КЛАССИФИКАЦИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ. КАРТИНА СВЯЗЕЙ

Какие силы несут ответственность за кристаллические связи:

$$U_{el} \sim \frac{e^2}{r} \quad \text{или} \quad U_{magn} \sim \frac{\mu^2}{r^3} \quad ?$$

$$r_{at} \approx 10^{-8} sm;\ e \approx 10^{-10} erg^{1/2} sm^{1/2};\ \mu_B \approx 10^{-20} egr^{3/2} sm^{3/2};$$

$$U_{el} \sim 10^{-12} erg; \qquad U_{magn} \sim 10^{-16} erg$$

Температуры плавления типичных твердых тел ~ (10^3-10^4)K, поэтому энергия связи по порядку величины равна

$$U \sim kT_{melting} \sim \left(10^{-13} - 10^{-12}\right) erg$$

Наблюдаемые энергии связи реальных кристаллов обусловлены, в основном, силами электростатического притяжения между отрицательно заряженными электронами и положительно заряженными ядрами

Четыре условия образования твердого тела

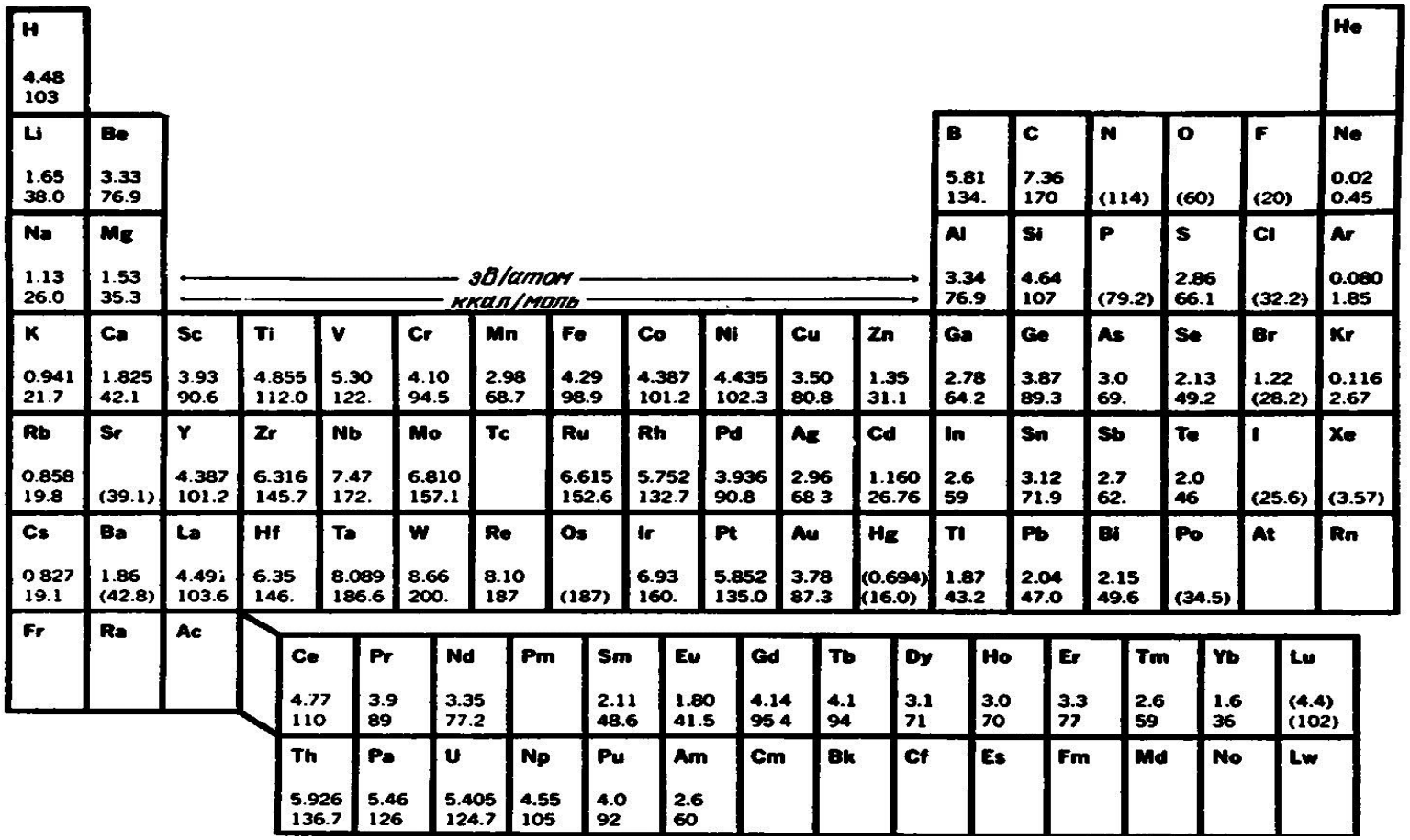
1. Ионные остовы должны находиться на расстояниях, где суммарная энергия их электростатического отталкивания минимальна.
2. Валентные электроны должны находиться на расстояниях, где суммарная энергия их электростатического отталкивания минимальна.
3. Валентные электроны должны быть настолько близко расположены от положительных ионов, чтобы электростатическое притяжение между разноименными зарядами было максимально.
4. При выполнении 1-3 увеличение кинетической энергии электронов из-за локализации вблизи ионов должно быть незначительно $\left(\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar/2\right)$.

ЭНЕРГИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Существование стабильных связей между атомами в кристалле предполагает, что полная энергия кристалла – кинетическая плюс потенциальная – меньше полной энергии такого же количества свободных атомов, удаленных друг от друга на бесконечные расстояния

$$E_{cohesive\ energy} = E_{crystal} - \sum E_{free\ atoms}$$

ЗНАЧЕНИЯ ЭНЕРГИИ СВЯЗИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ



H 4.48 103																	He
Li 1.65 38.0	Be 3.33 76.9											B 5.81 134.	C 7.36 170	N (114)	O (60)	F (20)	Ne 0.02 0.45
Na 1.13 26.0	Mg 1.53 35.3											Al 3.34 76.9	Si 4.64 107	P (79.2)	S 2.86 66.1	Cl (32.2)	Ar 0.080 1.85
K 0.941 21.7	Ca 1.825 42.1	Sc 3.93 90.6	Ti 4.855 112.0	V 5.30 122.	Cr 4.10 94.5	Mn 2.98 68.7	Fe 4.29 98.9	Co 4.387 101.2	Ni 4.435 102.3	Cu 3.50 80.8	Zn 1.35 31.1	Ga 2.78 64.2	Ge 3.87 89.3	As 3.0 69.	Se 2.13 49.2	Br 1.22 (28.2)	Kr 0.116 2.67
Rb 0.858 19.8	Sr (39.1)	Y 4.387 101.2	Zr 6.316 145.7	Nb 7.47 172.	Mo 6.810 157.1	Tc 	Ru 6.615 152.6	Rh 5.752 132.7	Pd 3.936 90.8	Ag 2.96 68 3	Cd 1.160 26.76	In 2.6 59	Sn 3.12 71.9	Sb 2.7 62.	Te 2.0 46	I (25.6)	Xe (3.57)
Cs 0 827 19.1	Ba 1.86 (42.8)	La 4.49₁ 103.6	Hf 6.35 146.	Ta 8.089 186.6	W 8.66 200.	Re 8.10 187	Os (187)	Ir 6.93 160.	Pt 5.852 135.0	Au 3.78 87.3	Hg (0.694) (16.0)	Tl 1.87 43.2	Pb 2.04 47.0	Bi 2.15 49.6	Po (34.5)	At 	Rn
Fr 	Ra 	Ac 															

Ce 4.77 110	Pr 3.9 89	Nd 3.35 77.2	Pm 	Sm 2.11 48.6	Eu 1.80 41.5	Gd 4.14 95 4	Tb 4.1 94	Dy 3.1 71	Ho 3.0 70	Er 3.3 77	Tm 2.6 59	Yb 1.6 36	Lu (4.4) (102)
Th 5.926 136.7	Pa 5.46 126	U 5.405 124.7	Np 4.55 105	Pu 4.0 92	Am 2.6 60	Cm 	Bk 	Cf 	Es 	Fm 	Md 	No 	Lw

Значения энергии связи приведены для T = 0K. В скобках даны значения для 298K или т-ры плавления (для той, что меньше). Единицы измерения - эВ/атом, ккал/моль

ОСНОВНЫЕ ТИПЫ СВЯЗЕЙ В КРИСТАЛЛАХ

1. Силы Ван-дер-Ваальса. Молекулярные кристаллы.
2. Ионная связь. Ионные кристаллы.
3. Ковалентная связь. Валентные кристаллы и полупроводники.
4. Металлическая связь. Металлы.
5. Водородная связь.

1. Силы Ван-дер-Ваальса. Молекулярные кристаллы.

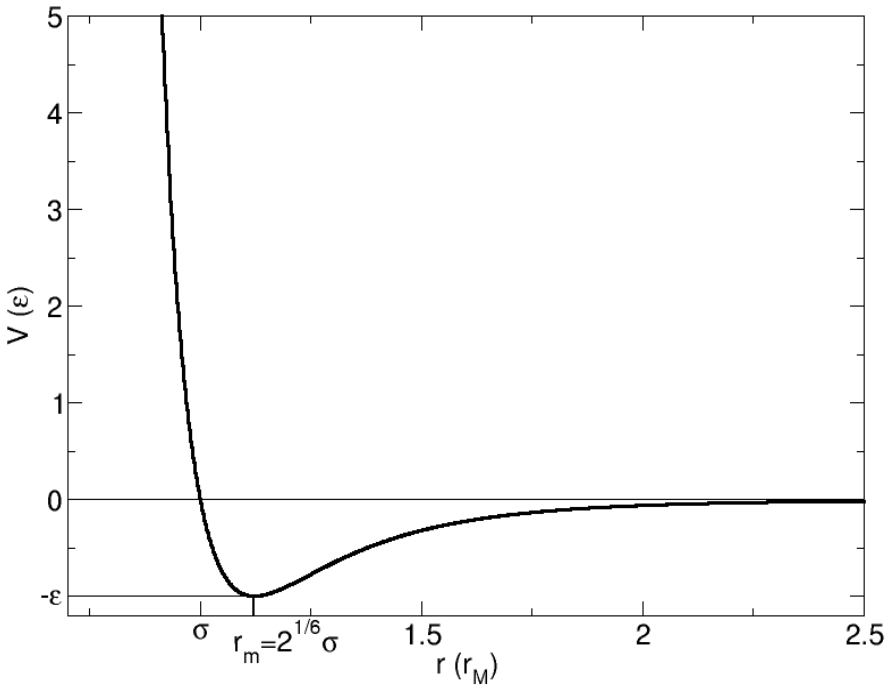
МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ - кристаллы, образованные молекулами, связанными силами межмолекулярного взаимодействия. Это главным образом ван-дер-ваальсовы силы и водородная связь. Внутри молекул атомы соединены более прочными ковалентными связями.

Потенциал Ленарда-Джонса (1924)

$$U = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^{6}} =$$

$$= 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right];$$

$$A = 4\varepsilon\sigma^{12}; \quad B = 4\varepsilon\sigma^{6},$$



σ - характеризует протяженность взаимодействия;

ε - характеризует интенсивность взаимодействия.

Расчет энергии связи для молекулярных кристаллов

$$U_{ij} = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{6}\right];\ r_{ij} = p_{ij}R,$$

R - расстояние между ближайшими соседями;

$$U_i = \sum_{j\neq i} U_{ij} = \frac{1}{2} N 4\varepsilon\left[A_{12}\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - A_6\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{6}\right]; \qquad A_n = \sum_j \frac{1}{p_{ij}^n}.$$

Значения A_n определяются кристаллической структурой. Для ГЦК решетки **A_{12} = 12.1319; A_6 =14.4539**, для ОЦК решетки **A_{12} = 9.1142; A_6 =12.2533.**

Равновесное расстояние R_0 находим из условия $\frac{dU_i}{dR} = 0.$ Отсюда

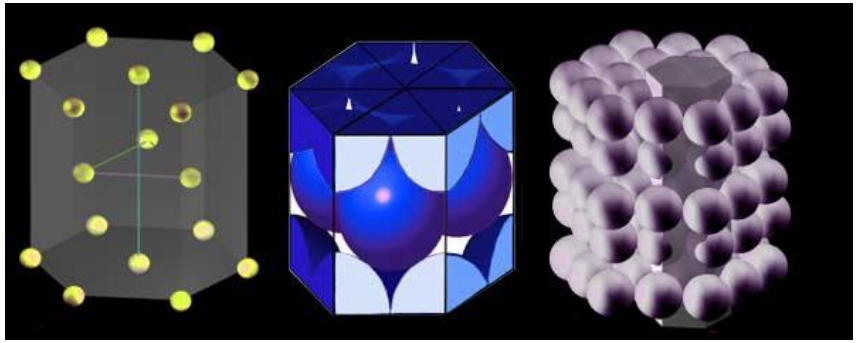
$$R_0 = \left(\frac{2A_{12}}{A_6}\right)^{1/6}\sigma, U_0 = -\frac{A_6^2}{2A_{12}}\varepsilon. \qquad \text{ГЦК: } R_0 = 1.09\sigma;\ U_0 = -8.61\varepsilon.$$

Типичные значения **энергии связи** для молекулярных кристаллов **~0.1 эВ/атом**

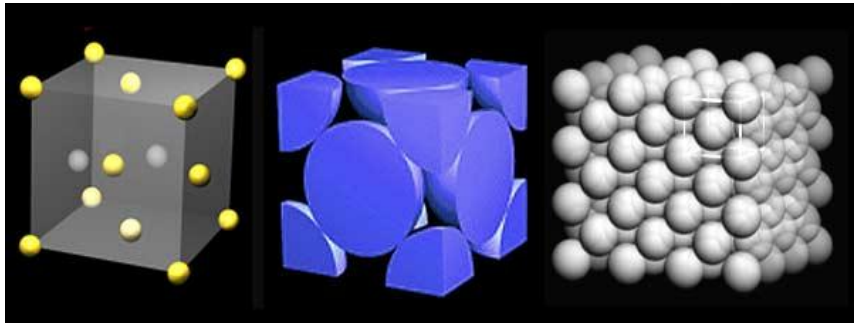
Примеры молекулярных кристаллов

- Некоторые простые вещества (H_2 , галогены, N_2, O_2, S_8)
- Бинарные соединения типа H_2O, CO_2, N_2O_4
- Особым случаем молекулярных кристаллов являются кристаллы отвердевших инертных газов, в которых ван-дер-ваальсовы силы связывают между собой не молекулы, а атомы
- Кристаллы органических соединений, полимеры, белки нуклеиновые кислоты

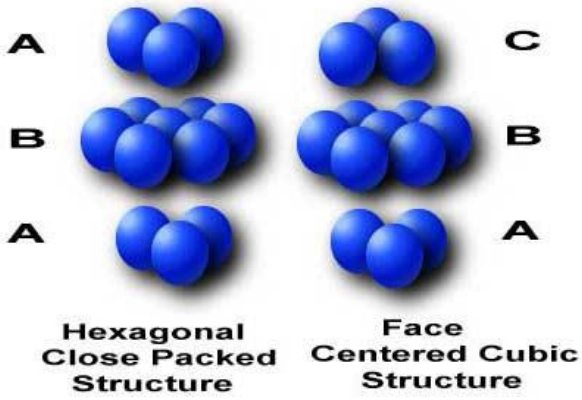
Кристаллические решетки с плотной упаковкой



