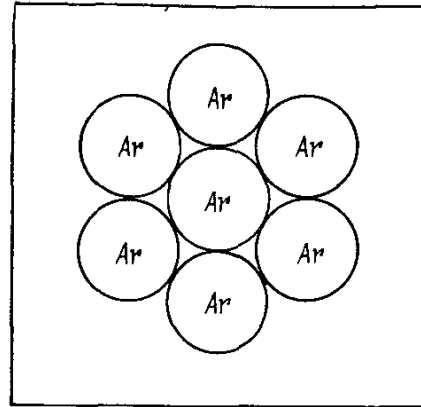
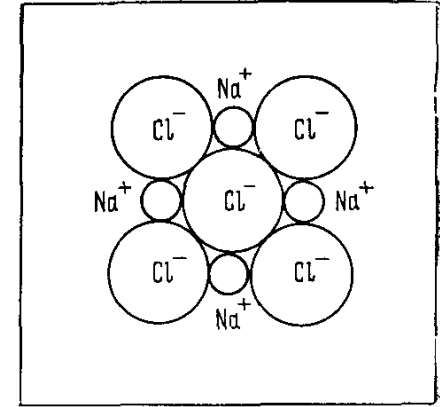


Types of interatomic bonds in solids

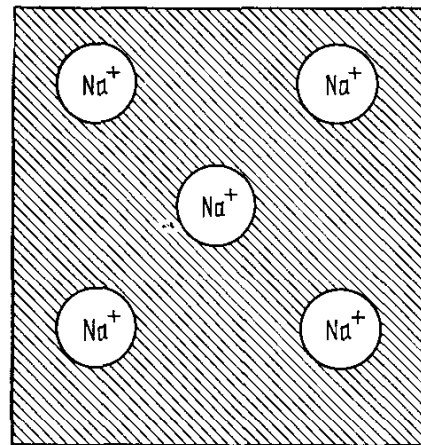
1. Crystals of inert gases (van der Waals forces)
2. Ionic crystals
3. Metals
4. Covalent crystals
5. Hydrogen bonds



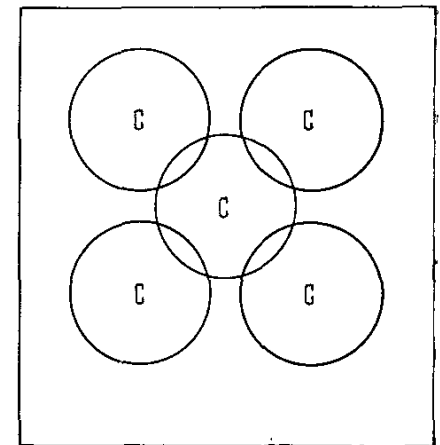
a)



b)



b)



c)

Кристаллы с Ван-дер-Ваальсовской связью

- 5.1 Кристаллы инертных газов
- 5.2 Молекулярные криокисталлы

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.**

Binding energies of various atoms of elements

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.

←————— kJ/mol —————→
 ←————— eV/atom —————→
 ←————— kcal/mol —————→

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

Melting point of elements

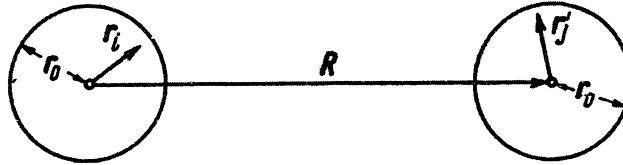
Table 2 Melting points, in K.
(After R. H. Lamoreaux, LBL Report 4995)

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:

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

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 , K	25	84	116	161		
$\lambda_t = \hbar/\sigma\sqrt{M\epsilon}$	0.09	0.03	0.02	0.01		
	H ₂	D ₂	N ₂	CO	CH ₄	CO ₂
E_c , эВ/мол.	0.008	0.011	0.07	0.08	0.10	0.27
T_m , K	14	19	63	68	91	217
T_{ord} , K	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, λ_t и λ_φ , 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

