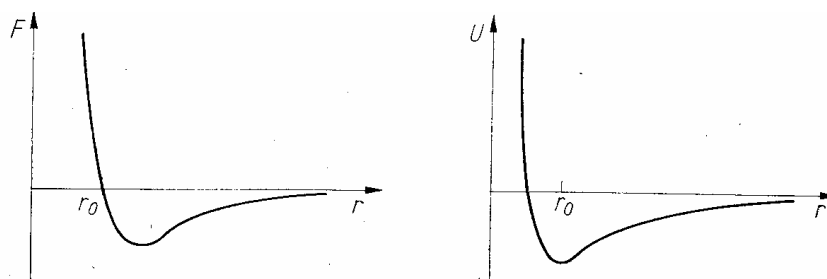


Temat 4. Wiązania krystaliczne. Wiązanie van der Waalsa.

4.1. Klasyfikacja wiązań

Siły międzyatomowe dla małych odległości są odpychające a dla dużych odległości przyciągające. Równowaga między tymi siłami następuje dla odległości międzyatomowych rzędu 10^{-10} m. Stanowi równowagi odpowiada minimum energii potencjalnej U .



Rys. 4.1. Typowa zależność siły F działającej między atomami oraz związanej z nią energii potencjalnej U od ich wzajemnej odległości r [3].

Definicja 4.1

Energia wiązania – minimalna energia konieczna do rozdzielenia cząsteczki (kryształu) na nieskończenie odległe atomy (czasami na mniejsze cząsteczki).

Odpychanie pomiędzy atomami jest konsekwencją nakładania się funkcji falowych elektronów z różnych atomów. Z powodu obowiązywania zakazu Pauliego pierwotne poziomy energetyczne elektronów w oddziaływujących atomach ulegają zwiększeniu, co jest równoważne pojawieniu się sił odpychających. Siły odpychające bardzo szybko zwiększają się przy zbliżaniu atomów. W związku z tym w wielu zagadnieniach fizyki statystycznej używa się *modelu sztywnych kul*, które są przybliżeniem rzeczywistych atomów. W tym modelu jedynym parametrem związanym z odpychaniem jest promień kul.

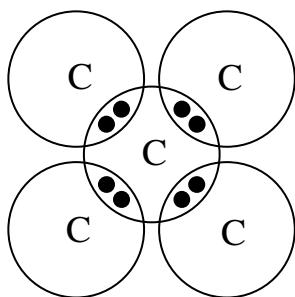
Wiązania dzielimy ze względu na rodzaj sił przyciągających. Wszystkie siły przyciągające między atomami mają głównie charakter elektrostatyczny, natomiast oddziaływania magnetyczne mają znikome znaczenie.

W zależności od sposobu nakładania się elektronowych funkcji falowych rozróżnia się pięć typów wiązań:

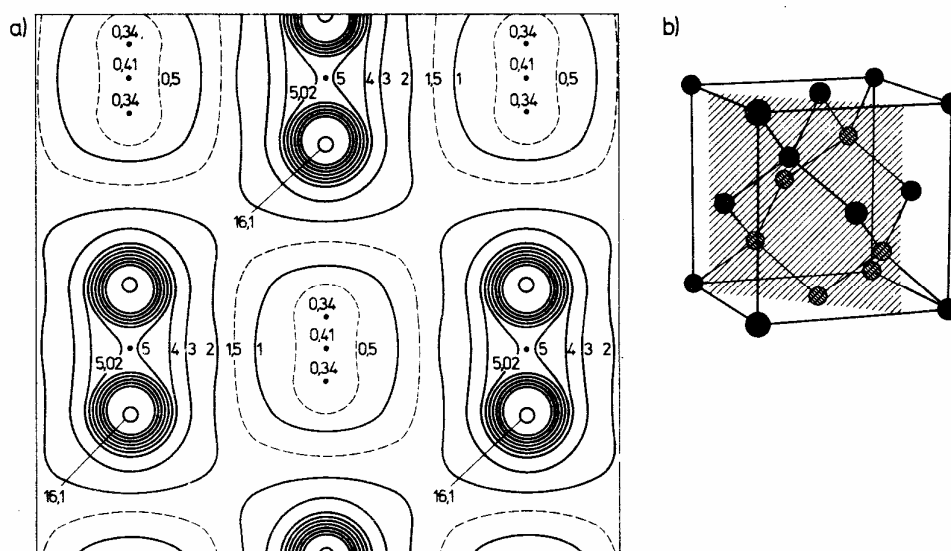
- 1) wiązania kowalencyjne,
- 2) wiązania jonowe,
- 3) wiązania metaliczne,
- 4) wiązania Van der Waalsa (kryształy o takim wiązaniu nazywamy kryształami Van der Waalsa lub molekularnymi),
- 5) wiązania wodorowe.