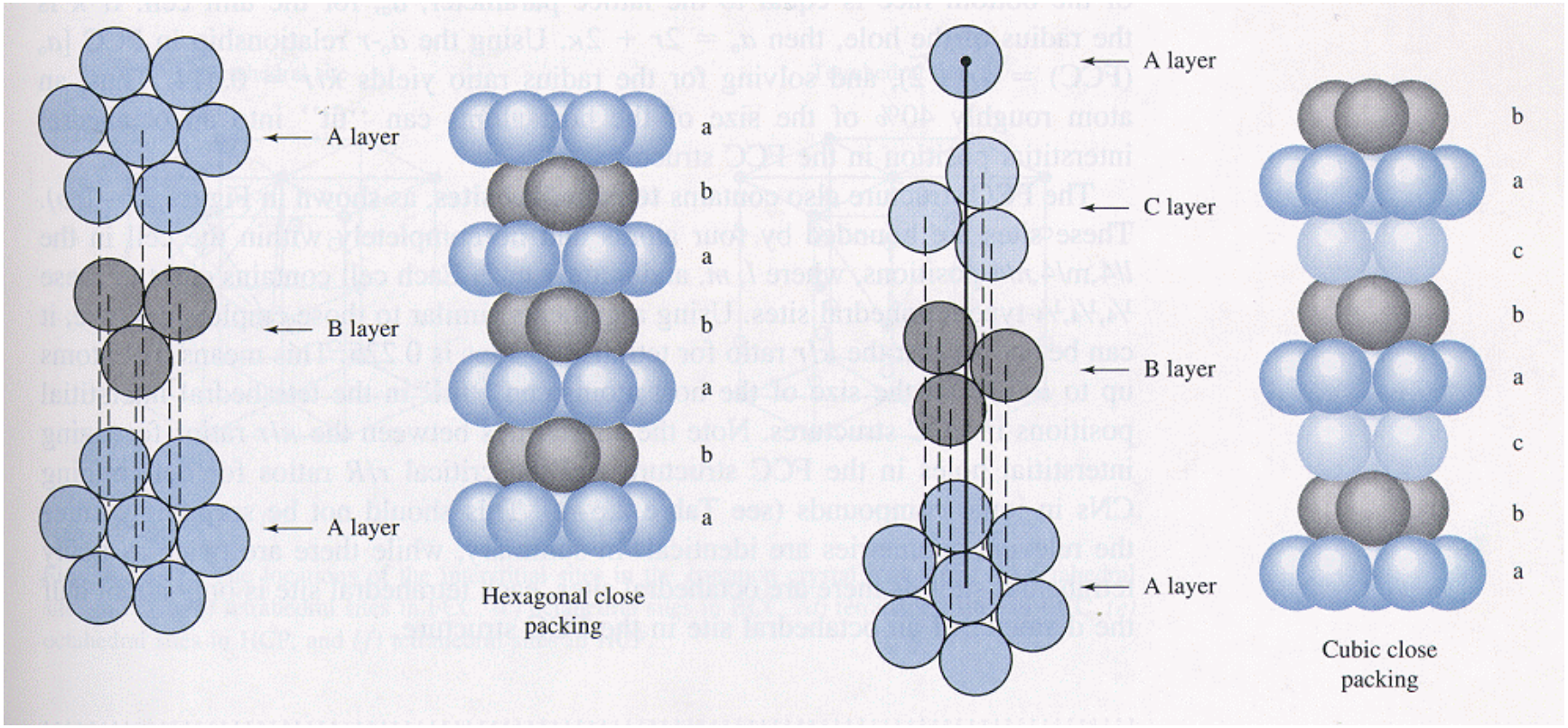
Гексагональная плотно упакованная



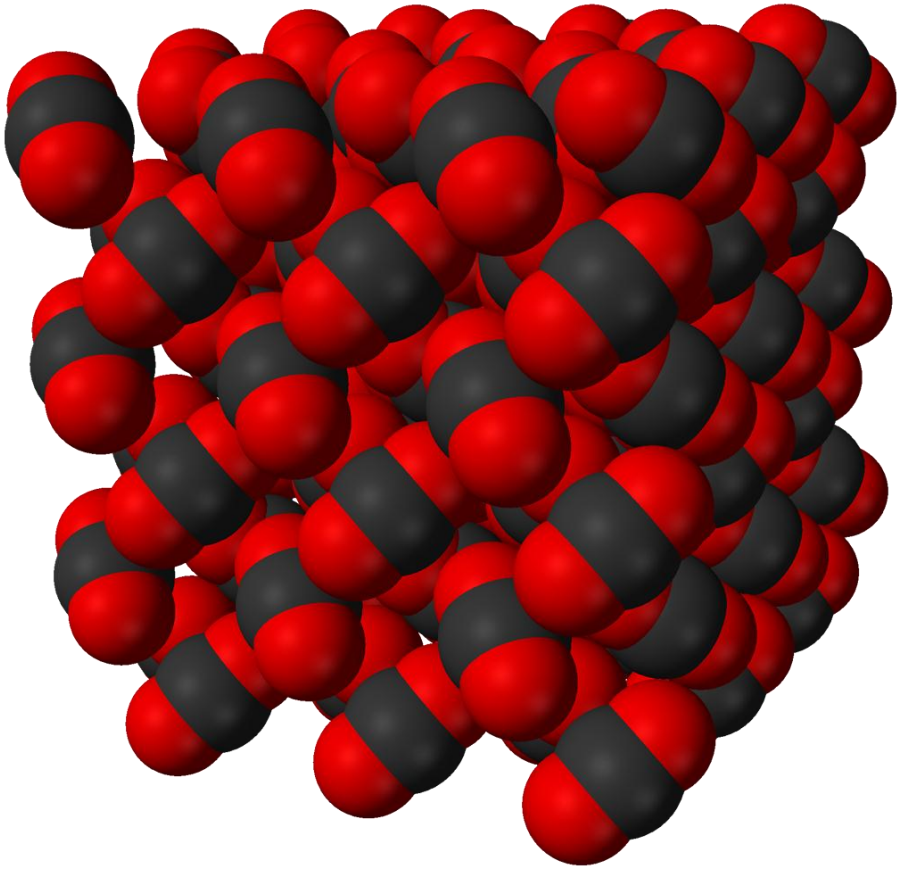
Кубическая гранецентрированная



Кристаллические решетки с плотной упаковкой

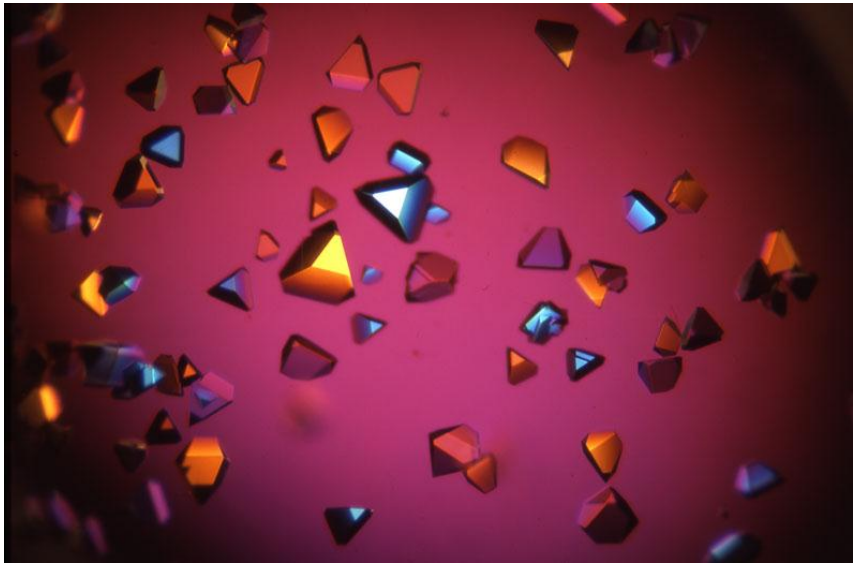


Кристалл CO_2 (сухой лед)



Гексагональная плотно упакованная кристаллическая решетка

Монокристаллы различных белков



Свойства молекулярных кристаллов

- Тип кристаллической решетки с плотной упаковкой (ГЦК, ПГУ)
- Малые значения энергии связи (~ 0.1эВ/ат.)
- Низкие температуры плавления
- Большие коэффициенты теплового расширения
- Высокая сжимаемость
- Малая твёрдость
- Большинство молекулярных кристаллов в обычных условиях - диэлектрики

2. Ионная связь. Ионные кристаллы

ИОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ - кристаллические вещества, в которых сцепление между частицами обусловлено преимущественно ***ионными связями.*** В узлах решетки находятся положительно и отрицательно заряженные ионы. Соединения с такой связью можно описывать в электростатическом приближении. Кристаллы образуются за счет электростатического притяжения между ионами противоположных знаков.

$$U_{ij} = \lambda \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho}\right) \pm \frac{q^2}{r_{ij}}$$

Отталкивание

Кулоновское притяжение или отталкивание

$$U_{ij} = \begin{cases} \lambda \exp\left(-R/\rho\right) - \dfrac{q^2}{R} & \text{, для пар ближайших соседей} \\ \pm \dfrac{1}{p_{ij}} \dfrac{q^2}{R} & \text{, для всех остальных пар ионов} \end{cases}$$

Расчет энергии связи ионных кристаллов

$$U_i = \sum_{j \neq i} U_{ij}$$

$$U = NU_i = N\left[z\lambda \exp\left(-R/\rho\right) - \alpha \frac{q^2}{R} \right]$$

z - число ближайших соседей какого-либо иона;

$\alpha = \sum_j \frac{(\pm)}{p_{ij}}$ - постоянная Маделунга.

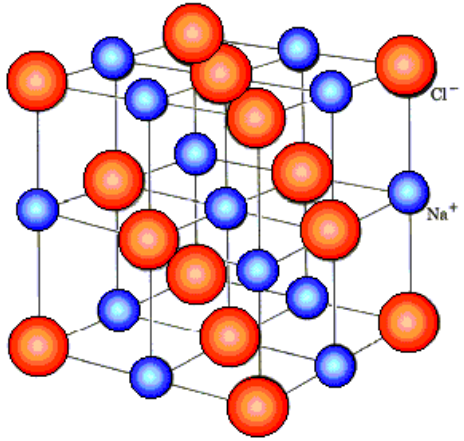
Для равновесного расстояния R_0 $\frac{dU_i}{dR} = 0.$ Тогда полная энергия кристаллической решетки из $2N$ ионов равна $U = -\frac{N\alpha q^2}{R_0}\left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right).$

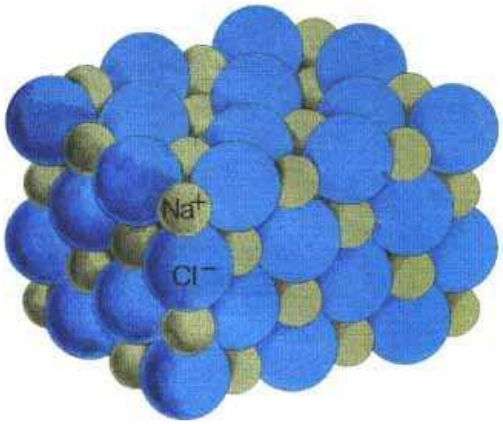
Величина $-\frac{N\alpha q^2}{R_0}$ называется энергией Маделунга.

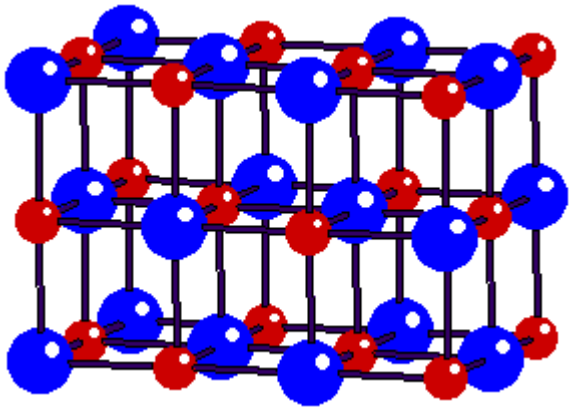
Примеры ионных кристаллов

Класс ионных кристаллов очень многочислен. Это галогениды щелочных и других металлов, гидраты окислы, сульфиды, селениды различных металлов и многие другие бинарные тройные и более сложные соединения (NaCl, CsCl, CaF_2 и т.п.)

Структура NaCl (ГЦК решетка):
NaCl, MgO, CoO, LiCl, RbI и др.

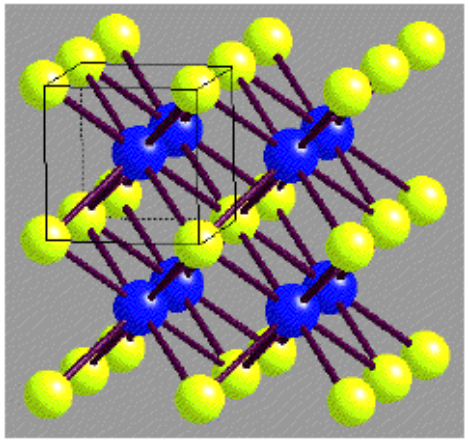


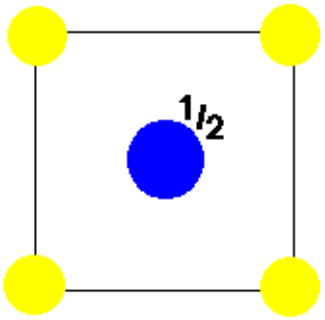


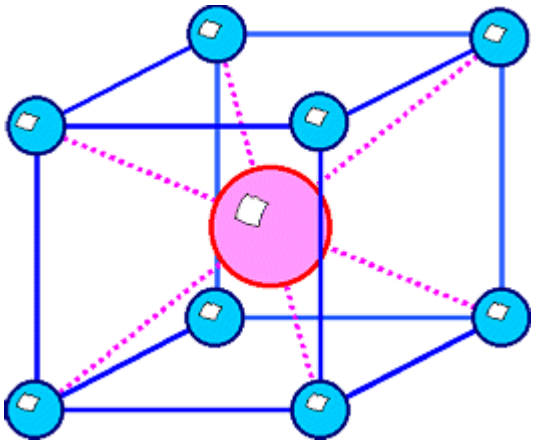


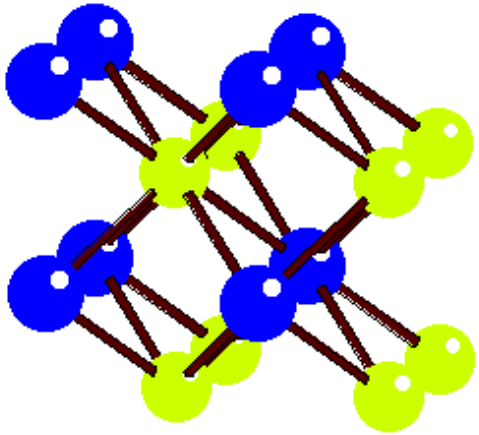
Примеры ионных кристаллов

Структура CsCl (простая кубическая решетка)