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

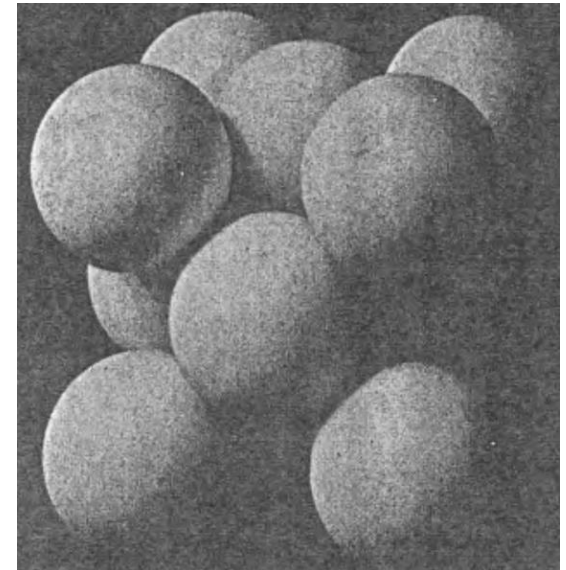
Taking into account only the nearest neighbors, the minimizing of Lennard-Jones potential gives $R_0/\sigma=1.12$. Minimizing the total energy, one obtains $R_0/\sigma=1.09$.

Experimental interatomic distance in crystals

	Theory	Ne	Ar	Kr	Xe
R_c/σ	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.



Compressibility and bulk modulus of elasticity of crystals with completely filled shells

The theory can be tested in an independent way, using bulk moduli of elasticity, defined as $K = B = -V \frac{dp}{dV}$

where V is the volume and p is the pressure. Compressibility is defined as the inverse of the bulk modulus of elasticity. At absolute zero, the entropy is constant, so that the change in energy U and the volume change accompanying it are related by the thermodynamic identity $dU = -pdV$,
 $\Rightarrow dp/dV = -d^2U/dV^2$ and $B = V \frac{d^2U}{dV^2}$.

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

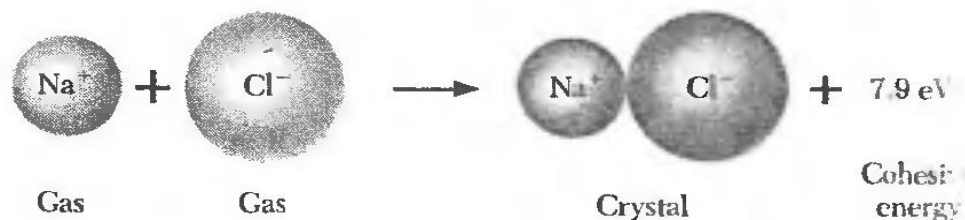
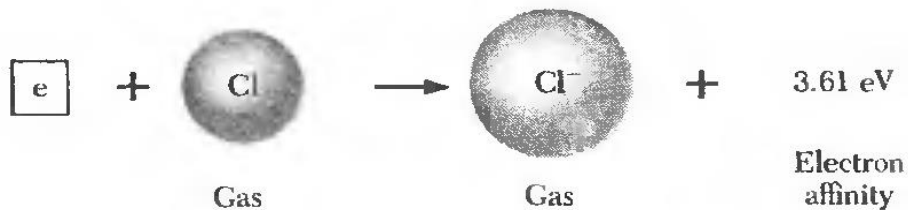
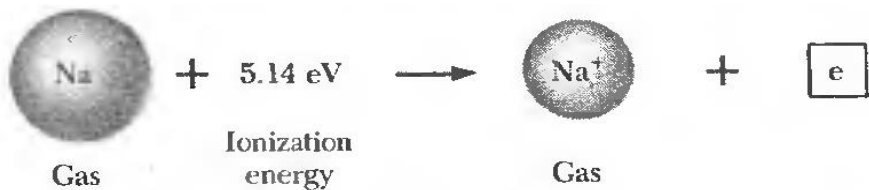
At equilibrium and zero pressure **for the equilibrium volume we get:**

$$\frac{dU_{\text{tot}}}{dV} = 0 = -\frac{4b_{12}}{V^5} + \frac{2b_6}{V^3}, \quad \Rightarrow \quad V_0 = \left(\frac{2b_{12}}{b_6} \right)^{1/2} = \left(\frac{12,13}{14,45} \right)^{1/2} N \sigma^3.$$

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

2. Ionic crystals

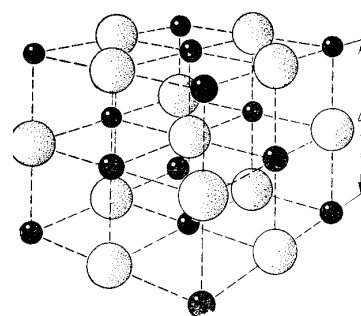
Ionic crystals are made up of positive and negative ions. The ionic bond results from the electrostatic interaction of oppositely charged ions.



