

она обращается в простую решетку, если в качестве основных выбрать векторы, направленные из любого узла к центрам прилегающих граней:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{1}{2}(\mathbf{a}_y + \mathbf{a}_z), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{1}{2}(\mathbf{a}_z + \mathbf{a}_x), \quad \mathbf{a}_3 = \frac{1}{2}(\mathbf{a}_x + \mathbf{a}_y). \quad (1.5)$$

Тогда получается ромбоэдрическая ячейка, показанная на рис. 2.3. Из рисунка видно, что атомы в ячейке расположены только в восьми ее вершинах, так что на одну ячейку приходится один атом. При выборе такой ромбоэдрической ячейки координаты всех узлов гранецентрированной решетки опять выражаются формулой (1.4).

В кристаллографии показывают, что всего существует 14 типов кристаллических решеток, которые могут быть сведены к простым. Они получили название решеток Бравэ.

Из сказанного видно, что число атомов, принадлежащих одной ячейке, зависит от выбора формы (и размеров) ячейки. Отметим уже сейчас, что знание наименьшего количества атомов в одной ячейке существенно для понимания некоторых явлений в твердом теле. В частности, от этого числа зависят возможные типы колебаний решетки, которые будут рассмотрены в гл. XII.

Важной для дальнейшего характеристикой структуры является координационное число k . Оно указывает, сколько ближайших соседей имеет атом в данной структуре. Так, например, в простой кубической решетке каждый атом имеет шесть ближайших соседей и, соответственно, $k = 6$. В объемноцентрированной кубической решетке каждый атом (находящийся, например, в центре кубической элементарной ячейки) имеет восемь ближайших соседей (в вершинах ячейки) и $k = 8$. Для кубической гранецентрированной решетки $k = 6$.

В кристаллах химических соединений, решетки которых содержат неодинаковые атомы, координационные числа для атомов разного типа могут быть различны. С таким примером мы встретимся ниже.

§ 2. Электронная конфигурация атомов

Как известно из атомной физики, состояние электрона в изолированном атоме определяется четырьмя квантовыми числами: главным квантовым числом n , азимутальным квантовым числом l , магнитным квантовым числом m и спиновым квантовым числом s . Главное квантовое число может принимать положительные целые значения $n = 1, 2, 3, \dots$. Совокупность электронов, характеризуемых одинаковым главным квантовым числом, образует электронную оболочку атома.

Квантовое число l (называемое иногда квантовым числом орбитального импульса) определяет величину момента количества движения электрона и может иметь n различных значений:

$l = 0, 1, 2, \dots, (n - 1)$. В отсутствие внешних магнитных и электрических полей энергия электрона $E = E(n, l)$.

Электроны с одинаковым квантовым числом l образуют группу электронов. Электронная группа есть часть электронной оболочки. В силу исторических традиций, связанных с наименованием оптических спектральных серий (и установленных задолго до развития современной квантовой теории атома), различные электронные группы принято обозначать буквами по следующей схеме:

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots \\ s, p, d, f, \dots$$

В соответствии с этим совокупность электронов, принадлежащих к определенной оболочке и определенной группе, мы будем обозначать указанием главного квантового числа n и буквенного обозначения группы, а индексом сверху указывать фактическое число имеющихся в атоме таких электронов. Так, например, символ $3p^2$ обозначает, что в атоме имеется 2 электрона в квантовых состояниях, характеризующихся квантовыми числами $n = 3$ и $l = 1$.

Третье квантовое число m устанавливает возможные пространственные направления вектора момента количества движения при наличии какого-либо физически выделенного направления и может принимать $(2l + 1)$ значений: $m = -l, -(l - 1), \dots, 0, \dots, (l - 1), l$.

Четвертое квантовое число s обусловлено наличием у самого электрона (независимо от его движения внутри атома) определенного механического момента количества движения («спина») (и связанного с ним магнитного момента). Для собственного механического момента электрона также имеет место пространственное квантование. Однако спиновое квантовое число может принимать только два различных значения: $s = \pm 1/2$.

Согласно принципу Паули в атоме (как и в любой другой системе электронов) в одном и том же квантовом состоянии не может быть более одного электрона. Этот принцип приводит к определенной конечной вместимости электронных групп и электронных оболочек. Согласно сказанному вместимость группы ($l = \text{const}$) равна числу различных возможных значений m , умноженному на 2 (вследствие двух возможных значений s) или $2(2l + 1)$. Это дает для разных групп:

группа:	s	p	d	f	...
l :	0	1	2	3	...
вместимость:	2	6	10	14	...

В каждой заполненной группе всегда имеется четное число электронов, и при этом каждому электрону с определенными квантовыми числами n, l и m всегда соответствует другой электрон с теми же квантовыми числами, но с противоположно направленным спином.

