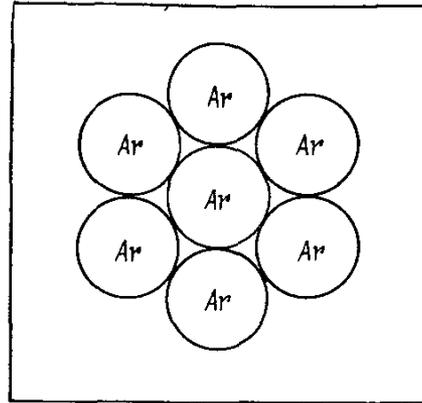
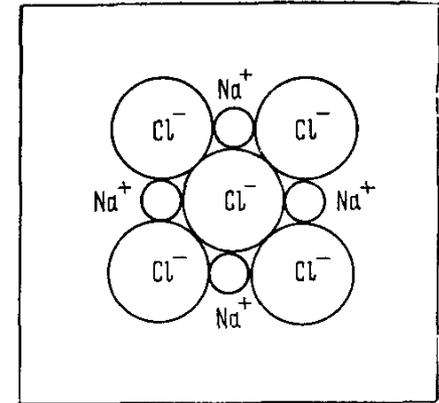


# Типы межатомных связей в твердых телах (crystal binding)

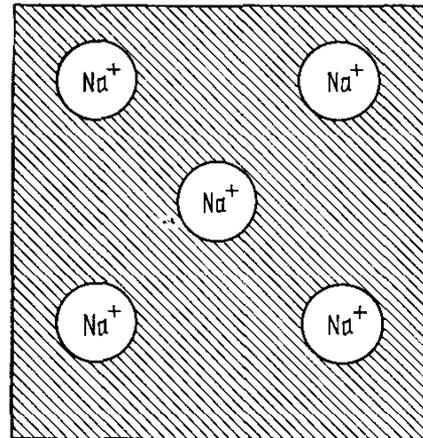
1. Crystals of inert gases (van der Waals forces)
2. Ionic crystals
3. Metals
4. Covalent crystals
5. Hydrogen bonds



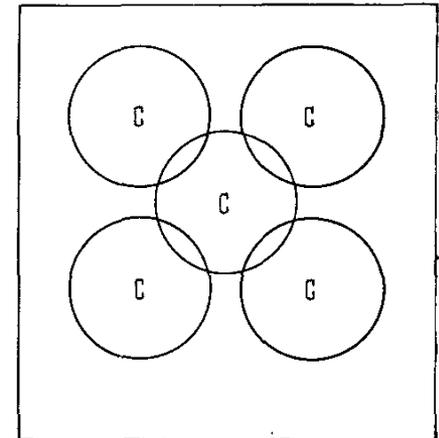
a)



б)



в)



г)

## **Кристаллы с Ван-дер-Ваальсовской связью**

- 5.1 Кристаллы инертных газов . . . . .
- 5.2 Молекулярные криоокристаллы . . . . .

## **Ионные кристаллы**

- 6.1 Общая характеристика свойств . . . . .
- 6.2 Ионные радиусы . . . . .
- 6.3 Энергия электростатического взаимодействия зарядов . .
  - 6.3.1 Формулы Фурье-обращения в конечном объеме . .
  - 6.3.2 Общие выражения для электростатической энергии . . . . .
  - 6.3.3 Метод Эвальда . . . . .
- 6.4 Расчеты энергии связи ионных кристаллов . . . . .

## **Металлическая связь**

- 7.1 Общая характеристика металлической связи . . . . .
- 7.2 Энергия Маделунга для металлов . . . . .
- 7.3 Основные вклады в энергию простых металлов . . . . .

## **Кристаллы с ковалентной связью**

- 8.1 Структура и свойства ковалентных кристаллов . . . . .
- 8.2 Ионно-ковалентная связь . . . . .

## **Системы с водородными связями**

- 9.1 Структура и свойства водородных связей . . . . .
- 9.2 Остаточная энтропия льда и упорядочение водорода на связях . . . . .

**Вакс В. Г. -  
Межатомные  
взаимодействия  
и связь в  
твердых телах.**

# Энергии связи различных атомов элементов

Table 1 Cohesive energies

Energy required to form separated neutral atoms in their ground electronic state from the solid at 0 K at 1 atm. The data were supplied by Prof. Leo Brewer in units kcal per mole, revised to May 4, 1977, after LBL Report 3720 Rev.

