

## Глава 3. ТИПЫ СВЯЗЕЙ В КРИСТАЛЛАХ

---

Кристаллы инертных газов . . . . .	115
Силы Ван-дер-Ваальса—Лондона (117). Взаимно отталкивание атомов (120). Равновесные постоянные решетки (123). Энергия связи (124). Сжимаемость и объемный модуль упругости (125).	
Ионные кристаллы . . . . .	126
Электростатическая энергия, или энергия Маделунга (128). Вычисление постоянной Маделунга (131). Объемный модуль упругости (135).	
Ковалентные кристаллы . . . . .	137
Металлические кристаллы . . . . .	141
Кристаллы с водородными связями . . . . .	142
Атомные радиусы . . . . .	143
Тетраэдрические ковалентные радиусы (145). Радиусы ионов в кристаллах (145).	
Резюме . . . . .	147
Задачи . . . . .	147
Литература . . . . .	772

*Приложение, относящееся к данной главе:*

В Вывод взаимодействия Ван-дер-Ваальса . . . . .	721
--	-----

*Замечание:* Все формулы записаны в системе СГС. Переход к системе СИ не оговаривается, — за исключением формул (3.1) и (3.24), — поскольку он достаточно прост.

---

Окружающий нас мир содержит множество различных типов твердых тел. Сюда относятся и биологические вещества (дезоксирибонуклеиновая кислота и ферменты), и геологические материалы (гранит и слюда), тысячи металлических сплавов и миллионы органических соединений. Все эти материалы построены из атомов менее ста химических элементов. Однако физика твердого тела к настоящему времени достаточно основательно и глубоко изучила главным образом только монокристаллы элементов и простых соединений. Исследования, проведенные на монокристаллах, всегда намного более ценны и несут в себе намного большую информацию, чем исследования, проведенные на поликристаллических образцах. Огромное и все возрастающее практическое значение имеют, однако, и аморфные материалы.

Наблюдаемые различия между типами твердых тел обуславливаются различиями в характере распределения электронов и

ядер в атомах и молекулах и, в особенности, в характере распределения наиболее удаленных от ядра (валентных) электронов и ионных остовов атомов. При изучении того или иного кристалла необходимо выяснить, прежде всего, пространственное расположение ядер и электронов. Определение структуры твердого тела часто может быть осуществлено с помощью дифракционных методов, описанных в гл. 2.

В этой главе мы рассмотрим вопрос о том, что удерживает вместе атомы в кристалле. Связь между ними почти полностью обеспечивается силами электростатического притяжения между отрицательно заряженными электронами и положительно заряженными ядрами. Роль сил магнитного происхождения весьма незначительна, а гравитационными силами вообще можно пренебречь. Задав пространственное распределение электронов и ядер в кристаллах и распределение их скоростей (оба эти распределения в принципе могут быть определены методами квантовой механики), мы можем рассчитать энергию связи в кристалле. Такие специальные понятия, как энергия обменного взаимодействия (обменная энергия), силы Ван-дер-Ваальса, резонансная энергия стабилизации и ковалентные связи, используются только для обозначения резко различных ситуаций.

Для того чтобы с помощью сил электростатического притяжения между валентными электронами и ионными остовами образовать из атомов твердые тела, необходимо выполнить следующие четыре условия, которые не всегда можно совместить друг с другом:

1. Положительно заряженные ионные остовы должны находиться на таком расстоянии друг от друга, чтобы при этом было сведено до минимума электростатическое (кулоновское) отталкивание между ними.

2. Валентные электроны также должны находиться на определенных расстояниях друг от друга, отвечающих тому же требованию.

3. В то же самое время валентные электроны должны быть настолько близко расположены от положительных ионов, чтобы электростатическое притяжение между разноименными зарядами было максимально.

4. При выполнении этих трех условий потенциальная энергия системы может уменьшиться, однако это должно происходить таким образом, чтобы кинетическая энергия системы лишь немного возросла. Согласно квантовой теории любая локализация электронов приводит к увеличению кинетической энергии<sup>1)</sup>.

---

<sup>1)</sup> Предположим, что мы локализовали электрон в области размером  $\Delta x$  (одномерный случай); согласно принципу неопределенности Гейзенберга относительный разброс (диапазон отклонений) импульса  $\Delta(mv) \geq \hbar/2\pi \Delta x$ , где  $\hbar$  — постоянная Планка. Таким образом, кинетическая энергия равна по крайней мере  $\hbar^2/2m(2\pi \Delta x)^2$ . Если  $\Delta x \approx 10^{-8}$  см, то кинетическая энергия равна  $\approx 5 \cdot 10^{-12}$  эрг  $\approx 3$  эВ.

## Значения энергии связи 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																												
$\xrightarrow{\text{эВ/атом}}$ $\xrightarrow{\text{ккал/моль}}$																																													
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 1.825 (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	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tbody> <tr> <td>Ce 4.77 110</td> <td>Pr 3.9 89</td> <td>Nd 3.35 77.2</td> <td>Pm</td> <td>Sm 2.11 48.6</td> <td>Eu 1.80 41.5</td> <td>Gd 4.14 95.4</td> <td>Tb 4.1 94</td> <td>Dy 3.1 71</td> <td>Ho 3.0 70</td> <td>Er 3.3 77</td> <td>Tm 2.6 59</td> <td>Yb 1.6 36</td> <td>Lu (4.4) (102)</td> </tr> <tr> <td>Th 5.926 136.7</td> <td>Pa 5.46 126</td> <td>U 5.405 124.7</td> <td>Np 4.55 105</td> <td>Pu 4.0 92</td> <td>Am 2.6 60</td> <td>Cm</td> <td>Bk</td> <td>Cf</td> <td>Es</td> <td>Fm</td> <td>Md</td> <td>No</td> <td>Lw</td> </tr> </tbody> </table>															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
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																																

Под энергией связи здесь подразумевается энергия, которая требуется для разделения твердого тела на отдельные нейтральные атомы при 0°K. Значения в скобках относятся к температуре 298,15°K или к температуре плавления, причем к той из этих двух, которая ниже. Чтобы получить энергию в Дж/моль, надо значение энергии в ккал/моль умножить на  $4,184 \cdot 10^3$ ; чтобы получить энергию в эрг/атом, надо значение в эВ/атом умножить на  $1,60219 \cdot 10^{-12}$ .

Данные для этой таблицы были предоставлены Брюэром (Leo Brewer) и обработаны Штресслером (S. Strässer).

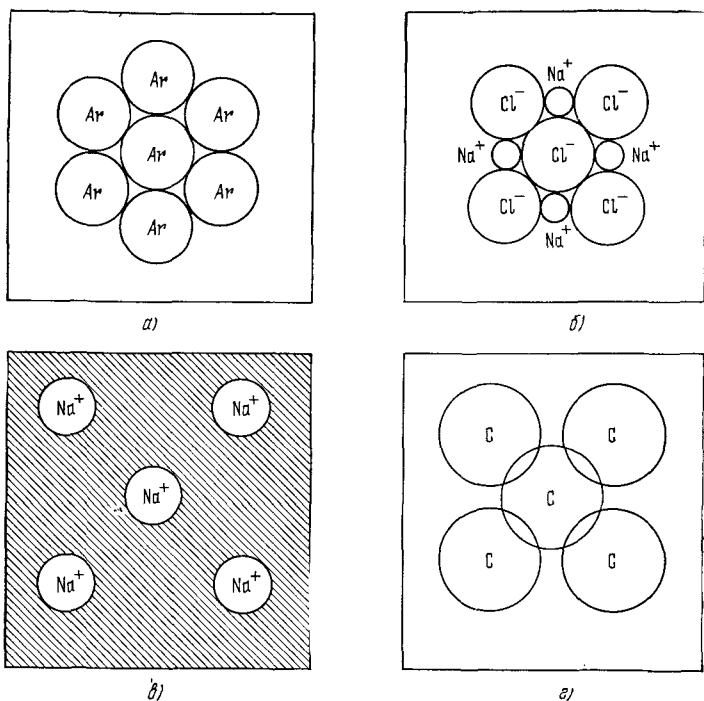


Рис. 3.1. Основные типы связей в кристаллах. а) Кристаллический аргон (ван-дер-ваальсова связь). Нейтральные атомы аргона образуют кристалл за счет слабых сил Ван-дер-Ваальса, действующих между ними и возникающих в результате флуктуаций в распределении заряда атомов. б) Хлористый натрий (ионная связь). Атомы щелочного металла Na отдали свои валентные электроны атомам галогена Cl. Получившиеся при этом ионы образовали кристалл хлористого натрия за счет сил электростатического притяжения между положительными и отрицательными ионами. в) Натрий (металлическая связь). Валентные электроны атомов щелочного металла Na покидают свои атомы и образуют электронную «жидкость», в которую погружены положительные ионы. г) Алмаз (ковалентная связь). Нейтральные атомы углерода образуют кристалл алмаза за счет перекрытия их электронных оболочек.

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). Разность этих двух энергий называется *энергией химической связи* или просто *энергией связи* (cohesive energy).

В табл. 3.1 приведены значения энергии связи для кристаллов химических элементов, отнесенные к отдельным нейтральным атомам. Эти значения получают обычно из термодинамических и спектроскопических данных. Обращает на себя внима-

ние существенное различие в значениях энергии связи для разных столбцов таблицы. Кристаллы инертных газов (правая часть таблицы) имеют малые энергии связи, составляющие несколько процентов и менее от энергий связи для кристаллов элементов в столбце C, Si, Ge, . . . Кристаллы щелочных металлов (левая часть таблицы) имеют промежуточные значения энергии связи. Кристаллы переходных металлов (средние столбцы таблицы) имеют очень большие энергии связи. Ионные кристаллы (в таблице не показанные) также имеют большие значения энергии связи.

На рис. 3.1 схематично показаны основные типы связей в кристаллах. В настоящей главе мы попытаемся разобраться, по крайней мере качественно, в некоторых различиях между этими типами связей.

### КРИСТАЛЛЫ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

Кристаллы инертных газов во многих отношениях являются наиболее простыми из известных нам кристаллов. Некоторые свойства кристаллов инертных газов при температуре абсолютного нуля приведены в табл. 3.2. Эти кристаллы являются прозрачными диэлектриками с низкими значениями энергий связи и низкими температурами плавления. Они состоят из атомов, имеющих очень высокие значения энергий ионизации (см. табл. 3.3). Наиболее удаленные от ядра электронные оболочки

ТАБЛИЦА 3.2

**Некоторые свойства кристаллов инертных газов**  
(экстраполированные к 0°K и нулевому давлению)

	Расстояние между ближайшими соседями, Å	Экспериментальные значения энергии связи *)		Температура плавления, °K	Потенциал ионизации свободного атома **, эВ	Параметры, входящие в выражение (3.4) для потенциала Ленарда-Джонса [3]	
		кДж/моль	эВ/атом			$\epsilon \cdot 10^{-16}$ эрг	$\sigma$ , Å
He	(При нулевом давлении находится в жидком состоянии)				24,58	14	2,56
Ne	3,13	1,88	0,02	24	21,56	50	2,74
Ar	3,76	7,74	0,080	84	15,76	167	3,40
Kr	4,01	11,2	0,116	117	14,00	225	3,65
Xe	4,35	16,0	0,17	161	12,13	320	3,98

\*) См. [1]; значения энергии связи для Ar и Kr предоставлены Брюэром (L. Brewer).

\*\*) См. работу Мура [2] в National Bureau of Standards, Circular 467. Эти тома являются каноническим источником данных об энергии электронных состояний свободных атомов.

