

Министерство образования и науки России
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Пензенский Государственный Университет»
Факультет приборостроения, информационных технологий и
электроники
Кафедра «Физика»

Курсовая работа по дисциплине:
«Физика твердого тела»
на тему: «Типы связей в кристаллах»

Выполнила: ст. гр. 14ПФ1

Ярославцева Е.А.

Проверил: к.т.н.

Евдокимов С.В.

Принято к защите 15.12.17

Дата, подпись преподавателя

Оценка хорошо

Оценка, подпись преподавателя

Пенза 2017 год

Министерство образования и науки РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«Пензенский государственный университет»

Факультет приборостроения, информационных технологий и
электроники

Кафедра «Физика»

«УТВЕРЖДАЮ»

Заведующий кафедрой


М.Б.Семенов
(подпись, инициалы, фамилия)

«30» октября 2017г.

ЗАДАНИЕ

по курсовой работе студента

Ярославцева Елена Александровна

по дисциплине «Физика твердого тела»

Группа 14ПФ1

1. Тема работы: Типы связей в кристаллах

2. Руководитель к.т.н. Евдокимов С.В.

3. Срок сдачи студентом законченной работы 30.10.2017

4. Перечень подлежащих разработке вопросов:

- Рассмотреть основные типы связей в кристаллах.
- Ознакомиться с классификацией кристаллов.
- Изучить силы, действующие между частицами твердого тела.

Подпись студента

Подпись преподавателя



СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ТИПЫ СВЯЗЕЙ В КРИСТАЛЛАХ	6
1. ИОННАЯ СВЯЗЬ	6
2. КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ	13
3. МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ	16
4. ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ	19
5. ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ	21
6. КЛАССИФИКАЦИЯ КРИСТАЛЛОВ ПО ТИПУ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ	22
7. СИЛЫ, ДЕЙСТВУЮЩИЕ МЕЖДУ ЧАСТИЦАМИ ТВЕРДОГО ТЕЛА	22
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	24

ВВЕДЕНИЕ

Между частицами в кристалле могут существовать различные типы связи. Тип связи определяется электронным строением атомов, вступающих во взаимодействие. Элементарные частицы сближаются на определенное расстояние, которое обеспечивает наибольшую термодинамическую стабильность - минимум энергии связи. Энергия связи определяет физические свойства материалов. Все кристаллы по характеру связи условно подразделяют на: молекулярные, ковалентные, металлические и ионные, но такое деление условно, т.к. может действовать и несколько типов связи.

Физика твёрдого тела является в настоящее время одним из важнейших разделов науки, имеющим весьма широкое практическое применение. Она лежит в основе материаловедения, производства полупроводников., магнитных материалов, искусственных драгоценных камней (алмазов, рубинов и т.д.), оптических кристаллов и т.д.

В отличие жидкостей и газов, твёрдые тела обладают упругостью формы. Это значит, что при изменении формы твёрдого тела под воздействием внешних сил в этом теле возникают внутренние упругие силы, стремящиеся вернуть твёрдое тело к первоначальной форме. Иными словами, твёрдое тело обладает способностью сохранять (при неизменной температуре) свою форму и размеры.

Твёрдые тела благодаря этому весьма важному качеству имеют широкое применение в технике. Можно с полной определённой сказать, что без твёрдого тела нельзя создать ни одной машины, ни механизма. В подавляющем большинстве машин, механизмов и других технических средств исполнительные «органы» представляют собой твёрдые тела.

Если раньше твёрдые тела применялись в технике почти исключительно в качестве конструкционного материала, то по мере

накопления знаний о физике твёрдого тела, технические применения последнего становятся гораздо обширнее и разнообразнее. Сейчас твёрдые тела играют самостоятельную роль, выполняя функции тонких физических приборов (оптических, полупроводниковых, сверхпроводящих и т.д.)

Упорядоченность строения кристаллических твёрдых тел и связанная с этим анизотропность их свойств обусловили широкое применение кристаллов в науке и технике.

Изучение свойств твёрдого тела открывает возможности создания новых материалов, каких не создала природа. Сюда относятся жаропрочные или, наоборот, очень легкоплавкие сплавы, сверхтвёрдые материалы, вещества, обладающие интересными электрическими свойствами (полупроводники).

ТИПЫ СВЯЗЕЙ В КРИСТАЛЛАХ

1. ИОННАЯ СВЯЗЬ

Ионные кристаллы состоят из положительных и отрицательных ионов. Эти ионы образуют кристаллическую решетку за счет того, что кулоновское притяжение между ионами противоположного знака сильнее, чем кулоновское отталкивание между ионами одного знака. Таким образом, ионная связь — это связь, обусловленная в основном электростатическим взаимодействием противоположно заряженных ионов. Кристаллы с ионной связью при низких температурах являются диэлектриками. При температурах близких к температуре плавления они становятся проводниками электричества. Структуры двух наиболее характерных ионных кристаллов — хлористого натрия и хлористого цезия — были показаны на рис. 1.1—1.4. Взаимодействие между катионами и анионами не зависит от направления, поэтому о ионной связи говорят как о ненаправленной. Каждый катион может притягивать любое число анионов, и наоборот. Вот почему ионная связь является ненасыщенной. Число взаимодействий между ионами в твердом состоянии ограничивается лишь размерами кристалла. Идеальной ионной связи практически не существует. Даже в тех соединениях, которые обычно относят к ионным, не происходит полного перехода электронов от одного атома к другому; электроны частично остаются в общем пользовании. Поэтому "молекулой" ионного соединения следует считать весь кристалл.

