Физические механизмы образования кристаллов

Все механизмы связи между атомами, приводящие к образованию молекул и кристаллов, обусловлены силами электрического притяжения и отталкивания, т.е. имеют электрическую природу. Электромагнитное взаимодействие между атомами заставляет атомы объединяться и формировать разные типы кристаллической решетки. Разные, но близкие по характеристикам атомы, формируют кристаллические решетки, в которых атомы расположены идентично. Знание этих общих закономерностей построения кристаллов позволяет часто предсказывать новые структуры и материалы или улучшать физические свойства уже существующих материалов.

В настоящее время по характеру связи атомов выделяют 5 типов кристаллов: **1) ионные кристаллы 2) ковалентные кристаллы, 3) металлические кристаллы, 4) молекулярные кристаллы с водородными связями, 5) Ван-дер-Ваальсовы кристаллы**. Существуют кристаллы, которые можно считать переходными между этими типами, встречаются кристаллы в которых часть связей ковалентная, а часть - водородная.

При рассмотрении межатомных связей вводят: первый потенциал ионизации и сродство атома к электрону. **Первый потенциал ионизации J** соответствует энергии, необходимой для отрыва электрона от нейтрального невозбужденного атома. Минимальные значения потенциала ионизации имеют атомы щелочных металлов (Li, Na,K,Rb,Cs).

Энергию Э, освобождающуюся при присоединении электрона к нейтральному невозбужденному атому с образованием аниона, называют **сродством атома к электрону**. Наибольшим сродством к электрону обладают атомы галогенов (F, Cl, Br, I).

При взаимодействии атомов одного вида с атомами другого вида характер химической связи определяется их способностью захватывать или отдавать валентные электроны - **электроотрицательностью атомов X.**

$$X = \frac{1}{2}(J + Э)$$

Все элементы периодической таблицы можно расположить в ряд по значению электроотрицательности. Каждый ряд начинается с наиболее электроположительных элементов, склонных к образованию положительных ионов (щелочные металлы). На противоположном конце располагаются наиболее электроотрицательные элементы (галогены). В левой части каждого ряда располагаются металлы, а в правой – элементы с неметаллическими свойствами.

Если атомы находятся далеко друг от друга, то они ведут себя как свободные. Энергия такой системы равна сумме энергий этих атомов, которую можно принять за нуль. Атомы не взаимодействуют между собой пока расстояние между ними не будет сравнимо с r_a+r_b, где r_a и r_b – радиусы атомов. При уменьшении расстояния между атомами энергия системы понижается и возникает сила притяжения (уменьшение потенциальной энергии взаимодействия). При некотором расстоянии $r=r_0$ энергия взаимодействия достигает минимального значения, при дальнейшем сближении атомов между ними начинают действовать силы отталкивания, быстро возрастающие с уменьшением расстояния между атомами. При $r=r_0$ силы притяжения уравновешиваются силами отталкивания, при этом образуется молекула со стабильной конфигурацией. Глубина минимума потенциальной энергии взаимодействия равна энергии связи атомов в молекуле.

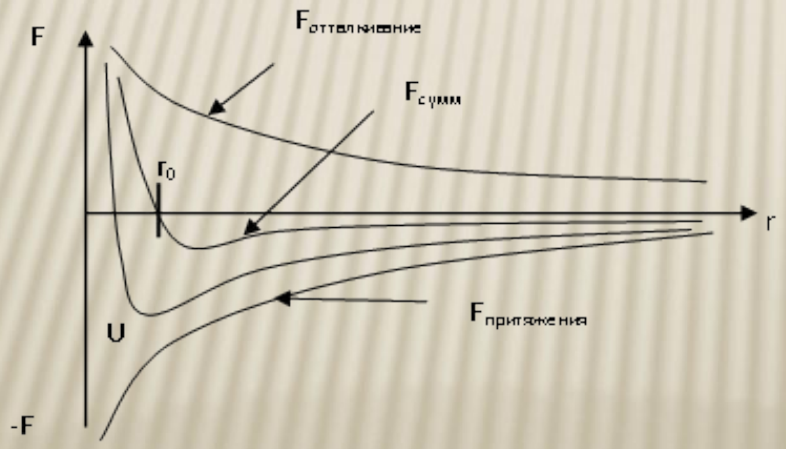


Рисунок 4.1 – Взаимодействие двух частиц

Пусть мы имеем две частицы одна, из которых расположена в начале координат, а вторая расположена в бесконечности и из бесконечности приближается к первой частице.
Сила притяжения обычно описывается следующей формулой:

$$F_{прит} = \frac{-b}{r^{m+1}}$$

где b и m - постоянные целые числа и зависят от природы решетки.
По мере сближения частиц при малых r резко возрастает сила отталкивания.
Обычно полагают

$$F_{от} = \frac{a}{r^{n+1}}$$

где a и n целые постоянные числа, зависящие от типа решетки.

