Симметрия, структура и свойства твердых тел – кристаллография и кристаллофизика

- **1. Элементы кристаллохимии**
  - Атомная структура кристаллов и типы химических связей в кристаллах
- Классификация твердых тел по типам связи. Металлы и диэлектрики.
- Ионные кристаллы, основные свойства.
- Ковалентные кристаллы, основные свойства. Ковалентная связь в молекуле водорода. Модель Гайтлера и Лондона. Гибридизация атомных орбиталей. sp-, sp^2-, sp^3- гибридизация.
- Молекулярные кристаллы. Основные свойства. Силы Ван-дер-Ваальса.
- Кристаллы с водородными связями.
- Кристаллы с промежуточным типом связи.
- Энергия связи кристаллов.
- Энергия решетки ионных кристаллов.
- Кулоновское взаимодействие. Постоянная Маделунга.
  - Геометрическая теория структуры кристаллов
- Внешняя форма кристаллов. Законы внешней огранки. Закон постоянства углов.
- Закон целых чисел в кристаллографии. Кристаллографические символы.
- Формы кристаллических многогранников. Простые формы.
  - Факторы, определяющие структуру кристаллов
- Геометрические закономерности атомного строения кристаллов. Кристаллохимические радиусы: эффективные радиусы атомов и ионов. Координационное число и координационный многогранник – полиэдр . Структурные группировки, гомодесмические и гетеродесмические кристаллы. Метод изображения кристаллических структур шарами разных размеров.
- Геометрические пределы устойчивости структур. Принцип максимального заполнения пространства, связь координации с размерами атомов.
- Факторы, определяющие структуру кристаллов (Правило Гольдшмидта).
- Плотнейшие шаровые упаковки. Кубическая и гексагональные упаковки.
- Слоистые структуры. Плотнейшие атомные упаковки: плотноупакованный слой одинаковых атомов (двухслойная, трехслойная, многослойная) . Точечная и пространственная симметрия, коэффициент упаковки, тип и характер сцепления.
  - Основные структурные типы

Симметрия, структура и свойства твердых тел – кристаллография и кристаллофизика

- **2. Симметрия**
- Симметрия тел конечных размеров. Точечные группы симметрии
- Понятие о симметрии. Симметрия и физические законы.
- Перестановочно-инверсионная группа. Трудности классического описания. Связь перестановочно-инверсионной группы с точечными группами и с федоровскими группами.
- Симметрия системы материальных точек. Точечная симметрия. Оси и плоскости симметрии. Комбинированные операции. Инверсия. Символические обозначения. C(ϕ), σ, I, E. Операции второго рода. Трансформированные операции $B = GAG^{-1}$.
- Общие положения теории групп. Группа. Порядок группы. Коммутация, умножение, подгруппа, сопряженные элементы, изоморфизм.
- Классификация групп симметрии. Группы вращения. Группы II рода. Непрерывные группы.
- **3. Геометрическая кристаллография**
- Симметрия кристаллов
- Понятие кристаллической решетки. Гомологичные точки, трансляции, узлы, ряды, ячейки, сетки, решетки. Пространственная решетка и решетка Бравэ. Базис. Кристаллическая структура. Кристаллографическая элементарная ячейка, ячейка Вигнера-Зейтца, примитивная ячейка. Кристаллографическая и кристаллофизическая (ортогональная) системы координат.
- Трансляционная симметрия. Группа трансляций. Трехмерные кристаллы.
- Общий элемент симметрии кристалла. Ограничения, накладываемые трансляциями на точечные группы симметрии кристалла. Элементы пространственной симметрии кристаллов: трансляции, плоскости скользящего отражения, винтовые оси. Изображение элементов пространственной симметрии на проекциях.
- Кристаллические системы – сингонии. Решетки Браве. Кристаллический класс. Пространственные (Федоровские) группы. Элементарная и примитивная ячейки.
- Кристаллическая структура. Символические обозначения. Пространственные группы. Кристаллические обозначения: символы узлов, символы направлений и узловых рядов (ребер); символы узловых плоскостей (граней) – индексы Миллера. Кристаллографические проекции. Стереографическая и гномостереографическая проекции. Использование проекций в физике кристаллов.
- Пространственные группы симметрии кристаллов. Симморфные и несимморфные пространственные группы. Число правильных систем точек в структуре. Правильные системы точек. Точки общего и частного положения, их кратность, Локальная группа (точечная симметрия позиции точки. координаты позиций точек). Связь химической формулы кристалла с набором системы точек. Символика пространственных групп: международная и по Шёнфлису. Обменная группа. Фактор-группа.

Симметрия, структура и свойства твердых тел – кристаллография и кристаллофизика

- **4. Кристаллофизика**
  - Симметрия физических свойств кристаллов
- Симметрия кристаллов и физические свойства.
- Скаляры, векторы, тензоры.
- Пироэлектричество.
- Пьезоэлектричество и сегнетоэлектричество.
- Магнитные свойства.
- Энантиоморфизм и оптическая активность.
- Механические напряжения и деформации.
- Упругость. Закон Гука.
  - Дифракция волн и анализ структуры
  - Дифракция рентгеновских лучей на периодической структуре.
  - Структурный фактор. Особенности рассеяния рентгеновских лучей, электронов и нейтронов. Влияние тепловых колебаний. Фактор Дебая-Уоррена
  - Методика определения типа решетки и пространственной группы. Определение абсолютных размеров ячейки *a, b, c* (и углов *α, β, γ* если они неизвестны). Определение типа решетки Бравэ. Проверка гониометрических данных о точечной группе кристалла. Определение пространственной группы симметрии.

