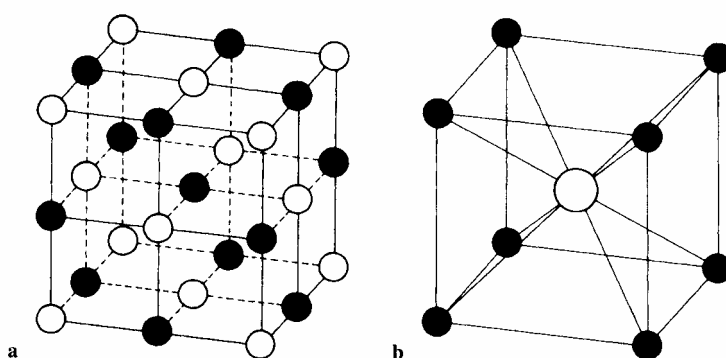


## Temat 5. Kryształy jonowe. Stała Madelunga.

### 5.1. Model kryształu jonowego

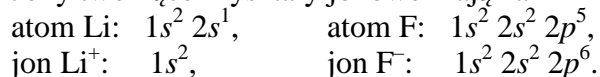
W najprostszym modelu kryształu jonowego jony traktuje się jako wzajemnie nieprzenikalne, naładowane sztywne kule (patrz rys. 4.3, 4.4 i 4.4 w Temacie 4). Kryształ jest utrzymywany w całości dzięki oddziaływaniom elektrostatycznym. Ten model najlepiej sprawdza się w przypadku halogenków metali alkalicznych, czyli związków pierwiastków z grup I-VII. Jonem dodatnim jest tu  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  lub  $\text{Cs}^+$ , a jonom ujemnym  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  lub  $\text{I}^-$ . Większość odpowiednich związków tworzy kryształy o strukturze chlorku sodu (rys. 5.1.a), z wyjątkiem związków  $\text{CsCl}$ ,  $\text{CsBr}$  i  $\text{CsI}$ , które mają strukturę chlorku cezu (rys. 5.1.b).

W kryształach jonowych elektrony nie mogą poruszać się swobodnie pomiędzy jonami, dlatego takie kryształy nie przewodzą prądu. Tylko w wysokich temperaturach mogą przemieszczać się jony, co prowadzi do przewodnictwa jonowego.



**Rys. 5.1.** Dwie struktury typowe dla wiązania jonowego w ciałach stałych: (a) struktura NaCl; (b) struktura CsCl [4].

Jony tworzące kryształy jonowe mają zamknięte powłoki elektronowe, np. w kryształe LiF:



#### Definicja 5.1

*Energia jonizacji I* – energia, którą trzeba dostarczyć, aby usunąć elektron z neutralnego atomu.

#### Definicja 5.2

*Powinowactwo elektronowe A* – energia, którą jest uzyskiwana, gdy dodatkowy elektron zostaje związany przez neutralny atom.

Wiązanie jonowe tworzy się wówczas, gdy pierwiastek o stosunkowo małej energii jonizacji łączy się z pierwiastkiem o dużym powinowactwie elektronowym i dochodzi do przeniesienia elektronu.

#### Przykład 5.1 [4]

Rozważmy chlorek sodu NaCl. Energia jonizacji atomu sodu wynosi 5,14 eV, powinowactwo elektronowe atomu chloru 3,71 eV, czyli przeniesienie elektronu z atomu sodu do atomu chloru wymaga dostarczenia energii 1,43 eV. Przyciąganie elektrostatyczne pomiędzy tak otrzymanymi jonami prowadzi jednak do zysku energii 4,51 eV, zatem całkowity zysk energii wynosi  $4,51 - 1,43 = 3,08$  eV.

Wiązania kowalencyjne i jonowe to dwa skrajne przypadki. Na ogół wiązanie ma charakter pośredni. Miarą jonowości wiązania jest różnica elektroujemności dwóch atomów (Tabela 5.1). Przy wiązaniu dwóch atomów, ten o większej elektroujemności staje się anionem.

