделунга) и константа  $D$  определены так:

$$\alpha = \sum_j \frac{(\pm)}{p_{ij}}, \quad (3.18)$$

$$D = \sum_j \frac{(\pm)}{p_{ij}^n}. \quad (3.19)$$

Суммы (3.18) и (3.19) должны учитывать вклад всей решетки. Знак «плюс» соответствует притяжению разноименных ионов, знак «минус» — отталкиванию одноименно заряженных ионов.

Константу  $D$  в (3.19) можно не вычислять, а исключить из расчета следующим образом. В равновесном состоянии полная энергия кристалла должна быть минимальной. Отсюда следует:

$$\left( \frac{dU_{\text{полн}}}{dr} \right)_{r \rightarrow r_0} = 0 \quad (3.20)$$

и поэтому имеем:

$$N \left( \frac{dU_i}{dr} \right)_{r \rightarrow r_0} = -\frac{nND}{r_0^{n+1}} + \frac{N\alpha q^2}{r_0^2} = 0. \quad (3.21)$$

Из (3.21) можно определить равновесное расстояние  $r_0$ , если известны параметры  $n$  и  $D$ , характеризующие отталкивание. Однако, зная  $r_0$ , можно, напротив, исключить один из них —  $D$ :

$$D = \frac{\alpha q^2 r_0^{n-1}}{n} \quad (3.22)$$

и записать выражение для полной энергии кристалла (3.17) в виде

$$U_{\text{полн}} = -\frac{N\alpha q^2}{r} \left[ 1 - \frac{1}{n} \left( \frac{r_0}{r} \right)^{n-1} \right], \quad (3.23)$$

которое для решетки в равновесном состоянии записывается так:

$$U(r_0)_{\text{полн}} = -\frac{N\alpha q^2}{r_0} \left( 1 - \frac{1}{n} \right). \quad (3.24)$$

Величина  $(-N\alpha q^2/r_0)$  называется *энергией Маделунга*. Значение  $1/n \approx 0,1$ , так что полную энергию связи можно почти полностью отождествлять с кулоновской энергией. Малая величина отношения  $1/n$  показывает, что силы отталкивания — очень короткодействующие и резко меняются с расстоянием.

Рассчитаем, например, величину постоянной Маделунга для бесконечной цепочки, состоящей из чередующихся ионов противоположного знака. Выберем отрицательный ион за исходный, а через  $r_0$  обозначим расстояние между соседними ионами (рис. 3.2).

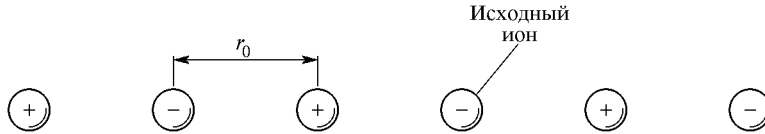


Рис. 3.2. Линейная цепочка, элементарные ячейки которой содержат ионы противоположного знака

Удобно представить постоянную Маделунга (3.18) в эквивалентной форме:

$$\frac{\alpha}{r_0} = \sum_{\substack{j, \\ i \neq j}} \frac{(\pm)}{r_j}, \quad (3.25)$$

где  $r_j$  — расстояние иона с номером  $j$  от исходного. Представим (3.25) в виде

$$\frac{\alpha}{r_0} = 2 \left[ \frac{1}{r_0} - \frac{1}{2r_0} + \frac{1}{3r_0} - \frac{1}{4r_0} + \dots \right],$$

или

$$\alpha = 2 \left[ 1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots \right].$$

Множитель 2 появился потому, что на каждом данном расстоянии  $r_j$  имеются два иона одинакового знака — справа и слева. Суммирование ряда в (3.26) можно сделать, если воспользоваться формулой разложения в ряд:

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots \quad (3.27)$$

Следовательно, для одномерной цепочки постоянная Маделунга равна

$$\alpha = 2 \ln 2. \quad (3.28)$$

Для трехмерного кристалла ряд сходится условно, т. е. результат зависит от способа суммирования. Можно улучшить сходимость ряда, если выделить в решетке группы ионов так, чтобы группа была более или менее электронейтральной, причем при необходимости можно «делить» ион между различными группами и вводить в рассмотрение дробные доли зарядов (*метод ячеек Эвьена*). С физической точки зрения понятно, что потенциал электронейтральной группы ионов падает с расстоянием значительно быстрее, чем у какого-либо отдельно взятого иона.