Kryształy można podzielić ze względu na typ dominującego wiązania:

1). **Kryształy kowalencyjne**, w których gęstość elektronowa w przestrzeni międzywęzłowej jest znaczna, jednakże uprzywilejowane są wybrane kierunki, co w języku chemii nazywane jest „wiązaniem”. Przykładem kryształu kowalencyjnego jest diament (rys. 4.1 i 4.2) – dielektryk z przerwą energetyczną o szerokości 5,5 eV. Wiązania kowalencyjne dominują także w kryształach krzemu i germanu.

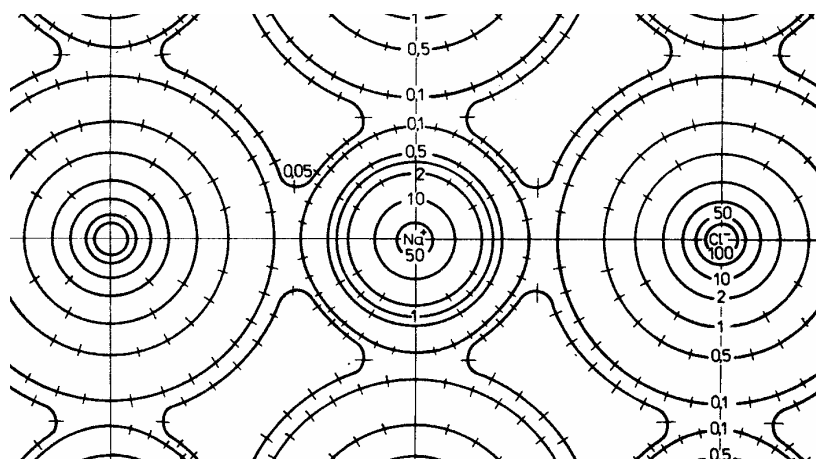


Rys. 4.1. Poglądowa struktura wiązań w diamencie. Każdy z atomów oddaje do wiązania jeden elektron. Analogiczne wiązania tworzy german i krzem.



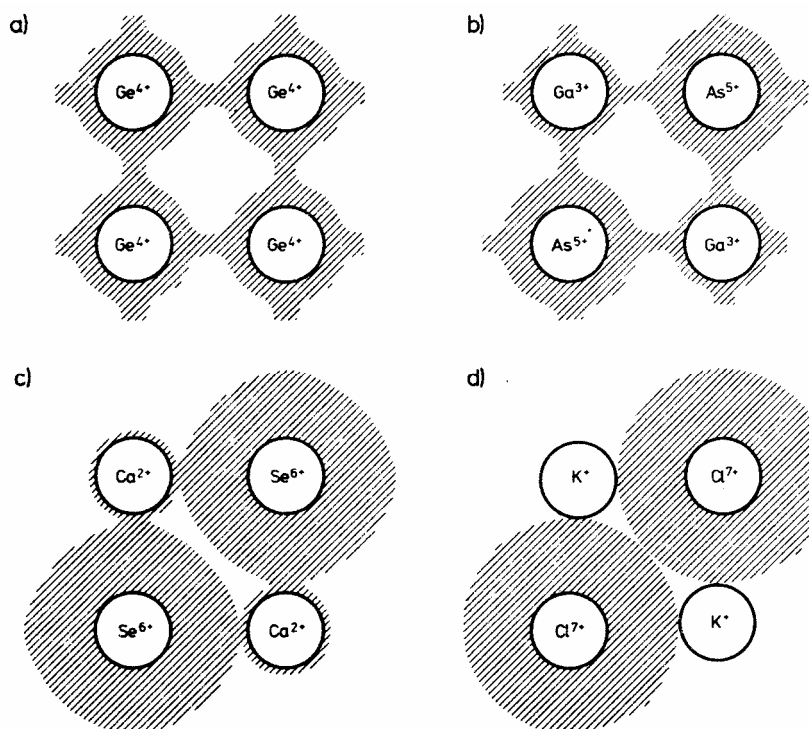
Rys. 4.2. Rozkład elektronicznej gęstości ładunku na przekroju płaskim diamantu. (a) punkty o stałej gęstości ładunku [elektrony/ \AA^3], (b) położenie płaszczyzny przekroju przez umowną komórkę sześcienną [1].

