

Таблица 2.2. Эффективные заряды атомов в некоторых соединениях

Соединение	Эффективный заряд
NaCl	+0,92e (для Na)
NaBr	+0,83e (для Na)
SiO <sub>2</sub>	+1,97e (для Si), -0,99e (для O)
Na <sub>2</sub> S	+0,75e (для Na), -0,96e (для S)
ZnS	-0,86e (для S)

ше отстоят два элемента один от другого в ряду электроотрицательности, тем отчетливее проявляется ионный характер связи.

Одним из экспериментальных подтверждений того, что ионная связь в кристаллах должна рассматриваться лишь как предельный случай частично ионной связи, является тот факт, что эффективный заряд атома, входящего в состав того или иного соединения, определяемый как алгебраическая сумма его отрицательного электронного и положительного заряда ядра, как правило, не равен целому числу зарядов электрона (табл. 2.2).

Как видно из таб. 2.2, один и тот же элемент в разных соединениях имеет различные эффективные заряды. Например, в NaCl эффективный заряд атома Na равен +0,92e, а в NaBr составляет +0,83e. По-видимому, при взаимодействии происходит перераспределение заряда между атомами до тех пор, пока разность электроотрицательностей не станет равной нулю. Так как один и тот же атом может вступать во взаимодействие с различными атомами, каждый из которых имеет свою электроотрицательность, то и эффективные заряды рассматриваемого атома в различных соединениях различны.

## 2.2. ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ

Проблема связи атомов в твердых телах из-за одинаковой природы сил взаимодействия между атомами аналогична проблеме сил связи атомов в молекулах. Силы связи в молекулах и твердых телах имеют много общего. Ответ о силах связи в твердых телах представляет собой обобщение ответа, полученного для молекул. Поэтому для количественной оценки энергии связи атомов в твердых телах сначала рассмотрим силы, которые удерживают атомы вместе в двухатомной молекуле.

Допустим, что имеются два атома *A* и *B*. Если атомы находятся далеко друг от друга, то они ведут себя как свободные. Энергия такой системы, состоящей из двух изолированных атомов, равна сумме энергий этих атомов, которую произвольно можно принять за нуль. Атомы не взаимодействуют друг с другом до тех пор, пока расстояние *r* между ними велико по сравнению с ( $r_a + r_b$ ), где  $r_a$  и  $r_b$  — радиусы атомов *A* и *B*. Если

при уменьшении расстояния между атомами энергия системы понижается по сравнению с суммарной энергией изолированных атомов, то между атомами возникает сила притяжения, чему соответствует уменьшение потенциальной энергии системы  $U(r)$ . При некотором расстоянии  $r=r_0$  энергия  $U(r)$  достигает минимального значения, которое соответствует силе:

$$F = - \left( \frac{dU}{dr} \right)_{r=r_0} = 0. \quad (2.3)$$

Этот минимум обязательно существует; в противном случае вообще не смогла бы образоваться молекула с конечным расстоянием между ядрами.

При дальнейшем сближении атомов между ними начинают действовать силы отталкивания, быстро возрастающие с уменьшением  $r$ , что сопровождается также возрастанием потенциальной энергии  $U(r)$  (см. (2.3)).

Смена притяжения отталкиванием может быть приближенно описана путем представления полной потенциальной энергии взаимодействия в виде суммы двух членов, из которых один (отрицательный) соответствует энергии сил притяжения, а другой (положительный) — энергии сил отталкивания:

$$U(r) = U_{\text{пр}}(r) + U_{\text{от}}(r). \quad (2.4)$$

На рис. 2.2 схематически изображены кривые этих потенциалов и суммарная кривая, соответствующая полной потенциальной энергии взаимодействия. При  $r=r_0$ , соответствующем минимуму энергии системы, силы притяжения уравновешиваются силами отталкивания ( $F_{\text{пр}} - F_{\text{от}} = 0$ ), при этом образуется молекула  $AB$  с наиболее стабильной конфигурацией, в которой ядра атомов совершают колебания с собственной частотой  $\omega_0$ . Заметим, что вблизи положения равновесия форма кривой  $U=U(r)$  близка к параболе, как это видно из разложения  $U(r)$  в ряд Тейлора в окрестности  $r=r_0$ :

$$U(r) = U(r_0) + \frac{1}{2} (r-r_0)^2 \left( \frac{d^2U}{dr^2} \right)_{r=r_0} - \frac{1}{6} (r-r_0)^3 \left( \frac{d^3U}{dr^3} \right)_{r=r_0} + \dots \quad (2.5)$$

Из (2.5) следует, что при не слишком больших отклонениях атома от положения равновесия (когда третьим членом можно

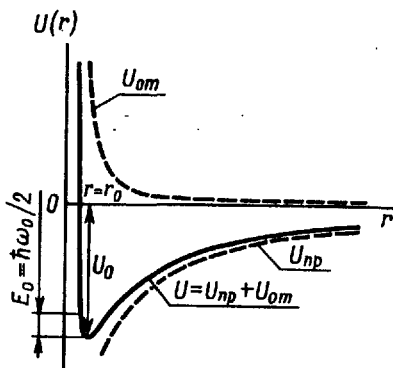


Рис. 2.2. Зависимость полной потенциальной энергии взаимодействия двух атомов (сплошная кривая) от расстояния между ними