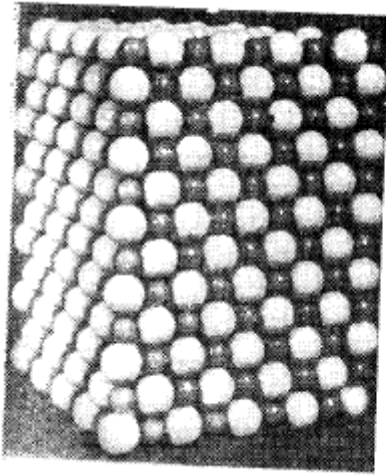


Рис. 1.1

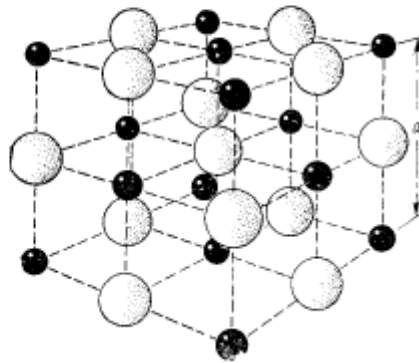


Рис. 1.2

Рис. 1.1. Модель структуры хлористого натрия [6].

Ионы натрия имеют меньшие размеры, чем ионы хлора

Рис. 1.2. Кристаллическая структура хлористого натрия. Пространственной решеткой является гранецентрированная кубическая решетка, а базис состоит из иона с координатами 000 и иона СГ с координатами [6].

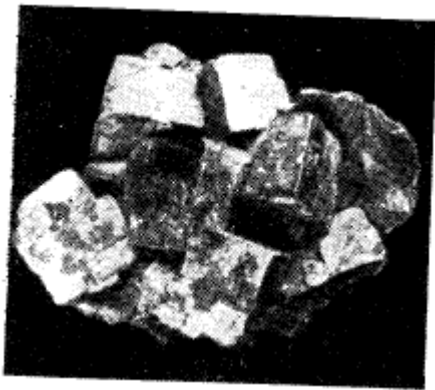


Рис. 1.3

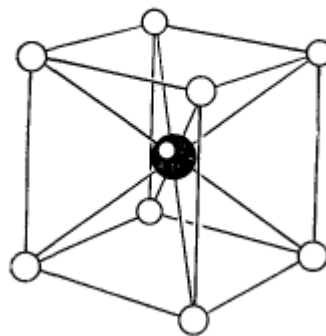


Рис. 1.4

Рис. 1.3. Природные кристаллы сульфида свинца PbS , имеющие структуру типа NaCl . (В. Burleson.) [6].

Рис. 1.4. Кристаллическая структура хлористого цезия. Пространственной



решеткой является простая кубическая решетка, а базис состоит из иона с координатами 000 и иона Cl^- с координатами $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$. [6].

Ионной моделью химической связи широко пользуются для описания свойств многих веществ, в первую очередь, соединений щелочных и щелочноземельных металлов с неметаллами. Это обусловлено простотой описания таких соединений: считают, что они построены из несжимаемых заряженных сфер, отвечающих катионам и анионам. При этом ионы стремятся расположиться таким образом, чтобы силы притяжения между ними были максимальными, а силы отталкивания - минимальными.

Электронные оболочки всех ионов простого ионного кристалла соответствуют электронным оболочкам, характерным для атомов инертных газов. Согласно периодической системе элементов (см. таблицу 1.) нейтральные атомы лития и фтора имеют следующую структуру электронной оболочки: Li , F — 1 в то время как в кристалле фтористого лития однократно заряженные ионы имеют электронные конфигурации, характерные соответственно для атомов гелия и неона: $\text{Li}^+ \text{---}$, $\text{F}^- \text{---}$.

