

## 2.5. КОВАЛЕНТНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

К ковалентным кристаллам относят твердые тела, кристаллическая структура которых образована за счет ковалентной связи. Типичными представителями кристаллов с чисто ковалентной связью являются: алмаз, кремний, германий, серое олово, которые построены по типу структуры алмаза (см. рис. 1.37).

Существует большой класс алмазоподобных соединений  $A^{III}B^V$ ,  $A^{IV}B^{VI}$ ,  $A^IVB^{VII}$  со структурой типа сфалерита и вюрцита (см. рис. 1.35 и 1.36), при образовании которых наряду с ковалентной связью всегда возникает дополнительная ионная компонента связи, которая увеличивается при переходе от соединений  $A^{III}B^V$  к соединениям  $A^IVB^{VII}$ . Ковалентные кристаллы, как правило, являются полупроводниками.

Ковалентная связь имеет то же происхождение, что и связь в гомополярных молекулах ( $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $I_2$ , ...), она обусловлена обменным электронным взаимодействием между атомами. В молекулярных кристаллах ( $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $I_2$ , ...) ковалентная связь локализована между ядрами в молекуле, молекулы удерживаются вместе слабыми силами Ван-дер-Ваальса. Однако в случае алмаза или графита несколько валентных электронов являются общими для атома и ряда его соседей, и поэтому невозможно выделить какую-либо группу атомов, которую можно рассматривать как химически насыщенную (рис. 2.7). С этой точки зрения кристалл алмаза представляет собой огромную молекулу.

Если приписать соответствующие связи определенным па-

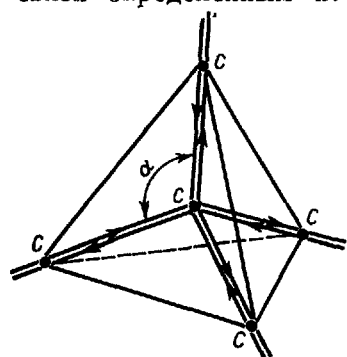
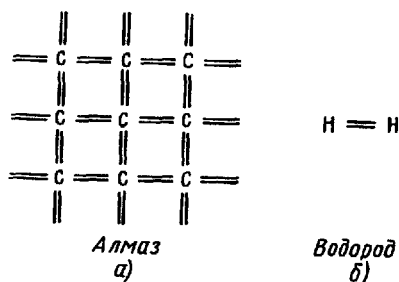


Рис. 2.7. Схематическое изображение связей в структуре алмаза (а) и в молекуле водорода  $H_2$  (б). Каждый атом углерода отдает на связь четыре валентных электрона. В молекуле водорода каждый атом отдает на связь по одному электрону и связь оказывается локализованной

Рис. 2.8. Тетраэдрическое расположение атомов углерода в структуре алмаза. Стрелки — направления обмена

рам атомов, то их можно рассматривать как парные и короткодействующие силы. Однако эти силы не всегда центральны. Так, например, в молекуле  $H_2$  энергия химической связи зависит только от расстояния между атомами, а в алмазе существует тенденция к тому, чтобы соседние атомы располагались в определенном порядке, и для расчета энергии необходимо знать не только расстояния между атомами, но и значения валентных углов. В алмазе атом углерода находится в тетраэдрическом окружении других атомов углерода (рис. 2.8) и угол  $\alpha$  между двумя соседними связями составляет примерно  $109^\circ$ .

Количественное рассмотрение ковалентных сил связи очень сложно, поскольку при взаимодействии атомов движение электронов претерпевает радикальное изменение по сравнению с их движением в изолированных атомах, которое уже невозможно описать исходя из обычных классических представлений, а необходимо привлечение представлений квантовой механики.

Для понимания существа ковалентной связи мы ограничимся рассмотрением механизма образования молекулы водорода  $H_2$  при взаимодействии двух атомов водорода.

Атом водорода в изолированном состоянии во внешней оболочке имеет  $1s^1$  электрон, так что ему не хватает одного электрона для того, чтобы получилась полностью заполненная оболочка ближайшего к нему инертного газа гелия. При постепенном сближении двух атомов водорода возможно перекрытие электронных оболочек и переход электрона от первого атома ко второму, а второго — к первому. При этом перекрытие может происходить без перехода электронов на более высокие энергетические уровни — электронные оболочки не полностью заполнены и принцип запрета Паули разрешает такое перекрытие.