Список обязательной литературы:

1. T.R. Welberry, Diffuse X-ray scattering and models of disorder. Oxford University Press, (2004).
2. Ч.Киттель, Введение в физику твердого тела. М.:Наука, 1978.
3. С.Багавантам и Т.Венкатарайуду. Теория групп и её применение к физическим проблемам.
4. Д.Пуле, Ж.-П. Матье. Колебательные спектры и симметрия кристаллов. Мир, 1973.
5. Шаскольская М.П. Кристаллография. - М.: Высшая школа, 1976.
6. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. 2-е изд. - М.: Наука, 1971. 400 стр.
7. Китайгордский А.И. "Рентгеноструктурный анализ", Г.Т.И., 1950 г.
8. M.Cardona, P.Yu. Fundamentals of semiconductors. Springer, 1999.
9. Сиротин Ю.Н., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики. 2-е изд. - М.:Наука,1979.
10. Байков Ю., Кузнецов В., Физика конденсированного состояния, изд.Бином. Лаборатория знаний, 2011, 296с.
11. Современная кристаллография. В 4-х томах. Под ред. Б.К.Вайнштейна.-М.: Наука, 1979
12. Павлов П., Хохлов А., Физика твердого тела, изд.Ленанд, 2014, 496с.

Список дополнительной литературы:

1. Карпов С.В., Классификация колебательных возбуждений в молекулах и кристаллах. Учебно-методическое пособие, С.-Петербург, изд.СПбГУ, 2002, 39с.

2 Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. - М.: Мир, 1979- в 2-х томах.

3. B. Bushman, Handbook of Nanotechnology, Springer, Berlin, 2004

4. А.Анималу "Квантовая теория кристаллических твердых тел" М., Мир, 1981.

5. У.Харрисон. Теория твердого тела. М. Мир, 1972.

6. Дж.Блейкмар "Физика твердого тела" М., Мир, 1988.

7. Е.Вильсон, Д.Дешиус, П.Кросс. Теория колебательных спектров молекул.

8. Дж. Най. Физические свойства кристаллов. Мир, 1967

9. Ансельм А.И. Введение в теорию полупроводников. - М.:Наука,1978.

10. Сиротин Ю.Н., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики. 2-е изд. - М.:Наука,1979.

11. Современная кристаллография. В 4-х томах. Под ред. Б.К.Вайнштейна.-М.: Наука, 1979

Пример перечня вопросов

1. Дайте все известные Вам определения симметрии.
2. Укажите, какие индексы можно менять в семействе структурно-эквивалентных плоскостей в гексагональной ячейке.
3. Объясните записи (110), {110}.
4. Объясните, какие комплексы изображения кристалла применяют в сферической проекции.
5. Объясните, что является стереографической проекцией направления.
6. Покажите, как изображаются гномостереографические проекции граней, находящиеся в верхней и нижней частях сферы.
7. Укажите для решения каких задач применяют гномоническую проекцию.
8. Дайте определение центра инверсии.
9. Объясните, почему не существует осей симметрии 5-го порядка и выше шестого (на примере расчетов).
10. Дайте определение группы, порядка группы.
11. Найдите символ плоскости, отсекающей на осях координат отрезки a, 5b, 2c.
12. Определите символ направления, проходящего через точки A и B с известными координатами: A(a b|4 c|3) и B(a/2 b c/2).
13. Запишите символы осей X, Y, Z в кубической ячейке.
14. Запишите символы структурно-эквивалентных осей симметрии гексагональной ячейки.
15. Приведите наглядное изображение заданных плоскостей в гексагональной призме: (1-212), (11-20), (-2112).
16. Нарисуйте изображение элементов симметрии на стереографической проекции для группы семейства тетраэдра m-3 (плоскость, инверсная ось третьего порядка).
17. Дана совокупность операций симметрии с операцией умножения: $\{1, m_x, m_y, 2_z\}$. Составить квадрат Кейли.
18. Вращение, приводящее тело в эквивалентное положение, образует группу C_{4h}. Напишите все элементы группы вращения C_{4h} и составить таблицу умножения группы.
19. Вращение молекулы SF_6, приводящее ее в эквивалентное положение, образует группу O_h. Напишите все элементы группы вращения O_h и составить таблицу умножения группы.
20. Определите четность перестановок: (158)(638247).
21. Определите результат последовательного применения сначала операции (123), а затем (32) к координатам трех протонов в молекуле CH_3F и к функции [2X1 + X2 + 7X3].