Для того чтобы силы отталкивания при малых расстояниях между частицами превышали силу притяжения, необходимо чтобы *n*>*m* (для некоторых кристаллов полагают n=12, m=6).

Тогда суммарную силу взаимодействия можно представить в виде:

$$F = \frac{a}{r^{n+1}} - \frac{b}{r^{m+1}}$$

Зная, что

$$F = -\frac{dU}{dr}$$

можно показать, что суммарная потенциальная энергия взаимодействия системы 2-х частиц *U* определяется формулой:

$$U = \frac{A}{r^{n}} - \frac{B}{r^{m}}$$

где $A = \frac{a}{n}$ $B = \frac{b}{m}$

потенциала отталкивания был больше показателя степени потенциала притяжения, т. е. чтобы выполнялось условие . Из условия минимума энергии

$n > m$

$\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r=r_0} = 0$

найдем равновесное состояние между атомами :

r_0

$$r_0 = \left(\frac{nb}{ma}\right)^{\frac{1}{n-m}}$$

$$U_0 = -\frac{a}{r_0^m}\left(1 - \frac{m}{n}\right) \qquad (2.12)$$

следует, что энергетическое сцепление в основном определяется потенциалом сил притяжения.

Таким образом, величина энергии связи определяется:

- притяжением атомов, обусловленным взаимодействием валентных электронов;
- кулоновским отталкиванием внутренних оболочек и ядер.

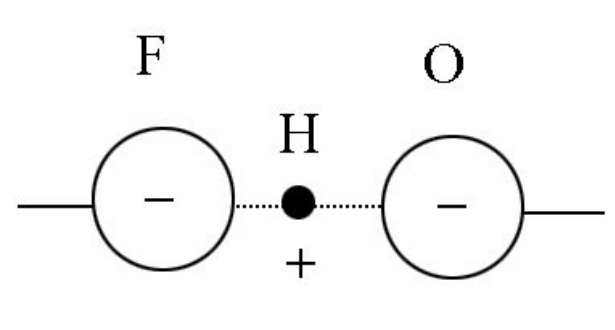
Водородная связь является частным случаем межмолекулярных связей. Это диполь-дипольная связь двух постоянных диполей. Постоянный диполь создает электрическое поле:

$$E \sim \frac{p_1}{r^3}$$

Энергия и сила взаимодействия диполей:

$$U \sim \frac{p_2 p_1}{r^3} \qquad F \sim \frac{1}{r^4}$$

Для возникновения водородной связи нужно, чтобы в молекуле был один или несколько атомов водорода, связанных с электроотрицательными атомами (O, N, F). Водородные связи характерны для таких веществ как H_2O, NH_3, HF. Они менее прочные, чем ковалентные в 20 раз.



Ван-дер-ваальсова связь также является диполь-дипольной, как и водородная, но, в отличие от последней – это взаимодействие неполярных молекул, в которых дипольный момент не постоянный, а флуктуирующий.
Под действием ван-дер-ваальсовых сил образуются так называемые молекулярные кристаллы, к числу которых относят почти все кристаллы органических веществ. Эти связи гораздо слабее всех рассмотренных выше и поэтому заметно проявляют себя при отсутствии условий для возникновения ионной, ковалентной металлической или водородной связи.
У атома имеется флуктуирующий дипольный момент, определяемый положением электронов на орбитах, он создает поле:

$$E \sim \frac{p_1}{r^3}$$

которое поляризует соседний атом, в результате у него наводится дипольный момент

$$p_2 = \kappa E$$

κ - диэлектрическая восприимчивость

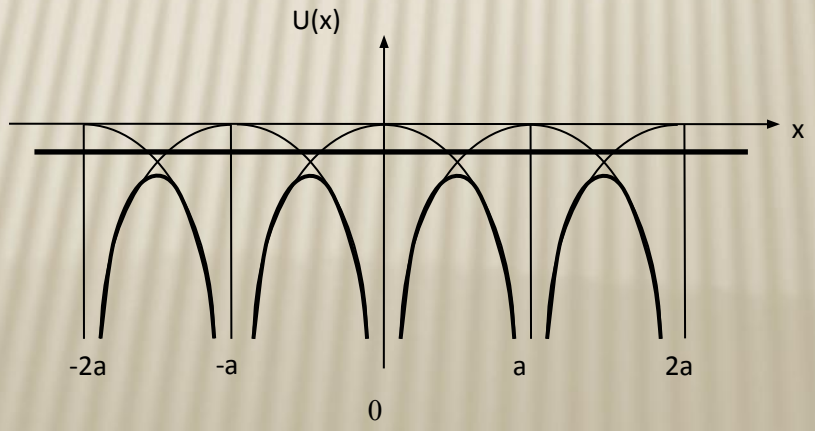
Энергия взаимодействия диполей и сила:

$$U \sim \frac{p_2 p_1}{r^3} = -\frac{\kappa p_1^2}{r^6} \qquad F \sim \frac{1}{r^7}$$

Энергия связи в молекулярных кристаллах довольно мала ~0,1 эВ на один атом. В ионных и ковалентных твердых телах энергия связи больше в 100 раз, т.е. ~10эВ на атом. В металлах энергия связи находится в пределах от 1 до 5 эВ на атом. Молекулярные кристаллы имеют низкую температуру плавления и возгонки. По электрическим свойствам они являются идеальными изоляторами, с высоким удельным сопротивлением и оптическими свойствами, характеризующимися низким показателем преломления и низкой диэлектрической проницаемостью.