Таблица 1. Периодическая таблица с конфигурациями внешних электронных оболочек нейтральных атомов в основном состоянии

H ¹																	He ²				
1s																	1s ²				
Li ³	Be ⁴															B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸	F ⁹	Ne ¹⁰
2s	2s ²															2s ² 2p	2s ² 2p ²	2s ² 2p ³	2s ² 2p ⁴	2s ² 2p ⁵	2s ² 2p ⁶
Na ¹¹	Mg ¹²															Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S ¹⁶	Cl ¹⁷	Ar ¹⁸
3s	3s ²															3s ² 3p	3s ² 3p ²	3s ² 3p ³	3s ² 3p ⁴	3s ² 3p ⁵	3s ² 3p ⁶
K ¹⁹	Ca ²⁰	Sc ²¹	Ti ²²	V ²³	Cr ²⁴	Mn ²⁵	Fe ²⁶	Co ²⁷	Ni ²⁸	Cu ²⁹	Zn ³⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴	Br ³⁵	Kr ³⁶				
4s	4s ²	3d 4s ²	3d ² 4s ²	3d ³ 4s ²	3d ⁴ 4s	3d ⁵ 4s ²	3d ⁶ 4s ²	3d ⁷ 4s ²	3d ⁸ 4s ²	3d ¹⁰ 4s	3d ¹⁰ 4s ²	4s ² 4p	4s ² 4p ²	4s ² 4p ³	4s ² 4p ⁴	4s ² 4p ⁵	4s ² 4p ⁶				
Rb ³⁷	Sr ³⁸	Y ³⁹	Zr ⁴⁰	Nb ⁴¹	Mo ⁴²	Tc ⁴³	Ru ⁴⁴	Rh ⁴⁵	Pd ⁴⁶	Ag ⁴⁷	Cd ⁴⁸	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te ⁵²	I ⁵³	Xe ⁵⁴				
5s	5s ²	4d 5s ²	4d ² 5s ²	4d ⁴ 5s	4d ⁵ 5s	4d ⁵ 5s	4d ⁷ 5s	4d ⁸ 5s	4d ¹⁰ -	4d ¹⁰ 5s	4d ¹⁰ 5s ²	5s ² 5p	5s ² 5p ²	5s ² 5p ³	5s ² 5p ⁴	5s ² 5p ⁵	5s ² 5p ⁶				
Cs ⁵⁵	Ba ⁵⁶	La ⁵⁷	Hf ⁷²	Ta ⁷³	W ⁷⁴	Re ⁷⁵	Os ⁷⁶	Ir ⁷⁷	Pt ⁷⁸	Au ⁷⁹	Hg ⁸⁰	Tl ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po ⁸⁴	At ⁸⁵	Rn ⁸⁶				
6s	6s ²	5d 6s ²	4f ¹⁴ 5d ² 6s ²	5d ³ 6s ²	5d ⁴ 6s ²	5d ⁵ 6s ²	5d ⁶ 6s ²	5d ⁸ -	5d ⁹ 6s	5d ¹⁰ 6s	5d ¹⁰ 6s ²	6s ² 6p	6s ² 6p ²	6s ² 6p ³	6s ² 6p ⁴	6s ² 6p ⁵	6s ² 6p ⁶				
Fr ⁸⁷	Ra ⁸⁸	Ac ⁸⁹																			
7s	7s ²	6d 7s ²	Ce ⁵⁸	Pr ⁵⁹	Nd ⁶⁰	Pm ⁶¹	Sm ⁶²	Eu ⁶³	Gd ⁶⁴	Tb ⁶⁵	Dy ⁶⁶	Ho ⁶⁷	Er ⁶⁸	Tm ⁶⁹	Yb ⁷⁰	Lu ⁷¹					
			4f ²	4f ³	4f ⁴	4f ⁵	4f ⁶	4f ⁷	4f ⁷	4f ⁹	4f ¹⁰	4f ¹¹	4f ¹²	4f ¹³	4f ¹⁴	4f ¹⁴					
			6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²					
			Th ⁹⁰	Pa ⁹¹	U ⁹²	Np ⁹³	Pu ⁹⁴	Am ⁹⁵	Cm ⁹⁶	Bk ⁹⁷	Cf ⁹⁸	Es ⁹⁹	Fm ¹⁰⁰	Md ¹⁰¹	No ¹⁰²	Lw ¹⁰³					
			-	5f ²	5f ³	5f ⁴	5f ⁶	5f ⁷	5f ⁷	5f ⁷	6d	6d	7s ²								
			6d ²	6d	6d	6d	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²											
			7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²												

[6].

Атомы, стоящие в периодической системе Менделеева рядом с инертными газами, обладают склонностью принимать их конфигурацию путем отдачи или принятия электронов. У атомов щелочных металлов, стоящих непосредственно за инертными газами, валентный электрон движется вне заполненного слоя и связан с ядром слабо. У галоидов, стоящих непосредственно перед инертными газами, недостает одного электрона для заполнения устойчивого слоя благородного газа. Поэтому они обладают высоким средством к дополнительному электрону.

Связь между такого рода атомами, т. е. между типичными металлами и галоидами, осуществляется следующим образом. В начале происходит перезарядка обоих атомов: электрон от атома металла переходит к атому галоида. При этом атом металла превращается в положительно заряженный ион, атом галоида - в отрицательно заряженный ион.

Эти ионы взаимодействуют по закону Кулона, как два разноименных заряда. Такая связь получила название ионной, или полярной [5].

Энергия притяжения ионов, отстоящих друг от друга на расстояние r , равна:

$$U_{\text{п}} = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1)$$

где q – заряд ионов;

ϵ_0 – диэлектрическая постоянная;

r – расстояние между ионами.