В структуре типа NaCl (рис. 3.3) первый куб, заключающий в себе исходный отрицательный ион, имеет 6 положительных зарядов на гранях куба (с вкладом  $+1/2$ ), 12 отрицательных на ребрах куба (с вкладом  $-1/4$ ), 8 положительных зарядов в углах куба (с вкладом  $+1/8$ ).

Вклад в  $\alpha$  от первого куба можно записать в виде суммы:

$$\frac{6/2}{1} - \frac{12/4}{\sqrt{2}} + \frac{8/8}{\sqrt{3}} = 1,46.$$

Если включить в рассмотрение второй, больший куб, содержащий в себе исходный куб и те части зарядов, которые не вошли в исходный, то можно получить  $\alpha = 1,75$ . Это значение уже очень близко к точному значению  $\alpha = 1,747565$  для решетки типа хлористого натрия. Поскольку кулоновский потенциал медленно спадает с расстоянием, то в сумму входят все члены, вплоть до  $r \rightarrow \infty$ . Рассмотренным способом решеточные суммы трехмерного кристалла



трудно вычислить с высокой точностью. Эвальдом был предложен способ точного вычисления решеточных сумм, который преиму-

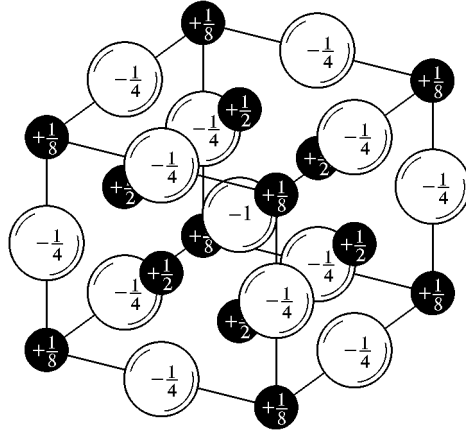


Рис. 3.3. Модель структуры типа NaCl к расчету постоянной Маделунга методом Эвьена

ущественно и применяется для ионных кристаллов. Так, для структуры типа CsCl получено  $\alpha = 1,762675$ , для структуры типа ZnS (цинковая обманка)  $\alpha = 1,6381$ .

Чтобы оценить область отталкивания в ионных кристаллах, воспользуемся представлением об объемном модуле упругости кубических кристаллов, который можно определить так:

$$B = -V \frac{d^2U}{dV^2}, \quad (3.29)$$

где  $V$  — объем кристалла. Объемный модуль упругости (3.29) является мерой жесткости кристалла при всестороннем сжатию. Для ГЦК структуры типа NaCl (рис. 3.3) объем, занимаемый  $N$  молекулами, равен

$$V = 2Nr^3. \quad (3.30)$$

Тогда можно записать:

$$\begin{aligned} \frac{dU(r)}{dV} &= \frac{dU}{dr} \frac{dr}{dV}, \\ \frac{dr}{dV} &= \frac{1}{dV/dr} = \frac{1}{6Nr^2}. \end{aligned} \quad (3.31)$$

Из (3.31) легко получить явный вид второй производной:

$$\frac{d^2U(r)}{dV^2} = \frac{d^2U}{dr^2} \left( \frac{dr}{dV} \right)^2 + \frac{dU}{dr} \frac{d^2r}{dV^2}. \quad (3.32)$$

В состоянии равновесия (3.20) первая производная обращается в нуль, следовательно, учитывая (3.29), имеем:

$$B = V \frac{d^2U}{dr^2} \left( \frac{1}{6Nr^2} \right)^2 = \frac{1}{18Nr} \frac{d^2U}{dr^2}. \quad (3.33)$$

Используя (3.17), получим:

$$\frac{d^2U}{dr^2} = N \left( \frac{2\alpha q^2}{r^3} - \frac{n(n+1)D}{r^{n+2}} \right). \quad (3.34)$$