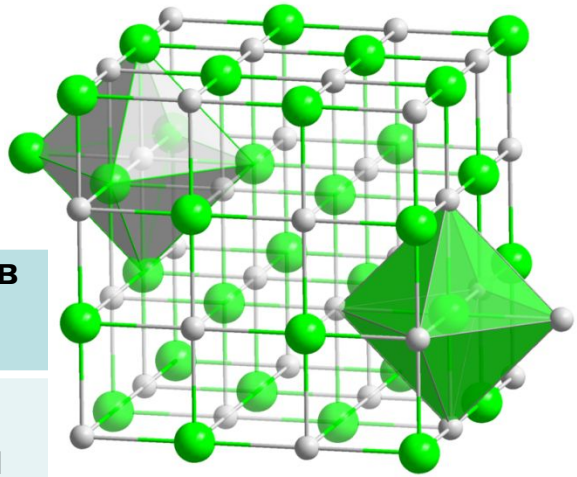
Элементы кристаллохимии

Атомная структура кристаллов и типы химических связей в кристаллах

- Классификация твердых тел по типам связи. Металлы и диэлектрики.
- Ионные кристаллы, основные свойства.
- Ковалентные кристаллы, основные свойства. Ковалентная связь в молекуле водорода. Модель Гайтлера и Лондона. Гибридизация атомных орбиталей. sp-, sp^2-, sp^3-гибридизация.
- Молекулярные кристаллы. Основные свойства. Силы Ван-дер-Ваальса.
- Кристаллы с водородными связями.
- Кристаллы с промежуточным типом связи.
- Энергия связи кристаллов.
- Энергия решетки ионных кристаллов.
- Кулоновское взаимодействие. Постоянная Маделунга.

Классификация твердых тел по типам связи.

1. Геометрии расположения атомов твердом теле не дает полного представления о некоторых свойствах и поведении твердых тел.



Название	Структура	Температура плавления	Плотность	Раствор. в воде
Поваренная соль, NaCl. (11,17)	ГЦК	800.8^{O} C	2.165 г/см³	35.9 г/100 мл
Жжёная магнезия, MgO (12,8)**(тальк)**	ГЦК	2825° C	3.58 г/см³	0.86 г/100 мл
Нитрид железа, FeN (26,7)	ГЦК	1100° C	6.35 г/см³	

2. В какой-то мере вопрос можно разрешить, приняв классификацию твердых тел, основанную на типах сил связи между атомами. Наблюдаемые различия между типами твердых тел обусловлены:

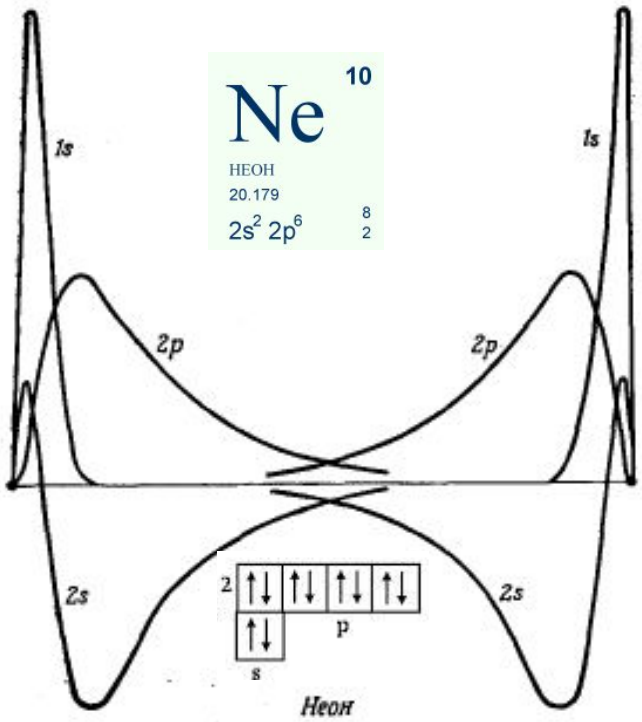
а) различиями в характере распределения электронов и ядер в атомах и молекулах

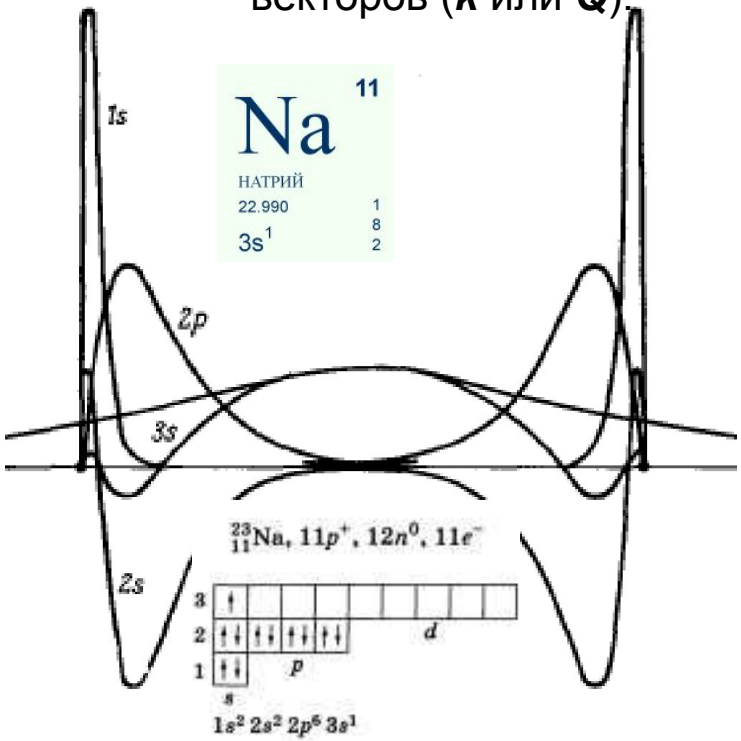
б) различиями в характере распределения наиболее удаленных от ядра (валентных) электронов и ионных остовов атомов.