### Definicja 5.3

Elektroujemnością pierwiastka nazywamy wielkość (wg. Millikana):

$$X = 0,184 (I + A), \quad (5.1)$$

gdzie  $I$  jest energią jonizacji, zaś  $A$  jest powinowactwem elektronowym.

**Tabela 5.1.** Przykładowe wartości elektroujemności [4] wyrażone w [eV].

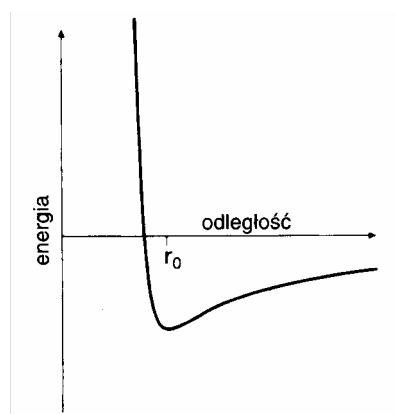
F	O	Cl	C	Si	Na	K
4,0	3,5	3,0	2,5	1,8	0,9	0,8

## 5.2. Energia Madelunga

W kryształach jonowych oddziaływania kulombowskie pomiędzy jonami dają główny wkład do energii wiązania. Ponieważ siły odpychające są krótkozasięgowe, więc ich energia jest znacznie mniejsza od  $u^{\text{kul}}$ . W halogenkach metali alkalicznych energia kulombowska, zwana energią Madelunga, stanowi około 90% energii całkowitej. Całkowita energia potencjalna oddziaływania pomiędzy dwoma jonami  $i$  oraz  $j$  znajdującymi się w odległości  $r_{ij}$  dana jest wzorem

$$u_{ij} = \pm \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{B}{r_{ij}^n}, \quad (5.2)$$

gdzie wyraz pierwszy opisuje wkład przyciągania kulombowskiego, zaś drugi człon opisuje odpychanie między dwoma chmurami elektronowymi (podczas zbliżania jonów zakaz Pauliego powoduje zajmowanie przez elektrony stanów o wyższych energiach). W dokładniejszych rachunkach należy uwzględnić także oddziaływania dipolowe, malejące jak  $1/r^6$  (pominięte w tym wykładzie). Parametry  $B$  i  $n$  są dopasowywane na podstawie danych doświadczalnych. Dla gazów szlachetnych zakładaliśmy  $n = 12$ , natomiast dla halogenków metali alkalicznych nie ma już powodu, by wartość była taka sama i typowo  $n$  zawiera się w granicach od 6 do 10. Wartość tę można wyznaczyć na podstawie pomiarów modułu ściśliwości (omówione dalej). Wartość doświadczalna dla NaCl wynosi  $n = 7,77$  [1] albo według innego źródła 9,4 [3].



**Rys. 5.2.** Energia potencjalna jako funkcja odległości między dwoma jonami [4].

Całkowita energia potencjalna w punkcie gdzie znajduje się  $i$ -ty jon, związana z oddziaływaniem ze wszystkimi pozostałymi jonami  $j$ , jest określona sumą

$$u_i = \sum_{j \neq i} u_{ij}. \quad (5.3)$$

Jeśli  $R$  jest odległością między najbliższymi sąsiadami, to można zapisać:

$$r_{ij} = R p_{ij}. \quad (5.4)$$

gdzie  $p_{ij}$  zależy o danej struktury krystalicznej. Jeśli kryształ zawiera  $N$  par jonów, to całkowita energia potencjalna wynosi:

$$U = Nu_i = N \left( -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \sum_{\substack{j \\ j \neq i}} \frac{\pm 1}{p_{ij}} + \frac{B}{R^n} \sum_{\substack{j \\ j \neq i}} \frac{1}{p_{ij}^n} \right). \quad (5.5)$$