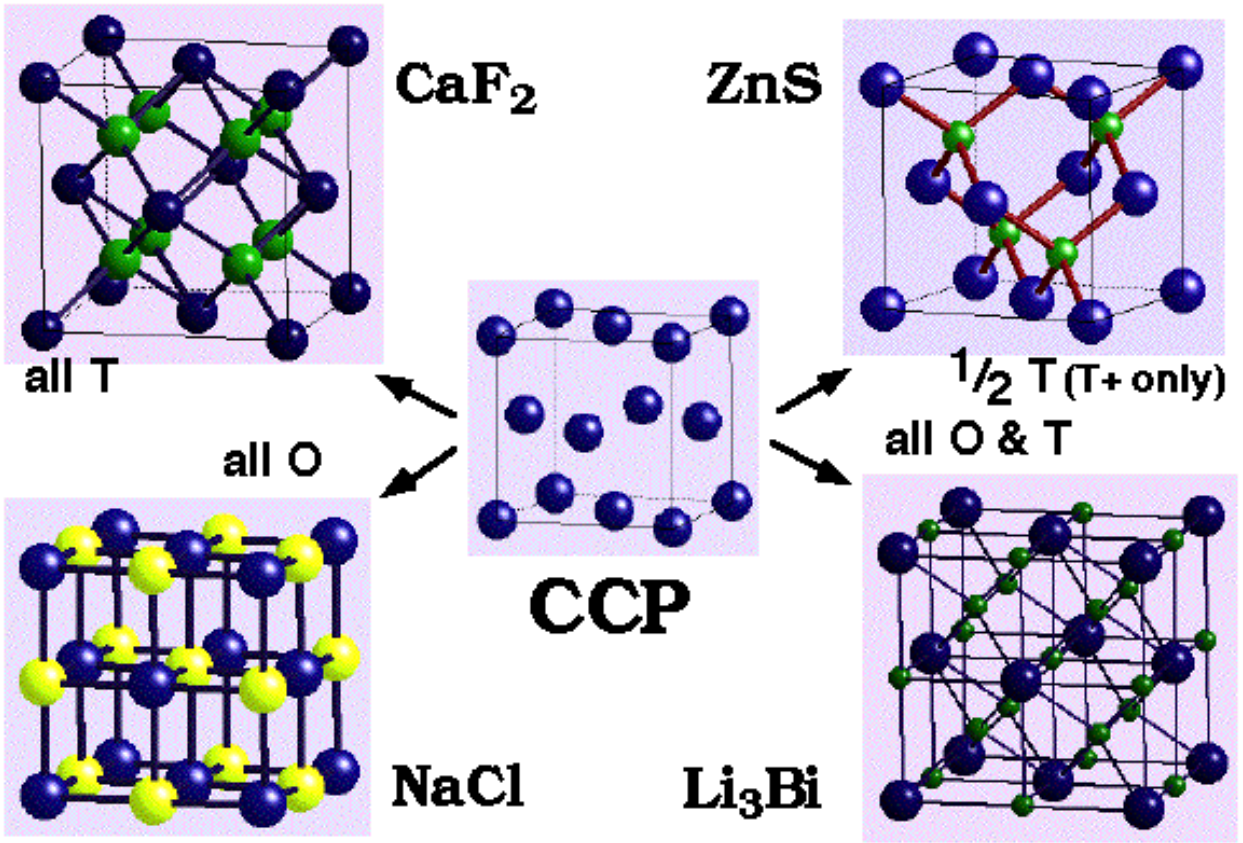




К структурному типу хлорида цезия относятся структуры галогенидов цезия (кроме фторида), некоторых галогенидов таллия и аммония.

Примеры ионных кристаллов

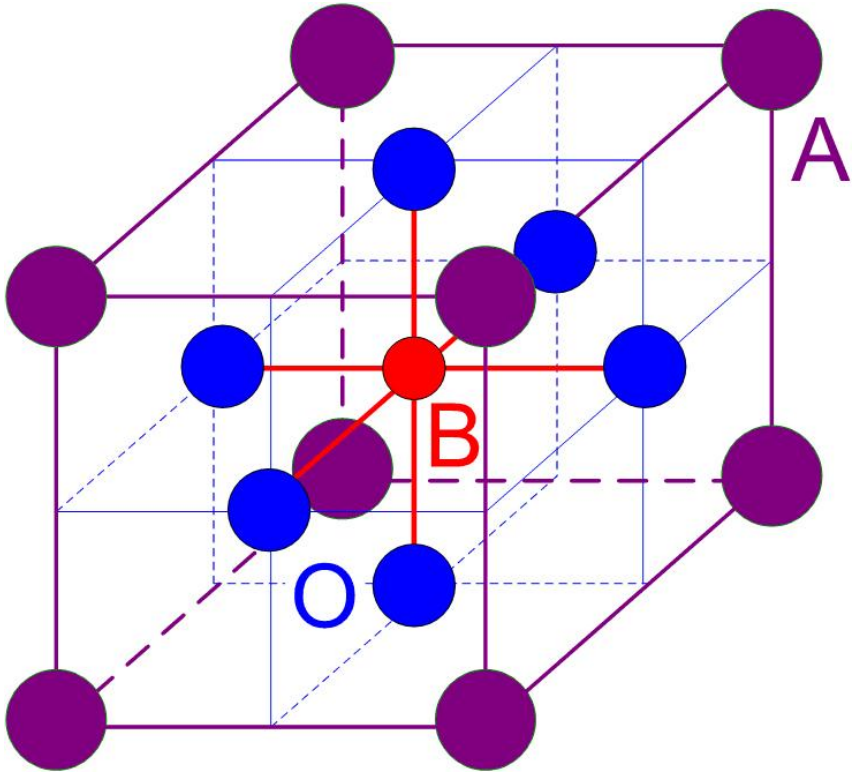
Другие бинарные соединения



CCP - close cubic packing – плотная кубическая упаковка, ГЦК решетка

Примеры ионных кристаллов

Перовскиты - ABO_3

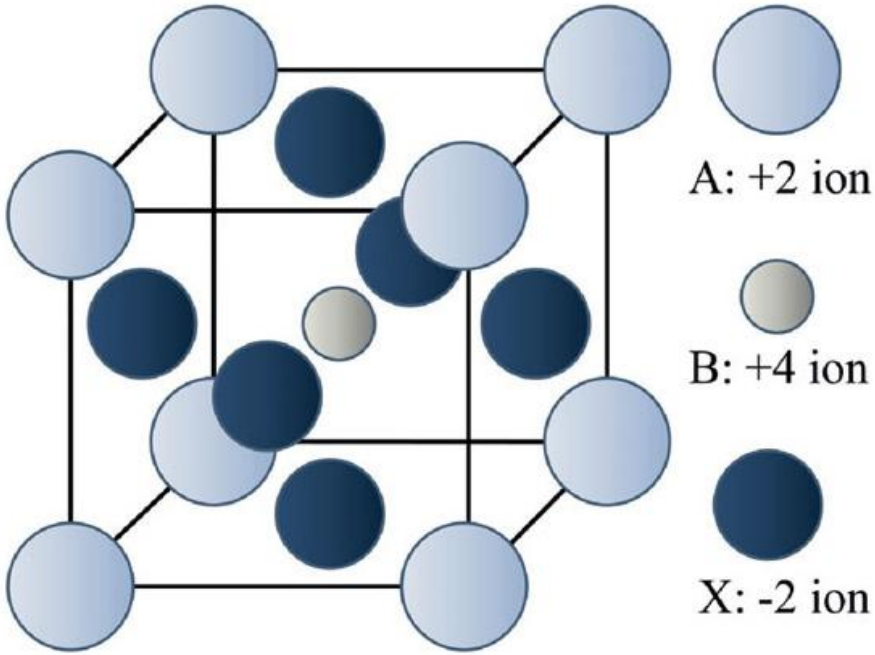


Ионы типа **A** и ионы кислорода **O** образуют ГЦК решетку

$CaTiO_3$, $BaTiO_3$ и др. Среди соединений, имеющих структуру перовскита, оксиды, галогениды, интерметаллиды. Структурой перовскита (или производной от него) обладают знаменитые высокотемпературные сверхпроводники, а также многие магнитные и сегнетоэлектрические материалы

Примеры ионных кристаллов

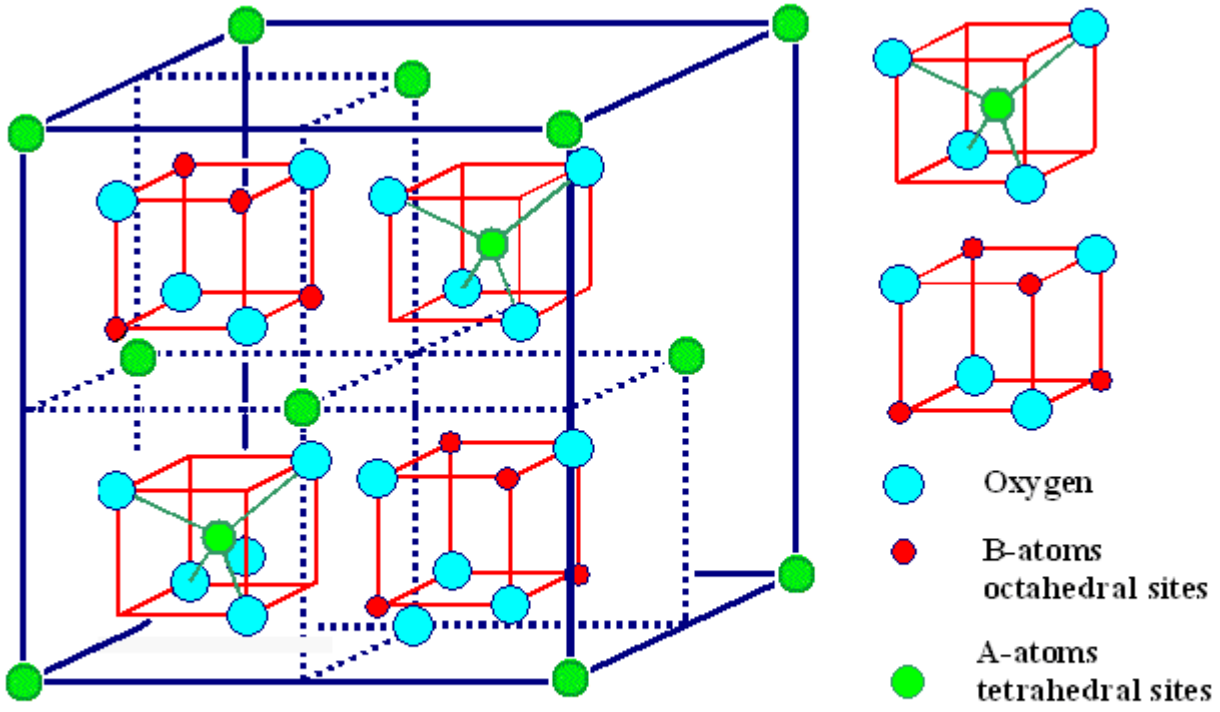
Перовскиты - ABO_3



Химический состав «классического» перовскита описывается формулой ABO_3, где A и B — металлы, а O — кислород. Элементарная ячейка его кристаллической структуры — куб, обычно несколько искаженный. В его вершинах располагаются атомы (точнее, положительные ионы) одного металла (A), а в центре — другого (B) (в случае перовскита это катионы кальция и титана). В серединах ребер находятся анионы кислорода. Среди перовскитов встречаются ферроэлектрики, вещества с гигантским магнитосопротивлением и кристаллы (конкретно, титанат стронция SrTiO3), которые в прошлом (за неимением лучшего) использовали для имитации бриллиантов.

Примеры ионных кристаллов

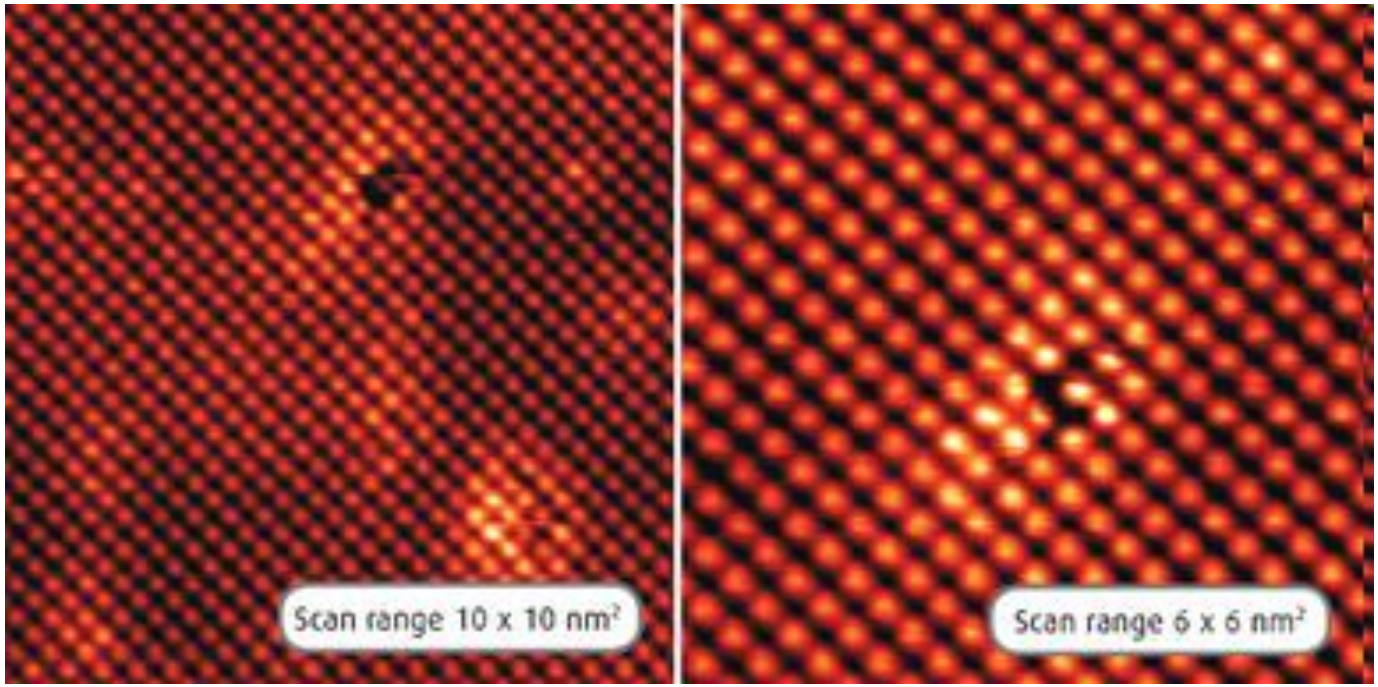
Шпинели - AB_2O_4



AB_2O_4 spinel The red cubes are also contained in the back half of the unit cell

$MgAl_2O_4$, Fe_3O_4, $FeAl_2O_4$ и др.