2). **Kryształy jonowe** tworzą się dla związków pierwiastków silnie elektrododatnich (głównie I grupa układu okresowego: Li, Na, K, Rb, Cs) z pierwiastkami silnie elektroujemnymi (głównie VII grupa: F, Cl, Br, J). Kryształy jonowe zbudowane są z jonów, np. Na^+ i Cl^- , w których rozkład elektronów jest słabo zaburzony w porównaniu do rozkładu w jonach swobodnych (rys. 4.3). Siły elektrostatycznego oddziaływania pomiędzy jonami decydują o właściwościach tych kryształów. Prawie wszystkie kryształy jonowe krystalizują w strukturze NaCl. Wyjątkiem są np. CsCl, CsBr, CsJ.



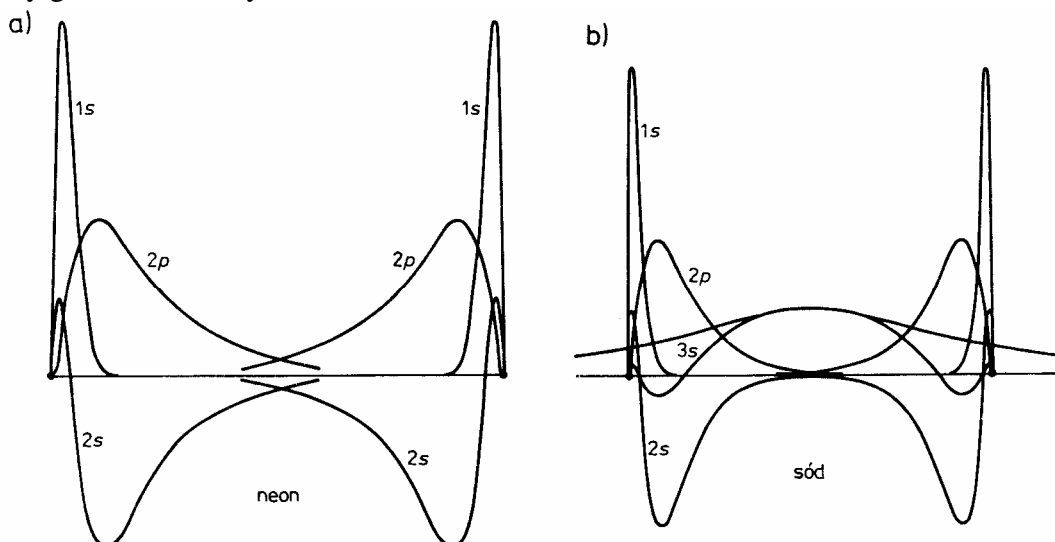
Rys. 4.3. Elektroniczna gęstość ładunku [elektrony/ \AA^3] w zawierającej oba rodzaje jonów płaszczyźnie NaCl wyznaczona na podstawie danych o dyfrakcji promieni rentgenowskich. Małe odcinki prostopadłe do linii stałej gęstości ilustrują granice błędu statystycznego [1].

Oprócz kryształów o jednoznacznych właściwościach kowalencyjnych (C, Si, Ge) albo jonowych (NaCl, KCl) istnieje szereg materiałów o cechach mieszanych (rys. 4.4).