Борн и другие исследователи выражали энергию отталкивания следующим соотношением:

$$U = \frac{B}{r^n} \quad (2)$$

где B и n постоянные.

Результирующая энергия взаимодействия ионов равна

$$U = \frac{B}{r^n} - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (3)$$

Так же атомы инертных газов имеют замкнутые электронные оболочки и распределение заряда в них имеет сферическую симметрию. Поэтому можно ожидать, что распределение заряда каждого иона в ионном кристалле будет приближенно обладать сферической симметрией, которая несколько нарушается в области соприкосновения соседних атомов. Это подтверждается рентгеновскими данными (рис. 1.5).

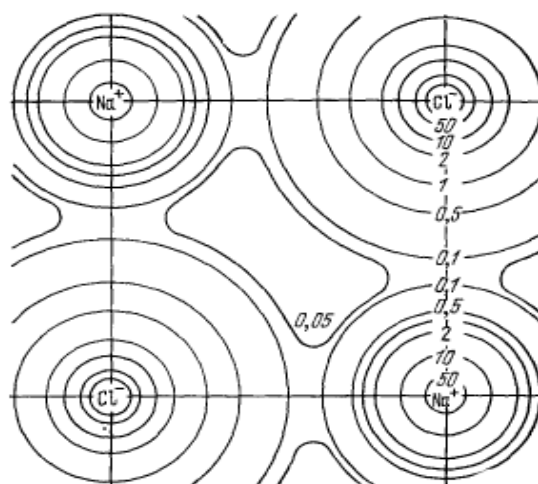


Рис. 1.5.

Рис. 1.5. Распределение электронной плотности в базовой плоскости кристалла NaCl, полученное с помощью рентгеновского исследования этого кристалла [6].

Грубые оценки показывают, что мы, по-видимому, не ошибаемся, считая, что основная часть энергии связи в ионных кристаллах обусловлена кулоновским (т. е. электростатическим) взаимодействием. Расстояние между положительным ионом и ближайшим отрицательным ионом в кристалле хлористого натрия равно $2,81 \cdot 10^{-8}$ см, поэтому потенциальная энергия, связанная со взаимным притяжением пары ионов, равна 5,1 эВ. Эту величину можно сопоставить (рис. 1.6) с известной величиной энергии связи кристалла NaCl — 7,9 эВ на одну молекулу, рассматривая процесс образования

N:

кристалла из разделенных бесконечно далеко ионов и. Значения 5,1 и 7,9 — одного порядка величины.

Этот результат является весьма обнадеживающим и дает нам основание попытаться уже более точно рассчитать энергию решетки хлористого натрия. При оценке энергии связи (рис. 3.6) использовалась экспериментальная величина энергии сродства к электрону иона **Cl⁻** из табл. 2.

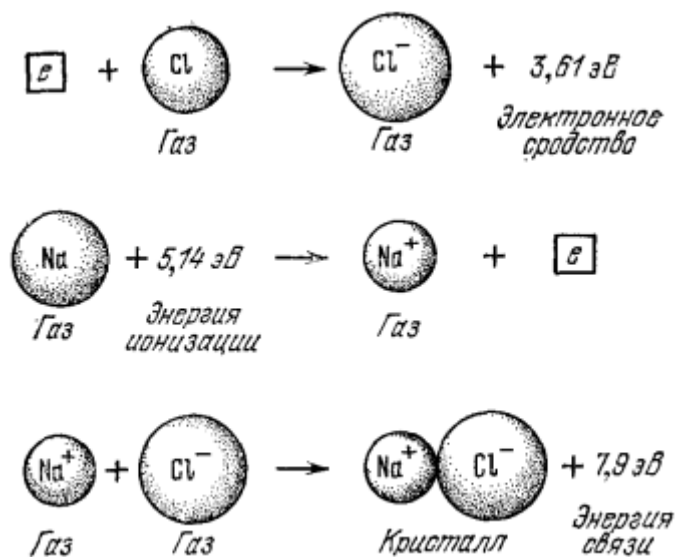


Рис.1.6

Рис 1.6. Энергия, приходящаяся на одну молекулу кристалла хлористого натрия, равна $(7.9 - 5.1 + 3.6) = 6.4$ эВ. Эта величина ниже энергии отдельных нейтральных атомов. Энергия связи для отдельных ионов равна 7,9 эВ на одну молекулу. Все данные, приведенные на рисунке, получены экспериментально [6].

Таблица 2.

Энергия сродства к электрону в (эВ) для отрицательных ионов [6]

Атом	Теория	Эксперимент	Атом	Теория	Эксперимент
H	0,7542	$0,77 \pm 0,02$	Si	1,39	—
Li	0,58	—	P	0,78	—
C	1,17	$1,25 \pm 0,03$	S	2,12	$2,07 \pm 0,07$
N	-0,27	—	Cl	3,56	$3,613 \pm 0,003$
O	1,22	$1,465 \pm 0,005$	Br	—	$3,363 \pm 0,003$
F	3,37	$3,448 \pm 0,005$	I	—	$3,063 \pm 0,003$
Na	0,78	—	W	—	$0,50 \pm 0,3$
Al	0,49	—	Re	—	$0,15 \pm 0,1$

2.КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ

Ковалентная связь осуществляется посредством классической электронной пары. В химии и особенно в органической химии эта связь называется гомополярной.