Li	Be											B	C	N	O	F	Ne								
158. 1.63 37.7	320. 3.32 76.5											561 5.81 134	711. 7.37 170.	474. 4.92 113.4	251. 2.60 60.03	81.0 0.84 19.37	1.92 0.020 0.46								
Na	Mg	←————— kJ/mol —————→										Al	Si	P	S	Cl	Ar								
107. 1.113 25.67	145. 1.51 34.7	←————— eV/atom —————→										327. 3.39 78.1	446. 4.63 106.7	331. 3.43 79.16	275. 2.85 65.75	135. 1.40 32.2	7.74 0.080 1.85								
										←————— kcal/mol —————→															
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr								
90.1 0.934 21.54	178. 1.84 42.5	376 3.90 89.9	468. 4.85 111.8	512. 5.31 122.4	395. 4.10 94.5	282. 2.92 67.4	413. 4.28 98.7	424. 4.39 101.3	428. 4.44 102.4	336. 3.49 80.4	130 1.35 31.04	271. 2.81 64.8	372. 3.85 88.8	285.3 2.96 68.2	237 2.46 56.7	118. 1.22 28.18	11.2 0.116 2.68								
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe								
82.2 0.852 19.64	166. 1.72 39.7	422. 4.37 100.8	603. 6.25 144.2	730. 7.57 174.5	658. 6.82 157.2	661. 6.85 158.	650. 6.74 155.4	554. 5.75 132.5	376. 3.89 89.8	284. 2.95 68.0	112 1.16 26.73	243. 2.52 58.1	303. 3.14 72.4	265. 2.75 63.4	211 2.19 50.34	107. 1.11 25.62	15.9 0.16 3.80								
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn								
77.6 0.804 18.54	183. 1.90 43.7	431. 4.47 103.1	621. 6.44 148.4	782. 8.10 186.9	859. 8.90 205.2	775. 8.03 185.2	788. 8.17 188.4	670. 6.94 160.1	564. 5.84 134.7	368. 3.81 87.96	65. 0.67 15.5	182. 1.88 43.4	196. 2.03 46.78	210. 2.18 50.2	144. 1.50 34.5	At	19.5 0.202 4.66								
Fr	Ra	Ac																							
160. 1.66 38.2	410. 4.25 98.		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu									
			417. 4.32 99.7	357. 3.70 85.3	328. 3.40 78.5		206 2.14 49.3	179. 1.86 42.8	400. 4.14 95.5	391. 4.05 93.4	294. 3.04 70.2	302. 3.14 72.3	317. 3.29 75.8	233. 2.42 55.8	154. 1.60 37.1	428 4.43 102.2									
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr									
			598 6.20 142.9		536. 5.55 128.	456 4.73 109.	347. 3.60 83.0	264. 2.73 63	385 3.99 92.1																

# Температура плавления элементов

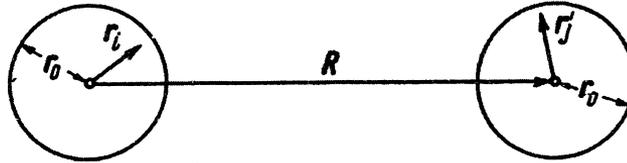
Table 2 Melting points, in K.  
(After R. H. Lamoreaux, LBL Report 4995)

Li 453.7	Be 1562											B 2365	C	N 63.15	O 54.36	F 53.48	Ne 24.56	
Na 371.0	Mg 922											Al 933.5	Si 1687	P w 317 r 863	S 388.4	Cl 172.2	Ar 83.81	
K 336.3	Ca 1113	Sc 1814	Ti 1946	V 2202	Cr 2133	Mn 1520	Fe 1811	Co 1770	Ni 1728	Cu 1358	Zn 692.7	Ga 302.9	Ge 1211	As 1089	Se 494	Br 265.9	Kr 115.8	
Rb 312.6	Sr 1042	Y 1801	Zr 2128	Nb 2750	Mo 2895	Tc 2477	Ru 2527	Rh 2236	Pd 1827	Ag 1235	Cd 594.3	In 429.8	Sn 505.1	Sb 903.9	Te 722.7	I 386.7	Xe 161.4	
Cs 301.6	Ba 1002	La 1194	Hf 2504	Ta 3293	W 3695	Re 3459	Os 3306	Ir 2720	Pt 2045	Au 1338	Hg 234.3	Tl 577	Pb 600.7	Bi 544.6	Po 527	At	Rn	
Fr	Ra 973	Ac 1324	Ce 1072	Pr 1205	Nd 1290	Pm	Sm 1346	Eu 1091	Gd 1587	Tb 1632	Dy 1684	Ho 1745	Er 1797	Tm 1820	Yb 1098	Lu 1938		
			Th 2031	Pa 1848	U 1406	Np 910	Pu 913	Am 1449	Cm 1613	Bk 1562	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw		

# 1. Crystals of inert gases and van der Waals forces

Interaction potential of a systems of charges is  $\hat{H}_{int} = \sum_{ij} \frac{e_i e'_j}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_i + \mathbf{r}'_j|}$

At  $R \gg r_i$  multipole moment expansion can be applied :



$$\hat{H}_{int} = \left( q - d_\alpha \nabla_\alpha + \frac{1}{6} Q_{\alpha\beta} \nabla_\alpha \nabla_\beta \cdots \right) \left( q' + d'_\gamma \nabla_\gamma + \frac{1}{6} Q'_{\gamma\delta} \nabla_\gamma \nabla_\delta \cdots \right) \frac{1}{R}$$

$$q = \sum_i e_i, \quad \mathbf{d} = \sum_i e_i \mathbf{r}_i, \quad Q = \sum_i e_i (3r_{i\alpha} r_{i\beta} - r_i^2 \delta_{\alpha\beta}),$$

**First-order energy correction is zero for neutral atoms:**

$$E_1(R) = \langle 00' | \hat{H}_{int} | 00' \rangle = qq' / R.$$

Здесь  $e_i$  – заряды всех частиц, т. е. электронов и ядра, образующих, первый ион;  $\mathbf{r}_i$  – их радиусы-векторы относительно ядра этого иона;  $e'_j$  – заряды частиц во втором ионе;  $\mathbf{r}'_j$  – их координаты относительно ядра этого второго иона, и  $\mathbf{R}$  – вектор, соединяющий два ядра. Ядра ионов, с учетом их большой массы, мы рассматриваем классически, как точечные заряды с заданными положениями  $\mathbf{R}_1$  и  $\mathbf{R}_2$ , в то время как электронный вклад в энергию взаимодействия нужно находить квантовомеханически, усредняя оператор  $\hat{H}_{int}$  по волновым функциям электронных состояний при заданном значении параметра  $\mathbf{R} = \mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1$ .