Подставляя значение константы  $D$  (3.22) в (3.34) и полученное выражение в (3.33), для объемного модуля упругости имеем:

$$B = \frac{(n-1)\alpha q^2}{18r_0^4}. \quad (3.35)$$

Из (3.35) можно определить показатель степени  $n$  в потенциале отталкивания, используя экспериментальные значения  $r_0$  и  $B$ . Например, для кристалла NaCl  $B = 3,03 \cdot 10^{10} \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$ ,  $r_0 = 2,81 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ ,  $\alpha = 1,75$ . Тогда из (3.35) имеем:

$$n = 1 + \frac{18r_0^4 B}{\alpha q^2} \approx 9,5. \quad (3.36)$$

Следовательно, благодаря большой степени  $n$  взаимодействие отталкивания будет короткодействующим. Используя (3.36) и выражение для полной энергии (3.24), можно вычислить энергию связи:

$$\frac{U_{\text{полн}}}{N} = -\frac{\alpha q^2}{r_0} \left( 1 - \frac{1}{n} \right) \approx -7,26 \text{ эВ}, \quad (3.37)$$

что хорошо согласуется с опытным значением  $-7,397 \text{ эВ}$  при 0 К. В табл. 3.2 приведены данные по вкладам в полную энергию некоторых ионных кристаллов, которые подтверждают, что рассмотренная нами простая модель ионного кристалла с достаточно хорошей точностью описывает энергию связи.

Таблица 3.2. Вклады в энергию ионных кристаллов, эВ/молекулу

Кристалл	Кулоновская энергия	Энергия отталкивания	Энергия ван-дер-ваальсова притяжения
LiF	-12,4	1,90	-0,056
LiCl	-9,7	1,16	-0,16
LiBr	-9,0	1,0	-0,14
LiI	-8,2	0,8	-0,16

### 3.3. Ковалентные кристаллы

Ковалентная связь, которую иногда называют *валентной* или *гомеополярной*, образуется за счет взаимодействия между двумя электронами в условиях, когда эти электроны обобществлены парой соседних атомов. Электроны в такой паре должны иметь противоположные направления спинов. В области между этими атомами возникает высокая плотность электронного заряда. Зависящая от взаимной ориентации спинов кулоновская энергия называется *обменной энергией*.

*Ковалентная связь* — сильная связь. Например, энергия связи между двумя атомами углерода в кристалле алмаза составляет величину 7,3эВ, что сравнимо с энергией связи в ионных кристаллах, хотя ковалентная связь образуется между нейтральными атомами.

*Ковалентная связь является пространственно ориентированной.* В кристаллах алмаза, кремния и германия со структурой алмаза каждый атом помещается в центре тетраэдра, образованного четырьмя ближайшими атомами. Углероду, кремнию и германию не хватает четырех электронов до заполнения их электронных оболочек, и поэтому атомы этих элементов могут притягиваться с взаимопроникновением электронных оболочек.

Для оценки энергии и силовых констант ковалентных связей достаточно хорошее приближение дают полученные полупирическим путем кривые потенциальной энергии  $U(r)$ , причем силы притяжения удовлетворительно описываются выражением вида  $ar^{-m}$  ( $m = 4$ ). При уменьшении  $r$  и переходе через минимум кривой  $U(r)$  резко возрастают короткодействующие силы отталкивания. Можно аппроксимировать отталкивание выражением вида  $br^{-n}$  ( $n = 6-9$ ). Часто применяют экспоненциальный вид для функции отталкивания, аналогичный соотношению (3.13). Тогда для ковалентной связи энергия взаимодействия может быть представлена в виде

$$U(r) = -\frac{a}{r^m} + c \exp(-\alpha r), \quad m = 4. \quad (3.38)$$

Пользуясь условием равновесия решетки, аналогичным (3.21), можно исключить одну из констант —  $c$  — в соотношении (3.38), с учетом чего энергия ковалентного кристалла примет вид

$$U(r) = \frac{U(r_0)}{m - \alpha r} \left[ \frac{\alpha r_0^{m+1}}{r^m} + m \exp \alpha(r - r_0) \right]. \quad (3.39)$$

К веществам с ковалентной связью относятся:

- 1) большинство органических соединений;
- 2) твердые и жидкие вещества, у которых связи образуются между парами атомов галогенов (а также между парами атомов водорода, азота и кислорода);

3) элементы VI группы (например, связи внутри спиральных цепочек Te), элементы V группы (например, мышьяк) и элементы IV группы (например, алмаз, кремний, германий,  $\alpha$ -Sn);

4) соединения, подчиняющиеся правилу  $8 - N$  (такие, например, как бинарные сплавы  $A^{II}B^{VI}$ ,  $A^{III}B^V$ ), когда образующие их элементы расположены не слишком далеко друг от друга по горизонтали в таблице Менделеева.

