

кроме того, являются центральными и короткодействующими, так как в выражении для силы притяжения входит расстояние в минус седьмой степени.

2.4. ИОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ

Ионные кристаллы представляют собой соединения с преобладающим ионным характером химической связи, в основе которой лежит электростатическое взаимодействие между заряженными ионами. Типичными представителями ионных кристаллов являются галогениды щелочных металлов, например, со структурой типа NaCl и CsCl.

При образовании кристаллов типа каменной соли (NaCl) атомы галогенов (F, Cl, Br, I), обладающие большим сродством к электрону, захватывают валентные электроны щелочных металлов (Li, Na, K, Rb, Cs), имеющих низкие ионизационные потенциалы (см. рис. 2.1), при этом образуются положительные и отрицательные ионы, электронные оболочки которых подобны сферически симметричным заполненным s^2p^6 -оболочкам ближайших инертных газов (например, оболочка Na^+ подобна оболочке Ne, а оболочка Cl^- — оболочке Ar). В результате кулоновского притяжения анионов и катионов происходит перекрытие шести внешних p -орбиталей и образуется решетка типа NaCl, симметрия которой и координационное число, равное 6, отвечают шести валентным связям каждого атома со своими соседями (рис. 2.5). Существенным является то, что при перекрытии p -орбиталей имеет место понижение номинальных зарядов (+1 для Na и -1 для Cl) на ионах до небольших реальных значений вследствие сдвига электронной плотности в шести связях от аниона к катиону, так что реальный заряд атомов в соединении оказывается, например, для Na равным $+0,92e$, а для Cl — отрицательный заряд становится также меньше $-1e$.

Понижение номинальных зарядов атомов до реальных значений в соединениях свидетельствует о том, что даже при взаимодействии наиболее электроотрицательных и электроположительных элементов образуются соединения, в которых связь не является чисто ионной.

По описанному механизму образуются не только галогениды щелочных металлов, но также нитриды, карбиды многовалентных переходных металлов, большинство которых имеют структуру типа NaCl.

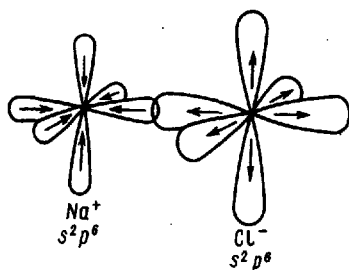


Рис. 2.5. Ионный механизм образования межатомных связей в структурах типа NaCl. Стрелками показаны направления сдвига электронной плотности

В силу того что ионная связь ненаправленна и ненасыщенна, для ионных кристаллов характерны большие координационные числа. Основные особенности строения ионных кристаллов хорошо описываются на основе принципа плотнейших упаковок из шаров определенных радиусов (см. гл. 1). Так, в структуре NaCl крупные анионы Cl образуют кубическую плотнейшую упаковку, в которой заселены все октаэдрические пустоты более мелкими по размеру катионами Na. Таковы структуры KCl, RbCl и многих других соединений. Координационные числа катионов, размеры которых всегда меньше, чем размеры анионов, зависят от отношения радиусов r_k/r_a (r_k — радиус катиона, r_a — радиус аниона).

К ионным кристаллам относятся большинство диэлектриков с высокими значениями удельного электрического сопротивления. Электропроводность ионных кристаллов при комнатной температуре более чем на двадцать порядков меньше электропроводности металлов. Электропроводность в ионных кристаллах осуществляется, в основном, ионами. Большинство ионных кристаллов прозрачны в видимой области электромагнитного спектра.

В ионных кристаллах притяжение обусловлено, главным образом, кулоновским взаимодействием между заряженными ионами. Кроме притяжения между разноименно заряженными ионами существует также отталкивание, обусловленное, с одной стороны, отталкиванием одноименных зарядов, с другой — действием принципа запрета Паули, поскольку каждый ион обладает устойчивыми электронными конфигурациями инертных газов с заполненными оболочками. Такую ситуацию мы уже обсуждали в § 2.3 при рассмотрении природы сил отталкивания при взаимодействии атомов инертных газов. С точки зрения сказанного в простой модели ионного кристалла можно принять, что ионы представляют собой жесткие непроницаемые заряженные сферы, хотя реально под действием электрических полей соседних ионов сферически-симметричная форма ионов в результате поляризации несколько нарушается.

В условиях, когда существуют одновременно и силы притяжения и силы отталкивания, устойчивость ионных кристаллов объясняется тем, что расстояние между разноименными зарядами меньше, чем между одноименными. Поэтому силы притяжения преобладают над силами отталкивания.

Снова, как и в случае молекулярных кристаллов, при расчете энергии сцепления ионных кристаллов будем исходить из обычных классических представлений, считая, что ионы находятся в узлах кристаллической решетки (положениях равновесия), их кинетическая энергия пренебрежимо мала и силы, действующие между ионами, являются центральными. Последнее утверждение для ионных кристаллов вполне справедливо, так как выражение для энергии взаимодействия между двумя

ионами зависит только от расстояния между ними, причем сила направлена вдоль линии, соединяющей ионы.