# 1. Crystals of inert gases and van der Waals forces (2)

**Second-order energy correction is non-zero even for neutral atoms:**

$$E_2(R) = \sum_{m \neq 00'} \frac{|\langle 00' | \hat{H}_{int} | m \rangle|^2}{E_{00'} - E_m}$$

$$\hat{H}_{int} = \left( q - d_\alpha \nabla_\alpha + \frac{1}{6} Q_{\alpha\beta} \nabla_\alpha \nabla_\beta \cdots \right) \left( q' + d'_\gamma \nabla_\gamma + \frac{1}{6} Q'_{\gamma\delta} \nabla_\gamma \nabla_\delta \cdots \right) \frac{1}{R}$$

Second-order energy correction comes from dipole-dipole interaction:

$$E_2(R) = - \sum_{nn'} \frac{(d_\alpha^{0n} d_\gamma^{n0})(d_\beta^{0'n'} d_\delta^{n'0'})}{\epsilon_n + \epsilon_{n'}} (3n_\alpha n_\beta - \delta_{\alpha\beta})(3n_\gamma n_\delta - \delta_{\gamma\delta}) \frac{1}{R^6},$$

$$d_\alpha^{mn} = \langle m | d_\alpha | n \rangle; \quad d_\alpha^{m'n'} = \langle m' | d_\alpha | n' \rangle; \quad \epsilon_n = E_n - E_0; \quad \epsilon_{n'} = E_{n'} - E_0$$

**Van der Waals interaction between neutral atoms is**

$$E_2(R) = -\frac{C}{R^6}, \quad C = 6 \sum_{nn'} \frac{|d_z^{n0}|^2 |d_z^{0'n'}|^2}{\epsilon_n + \epsilon_{n'}}.$$

Lennard-Jones potential contains van der Waals force + hard core:

$$\varphi_{LJ}(R) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]$$

# Crystals with van der Waals binding

	Ne	Ar	Kr	Xe		
$E_c$ , эВ/атом	0.02	0.08	0.12	0.17		
$T_m$ , К	25	84	116	161		
$\lambda_t = \hbar/\sigma\sqrt{M\epsilon}$	0.09	0.03	0.02	0.01		
	H <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
$E_c$ , эВ/мол.	0.008	0.011	0.07	0.08	0.10	0.27
$T_m$ , К	14	19	63	68	91	217
$T_{ord}$ , К	2.9	4.0	36	62	20	
$\lambda_t = \hbar/\sigma\sqrt{M\epsilon}$	0.27	0.19	0.04	0.04	0.04	0.02
$\lambda_\varphi = \hbar/\sqrt{I\epsilon_\varphi}$	4.8	3.1	0.46	0.31	0.63	0.04

Таблица 5.1. Энергии связи  $E_c$ , температуры плавления  $T_m$  и ориентационного упорядочения  $T_{ord}$ , и значения параметров “квантовости” для трансляционного и ориентационного движений,  $\lambda_t$  и  $\lambda_\varphi$ , для криокри-

**Van der Waals binding is so weak, that helium remains liquid even at zero temperature! Other crystals of inert gases have very low binding energy and melting temperature.**

## Crystals with van der Waals binding (2)

Neglecting quantum effects, the total crystal energy is

$$E^{tot} = \frac{1}{2} N \sum_j' 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{p_{ij} R} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{p_{ij} R} \right)^6 \right]$$

For face-centered crystal lattice

$$S_6 = \sum_j' p_{ij}^{-6} = 14.4539; \quad S_{12} = \sum_j' p_{ij}^{-12} = 12.1319$$

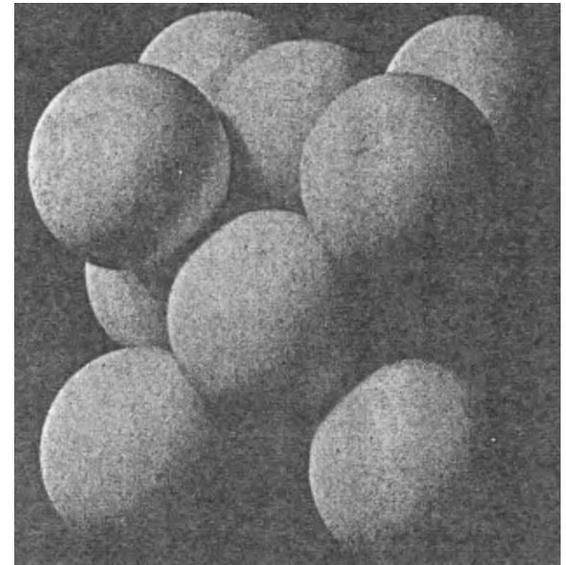
Taking into account only the nearest neighbors, the minimizing of Lennard-Jones potential gives  $R_0/\sigma=1.12$ . Minimizing the total energy, one obtains  $R_0/\sigma=1.09$ .

### Experimental interatomic distance in crystals

	Theory	Ne	Ar	Kr	Xe
$R_c/\sigma$	1.09	1.14	1.11	1.10	1.09

**In light elements the quantum kinetic energy is important, which increases interatomic distance**

Cubic close-packed (fcc) crystal structure of the inert gases Ne, Ar, Kr, and Xe. The lattice parameters of the cubic cells are 4.46, 5.31, 5.64, and 6.13 Å, respectively, at 4 K.



# Сжимаемость и объемный модуль упругости кристаллов с полностью заполненными оболочками.

Проверку теории можно осуществить независимым способом, используя объемные модули упругости, определяемые как  $K = B = -V \frac{dp}{dV}$

где  $V$  — объем и  $p$  — давление. Сжимаемость определяется как величина, обратная объемному модулю упругости. При абсолютном нуле энтропия постоянна, так что изменение энергии  $U$  и сопровождающее ее изменение объема связаны между собой термодинамическим тождеством  $dU = -pdV$ ,  
 $\Rightarrow dp/dV = -d^2U/dV^2$  и  $B = V \frac{d^2U}{dV^2}$ .