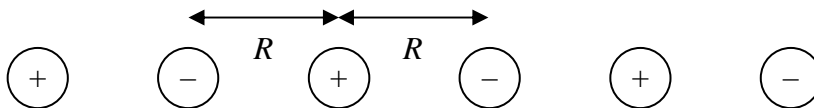
#### Definicja 5.4

Dla każdej możliwej struktury sieci istnieje charakterystyczna wielkość  $\alpha$  zwana **stałą Madelunga**:

$$\alpha = \sum_{\substack{j \\ j \neq i}} \frac{\pm 1}{p_{ij}}. \quad (5.6)$$

#### 1). Kryształ jednowymiarowy.

Rozważmy jonowy kryształ jednowymiarowy o stałej odległości  $R$  między każdymi najbliższymi sąsiadami (rys. 5.3).



**Rys. 5.3.** Model jednowymiarowego kryształu jonowego.

W tym najprostszym przypadku stała Madelunga

$$\alpha = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{n}, \quad (5.7)$$

gdzie 2 przed sumą jest liczbą najbliższych sąsiadów. Porównując ten szereg z rozwinięciem

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \dots \quad (5.8)$$

widzimy, że szeregowi ze wzoru (5.7) odpowiada  $x = 1$ , zatem dla sieci jednowymiarowej

$$\alpha = 2 \ln 2 \approx 1,386. \quad (5.9)$$

#### 2). Kryształ trójwymiarowy.

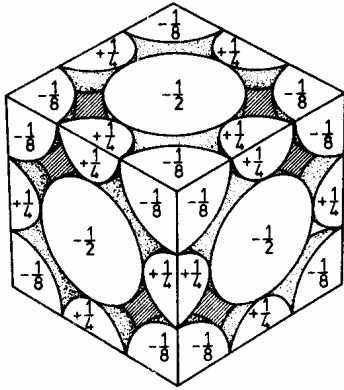
Rozpatrzmy strukturę NaCl (rys. 5.1.a) w której:

- liczba najbliższych sąsiadów w odległości  $r$  wynosi 6,
- liczba następnych najbliższych sąsiadów w odległości  $\sqrt{2} r$  wynosi 12,
- liczba kolejnych najbliższych sąsiadów w odległości  $\sqrt{3} r$  wynosi 8,
- ...

Stąd i ze wzoru (5.6)

$$a = \frac{6}{1} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \dots \quad (5.10)$$

Szereg (5.10) jest słabo zbieżny! W obliczeniach **metodą Ewjena** problemu tego można uniknąć przez stosowanie specjalnego sposobu sumowania energii po elektrycznie obojętnej komórce, w których rozkład ładunku ma symetrię regularną (rys. 5.4). Energia całej sieci jest wtedy sumą energii wewnętrznej komórki oraz energii oddziaływania między komórkami, która jest odwrotnie proporcjonalna do  $R^5$ .



**Rys. 5.4.** Sposób podziału struktury NaCl na neutralne elektryczne komórki. Każda komórka zawiera cztery jednostki ładunku dodatniego, z których jedna leży w całości w środku komórki, a na pozostałe składa się 12 ćwiartek po 1/4 jednostki. Cztery jednostki ładunki ujemnego są rozdzielone na 6 połówek i osiem ładunków po 1/8 jednostki [1].

W tym wykładzie pominiemy szczegóły obliczeń i podamy końcowe rezultaty obliczeń:

struktura chlorku sodu NaCl	$\alpha = 1,747565,$
struktura chlorku cezu CsCl	$\alpha = 1,762675,$
struktura blendy cynkowej ZnS	$\alpha = 1,6381.$

