

Temat 6. Kryształy kowalencyjne. Wiązanie wodorowe.

6.1. Wiązanie kowalencyjne

W modelach kryształów molekularnych i jonowych zakładaliśmy, że rozkład elektronów walencyjnych jest jedynie nieznacznie zaburzony w porównaniu do rozkładu tych elektronów w swobodnych atomach. W przypadku kryształów kowalencyjnych dochodzi do znacznego nakładania się elektronowych funkcji falowych najbliższych sąsiadów. Dlatego, chcąc wyznaczyć energię wiązania takiego kryształu, trzeba uwzględnić zmienione poziomy energetyczne elektronów walencyjnych w polu okresowym rdzeni jonowych. Natura wiązania kowalencyjnego jest czysto kwantowa i nie może być zinterpretowana według pojęć klasycznych. Wszystkie zasadnicze cechy wiązania kowalencyjnego można uzyskać rozważając cząsteczkę wodoru H_2 . Pierwszą prawidłową teorię tego wiązania opracowali Heitler i London. Zarys tej teorii jest przedstawiony np. w [3]. Istniejące modele sił spójności w kryształach kowalencyjnych nie są jednak proste i ograniczymy się do podania uwag natury jakościowej:

- 1). Wiązanie kowalencyjne powstaje między atomami mającymi niezapełnione powłoki elektronowe, przy czym w wiązaniu uczestniczą jedynie elektrony zewnętrzne, których funkcje falowe rozciągają się najdalej od jądra.
- 2). Zazwyczaj każdy związany atom oddaje po jednym elektronie do molekularnego orbitalu wiążącego, przy czym elektrony muszą utworzyć parę elektronów o przeciwnie skierowanych spinach (dla spinów zgodnie skierowanych wiązanie kowalencyjne nie powstaje),
- 3). Wiązanie kowalencyjne związane jest z nagromadzeniem ładunku elektrycznego pomiędzy atomami tworzącymi cząsteczkę lub fazę skondensowaną.
- 4). Odległości międzyatomowe muszą być na tyle małe, by orbity elektronowe sąsiednich atomów zachodziły na siebie. Siły przyciągające szybko zanikają ze wzrostem odległości między atomami.
- 5). Wiązanie kowalencyjne cechuje silna kierunkowość. Kryształy węgla, krzemu i germanu mają strukturę diamentu, w której każdy atom jest związany z czterema najbliższymi sąsiadami w narożnikach tetraedru. W strukturze tej wypełnienie przestrzeni kulistymi atomami wynosi tylko 0,34 dostępnej przestrzeni, podczas gdy w strukturze gęstego upakowania wynosi około 0,74. Struktura gęstego upakowania nie powstaje jednak z powodu kierunkowego charakteru wiązań.

Przykłady

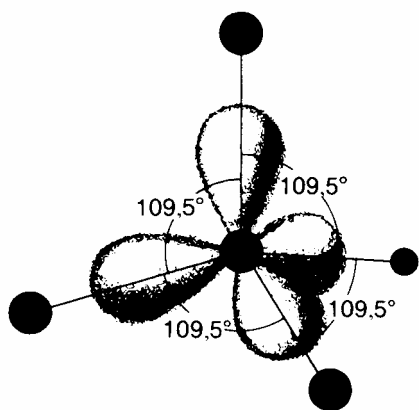
- 1). Odsobniony atom węgla C ma konfigurację $1s^2 2s^2 2p^2$, która sugeruje, iż ma on wartościowość równą 2. Jednakże do związków wchodzi on w stanie wzbudzonym o konfiguracji $1s^2 2s^1 2p^3$, w którym wszystkie elektrony $2s$ i $2p$ mają spiny równoległe. W rzeczywistości stany $2s$ i $2p$ nie występują w czystej postaci, lecz jako pewne ich kombinacje liniowe sp . Wiązania tworzą się w czterech kierunkach, między którymi występują kąty równe $109,5^\circ$. Cząsteczka zawierająca atom węgla ma kształt czworościanu z atomem C w środku i pozostałymi atomami w wierzchołkach czworościanu. Strukturę tetraedru ma np. cząsteczka metanu CH_4 . Podobna struktura występuje także w kryształach diamentu (rys.6.1.) oraz w krzemie i germanie.

Przykładowe energie wiązań kowalencyjnych:

C (diament): 7,30 eV/atom (712 kJ/mol),

Si (krzem): 4,64 eV/atom (448 kJ/mol),

Ge (german): 3,87 eV/atom (374 kJ/mol).



Rys. 6.1. Tetraedryczna konfiguracja najbliższych sąsiadów w sieci C, Si, Ge. Taką budowę mają także cząsteczki metanu CH_4 [4].

- 2). Wiązania zbliżone do kowalencyjnych występują także w związkach typu $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ pierwiastków z trzeciej i piątej grupy układu okresowego, np. InSb i GaAs. Ind ma trzy elektrony walencyjne $5s^2 5p^1$, antymon pięć: $5s^2 5p^3$. Jeśli jeden elektron p przejdzie z antymonu do indu, to może powstać dodatkowe wiązanie kowalencyjne i w sumie będą cztery takie wiązania.

Definicja 6.1

Gdy wiązanie kowalencyjne tworzą dwa różne pierwiastki ma ono częściowo jonowy charakter i nazywamy je **wiązaniem spolaryzowanym**. Miarą jonowości wiązania jest różnica elektroujemności atomów tworzących wiązanie. W **wiązaniu kowalencyjnym niespolaryzowanym** para elektronów tworzących wiązanie należy w równym stopniu do obu atomów. Wiązania między takimi samymi atomami są zawsze **niespolaryzowane**.