Объем, занимаемый  $N$  атомами в ГЦК решетке, имеющей постоянную решетки  $a$ , равен  $V = Na^3/4$ , так как  $a^3/4$  — объем, занимаемый одним атомом (гл. 1). Используя значение расстояния между ближайшими соседями  $R = a/\sqrt{2}$ , получим:  $V = NR^3/\sqrt{2}$ . Потенциальную энергию (3.9) можно записать так:

$$U_{\text{tot}}(V) = \frac{b_{12}}{V^4} - \frac{b_6}{V^2} \quad \text{где} \quad b_{12} \equiv \frac{1}{2} (12,13) N^5 \epsilon \sigma^{12}, \quad b_6 \equiv (14,45) N^3 \epsilon \sigma^6.$$

При равновесии при нулевом давлении

$$\frac{dU_{\text{tot}}}{dV} = 0 = -\frac{4b_{12}}{V^5} + \frac{2b_6}{V^3},$$

для равновесного объема получаем:

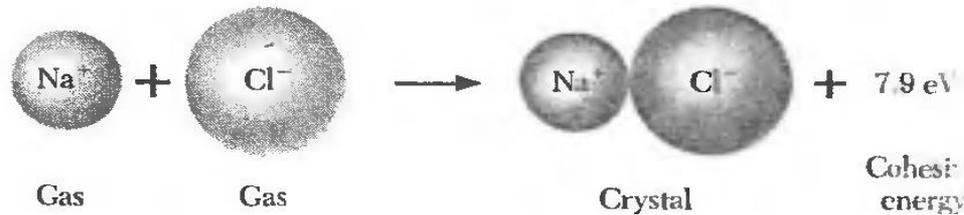
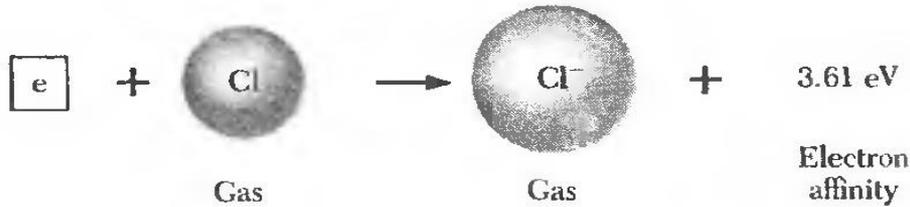
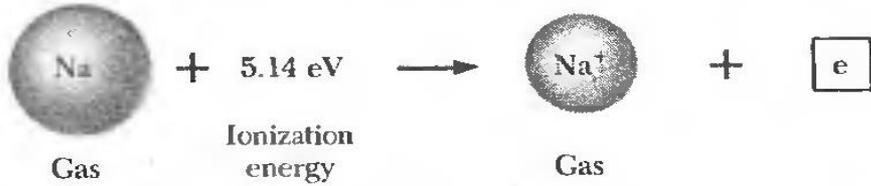
$$\Rightarrow V_0 = \left( \frac{2b_{12}}{b_6} \right)^{1/2} = \left( \frac{12,13}{14,45} \right)^{1/2} N \sigma^3.$$

**Объемный модуль упругости  $\sim \epsilon/\sigma^3$ :**

$$B = \left( V \frac{d^2U}{dV^2} \right)_{V_0} = \frac{20b_{12}}{V_0^5} - \frac{6b_6}{V_0^3} = \sqrt{2} \frac{b_6^{5/2}}{b_{12}^{1/2}}$$

# 2. Ionic crystals

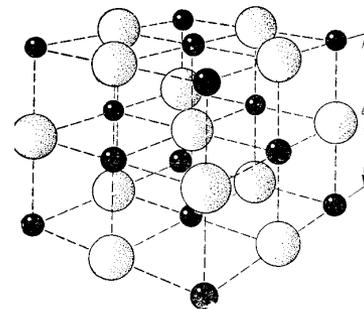
Ionic crystals are made up of positive and negative ions. The ionic bond results from the electrostatic interaction of oppositely charged ions.



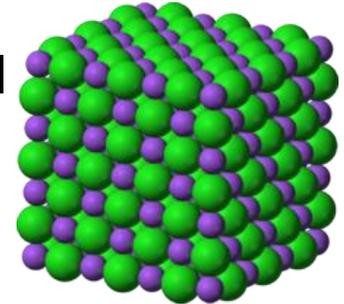
The energy per molecule unit of a crystal of sodium chloride is  $7.9 - 5.1 - 3.6 = 6.4 \text{ eV}$  lower than the energy of separated neutral atoms. The lattice energy with respect to separated ions is  $7.9 \text{ eV}$  per molecule unit. All values on the figure are experimental.

Энергия сродства к электрону (в эВ) для отрицательных ионов

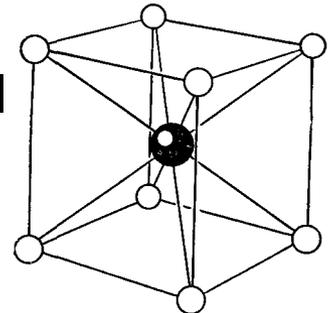
Атом	Теория	Эксперимент	Атом	Теория	Эксперимент
H	0,7542	$0,77 \pm 0,02$	Si	1,39	—
Li	0,58	—	P	0,78	—
C	1,17	$1,25 \pm 0,03$	S	2,12	$2,07 \pm 0,07$
N	-0,27	—	Cl	3,56	$3,613 \pm 0,003$
O	1,22	$1,465 \pm 0,005$	Br	—	$3,363 \pm 0,003$
F	3,37	$3,448 \pm 0,005$	I	—	$3,063 \pm 0,003$
Na	0,78	—	W	—	$0,50 \pm 0,3$
Al	0,49	—	Re	—	$0,15 \pm 0,1$