Energia potencjalna kryształu jest równa sumie energii poszczególnych jonów

$$U = Nu_i = N \left( \frac{b}{R^n} - \frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right), \quad (5.11)$$

gdzie  $N$  jest liczbą par jonów,  $\alpha$  jest stałą Madelunga, zaś

$$b = B \sum_{\substack{j \\ j \neq i}} \frac{1}{r_{ij}^n}. \quad (5.12)$$

Dla  $T = 0$  K energia swobodna  $F$  pokrywa się z energią wewnętrzną  $U$ . Dla niskich temperatur stan równowagi przy  $R = R_0$  można więc zapisać w przybliżeniu

$$\left. \frac{dU}{dR} \right|_{R=R_0} \approx 0. \quad (5.13)$$

Ze wzorów (5.11) i (5.13) wynika, że

$$b = \frac{\alpha e^2 R_0^{n-1}}{4\pi\epsilon_0 n}, \quad (5.14)$$

i po podstawieniu do wzoru (5.11) mamy następującą wartość minimalnej energii wewnętrznej układu

$$U_0 = -\frac{\alpha e^2 N}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left( 1 - \frac{1}{n} \right). \quad (5.15)$$

Ponieważ  $n > 1$ , więc  $U_0 < 0$ .

### 5.3. Współczynnik ściśliwości kryształów jonowych

Wartość  $n$  we wzorze (5.15) można określić z pomiaru współczynnika ściśliwości  $k$ , zdefiniowanego jako względna zmiana objętości przy jednostkowej zmianie ciśnienia

$$k = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dp}. \quad (5.16)$$

W temperaturze zera bezwzględnej zmiana energii wewnętrznej jest równa pracy objętościowej, czyli  $dU = -p dV$ , zatem

$$\frac{1}{k} = V \frac{d^2 U}{dV^2}. \quad (5.17)$$

Odwrotność ( $1/k$ ) jest modułem ściśliwości objętościowej o jednostce [Pa].

### Przykład 5.2

Dla sieci NaCl objętość kryształu  $V = 2NR^3$ , gdzie  $N$  jest liczbą par jonów. Stąd wynika, że

$$R = \left( \frac{V}{2N} \right)^{1/3}. \quad (5.18)$$

Wykorzystując związek (5.18) można wykazać, że

$$\frac{d^2 U}{dV^2} = \frac{1}{36N^2 R^4} \frac{d^2 U}{dR^2}, \quad (5.19)$$

gdzie pochodną ( $d^2 U/dR^2$ ) znajdziemy ze wzoru (5.11) dla stanu równowagi  $R = R_0$  z wykorzystaniem także (5.14). Po podstawieniu pochodnej do wzoru (5.17) i wykonaniu uproszczeń otrzymujemy (pełne wyprowadzenie jest wykonywane na ćwiczeniach)

$$\frac{1}{k} = \frac{\alpha e^2 (n-1)}{72\pi\epsilon_0 R_0^4}. \quad (5.20)$$

Wyznaczony doświadczalnie współczynnik ściśliwości NaCl wynosi  $3,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{N}$ , co daje wartość  $n = 9,4$  [3].

### Uwaga

Oprócz energii potencjalnej zapisanej w postaci potęgowej, jak we wzorze (5.2), stosuje się także **potencjał Born-Mayera**

$$u_{ij} = \pm \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \lambda \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho}\right), \quad (5.21)$$

gdzie  $\lambda$  oraz  $\rho$  są parametrami empirycznymi. Wykorzystując ten potencjał można wyprowadzić analogiczne zależności (np. w [2]) do tych przedstawionych powyżej dla potencjału potęgowego.

## **5.4. Promienie jonowe**

Kryształy jonowe tworzą:

- halogenki metali alkalicznych, tzn. związki pierwiastków z grup I-VII układu okresowego,
- związki typu II-VI,
- związki typu III-V (jonowo-kowalencyjne)

### 1). Halogenki metali alkalicznych (kryształy jonowe typu I-VII)

Większość kryształów jonowych typu I-VII krystalizuje w strukturze NaCl, niektóre w strukturze CsCl (rys. 5.1). Odległość  $d$  środków dwóch sąsiednich jonów o różnych znakach wyrażona w długości krawędzi  $a$  umownej komórki sześcienniej zależy od struktury kryształu jonowego:

$$\begin{aligned} d &= a/2, & \text{dla struktury NaCl,} \\ d &= a\sqrt{3}/2, & \text{dla struktury CsCl.} \end{aligned} \quad (5.22)$$

Jeżeli jony opiszemy jako nieściśliwe i nieprzenikliwe kule, to można się spodziewać, że suma promieni anionów i kationów  $r^- + r^+ \approx d$ . Związek ten test z dobrym przybliżeniem spełniony dla większości kryształów jonowych typu I-VII (Tabela 5.2).