Całkowite nasycenie wiązania kowalencyjnego jest możliwe dla pierwiastków następujących grup:

- grupa IV (C, Si, Ge) w konfiguracji tetraedrycznej,
- grupa V (P, As, Sb) w konfiguracji o symetrii trójrotacyjnej,
- grupa VI (Te, Se) w strukturach łańcuchowych z osią dwukrotną.

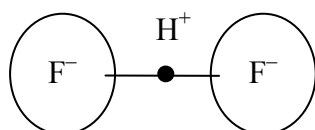
6.2. Wiązanie wodorowe

Definicja 6.2

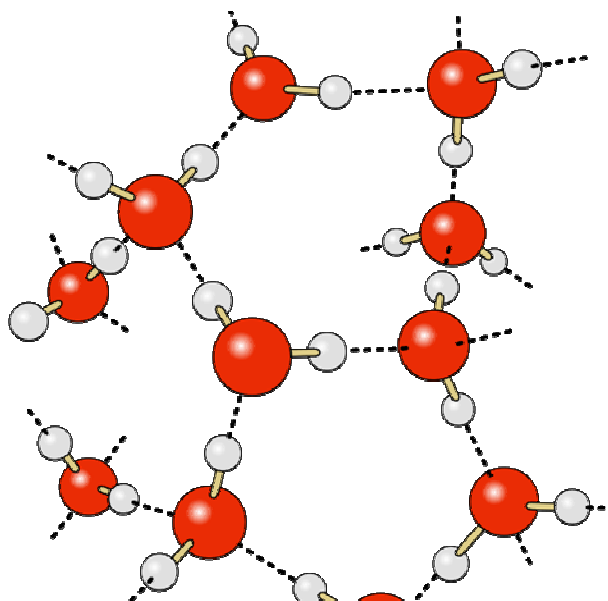
Wiązaniem wodorowym nazywamy wiązanie, które powstaje gdy atom wodoru wiąże się z dwoma innymi atomami. W wiązaniu wodoru z silnie elektroujemnym atomem (np. tlenem) pojedynczy elektron wodoru jest w znacznym stopniu przeniesiony na ten drugi atom i tworzy z nim wiązanie kowalencyjne. Proton, który pozostał jest więc słabo ekranowany i może przyciągać drugi ujemnie naładowany atom, tworząc w ten sposób drugie słabsze wiązanie wodorowe. Możliwe jest także wiązanie nawet trzeciego atomu, co oznacza że atom wodoru w wiązaniu wodorowym może być podwójnie skoordynowany. Energia wiązań wodorowych jest rzędu 0,1 eV na wiązanie.

Przykłady

- 1). Jon dwufluorku wodoru HF_2^-

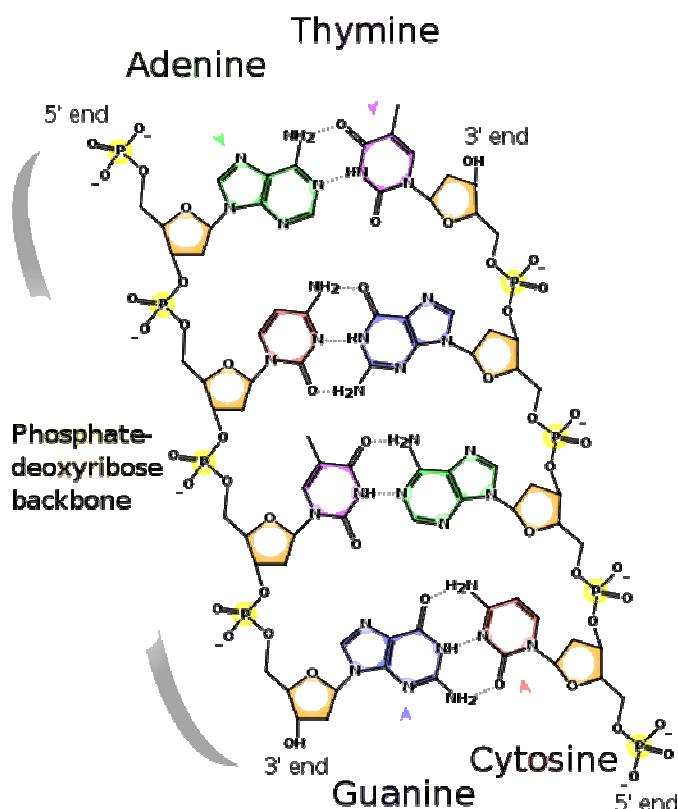


- 2) W fazie ciekłej występują agregaty cząsteczek wody H_2O utrzymywane dzięki wiązaniom wodorowym. Związane cząsteczki zajmują większą objętość. Ze wzrostem temperatury agregaty topią się, co prowadzi do anomalii współczynnika rozszerzalności cieplnej wody: woda ma największą gęstość w temperaturze $4^{\circ}C$.



Rys. 6.2. Wiązania wodorowe pomiędzy cząsteczkami wody (zaznaczone linią przerywaną).

- 3) Pojedynczy łańcuch DNA składa się z naprzemiennych jonów fosforanowych i pentozy oraz z 4 zasad azotowych łączących się z pentozą: A – adenina, T – tymina, C – cytozyna, G – guanina. Wiązania wodorowe są odpowiedzialne za połączenie dwóch łańcuchów w podwójną helisę cząsteczki DNA. Możliwe są tylko wiązania A---T oraz C---G, dzięki czemu możliwa jest dokładna replikacja łańcuchów.



Rys. 6.3. Wiązania wodorowe pomiędzy cząsteczkami dwóch łańcuchów DNA (zaznaczone linią przerywaną).