Поверхность кристаллов NaCl



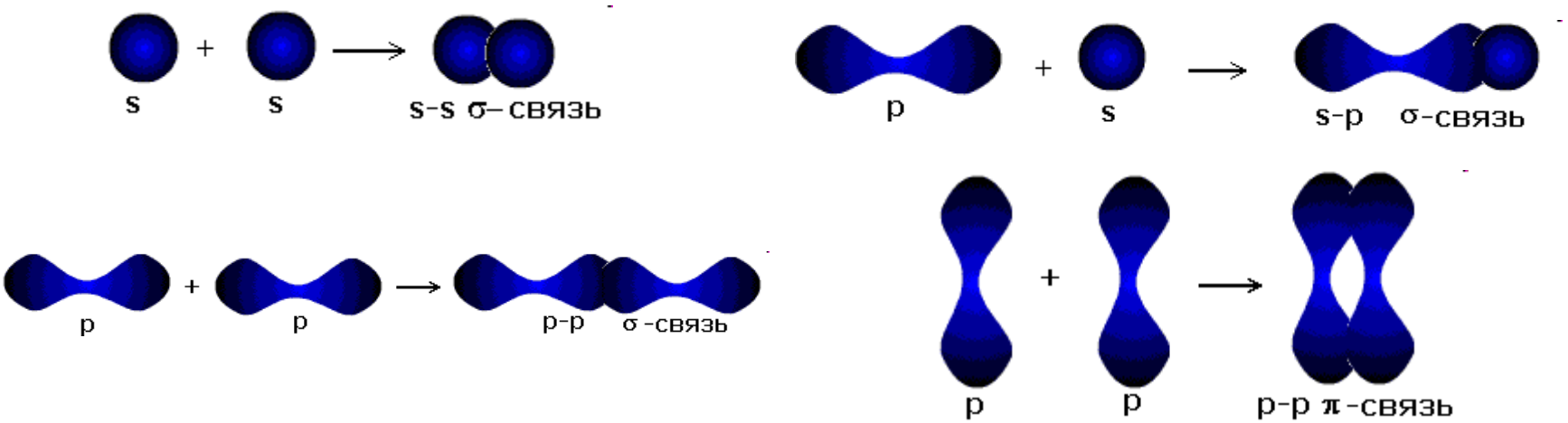
Atomic resolution on NaCl(100)
Lattice constant 5.65 Å (fcc),
(AFM – atomic force microscope)

Свойства ионных кристаллов

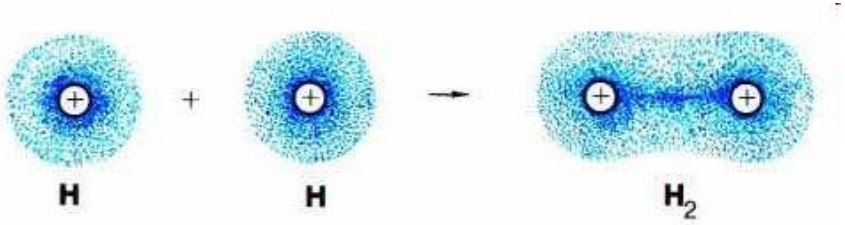
- Большие значения энергии связи ~ (5-10) эВ/атом
- Высокие температуры плавления
- Ионные кристаллы при низких температурах очень плохие проводники (изоляторы); при высоких температурах становятся ионными проводниками
- Ионные кристаллы (без дефектов) пластичные
- Обычно анионы располагаются по закону плотной упаковки – ГЦК или ПГУ
- Специфическое свойство – прозрачность в ближней ИК-области

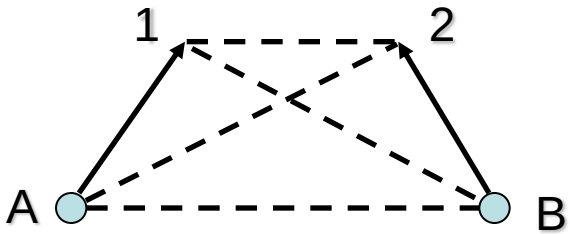
3. КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ. ВАЛЕНТНЫЕ КРИСТАЛЛЫ ПОЛУПРОВОДНИКИ

КОВАЛЕНТНЫЕ КРИСТАЛЛЫ (ковалентные атомные кристаллы) - кристаллы, атомы в которых связаны ковалентной связью.
Ковалентная связь — химическая связь, образованная перекрытием электронных облаков пары валентных электронов. Обеспечивающие связь электроны называются общей электронной парой.



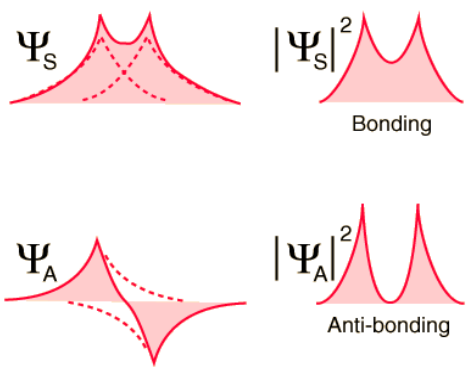
Образование ковалентной связи на примере молекулы водорода



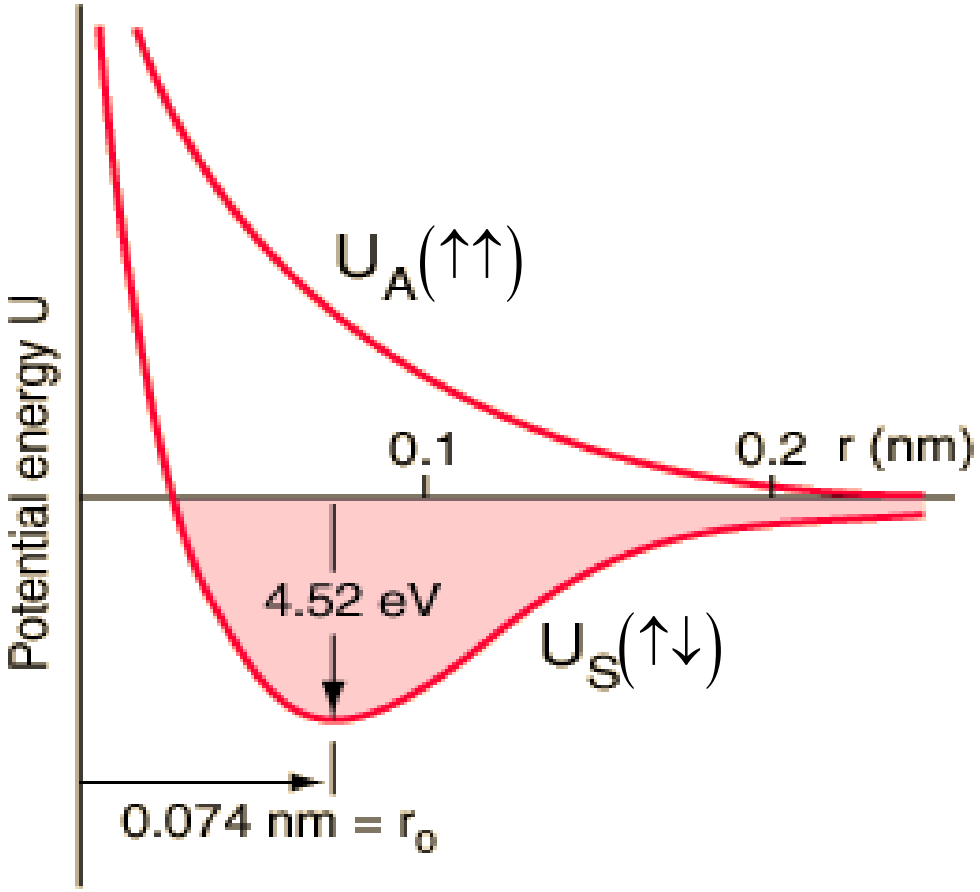


$\uparrow\downarrow, \quad S=0, S_z=0,$ - «синглет»

$\uparrow\uparrow \quad S=1, S_z=-1,0,1$ - «триплет»



Образование ковалентной связи на примере молекулы водорода



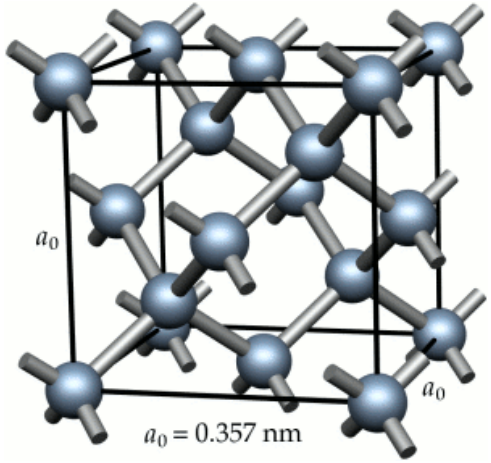
Энергия связи в ковалентных кристаллах

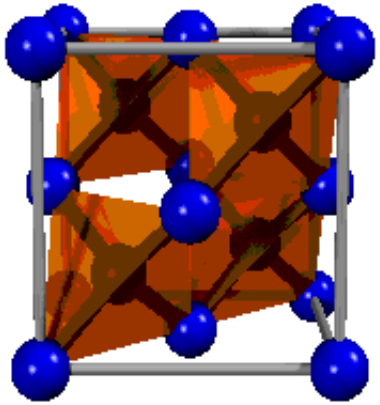
Значения энергии связи для некоторых пар атомов

Связь	Энергия связи		Связь	Энергия связи	
	эВ	ккал/моль		эВ	ккал/моль
H—H	4,5	104	P—P	2,2	51
C—C	3,6	83	O—O	1,4	33
Si—Si	1,8	42	Te—Te	1,4	33
Ge—Ge	1,6	38	Cl—Cl	2,5	58

Полная энергия кристалла довольно близка к сумме энергий отдельных ковалентных связей.