## Значения энергии ионизации элементов

<b>H</b> 13.595																	<b>He</b> 24.58 78.98																												
<b>Li</b> 5.39 81.01	<b>Be</b> 9.32 27.53											<b>B</b> 8.30 33.45	<b>C</b> 11.26 35.64	<b>N</b> 14.54 44.14	<b>O</b> 13.61 48.76	<b>F</b> 17.42 52.40	<b>Ne</b> 21.56 62.63																												
<b>Na</b> 5.14 52.43	<b>Mg</b> 7.64 22.67	<i>Энергия, необходимая для удаления одного электрона, эВ</i> <i>Энергия, необходимая для удаления двух электронов, эВ</i>										<b>Al</b> 5.98 24.80	<b>Si</b> 8.15 24.49	<b>P</b> 10.55 30.20	<b>S</b> 10.36 34.0	<b>Cl</b> 13.01 36.81	<b>Ar</b> 15.76 43.38																												
<b>K</b> 4.34 36.15	<b>Ca</b> 6.11 17.98	<b>Sc</b> 6.56 19.45	<b>Ti</b> 6.83 20.46	<b>V</b> 6.74 21.39	<b>Cr</b> 6.76 23.25	<b>Mn</b> 7.43 23.07	<b>Fe</b> 7.90 24.08	<b>Co</b> 7.86 24.91	<b>Ni</b> 7.63 25.78	<b>Cu</b> 7.72 27.93	<b>Zn</b> 9.39 27.35	<b>Ga</b> 6.00 26.51	<b>Ge</b> 7.88 23.81	<b>As</b> 9.81 30.0	<b>Se</b> 9.75 31.2	<b>Br</b> 11.84 33.4	<b>Kr</b> 14.00 38.56																												
<b>Rb</b> 4.18 31.7	<b>Sr</b> 5.69 16.72	<b>Y</b> 6.5 18.9	<b>Zr</b> 6.95 20.98	<b>Nb</b> 6.77 21.22	<b>Mo</b> 7.18 23.25	<b>Tc</b> 7.28 22.54	<b>Ru</b> 7.36 24.12	<b>Rh</b> 7.46 25.53	<b>Pd</b> 8.33 27.75	<b>Ag</b> 7.57 29.05	<b>Cd</b> 8.99 25.89	<b>In</b> 5.78 24.64	<b>Sn</b> 7.34 21.97	<b>Sb</b> 8.64 25.1	<b>Te</b> 9.01 27.6	<b>I</b> 10.45 29.54	<b>Xe</b> 12.13 33.3																												
<b>Cs</b> 3.89 29.0	<b>Ba</b> 5.21 15.21	<b>La</b> 5.61 17.04	<b>Hf</b> 7. 22.	<b>Ta</b> 7.88 24.1	<b>W</b> 7.98 25.7	<b>Re</b> 7.87 24.5	<b>Os</b> 8.7 26.	<b>Ir</b> 9 26.	<b>Pt</b> 8.96 27.52	<b>Au</b> 9.22 29.7	<b>Hg</b> 10.43 29.18	<b>Tl</b> 6.11 26.53	<b>Pb</b> 7.41 22.44	<b>Bi</b> 7.29 23.97	<b>Po</b> 8.43	<b>At</b>	<b>Rn</b> 10.74																												
<b>Fr</b>	<b>Ra</b> 5.28 15.42	<b>Ac</b> 6.9 19.0	<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tbody> <tr> <td><b>Ce</b> 6.91</td> <td><b>Pr</b> 5.76</td> <td><b>Nd</b> 6.31</td> <td><b>Pm</b></td> <td><b>Sm</b> 5.6</td> <td><b>Eu</b> 5.67</td> <td><b>Gd</b> 6.16</td> <td><b>Tb</b> 6.74</td> <td><b>Dy</b> 6.82</td> <td><b>Ho</b></td> <td><b>Er</b></td> <td><b>Tm</b></td> <td><b>Yb</b> 6.2</td> <td><b>Lu</b> 5.0</td> </tr> <tr> <td><b>Th</b></td> <td><b>Pa</b></td> <td><b>U</b> 4</td> <td><b>Np</b></td> <td><b>Pu</b></td> <td><b>Am</b></td> <td><b>Cm</b></td> <td><b>Bk</b></td> <td><b>Cf</b></td> <td><b>Es</b></td> <td><b>Fm</b></td> <td><b>Md</b></td> <td><b>No</b></td> <td><b>Lw</b></td> </tr> </tbody> </table>															<b>Ce</b> 6.91	<b>Pr</b> 5.76	<b>Nd</b> 6.31	<b>Pm</b>	<b>Sm</b> 5.6	<b>Eu</b> 5.67	<b>Gd</b> 6.16	<b>Tb</b> 6.74	<b>Dy</b> 6.82	<b>Ho</b>	<b>Er</b>	<b>Tm</b>	<b>Yb</b> 6.2	<b>Lu</b> 5.0	<b>Th</b>	<b>Pa</b>	<b>U</b> 4	<b>Np</b>	<b>Pu</b>	<b>Am</b>	<b>Cm</b>	<b>Bk</b>	<b>Cf</b>	<b>Es</b>	<b>Fm</b>	<b>Md</b>	<b>No</b>	<b>Lw</b>
<b>Ce</b> 6.91	<b>Pr</b> 5.76	<b>Nd</b> 6.31	<b>Pm</b>	<b>Sm</b> 5.6	<b>Eu</b> 5.67	<b>Gd</b> 6.16	<b>Tb</b> 6.74	<b>Dy</b> 6.82	<b>Ho</b>	<b>Er</b>	<b>Tm</b>	<b>Yb</b> 6.2	<b>Lu</b> 5.0																																
<b>Th</b>	<b>Pa</b>	<b>U</b> 4	<b>Np</b>	<b>Pu</b>	<b>Am</b>	<b>Cm</b>	<b>Bk</b>	<b>Cf</b>	<b>Es</b>	<b>Fm</b>	<b>Md</b>	<b>No</b>	<b>Lw</b>																																

Полная энергия, необходимая для удаления первых двух электронов, является суммой первого и второго потенциалов ионизации. Источник приводимых данных: National Bureau of Standards, Circular 467.

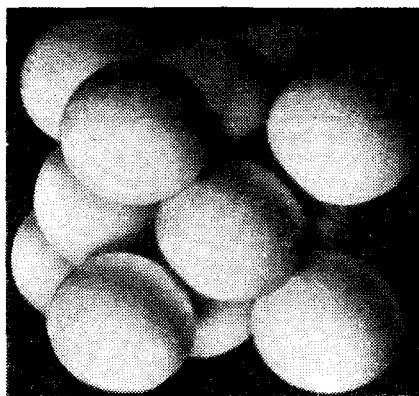


Рис. 3.2. Гранецентрированная кубическая плотноупакованная структура, характерная для кристаллов инертных газов Ne, Ar, Kr и Xe. Постоянные решетки этих кристаллов при 4°K равны, соответственно, 4,46; 5,31; 5,64 и 6,13 Å.

атомов полностью заполнены; распределение электронного заряда в свободном атоме имеет сферическую симметрию. Для структуры кристаллов инертных газов часто характерна плотная упаковка. За исключением кристаллов изотопов гелия ( $\text{He}^3$  и  $\text{He}^4$ <sup>1)</sup>), кристаллы инертных газов имеют кубическую структуру с плотной упаковкой (ГЦК решетка) (рис. 3.2).

Какова же природа сил связи в кристаллах инертных газов? Мы убеждены в том, что распределение электронов в атомах кристалла незначительно отличается от распределения электронов в свободных атомах, так как энергия связи атома в кристалле составляет один и менее процентов от энергии ионизации электрона атома, что видно из табл. 3.2. Таким образом, имеющейся энергии недостаточно для того, чтобы сильно исказить электронные оболочки атома. Часть этого искажения обусловливается силами Ван-дер-Ваальса.

**Силы Ван-дер-Ваальса — Лондона.** Рассмотрим два одинаковых атома инертного газа, расположенных друг от друга на расстоянии  $R$ , достаточно большом по сравнению с любой приемлемой величиной атомных радиусов. Как взаимодействуют между собой эти два нейтральных атома?

<sup>1)</sup> В изотопах гелия  $\text{He}^3$  и  $\text{He}^4$  при абсолютном нуле очень существен квантовый эффект нулевых колебаний, характеризующийся определенным значением кинетической энергии. Поэтому  $\text{He}^3$  и  $\text{He}^4$  не затвердевают при нулевом давлении даже при абсолютном нуле. Среднее отклонение атома He от равновесного положения при абсолютном нуле составляет примерно 30—40% от расстояния между ближайшими соседями [4]. Как мы увидим далее, чем тяжелее атом, тем меньшую роль играют эффекты нулевых колебаний. Если пренебречь эффектом нулевых колебаний, то можно, используя радиус  $\sigma$  и уравнение (3.15) (см. ниже), рассчитать значение молярного объема для твердого гелия и получить значение 9 см<sup>3</sup>/моль, в то время как для жидких  $\text{He}^4$  и  $\text{He}^3$  наблюдаются значения 27,5 и 36,8 см<sup>3</sup>/моль соответственно. Таким образом, для того, чтобы получить представление об основном (наинизшем) состоянии гелия, необходимо учитывать нулевые колебания атомов.

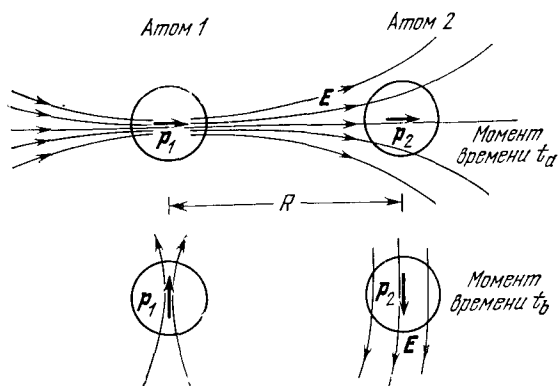


Рис. 3.3. Классическая схема происхождения сил Ван-дер-Ваальса. В какой-то момент времени атом 1 имеет дипольный момент  $p_1$ . Этот дипольный момент создает в центре второго атома электрическое поле  $E$ , которое в свою очередь наводит индуцированный дипольный момент  $p_2$  у второго атома. Показаны два момента времени  $t_a$  и  $t_b$ . Взаимодействие всегда является взаимодействием притяжения: чем ближе расположены атомы, тем прочнее связь

Если бы среднее положение ядра атома всегда совпадало с центром сферического электронного облака, окружающего ядро, то взаимодействие между атомами равнялось бы нулю, так как вне нейтрального атома электростатический потенциал сферического электронного облака компенсировался бы электростатическим потенциалом заряда ядра. Связь между атомами инертного газа отсутствовала бы и твердое тело не могло бы образоваться. 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 в точности с ядром атома, — в эти моменты у атома появляется отличный от нуля электрический дипольный момент<sup>1)</sup> (усредненный по времени суммарный дипольный момент атома равен нулю). Мгновенный дипольный момент атома величиной  $p_1$  (рис. 3.3) создает в центре второго атома, расположенного на расстоянии  $R$  от первого, электрическое поле  $E = 2p_1/R^3$ . Это поле, в свою очередь, наводит мгновенный дипольный момент  $p_2 = \alpha E = 2\alpha p_1/R^3$  у второго атома; здесь  $\alpha$  — электронная поляризуемость, определяемая в гл. 13 [формула (13.31)] как дипольный момент, созданный единичным электрическим полем.

Электростатика дает следующее выражение для энергии взаимодействия двух дипольных моментов  $p_1$  и  $p_2$ , находящихся

<sup>1)</sup> Эта полуклассическая модель приводит к правильному результату. В Приложении В рассматривается простая квантовомеханическая модель из двух гармонических осцилляторов.



на расстоянии  $R$  друг от друга:

$$(СГС) \quad U(R) = \frac{\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2}{R^3} - \frac{3(\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{R})(\mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{R})}{R^5}. \quad (3.1a)$$

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

$$(СГС) \quad U(R) \approx -\frac{2p_1 p_2}{R^3} = -\frac{4\alpha p_1^2}{R^6}. \quad (3.1б)$$

Эти дипольные моменты притягиваются. Для того чтобы записать выражения (3.1a) и (3.1б) в системе СИ, нужно правые части этих выражений умножить на  $1/4\pi\epsilon_0$ .