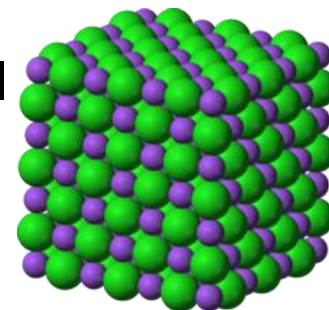
The energy per molecule unit of a crystal of sodium chloride is $7.9 - 5.1 - 3.6 = 6.4$ eV lower than the energy of separated neutral atoms. The lattice energy with respect to separated ions is 7.9 eV per molecule unit. All values on the figure are experimental.

Энергия сродства к электрону (в эВ) для отрицательных ионов

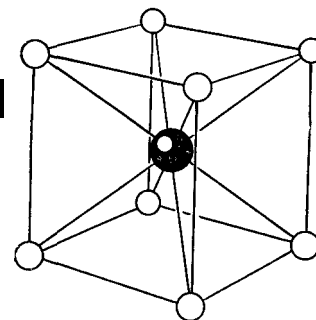
Атом	Теория	Эксперимент	Атом	Теория	Эксперимент
H	0,7542	$0,77 \pm 0,02$	Si	1,39	—
Li	0,58	—	P	0,78	—
C	1,17	$1,25 \pm 0,03$	S	2,12	$2,07 \pm 0,07$
N	-0,27	—	Cl	3,56	$3,613 \pm 0,003$
O	1,22	$1,465 \pm 0,005$	Br	—	$3,363 \pm 0,003$
F	3,37	$3,448 \pm 0,005$	I	—	$3,063 \pm 0,003$
Na	0,78	—	W	—	$0,50 \pm 0,3$
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 Na^+ и 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 Al_2O_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 $T_m \simeq 1100$ K, в то время как, например, простые металлы Mg и Al имеют заметно более низкие значения $T_m \sim 900$ K.

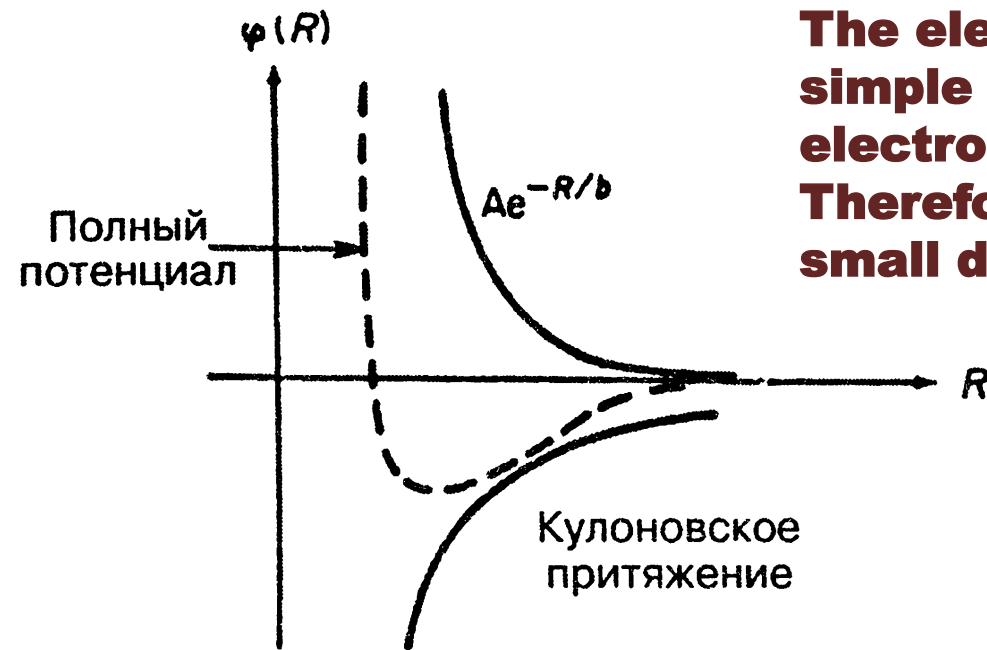
Электронные оболочки ионов в простейших ионных кристаллах соответствуют оболочкам атомов инертных газов. Так, электронные конфигурации ионов лития и фтора в кристалле LiF имеют вид, соответственно, $1s^2$ и $1s^2 2s^2 2p^6$, т.е. аналогичны конфигурациям атомов гелия и неона, вместо электронных конфигураций 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* фоновым 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...