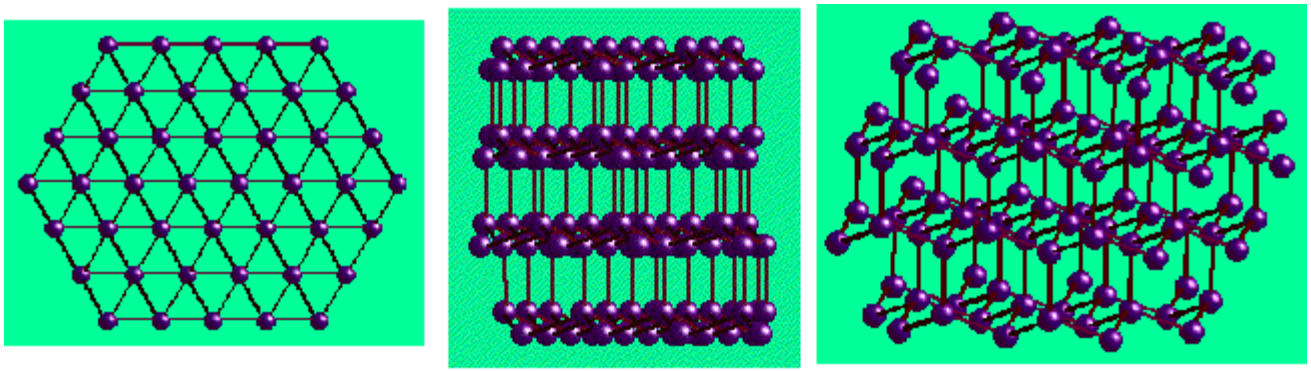
Структура алмаза



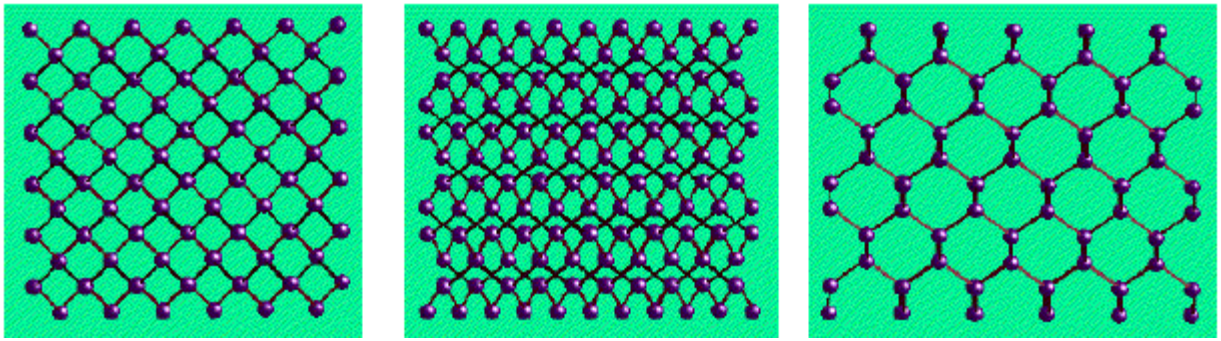


Примеры:
Алмаз, Si, Ge, ZnS, GaAs

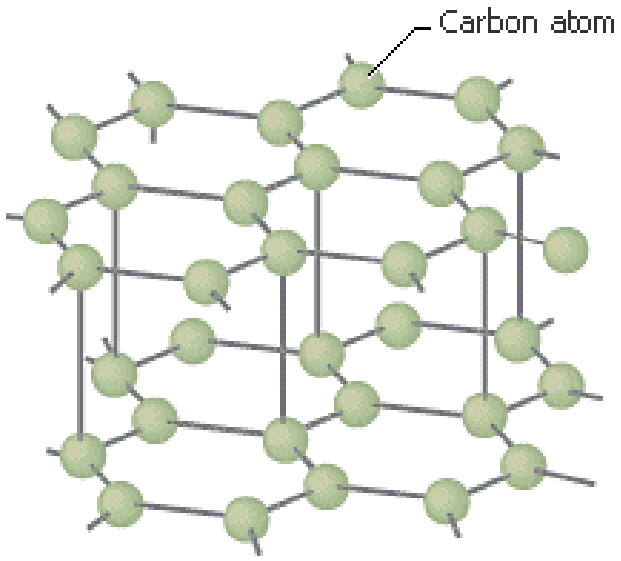
Структура алмаза



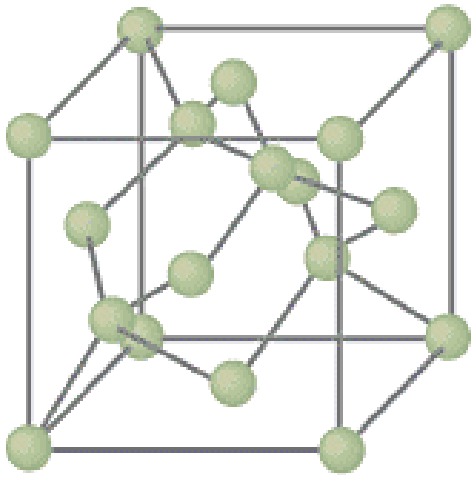
Views of the Diamond Network



Графит и алмаз



Graphite

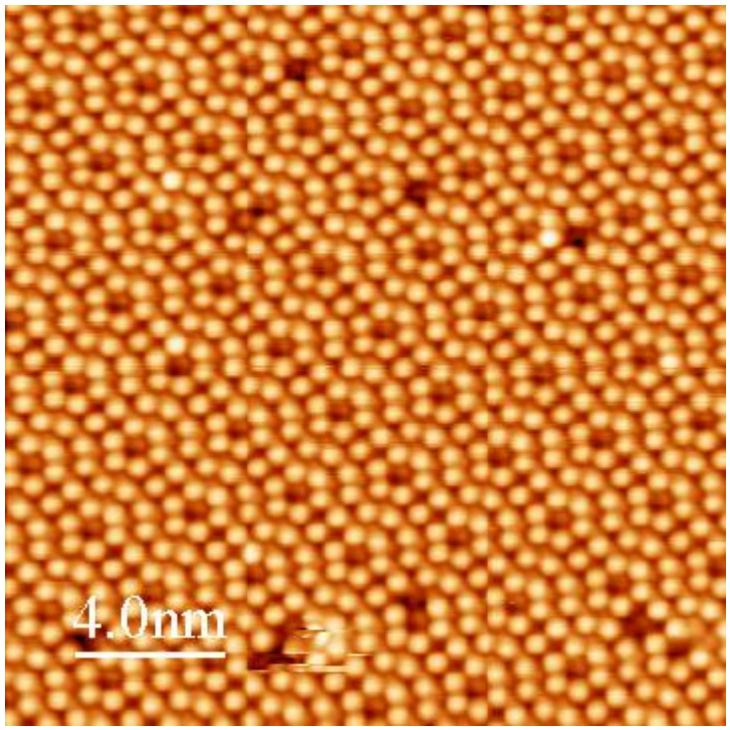


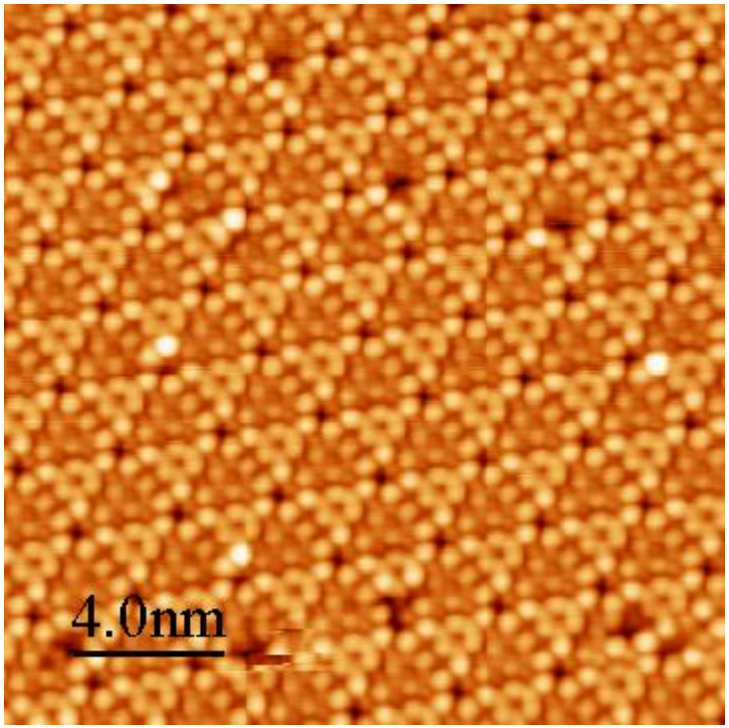
Diamond

Гексагональная, 4 атома в эл.ячейке (между плоскостями – слабые ван-дер-ваальсовы связи)

ГЦК с 2 атомами в эл.ячейке (ковалентные связи)

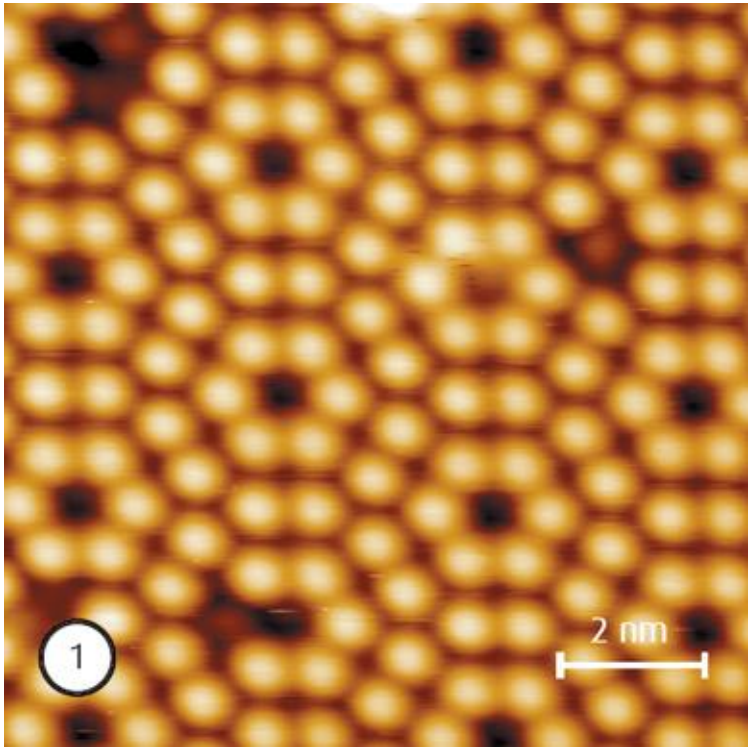
Поверхность кремния (Si)

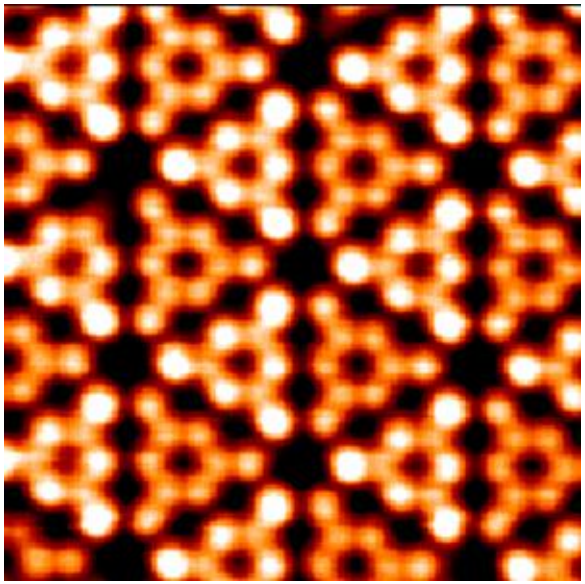




Атомная плоскость (1,1,1)

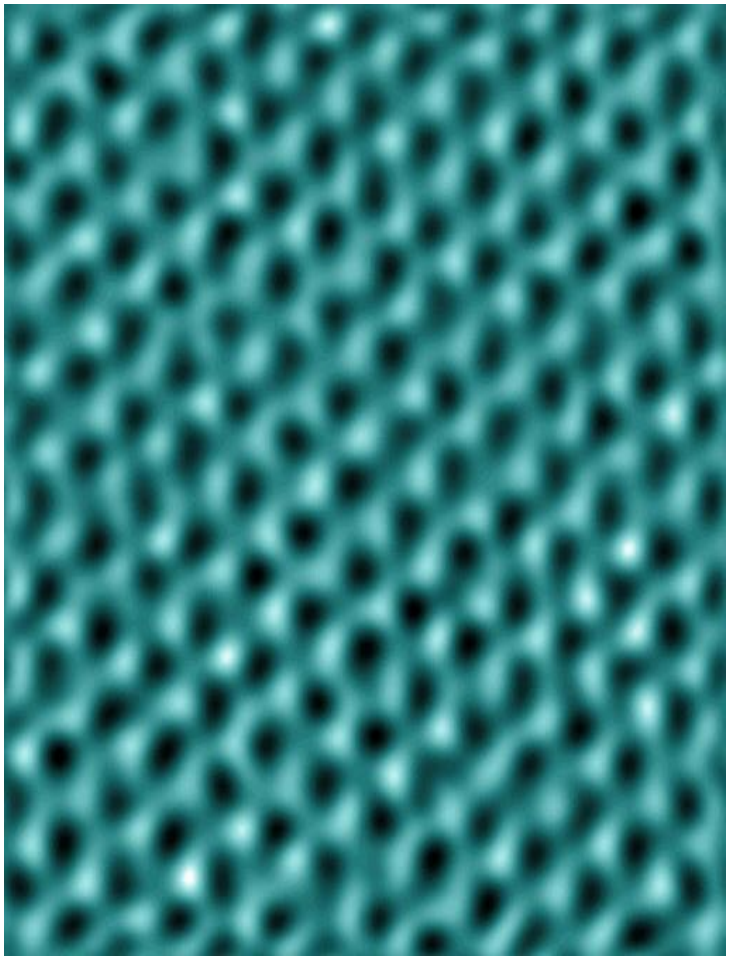
Поверхность кремния (Si)

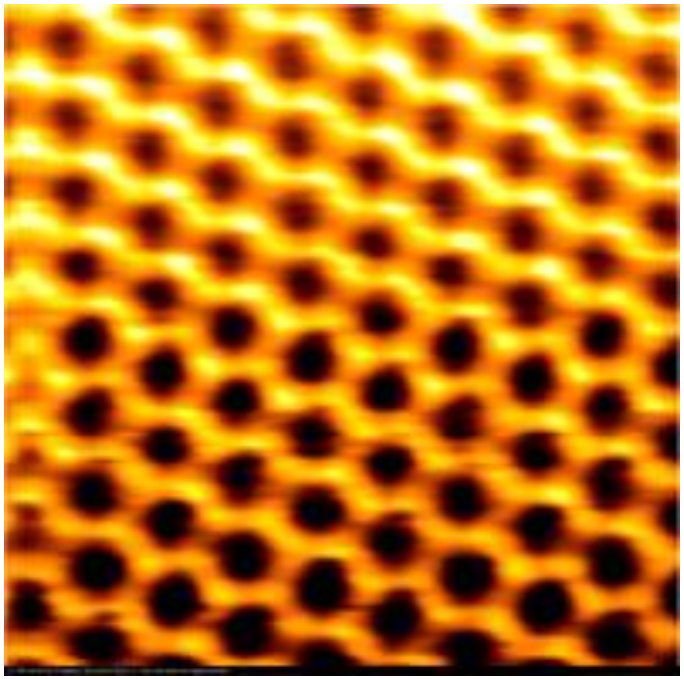




Атомная плоскость (1,1,1)

Поверхность графита

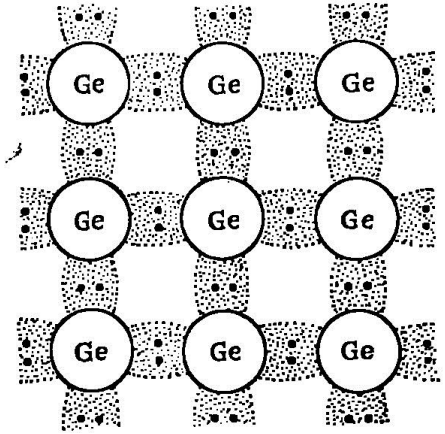




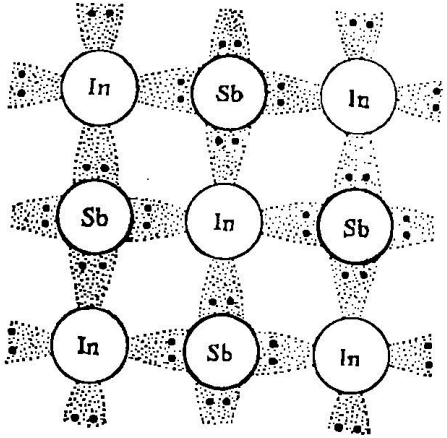
Свойства ковалентных кристаллов

- Большие значения энергии связи порядка (5-10) эВ/ат., как и случае ионной связи
- Ковалентные связи – направленные, поэтому ковалентные кристаллы твердые, но хрупкие
- Для ковалентных кристаллов характерна рыхлая упаковка
- Типичные ковалентные кристаллы изоляторы или полупроводники
- Весь кристалл подобен одной гигантской ковалентно связанной молекуле
- Объяснить образование ковалентных связей можно только квантовомеханически

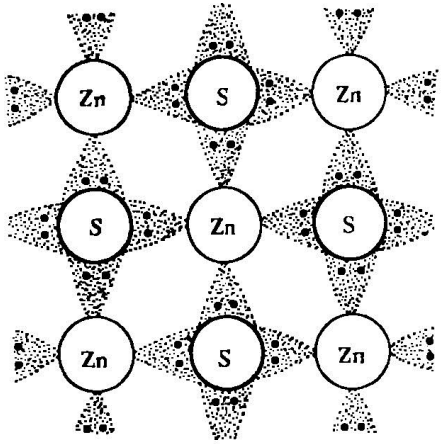
Переход от неполярной ковалентной связи через полярную ковалентную связь к ионной связи



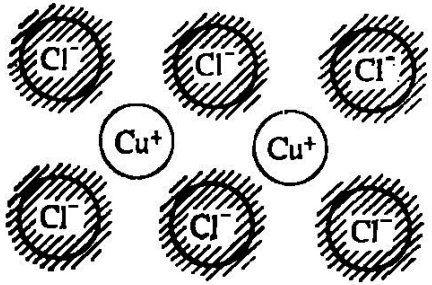
Ge(IV)



In(III)Sb(V)



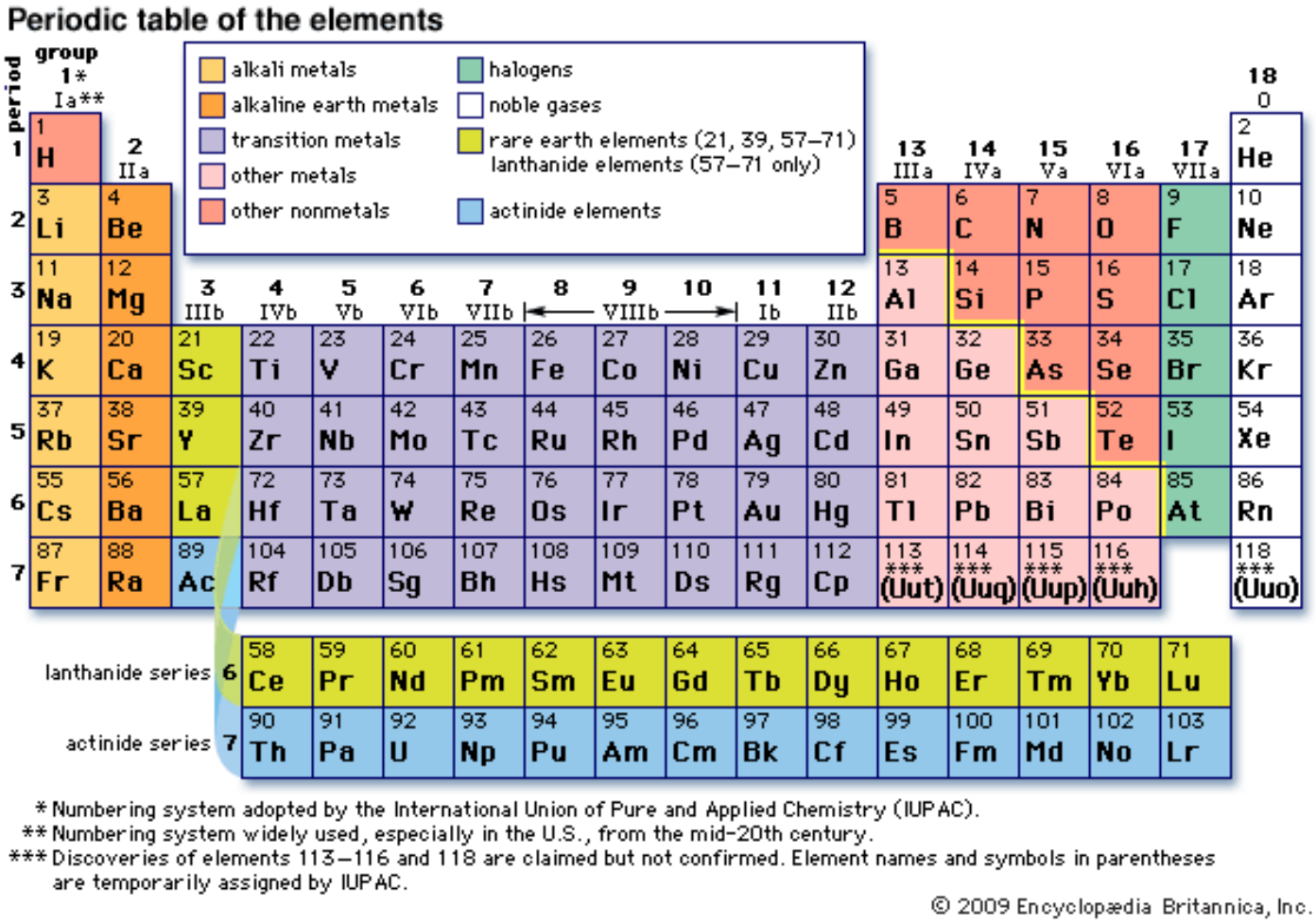
Zn(II)S(VI)



Cu(I)Cl(VII)

4. Металлическая связь. Металлы.