Оценим теперь коэффициент  $\alpha p_1^2$ , входящий в (3.1б). Из выражения  $p_2 = 2\alpha p_1/R^3$  следует, что электронная поляризуемость  $\alpha$  имеет размерность [длина]<sup>3</sup>. Естественно в качестве длины выбрать атомный радиус, обозначаемый  $r_0$ . Дипольный момент имеет размерность [заряд]  $\times$  [длина] и величину порядка  $er_0$ . Таким образом, имеем:

$$(СГС) \quad U(R) \approx -\frac{4e^2 r_0^5}{R^6} \approx -\frac{4(5 \cdot 10^{-10})^2 (1 \cdot 10^{-8})^5}{R^6} \approx -\frac{10^{-58}}{R^6}. \quad (3.2)$$

Здесь энергия выражается в эргах, если  $R$  берется в сантиметрах. Мы взяли  $r_0 \approx 10^{-8}$  см.

Запишем (3.2) так:

$$U(R) = -\frac{C}{R^6}. \quad (3.3)$$

Эта формула выражает энергию так называемого *ван-дер-ваальсова*<sup>1)</sup> взаимодействия (иначе называемого взаимодействием Лондона или наведенным диполь-дипольным взаимодействием). Силы этого взаимодействия названы ван-дер-ваальсовыми. Этим взаимодействием обусловлено притяжение между атомами в кристаллах инертных газов, а также во многих молекулярных кристаллах органических веществ. Для  $C \approx 10^{-58}$  эрг $\cdot$ см<sup>6</sup> и  $R = 4 \text{ \AA}$  энергия взаимодействия<sup>2)</sup> для криптона равна  $U \approx \approx 2 \cdot 10^{-14}$  эрг, или в температурных единицах  $U/k_B \approx 100^\circ \text{K}$ , что по порядку величины равно температуре плавления кристаллов инертных газов.

Так как в выражение для энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия входит расстояние в минус шестой степени, то это взаимодействие быстро увеличивается с уменьшением расстояния. Например, в кристалле меди, имеющем межатомное расстояние 2,55 А, энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия ионов

<sup>1)</sup> Квантовомеханическая теория взаимодействия Ван-дер-Ваальса рассматривается в работе Маргенау [5], см. также [6, 7].

<sup>2)</sup> Величину энергии взаимодействия  $U$  легче соотнести, если выразить ее через эффективную температуру, определяемую соотношением  $k_B T = U$ , где  $k_B$  — постоянная Больцмана.

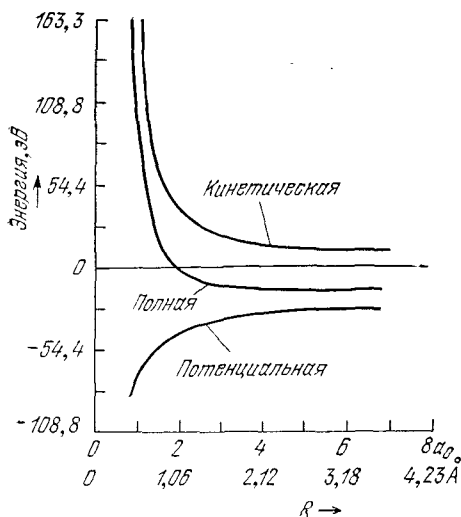


Рис. 3.4. Кинетическая, потенциальная и полная энергия атома водорода. Распределение электронного заряда в атоме ограничено жесткой сферой. Полная энергия атома увеличивается по мере уменьшения радиуса сферы [8].

меди равна  $2 \cdot 10^{-13}$  эрг для приведенного выше значения  $C$ . Но величина  $C$  может быть и на порядок больше, тогда энергия взаимодействия Ван-дер-Ваальса должна составлять значительную часть высокого значения энергии связи меди (табл. 3.1).

**Взаимное отталкивание атомов.** Предположим, что распределение электронного заряда в атоме ограничено жесткой (несжимаемой) сферой. Кинетическая энергия электронов в атоме будет увеличиваться при этом ограничении, как показано на рис. 3.4 для атома водорода. Увеличение энергии соответствует появлению силы отталкивания, действующей на жесткую сферу и противодействующей ее сжатию. Эффект ограничения электронного заряда в атоме жесткой сферой обуславливает один вклад в энергию отталкивания атомов в кристалле. Другой, более важный вклад в энергию отталкивания обуславливается перекрытием электронных облаков двух атомов, расположенных на близком расстоянии друг от друга.

По мере уменьшения расстояния между двумя атомами их электронные облака начинают постепенно перекрываться (рис. 3.5) и электростатическая энергия системы изменяется. На достаточно близких расстояниях энергия взаимодействия в результате перекрытия электронных облаков является энергией отталкивания. Для атомов с заполненными электронными оболочками энергия взаимодействия является энергией отталкивания<sup>1)</sup> для всех расстояний (в интервале, например, от 0,5 Å до

<sup>1)</sup> Энергия взаимодействия в результате перекрытия электронных облаков зависит, конечно, от радиального распределения заряда каждого атома. Математическое рассмотрение всегда достаточно сложно, даже если характер распределения заряда известен. Обсуждение этих вопросов, проведенное для двух атомов водорода, см. в гл. 12 книги Полинга и Уилсона [9].

5 А), главным образом в результате действия принципа запрета Паули.

Наиболее простая формулировка *принципа Паули* состоит в том, что два электрона не могут иметь равными все их квантовые числа. В силу принципа запрета Паули два электрона не могут находиться в одном и том же квантовом состоянии: когда электронные облака двух атомов перекрываются, то электроны атома *B* имеют тенденцию занимать частично состояния в атоме *A*, уже занимаемые электронами этого атома, и наоборот. Принцип Паули не допускает многократной занятости данного состояния, и электронные облака двух близко расположенных атомов могут перекрываться только в том случае, если этот процесс сопровождается частичным переходом электронов в свободные квантовые состояния с более высокой энергией. Таким образом, процесс перекрытия электронных облаков увеличивает полную энергию системы, или, иначе говоря, приводит к появлению сил отталкивания. Предельный случай полного перекрытия показан на рис. 3.6.

Здесь не проводится оценка энергии взаимодействия, соответствующей отталкиванию, исходя из фундаментальных соображений. Экспериментальные данные для инертных газов могут быть хорошо описаны эмпирической формулой для потенциала сил отталкивания в виде  $B/R^{12}$ , где  $B$  — некоторая положительная константа. В выражение для полной потенциальной энергии потенциал сил отталкивания входит вместе с дальнедействующим потенциалом сил притяжения [формула (3.3)]. Константы  $B$  и  $C$  — эмпирические параметры, определяемые из независимых измерений, сделанных в газовой фазе; используемые данные включают вириальные коэффициенты и вязкость. Выражение для полной потенциальной энергии взаимодействия двух атомов, находящихся на расстоянии  $R$ , обычно записывается так:

$$U(R) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{R} \right)^6 \right], \quad (3.4)$$

где  $\varepsilon$  и  $\sigma$  — новые константы, связанные с  $B$  и  $C$ :

$$4\varepsilon\sigma^6 \equiv C \quad \text{и} \quad 4\varepsilon\sigma^{12} \equiv B.$$

Выражение (3.4) известно под названием потенциала Ленарда-Джонса, его график показан на рис. 3.7. Сила взаимодействия

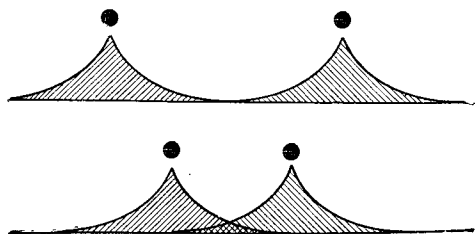


Рис. 3.5. Перекрытие электронных облаков атомов по мере их сближения. Черными кружками обозначены атомные ядра.

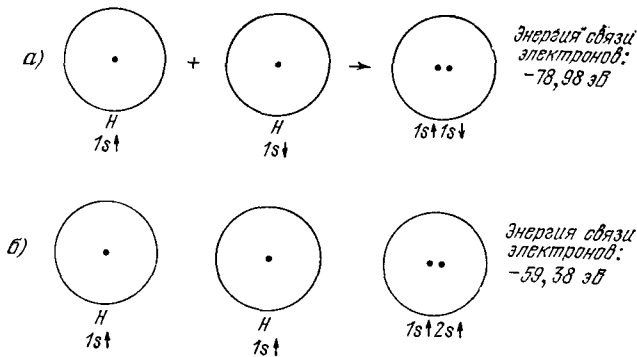


Рис. 3.6. Влияние принципа Паули на величину энергии отталкивания. В предельном случае два атома водорода сближаются настолько, что их протоны почти соприкасаются. Энергия только электронной системы может быть получена из данных по наблюдению атомов гелия, которые имеют два электрона. В случае (а) электроны имеют антипараллельные спины и принцип Паули не действует: энергия связи электронов  $-78,98 \text{ эВ}$ . В случае (б) спины электронов параллельны: в силу принципа Паули электрон с уровня  $1s\uparrow$  электронной конфигурации атома Н переходит на уровень  $2s\uparrow$  электронной конфигурации атома He. Энергия связи электронов теперь уже  $-59,38 \text{ эВ}$ , что на  $19,6 \text{ эВ}$  меньше, чем в случае (а). Это как раз та величина, на которую действие принципа Паули увеличивает энергию отталкивания. Мы не учитываем здесь кулоновскую энергию отталкивания двух протонов, которая одинакова для случаев (а) и (б).

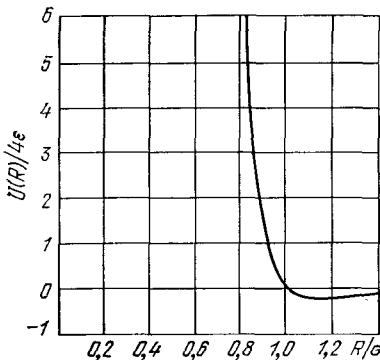


Рис. 3.7. График потенциала Ленарда-Джонса (3.4), который описывает взаимодействие двух атомов инертного газа. Минимум на графике наблюдается при  $R/\sigma = 2^{1/6} \approx 1,12$ . Обратите внимание на резкий характер зависимости слева от минимума и пологий ход кривой справа от минимума. Значение полной энергии  $U$  в минимуме равно  $-\epsilon$ ;  $U = 0$  при  $R = \sigma$ . Минимум  $U$  наблюдается при  $R \approx 1,122\sigma$ .

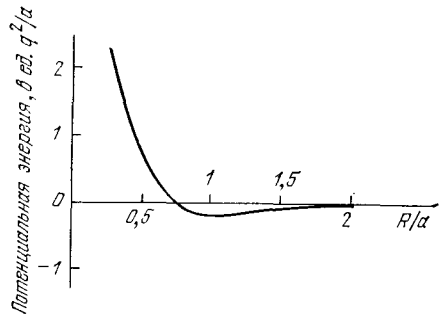


Рис. 3.8. Зависимость кулоновской энергии взаимодействия двух сфер радиусом  $a$  от расстояния  $R$  между их центрами. Положительный заряд  $+q$  сконцентрирован в центре сферы, отрицательный заряд  $-q$  равномерно распределен по объему сферы. Сферы предполагаются достаточно жесткими, так что эффекты ван-дер-ваальсового взаимодействия и поляризационные эффекты в данной модели не рассматриваются. Модель не учитывает принцип Паули; в этом отношении построенная кривая аналогична кривой  $N$  на рис. 3.15, помещенном ниже. (С. Y. Fong.)