пренебречь) возвращающая сила пропорциональна расстоянию и атомы колеблются как гармонические осцилляторы. Энергетические уровни такого осциллятора, как это следует из квантовой механики, могут быть получены из следующего выражения:

$$E_n = \hbar \omega_0 \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad (n=0, 1, 2, 3, \dots). \quad (2.6)$$

Глубина минимума  $U_0$  равна энергии связи атомов в молекуле. Энергия связи, или энергия сцепления, равна разности потенциальной энергии системы в начальном (1) и конечном (2) состояниях:

$$U = U_1 - U_2. \quad (2.7)$$

За начальное состояние системы обычно принимают такое состояние, когда частицы (атомы, молекулы, ионы) находятся друг от друга на достаточно больших расстояниях и не взаимодействуют между собой, так что можно положить  $U_1 = 0$ .

Конечное состояние отвечает равновесному расположению частиц системы при  $T = 0 \text{ K}$ . Исходя из сказанного, энергию связи можно представить в виде

$$U = -U_2. \quad (2.8)$$

С учетом нулевых колебаний с частотой  $\omega_0$  энергия связи для молекулы  $U_0 - \hbar \omega_0 / 2 = U_0 - E_0$  (см. рис. 2.2).

Для оценки энергии связи, как это видно из формулы (2.4) необходимо знать хотя бы в общем виде зависимости потенциалов притяжения  $U_{\text{пр}}$  и отталкивания  $U_{\text{от}}$  от расстояния между взаимодействующими атомами. Конкретный вид этих зависимостей определяется природой взаимодействующих атомов.

Легко видеть, что потенциал сил притяжения, исходя из их электростатического характера, можно представить степенной функцией

$$U_{\text{пр}} = -a/r^m, \quad (2.9)$$

где  $a$  — положительная константа,  $m$  — показатель степени имеет также положительное значение.

При  $m=1$  потенциал (2.9) соответствует обычному кулоновскому взаимодействию между противоположно заряженными ионами, а при  $m=6$ , как мы увидим ниже, — потенциалу притяжения при взаимодействии между атомами инертных газов.

Для потенциала сил отталкивания, который обусловлен прежде всего отталкиванием ядер взаимодействующих атомов и зависит от экранировки ядер окружающими их электронами Борн и Ланде, исходя из классических представлений, получили выражение

$$U_{\text{от}} = b/r^n, \quad (2.10)$$

где  $b, n > 0$  — постоянные;  $r$  — расстояние между центрами взаимодействующих атомов.

При выводе формулы для потенциала сил отталкивания Борном и Ланде была выбрана статическая модель атома, в которой электроны в 8-электронной оболочке размещены по вершинам куба. Ясно, что при взаимодействиях таких атомов потенциал сил отталкивания должен зависеть от их взаимной ориентации, однако этого никогда не наблюдается в эксперименте.

Квантово-механический расчет, в котором точечное распределение электронов заменено распределением, описываемым квадратом модуля волновой функции  $|\psi|^2$ , выполненный Борном и Майером, привел для потенциала сил отталкивания к полупирическому выражению, которое лучше согласуется с экспериментом:

$$U_{от} = b e^{-r/\rho}, \quad (2.11)$$

где  $b$  и  $\rho$  — постоянные.

При выводе формул для энергии связи мы будем пользоваться для потенциала сил отталкивания выражением (2.10), поскольку его использование значительно упрощает расчеты.

Теперь запишем выражение для полной потенциальной энергии взаимодействия двух атомов в виде

$$U = -\frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n}. \quad (2.12)$$

Для того, чтобы функция  $U$  в выражении (2.12) имела минимум, необходимо, чтобы показатель степени потенциала отталкивания был больше показателя степени потенциала притяжения, т. е. чтобы выполнялось условие:  $n > m$ . Используя (2.12), найдем равновесное расстояние  $r_0$  из условия минимума энергии  $dU/dr = 0$

$$r_0 = \sqrt[n-m]{n b / (m a)}. \quad (2.13)$$

Подставив  $r_0$  в формулу (2.12), найдем выражение для энергии сцепления двухатомной молекулы:

$$U_0 = -\frac{a}{r_0^m} \left( 1 - \frac{m}{n} \right). \quad (2.14)$$

Так как  $n > m$ , то из (2.14) следует, что энергия сцепления, в основном, определяется потенциалом сил притяжения, а потенциал сил отталкивания является лишь небольшой добавкой к нему. Это связано с тем обстоятельством, что потенциал сил отталкивания возрастает столь круто при уменьшении  $r$ , что его вклад в полную энергию в минимуме функции  $U(r)$  становится относительно малым.