Если кристаллы с ионными и ковалентными типами связей рассматривать как предельные случаи, то между ними имеется, видимо, непрерывный ряд кристаллов, обладающих промежуточными типами связей. Часто бывает важным оценить, в какой степени данная связь является ионной или ковалентной. Такую частично ионную (и) и частично ковалентную (к) связи в рамках метода валентных связей можно описать волновой функцией

$$\psi(r) = a_{\text{и}}\psi_{\text{и}} + a_{\text{к}}\psi_{\text{к}}, \quad (3.40)$$

тогда степень ионности  $\varepsilon$  можно определить так:

$$\varepsilon = \frac{a_{\text{и}}^2}{a_{\text{и}}^2 + a_{\text{к}}^2}. \quad (3.41)$$

Для оценки степени ионности Л. Полинг использовал понятие электроотрицательности элементов. Весьма успешная полуэмпирическая теория степени ионности-ковалентности в диэлектрическом кристалле была развита Дж. Филипсом (табл. 3.3).

Таблица 3.3. Степень ионности связи в кристаллах бинарных соединений

Кристалл	Степень ионности	Кристалл	Степень ионности
C	0,00	InSb	0,32
Si	0,00	GaAs	0,32
SiC	0,18	GaSb	0,26
Ge	0,00	CuCl	0,75
ZnO	0,62	CuBr	0,74
ZnS	0,62	AgCl	0,86
ZnSe	0,63	AgBr	0,85
ZnTe	0,61	AgI	0,77
CdO	0,79	MgO	0,84
CdS	0,69	MgS	0,79
CdSe	0,70	MgSe	0,77
CdTe	0,67	LiF	0,92
InP	0,44	NaCl	0,94
InAs	0,35	RbF	0,96

Атомы с почти заполненными оболочками при образовании кристаллического состояния обнаруживают тенденцию к ионной связи, тогда как атомы III, IV, V групп Периодической системы в твердом теле взаимодействуют преимущественно за счет ковалентных связей.

### 3.4. Металлические кристаллы

Металлы характеризуются высокой электропроводностью, следовательно, значительная часть электронов должна быть свободной. Обычно на атом приходится 1–2 свободных электрона. Такие электроны называют также *электронами проводимости*.

*Кристаллы щелочных металлов* можно представить себе в виде правильно расположенных положительных ионов, погруженных в относительно однородную электронную «жидкость». Энергия связи кристаллов щелочных металлов значительно меньше, чем у щелочно-галогидных кристаллов, т.е. эта связь не является сильной.

Вследствие того, что чисто металлическая связь является ненаправленной, металлы имеют тенденцию кристаллизоваться в относительно плотноупакованные структуры с большими координационными числами: гранцентрированную кубическую, гексагональную плотноупакованную, объемноцентрированную кубическую. Следует отметить, что для модели плотноупакованных шаров коэффициент упаковки структуры одинаков для ГЦК и ГПУ структур и равен максимальному значению  $q = 0,74$ . При этом координационное число для этих структур также одинаково и равно максимально возможному значению 12. Следовательно, близость параметров этих способов расположения атомов говорит и о близких значениях энергии связи. Действительно, ряд металлов может при относительно слабых воздействиях менять структуру от ГЦК к ГПУ и наоборот. Из геометрических соображений можно показать, что для ГПУ решетки должно выполняться точное соотношение между параметрами решетки:

$$\frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} = 1,633. \quad (3.42)$$

Поэтому сравнение с указанной в (3.42) величиной служит количественной мерой отклонения от идеальности плотнейшей упаковки шаров в гексагональной решетке (табл. 3.4).