между двумя атомами равна  $-dU/dR$ . Значения констант  $\epsilon$  и  $\sigma$ , взятые из работы Бернардеса [3], приведены в табл. 3.2; эти константы можно получить из измерений, сделанных в газовой фазе, в результате чего расчеты свойств твердого тела не будут включать произвольных свободных параметров.

Для описания изменения потенциала сил отталкивания с расстоянием широко используются и другие эмпирические формулы<sup>1)</sup>, в частности, формула  $\lambda \exp(-R/\rho)$ , где  $\rho$  — размер области взаимодействия. Формулу, содержащую экспоненту, так же легко обрабатывать аналитически, как и формулу, содержащую обратную степенную функцию. На рис. 3.8 показан график зависимости классической кулоновской энергии взаимодействия двух нейтральных атомов со статическим электронным распределением, имеющим форму сферы, от расстояния между атомами. На малых расстояниях взаимодействие между атомами является взаимодействием отталкивания, которое обусловлено электростатическим отталкиванием двух протонов.

**Равновесные постоянные решетки.** Если пренебречь кинетической энергией атомов инертного газа, то величина энергии связи кристалла инертного газа является результатом суммирования выражения (3.4) в пределах всех пар атомов в кристалле. Для кристалла, имеющего  $N$  атомов, выражение для полной потенциальной энергии имеет следующий вид:

$$U_{\text{tot}} = \frac{1}{2} N (4\epsilon) \left[ \sum_i' \left( \frac{\sigma}{p_{ij}R} \right)^{12} - \sum_i' \left( \frac{\sigma}{p_{ij}R} \right)^6 \right], \quad (3.5)$$

где  $p_{ij}R$  — расстояние между данным атомом  $i$  и любым другим атомом  $j$ , выраженное через расстояние между ближайшими соседями  $R$ . Наличие в (3.5) множителя  $1/2$  обусловлено тем, что при расчете полной энергии мы должны считать каждую взаимодействующую пару только один раз. Вычисления, сделанные по формуле (3.5) для ГЦК структуры, привели к следующим результатам<sup>2)</sup>:

$$\sum_i' p_{ij}^{-12} = 12,13188, \quad \sum_i' p_{ij}^{-6} = 14,45392. \quad (3.6)$$

В ГЦК структуре у каждого атома имеется двенадцать ближайших соседей; мы видим, что ряды быстро сходятся и получающиеся величины немного отличаются от 12. Таким образом, ближайшие соседи вносят наибольший вклад в энергию взаимодействия атомов в кристаллах инертных газов. Соответствующие суммы для гексагональной структуры с плотной упаковкой равны 12,13229 и 14,45489.

<sup>1)</sup> Этот вопрос обсуждается в работах [10—12].

<sup>2)</sup> См. [13]. Результаты суммирования для показателей степени от  $-4$  до  $-30$  приведены в книге Гиршфельдера, Кертиса и Берда [11].

Если  $U_{\text{tot}}$  в (3.5) является полной энергией кристалла, то равновесное расстояние  $R_0$  между ближайшими соседями определяется из условия минимума  $U_{\text{tot}}$ :

$$\frac{dU_{\text{tot}}}{dR} = 0 = -2N\epsilon \left[ (12)(12,13) \frac{\sigma^{12}}{R^{13}} - (6)(14,45) \frac{\sigma^6}{R^7} \right], \quad (3.7)$$

откуда

$$R_0/\sigma = 1,09. \quad (3.8)$$

Расчетное значение  $R_0/\sigma$  одно и то же для всех элементов с ГЦК структурой. Эмпирические величины  $R_0/\sigma$ , полученные с помощью независимо определенных величин  $\sigma$ , приведенных в табл. 3.2, таковы:

	Ne	Ar	Kr	Xe
$R_0/\sigma$	1,14	1,11	1,10	1,09

Совпадение расчетного и экспериментальных данных значительное. Небольшое отклонение эмпирических величин  $R_0/\sigma$  от расчетной величины 1,09, предсказанной для инертных газов, можно объяснить квантовыми эффектами (см. [3], а также [4, 14]). Таким образом, из измерений, проведенных в газовой фазе, мы предсказали постоянную решетку кристалла.

Выше мы неявно предположили, что ГЦК структура является структурой с минимальной энергией, если взаимодействие между атомами описывается с помощью потенциала Ленарда-Джонса. Расчеты [15, 16] указывают на то, что гексагональная структура с плотной упаковкой будет иметь более низкую энергию при абсолютном нуле (на величину порядка 0,01%). Однако экспериментально установлено, что ГЦК структура является устойчивой структурой для кристаллов инертных газов за исключением гелия.

**Энергия связи.** Величина энергии связи для кристаллов инертных газов при абсолютном нуле и нулевом давлении получается путем подстановки выражений (3.6) и (3.8) в (3.5):

$$U_{\text{tot}}(R) = 2N\epsilon \left[ (12,13) \left( \frac{\sigma}{R} \right)^{12} - (14,45) \left( \frac{\sigma}{R} \right)^6 \right], \quad (3.9)$$

и при  $R = R_0$

$$U_{\text{tot}}(R_0) = - (2,15) (4N\epsilon), \quad (3.10)$$

для всех инертных газов. Это расчетная величина энергии связи при нулевой кинетической энергии. Бернардес [3] рассчитал с помощью квантовой механики поправки к величине энергии

связи с учетом вклада кинетической энергии; эти поправки уменьшают энергию связи на 28, 10, 6 и 4% по сравнению с величиной (3.10) для Ne, Ag, Kг и Хе соответственно.

Чем тяжелее атом, тем меньше поправка. Происхождение этой поправки можно понять, рассматривая простую модель, в которой атом имеет фиксированные границы. Если частица обладает длиной волны  $\lambda$ , которая определяется границами частицы, то ее кинетическая энергия равна  $p^2/2M = (h/\lambda)^2/2M$  (импульс и длина волны частицы связаны соотношением де-Бройля  $p = h/\lambda$ ). По этой модели квантовая поправка к величине энергии на эффект нулевых колебаний обратно пропорциональна массе, что находится в хорошем соответствии с величиной отношения поправок, приведенных выше для неона (атомный вес 20,2) и ксенона (атомный вес 130). Рассчитанные с учетом этих поправок энергии связи согласуются с экспериментальными величинами, приведенными в табл. 3.2, с точностью 1—7%.

Одним из следствий учета квантовой величины кинетической энергии является то, что для кристалла изотопа неона  $\text{Ne}^{20}$  наблюдается более высокое значение равновесной постоянной решетки, чем для кристалла  $\text{Ne}^{22}$ . За счет более высокого значения квантовой кинетической энергии решетка более легкого изотопа расширяется, поскольку при этом уменьшается кинетическая энергия. Экспериментальные значения постоянных решетки (экстраполированные к абсолютному нулю от 2,5°K) таковы [17]: 4,4644 Å для  $\text{Ne}^{20}$  и 4,4559 Å для  $\text{Ne}^{22}$ .

**Сжимаемость и объемный модуль упругости.** Проверку теории можно осуществить независимым способом, используя *объемные модули упругости*, определяемые как

$$B = -V \frac{dp}{dV}, \quad (3.11)$$

где  $V$  — объем и  $p$  — давление. Сжимаемость определяется как величина, обратная объемному модулю упругости. При абсолютном нуле энтропия постоянна, так что изменение энергии и сопровождающее ее изменение объема связаны между собой термодинамическим тождеством  $dU = -p dV$ . Таким образом,  $dp/dV = -d^2U/dV^2$  и

$$B = V \frac{d^2U}{dV^2}. \quad (3.12)$$

Объемный модуль упругости является мерой жесткости кристалла, или мерой энергии, требующейся для создания данной деформации. Чем выше объемные модули упругости, тем жестче кристалл.

Объем, занимаемый  $N$  атомами в ГЦК решетке, имеющей постоянную решетки  $a$ , равен  $V = Na^3/4$ , так как  $a^3/4$  — объем,

занимаемый одним атомом (гл. 1). Используя значение расстояния между ближайшими соседями  $R = a/\sqrt{2}$ , получим:  $V = NR^3/\sqrt{2}$ . Потенциальную энергию (3.9) можно записать так:

$$U_{\text{tot}}(V) = \frac{b_{12}}{V^4} - \frac{b_6}{V^2}. \quad (3.13)$$

Для параметров  $b_{12}$  и  $b_6$ , используя (3.5) и (3.6), можно записать:

$$b_{12} \equiv \frac{1}{2} (12,13) N^3 \epsilon \sigma^{12}, \quad b_6 \equiv (14,45) N^3 \epsilon \sigma^6.$$

При равновесии при нулевом давлении

$$\frac{dU_{\text{tot}}}{dV} = 0 = -\frac{4b_{12}}{V^5} + \frac{2b_6}{V^3}, \quad (3.14)$$

откуда для равновесного объема получаем:

$$V_0 = \left( \frac{2b_{12}}{b_6} \right)^{1/2} = \left( \frac{12,13}{14,45} \right)^{1/2} N \sigma^3. \quad (3.15)$$

Объемный модуль упругости

$$B = \left( V \frac{d^2U}{dV^2} \right)_{V_0} = \frac{20b_{12}}{V_0^5} - \frac{6b_6}{V_0^3} = \sqrt{2} \frac{b_6^{5/2}}{b_{12}^{1/2}} \quad (3.16)$$

имеет порядок величины  $\epsilon/\sigma^3$ .

Используя эмпирический потенциал (3.4) для случая взаимодействия двух атомов, выведенный на базе измерений, выполненных в газовой фазе, можно дать очень хорошее объяснение наблюдаемым свойствам кристаллов инертных газов Ne, Ar, Kr и Xe. Введение квантовых поправок еще в большей степени улучшает соответствие расчетных и экспериментальных величин.

## ИОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ

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. Структуры двух наиболее характерных ионных кристаллов — хлористого натрия и хлористого цезия — были показаны на рис. 1.23—1.26.

Электронные оболочки всех ионов простого ионного кристалла соответствуют электронным оболочкам, характерным для атомов инертных газов. Согласно периодической системе элементов (см. таблицу на стр. 768) нейтральные атомы лития и фтора имеют следующую структуру электронной оболоч-



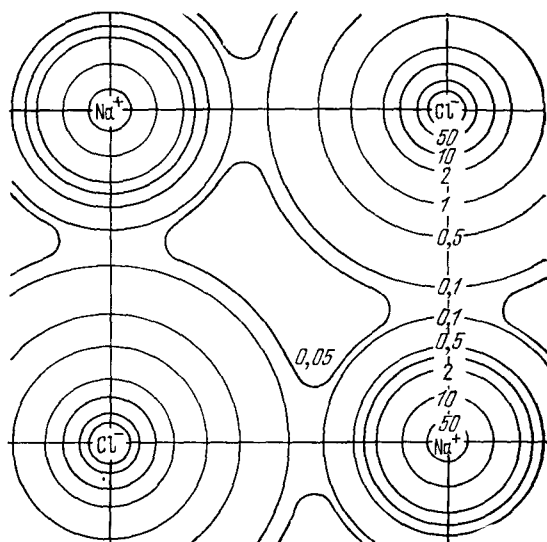


Рис. 3.9. Распределение электронной плотности в базовой плоскости кристалла NaCl, полученное с помощью рентгеновского исследования этого кристалла [18]

ки:  $\text{Li} - 1s^2 2s$ ,  $\text{F} - 1s^2 2s^2 2p^5$ , в то время как 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 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. 3.9).

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. 3.10) с известной величиной энергии связи кристалла NaCl — 7,9 эВ на одну молекулу (см. табл. 3.5), рассматривая процесс образования кристалла из разделенных бесконечно далеко ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ . 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. 3.10) использовалась экспериментальная величина энергии сродства к электрону иона  $\text{Cl}^-$  из табл. 3.4.