Выражение для энергии взаимодействия между двумя ионами i и j , находящимися на расстоянии r_{ij} друг от друга, в кристалле, образованном из ионов с зарядами $Z_1 e$ и $Z_2 e$, содержит два члена:

$$U_{ij} = - \left(\pm \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r_{ij}} \right) + \frac{b}{r_{ij}^n}, \quad (2.23)$$

где первый член соответствует потенциалу сил притяжения при кулоновском взаимодействии, а второй — потенциалу сил отталкивания.

Полагая $r_{ij} = r \cdot \delta_{ij}$, где $r = r_a + r_k$ — расстояние между ближайшими соседними ионами, и суммируя по всем ионам при $j \neq i$, найдем энергию взаимодействия i -го иона со всеми другими ионами:

$$U_i = - \frac{A Z_1 Z_2 e^2}{r} + \frac{B}{r^n} \quad (2.24)$$

Здесь

$$A = \sum_{j \neq i} (\pm 1/\delta_{ij}), \quad B = b \sum_{j \neq i} (1/\delta_{ij}^n) \quad (2.25)$$

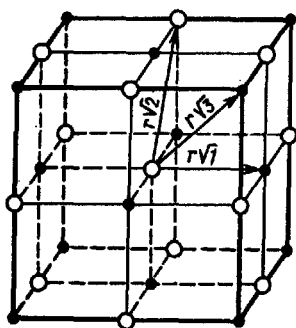
— структурные суммы. Структурная сумма A получила название постоянной Маделунга, она зависит от координационного числа и типа кристаллической структуры. Знаки плюс и минус, если i -й ион заряжен отрицательно, относятся, соответственно, к положительным и отрицательным ионам.

При расчетах постоянной Маделунга надо быть предельно внимательным, поскольку A представляет собой условно сходящийся ряд и его сумма зависит от порядка суммирования.

В качестве примера рассмотрим расчет постоянной Маделунга для структуры NaCl (рис. 2.6). Выберем отрицательный ион Cl⁻ за исходный. Обозначим r ближайшее расстояние между ионами Cl⁻ и Na⁺. Тогда

$$\begin{aligned} \frac{A}{r} &= \frac{1}{r} \sum_{j \neq i} \frac{1}{\delta_{ij}} = \\ &= \frac{1}{r} \left(\frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \dots \right). \end{aligned} \quad (2.26)$$

Числа +6, -12, +8, -6, +24 и т. д. появляются из-за того,



● Na⁺ ○ Cl⁻

Рис. 2.6. К расчету постоянной Маделунга для структуры NaCl

что на расстоянии $r\sqrt{1}$ ион Cl⁻ окружен 6 ионами Na⁺, на расстоянии $r\sqrt{2}$ — 12 ионами Cl⁻, следующая группа состоит из 8 ионов Na⁺ на расстоянии $r\sqrt{3}$, затем располагаются 6 ионов Cl⁻ на расстоянии $r\sqrt{4}$, потом 24 иона Na⁺ на расстоянии $r\sqrt{5}$ и т. д.

Чтобы обеспечить сходимость ряда (2.26), необходимо члены ряда располагать так, чтобы его положительная и отрицательная части почти компенсировали друг друга. В нашем примере такая процедура приводит для NaCl

к $A=1,748$.

Используя выражение (2.24), запишем полную энергию решетки $U(r)$ кристалла, содержащего $2N$ ионов, в виде

$$U(r) = NU_i = -N \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2 A}{r} - \frac{B}{r^n} \right). \quad (2.27)$$

Обычно энергию сцепления ионных кристаллов рассчитывают не на один, а на пару ионов, поэтому мы взяли кристалл, который содержит $2N$ ионов, следовательно, в (2.27) N означает число ионных пар.

В равновесном состоянии ($r=r_0$) энергия $U(r)$ минимальна:

$$\left(\frac{dU}{dr} \right)_{r=r_0} = N \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2 A}{r_0^2} - \frac{nB}{r_0^{n+1}} \right) = 0. \quad (2.28)$$

Отсюда, после подстановки значения $B = Z_1 Z_2 e^2 A / n \cdot r_0^{n-1}$ в (2.28), энергия сцепления ионного кристалла в расчете на ионную пару составит

$$U(r_0) = - \frac{Z_1 Z_2 e^2 A}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad (2.29)$$

(формула Борна — Ланде).

Если считать, что известны заряды ионов и структура кристалла (откуда можно определить постоянную Маделунга и $r_0 = r_a + r_k$), то для вычисления энергии сцепления нужно знать еще n — показатель степени в потенциале сил отталкивания.