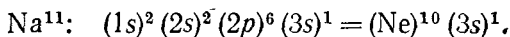
Вместимость оболочек ($n = \text{const}$) равна

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2.$$

Это дает:

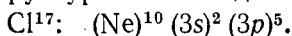
оболочка:	K	L	M	N	O	P
n :	1	2	3	4	5	6
вместимость:	2	8	18	32	50	72

Напомним, наконец, что заполненные электронные группы обладают особой устойчивостью. Наличие таких заполненных групп характерно для атомов благородных газов. Химическая валентность атомов определяется электронами внешних незаполненных групп (валентными электронами). Атомы металлов характеризуются небольшим числом валентных электронов, которые сравнительно легко могут отщепляться от атома. Так, например, атом типичного металла натрия, имеющий порядковый номер $Z = 11$ и обладающий, следовательно, 11 электронами, имеет электронную структуру:



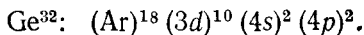
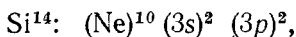
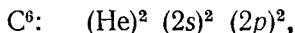
У атома натрия имеется только один валентный электрон $3s$, и поэтому натрий является одновалентным.

У атомов металлоидов, напротив, одна из электронных групп почти заполнена. Так, например, у атома типичного металлоида хлора электронная структура имеет вид:



Здесь для заполнения группы $3p$ (вместимость которой 6 электронов) не хватает всего одного электрона. Поэтому атом хлора тоже одновалентен. Однако, в отличие от натрия, он не отдает, а легко присоединяет один электрон, чем обусловлены его металлоидные свойства.

Приведем еще электронные структуры атомов углерода, кремния и германия, особенно интересных в связи с полупроводниковыми свойствами кристаллов этих элементов:



Все эти элементы расположены в одной и той же подгруппе IV В периодической системы и являются четырехвалентными. Их четырем валентными электронами являются два s -электрона и два p -электрона.

Отметим, что у атомов этих элементов в незаполненной последней группе имеется только два электрона: $(2p)^2$ у углерода, $(3p)^2$ у кремния и $(4p)^2$ у германия. Поэтому можно было бы ожидать, что эти

элементы будут не четырехвалентными, а двухвалентными. В действительности, однако, эти атомы вступают в химические соединения, находясь не в основном, а в возбужденном состоянии, в котором один из s -электронов переходит в группу p . Так, например, для углерода это соответствует конфигурации $(\text{He})^2 (2s)^1 (2p)^3$ и аналогичным конфигурациям для других элементов этой подгруппы. Поэтому указанные четыре s - и p -электрона оказываются принадлежащими к незаполненным группам и являются валентными электронами, способными образовывать так называемую «гибридную $s-p$ -связь».

§ 3. Типы химической связи

Остановимся теперь кратко на основных типах взаимодействия между атомами (подробнее см. например, [1]). Для этого рассмотрим сначала простейший случай двух атомов.

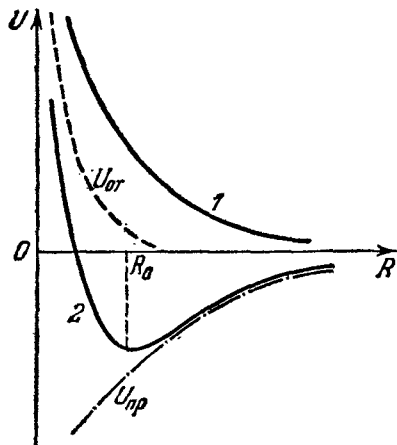


Рис. 2.4. Зависимость потенциальной энергии U двух атомов от расстояния R между их ядрами. Кривая 2 разложена на части, соответствующие силам притяжения (—) и отталкивания (---).

На рис. 2.4 схематически показана зависимость потенциальной энергии U двух атомов от расстояния R между их ядрами для двух важных типичных случаев. При этом энергия атомов в отсутствие взаимодействия ($R = \infty$) принята за начало отсчета. В случае 1 энергия везде положительна и увеличивается при уменьшении расстояния. Это означает, что между атомами действует сила отталкивания при любом значении R , а значит, образование молекулы невозможно. В случае 2 потенциальная энергия имеет минимум при некотором расстоянии R_0 . Здесь возможно образование устойчивой двухатомной молекулы.

Кривую потенциальной энергии типа 2 можно истолковать как результат существования двух сил: притяжения и отталкивания. Полная потенциальная энергия состоит из суммы двух слагаемых: положительного $U_{от}$ (отталкивание), быстро убывающего при увеличении расстояния, и отрицательного $U_{пр}$ (притяжение), уменьшающегося с расстоянием более медленно (рис. 2.4).

Различают следующие основные типы химической связи: а) ионную, или гетерополярную, б) ковалентную, или гомеополярную,