Если энергия системы двух взаимодействующих атомов при перекрытии ниже, чем энергия системы, в которой атомы изолированы (т. е. находятся на сравнительно большом расстоянии друг от друга), то за счет перекрытия могут возникать силы притяжения, которые при дальнейшем сближении атомов сменяются быстро возрастающими силами отталкивания ядер. При некотором расстоянии между ядрами, соответствующем минимуму энергии системы, силы притяжения уравниваются силами отталкивания и образуется молекула  $H_2$ , электронная оболочка которой подобна оболочке инертного газа гелия. В такой молекуле атомов водорода нет, в ней содержатся только составные части этих атомов — два протона и два электрона. Электроны, которые входили в состав отдельных атомов, становятся общими для обоих ядер или, как говорят, электроны коллективизируются обоими ядрами. При этом, поскольку электроны совершенно одинаковы, то при их обмене местами состояние системы не меняется.

С квантово-механической точки зрения поведение валентных электронов в атомах описывается волновой функцией  $\psi(r)$ , где  $r$  — расстояние от центра ядра до места нахождения электрона.

Рассмотрим два изолированных атома  $a$  и  $b$ , поведение валентных электронов в которых описывается соответственно волновыми функциями  $\psi_a$  и  $\psi_b$ . Пусть в изолированном состоянии  $E_a$  — энергия атома  $a$ , а  $E_b$  — энергия атома  $b$ , так что  $E_a + E_b$  — энергия такой системы. При сближении атомов на расстояние порядка суммы атомных радиусов начнется значительное перекрытие волновых функций взаимодействующих атомов. Когда валентные электроны находятся в межъядерном пространстве, электрические поля, действующие со стороны атомов, примерно одинаковы и оказывается возможным обобществление валентных электронов, которые теперь движутся в поле обоих атомов.

*Поведение обобществленных электронов описывается так называемой молекулярной волновой функцией  $\psi$ , которая носит черты невозмущенных волновых функций  $\psi_a$  и  $\psi_b$ .*

Для решения задачи о поведении коллективизированных электронов рассмотрим стационарные состояния системы, описываемые уравнением Шредингера, не содержащем времени:

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (2.38)$$

где  $\hat{H} = \hat{K} + U$  — оператор Гамильтона,  $\hat{K}$  — оператор кинетической энергии,  $U$  — потенциальная энергия системы,  $E$  — полная энергия системы.

Молекула вещества состоит в большинстве случаев из нескольких электронов и нескольких атомных ядер, поэтому оператор кинетической энергии состоит из двух частей: одна часть соответствует кинетической энергии движения ядер, другая — кинетической энергии движения электронов. Потенциальная энергия системы равна ее общей электростатической энергии.

При исследовании движения системы, состоящей более чем из двух частиц, решение уравнения Шредингера может быть только приближенным. Так как масса ядер существенно больше массы электронов, то ядра в молекуле движутся значительно медленнее электронов, что позволяет описывать приближенно движение ядер и электронов в отдельности.

Предположение о малости скоростей движения ядер позволяет опустить в первом приближении в (2.38) оператор их кинетической энергии, а координаты ядер считать фиксированными параметрами. Указанное описание поведения системы носит название адиабатического приближения (подробнее см. гл. 7).

При сделанных предположениях в уравнении Шредингера для молекул и кристаллов можно сохранить только члены, относящиеся к электронной части. Соответственно упростится и

молекулярная волновая функция, которая будет функцией только координат электронов:

$$\psi = \psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots). \quad (2.39)$$

Многие приближенные методы решения уравнения Шредингера опираются на так называемый *вариационный принцип*. Сущность этого принципа мы рассмотрим в общих чертах на примере *метода молекулярных орбиталей*.