Зависимость энергии связи в кристаллах от межатомного расстояния  $r$ , так же как и в молекулах, определяется двумя главными членами: 1) притяжением атомов, обусловленным

взаимодействием валентных электронов, и 2) кулоновским отталкиванием внутренних оболочек атомных остовом и отталкиванием ядер. Для устойчивого равновесного состояния ( $U, r_0$ ) обязательно наличие минимума энергии на суммарной кривой энергий притяжения и отталкивания, который соответствует определенной стабильной конфигурации в расположении атомов кристаллической решетки.

*Энергия связи (или энергия сцепления) кристалла представляет собой энергию, которая необходима для разделения тела на составные части.* В зависимости от типа твердого тела составными частями могут быть молекулы и атомы в молекулярных кристаллах, атомы в ковалентных и металлических кристаллах, положительно и отрицательно заряженные ионы в ионных кристаллах.

При расчете энергии сцепления молекулярных и ионных кристаллов в силу того, что конфигурация электронов в этих кристаллах не слишком сильно отличается от их конфигурации в изолированных атомах или ионах, обычно ограничиваются вычислением классической потенциальной энергии системы сферически симметричных частиц, образующих определенную кристаллическую структуру. Считается, что силы, действующие между атомами или ионами, являются центральными, т. е. полная потенциальная энергия системы зависит только лишь от расстояния между взаимодействующими частицами, которые локализованы в узлах решетки и кинетическая энергия которых пренебрежимо мала.

Оказывается, что даже при таких довольно-таки грубых приближениях теоретические оценки энергии связи приводят к достаточно хорошему согласию с экспериментом.

Если для простоты предположить, что энергия взаимодействия двух частиц (атомов или ионов) системы не зависит от присутствия других частиц, то для кристалла, в котором конфигурации и энергетические состояния эквивалентных частиц одинаковы, за исключением частиц, лежащих в поверхностном слое, можно найти энергию взаимодействия любого атома с всеми остальными атомами, а затем и полную потенциальную энергию кристалла.

Пусть  $U(r_{ij})$  — потенциальная энергия взаимодействия между двумя частицами в кристалле, расстояние между которыми равно  $r_{ij}$ . Выбрав в объеме кристалла центр  $i$ -й частицы за начало отсчета и просуммировав по всем частицам при  $j \neq i$  найдем энергию  $U_i$  взаимодействия  $i$ -й частицы со всеми другими частицами решетки:

$$U_i = \sum_{j \neq i} U(r_{ij}). \quad (2.15)$$

Аналогичную процедуру проделываем для всех оставшихся

( $N-1$ ) частиц. Тогда полная потенциальная энергия решетки кристалла, содержащего  $N$  частиц,

$$U = \frac{1}{2} N U_i = \frac{1}{2} N \sum_{j \neq i} U(r_{ij}). \quad (2.16)$$

Предполагается, что  $N$  достаточно велико, чтобы можно было пренебречь поверхностными эффектами. В формуле (2.16) множитель  $1/2$  появляется за счет того, что при суммировании производится учет энергии взаимодействия каждой пары частиц дважды. Выражение (2.16) для потенциальной энергии справедливо как для однородных, так и для неоднородных систем.

Приведенные выше результаты справедливы лишь для расчета энергии сцепления молекулярных и ионных кристаллов. Для ковалентных кристаллов и металлов, в которых конфигурации валентных электронов значительно отличаются от их конфигурации в изолированных атомах, уже недостаточно классических представлений и необходимо привлечение квантово-механических представлений.

Ниже, при оценке энергии сцепления металлов, мы ограничимся лишь грубо приближенной ионной моделью металла, а для понимания особенностей ковалентной связи ограничимся рассмотрением задачи об образовании молекулы водорода при взаимодействии двух атомов водорода.

### 2.3. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

К молекулярным кристаллам относят твердые тела, в узлах кристаллической решетки которых располагаются либо одинаковые молекулы с насыщенными связями ( $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ ), либо атомы инертных газов ( $Ar$ ,  $Ne$ ,  $Kr$ ,  $Xe$ ,  $Rn$ ). К группе инертных газов следовало бы также отнести и гелий. Однако силы взаимодействия между атомами гелия настолько слабы (энергия сцепления без учета нулевых колебаний составляет всего лишь  $0,75 \cdot 10^{-3}$  эВ), а квантово-механическая энергия атомов по сравнению с этими силами настолько велика, что эта энергия является преобладающей. Это обстоятельство приводит к тому, что при нормальном давлении гелий остается жидким вплоть до 0 К. Для того, чтобы перевести гелий в твердое состояние, требуется давление  $2,5 \cdot 10^6$  Па.

Одной из характерных особенностей молекулярных кристаллов является то, что частицы (атомы, молекулы) в кристалле удерживаются вместе очень слабыми силами Ван-дер-Ваальса. Энергия сцепления молекулярных кристаллов очень мала и составляет  $0,02-0,15$  эВ (сравните с энергией сцепления ионных кристаллов: так, для  $NaCl$  энергия сцепления порядка  $8$  эВ). Такие небольшие энергии сцепления обуславливают