NaCl



CsCl



# Общие сведения об ионных кристаллах

Ионная связь является одной из наиболее прочных и имеет порядок 5-10 эВ/мол. Так, энергия диссоциации кристалла NaCl на ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  (т.е. энергия разведения этих ионов на бесконечные расстояния друг от друга) составляет  $E_c^i = 7.9$  эВ/мол, а энергия диссоциации NaCl на нейтральные атомы Na и Cl (т.е. энергия связи) равна  $E_c = 6.4$  эВ/мол. Значения  $E_c$  и  $E_c^i$  для разных ионных кристаллов меняются в широких пределах. Так, для соединений LiH, KH и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  величины  $E_c$  равны, соответственно, 4.8, 3.5 и 29 эВ/мол., а для щелочно-галогидных кристаллов значения  $E_c^i$  меняются в интервале от 6 до 11 эВ/мол. Большие значения этой энергии приводят к относительно высоким значениям температур плавления  $T_m$ . Так, NaCl плавится при  $T_m \simeq 1100$  К, в то время как, например, простые металлы Mg и Al имеют заметно более низкие значения  $T_m \sim 900$  К.

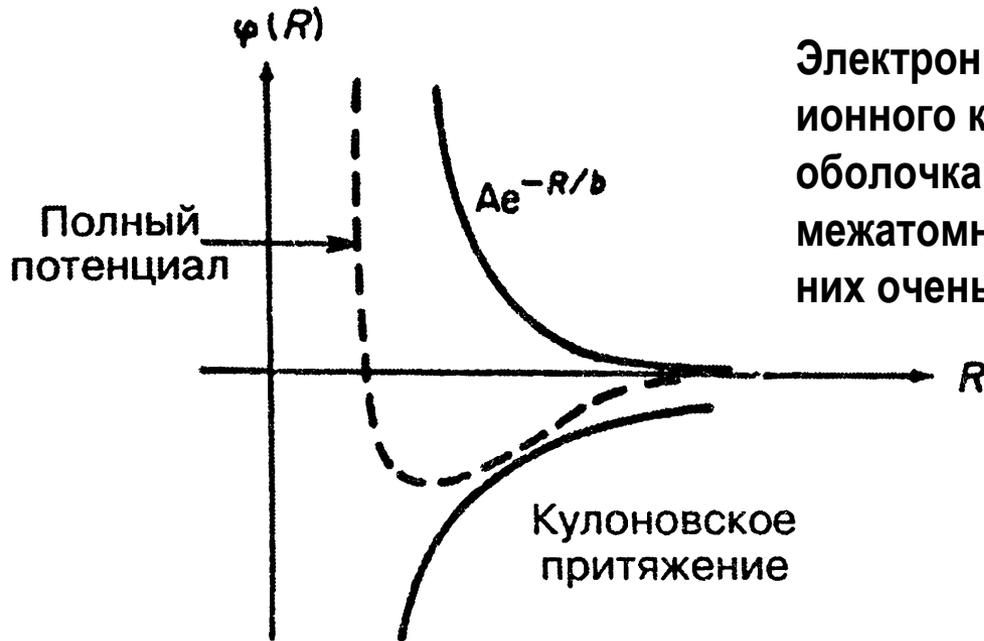
Электронные оболочки ионов в простейших ионных кристаллах соответствуют оболочкам атомов инертных газов. Так, электронные конфигурации ионов лития и фтора в кристалле LiF имеют вид, соответственно,  $1s^2$  и  $1s^2 2s^2 2p^6$ , т.е. аналогичны конфигурациям атомов гелия и неона, вместо электронных конфигураций нейтральных атомов лития и фтора,  $1s^2 2s$  и  $1s^2 2s^2 2p^5$ . Поскольку эти замкнутые оболочки имеют сферическую симметрию, то распределение заряда каждого иона в простых ионных кристаллах (таких, как щелочно-галогидные) также приближенно обладает сферической симметрией, которая нарушается только в области соприкосновения соседних атомов. Это иллюстриру-

Значения энергетической щели в электронном спектре  $E_g$ , отделяющей заполненные электронные состояния от состояний в зоне проводимости, для ионных кристаллов составляют несколько электрон-вольт. Так, для кристаллов NaCl, LiH и CdS значения  $E_g$  равны, соответственно, 8, 5 и 2.4 эВ. Поэтому при не слишком высоких температурах ионные кристаллы обладают высоким удельным сопротивлением, типичным для хороших изоляторов, небольшим показателем преломления, и обычно прозрачны в видимой области электромагнитного спектра. Низкочастотная (ионная) поляризуемость ионных кристаллов, как правило, высока. Это приводит к большим значениям статической диэлектрической проницаемости и к наличию оптической активности (т.е. поглощения или отражения) в далекой инфракрасной области, соответствующей *оптическим* фононным колебаниям разноименно заряженных подрешеток кристалла друг относительно друга. Ионные кристаллы, как правило, хорошо растворимы в таких ионизирующих растворителях, как вода, с высокой степенью диссоциации на свободные ионы. При высоких температурах во многих ионных кристаллах наблюдается заметная ионная проводимость, вплоть до образования в некоторых из них так называемого "супер-ионного" состояния, в котором ионы одной или нескольких подрешеток движутся в приложенном электрическом поле по вакантным позициям "квази-жидким" образом, как в жидком электролите.