Классификация твердых тел по типам связи. Металлы и диэлектрики.

Имеются или нет частично заполненные энергетические зоны? – металл/диэлектрик.

Основа выделения двух типов - распределение валентных электронов не в реальном пространстве, а в пространстве волновых векторов (***k*** или ***Q***).





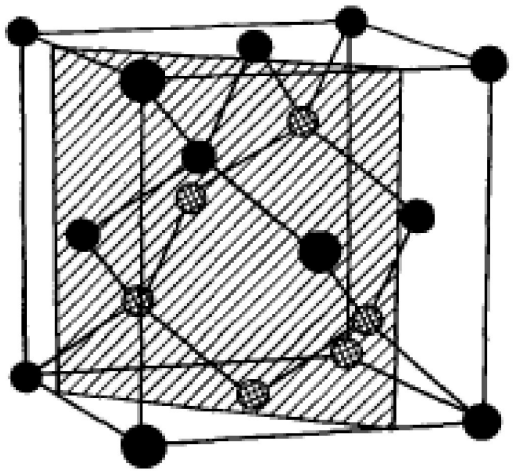
Деление на металлы и диэлектрики основано на распределении электронов в ***k***-пространстве, показывающем, какие из возможных ***k***-уровней заняты, а какие свободны.

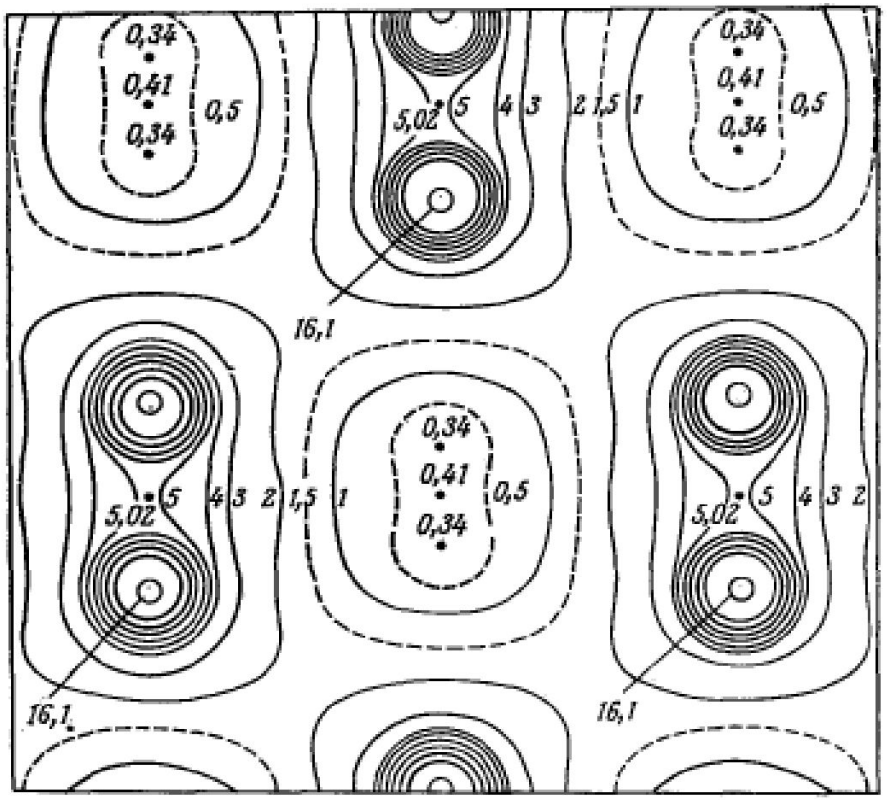
Классификация диэлектриков.

Диэлектрики подразделяются на три вида: ковалентные кристаллы, молекулярные кристаллы, ионные кристаллы.

Ковалентные кристаллы

Условная кубическая ячейка алмаза
ΔE = 5.5 эВ





Кривые постоянной плотности электронов – количества электронов в 1 $Å^3$ в ячейке алмаза.

Отличия от металлов:

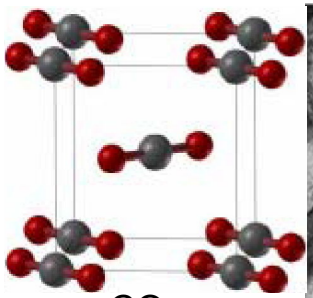
1. В ***k***-пространстве отсутствуют частично заполненные зоны
2. Электроны не могут быть строго локализованы в окрестностях ионов (полупроводники)
3. Не обладают однородным распределением электронной плотности в области между ионами

Классификация диэлектриков.