W kryształach LiCl, LiBr i LiI (struktura NaCl) jony różnoimienne znacznie różnią się swoimi promieniami i nie mogą się stykać (Tabela 5.3). W takiej sytuacji należy rozważyć odległość  $d$

między większymi jonami jednoimiennymi oraz ich promień  $r^>$ . Równanie wynikające z modelu sztywnych kul  $d = \sqrt{2} r^>$  pozostaje w dobrej zgodności z danymi doświadczalnymi z Tabeli 5.2.

**Tabela 5.2.** Wartości promieni jonowych dla halogenków metali alkalicznych [1].

		Li <sup>+</sup> (0,60)	Na <sup>+</sup> (0,95)	K <sup>+</sup> (1,33)	Rb <sup>+</sup> (1,48)	Cs <sup>+</sup> (1,69)
F <sup>-</sup> (1,36)	$d$	2,01	2,31	2,67	2,82	3,00
	$r^- + r^+$	1,96	2,31	2,69	2,84	3,05
	$r^> / r^<$	2,27	1,43	1,02	1,09	1,24
Cl <sup>-</sup> (1,81)	$d$	2,57	2,82	3,15	3,29	3,57
	$r^- + r^+$	2,41	2,76	3,14	3,29	3,50
	$r^> / r^<$	3,02 [2,56]	1,91	1,36	1,22	1,07
Br <sup>-</sup> (1,95)	$d$	2,75	2,99	3,30	3,43	3,71
	$r^- + r^+$	2,55	2,90	3,28	3,43	3,64
	$r^> / r^<$	3,25 [2,76]	2,05	1,47	1,32	1,15
I <sup>-</sup> (2,16)	$d$	3,00	3,24	3,53	3,67	3,95
	$r^- + r^+$	2,76	3,11	3,49	3,64	3,85
	$r^> / r^<$	3,60 [3,05]	2,27	1,62	1,46	1,28

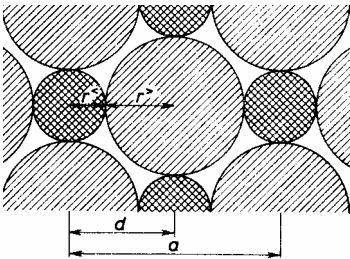
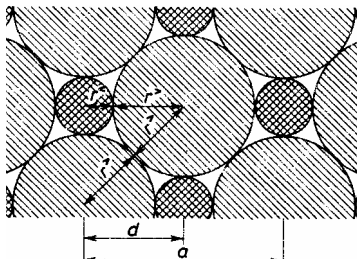
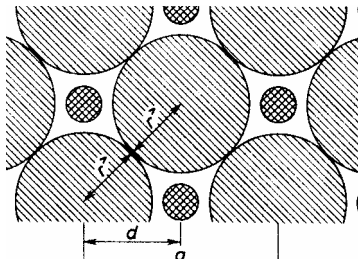
Wszystkie dane w jednostkach [Å] = [10<sup>-10</sup> m],  
 (...) – promień jonu, komórki białe - struktura NaCl, komórki żółte - struktura CsCl,  
 $d$  – odległość najbliższych sąsiadów. W strukturze NaCl  $d = a/2$ , w strukturze CsCl  $d = \sqrt{3} a/2$ .  
 $r^- + r^+$  – suma promieni anionów i kationów  
 $r^> / r^<$  = (promień większego jonu / promień mniejszego jonu).  
 [...] – wartość teoretyczna  $d = \sqrt{2} r^>$  podana dla przypadków  $d \neq r^- + r^+$ .