Из 92 устойчивых элементов в твердом состоянии около 70 – металлы (~75% всех элементов таблицы Менделеева)



4. Металлическая связь. Металлы.

Металлическая связь — связь между положительными ионами в кристаллах металлов, осуществляемая за счет притяжения электронов, свободно перемещающихся по кристаллу.

Характерная особенность металлической связи – уменьшение кинетической энергии валентного электрона в металле по сравнению со свободным атомом.

Металл представляет собой ряд положительных ионов, локализованных в определенных положениях кристаллической решетки, и большое количество электронов, сравнительно свободно перемещающихся в поле положительных центров.

ОЦК решетка - **Pb, K, Na, Li, бета-Ti, бета-Zr, Ta, W, V, альфа-Fe, Cr, Nb, Ba** и др.

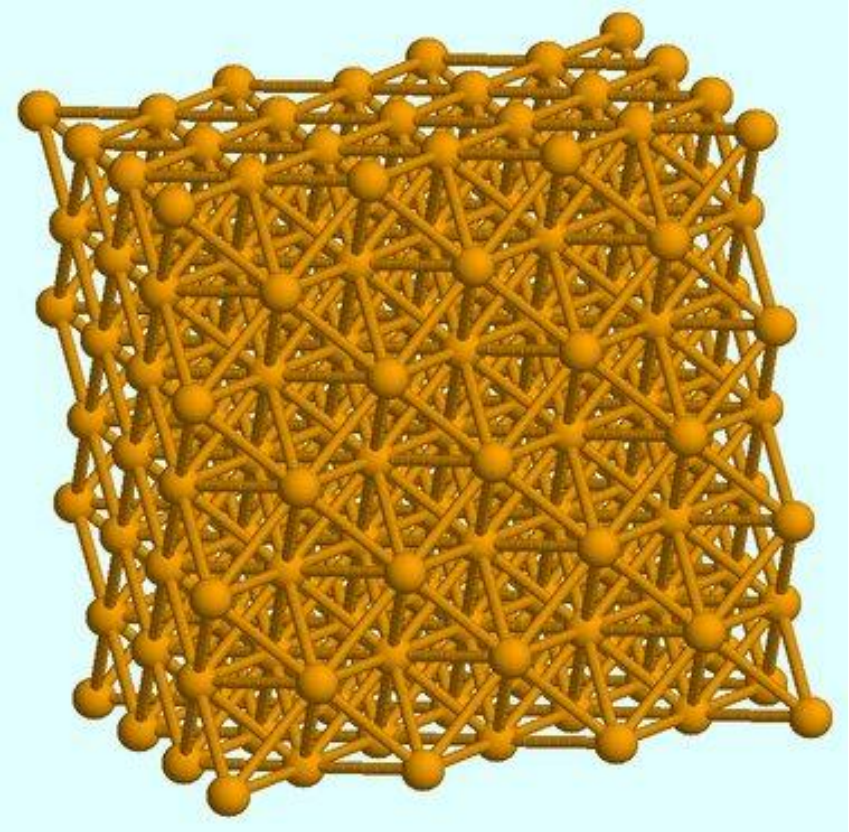
ГЦК решетка - **альфа-Ca, Ce, альфа-Sr, Tn, Pb, Ni, Ag, Au, Pd, Pt, Rh, Jr, гамма-Fe, Cu, альфа-Co** и др.

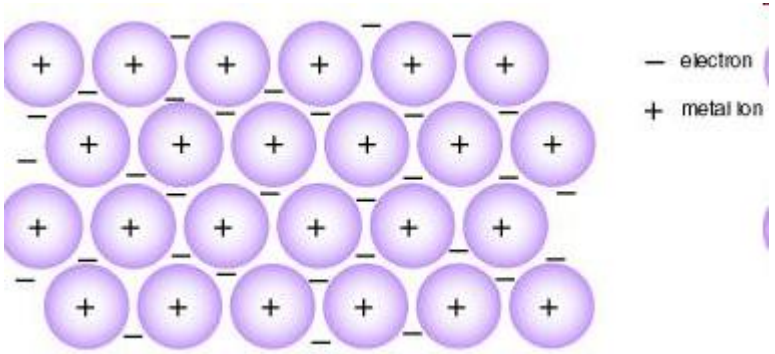
Гексагональная решетка - **Mg, альфа-Ti, Cd, Re, Os, Ru, Zn, бета-Co, Be, бета-Ca** и др.

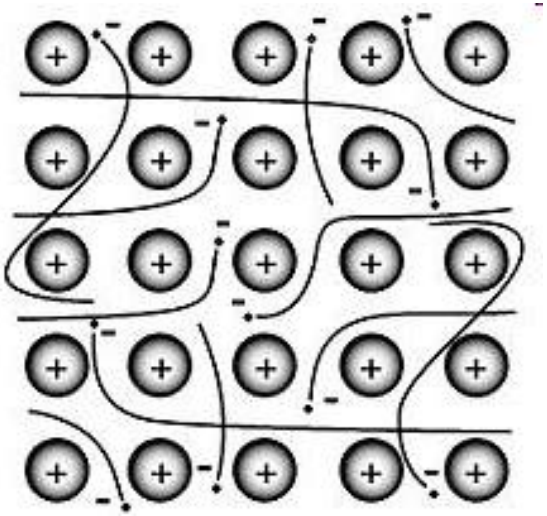
Вычисление энергии связи в металлах – одна из наиболее сложных задач физики твердого тела:

«Электронная жидкость» + ковалентные и ван-дер-ваальсовы связи между положительными ионами остова + обменное взаимодействсие между электронами и ионами в переходных металлах.

Структура металла

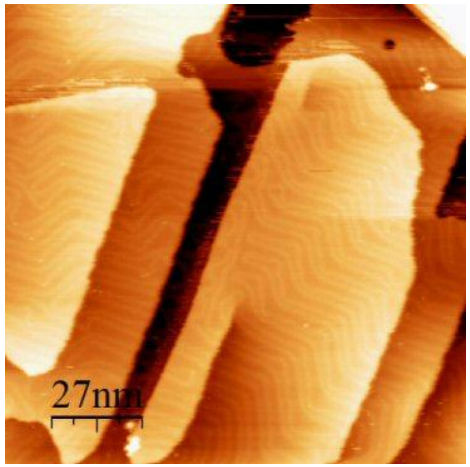


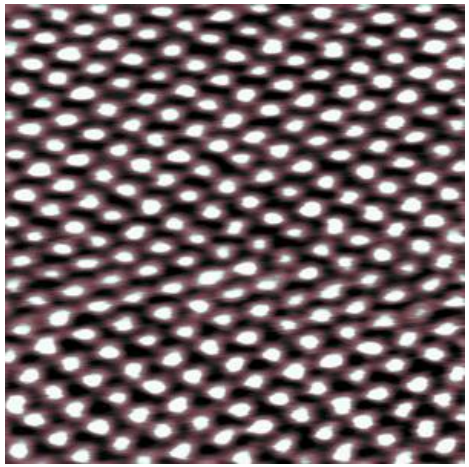




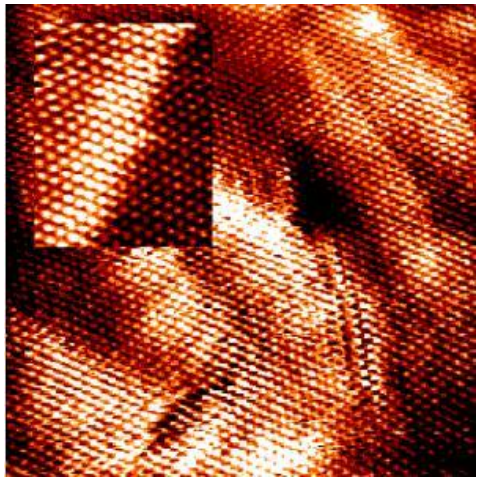
Фотографии поверхностей различных металлов, сделанные с помощью сканирующего туннельного микроскопа

Au (111) ГЦК решетка

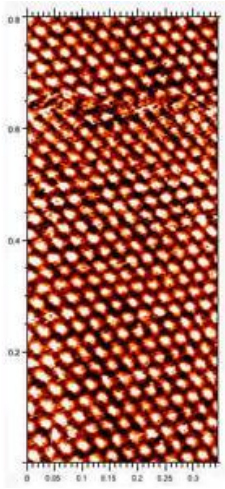




5x5нм

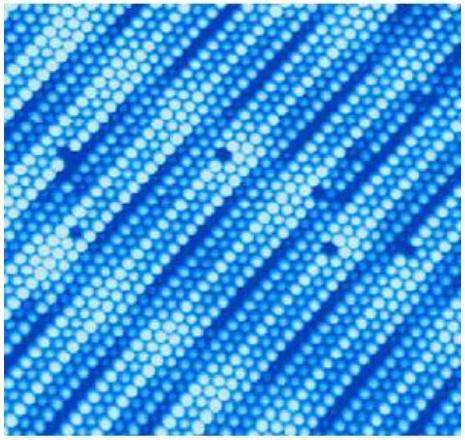


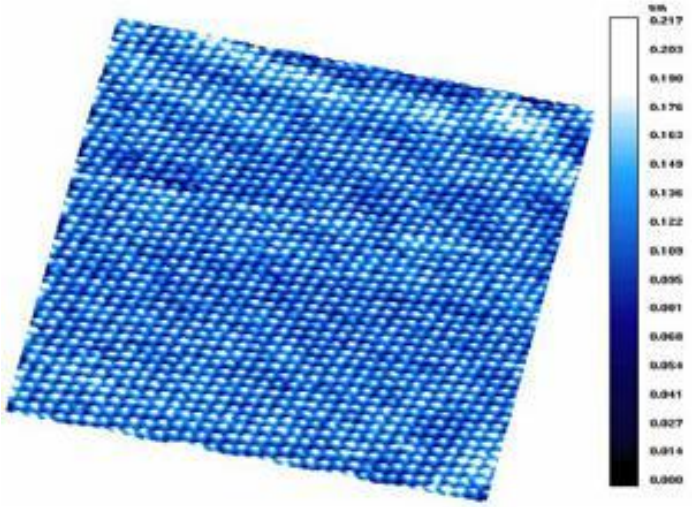
13x13нм
(4x5нм на вставке)



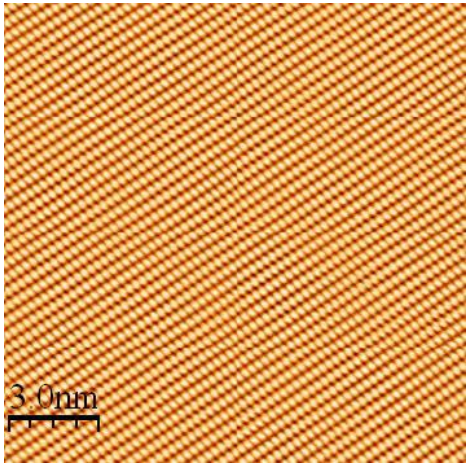
Фотографии поверхностей различных металлов, сделанные с помощью сканирующего туннельного микроскопа

Pt (100)





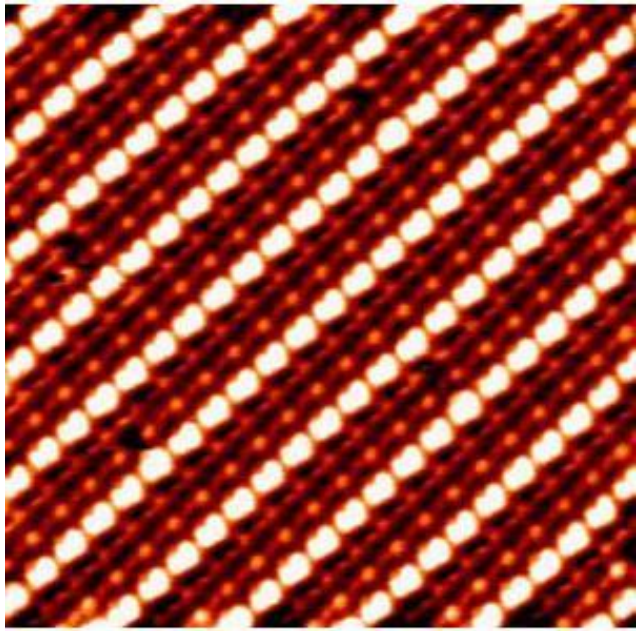
Ag (110)



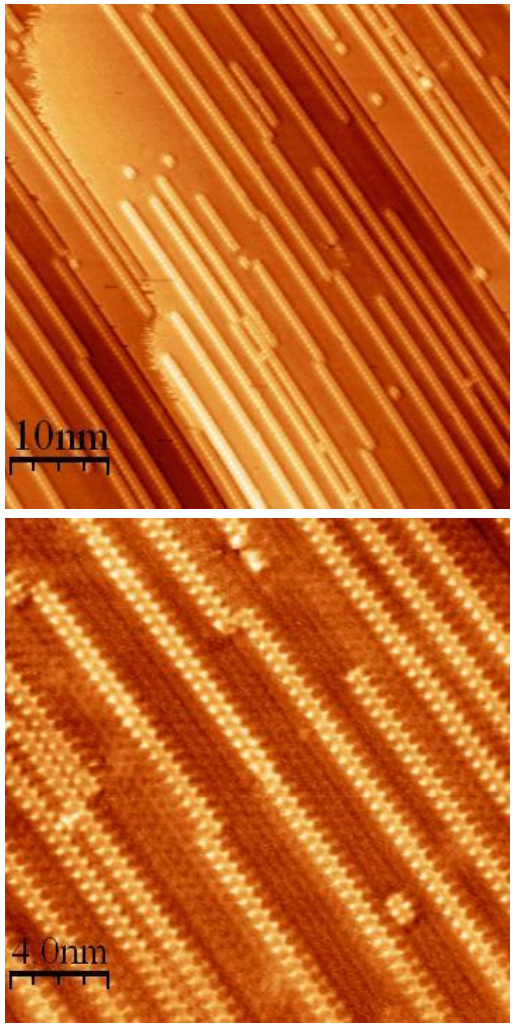
Cu (111)

ГЦК решетки

Нанопроволоки (Nanowires)



Нанопроволоки из Pt на поверхности Ge (001)
Толщина - 0.4нм,
Расст. между соседн. - 1.6нм
Отн. длины к толщине ~1000



Нанопроволоки из Si на пов. Ag (110)

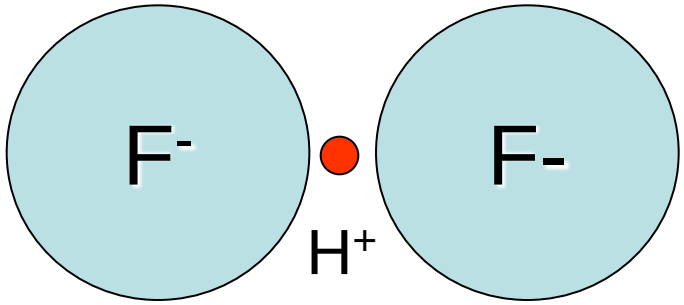
Свойства металлов

- Энергия связи ~(1-5) эВ/ат. (меньше, чем для ионных и ковалентных кристаллов)
- Высокая электро- и теплопроводность
- Характерный «металлический блеск» - способность к отражению света
- Сравнительно высокие температуры плавления
- Высокая пластичность
- Тенденция к относительно плотной упаковке:
  – ГЦК, ОЦК, ПГУ и некоторые др.