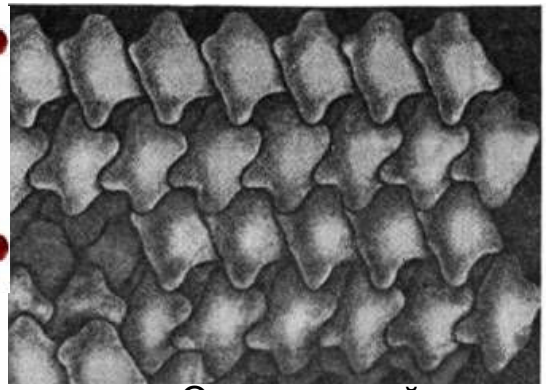
С физической точки зрения, **молекула** – это некоторая совокупность атомов, которая обладает рядом характерных отличительных свойств.

Молекулярная структура включает типы и порядок расположения атомов молекулы в пространстве, длины связей и углы между ними, или координаты всех атомов молекулы. Свойства молекулы и ее способность вступать в химическое взаимодействие с другими молекулами (**реакционная способность**) зависят не только от прочности химических связей в молекуле, но и от ее пространственного строения.

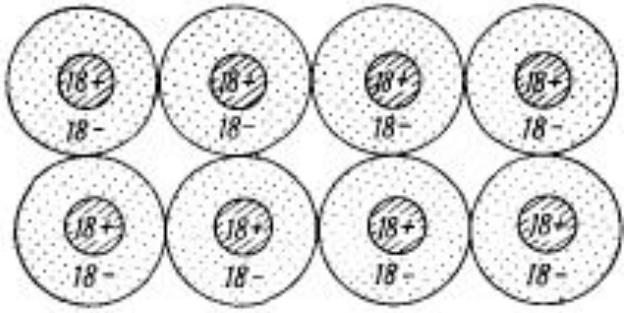
Молекулярные кристаллы – кристаллы, построенные из нейтральных молекул, связанных силами Ван-дер-Ваальса, или флуктуационно-дипольными (двуокись углерода CO_2, хлористый углерод CCl_4, твердый водород, твердый кислород, органические соединения, твердые инертные газы – неон, аргон, криптон, ксенон)



CO_2



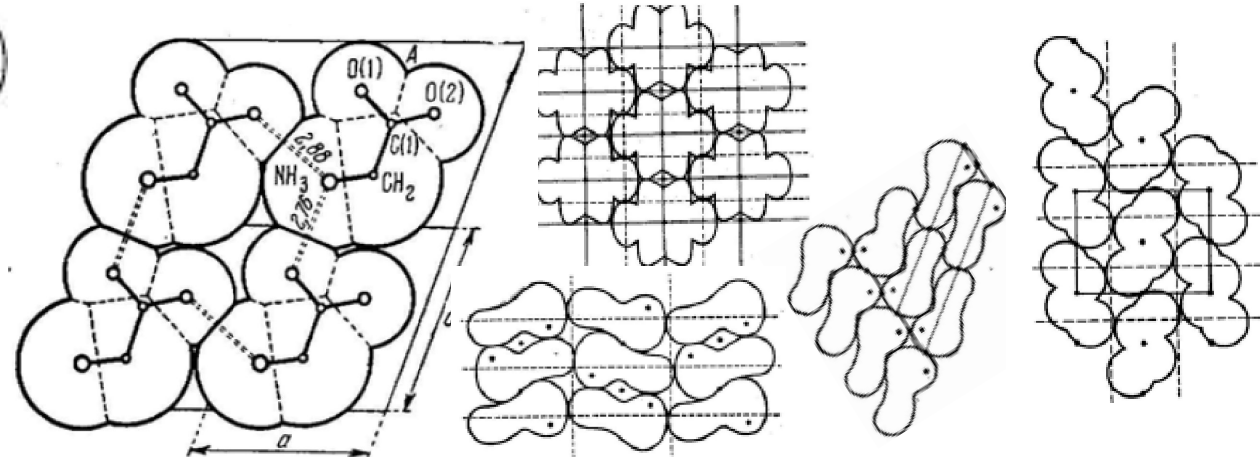
Органический молекулярный кристалл



Двумерный аргон

Энергетические уровни в зоне проводимости лежат на несколько электрон-вольт выше заполненной зоны, в которой размещены восемь валентных электронов.

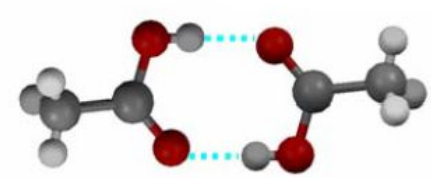
Плотные упаковки в молекулярных кристаллах



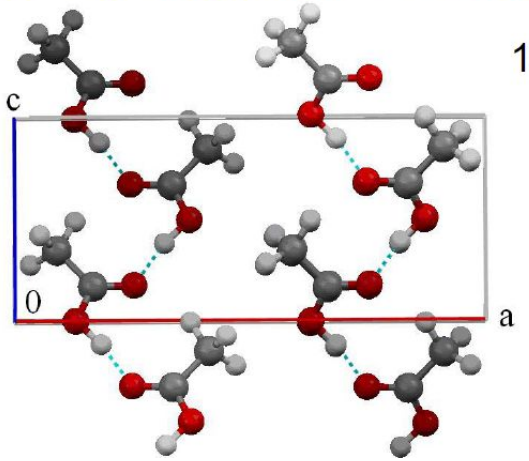
Классификация диэлектриков.