Показатель обычно определяют из сжимаемости кристалла κ . По определению,

$$\kappa = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dp}, \quad (2.30)$$

где V — объем кристалла; p — давление. При 0 К $dU = -p dV$, т. е.

$$\frac{1}{\kappa} = V \frac{d^2 U}{d p^2}. \quad (2.31)$$

Объем кристалла $V = \gamma N r^3$, где N — число пар ионов; γ — множитель порядка 1, который зависит от типа структуры. Так, для структуры NaCl объем, занимаемый N молекулами, равен $V = 2 N r^3$, где $r = r_a + r_k$ — расстояние между ближайшими ионами, $\gamma = 2$. Это следует из того, что объем, занимаемый одной молекулой, равен $\frac{1}{4} a^3$, где параметр кубической ячейки NaCl $a = 2r$. Для CsCl множитель $\gamma = 1,54$; для ZnS со структурой вюрцита $\gamma = 3$ и т. д. Используя выражения (2.27) и (2.28), (2.31), получим

$$n = 1 + \frac{4\pi \epsilon_0 \cdot 9 \gamma r_0^4}{Z_1 Z_2 e^2 A \kappa}. \quad (2.32)$$

Множитель $4\pi \epsilon_0$ появился при записи кулоновского потенциала притяжения в (2.23) в СИ: $\epsilon_0 = 1/(4\pi \cdot 9 \cdot 10^9 \text{ Ф/М})$ — электрическая постоянная.

Подставляя в (2.32) известные для NaCl значения $Z_1 = Z_2 = 1$; $A = 1,748$; $\gamma = 2$; $r_0 = 2,81 \cdot 10^{-10}$ м; $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл; $\kappa = 3,3 \cdot 10^{-11}$ м²/Н, получим $n = 9,4$ и полную потенциальную энергию, приходящуюся на пару ионов (см. (2.29)), — $12,9 \cdot 10^{-19}$ Дж (~ 8 эВ). Это хорошо согласуется со значением ($-7,9$ эВ), полученным экспериментально при комнатной температуре. Легко видеть, что основной вклад (90 %) в энергию сцепления вносит электростатическое взаимодействие и только 10 % приходится на потенциал сил отталкивания.

Заметим, что показатель степени n для большинства ионных кристаллов изменяется в пределах от 6 до 10.

Формула (2.29) для энергии сцепления ионного кристалла, полученная в теории Борна — Ланде, не является чисто теоретической, так как величины n , необходимые для расчетов, определяются экспериментально. При этом расхождение расчетных данных с экспериментальными, как правило, не превышает 3 %.

Согласие между экспериментом и теорией можно улучшить, если в формуле (2.27) для энергии вместо борновского степенного потенциала сил отталкивания использовать более ре-

альный экспоненциальный потенциал $U_{0r} = b e^{-r/\rho}$. В этом случае энергию кристалла запишем в виде

$$U(r) = -N \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2 A}{r} - B e^{-r/\rho} \right). \quad (2.33)$$

Производная при $r=r_0$

$$\left(\frac{dU}{dr} \right)_{r=r_0} = N \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2 A}{r_0^2} - \frac{1}{\rho} B e^{-r_0/\rho} \right) = 0. \quad (2.34)$$

Тогда формула для энергии сцепления кристалла примет вид

$$U(r_0) = - \frac{Z_1 Z_2 e^2 A}{r_0} \left(1 - \frac{\rho}{r_0} \right) \quad (2.35)$$

(формула Борна — Майера).

Коэффициент ρ также определяется из сжимаемости кристалла:

$$\frac{r_0}{\rho} = 2 + \frac{9 \gamma r_0^4 4 \pi \epsilon_0}{Z_1 Z_2 e^2 A \kappa}. \quad (2.36)$$

Если в (2.36) подставить данные для NaCl, то получим

$$r_0/\rho = 10,46.$$

Отсюда следует, что взаимодействие отталкивания проявляется в области размером $\rho \approx 3 \cdot 10^{-11}$ м.

Существенным преимуществом формулы (2.35) для энергии сцепления является то, что она теоретически более обоснованна, а самое главное — величина ρ изменяется несравненно меньше, чем n . Максимальное отклонение ρ от среднего значения $\langle \rho \rangle = 0,345$ не превышает 6 %.

В общем случае при расчете энергии сцепления ионных кристаллов необходимо также учитывать нулевые колебания решетки и молекулярные силы взаимодействия. При таком учете формула Борна — Майера для энергии сцепления ионного кристалла, приходящейся на одну ионную пару, имеет вид

$$U(r_0) = - \frac{Z_1 Z_2 e^2 A}{r_0} + B e^{-r_0/\rho} - \frac{C}{r_0^6} + E_0, \quad (2.37)$$

где C/r_0^6 — энергия Ван-дер-Ваальса; E_0 — энергия нулевых колебаний.

Указанные уточнения не сказываются на основном выводе о том, что около 90 % энергии сцепления обусловлено кулоновскими силами притяжения. Радиус действия этих сил достаточно велик, так как потенциал, который обратно пропорционален расстоянию, меняется довольно медленно.