Interatomic interaction in ionic crystals

The electron shells of all ions of a simple ionic crystal correspond to the electron shells of inert gas atoms. Therefore, interatomic repulsion at small distances is very similar to them.



The total energy of interaction of each ion with all others

$$U_i = \sum_j' U_{ij}, \text{ where } i \neq j \text{ and}$$

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

Interatomic potential in ionic crystals

The total energy of an ionic crystal

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

where is the Madelung constant:

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

$$\text{and } r_{ij} \equiv p_{ij}R$$

z - number of nearest neighbors

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 α , 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	α
Хлористый натрий NaCl	1,747565
Хлористый цезий CsCl	1,762675
Цинковая обманка ZnO	1,6381

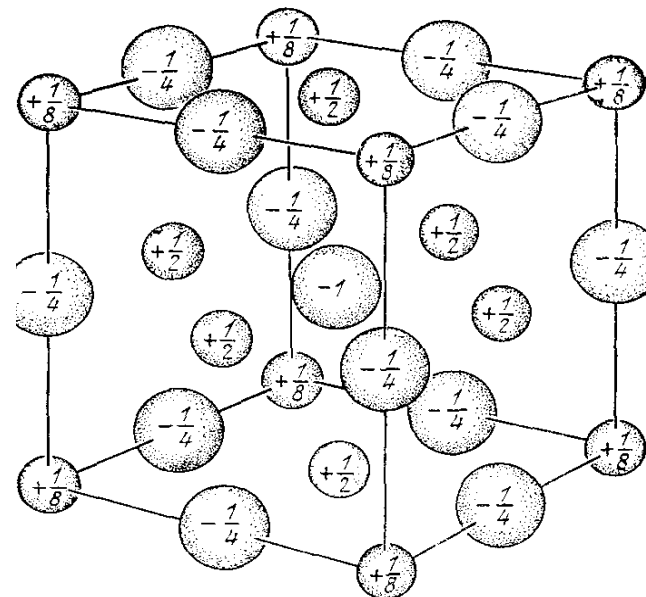



Рис. 3.13. Модель структуры хлористого натрия, используемая для расчета постоянной Маделунга по методу Эвьена. Показана одна элементарная ячейка. Дробь на рисунке обозначают ту часть заряда иона, которая должна быть приписана одной элементарной ячейке. Так, ей принадлежит заряд $+1/2$ от каждого иона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

Bulk elasticity modulus of ionic crystals

Bulk elasticity modulus $K = B = -V \frac{dp}{dV} = V \frac{d^2U}{dV^2}$

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

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

In equilibrium $R = R_0$, a $dU/dR = 0$; 

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

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

Bulk elasticity modulus $B = \frac{\alpha q^2}{18R_0^4} \left(\frac{R_0}{\rho} - 2 \right)$

This relationship can be solved ρ , using the experimental values of R_0 and the modulus of elasticity. For KCl we get

B KCl $R_0 = 3,14\text{\AA}$. Thus, the repulsion manifests itself in a region of size $0,3\text{\AA}$

$$\frac{R_0}{\rho} = \frac{18R_0^4 B}{\alpha q^2} + 2 \approx 10,4.$$

KCl crystal total energy
(in experiment -7.397 eV)

$$\frac{U_{\text{tot}}}{N} = -\frac{\alpha q^2}{R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0} \right) \approx -7,26 \text{ eV}$$