Как видно

# Межатомное взаимодействие в ионных кристаллах

Электронные оболочки всех ионов простого ионного кристалла соответствуют электронным оболочкам атомов инертных газов. Поэтому, межатомное отталкивание на малых расстояниях у них очень похоже.



Межатомный потенциал в ионных кристаллах

Полная энергия взаимодействия каждого иона со всеми другими

$$U_i = \sum_j' U_{ij}, \quad \text{где } i \neq j \text{ и}$$

$$U_{ij} = \lambda \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho}\right) \pm \frac{q^2}{r_{ij}}$$

Полная энергия ионного кристалла

$$U_{\text{tot}} = NU_i = N \left( z\lambda e^{-R/\rho} - \frac{\alpha q^2}{R} \right)$$

где постоянная Маделунга:

$$\alpha \equiv \sum_j \frac{(\pm)}{\rho_{ij}}$$

$$\text{и } r_{ij} \equiv \rho_{ij} R$$

$z$  - число ближайших соседей

# Вычисление постоянной Маделунга

В структуре хлористого натрия (рис. 3.11) у отрицательного иона, взятого за исходный, имеется в качестве ближайших соседей шесть положительных ионов (для них введенная выше величина  $p = 1$ ), которые дадут положительный вклад в  $\alpha$ , равный  $6/1$ . Далее имеется 12 отрицательных ионов (соседи, следующие за ближайшими), для которых  $p = \sqrt{2}$ ; это дает отрицательный вклад, равный  $-12/\sqrt{2}$ ; восемь положительных ионов с  $p = \sqrt{3}$  дадут  $8/\sqrt{3}$ , шесть отрицательных с  $p = 2$  дадут  $-6/2$ , и т. д. В результате получим числовой ряд:

$$\alpha = \frac{6}{1} - \frac{12}{2^{1/2}} + \frac{8}{3^{1/2}} - \frac{6}{2} + \dots = 6,000 - 8,485 + 4,620 - 3,000 + \dots$$

Очевидно, что сходимость у этого ряда плохая.

Некоторые значения постоянной Маделунга, вычисленные для единичных зарядов ионов :

Структура	$\alpha$
Хлористый натрий NaCl	1,747565
Хлористый цезий CsCl	1,762675
Цинковая обманка ZnO	1,6381

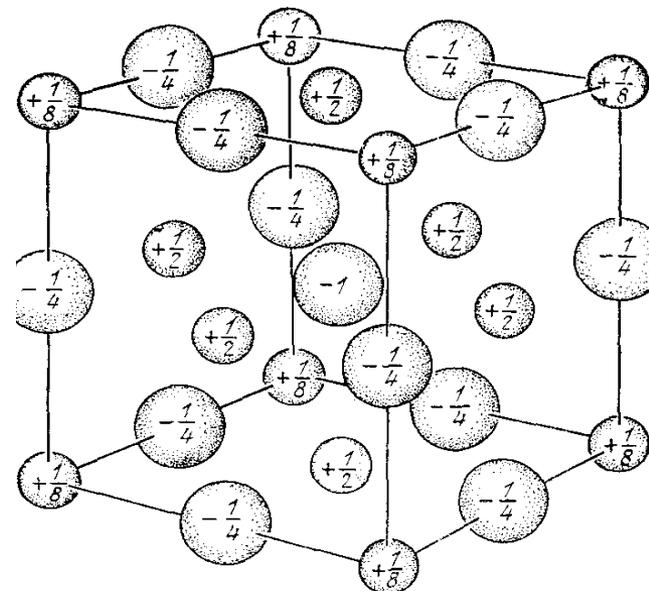


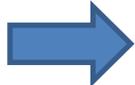
Рис. 3.13. Модель структуры хлористого натрия, используемая для расчета постоянной Маделунга по методу Эвьена. Показана одна элементарная ячейка. Дробь на рисунке обозначают ту часть заряда иона, которая должна быть приписана одной элементарной ячейке. Так, ей принадлежит заряд  $+1/2$  от каждого иона  $\text{Na}^+$ , расположенного на грани, заряд  $-1/4$  от каждого иона  $\text{Cl}^-$ , расположенного на ребре, и заряд  $+1/8$  от каждого иона  $\text{Na}^+$ , расположенного в углу

# Объемный модуль упругости ионных кристаллов

Объемный модуль упругости  $K = B = -V \frac{dp}{dV} = V \frac{d^2U}{dV^2}$ .

$$\frac{dU}{dV} = \frac{dU}{dR} \frac{dR}{dV}; \quad \frac{dR}{dV} = \frac{1}{dV/dR} = \frac{1}{6NR^2}$$

$$\frac{d^2U}{dV^2} = \frac{d^2U}{dR^2} \left( \frac{dR}{dV} \right)^2 + \frac{dU}{dR} \frac{d^2R}{dV^2}.$$

В состоянии равновесия  $R = R_0$ , а  $dU/dR = 0$ ; 

$$B = V \frac{d^2U}{dR^2} \left( \frac{1}{6NR^2} \right)^2 = \frac{1}{18NR_0} \frac{d^2U}{dR^2}$$

$$\left( \frac{d^2U}{dR^2} \right)_{R_0} = \frac{Nz\lambda}{\rho^2} e^{-R_0/\rho} - \frac{2N\alpha q^2}{R_0^3} = \frac{N\alpha q^2}{R_0^3} \left( \frac{R_0}{\rho} - 2 \right)$$

**Объемный модуль упругости :**  $B = \frac{\alpha q^2}{18R_0^4} \left( \frac{R_0}{\rho} - 2 \right)$

Это соотношение можно решить относительно  $\rho$ , используя экспериментальные значения  $R_0$  и модуля упругости. Для KCl получим  $\frac{R_0}{\rho} = \frac{18R_0^4 B}{\alpha q^2} + 2 \approx 10,4$ .