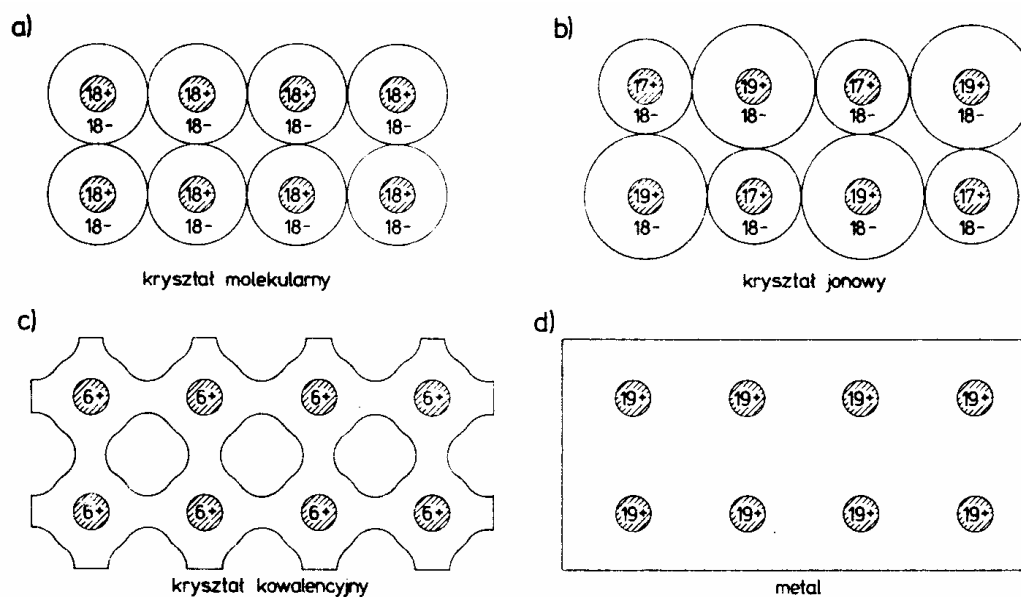
Rys. 4.4. Uproszczony obraz ciągłego przejścia od idealnych kryształów kowalencyjnych do idealnych kryształów jonowych [1].

3). W **metalach** dochodzi do silnego nakładania się elektronowych funkcji falowych sąsiednich jonów (rys. 4.5.b). Elektrony wiązania poruszają się swobodnie w całym kryształcie i tworzą jednorodny gaz elektronowy.



Rys. 4.5. Radialna funkcja falowa $\Gamma\varphi(r)$ dla (a) neonu $[1s^2 2s^2 2p^6]$, który tworzy kryształy molekularne i (b) metalicznego sodu $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^1]$. Funkcje falowe wykreślono wokół dwóch najbliższych sąsiadów w ciele stałym [1].

Rozkłady gęstości ładunku charakterystyczne dla czterech podstawowych grup kryształów przedstawiono na rys. 4.3.



Rys. 4.6. Uproszczony rozkład ładunku w podstawowych typach ciał stałych. Zakreskowane krążki oznaczają dodatnio naładowane jądra, a pozostałe zaznaczone obszary odpowiadają znacznej gęstości elektronów [1].

Tabela 4.1. Klasyfikacja ciał stałych ze względu na typ wiązania.

Rodzaj ciała stałego	Energia wiązania [kcal/mol]*	przewodnictwo elektryczne	właściwości magnetyczne	właściwości optyczne	struktura krystaliczna
kryształy jonowe LiF NaCl CaF ₂	150 – 400 216 153 401	Brak przewodnictwa elektronowego, słaby prąd jonowy	diamagnetyki	Silna absorpcja w podczerwieni i nadfiolecie. Fotoprzewodnictwo.	FCC, BCC
kowalencyjne diament Ge Si	80 – 300 170 85 273	Półprzewodniki. Przewodnictwo zależy od koncentracji domieszek.	diamagnetyki	Absorpcja i fotoprzewodnictwo w podczerwieni.	Określona przez wartościowość
metale Na Fe W Cu	20 – 200 25,9 94 210 81,0	Silne przewodnictwo elektronowe	para- lub diamagnetyki	Odbijają promieniowanie widzialne i w bliskiej podczerwieni.	FCC, HCP
kryształy molekularne (van der Waalsa) Ar H ₂ J ₂ CH ₄	1 – 20 1,77 2,44 18,9 2,40	Bardzo dobre izolatory	na ogół diamagnetyki	Zależne od właściwości molekuł	różna

* 1 kcal = 4186,8 J

4.2. Wiązanie van der Waalsa

Wiązanie van der Waalsa to dodatkowy typ wiązania, które występuje zawsze. Energia wiązania jest zwykle rzędu 0,1 eV. Wiązanie to jest znaczące tylko w **kryształach molekularnych**, w których inne typy wiązań nie są możliwe:

- Kryształy gazów szlachetnych (z wyjątkiem helu, który nie została się nawet w najniższych osiągniętych temperaturach), w których atomy mają zamknięte powłoki elektronowe. W kryształach molekularnych elektrony pozostają dobrze zlokalizowane w pobliżu swych jonów macierzystych (np. w neonie - rys. 4.5.a), jedynie znikoma część gęstości elektronowej przypada na obszar międzywęzłowy. Mają one zwykle strukturę sieci kubicznej centrowanej powierzchniowo. Energia wiązania atomów w takich kryształach $\sim R^{-6}$.
- Kryształy utworzone z neutralnych cząstek, np. z antracenu, etylenu, naftalenu, molekuł H_2 i N_2 .

Zwykle wyróżnia się trzy rodzaje sił Van der Waalsa: orientacyjne, indukcyjne i dyspersyjne. Niekiedy przez siły Van der Waalsa rozumie się tylko te ostatnie.

Siły orientacyjne – występują tylko w tych substancjach, których cząsteczki mają trwałe momenty dipolowe. W wyniku skomplikowanych obliczeń można otrzymać uśrednioną energię takich oddziaływań między cząsteczkami o momentach dipolowych p_1 i p_2 w odległości R dla temperatur na tyle dużych, że $U_{or} \ll k_B T$

$$\langle U_{or} \rangle = -\frac{1}{6\pi\epsilon_0} \frac{p_1^2 p_2^2}{k_B T R^6}. \quad (4.1)$$

Siły indukcyjne polegają na oddziaływaniu trwałych dipoli cząsteczek z dipolami indukowanymi przez nie w innych cząsteczkach. Energia oddziaływania dwóch takich dipoli

$$U_{ind} = -\mathbf{p}_{ind} \mathbf{E}, \quad (4.2)$$

gdzie $\mathbf{p}_{ind} = \alpha \mathbf{E}$ jest wektorem momentu indukowanego przez pole elektryczne \mathbf{E} pochodzące od dipola trwałego. Ponieważ pole to jest odwrotnie proporcjonalne do R^3 więc

$$\langle U_{ind} \rangle \sim -\frac{p^2}{R^6}. \quad (4.3)$$

Siły indukcyjne nie wykazują zależności od temperatury.

Siły dyspersyjne wynikają z oddziaływania między chwilowymi momentami dipolowymi atomów i cząstek. Średni moment dipolowy takich składników może być równy zero, wystarczają fluktuacje. Moment dipolowy p_1 wynikający z chwilowej fluktuacji ładunku powoduje w odległości R powstanie pola o natężeniu

$$E = p_1/R^3. \quad (4.4)$$

Drugi sąsiedni atom o polaryzowalności α zostaje przez to pole spolaryzowany, a jego indukowany moment dipolowy

$$p_2 = \alpha p_1/R^3. \quad (4.5)$$

W wyniku oddziaływania dwóch chwilowych dipoli ustawiczne zmiany ich kierunków mogą odbywać się w sposób skoordynowany, co prowadzi do pojawienia się trwałej siły przyciągającej. Energia związana z tą siłą

$$\langle U_{dysp} \rangle = -\frac{p_1 p_2}{R^3} = -\frac{2\alpha p_1^2}{R^6}. \quad (4.6)$$

Całkowity potencjał wszystkich oddziaływań odpychających i przyciągających dwóch atomów w kryształach molekularnych można zapisać w postaci:

$$u(R) = -\frac{A}{R^6} + \frac{B}{R^{12}}, \quad (4.7)$$

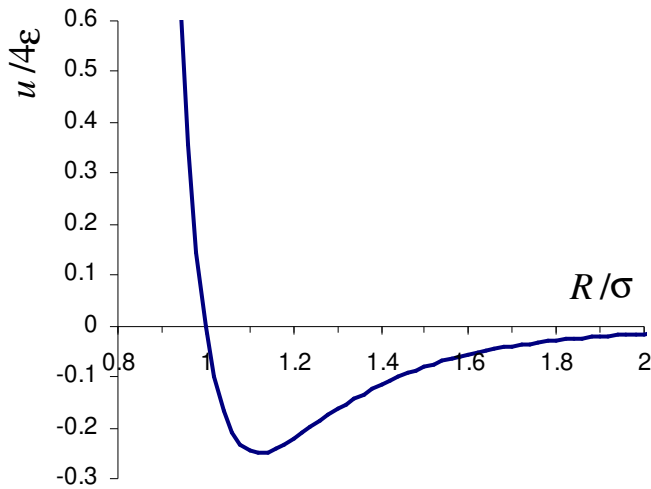
gdzie A i B są pewnymi stałymi, R – odległość między atomami. Potencjał ten często zapisuje się w innej wygodniejszej postaci, zwanej **potencjałem Lennarda-Jonesa** (także **Rys. 4.1**)

$$u(R) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]. \quad (4.8)$$

Dla tak wybranego potencjału udaje się dobrze opisać właściwości termodynamiczne neonu, argonu, kryptonu i ksenonu, dobierając odpowiednio parametry ϵ oraz σ (Tabela 4.2).

Tabela 4.2. Eksperymentalne wartości parametrów potencjału Lennarda-Jonesa [1]. Stałą σ wyrażono względem odległości równowagowej R_0 między najbliższymi sąsiadami.

	Ne	Ar	Kr	Xe
ϵ [eV]	0,0031	0,0104	0,0140	0,0200
σ [Å]	2,74	3,40	3,65	3,98



Rys. 4.7. Potencjał Lennarda-Jonesa dany wzorem (4.8).

Energia całkowita wiązania kryształu molekularnego (przy pominięciu energii kinetycznej)

$$U_{\text{całk}} = \frac{1}{2} N 4\epsilon \sum_j \left[\left(\frac{\sigma}{R_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R_{ij}} \right)^6 \right], \quad (4.9)$$

gdzie N jest liczbą atomów w kryształ, sumowanie przebiega po niezerowych wektorach R_{ij} od ustalonego i -tego atomu do wszystkich pozostałych j -tych atomów w sieci, zaś $\frac{1}{2}$ zapobiega podwójnemu liczeniu energii oddziaływania jednej pary atomów. Wyrażmy odległość R_{ij} jako iloczyn bezwymiarowej liczby całkowitej p_{ij} i odległości R między najbliższymi sąsiadami w sieci

$$R_{ij} = p_{ij} \cdot R. \quad (4.10)$$

Energię daną wzorem (4.9) można teraz zapisać

$$U_{\text{całk}} = 2N\epsilon \left[A_{12} \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - A_6 \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right], \quad (4.11)$$

gdzie wielkości A_{12} i A_6

$$A_{12} = \sum_j p_{ij}^{-12}, \quad A_6 = \sum_j p_{ij}^{-6} \quad (4.12)$$

zależą wyłącznie od struktury kryształu. W szczególności dla struktury FCC

$$A_{12} \approx 12,131, \quad A_6 \approx 14,454. \quad (4.13)$$

Gęstość zestalonych gazów szlachetnych w stanie równowagi

W stanie równowagi

$$\frac{dU_{\text{calc}}}{dR} = 0. \quad (4.14)$$

Stąd i ze wzoru (4.11) otrzymujemy

$$\frac{R_0}{\sigma} = \left(\frac{2A_{12}}{A_6} \right)^{1/6} \approx 1,09 \quad (\text{dla sieci FCC}). \quad (4.15)$$

Wynik ten pozostaje w dobrej zgodności z danymi eksperymentalnymi (tabela 4.3).

Tabela 4.3. Eksperymentalne wartości ilorazu R_0/σ dla gazów szlachetnych krystalizujących w sieci FCC.

	Ne	Ar	Kr	Xe
R_0/σ	1,14	1,10	1,10	1,09

Energia kohezji

Podstawiając wartości R_0 dane wzorem (4.15) do (4.11) otrzymujemy równowagową energię jednego wiązania

$$u_0 = \frac{U_{\text{calc}}}{N} \Big|_{R=R_0} = -\frac{\epsilon A_6^2}{2A_{12}} \approx -8,6\epsilon \quad (\text{dla sieci FCC}). \quad (4.16)$$

Ta teoretyczna wartość najlepiej zgadza się z danymi eksperymentalnymi dla atomów o największych masach atomowych. Uwzględnienie energii drgań zerowych powoduje obniżenie energii kohezji względem wartości danej wzorem (4.16).