Наличием ионной и ван-дер-ваальсовой связи невозможно объяснить существование соединений типа H_2 , O_2 , N_2 , ... и т. п., а также связи в атомных кристаллах типа алмаза. Однородные атомы не могут образовать, очевидно, противоположно заряженные ионы путем перераспределения валентных электронов, как в случае взаимодействия металлов с галоидами. С другой стороны, прочность связи в молекулах H_2 , O_2 , N_2 , ... значительно больше той, которую способны обеспечить силы Ван-дер-Ваальса. Для такого рода соединений силы Ван-дер-Ваальса играют обычно роль небольшой поправки к той связи, которая определяет прочность соединений. Эта связь получила название ковалентной связи [3].

Количественно молекула водорода была рассчитана впервые Гейтлером и Лондоном в 1927 г. Эти расчеты показали, что система, состоящая из двух сближенных атомов водорода, в зависимости от направления спина в них может обладать двумя значениями энергии:

$$U_s = 2E_0 + \frac{K + A}{1 + S^2} \quad (4)$$

- при антипараллельном направлении спинов и

$$U_a = 2E_0 + \frac{K - A}{1 - S^2} \quad (5)$$

- при параллельном направлении спинов.

Здесь $2E_0$ – суммарная энергия двух изолированных атомов водорода, K – энергия электростатического взаимодействия электронов с ядрами,

электронов между собой и ядер между собой. Ее называют также кулоновской энергией; по знаку она отрицательна. А представляет собой энергию обменного взаимодействия, возникающую вследствие обмена атомов электронами. S – так называемый интеграл неортогональности, величина которого заключена в следующих пределах: $0 \leq S \leq 1$. Состояние с энергией U_s называют симметричным, а с энергией U_a – антисимметричным. Так как K и A отрицательны, а $S < 1$, то при образовании симметричного состояния энергия системы уменьшается по сравнению с энергией двух изолированных атомов:

$$U_s < 2E_0. \quad (6)$$

Это соответствует возникновению сил притяжения. Вследствие того, что по абсолютной величине обменная энергия системы A значительно превосходит кулоновскую K, уменьшение энергии системы происходит в основном за счет A. Поэтому силу притяжения, возникающую между атомами, называют обменной силой, или обменной связью. По той же

причине, т. е. вследствие того что , при образовании антисимметричного состояния энергия системы увеличивается. Это соответствует возникновению сил отталкивания.

Ковалентная связь является сильной связью; например, связь между двумя атомами углерода в алмазе имеет энергию связи 7,3 эВ, если рассматриваются отдельные нейтральные атомы. Эта величина сравнима с силой связи в ионных кристаллах, несмотря на тот факт, что ковалентная связь является связью, осуществляемой между нейтральными атомами.

Так же ковалентная связь является наиболее универсальной в том плане, что ей подчиняется подавляющее большинство веществ как органических, так и неорганических.

Ковалентная связь характеризуется явно выраженным свойством направленности. Так, в кристаллах углерода, кремния и германия, имеющих

структуру алмаза, каждый атом помещается в центре тетраэдра, образованного четырьмя атомами, являющимися его ближайшими соседями, хотя такое расположение и приводит к «просторной» в геометрическом смысле упаковке атомов в решетке. В структурах с тетраэдрическими связями каждый атом может иметь только четырех ближайших соседей, тогда как в плотноупакованных структурах число ближайших соседей равно двенадцати.

Ковалентная связь образуется обычно двумя электронами, по одному от каждого из соединяющихся атомов. Электроны, образующие связь, стремятся к частичной локализации в пространстве между двумя атомами, соединенными этой связью. Спины этих двух электронов анти параллельны. Согласно принципу Паули атомы с заполненными электронными оболочками отталкиваются. Если оболочки не заполнены, то перекрытие электронных оболочек может происходить без перехода электронов на более высокие энергетические уровни.

Углероду, кремнию и германию не хватает четырех электронов до заполнения их электронных оболочек, и поэтому атомы этих элементов могут притягиваться за счет перекрытия оболочек. Электронная конфигурация атома углерода такова:..

Если кристаллы с ковалентным и ионным типами связи рассматривать как предельные случаи, то между ними имеется, по видимому, непрерывный ряд кристаллов, обладающих промежуточными типами связи. Часто бывает важно оценить, в какой степени данная связь является ионной или ковалентной. Весьма успешная полуэмпирическая теория частично ионной или ковалентной связи в диэлектрическом кристалле была разработана Филипсом [6].

Связь между атомами водорода в молекуле является одним из наиболее простых примеров ковалентной связи. Этот вопрос детально обсуждается Полингом и Уилсоном [6].