В KCl  $R_0 = 3,14 \text{ \AA}$ . Таким образом, отталкивание проявляется в области размером  $0,3 \text{ \AA}$ .

**Полная энергия кристалла KCl**  $\frac{U_{\text{tot}}}{N} = -\frac{\alpha q^2}{R_0} \left( 1 - \frac{\rho}{R_0} \right) \approx -7,26 \text{ эВ}$   
**(в эксперименте  $-7,397 \text{ эВ}$ )**

# Металлическая связь

Металлы характеризуются высокой электропроводностью, и поэтому следует думать, что значительная часть электронов в металле должна быть свободной, чтобы иметь возможность перемещаться. Обычно на атом приходится один или два свободных электрона. Электроны, способные принимать участие в явлении проводимости, называются электронами проводимости. В некоторых металлах взаимодействие ионных остовов с электронами проводимости дает большой вклад в энергию связи, однако характерной особенностью металлической связи является уменьшение кинетической энергии валентного электрона в металле по сравнению со свободным атомом.

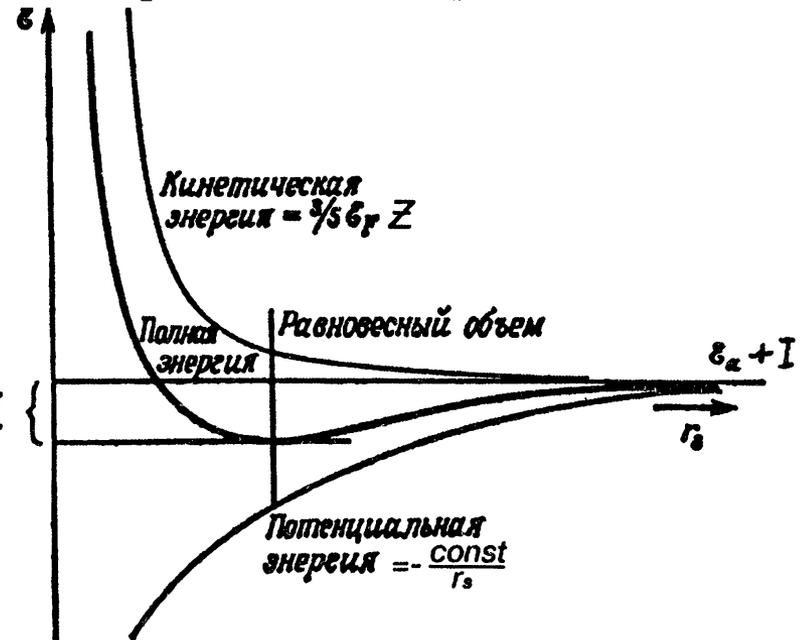
Вклады в энергию связи простого металла

Энергия металлической связи

$$E_T = \frac{z^2 e^2}{2} \sum_{i \neq j} F_\lambda(|R_i - R_j|) - N \frac{z^2 e^2 \pi}{2\lambda\Omega}$$

$$E_M = -N \frac{z^2 e^2}{2r_s} \alpha_M \cdot r_s = (3\Omega/4\pi)^{1/3} \epsilon_c + I$$

Структура	ОЦК	ГЦК	ГПУ
$\alpha_M$	1.79186	1.79172	1.79168



# Энергия металла слабо зависит от структуры решетки и определяется электронами проводимости

$$E_{es} = \frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r})d^3r = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' = V \sum_{\mathbf{k}} \frac{2\pi}{k^2} \rho_{\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{k}},$$

Плотность заряда  $\rho_0(\mathbf{r}) = \sum_i ze\delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) - \frac{ze}{\Omega}$  Энергия  $E_M = -N \frac{z^2 e^2}{2r_s} \alpha_M$

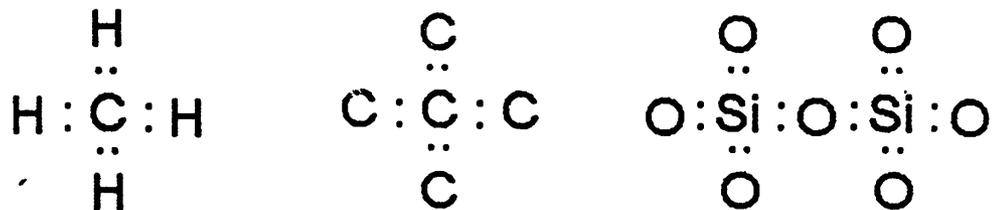
Проиллюстрируем эти соображения расчетом  $E_M$  в модели сферических ячеек Вигнера-Зейца, т.е. в приближении  $E_M \simeq N\epsilon_s$ , где  $\epsilon_s$  – электростатическая энергия одной сферической ячейки Вигнера-Зейца. Подставляя для этого случая выражение (7.1) для  $\rho(\mathbf{r})$  в общую формулу (6.11), находим, что  $\epsilon_s$  равно сумме двух вкладов, – электрон-ионного притяжения  $\epsilon_s^{ei}$  и электрон-электронного отталкивания  $\epsilon_s^{ee}$ :

$$\epsilon_s^{ei} = -\frac{z^2 e^2}{\Omega} \int_{r < r_s} \frac{d^3r}{r} = -\frac{3}{2} \frac{z^2 e^2}{r_s}; \quad (7.12)$$

$$\epsilon_s^{ee} = \frac{z^2 e^2}{2\Omega^2} \int_{r, r' < r_s} \frac{d^3r d^3r'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \frac{3}{5} \frac{z^2 e^2}{r_s}. \quad (7.13)$$

Складывая выражения (7.12) и (7.13) и учитывая определение (7.11), получаем:  $\alpha_M = 1.8$ . Сравнивая этот результат с точными значениями  $\alpha_M$  в табл. 7.1, видим, что приближение сферических ячеек Вигнера-Зейца позволяет находить  $\alpha_M$  с точностью выше, чем 0.5%. Это подтверждает приведенные выше качественные соображения.