5. Водородная связь

- Водородная связь — разновидность донорно-акцепторной связи, невалентное взаимодействие между атомом водорода H, ковалентно связанным с атомом A группы A-H молекулы RA-H и электро-отрицательным атомом B другой молекулы (или функциональной группы той же молекулы) BR'. Результатом таких взаимодействий являются комплексы RA-H•••BR' различной степени стабильности, в которых атом водорода выступает в роли "моста", связывающего фрагменты RA и BR'.

Связь через «обобществленный» протон



- Возникновение водородной связи можно в первом приближении объяснить действием электростатических сил.

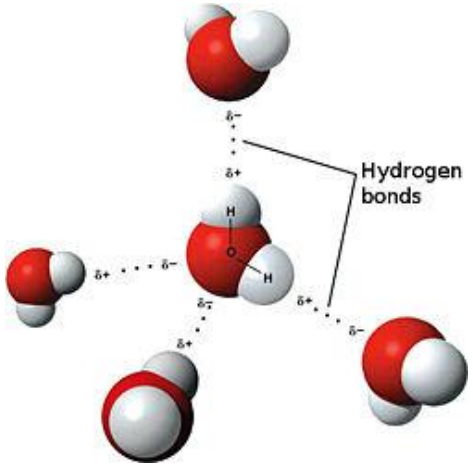
Водородная связь

- Атом **А**, химически связанный с **Н**, называют донором протона (лат. donare – дарить, жертвовать), а **В** – его акцептором (лат. acceptor – приемщик). Чаще всего истинного «донорства» нет, и **Н** остается химически связанным с **А**.

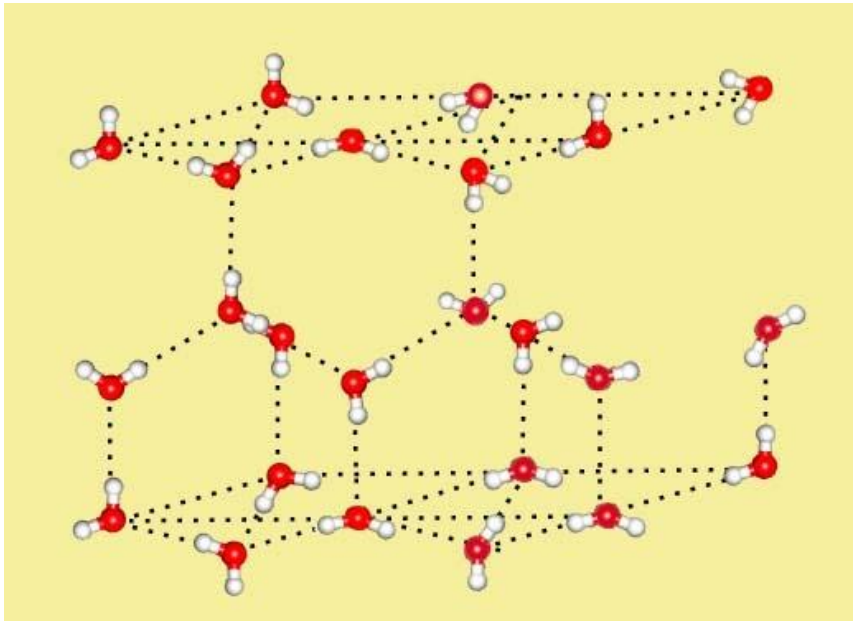
- Атомов – доноров **А**, поставляющих **Н** для образования **Н**-связей, не много, практически всего три: **N, O** и **F**, в то же время набор атомов-акцепторов **Б** весьма широк.

- **Энергия водородной связи значительно меньше энергии обычной ковалентной связи (не превышает 0.5эВ/ат).** Однако этой энергии достаточно, чтобы вызвать ассоциацию молекул, то есть их объединение в димеры или полимеры. Именно ассоциация молекул служит причиной аномально высоких температур плавления и кипения таких веществ, как фтороводород, вода, аммиак. Водородная связь в значительной мере определяет свойства и таких биологически важных веществ, как белки и нуклеиновые кислоты.

Вода. Кристаллы льда.

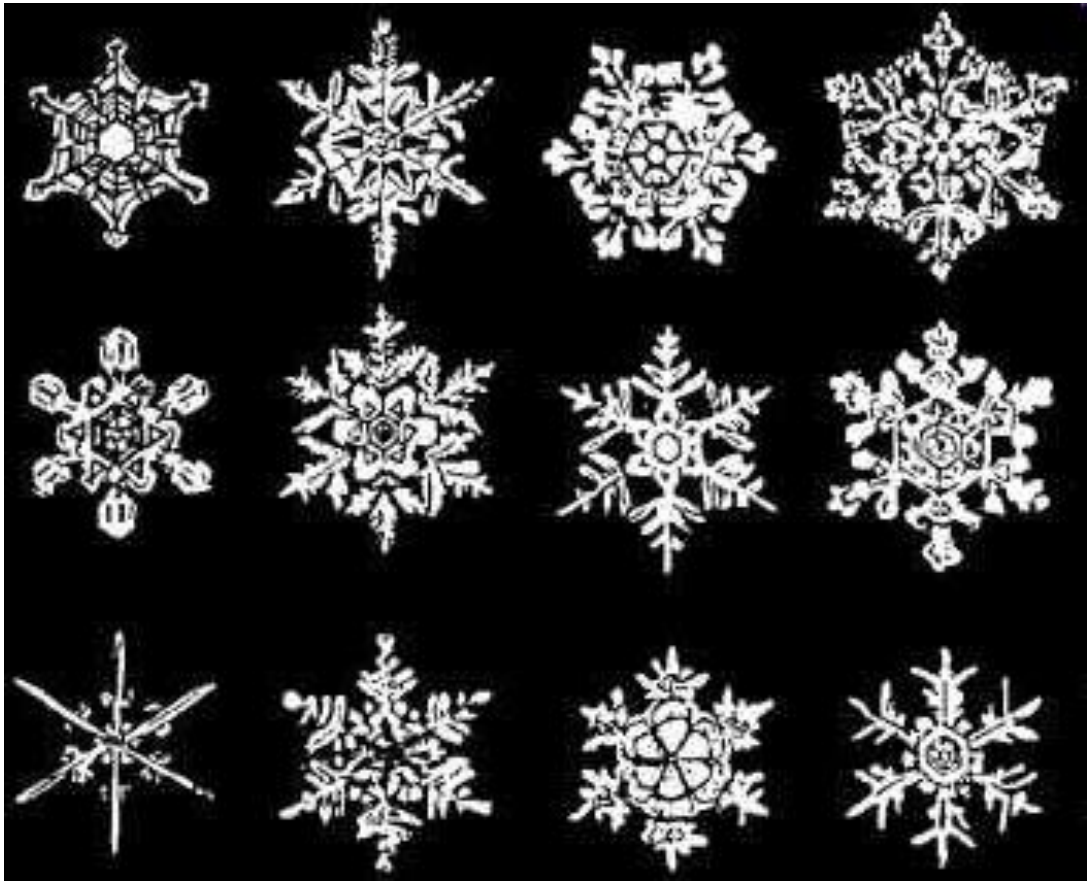


Одна молекула воды может образовать до 4-х классических водородных связей с соседями

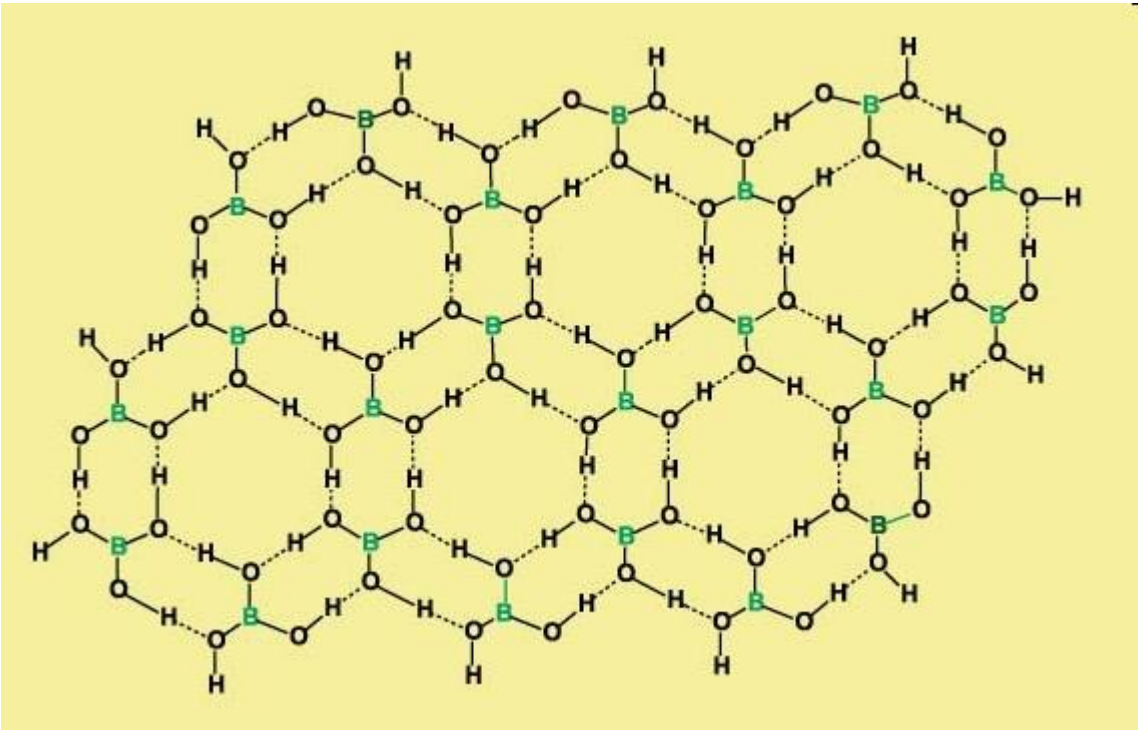


В кристаллической структуре льда Н-связи образуют объемную сетку, при этом молекулы воды располагаются таким образом, чтобы атомы водорода одной молекулы были направлены к атомам кислорода соседних молекул

Кристаллы льда.

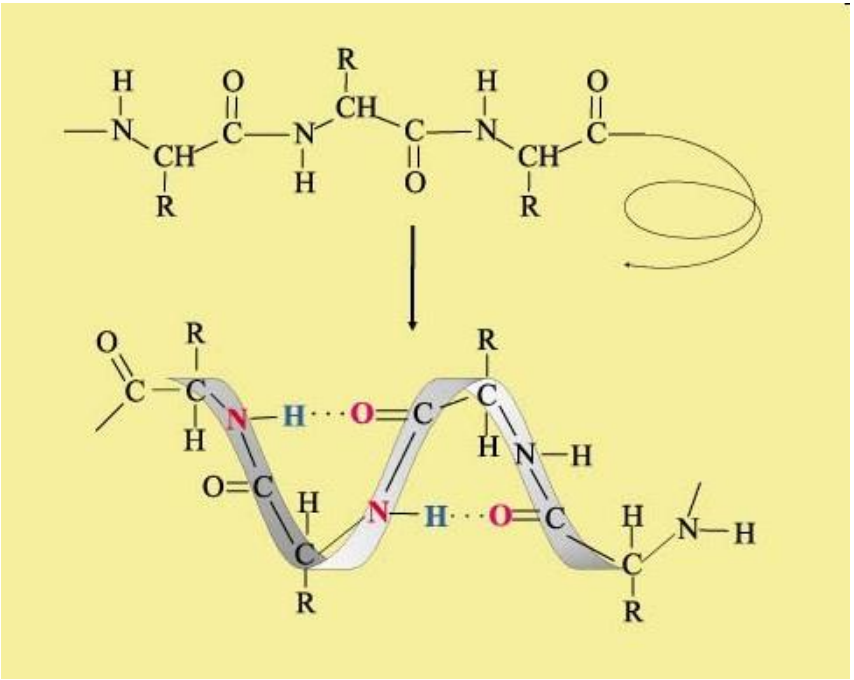


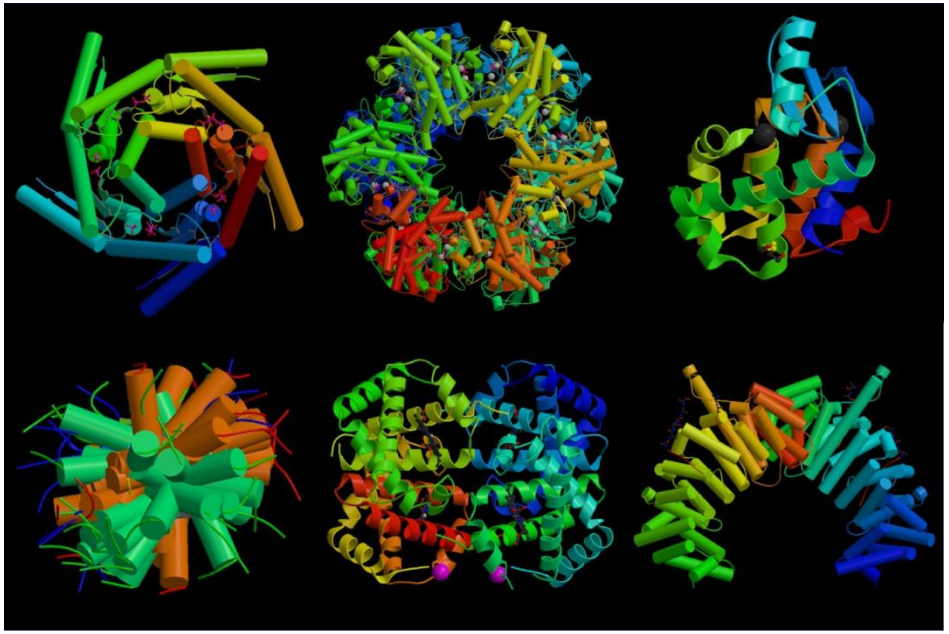
Борная кислота $B(OH)_3$



Борная кислота $B(OH)_3$ имеет слоистую кристаллическую структуру, каждая молекула связана водородными связями с тремя другими молекулами. Упаковка молекул в слое образует паркетный узор, собранный из шестиугольников