Metallic bond

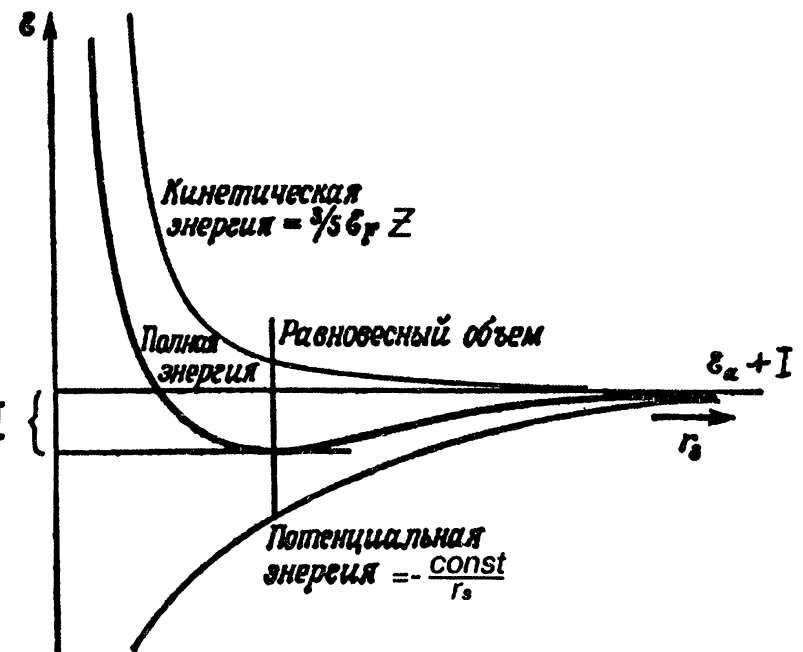
Metals are characterized by high electrical conductivity, and therefore it should be thought that a significant part of the electrons in the metal must be free in order to be able to move. Usually an atom has one or two free electrons. Electrons capable of participating in the phenomenon of conduction are called conduction electrons. In some metals, the interaction of ionic cores with conduction electrons makes a large contribution to the binding energy; however, a characteristic feature of the metallic bond is the decrease in the kinetic energy of the valence electron in the metal as compared to the free atom.

Metallic bond energy is

$$E_r = \frac{z^2 e^2}{2} \sum_{i \neq j} F_{\lambda}(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|) - N \frac{z^2 e^2 \pi}{2 \lambda \Omega}$$

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

Структура	ОЦК	ГЦК	ГПУ
α_M	1.79186	1.79172	1.79168



The metal energy weakly depends on the lattice structure and is determined by conduction electrons

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

Charge density $\rho_0(\mathbf{r}) = \sum_i z e \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) - \frac{ze}{\Omega}$ **Energy** $E_M = -N \frac{z^2 e^2}{2r_s} \alpha_M$

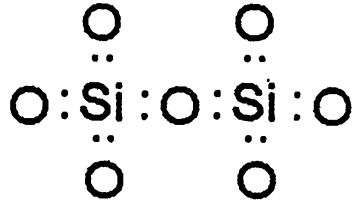
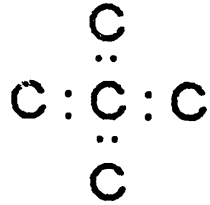
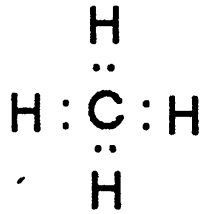
Проиллюстрируем эти соображения расчетом E_M в модели сферических ячеек Вигнера-Зейца, т.е. в приближении $E_M \simeq N\epsilon_s$, где ϵ_s – электростатическая энергия одной сферической ячейки Вигнера-Зейца. Подставляя для этого случая выражение (7.1) для $\rho(\mathbf{r})$ в общую формулу (6.11), находим,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

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

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

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

Covalent bond



Binding energy of several covalent crystals

	Ge	Si	C	SiO ₂
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

Melting points are usually very high:

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

Covalent-bonded crystals are usually dielectrics.