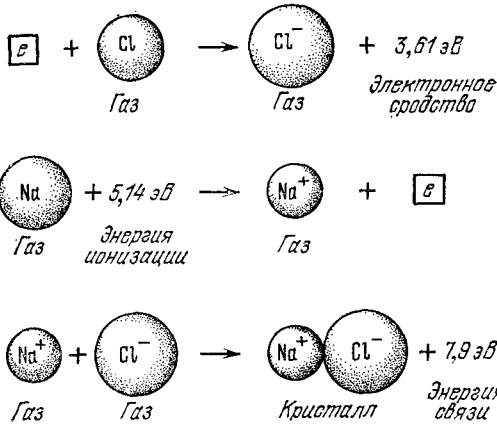


Рис. 3.10. Энергия, приходящаяся на одну молекулу кристалла хлористого натрия, равна  $(7,9 - 5,1 + 3,6) = 6,4$  эВ. Эта величина ниже энергии отдельных нейтральных атомов. Энергия связи для отдельных ионов равна 7,9 эВ на одну молекулу. Все данные, приведенные на рисунке, получены экспериментально. Значения энергии ионизации даны в табл. 3.3, а электронного средства — в табл. 3.4.

**Электростатическая энергия, или энергия Маделунга.** На больших расстояниях взаимодействие между ионами с зарядом  $\pm q$  представляет собой кулоновское притяжение ионов противоположного знака с потенциалом  $\pm q^2/r$  и кулоновское отталкивание ионов одного знака. Ионы образуют произвольную кристаллическую структуру в результате очень сильного кулоновского притяжения между ионами противоположного знака, превосходящего кулоновское отталкивание между ионами одного

ТАБЛИЦА 3.4

Энергия средства к электрону (в эВ) для отрицательных ионов

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	—	$0,15 \pm 0,1$

Значения взяты главным образом из работы [19].

**Замечание:** Энергия средства к электрону для устойчивого отрицательного иона положительна. Статического электрического поля нейтрального атома недостаточно для того, чтобы атом смог принять дополнительный электрон, однако этот электрон наводит в атоме электрический дипольный момент, а также более высокого порядка мультипольные моменты, в результате чего возникает потенциал притяжения, пропорциональный  $-1/r^4$  и действующий на больших расстояниях. Во многих случаях этот поляризационный потенциал достаточно велик для того, чтобы свободный атом смог присоединить добавочный электрон.

знака. Это притяжение сходно с отталкиванием (некулоновским) между ионами на малых расстояниях. Отталкивание между ионами с электронными оболочками, характерными для атомов инертных газов, аналогично отталкиванию между атомами инертных газов. Притяжение, обусловленное силами Ван-дер-Ваальса, дает относительно малый вклад в энергию связи ионных кристаллов и составляет всего порядка 1—2% этой энергии. Основной вклад в энергию связи ионных кристаллов дает электростатическая энергия, называемая *энергией Маделунга*.

Если обозначить энергию взаимодействия между ионами  $i$  и  $j$  через  $U_{ij}$ , то полная энергия какого-либо одного иона  $i$ , учитывающая все взаимодействия этого иона, равна

$$U_i = \sum_j' U_{ij}, \quad (3.17)$$

где штрих у знака суммы означает, что суммирование ведется по всем  $j$  за исключением  $j = i$ . Предположим, что  $U_{ij}$  может быть представлено в виде суммы двух потенциалов: потенциала сил отталкивания некоторого центрального поля, изменяющегося по закону  $\lambda \exp(-r/\rho)$ , где  $\lambda$  и  $\rho$  — константы, определяемые эмпирическим путем, и кулоновского потенциала  $\pm q^2/r$ :

$$\text{(СГС)} \quad U_{ij} = \lambda \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho}\right) \pm \frac{q^2}{r_{ij}}. \quad (3.18)$$

где знак плюс берется в случае одинаковых зарядов, а минус — в случае разноименных зарядов. Первый член в (3.18), характеризующий отталкивание, описывает тот факт, что ионные остовы взаимодействуют так, как если бы они были достаточно жесткими и противодействовали бы перекрытию электронных оболочек соседних ионов. Выше мы видели, что это в большой степени обусловлено действием принципа Паули. Величины  $\lambda$  и  $\rho$  мы будем рассматривать как константы, определяемые из опытных значений<sup>1)</sup> постоянных решетки и сжимаемости. Здесь для записи эмпирического потенциала отталкивания использована экспонента, а не показательная функция  $R^{-12}$ , как в случае инертных газов. Изменение формы записи потенциала отталкивания здесь сделано, с одной стороны, для разнообразия, а с другой стороны — для того, чтобы получить более точное представление о характере сил отталкивания.

<sup>1)</sup> Для ионов мы не имеем данных, полученных в газовой фазе, что не позволяет провести независимое определение  $\lambda$  и  $\rho$ . Заметим, что  $\rho$  является величиной, характеризующей размер области существования взаимодействия отталкивания: когда  $r = \rho$ , то взаимодействие отталкивания уменьшается в  $e$  раз по сравнению со значением при  $r = 0$ . В СИ кулоновское взаимодействие записывается в форме  $\pm q^2/4\pi\epsilon_0 r$ ; в этом разделе формулы записаны в системе СГС, в которой кулоновское взаимодействие имеет вид  $\pm q^2/r$ .

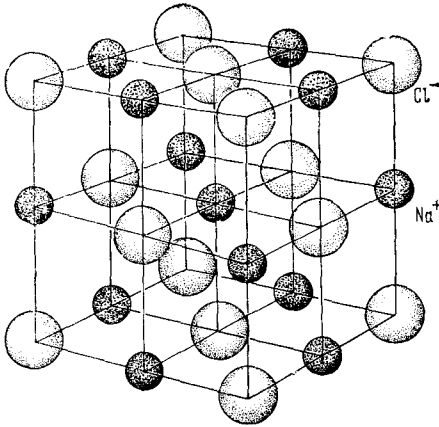


Рис. 3.11 Модель структуры хлористого натрия можно построить, располагая попеременно ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  в узлах простой кубической решетки. В кристалле каждый ион окружен шестью ближайшими соседями с зарядом противоположного знака и двенадцатью соседями, следующими за ближайшими, которые имеют заряд того же знака, что и исходный ион. Ион  $\text{Na}^+$  обладает единичным положительным зарядом, так что его электронная оболочка идентична оболочке неона, а ион  $\text{Cl}^-$  обладает единичным отрицательным зарядом (оболочка аргона). Пространственная решетка  $\text{NaCl}$  — гранецентрированная кубическая (см гл 1)

В структуре  $\text{NaCl}$  (рис. 3.11) величина  $U_i$  не зависит от того, каков рассматриваемый ион  $i$ , положительный он или отрицательный. Поскольку сумма (3.17) может быть сделана быстро сходящейся, то ее величина не будет зависеть от местонахождения исходного иона в кристалле, если только он не находится вблизи поверхности кристалла. Если пренебречь поверхностными эффектами, то полную энергию решетки  $U_{\text{tot}}$  кристалла, состоящего из  $N$  молекул или  $2N$  ионов, можно записать в виде

$$U_{\text{tot}} = NU_i, \quad (3.19)$$

где, однако, стоит  $N$ , а не  $2N$ , поскольку при расчете полной энергии решетки мы должны считать каждую взаимодействующую пару только один раз. Полная энергия решетки (3.19) есть энергия, необходимая для разделения кристалла на отдельные ионы и удаления их друг от друга на бесконечно большие расстояния.

Для дальнейшего удобно вновь ввести величины  $p_{ij}$ , определяемые соотношением  $r_{ij} \equiv p_{ij}R$ , где  $R$  — расстояние между соседними атомами в кристалле. Если мы учтем отталкивание только ближайших соседей, то получим:

$$(\text{СГС}) \quad U_{ij} = \begin{cases} \lambda \exp\left(-\frac{R}{\rho}\right) - \frac{q^2}{R} & \text{для пар ближайших} \\ & \text{соседей,} \\ \pm \frac{1}{p_{ij}} \frac{q^2}{R} & \text{для всех прочих пар.} \end{cases} \quad (3.20)$$

Таким образом,

$$(\text{СГС}) \quad U_{\text{tot}} = NU_i = N \left( z\lambda e^{-R/\rho} - \frac{\alpha q^2}{R} \right), \quad (3.21)$$

где  $z$  — число ближайших соседей какого-либо иона, а через  $\alpha$  обозначена постоянная Маделунга:

$$\alpha \equiv \sum_i \frac{(\pm)}{r_{ij}}. \quad (3.22)$$

Сумма (3.22) должна учитывать вклад ближайших соседей, число которых равно именно  $z$ . Вопрос о том, какой знак использовать, обсуждается ниже. В теории ионных кристаллов постоянная Маделунга является исключительно важной величиной. Ниже мы рассмотрим методы ее вычисления.

При равновесии  $dU_{\text{tot}}/dR = 0$ , и поэтому имеем:

$$\text{(СГС)} \quad N \frac{dU_i}{dR} = -\frac{Nz\lambda}{\rho} \exp(-R/\rho) + \frac{Naq^2}{R^2} = 0, \quad (3.23)$$

или

$$\text{(СГС)} \quad R_0^2 \exp(-R_0/\rho) = \frac{\rho\alpha q^2}{z\lambda}. \quad (3.24)$$

Из (3.24) можно определить равновесное расстояние  $R_0$ , если известны параметры  $\rho$  и  $\lambda$ , характеризующие отталкивание. Для перехода в систему СИ заменяем в формулах  $q^2$  на  $q^2/4\pi\epsilon_0$ .

Полную энергию кристаллической решетки, состоящей из  $2N$  ионов и находящейся в состоянии равновесия, можно, используя (3.21) и (3.24), записать так:

$$\text{(СГС)} \quad U_{\text{tot}} = -\frac{Naq^2}{R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right). \quad (3.25)$$

Величина  $-Naq^2/R_0$  есть энергия Маделунга. Ниже [см. (3.32)] мы установим, что величина  $\rho$  приблизительно равна  $0,1R_0$ , так что полную энергию связи можно почти целиком отнести к кулоновской энергии (энергии Маделунга). Малая величина отношения  $\rho/R_0$  означает, что силы отталкивания очень короткодействующие и резко изменяются с расстоянием.

**Вычисление постоянной Маделунга**<sup>1)</sup>. Расчет постоянной  $\alpha$  был впервые выполнен Маделунгом [20]. Мощный общий метод вычисления сумм по решетке был развит Эвальдом [21]<sup>2)</sup>. Эвьеи и Франк [22, 23] предложили более простые методы, в которых при расчетах используются быстро сходящиеся ряды.

По определению (3.22) постоянная Маделунга  $\alpha$  выражается формулой

$$\alpha = \sum_i' \frac{(\pm)}{r_{ij}},$$

1) Подробный обзор и обширная библиография по этому вопросу даны в работе Тоси [10].

2) См. также Приложение I ко второму изданию этой книги.

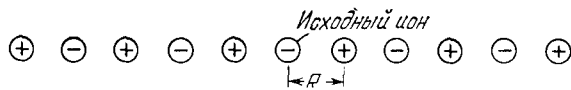


Рис. 3.12. Цепочка ионов противоположного знака.  $R$  — расстояние между соседними ионами.