Jony różnoimiennie tracą kontakt, gdy stosunek promienia większego jonu  $r^>$  do promienia mniejszego jonu  $r^<$  przekroczy wartość krytyczną:

$$\left(\frac{r^>}{r^<}\right)_{\text{kryt}} = \sqrt{2} + 1 \approx 2,41, \quad \text{dla struktury NaCl,} \quad (5.23)$$

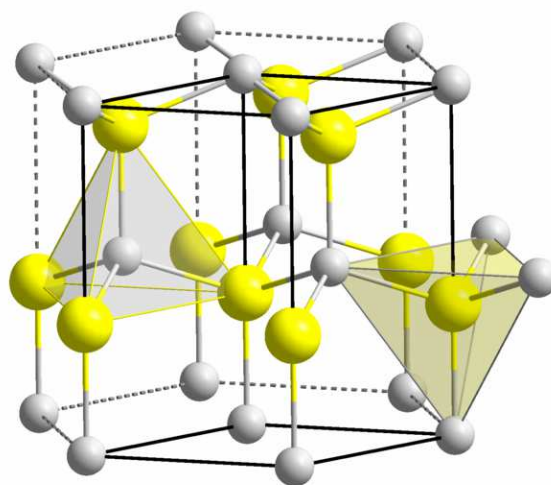
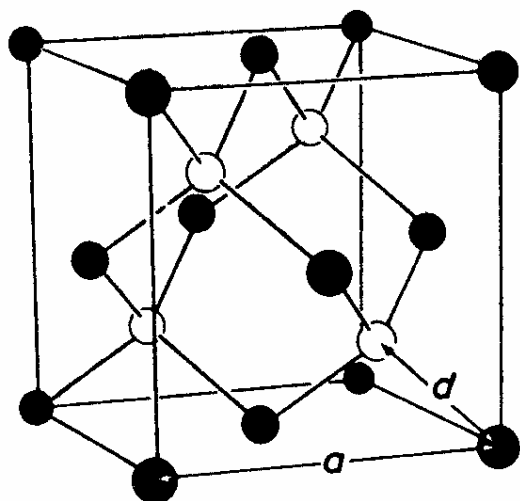
$$\left(\frac{r^>}{r^<}\right)_{\text{kryt}} = \frac{1}{2}(\sqrt{3} + 1) \approx 1,37, \quad \text{dla struktury CsCl.}$$

**Tabela 5.3.** Stykanie się jonów w kryształ o strukturze NaCl w zależności od ich promieni.

stykają się tylko jony duże z małymi	wszystkie jony stykają się	stykają się tylko jony duże
		
$d = r^+ + r^-$	$d = r^+ + r^-$	$d = \sqrt{2} r^>$
$\frac{r^>}{r^<} < \text{wart. krytyczna}$	$\frac{r^>}{r^<} = \text{wart. krytyczna}$	$\frac{r^>}{r^<} > \text{wart. krytyczna}$

## 2). Kryształy jonowe związków typu II-VI

W kryształach jonowych typu II-VI jony są podwójnie zjonizowane. Większość kryształów tego typu krystalizuje w strukturze NaCl. Związki BeS, BeSe i BeTe krystalizują w strukturze blendy cynkowej (rys. 5.5.a), związki BeO i MgTe w strukturze wurcytu (rys. 5.5.b).



a) Struktura blendy cynkowej - dwie sieci FCC przesunięte wzdłuż głównej przekątnej sześcienniej komórki o 1/4 jej długości. Jest to struktura podobna do diamentu, lecz utworzona przez jony dwóch rodzajów tworzące

b) Struktura wurcytu - dwie przesunięte, gęsto upakowane sieci heksagonalne, utworzone przez jony dwóch rodzajów

Rys. 5.5. Dwie struktury siarczku cynku (ZnS).

Tabela 5.4. Wartości promieni jonowych dla podwójnie zjonizowanych pierwiastków z II i VI grupy układu okresowego [1].