Ковалентная связь образуется за счет перекрытия электронных облаков, в результате между атомами образуется сгусток отрицательного заряда, который стягивает два атома. Атом в зависимости от его валентности может иметь несколько таких связей, расположенных под определенными углами друг к другу. Атомы в ковалентном кристалле соединяются за счет ковалентных связей, причем углы между связями и их "длины" могут слегка отличаться для кристаллов с разной структурой. Типичным ковалентным кристаллом можно считать алмаз. В его решетке каждый атом окружен четырьмя соседями, расположенными симметрично по углам тетраэдра относительно него. Именно так часто располагаются ковалентные связи атома углерода. Кристаллы с ковалентной связью обладают высокой твердостью и малой электропроводностью при низких температурах.

Металлическая связь. У атомов первых групп периодической системы элементов (левая часть таблицы) на последней оболочке заполнено электронами лишь небольшое количество мест. Волновые функции тех электронов, которые находятся на этой оболочке (2s), гораздо сильнее “размазаны” в пространстве, чем волновые функции электронов предпоследней занятой оболочки (1s). Таким образом, 2s электроны в среднем находятся от ядра примерно в 5 раз дальше, чем 1s электроны. При сильном сближении атомов (до соприкосновения 1s оболочек) среднее расстояние 2s электронов до “чужих” ядер становится меньшим, чем до “своего” ядра. Сближение электронов как с “чужими” ядрами, так и со “своими”, уменьшает потенциальную энергию системы, что означает возникновение сил притяжения между атомами. При таком сближении атомов потенциальные ямы поверху сливаются. Если в области слияния имеются электронные уровни, то соответствующие электроны “обобществляются” и принадлежат всему кристаллу. Так возникает металлическая связь.



Таким образом, для появления металлической связи нужно, чтобы в атоме присутствовали слабо связанные электроны. Выигрыш в энергии, получаемый при образовании металлической связи, оказывается тем заметнее, чем большее число соседей имеет атом. Предел сближению атомов кладет отталкивание заполненных оболочек, связанное с принципом Паули.

Таблица 1.3. **Краткая классификация типов связи в твердых телах**

Тип связи	Типичные примеры				Некоторые характерные свойства
	Вещество	Кристалическая структура	Энергия связи, эВ/молекула	Расстояние между ближайшими соседями, Å	
Вандерваальсова (молекулярные кристаллы)	Аргон	Г. ц. к.	0,1	3,76	Низкие температуры плавления и кипения
	Хлор	Тетрагональная	0,3	4,34	Высокая сжимаемость
	Водород	Г. п. у.	0,01	3,75	Высокие диэлектрические свойства Прозрачен для фотонов с энергией в далекой УФ-области
Ковалентная	Кремний	Кубическая (алмаз)	3,7	2,35	Низкая сжимаемость и высокая прочность. Во многих случаях высокая температура плавления
	InSb	Кубическая (цинковая обманка)	3,4	2,80	Диэлектрики или полупроводники
	Mg_2Sn	Кубическая (флюорит)	1,0	2,92	Сильное поглощение фотонов с энергиями выше края собственного поглощения, прозрачны (в отсутствие примесей) для бо́льших длин волн
Ионная	KCl	Кубическая (каменная соль)	7,3	3,14	Довольно пластичны. Часто диссоциируют при нагревании. Диэлектрики при низких температурах
	AgBr	Кубическая (каменная соль)	5,4	2,88	Дефекты решетки обусловливают ионную проводимость при более высоких температурах
	BaF_2	Кубическая (флюорит)	17,3	2,69	Обладают поглощением остаточных лучей в ИК-области спектра и собственным поглощением
Водородная	Лед	Гексагональная	0,5	1,75	Множество аллотропных форм Не проводят электрического тока Высокие диэлектрические свойства Оптическая прозрачность
Металлическая	Натрий	О. ц. к.	1,1	3,70	Большое межатомное расстояние и высокое координационное число
	Серебро	Г. ц. к.	3,0	2,88	Хорошая электропроводность
	Никель	Г. ц. к.	4,4	2,48	Отсутствие прозрачности и высокая отражательная способность в ИК- и видимой области спектра Прозрачны в УФ-области спектра