Równowagowy moduł ściśliwości zestalonych gazów szlachetnych

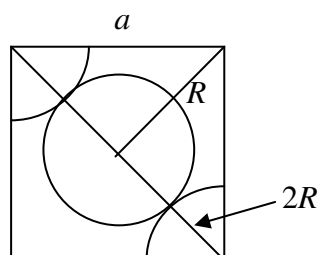
Moduł ściśliwości B jest zdefiniowany wzorem

$$B = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T. \quad (4.17)$$

Dla $T = 0$ ciśnienie określone jest związkiem $p = -\partial U/\partial V$, gdzie U jest energią całkowitą, stąd

$$B = v \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right). \quad (4.18)$$

gdzie $u = U/N$ oraz $v = V/N$ są odpowiednio energią całkowitą i objętością przypadającą na jedną cząstkę w kryształach.



Rys. 4.8. Przekrój przez komórkę sieci FCC.

Dla sieci FCC $a = \sqrt{2} R$, $v = a^3/4$, stąd

$$v = \frac{R^3}{\sqrt{2}} \Rightarrow \frac{\partial}{\partial v} = \frac{\sqrt{2}}{3R^2} \frac{\partial}{\partial R}. \quad (4.19)$$

i moduł sztywności (4.18) można zapisać w postaci

$$B = \frac{R^3}{\sqrt{2}} \frac{\sqrt{2}}{3R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(\frac{\sqrt{2}}{3R^2} \frac{\partial u}{\partial R} \right) = \frac{\sqrt{2}}{9} R \frac{\partial}{\partial R} \left(\frac{1}{R^2} \frac{\partial u}{\partial R} \right). \quad (4.20)$$

Dla odległości równowagowej R_0 energia u osiąga minimum a jej pochodna $\partial u/\partial R = 0$. Dzięki temu wyrażenie (4.20) sprowadza się do postaci

$$B_0 = \frac{\sqrt{2}}{9R_0} \frac{\partial^2 u}{\partial R^2} \Big|_{R=R_0}. \quad (4.21)$$

Z potencjału Lennarda-Jonesa (4.11)

$$\frac{\partial u}{\partial R} \Big|_{R=R_0} = 2\varepsilon \left(-A_{12} \frac{12\sigma^{12}}{R_0^{13}} + A_6 \frac{6\sigma^6}{R_0^7} \right) = 0 \Rightarrow 2 \left(\frac{\sigma}{R_0} \right)^6 = \frac{A_6}{A_{12}}, \quad (4.22)$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial R^2} \Big|_{R=R_0} = 2\varepsilon \left(A_{12} \frac{156\sigma^{12}}{R_0^{14}} - A_6 \frac{42\sigma^6}{R_0^8} \right). \quad (4.23)$$

i po podstawieniu wzoru (4.22) do (4.23) otrzymujemy

$$\frac{\partial^2 u}{\partial R^2} \Big|_{R=R_0} = 2\varepsilon 72 A_{12} \frac{\sigma^{12}}{R_0^{14}} \quad (4.24)$$

$$B_0 = \frac{\sqrt{2}}{9R_0} \frac{\partial^2 u}{\partial R^2} = \frac{4\varepsilon}{\sigma^3} A_{12} \left(\frac{A_6}{A_{12}} \right)^{5/2} \approx \frac{75\varepsilon}{\sigma^3}. \quad (4.25)$$

Zgodność teoretycznej i eksperymentalnej wartości modułu ściśliwości B_0 poprawia się ze wzrostem masy atomowej (Tabela 4.4). Różnice tych wartości spowodowane są głównie zaniedbaniem energii drgań zerowych w modelu teoretycznym.

Tabela 4.4. Eksperymentalne i teoretyczne wartości modułu ściśliwości zestalonych gazów szlachetnych pod zerowym ciśnieniem [1].

	Ne	Ar	Kr	Xe
B_0 (eksperyment.) [10^9 N/m ²]	1,1	2,7	3,5	3,6
$B_0 = 75\varepsilon/\sigma^3$ (teoret.) [10^9 N/m ²]	1,81	3,18	3,46	3,81