Молекулярные кристаллы

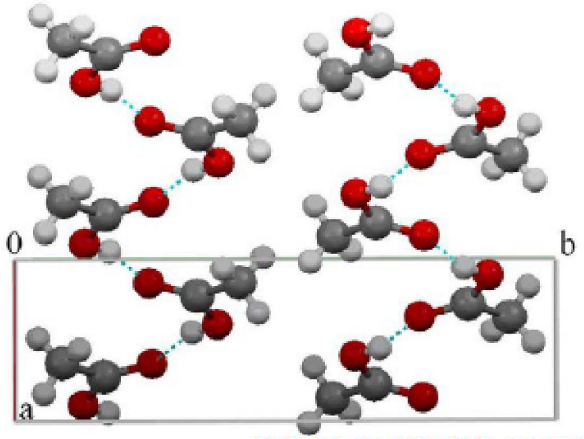
Димер уксусной кислоты



Кристаллизация при охлаждении

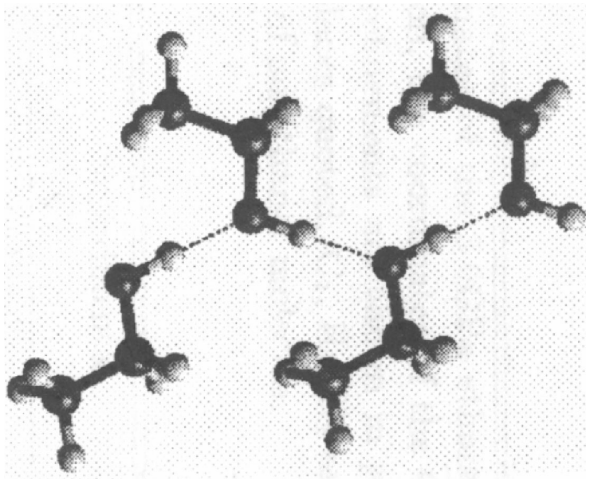


Кристаллизация под давлением

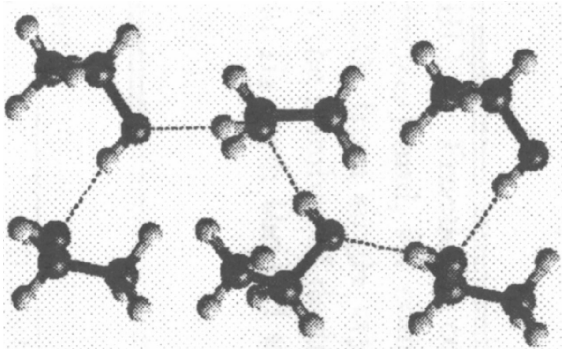


0.2 ГПа (2000 атм)

Этанол (CH_3CH_2OH)



При охлаждении (156 К)

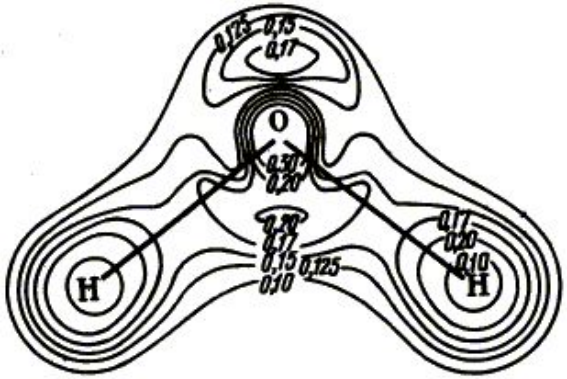


Под давлением (1.9 ГПа)