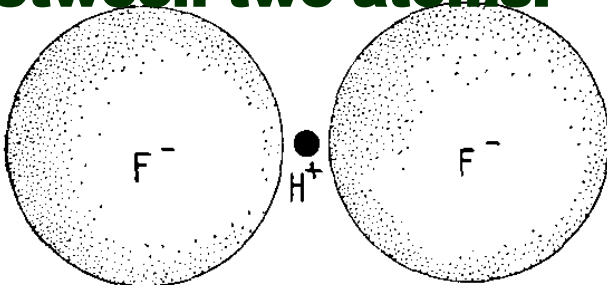
Таблица 8.3. Ширина запрещенной зоны при нулевой температуре E_g^0 и при комнатной температуре E_g^r для некоторых кристаллов (по [1] и [3])

Energy-gap width at zero and room temperature:

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

Hydrogen bonds

Since neutral hydrogen has only one electron, it must have one bond, allowing it to join with only one atom of another kind. However, it is known that under certain conditions a hydrogen atom can be connected by significant forces of attraction simultaneously with two atoms, thereby forming the so-called hydrogen bond between them. The energy of such a bond is about 0.1 eV. The hydrogen bond is believed to be mainly ionic, since it arises only between the most electronegative atoms, e.g. F, O and N atoms. In this limiting case the hydrogen atom loses its only electron and, giving it to one of the two atoms of the molecule, turns into a proton, which carries out the bond between the atoms. The small size of the proton does not allow it to have more than two atoms by its nearest neighbors; atoms are so closely spaced that in such a short spot more than two atoms cannot fit. Thus, the hydrogen bond is only between two atoms.

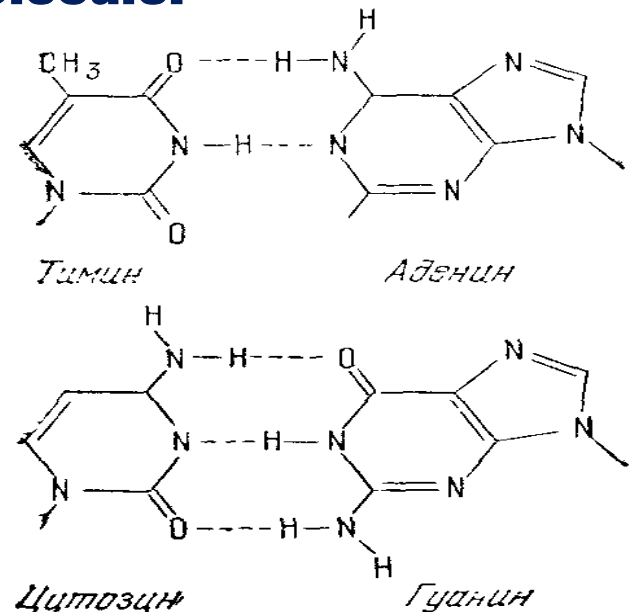


An example of a hydrogen bond between fluorine ions in HF^- . A limiting case is shown when the bond is carried out using a proton.

Hydrogen bonds (2)

The hydrogen bond is the most important form of interaction between H₂O molecules and causes, together with electrostatic attraction, the electric dipole moments of the amazing physical properties of water and ice. The hydrogen bond limits the size of protein molecules and determines their usually observable geometric structure. It also plays an important role in such phenomena as, for example, the polymerization of hydrofluoric compounds and formic acid. It is essential for explaining the properties of some ferroelectric crystals, such as potassium dihydrogen phosphate (KDP), and plays an important role in molecular genetics, partly due to the possibility of such a process as the pairing of two helices of the DNA molecule.

The hydrogen bond between organic bases, which is typical, for example, for a DNA molecule.



Hydrogen bonds in DNA

A DNA macromolecule consists of two parallel, unbranched polynucleotide chains twisted around a common axis into a double helix. Such a spatial structure is retained by a multitude of hydrogen bonds formed by nitrogenous bases directed inside the helix. Hydrogen bonds arise between the purine base of one chain and the pyrimidine base of another chain. These bases are complementary pairs.