где теперь, если исходный ион имеет отрицательный заряд, мы будем брать знак плюс для положительных ионов и минус для отрицательных. Постоянную Маделунга можно определять и другой (эквивалентной) формулой:

$$\frac{\alpha}{R} = \sum_j' \frac{(\pm)}{r_j}, \quad (3.26)$$

где  $r_j$  — расстояние иона с номером  $j$  от исходного и  $R$  — расстояние между соседними ионами. Необходимо подчеркнуть, что величина  $\alpha$  будет зависеть от того, будет ли она определяться через расстояние между соседними ионами  $R$  или через постоянную решетки  $a$ , или через какую-нибудь другую подходящую длину. *Надо быть очень внимательным!*

Как пример, мы рассчитаем сначала величину постоянной Маделунга для бесконечной цепочки ионов противоположного знака (рис. 3.12). Выберем отрицательный ион за исходный, а через  $R$  обозначим расстояние между соседними ионами. Тогда

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

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: один справа от исходного иона, а другой слева. Просуммировать полученный числовой ряд не представляет труда, если вспомнить разложение

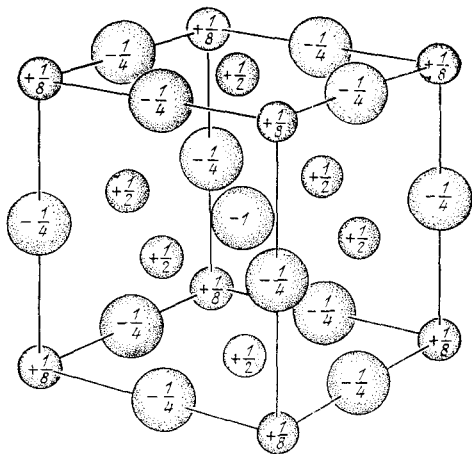
$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots$$

Следовательно, для одномерной цепочки постоянная Маделунга равна

$$\alpha = 2 \ln 2. \quad (3.27)$$

В случае трех измерений осуществить суммирование рядов значительно труднее. Нет возможности сколько-нибудь обоснованно выписать члены ряда в определенной последовательности. Однако более важно то, что члены ряда надо расположить так, чтобы его положительная и отрицательная части почти компенсировали одна другую, в противном случае трудно обеспечить сходимость рядов.

Рис. 3.13. Модель структуры хлористого натрия, используемая для расчета постоянной Маделунга по методу Эвьена. Показана одна элементарная ячейка. Дроби на рисунке обозначают ту часть заряда иона, которая должна быть приписана одной элементарной ячейке. Так, ей принадлежит заряд  $+1/2$  от каждого иона  $\text{Na}^+$ , расположенного на грани, заряд  $-1/4$  от каждого иона  $\text{Cl}^-$ , расположенного на ребре, и заряд  $+1/8$  от каждого иона  $\text{Na}^+$ , расположенного в углу



В структуре хлористого натрия (рис. 3.11) у отрицательного иона, взятого за исходный, имеется в качестве ближайших соседей шесть положительных ионов (для них введенная выше величина  $p = 1$ ), которые дадут положительный вклад в  $\alpha$ , равный  $6/1$ . Далее имеется 12 отрицательных ионов (соседи, следующие за ближайшими), для которых  $p = \sqrt{2}$ ; это дает отрицательный вклад, равный  $-12/\sqrt{2}$ ; восемь положительных ионов с  $p = \sqrt{3}$  дадут  $8/\sqrt{3}$ , шесть отрицательных с  $p = 2$  дадут  $-6/2$ , и т. д. В результате получим числовой ряд:

$$\alpha = \frac{6}{1} - \frac{12}{2^{1/2}} + \frac{8}{3^{1/2}} - \frac{6}{2} + \dots = 6,000 - 8,485 + 4,620 - 3,000 + \dots$$

Очевидно, что сходимость у этого ряда плохая.

Мы можем улучшить сходимость ряда, если выделить в решетке группы ионов так, чтобы группа была более или менее электрически нейтральной, причем при необходимости можно «делить» ион между различными группами и вводить в рассмотрение даже дробные доли зарядов. Физическое обоснование введения нейтральных групп связано с тем, что потенциал нейтрального ансамбля ионов падает с расстоянием значительно быстрее <sup>1)</sup>, чем потенциал ансамбля, обладающего избытком заряда.

В структуре хлористого натрия мы получаем почти нейтральные группы ионов, рассматривая заряды на элементарных кубах следующим образом: заряды на гранях считаем распределенными между двумя соседними элементарными ячейками, заряды на ребрах — между четырьмя ячейками, заряды в углах —

<sup>1)</sup> Потенциал единичного заряда убывает с расстоянием как  $1/r$ , диполя — как  $1/r^2$ , квадруполь — как  $1/r^3$ , и т. д.

между восемью ячейками. Первый куб (рис. 3.13), заключающий в себе исходный отрицательный ион, имеет шесть положительных зарядов на гранях куба, двенадцать отрицательных на ребрах куба и восемь положительных в углах куба. Вклад в  $\alpha$  от первого куба можно записать в виде суммы

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

Продельвая аналогичную операцию с ионами второго, большего куба<sup>1)</sup>, заключающего в себе исходный первый куб, получаем:  $\alpha = 1,75$  — значение, которое уже очень близко к точному значению  $\alpha = 1,747565$ , полученному для решетки хлористого натрия.

Некоторые типичные значения постоянной Маделунга, вычисленные для единичных зарядов ионов и относящиеся к расстояниям между ближайшими соседями:

Структура	$\alpha$
Хлористый натрий NaCl	1,747565
Хлористый цезий CsCl	1,762675
Цинковая обманка ZnO	1,6381

Структура хлористого цезия показана на рис. 1.26 (стр. 41). Каждый ион находится в центре куба, образованного восемью ионами с зарядами противоположных знаков. В решетке со структурой хлористого цезия вклад кулоновской энергии в полную энергию связи несколько больше (примерно на 1%), чем в решетке со структурой хлористого натрия, хотя расстояния между ближайшими соседями в решетках обеих этих структур одинаковы. Это связано с тем, что у хлористого цезия величина постоянной Маделунга несколько больше. Однако у хлористого цезия каждый ион имеет больше ближайших соседей, так что энергия отталкивания выше; каждый ион имеет восемь ближайших соседей, дающих вклад в энергию отталкивания, а у хлористого натрия этих соседей только шесть.

В решетке со структурой хлористого натрия энергия отталкивания составляет примерно 10% полной энергии; можно ожидать, что в решетке со структурой хлористого цезия энергия отталкивания составляет  $\frac{8}{6} \times 10\% \approx 13\%$  полной энергии. Это различие в величине энергии отталкивания приводит к такому различию в кулоновской энергии, которое, несмотря на свою малую величину, даст определенное преимущество структуре

<sup>1)</sup> Второй куб включает в себя те части зарядов, которые не вошли в первый.



хлористого натрия. В задаче 3.3 проводится сравнение структуры NaCl и кубической модификации структуры ZnS.

Ионных кристаллов со структурой хлористого натрия известно значительно больше, чем со структурой хлористого цезия. Однако, поскольку разница в величине энергии связи мала, часто вопрос об устойчивости той или иной соли приходится решать, исходя из соображений, основанных на анализе энергетических эффектов второго порядка. Подробное обсуждение стабильности этих двух типов решеток имеется в обзоре Тоси [10].

**Объемный модуль упругости.** Выше было найдено [соотношение (3.12)], что объемный модуль упругости при абсолютном нуле равен  $B = V d^2U/dV^2$ , где  $V$  — объем. Для структуры хлористого натрия объем, занимаемый  $N$  молекулами, равен  $V = 2NR^3$ , где  $R$  — расстояние между ближайшими соседями. Это следует из того, что объем, занимаемый одной молекулой, равен  $1/4a^3$ , где  $a = 2R$  (рис. 3.11). Итак, имеем:

$$\frac{dU}{dV} = \frac{dU}{dR} \frac{dR}{dV}; \quad \frac{dR}{dV} = \frac{1}{dV/dR} = \frac{1}{6NR^2}, \quad (3.28)$$

$$\frac{d^2U}{dV^2} = \frac{d^2U}{dR^2} \left( \frac{dR}{dV} \right)^2 + \frac{dU}{dR} \frac{d^2R}{dV^2}. \quad (3.29)$$

В состоянии равновесия  $R = R_0$ , а  $dU/dR = 0$ ; следовательно,

$$B = V \frac{d^2U}{dR^2} \left( \frac{1}{6NR^2} \right)^2 = \frac{1}{18NR_0} \frac{d^2U}{dR^2}. \quad (3.30)$$

Из (3.21) и (3.24) имеем:

$$\text{(СГС)} \quad \left( \frac{d^2U}{dR^2} \right)_{R_0} = \frac{Nz\lambda}{\rho^2} e^{-R_0/\rho} - \frac{2N\alpha q^2}{R_0^3} = \frac{N\alpha q^2}{R_0^3} \left( \frac{R_0}{\rho} - 2 \right),$$

откуда

$$\text{(СГС)} \quad B = \frac{\alpha q^2}{18R_0^4} \left( \frac{R_0}{\rho} - 2 \right). \quad (3.31)$$

Последнее соотношение можно решить относительно  $\rho$ , используя экспериментальные значения  $R_0$  и модуля упругости. Затем по формуле (3.25) можно рассчитать энергию связи и сравнить полученные значения с экспериментальными. Проведем такой расчет для хлористого калия. Экспериментальное значение модуля упругости KCl, экстраполированное к абсолютному нулю, равно  $B = 1,97 \cdot 10^{11}$  дин/см<sup>2</sup>, или  $1,97 \cdot 10^{10}$  Н/м<sup>2</sup> (см. формулу (4.29) и табл. 4.1 из главы 4). Расстояние между ближайшими соседями  $R_0$  равно  $3,14 \cdot 10^{-8}$  см,  $\alpha = 1,75$ ; используя (3.31), получим:

$$\text{(СГС)} \quad \frac{R_0}{\rho} = \frac{18R_0^4 B}{\alpha q^2} + 2 \approx 10,4. \quad (3.32)$$

Таким образом, взаимодействие отталкивания проявляется в области размером  $\rho \approx 0,30 \cdot 10^{-8}$  см.

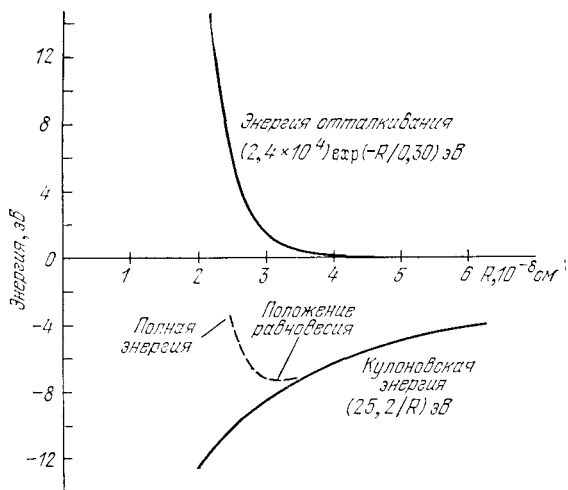


Рис. 3.14. Зависимость полной энергии молекулы кристалла КСl от расстояния между ионами. Полная энергия складывается из кулоновской энергии и энергии отталкивания.

Используя полученную величину  $R_0/\rho$ , по формуле (3.25) получаем расчетное значение энергии связи:

$$(СГС) \quad \frac{U_{\text{tot}}}{N} = -\frac{\alpha q^2}{R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right) \approx -7,26 \text{ эВ}; \quad (3.33)$$

оно прекрасно согласуется с опытным значением  $-7,397$  эВ для КСl вблизи абсолютного нуля (табл. 3.5).

Параметр  $\lambda$ , определяющий энергию отталкивания, можно найти из (3.24):

$$(СГС) \quad z\lambda = \frac{\rho \alpha q^2}{R_0^2} e^{R_0/\rho} \approx 3,8 \cdot 10^{-8} \text{ эрг}, \quad (3.34)$$

если число ближайших соседей  $z = 6$ .

Вклад кулоновской энергии и энергии отталкивания в полную энергию кристалла КСl показан на рис. 3.14.

Некоторые данные по свойствам щелочно-галогидных кристаллов со структурой хлористого натрия приведены в табл. 3.5. Параметры  $\lambda$  и  $\rho$ , характеризующие взаимодействие отталкивания, очень сильно зависят от используемых значений  $B$  и  $R_0$ , но энергия связи оказывается относительно нечувствительной<sup>1)</sup> к величине  $\rho$ . Расчетные величины энергии связи находятся в очень хорошем соответствии с опытными величинами.