Умножим обе части уравнения (2.38) на комплексно-сопряженную волновую функцию  $\psi^*$ . Проинтегрировав по всему объему, получим

$$E = \frac{\int_V \psi^* \hat{H} \psi dV}{\int_V \psi^* \psi dV}. \quad (2.40)$$

В (2.40) гамильтониан системы  $\hat{H}$  известен, и для вычисления энергии необходимо знать волновую функцию  $\psi$ . Точный вид этой функции не может быть найден прямым решением уравнения Шредингера, поэтому обычно подбирают приближенные значения молекулярной волновой функции исходя из общих физических условий задачи. Лучшей приближенной волновой функцией из данного класса функций будет та, которая отвечает минимальному значению энергии системы, определяемой по формуле (2.40).

В качестве молекулярной волновой функции  $\psi$  выберем волновую функцию, которая описывает движение одного электрона в общем поле двух атомов  $a$  и  $b$ . В качестве примера можно назвать молекулярный ион водорода  $H_2^+$ . Такая волновая функция носит название молекулярной орбитали МО. Для одномерной молекулы МО является линейной комбинацией атомных орбиталей (ЛКАО) изолированных атомов:

$$\psi = C_a \psi_a + C_b \psi_b = N(\psi_a + \lambda \psi_b); \quad N = C_a; \quad \lambda = C_b/C_a, \quad (2.41)$$

где  $\psi_a$  и  $\psi_b$  — невозмущенные атомные волновые функции;  $C_a$  и  $C_b$  — постоянные коэффициенты, характеризующие долю участия в молекулярной волновой функции каждой из атомных орбит. Из условия нормировки волновой функции

$$\int_V |\psi|^2 dV = 1 \quad (2.42)$$

найдем

$$C_a^2 + 2 C_a C_b S + C_b^2 = 1, \quad (2.43)$$

где  $S = \int_V \psi_a \psi_b dV$  — интеграл перекрытия, характеризующий

степень перекрытия атомных волновых функций при взаимодействии. Обычно  $S < 1$ .

Подставив молекулярную волновую функцию (2.41) в (2.40), получим для энергии системы выражение

$$E = \frac{C_a^2 E_a + 2 C_a C_b A + C_b^2 E_b}{C_a^2 + 2 C_a C_b S + C_b^2}, \quad (2.44)$$

где

$$E_a = \int_V \psi_a^* \hat{H} \psi_a dV, \quad E_b = \int_V \psi_b^* \hat{H} \psi_b dV \quad (2.45)$$

соответствуют энергиям кулоновского электростатического взаимодействия электронов с ядрами, электронов между собой и ядер между собой ( $E_a, E_b < 0$ ) и

$$A = \int_V \psi_a^* \hat{H} \psi_b dV = \int_V \psi_b^* \hat{H} \psi_a dV - \quad (2.46)$$

обменный интеграл, представляющий собой дополнительную энергию взаимодействия, возникающую вследствие перераспределения электронной плотности при перекрытии атомных волновых функций. Здесь по знаку  $A < 0$ , а по модулю  $|A| > |E_a|, |E_b|$ . Равенство (2.46) справедливо в силу самосопряженности оператора  $\hat{H}$  (эрмитов оператор).

Минимальное значение энергии находим варьированием  $E$  (2.44) по параметрам  $C_a$  и  $C_b$ :

$$\frac{\partial E}{\partial C_a} = 0; \quad \frac{\partial E}{\partial C_b} = 0. \quad (2.47)$$

Варьирование приводит к системе линейных уравнений относительно коэффициентов  $C_a$  и  $C_b$ :

$$\begin{aligned} (E_a - E) C_a + (A - E S) C_b &= 0, \\ (A - E S) C_a + (E_b - E) C_b &= 0, \end{aligned} \quad (2.48)$$

где  $E$  — искомое значение энергии системы.

Система уравнений (2.48) имеет нетривиальные решения, если детерминант:

$$\Delta = \begin{vmatrix} (E_a - E) & (A - E S) \\ (A - E S) & (E_b - E) \end{vmatrix} = 0. \quad (2.49)$$

Отсюда получаем уравнение, из которого можно определить  $E$ :

$$(E - E_a)(E - E_b) - (A - E S)^2 = 0. \quad (2.50)$$

Для случая симметричной двухатомной молекулы ( $E_a = E_b$ ), обозначив  $\lambda = C_b/C_a$ , из уравнений (2.48) находим  $\lambda^2 = 1$  или