Таблица 3.4. Металлы с гексагональной структурой и близкой к плотнейшей упаковке атомов

Кристалл	Be	Cd	Mg	Co	Ti	Zr	Zn
$c/a$	1,581	1,886	1,623	1,622	1,586	1,594	1,861

*Металлы переходных групп* и ближайшие к ним металлы имеют крупные  $d$ -оболочки и характеризуются большими энергиями связи. Это может быть обусловлено отчасти ковалентной связью и ван-дер-ваальсовым взаимодействием ионных остовов. Такие металлы могут иметь и более низкосимметричные решетки, чем у щелочных и благородных металлов.

Энергия решетки металлического кристалла не может быть вычислена из таких же простых соображений, как в случаях ионных или ван-дер-ваальсовых кристаллов. В приближенном методе, предложенном Габером, предполагается, что металлический кристалл, подобно ионному, состоит из положительных ионов (катионов) и электронов, выполняющих роль анионов. Тем самым металл схематично представляется как ионный кристалл с чередованием положительных и отрицательных «ионов», расположенных в узлах решетки. Тогда энергия такой кристаллической решетки определяется аналогично соотношению (3.24):

$$U(r_0)_{\text{полн}} = -\frac{N\alpha q^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right). \quad (3.43)$$

Вследствие относительно высокой сжимаемости металлов показатель степени в потенциале отталкивания невелик:  $n \approx 3$ . Поскольку энергия решетки равна сумме теплоты сублимации  $Q_{\text{субл}}$ , необходимой для расщепления кристалла на молекулярный газ, и энергии ионизации  $I$  изолированных атомов металла, можем записать:

$$U_{\text{реш}} = Q_{\text{субл}} + I. \quad (3.44)$$

Из табл. 3.5 можно увидеть, что согласие данной модели с экспериментальными данными (правая часть соотношения (3.44)) оказывается только качественным. Разумеется, эта модель не может служить для объяснения специфических свойств металлов.

Таблица 3.5. Рассчитанные и экспериментальные значения теплоты сублимации некоторых щелочных металлов

Металл	$Q_{\text{субл}}$ , эВ/молекулу	
	Расчет	Эксперимент
Li	1,39	1,40
Na	0,79	1,01
K	0,91	0,82
Rb	1,03	0,78

Следует отметить, что многие вещества, являющиеся при нормальных условиях *диэлектриками или полупроводниками*, при

повышенном давлении испытывают фазовые переходы и приобретают металлические свойства; при этом и связь в них приобретает металлический характер. Действительно, принудительное сближение атомов усиливает перекрытие электронных оболочек, что способствует обобществлению электронов. Так, полупроводник Те становится металлом при давлении  $\sim 4$  ГПа, Ge — при 16 ГПа, InSb — при 2 ГПа. Имеются гипотезы, что при давлении около 2000 ГПа в металлическое состояние может перейти молекулярный водород  $H_2$ , причем, возможно, эта фаза останется стабильной и после снятия давления и может оказаться сверхпроводящей.

### 3.5. Кристаллы с водородными связями

Поскольку нейтральный водород имеет только один электрон, он должен обладать одной связью, позволяющей ему вступать в соединение лишь с каким-либо одним атомом другого сорта. Однако при некоторых условиях атом

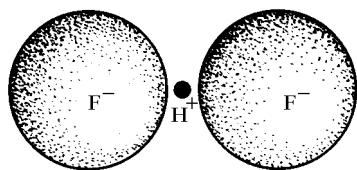


Рис. 3.4. Пример водородной связи в кристалле HF

водорода может быть связан силами притяжения одновременно с двумя атомами, образуя тем самым *водородную* связь. Энергия такой связи — примерно 0,1 эВ. Водородная связь имеет в основном ионный характер, поскольку она возникает между наиболее электроотрицательными атомами — F, O, N. Схематически это записывается как A—H...B. В предельном случае, когда водородная связь носит чисто ионный характер, атом водорода