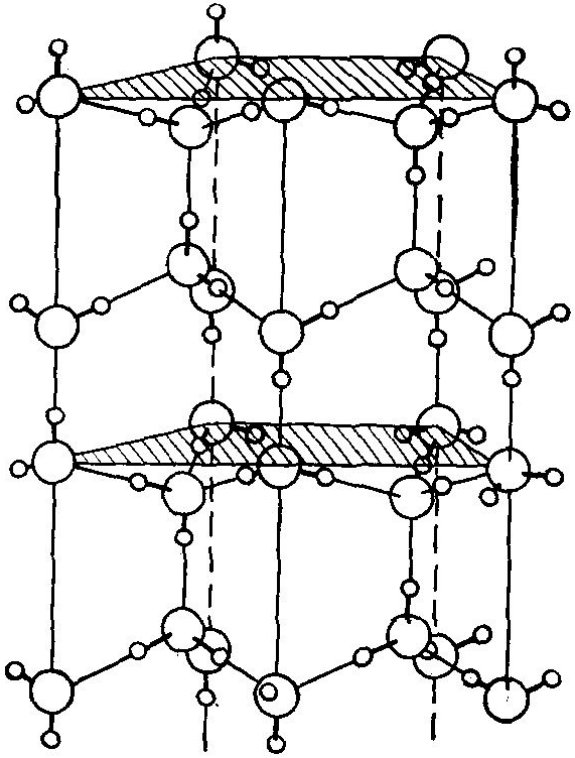
Кристаллы с водородной связью

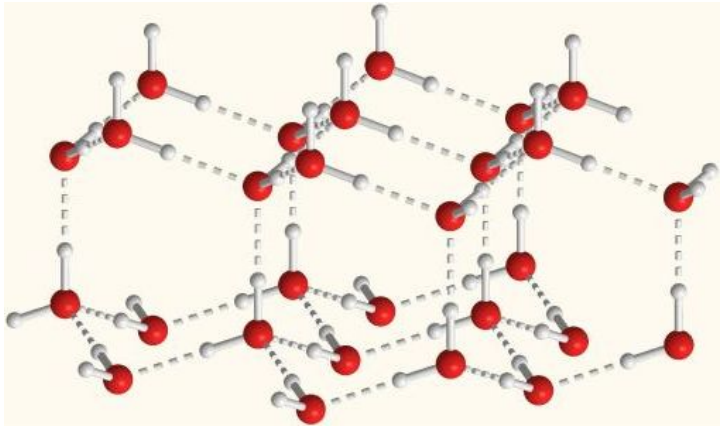
В чем уникальность:

1. Ионный остаток атома водорода – это голый протон размером порядка 10^{-13} см (в 10^5 раз меньше любого иона). Значит протон практически «сидит» на поверхности больших анионов.
2. Водороду не хватает всего 1 электрона до устойчивой конфигурации гелия, которая имеет 2 электрона. Значит это не совсем ковалентная связь (в противоположность, например, 4 связям в тетраэдрально координированных ковалентных кристаллах)
3. Первый ионизационный потенциал атомарного водорода очень высок 13.59 эВ (5.39 эВ для лития), то есть электрон гораздо труднее отнять. Значит это не совсем ионная связь.



Распределение электронной плотности в молекуле воды



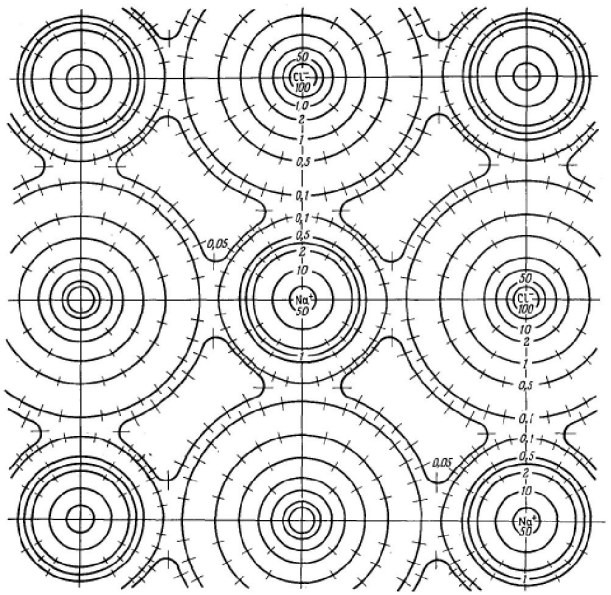


Молекулярный кристалл льда, в котором молекулы H_2O располагаются в строгом порядке относительно друг друга.

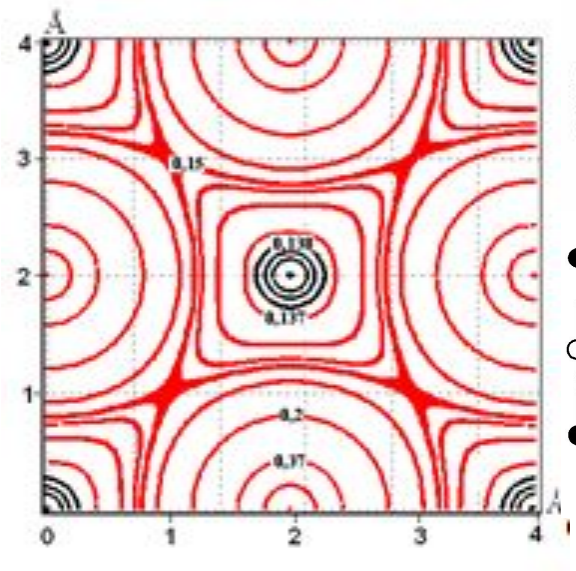
Классификация диэлектриков.

Ионные кристаллы – химические соединения, образованные металлическим и неметаллическим элементами, - LiF, NaCl (A_IB_{VII}), ZnS ($A_{II}B_{VI}$), NiAs, BN ($A_{III}B_V$), интерметаллические соединения - AuZn, MgAg, CdAg.