$\lambda = \pm 1$ . Значению  $\lambda = +1$  отвечает симметричная волновая функция [см. (2.41)]

$$\psi_{\text{сим}} = \psi_a + \psi_b. \quad (2.51)$$

Значению  $\lambda = -1$  отвечает антисимметричная волновая функция

$$\psi_{\text{ант}} = \psi_a - \psi_b. \quad (2.52)$$

Двум собственным функциям (2.51) и (2.52) соответствуют и два значения энергии:

$$E_1 = U_{\text{сим}} = \frac{E_a + A}{1 + S} \quad \text{и} \quad E_2 = U_{\text{ант}} = \frac{E_a - A}{1 - S}. \quad (2.53)$$

Из полученных результатов вытекает два важных вывода.

1. При сближении атомов и перекрытии их волновых функций происходит расщепление энергетического уровня  $E_a = E_b$  на два молекулярных уровня энергии  $U_{\text{сим}}$  и  $U_{\text{ант}}$ . При этом из-за того, что  $S < 1$ ,  $A < 0$ , уровень  $U_{\text{сим}}$  понижается, а  $U_{\text{ант}}$  повышается относительно исходного уровня энергии в изолированном состоянии  $E_a = E_b$  (рис. 2,9)

Понижение уровня  $U_{\text{сим}}$  соответствует возникновению сил притяжения. Так как  $|A| > |E_a|$ , то понижение уровня обусловлено, в основном, обменным интегралом  $A$ , поэтому такие силы притяжения и получили название *обменных*.

2. Понижение энергии  $U_{\text{сим}}$  связано с повышением электронной плотности между ядрами взаимодействующих атомов из-за значительного перераспределения электронной плотности по сравнению с плотностями в изолированных атомах. Это легко установить, поскольку электронная плотность пропорциональна  $|\psi|^2$ . В случае понижения энергии электронная плотность пропорциональна  $\psi_{\text{сим}}^2 = (\psi_a + \psi_b)^2 = \psi_a^2 + 2\psi_a\psi_b + \psi_b^2$ . Отсюда видим, что в пространстве между ядрами электронная плотность повышается по сравнению с суммарной плотностью, которая могла бы получиться при простом сложении плотностей изолированных атомов. В возбужденном состоянии  $U_{\text{ант}}$  электронная плотность  $\psi_{\text{ант}}^2 = (\psi_a - \psi_b)^2$  в межъядерном пространстве значительно понижается, а в случае одинаковых атомов и вовсе становится равной нулю. Ядра оказываются менее экранированными электронами, и силы отталкивания между ними превышают силы притяжения. Молекула не образуется.

При рассмотрении реальной молекулы  $\text{H}_2$  возникает дополнительная трудность, связанная с тем, что нужно решать не одноэлектронную, а двухэлектронную задачу. В этом случае необходимо учитывать принцип запрета Пау-

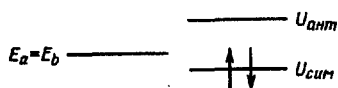


Рис. 2.9. Схема энергетических уровней при взаимодействии двух атомов  $a$  и  $b$

ли. Основному состоянию молекулы  $H_2$  (притяжению) отвечает в соответствии с этим принципом размещение обоих электронов на низшем энергетическом уровне с противоположной ориентацией спинов, как это показано на рис. 2.9. В состоянии  $U_{\text{ант}}$  спины должны быть параллельны, что противоречит принципу Паули.

Электронная плотность в межъядерном пространстве молекулы водорода значительно выше, чем у молекулярного водорода. Это приводит к тому, что расстояние между ядрами  $1 a = 1,38 a_0 = 0,074 \text{ нм}$  ( $a_0 = 0,053 \text{ нм}$  — радиус боровской орбиты) в  $H_2$  оказывается меньше, чем  $r_{H_2^+} = 2 a_0 = 0,106 \text{ нм}$  в  $H_2^+$ . Соот-

ветственно энергия диссоциации молекулы  $H_2$ , равная 4,72 эВ, примерно в два раза больше энергии диссоциации  $H_2^+$  (2,64 эВ).