<sup>1)</sup> Заметим, что в формулах (3.32)—(3.34) мы использовали значение модуля упругости КСl при 0°K, которое отличается на 10% от значения модуля, данного в табл. 3.5 для комнатной температуры. Эта разница в модуле упругости изменит, возможно, значение  $\lambda$  на множитель 3. Величина энергии связи не очень чувствительна к величине модуля упругости.

## Свойства щелочно-галогидных кристаллов со структурой хлористого натрия

Кристалл	Расстоя- ние между ближай- шими соседями $R_0$ , Å	Объемный модуль упругости $B$ , $10^{11}$ дин/см <sup>2</sup>	Параметр, определяющий энергию отталки- вания, $z\lambda$ , $10^{-8}$ эрг	Размер области взаимо- действия отталки- вания $c$ , Å	Энергия связи, ккал/моль	
					эксперимент	расчет
LiF	2,014	6,71	0,296	0,291	-242,3 [-246,3]	--242,2
LiCl	2,570	2,98	0,490	0,330	-198,9 [-201,8]	--192,9
LiBr	2,751	2,38	0,591	0,340	-189,8	--181,0
LiI	3,000	(1,71)	0,599	0,366	-177,7	--166,1
NaF	2,317	4,65	0,641	0,290	-214,4 [-217,9]	--215,2
NaCl	2,820	2,40	1,05	0,321	-182,6 [-185,3]	--178,6
NaBr	2,989	1,99	1,33	0,328	-173,6 [-174,3]	--169,2
NaI	3,237	1,51	1,58	0,345	-163,2 [-162,3]	--156,6
KF	2,674	3,05	1,31	0,298	-189,8 [-194,5]	--189,1
KCl	3,147	1,74	2,05	0,326	-165,8 [-169,5]	--161,6
KBr	3,298	1,48	2,30	0,336	-158,5 [-159,3]	--154,5
KI	3,533	1,17	2,85	0,348	-149,9 [-151,1]	--144,5
RbF	2,815	2,62	1,78	0,301	-181,4	--180,4
RbCl	3,291	1,56	3,19	0,323	-159,3	--155,4
RbBr	3,445	1,30	3,03	0,338	-152,6	--148,3
RbI	3,671	1,06	3,99	0,348	-144,9	--139,6

Таблица составлена на основании таблиц из обзора Тоси [10].

Все значения (за исключением приведенных в скобках) даны при комнатной температуре и атмосферном давлении, без поправки на отклонение величин  $R_0$  и  $U$  от их значений при абсолютном нуле. Значения в скобках соответствуют абсолютному нулю температуры и нулевому давлению (из частного сообщения Брюэра).

Параметр  $z\lambda$  рассчитан из соотношений (3.24) и (3.31) с использованием значений  $R_0$  и  $R_0'$  для структуры типа хлористого натрия  $z=6$ .

Параметр  $c$  рассчитан из соотношения (3.31) с использованием значений  $B$  и  $R_0$ .

Энергия связи рассчитана из соотношения (3.33) с использованием значений  $B$  и  $R_0$ .

## КОВАЛЕНТНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

Ковалентная связь осуществляется посредством классической электронной пары. В химии и особенно в органической химии эта связь называется гомополярной. 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. Ковалентная связь характеризуется явно выраженным свойством направленности. Так, в кристаллах

углерода, кремния и германия, имеющих структуру алмаза<sup>1)</sup>, 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. Коэффициент заполнения (отношение объема всех атомов к объему кристалла) для структуры алмаза равен 0,34, в то время как для плотноупакованной структуры — 0,74 (см. задачу 1.4, стр. 57). 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 антипараллельны.

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. Сравним длину связи (2 Å) между атомами хлора в молекуле Cl<sub>2</sub> с расстоянием между атомами Ag в твердом Ag (3,76 Å); сравним также энергии связи для этих двух элементов, данные в табл. 3.1. Разница между молекулой Cl<sub>2</sub> и парой соседних атомов Ag в кристалле Ag состоит в том, что атом Cl имеет пять электронов в 3p-оболочке, а атом Ag — шесть, полностью заполняющих оболочку, так что силы отталкивания в Ag больше, чем в Cl.

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: 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>2</sup>. Более подробно этот вопрос рассматривается в работах по квантовой химии, где показано, что для образования тетраэдрических ковалентных связей атом углерода должен сначала приобрести электронную конфигурацию 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>3</sup>. Этот переход из основного состояния требует только 4 эВ; эта величина больше той, которая вновь приобретается при образовании связи.

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 кова-

---

<sup>1)</sup> Нельзя переоценивать сходство характера связи в углероде и кремнии. Можно сказать, что углерод является неотъемлемым компонентом биологических объектов, а кремний — геологических

## Степень ионности связи в кристаллах бинарных соединений

Кристалл	Степень ионности связи	Кристалл	Степень ионности связи
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	0,83
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	0,79
CdTe	0,67	LiF	0,92
InP	0,44	NaCl	0,94
InAs	0,35	RbF	0,96
InSb	0,32		

Таблица составлена на основе данных из работ Филиппа [24, 25].

лентной связи в диэлектрическом кристалле была развита Филиппсом [24, 25]; некоторые данные из его работ приведены в табл. 3.6. Из этой таблицы видно, что NaCl можно считать ионным кристаллом, а SiC и GaAs<sup>1)</sup> — преимущественно ковалентными. Атомы с почти заполненными оболочками (Na, Cl) обнаруживают тенденцию к ионной связи, тогда как атомы III, IV и V групп периодической системы элементов обнаруживают тенденцию к ковалентной связи (In, S, Ge, Si, As). В табл. 3.7 приведены значения энергии ковалентной связи для некоторых пар атомов.

Связь между атомами водорода в молекуле H<sub>2</sub> является одним из наиболее простых примеров ковалентной связи. Этот вопрос детально обсуждается Полингом и Уилсоном [9]. Очень сильная связь двух атомов водорода образуется (рис. 3.15), когда спины двух электронов, образующих связь, антипараллельны. Сила связи зависит от относительной ориентации спинов не потому, что между спинами действуют сильные магнитные

<sup>1)</sup> Арсенид галлия имеет структуру кубического кристалла ZnS (гл. 1). Рентгеновский структурный фактор отражения (200) зависит от разности атомных факторов рассеяния атомов Ga и As; если бы эти атомы находились в ионных состояниях Ga<sup>-</sup> и As<sup>+</sup>, то число электронов у них было бы равным и структурный фактор должен был бы показывать только различные распределения электронной плотности. Если бы Ga и As находились в нейтральном состоянии, то число электронов у них было бы разным и структурный фактор был бы больше, чем для ионного состояния; результаты экспериментов см. в работе [26].

**Значения энергии ковалентной связи для некоторых пар атомов**  
(по Полингу)

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

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*.

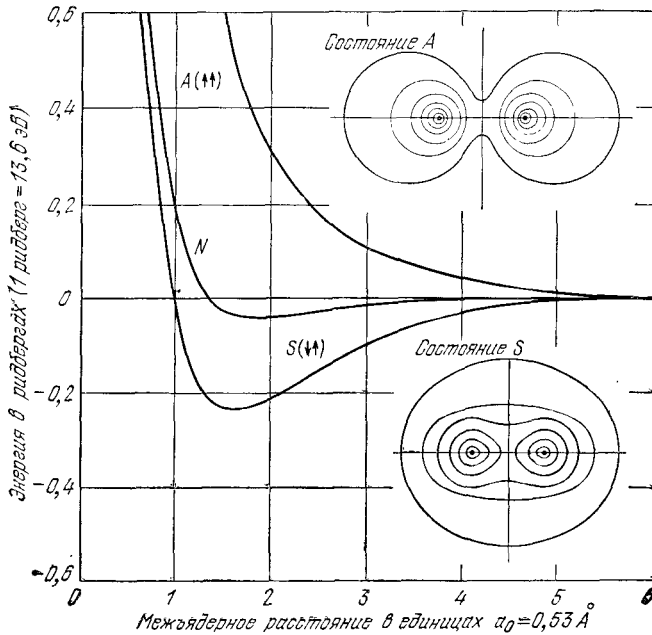


Рис. 3.15. Зависимость энергии молекулы водорода, состоящей из нейтральных атомов, от межъядерного расстояния. Энергия связи имеет отрицательное значение. Кривая *N* построена на основании классического расчета с использованием плотности заряда свободного атома. В состоянии *A* электроны имеют параллельные спины, при этом учитывается действие принципа Паули. В состоянии *S* электроны имеют антипараллельные спины. Состояние *S* является стабильным. Контурными линиями показано распределение плотности заряда в состояниях *A* и *S*.

## МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КРИСТАЛЛЫ

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. Это утверждение подробно рассматривается в гл. 10.

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 (табл. 3.1). 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, как видно из табл. 3.1, 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.

Мы заканчиваем эту часть цитатой из статьи Вигнера и Зейтца [27]:

«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».

### 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 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 [28]; энергия такой связи — примерно 0,1 эВ. Считают, что водородная связь имеет в основном ионный характер, поскольку она возникает лишь между наиболее электроотрицательными атомами, в частности между атомами F, O и N. 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

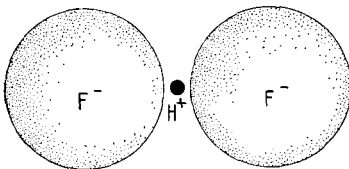


Рис. 3.16а. Пример водородной связи между ионами фтора в  $\text{HF}_2^-$ . Показан предельный случай, когда связь осуществляется с помощью протона.

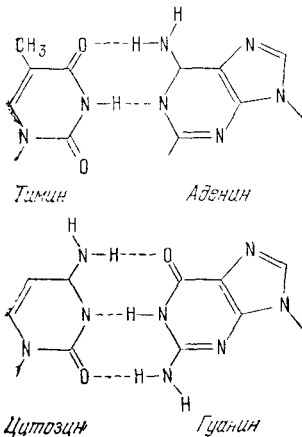


Рис. 3.16б. Водородная связь, осуществляемая между органическими основаниями, что характерно, например, для молекулы ДНК [30].



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. 3.16а).

Водородная связь является важнейшей формой взаимодействия между молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  и обуславливает вместе с электростатическим притяжением электрических дипольных моментов удивительные физические свойства воды и льда [29]. 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 ([30]; см. также [31, 32]), обуславливая отчасти возможность такого процесса, как спаривание двух спиралей молекулы ДНК (рис. 3.16б).

### АТОМНЫЕ РАДИУСЫ

Расстояния между атомами в кристаллах можно измерить очень точно (часто с точностью до пятого знака) с помощью методов, использующих дифракцию рентгеновских лучей. Но можно ли определить, какую часть измеряемого расстояния между атомами и ионами можно отнести к атому  $A$  и какую часть к атому  $B$ ? Можно ли приписать определенное значение радиусу атома или иона независимо от природы и состава кристалла?