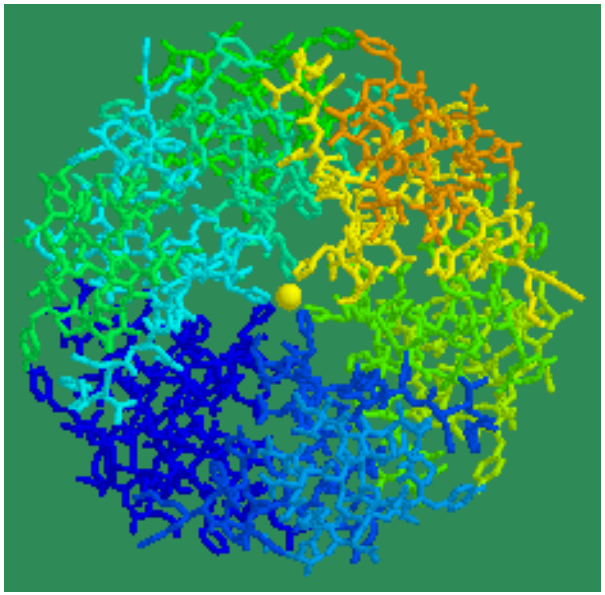
ПОЛИМЕРНЫЕ ЦЕПОЧКИ В БЕЛКАХ

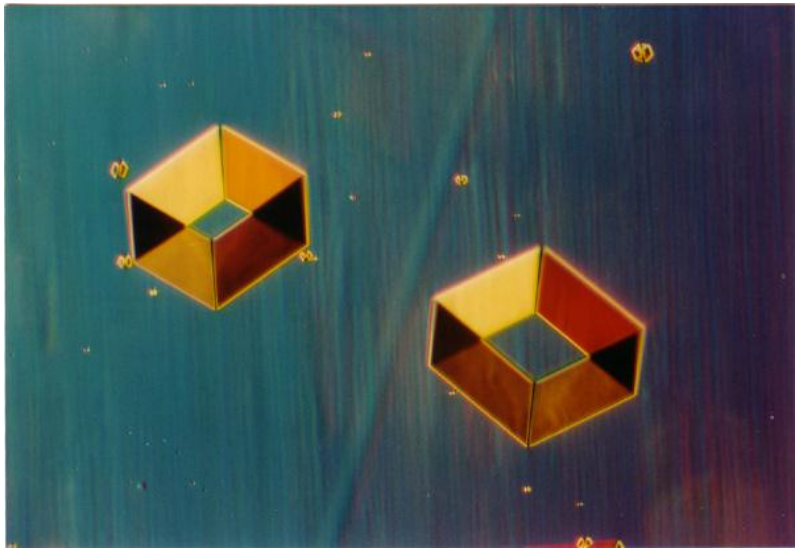




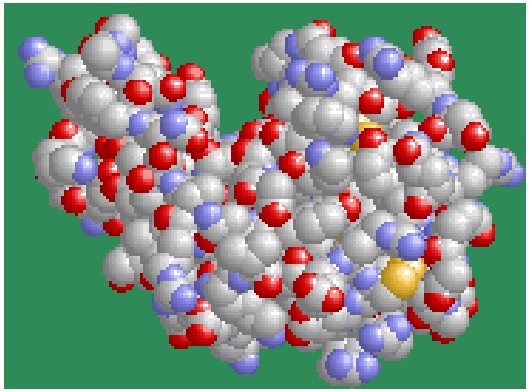
Н-связи предоставляют белковым молекулам способ упаковки в виде спирали. Витки спирали закреплены водородными связями, возникающими между карбонильной и аминогруппой.

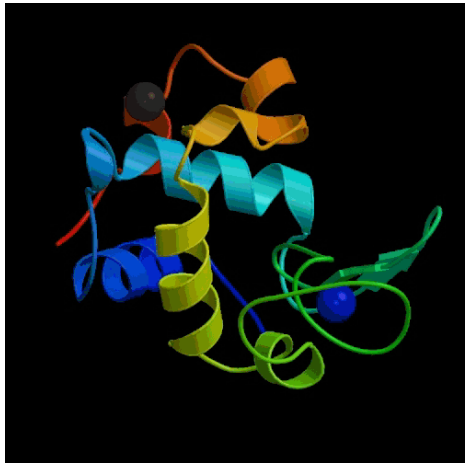
Инсулин.

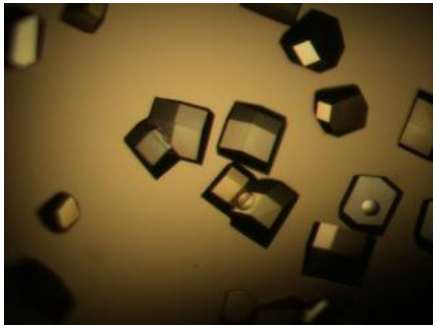




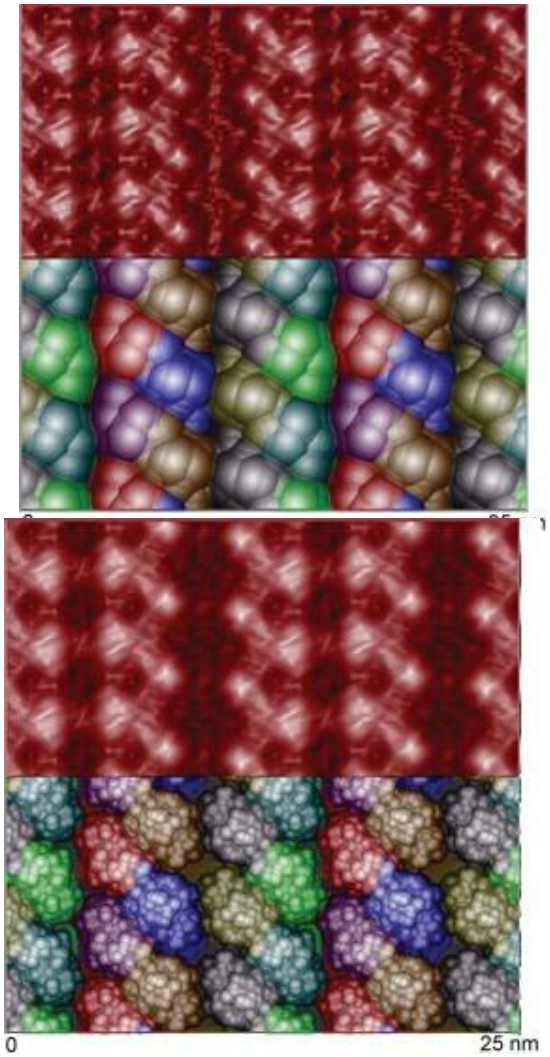
Лизоцим.





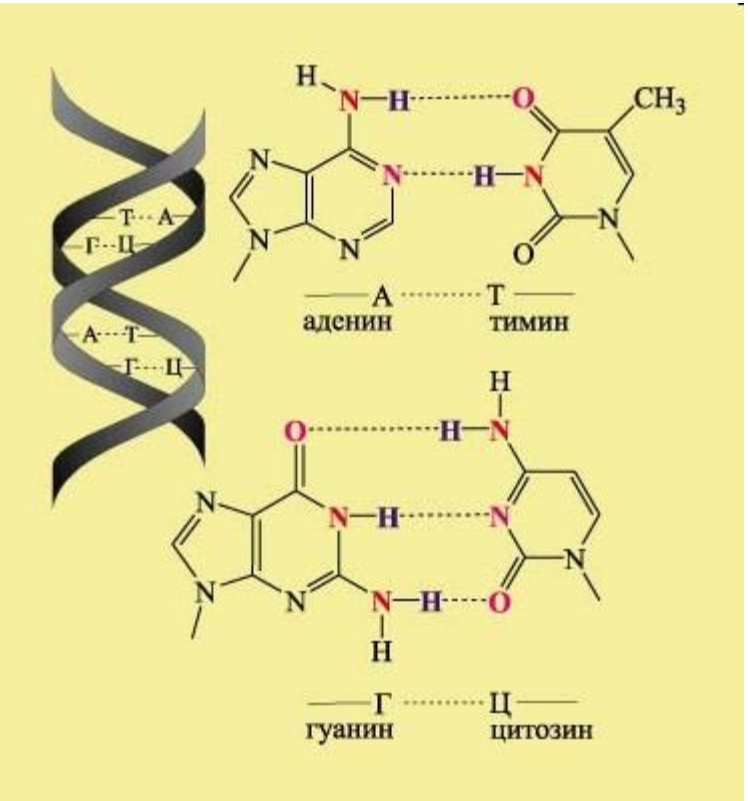


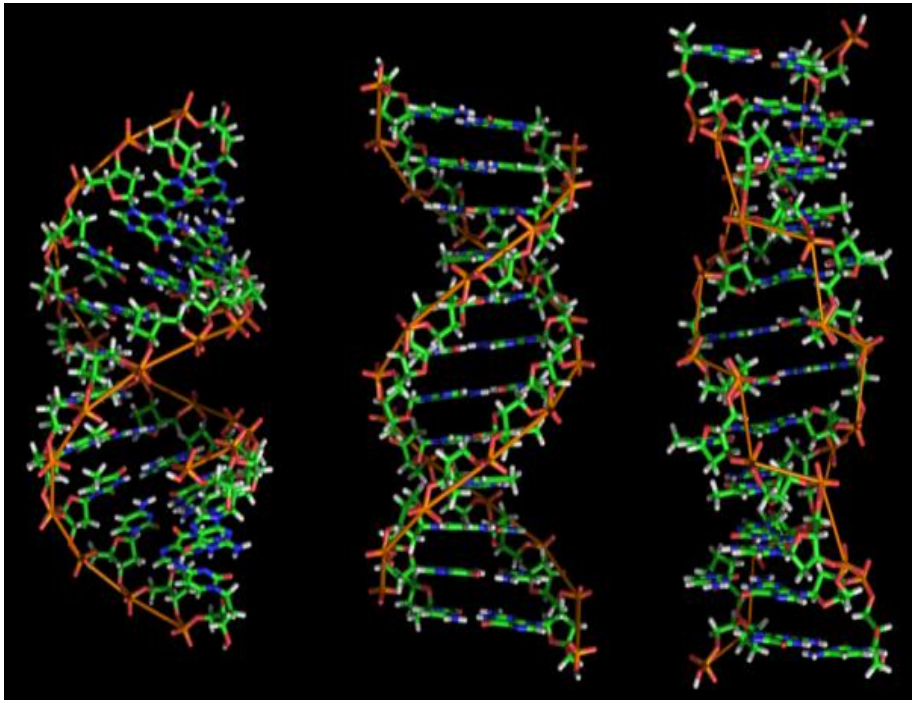
Тетрагональные монокристаллы



СТМ фотографии

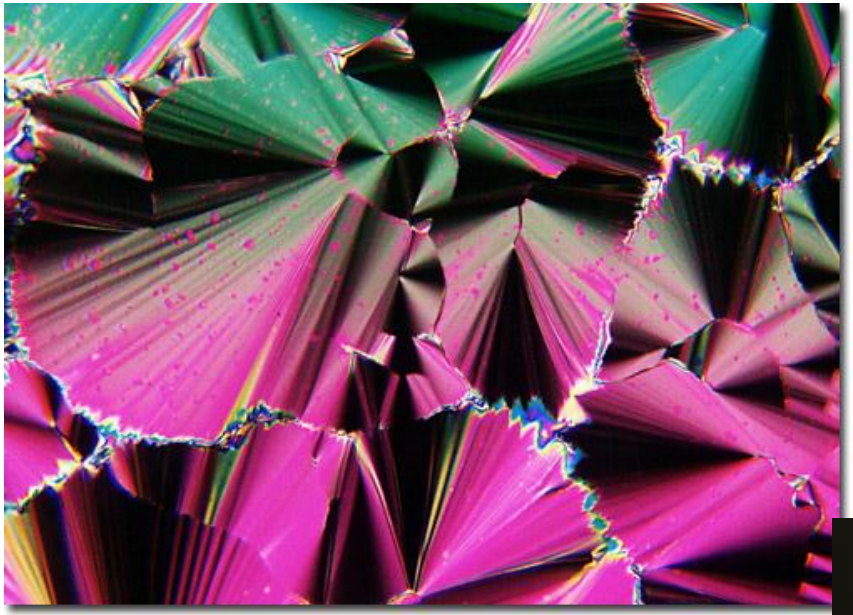
ДНК

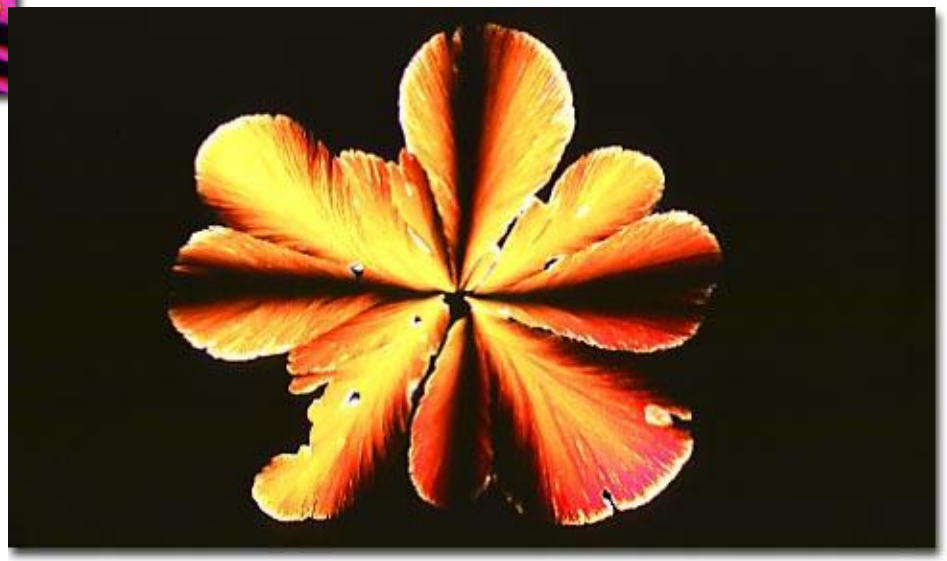




При парном взаимодействие карбонильных C=O и аминогрупп NH, а также аминогрупп NH и атомов азота, не содержащих водород, возникают Н-связи. Они удерживает две молекулы ДНК в форме широко известной двойной спирали

Кристаллы ДНК





TO BE CONTINUED!