Переходя от молекулы водорода к кристаллам, отметим: *основной характерной особенностью ковалентных кристаллов является то, что количество ковалентных связей, образуемых каждым атомом со своими соседями, равно количеству неспаренных внешних электронов атома в свободном состоянии или в возбужденном валентном состоянии.* В этом смысле ковалентная связь является насыщенной. Дело в том, что атомы при взаимодействии могут возбуждать друг друга и производить распаривание электронов, т. е. переводить один из спаренных электронов в свободную ячейку на незанятый энергетический уровень. Так, например, структура типа алмаза у элементов IV группы, имеющих четыре внешних валентных электрона  $s^2 p^2$  (алмаз Si, Ge,  $\alpha$ -Sn), возникает вследствие перехода одного  $s$ -электрона в  $p$ -состояние (рис. 2.10).

При взаимодействии атомов углерода один из  $2s$ -электронов переходит в свободную  $2p$ -ячейку, и уже у углерода на внешних оболочках получается четыре неспаренных электрона. В результате взаимного возбуждения все четыре электрона сместились со своих орбит и находятся на смешанных, или *гибридных, орбитах.* Это явление называется *гибридизацией  $s$ - и  $p$ -электронов.*

В алмазоподобных соединениях (сфалерит, вюрцит) образование четырех связей требует перехода одного—трех электронов от элементов V—VII групп к элементам I—III групп. Переход электронов и поляризация ведут к появлению эффективных зарядов на атомах, поэтому к ковалентной компоненте добавляется небольшая ионная компонента.

В заключение подчеркнем, что наиболее характерная черта ковалентной связи —

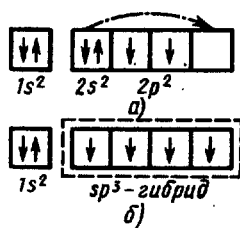


Рис. 2.10. Распределение валентных электронов по орбиталям в углероде: а) электронная оболочка атома углерода в свободном, нормальном состоянии; б) возбужденное состояние

ее сильная направленность в пространстве, т. е. она образуется в тех направлениях, в которых локализуется электронная плотность. Вследствие направленности связи ковалентные кристаллы обладают высокой твердостью и хрупкостью.

## 2.6. МЕТАЛЛЫ

Металлические твердые тела в отличие от других типов твердых тел обладают рядом интересных особенностей. К этим особенностям следует отнести высокую электропроводность, металлический блеск, связанный с большими коэффициентами отражения электромагнитных волн, высокую пластичность (ковкость) и др. Удельная электропроводность металлов при комнатных температурах составляет  $10^8$ — $10^9$  Ом<sup>-1</sup>.м<sup>-1</sup>, тогда как типичные неметаллы, например кварц, проводят электрический ток примерно в  $10^{24}$  раз хуже типичного металла серебра. Для металлов характерно возрастание электропроводности с понижением температуры. Из 103 элементов таблицы Менделеева 19 не являются металлами.

Названные специфические свойства, по существу, обусловлены наличием в металлах свободных электронов. Металлическая связь возникает при взаимодействии атомов электроположительных элементов, внешние валентные электроны которых связаны с ядром относительно слабо. При образовании твердого состояния в результате перекрытия волновых функций металлических атомов (например, атомов Na) движение электронов, как и в случае ковалентной связи, претерпевает радикальное изменение и электроны обобществляются. При этом каждая соседняя пара электронов предпочла бы образовать молекулу, с тем чтобы поделить себя между двумя атомами. Но у каждого атома Na в твердом состоянии имеется в среднем восемь соседей и только один валентный электрон, который должен быть поделен с каждым из этих соседей. В отличие от случая ковалентной связи, когда пара электронов, в основном, курсирует между двумя соседними атомами, коллективизированному электрону в металле приходится совершать довольно сложный путь, посещая по очереди каждый атом (положительный ион) твердого тела. В описанной ситуации все ионы обладают всеми электронами вместе, а электроны могут свободно перемещаться от одного иона к другому.

*Итак, в металле внешние валентные электроны атомов коллективизированы и образуют газ или жидкость, заполняющую межионное пространство. Положительно заряженные ионы стягиваются отрицательно заряженным электронным газом в кристалл. Из сказанного следует, что связь в решетке металла возникает вследствие взаимодействия положительных ионов с электронным газом.*