На эти вопросы можно ответить однозначно: *нет*. Распределение электронного заряда в атоме не ограничивается жесткой сферической границей. Размер атома натрия зависит от того, будет ли этот атом свободным или будет находиться в металлическом или ионном кристалле. Радиус атома натрия в металлическом натрии может быть выбран равным 1,86 Å, что равно половине расстояния между ближайшими соседями, равного 3,72 Å. Определенное с помощью дифракции электронов в газообразном  $\text{F}_2$  расстояние между ядрами атомов фтора равно 1,44 Å, а половина этого расстояния — 0,72 Å. Суммируя 1,86 Å и 0,72 Å, получаем оценочную величину длины связи атомов натрия и фтора: 2,58 Å. Реально наблюдаемое расстояние между атомами Na и F в кристаллах фтористого натрия несколько меньше и равно 2,32 Å, так что использованные здесь значения атомных радиусов не очень точны. Ионные радиусы ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{F}^-$ , приводимые в табл. 3.8, равны, соответственно, 0,98 Å и 1,33 Å, а сумма ионных радиусов составляет 2,31 Å. Хорошее соответствие между последней величиной и наблюдаемым для

H																	He
Li 0.68	Be 0.30 1.06											B 0.16 0.88	C 0.77	N 0.70	O 1.46 0.66	F 1.33 0.64	Ne 1.58
Na 0.98	Mg 0.65 1.40											Al 0.45 1.26	Si 0.38 1.17	P 1.90 1.10	S 1.04 1.04	Cl 1.81 0.99	Ar 1.88
<p>----- Радиусы ионов с заполн. электрон. оболочкой -----&gt;</p> <p>----- Тетраэдр. ковалентные атомные радиусы -----&gt;</p> <p>----- Радиусы ионов в валентном состоянии -----&gt;</p>																	
K 1.33	Ca 0.94	Sc 0.68	Ti 0.60	V 2 <sup>+</sup> 0.90	Cr 2 <sup>+</sup> 0.88	Mn 2 <sup>+</sup> 0.84	Fe 2 <sup>+</sup> 0.80	Co 2 <sup>+</sup> 0.76	Ni 2 <sup>+</sup> 0.74	Cu 2 <sup>+</sup> 0.72	Zn 1.35 1.31	Ga 1.26	Ge 1.22	As 1.18	Se 1.14	Br 1.95 1.11	Kr 2.00
Rb 1.48	Sr 1.10	Y 0.88	Zr 0.77	Nb 0.67	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd 2 <sup>+</sup> 0.85	Ag 1.52 1.13	Cd 1.48 1.103	In 1.44 1.092	Sn 1.40 1.074	Sb 1.36 1.090	Te 1.32	I 2.16 1.28	Xe 2.17
Cs 1.67	Ba 1.29	La 1.04	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au 1.137	Hg 1.48 1.12	Tl 1.105	Pb 1.084	Bi	Po	At	Rn
Fr 1.75	Ra 1.37	Ac 1.11	Ce 0.92	Pr 3 <sup>+</sup> 1.11	Nd 3 <sup>+</sup> 1.08	Pm	Sm 3 <sup>+</sup> 1.04	Eu	Gd 3 <sup>+</sup> 1.02	Tb	Dy 3 <sup>+</sup> 0.99	Ho	Er 3 <sup>+</sup> 0.96	Tm	Yb 3 <sup>+</sup> 0.94	Lu	
			Th 0.99	Pa 0.90	U 0.83 4 <sup>+</sup> 1.05	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw	

Приведены приближенные значения; значения стандартных радиусов ионов, имеющих электронную конфигурацию атомов инертных газов (заполненную электронную оболочку), должны использоваться с учетом поправок, взятых из табл. 3.9.

Валентность иона указывается слева значения радиуса иона (индекс слева сверху).

кристалла значением  $2,32 \text{ \AA}$  не является неожиданностью: табличные значения ионных радиусов обычно подбираются таким образом, что их суммы являются в среднем межъядерными расстояниями в кристаллах при комнатной температуре.

Понятие атомного радиуса может быть полезным и весьма плодотворным, если им пользоваться осторожно и в надлежащей ситуации. Расстояние между атомами углерода в структуре алмаза равно  $1,54 \text{ \AA}$ , половина этого расстояния составляет  $0,77 \text{ \AA}$ . В кремнии, имеющем ту же кристаллическую структуру, половина межатомного расстояния равна  $1,17 \text{ \AA}$ . Карбид кремния  $\text{SiC}$  кристаллизуется в двух формах; в обеих формах каждый атом окружен четырьмя атомами другого сорта. Если сложить данные выше значения радиусов атомов  $\text{C}$  и  $\text{Si}$ , то для длины связи  $\text{C—Si}$  получится значение  $1,94 \text{ \AA}$ , которое находится в хорошем соответствии с наблюдаемым значением  $1,89 \text{ \AA}$  для этой связи. Такого же рода совпадение с экспериментальными результатами (с точностью до нескольких процентов) будет наблюдаться при использовании таблиц атомных радиусов<sup>1)</sup>.

**Тетраэдрические ковалентные радиусы.** Полинг предложил набор эмпирических тетраэдрических ковалентных атомных радиусов (см. табл. 3.8) для атомов в кристаллах, имеющих координационное число 4. К таким кристаллам относятся, например, алмаз, кристаллы кубической и гексагональной модификации  $\text{ZnS}$ . Значительное число наблюдаемых межатомных расстояний в соответствующих соединениях хорошо согласуется с суммами тетраэдрических радиусов, составляющих эти соединения атомов.

**Радиусы ионов в кристаллах.** В табл. 3.8 приведены значения радиусов ионов с заполненной электронной оболочкой (для некоторых химических элементов в кристаллическом состоянии), взятые из неопубликованной работы Захариазена. Эти ионы имеют, таким образом, электронную конфигурацию, характерную для атомов инертных газов. Значения этих ионных радиусов должны использоваться с учетом поправок, взятых из табл. 3.9.

В качестве примера использования таблиц рассмотрим титанат бария  $\text{BaTiO}_3$  (структура показана на рис. 14.2, стр. 496). При комнатной температуре измеренное среднее значение постоянной решетки этого кристалла равно  $4,004 \text{ \AA}$ . Каждый ион бария  $\text{Ba}^{++}$  имеет в качестве ближайших соседей двенадцать ионов  $\text{O}^{--}$ , так что координационное число равно двенадцати и

---

<sup>1)</sup> Таблицы атомных и ионных радиусов можно найти в главах 7, 11 и 13 книги Полинга [33], в справочнике Ландольта-Бернштейна [34], в работах [35—39]. Подробный анализ значений ионных радиусов окислов и флюоридов содержится в работе Шэннона и Превита [40]. Значения ионных радиусов щелочно-галогидных кристаллов критически пересмотрены в работе Тоси [10].

**Поправки к значениям радиусов ионов с заполненной электронной оболочкой, приведенным в табл. 3.8**

(Из неопубликованной работы Захаряна.)

$N$	$\Delta_N, \text{Å}$	$N$	$\Delta_N, \text{Å}$	$N$	$\Delta_N, \text{Å}$
1	-0,50	5	-0,05	9	+0,11
2	-0,31	6	0	10	+0,14
3	-0,19	7	+0,04	11	+0,17
4	-0,11	8	+0,08	12	+0,19

Расстояние  $D$  между ионами для ионных кристаллов равно  $D_N = R_C + R_A + \Delta_N$ , где  $N$ —координационное число катиона,  $R_C$  и  $R_A$ —обычные радиусы катиона и аниона,  $\Delta_N$ —поправка, зависящая от координационного числа. Приведенные данные относятся к комнатной температуре.

используется поправка  $\Delta_{12}$  из табл. 3.9. Если предположить, что структура титаната бария определяется соприкосновением ионов Ba и O, из табл. 3.8 имеем:  $D_{12} = 1,29 + 1,46 + 0,19 = 2,94$ , следовательно, постоянная решетки  $a = 4,16 \text{ Å}$ . Если же структура определяется соприкосновением ионов Ti и O, то  $D_6 = 0,60 + 1,46 = 2,06$  и, следовательно,  $a = 4,12 \text{ Å}$ . Так как истинная постоянная решетки несколько меньше, чем вычисленная указанным образом, то можно, по-видимому, предположить, что характер связи в титанате бария является не чисто ионным, а частично ковалентным.

Для хлористого натрия, в котором связь является, по-видимому, преимущественно ионной, имеем:  $D_6 = 0,98 + 1,81 = 2,79$  и, следовательно,  $a = 5,58 \text{ Å}$ , а реально наблюдаемое значение при комнатной температуре равно  $5,63 \text{ Å}$ .

В табл. 3.10 приведены значения длин связей и энергий связи для одинарных, двойных и тройных углеродных связей.

ТАБЛИЦА 3.10

**Углеродные связи**

Тип связи	Длина связи, Å	Энергия связи, эВ
C—C	1,54	3,60
C=C	1,33	6,37
C≡C	1,20	8,42

## РЕЗЮМЕ

1. Атомы в кристаллах инертных газов связаны между собой силами Ван-дер-Ваальса (наведенное диполь-дипольное взаимодействие), которые изменяются с расстоянием  $R$  обратно пропорционально  $R^6$ .

2. Возникновение сил отталкивания между атомами вызывается обычно тремя причинами: а) увеличением кинетической энергии наиболее удаленных от ядра электронов, что является следствием сферической локализации электронного заряда в атоме; б) электростатическим отталкиванием перекрывающихся электронных облаков и в) принципом Паули, в силу которого электроны перекрывающихся электронных оболочек, имеющие параллельные спины, переходят на уровни с более высокой энергией.

3. Ионы образуют ионные кристаллы за счет электростатического притяжения ионов разного знака. Энергия электростатического взаимодействия в структуре, состоящей из  $2N$  ионов с зарядами  $\pm q$ , равна

$$(СГС) \quad U = -N\alpha \frac{q^2}{R} = -N \sum \frac{(\pm) q^2}{r_{ij}},$$

где  $\alpha$  — постоянная Маделунга, а  $R$  — расстояние между ближайшими соседями.

4. Связь между атомами в металлах в значительной степени обусловлена уменьшением кинетической энергии валентных электронов в металле по сравнению с кинетической энергией электронов в свободном атоме.

5. Ковалентная связь характеризуется перекрытием электронных оболочек атомов и участием в образовании связи электронов с антипараллельными спинами. Вклад во взаимодействие отталкивания, обусловленный действием принципа Паули, уменьшается для электронов с антипараллельными спинами, что делает возможным большую степень перекрытия электронных оболочек. Электроны перекрывающихся электронных оболочек связывают ионные остовы посредством электростатического притяжения.

## ЗАДАЧИ

3.1. **Ионные радиусы.** а) Сравнить ионные радиусы Захаряна из табл. 3.8 с опытными значениями постоянных решетки для кристаллов CsCl, NaCl и KBr.

б) Сравнить тетраэдрические радиусы со значениями постоянных решетки CuF, ZnS и InSb.

*Примечание:* Постоянные решеток указанных кристаллов даны в гл. 1.

3.2. **Линейный ионный кристалл.** Рассмотреть цепочку  $2N$  ионов с зарядами противоположного знака  $\pm q$ . Считать, что потенциальная энергия отталкивания для ближайших соседей равна  $A/R^n$ .

а) Показать, что в состоянии равновесия

$$\text{(СГС)} \quad U(R_0) = - \frac{2Nq^2 \ln 2}{R_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right).$$

б) Предположим, что кристалл сжимается таким образом, что  $R_0 \rightarrow R_0(1 - \delta)$ . Показать, что в выражение для работы, затрачиваемой на сжатие кристалла (работу отнести к единице длины), входит член  $C\delta^2/2$ , где

$$\text{(СГС)} \quad C = \frac{(n-1)q^2 \ln 2}{R_0^2}.$$

Записать полученные результаты в системе СИ, заменив  $q^2$  на  $q^2/4\pi\epsilon_0$ . *Примечание:* Мы не можем получить этот результат, используя выражение для  $U(R_0)$ , а должны использовать общее выражение для  $U(R)$ .

**3.3. Кубическая структура ZnS.** Используя значения  $\lambda$  и  $\rho$  из табл. 3.5 и постоянные Маделунга, приведенные в тексте, рассчитать энергию связи для кристалла KCl с кубической структурой ZnS, описанной в гл. 1. Сравнить полученный результат с величиной энергии связи, рассчитанной для кристалла KCl, имеющего структуру NaCl.

**3.4. Модуль упругости LiF.** Рассчитать модуль упругости кристалла LiF, используя экспериментальные величины энергии связи и расстояния между ближайшими соседями. Сравнить результат с экспериментальным значением модуля упругости.

**3.5. Водородные связи в кристаллах льда.** Что является доказательством существования водородных связей в кристаллах льда? (См. книгу Полинга [33] и очень хорошую статью Ранелса «Лед» [41].).