Сила связи зависит от относительной ориентации спинов не потому, что между спинами действуют сильные магнитные дипольные силы, а потому, что в соответствии с ориентацией спинов в силу действия принципа Паули изменяется распределение заряда. Зависящая от взаимной ориентации спинов кулоновская энергия называется обменной энергией. Суть ковалентной связи по методу валентных связей (ВС) заключается в том, что атомы, объединяя свои не спаренные валентные электроны с антипараллельными спинами в общую электронную пару, образуют более сложную частицу.

Характерными особенностями ковалентной связи, отличающей ее от других видов связи, является насыщаемость и направленность. Насыщаемость выражает то, что каждый атом способен образовать ковалентную связь лишь с определенным числом своих соседей. Так, каждый атом водорода может устанавливать связь лишь с одним своим соседом. Пара электронов, образующих эту связь, обладает антипараллельными спинами и занимает одну квантовую ячейку. Третий атом в этих условиях будет уже не притягиваться, а отталкиваться. Валентная связь образует в том направлении, в котором расположена наибольшая часть электронного облака, соответствующего валентным электронам. При этом осуществляется максимальное перекрывание облаков связующих электронов. Это и означает, что валентная связь имеет направленный характер.

3.МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Образование металлического состояния невозможно объяснить ни с точки зрения ионной, ни с точки зрения ковалентной связи. В металлах действует особый вид связи, получивший название металлической. Внешние валентные электроны в атомах металла связаны с ядром относительно слабо. При образовании жидкого и твердого состояний атомы

располагаются настолько близко друг к другу, что валентные электроны приобретают способность покидать свои атомы и свободно перемещаться внутри решетки. Таким образом, возникает весьма однородное распределение отрицательного заряда в кристаллической решетке металла [5]. Связь в решетке металла возникает вследствие взаимодействия положительных ионов с электронным газом. Электроны, находящиеся между ионами, «стягивают» их, стремясь уравновесить силы отталкивания, действующие между одноименно заряженными ионами. С уменьшением расстояния между ионами увеличивается плотность электронного газа, вследствие чего растет сила, стягивающая ионы. С другой стороны, по мере уменьшения расстояния между ионами увеличиваются силы отталкивания, стремящиеся удалить ионы друг от друга. При достижении такого расстояния между ионами, при котором силы притяжения уравниваются силами отталкивания, решетка становится устойчивой.

Металлическая связь имеет сходство с валентной связью, так как в их основе лежит обобществление внешних валентных электронов. Однако в случае валентной связи в обобществлении электронов участвуют пары атомов, являющиеся ближайшими соседями, и обобществлению подвергаются только пары электронов; эти электроны все время находятся между атомами. В случае же металлической связи в обобществлении электронов участвуют все атомы кристалла и обобществленные электроны не локализируются уже у своих атомов, а свободно перемещаются внутри всей решетки [5].

Металлы характеризуются высокой электропроводностью, и поэтому следует думать, что значительная часть электронов в металле должна быть свободной, чтобы иметь возможность перемещаться. Обычно на атом приходится один или два свободных электрона. Электроны, способные принимать участие в явлении проводимости, называются электронами проводимости. В некоторых металлах взаимодействие ионных остовов с электронами проводимости дает большой вклад в энергию связи, однако

характерной особенностью металлической связи является уменьшение кинетической энергии валентного электрона в металле по сравнению со свободным атомом.

Кристаллы щелочных металлов мы можем представлять себе в виде правильно расположенных положительных ионов, погруженных в более или менее однородную отрицательную электронную «жидкость». Металлы переходных групп и ближайшие к ним в периодической системе элементов металлы имеют крупные электронные d-оболочки и характеризуются большими энергиями связи. Это может быть обусловлено отчасти ковалентной связью и отчасти ван-дер-ваальсовым взаимодействием ионных остовов. В кристаллах железа и вольфрама, например, d-электроны вносят существенный вклад в энергию связи.

Энергия связи щелочных металлов, значительно меньше, чем энергия связи кристаллов галоидных соединений этих металлов — щелочно-галоидных кристаллов; это объясняется тем, что связь, обязанная своим происхождением почти свободным электронам проводимости, не является очень сильной. Одна из причин этого — относительно большие межатомные расстояния в решетке щелочных металлов, поскольку кинетическая энергия электронов проводимости благоприятствует большим межатомным расстояниям, приводя, таким образом, к слабой связи. Вообще, металлы имеют тенденцию кристаллизоваться в относительно плотноупакованные структуры: ГЦК, ОЦК, гексагональную плотноупакованную структуру и некоторые другие плотноупакованные структуры.

Заканчиваем эту часть цитатой из статьи Вигнера и Зейтца [6]: «Если бы имелась такая вычислительная машина, которая была бы в состоянии решить уравнение Шредингера для каждого металла и получить тем самым интересующие нас физические величины, такие как энергия связи, постоянная решетки и аналогичные параметры, то все же неясно, многого ли мы этим достигли бы. Вероятно, полученные результаты совпадали бы с

экспериментально определенными величинами, и ничего особо нового мы из такого расчета не почерпнули бы. Было бы предпочтительней вместо этого иметь реальную картину поведения волновых функций, а также простое описание существа факторов, определяющих связь и различие свойств от металла к металлу».