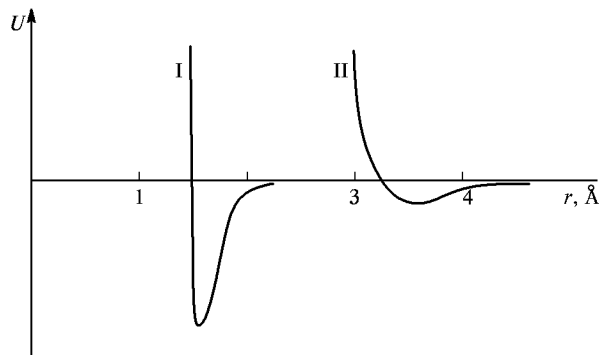


Рис. 3.5. Характерные зависимости потенциальной энергии межатомного взаимодействия от расстояния между атомами для кристаллов с сильной (например, ковалентной) (I) и ван-дер-ваальсовой связью (II)

теряет свой единственный электрон и, отдавая его одному из двух атомов молекулы, превращается в протон, который и осуществляет

Таблица 3.6. Краткая классификация типов связи в твердых телах

Тип связи	Типичные примеры				Некоторые характерные свойства
	Вещество	Кристаллическая структура	$U_{св}$ , эВ/молекулу	$a$ , Å	
Ван-дер-ваальсова	Ag	ГЦК	0,1	3,76	Низкие температуры плавления и кипения Высокая сжимаемость Малые диэлектрические потери
	Cl <sub>2</sub>	Тетрагональная	0,3	4,34	
	H <sub>2</sub>	ГПУ	0,01	3,75	
Ковалентная	Si	Кубическая	3,7	2,35	Высокая температура плавления Низкая сжимаемость и высокая прочность Диэлектрики или полупроводники Сильное поглощение света с энергиями выше края поглощения
	InSb	Кубическая	3,4	2,80	
	Mg <sub>2</sub> Sn	Кубическая	1,0	2,92	
Ионная	KCl	Кубическая	7,3	3,14	Пластичны. Диссоциируют при нагревании Диэлектрики при низких и комнатных температурах Ионная проводимость при высоких температурах Поглощение света в ИК области. Прозрачны в видимой части спектра
	AgBr	Кубическая	5,4	2,88	
	BaF <sub>2</sub>	Кубическая	17,3	2,69	
Металлическая	Na	ОЦК	1,1	3,70	Большое межатомное расстояние и высокое координационное число Хорошая электропроводность Отсутствие прозрачности и высокая отражательная способность в ИК и видимой части спектра. Прозрачны в УФ части спектра
	Ag	ГЦК	3,0	2,88	
	Ni	ГЦК	4,4	2,48	
Водородная	Лед	Гексагональная	0,5	1,75	Множество аллотропных форм. Диэлектрики. Оптическая прозрачность



связь между атомами. Малые размеры протона не позволяют ему иметь ближайшими соседями более двух атомов. Атомы столь сближены, что на таком коротком участке не могут поместиться более двух атомов (рис. 3.4).

Точные нейтронографические исследования показали, что чем короче (сильнее) связь А–Н, тем длиннее (слабее) водородная связь А–Н...В. Водородная связь является важнейшей формой взаимодействия между молекулами воды и обуславливает вместе с электростатическим притяжением электрических дипольных моментов удивительные свойства воды и льда. Водородная связь ограничивает размеры белковых молекул и обуславливает их геометрическую структуру.

На рис. 3.5 приводятся качественные кривые потенциальной энергии межатомного взаимодействия для кристаллов с сильной и слабой химической связью. Величины энергии связи для некоторых веществ приведены в табл. 3.6 [3].

### Задачи

3.1. Считая межатомное расстояние  $r_0$  в кристаллах Хе равным  $4,35 \text{ \AA}$ , оценить температуру плавления этого вещества.

3.2. Рассчитать по методу Эвьена значение постоянной Маделунга для CsCl.

3.3. Полагая атомы жесткими шарами, найти зависимость внутренней энергии от отношения радиусов положительных и отрицательных ионов в структурах типа NaCl, CsCl и ZnS.

3.4. Как изменятся равновесное расстояние и энергия решетки ионного кристалла, если заряд иона возрастет в  $m$  раз?

3.5. Найти теоретическую прочность на разрыв по отношению к всестороннему растяжению кристалла NaCl.