		Be <sup>++</sup> (0,31)	Mg <sup>++</sup> (0,65)	Ca <sup>++</sup> (0,99)	Sr <sup>++</sup> (1,13)	Ba <sup>+</sup> (1,35)
O <sup>--</sup> (1,40)	$d$	1,64	2,10	2,40	2,54	2,76
	$r^- + r^+$	1,71	2,05	2,39	2,53	2,75
	$r^> / r^<$	4,52	2,15	1,41	1,24	1,04
S <sup>--</sup> (1,84)	$d$	2,10	2,60	2,85	3,01	3,19
	$r^- + r^+$	2,15	2,49	2,83	2,97	3,19
	$r^> / r^<$	5,94 [2,25]	2,83 [2,60]	1,86	1,63	1,36
Se <sup>--</sup> (1,98)	$d$	2,20	2,72	2,96	3,11	3,30
	$r^- + r^+$	2,29	2,63	2,97	3,11	3,33
	$r^> / r^<$	6,39 [2,42]	3,05 [2,80]	2,00	1,75	1,47
Te <sup>--</sup> (2,21)	$d$	2,41	2,75	3,17	3,33	3,50
	$r^- + r^+$	2,52	2,86	3,20	3,34	3,56
	$r^> / r^<$	7,13 [2,71]	3,40	2,23	1,96	1,64

Wszystkie dane w jednostkach [Å] = [10<sup>-10</sup> m],

(...) – promień jonu, komórki białe - struktura NaCl, żółte - struktura blendy cynkowej, ceglaste – struktura wurcytu.

$d$  – odległość najbliższych sąsiadów:  $d = a/2$  (strukt. NaCl),  $d = \sqrt{3}a/4$  (blendy cynkowej),  $d = a$  (wurcytu).

$r^- + r^+$  – suma promieni anionów i kationów

$r^> / r^<$  = (promień większego jonu / promień mniejszego jonu).

[...] – dla przypadków  $d \neq r^- + r^+$  podano wartość teoretyczną  $d = \sqrt{2} r^>$  w przypadku struktury NaCl albo  $d = \sqrt{6} r^>/2$  dla struktury blendy cynkowej.

Jony różnoimienne tracą kontakt, gdy stosunek promienia większego jonu  $r^>$  do promienia mniejszego jonu  $r^<$  przekroczy wartość krytyczną:

$$\left(\frac{r^>}{r^<}\right)_{\text{kryt}} = \sqrt{2} + 1 \approx 2,41, \quad \text{dla struktury NaCl,}$$

$$\left(\frac{r^>}{r^<}\right)_{\text{kryt}} = 2 + \sqrt{6} \approx 4,45, \quad \text{dla struktury blendy cynkowej.}$$
(5.24)

Wartość krytyczna jest przekroczona dla wszystkich związków berylu krystalizujących w strukturze blendy cynkowej, co oznacza, że małe jony berylu znajdują się we wnękach między większymi cząsteczkami. W takiej sytuacji odległość najbliższych sąsiadów jest różna od sumy promieni jonowych i obowiązuje związek  $d = \sqrt{6} r^>/2$ . Zgodność pomiędzy doświadczalną wartością odległości  $d$  między najbliższymi sąsiadami a wartością przewidywana na podstawie modelu sztywnych kul nie jest tak dobra, jak w przypadku kryształów o strukturze chlorku sodu.

Wiązania w kryształach typu II-VI mają bardziej kowalencyjny charakter, niż w przypadku związków I-VII.

### 3). Kryształy związków typu III-V

Większość związków z tej grupy krystalizuje w strukturze blendy cynkowej, np. wszystkie związki pomiędzy pierwiastkami Al, Ga, In (z III grupy układu okresowego) a pierwiastkami P, As, Sb (z V grupy). Związki te mają właściwości półprzewodników, co wskazuje, że cechy jonowe są słabe i elektrony nie są dobrze zlokalizowane. Kryształy takie nazywamy *kryształami jonowo-kowalencyjnymi*.