4.ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

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 известно, что при некоторых условиях атом водорода может быть связан значительными силами притяжения одновременно с двумя атомами, образуя тем самым так называемую водородную связь между ними [6]; энергия такой связи— примерно 0,1 эВ. Считают, что водородная связь имеет в основном ионный характер, поскольку она возникает лишь между наиболее электроотрицательными атомами. Таким атомом может быть атом фтора, кислорода и меньшей степени азота. Эта дополнительная связь называется водородной связью. Она осуществляется между двумя атомами или структурами. Энергия одной водородной связи может изменяться в пределах 0,1-0,5эВ[4].

Типичным примером может служить водородная связь, возникающая между молекулами воды. Связь О-Н, устанавливающаяся между атомом кислорода одной молекулы воды и атомом водорода другой молекулы, ведет себя как маленький диполь $-\delta$ на кислороде и $+\delta$ на водороде. Притяжение между этими зарядами и приводит к возникновению водородной связи. Водородные связи важны не только для взаимодействия молекул H_2O . Они играют важную роль и в полимеризации таких соединений, как HF, HCN и NH_4F .

Учет водородных связей имеет большое значение для понимания свойств многих органических соединений и важных биологических веществ. Водородная связь вызывает ассоциацию молекул жидкостей, приводящую к повышению их вязкости, увеличению точки кипения, аномальному изменению объема при нагревании и т.д.[4].

В предельном случае, когда водородная связь носит чисто ионный характер, атом водорода теряет свой единственный электрон и, отдавая его одному из двух атомов молекулы, превращается в протон, который и осуществляет связь между атомами. Малые размеры протона не позволяют ему иметь ближайшими соседями более чем два атома; атомы столь сильно сближены, что на таком коротком участке не могут поместиться более чем два атома. Таким образом, водородная связь осуществляется только между двумя атомами (рис. 1.7а).

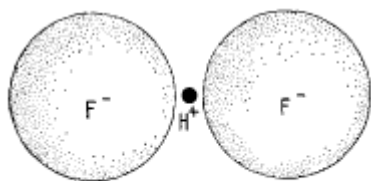


Рис. 1.7а.

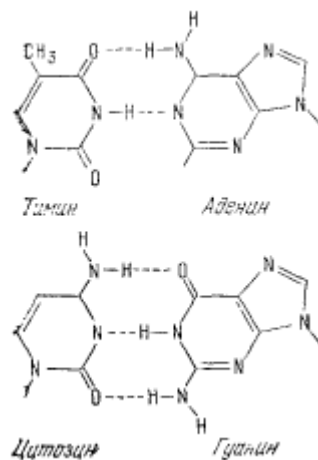


Рис. 1.7б.

Рис. 1.7а. Пример водородной связи между ионами фтора в HF_2^- . Показан предельный случай, когда связь осуществляется с помощью протона [6].

Рис. 1.7б. Водородная связь, осуществляемая между органическими основаниями, что характерно, например, для молекулы ДНК [6].

Водородная связь является важнейшей формой взаимодействия между молекулами и обуславливает вместе с электростатическим притяжением электрических дипольных моментов удивительные физические свойства

воды и льда [6]. Водородная связь ограничивает размеры белковых молекул и обуславливает их обычно наблюдаемую геометрическую структуру.

Она играет также важную роль в таких явлениях, как, например, полимеризация фтористоводородных соединений и муравьиной кислоты. Она существенна для объяснения свойств некоторых сегнетоэлектрических кристаллов, например дигидрофосфата калия (KDP), и играет важную роль в молекулярной генетике ([6]; см. также [6]), обуславливая отчасти возможность такого процесса, как спаривание двух спиралей молекулы ДНК (рис. 1.76).

Учет водородных связей имеет большое значение для понимания свойств многих органических соединений и важных биологических веществ. Водородная связь вызывает ассоциацию молекул жидкостей, приводящую к повышению их вязкости, увеличению точки кипения, аномальному изменению объема при нагревании и т. д. [4].

5. ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Наиболее общим видом связи, возникающим между любыми атомами и молекулами, являются силы Ван-дер-Ваальса. Впервые они были введены для обоснования уравнения состояния реальных газов - уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$(p+a/V^2)(V/b)=RT, (7)$$

где p – давление газа;

a, b – постоянные;

V – объем газа;

R – универсальная газовая постоянная;

T - температура.

в формуле (7) определяют поправки a/V^2 и V/b , учитывающие действие соответственно сил притяжения и отталкивания между молекулами реального газа. Почти в чистом виде эти силы проявляются между

молекулами с насыщенными химическими связями, а также между атомами инертных газов, обуславливая существование их жидкого и твердого состояний.