# Кристаллы с ковалентной связью



Энергии связи  $E_c$  для некоторых ковалентных кристаллов

	Ge	Si	C	SiO <sub>2</sub>
$E_c$ , эВ/мол.	3.9	4.6	7.4	17.6

СВЯЗЬ	H–H	C–C	Si–Si	Ge–Ge	P–P	O–O	Te–Te	Cl–Cl
$E_b$ , эВ	4.5	3.6	1.8	1.6	2.2	1.4	1.4	2.5

Температуры плавления обычно очень высоки:

$$T_m(a\text{-SiO}_2) = 1986\text{K}; \quad T_m(c\text{-SiO}_2) = 1883\text{K}; \quad T_m(\text{Si}) = 1696\text{K}.$$

# Кристаллы с ковалентной связью обычно диэлектрики

Таблица 8.3. Ширина запрещенной зоны при нулевой температуре  $E_g^0$  и при комнатной температуре  $E_g^r$  для некоторых кристаллов (по [1] и [3])

Кристалл	C	SiC	Si	Ge	InP	InAs	InSb	GaAs	ZnS	ZnSe	CdTe
$E_g^0,$	5.4	3.0	1.17	0.74	1.29	0.36	0.23	1.52	3.91	-	1.61
$E_g^r,$	-	-	1.14	0.67	1.35	0.35	0.18	1.43	3.6	2.6	1.45

# Водородные связи

Поскольку нейтральный водород имеет только один электрон, он должен обладать одной связью, позволяющей ему вступать в соединение лишь с каким-либо одним атомом другого сорта. Однако известно, что при некоторых условиях атом водорода может быть связан значительными силами притяжения одновременно с двумя атомами, образуя тем самым так называемую водородную связь между ними; энергия такой связи— примерно 0,1 эВ. Считают, что водородная связь имеет в основном ионный характер, поскольку она возникает лишь между наиболее электроотрицательными атомами, в частности между атомами F, O и N. В предельном случае, когда водородная связь носит чисто ионный характер, атом водорода теряет свой единственный электрон и, отдавая его одному из двух атомов молекулы, превращается в протон, который и осуществляет связь между атомами. Малые размеры протона не позволяют ему иметь ближайшими соседями более чем два атома; атомы столь сильно сближены, что на таком коротком участке не могут поместиться более чем два атома. Таким образом, водородная связь осуществляется только между двумя атомами.

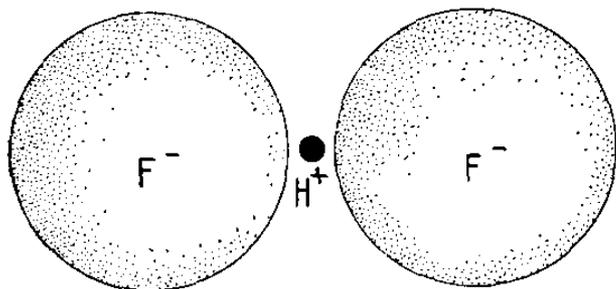


Рис. 3.16а. Пример водородной связи между ионами фтора в  $\text{HF}^-$ . Показан предельный случай, когда связь осуществляется с помощью протона.

## Водородные связи (2)

Водородная связь является важнейшей формой взаимодействия между молекулами  $H_2O$  и обуславливает вместе с электростатическим притяжением электрических дипольных моментов удивительные физические свойства воды и льда [29]. Водородная связь ограничивает размеры белковых молекул и обуславливает их обычно наблюдаемую геометрическую структуру. Она играет также важную роль в таких явлениях, как, например, полимеризация фтористоводородных соединений и муравьиной кислоты. Она существенна для объяснения свойств некоторых сегнетоэлектрических кристаллов, например дигидрофосфата калия (KDP), и играет важную роль в молекулярной генетике, обуславливая отчасти возможность такого процесса, как спаривание двух спиралей молекулы ДНК.

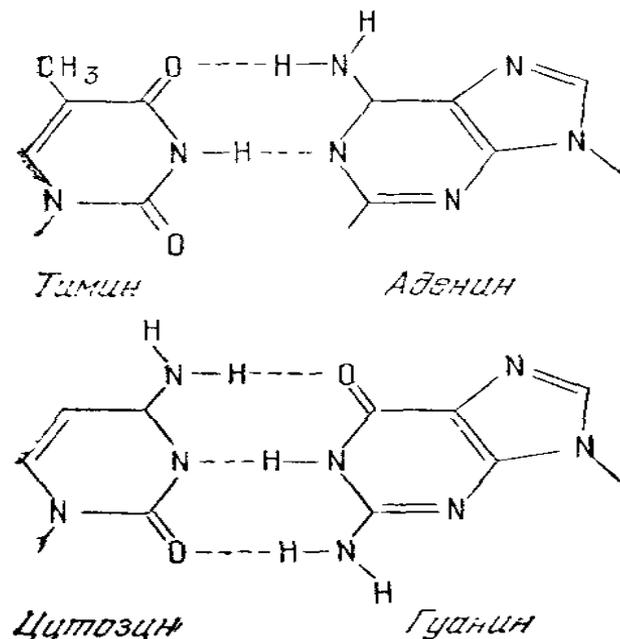


Рис. 3.16б. Водородная связь, осуществляемая между органическими основаниями, что характерно, например, для молекулы ДНК.