6.КЛАССИФИКАЦИЯ КРИСТАЛЛОВ ПО ТИПУ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Классификация кристаллов по кристаллическим системам дает представление о геометрических характеристиках кристалла, но не затрагивает вопроса о природе сил, удерживающих атомы (молекулы или ионы) в определенных местах друг относительно друга – в узлах кристаллической решетки [1].

Можно произвести классификацию кристаллов по другому принципу, а именно: в зависимости от физической природы сил, действующих между частицами кристалла. Тогда мы получили четыре типа кристаллов (и кристаллических решеток): ионные, атомные, металлические и молекулярные.

Классификация кристаллов, основанная на типах сил связи, позволяет сделать некоторые обобщения относительно свойств и поведения кристаллов, чего нельзя сделать, рассматривая только геометрию решеток [2].

7.СИЛЫ, ДЕЙСТВУЮЩИЕ МЕЖДУ ЧАСТИЦАМИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

До сих пор мы не учитывали природу сил, удерживающих частицы в строго упорядоченном положении. На самом деле необходимо учитывать природу этих сил, так как она определяет энергию связи в решетке и основные ее свойства. Рассмотрим силы взаимодействия и соответственно энергию связи для двух частичной модели [2].

Пусть мы имеем две частицы, одна из которых расположена в начале координат, а вторая – в бесконечности и из бесконечности приближается к первой частице.

Сила притяжения обычно описывается следующей формулой:

$$(12)$$

где b, m – постоянные целые числа и зависят от природы решетки.

По мере сближения частиц при малых r резко возрастает сила отталкивания.

Обычно полагают

$$, (13)$$

где a, 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:

$$F = \frac{a}{r^{n+1}} - \frac{b}{r^{m+1}}. (14)$$

Зная, это

$$F = - \frac{dU}{dr}, (15)$$

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

$$U = \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^m}. (16)$$

где $B = \frac{b}{m}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Классификация кристаллов по типам связи весьма условна. Многие тела трудно отнести к тому или иному классу кристаллов по типу связи. Но, тем не менее, приближенная классификация кристаллов по типам связи полезна, потому что знание преобладающего типа связи позволяет оценить энергию связи кристалла.

Ионная связь является типичной химической связью, широко распространенной среди неорганических соединений. Ионная связь также присуща многим интерметаллическим соединениям.

Твердые тела с ионной связью имеют высокие точки плавления.

Энергия ковалентной связи также высока о чем свидетельствует высокая температура плавления и большая теплота сублимации тел с этим видом связи.

Металлическая связь, возникающая в результате обобществления валентных электронов, характерна для типичных металлов и многих интерметаллических соединений. Энергия этой связи по порядку величины сравнима с энергией валентной связи.

Наиболее универсальной является связь Ван-дер-Ваальса. Она возникает между любыми частицам. В чистом виде она проявляется при взаимодействии нейтральных атомов и молекул, имеющих заполненные внутренние электронные оболочки. В частности силы Ван-дер-Ваальса обуславливают существование жидкого и твердого состояний инертных газов, водорода, кислорода, азота и многих органических и неорганических соединений, обеспечивают связь в широкой группе валентно-молекулярных кристаллов. Вследствие того что энергия ван-дер-ваальсовой связи низка, все структуры, обусловленные ею, мало устойчивы, легко летучи и имеют низкие точки плавления.

Наконец водородная связь, хотя и является относительно слабой связью, тем не менее, играет исключительно важную роль в природе.

В заключение следует подчеркнуть, что в реальных твердых телах каждая из рассмотренных связей в чистом виде почти никогда не встречается. Практически всегда имеет место наложение двух и более типов связи. Одна из них имеет, как правило, превалирующее значение, определяя структуру и свойства тела.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Н. Ашкрофт, Н. Мермин. Физика твердого тела Т1/ Пер. с англ.; Под ред. М. И. Каганова – изд. « Мир» Москва 1979. - 399 с.
2. Н. Ашкрофт, Н. Мермин. Физика твердого тела Т2/Пер. с англ.; Под ред. М. И. Каганова – изд. « Мир» Москва, 1979. - 422 с
3. Бушманов Б. Н., Хромов Ю. А. Физика твердого тела. Учеб. пособие для вузов. - М.: «Высш. школа», 1971.- 224 с.
4. Блейкмор Дж. Физика твердого тела/ Пер. с англ.- Мир, 1988. - 608 с.
5. Елифанов Г. И. Физика твердого тела. - 2-е изд., перераб. и доп. - М.: «Высш. школа», 1977. – 288 с.
6. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела./ Пер. с англ.; Под ред. А. А. Гусева. – М.: Наука, 1978.
7. Маделунг О. Физика твердого тела: локализация состояния. – М.: Наука, 1985. – 184 с.
8. Харрисон У. Теория твердого тела/Пер. с англ.; Под ред. Р. А. Сириса. – М.: Мир,1972. – 616 с.
9. <http://refoff.ru/440477185.html>
10. <http://www.allbest.ru/>