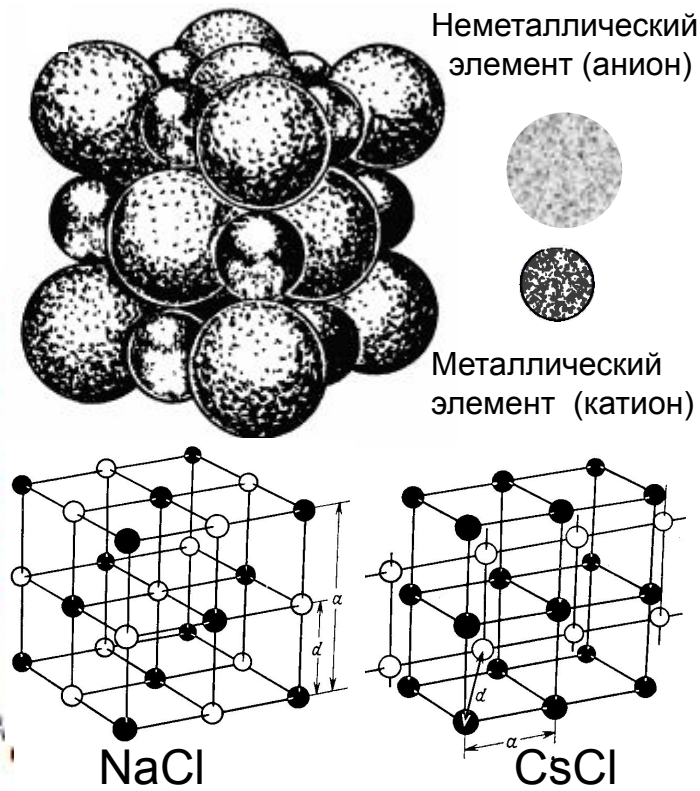
Характеризуются распределением заряда, сильно локализованным вблизи ионов. При этом электроны могут переходить от одного иона к другому. Т.о. свойства ионных кристаллов определяют электростатические силы.



Карта распределения электронной плотности в кристалле NaCl.



Карта распределения электронной плотности в кристалле LiF в плоскости (100). F - красный, Li – черный.



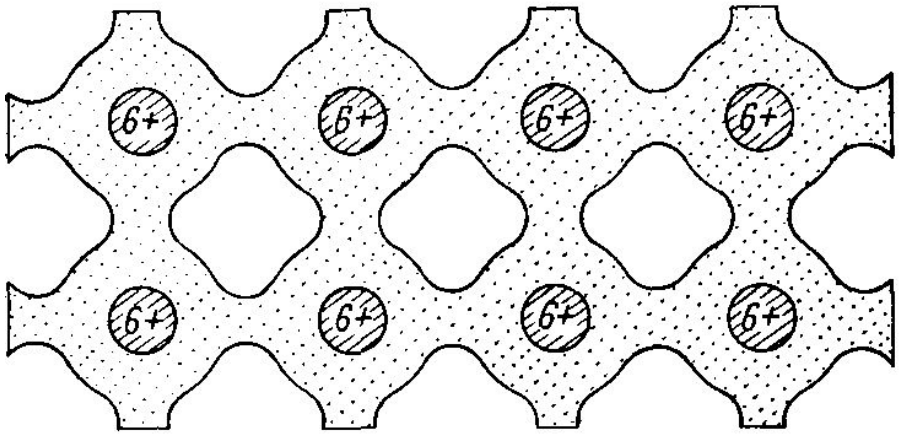
Rb(4.2 эВ)Br(3.4 эВ) – конфигурация Kr

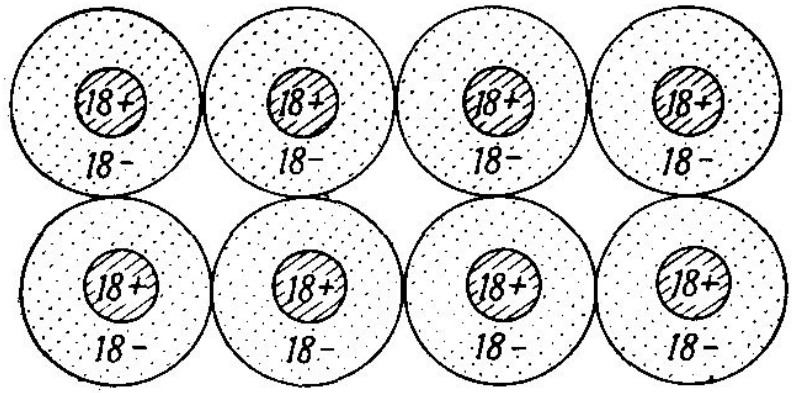
Межионное расстояние r = 3.4 Å

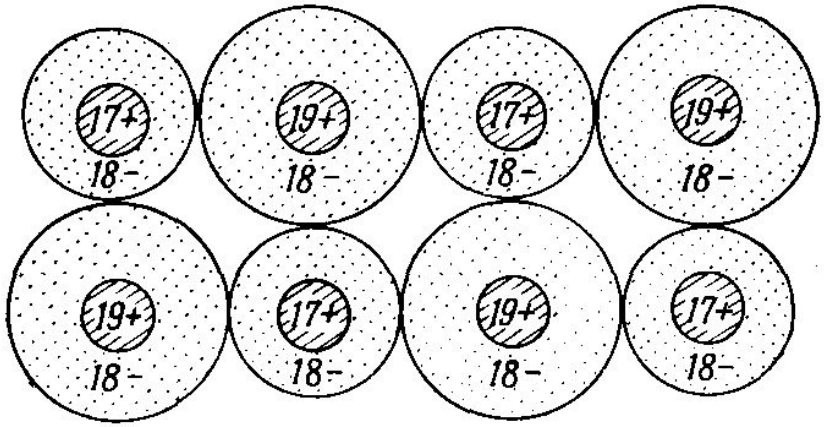
Дополнительная кулоновская энергия:

$-e^2/r$ = -4.2 эВ

Классификация диэлектриков.





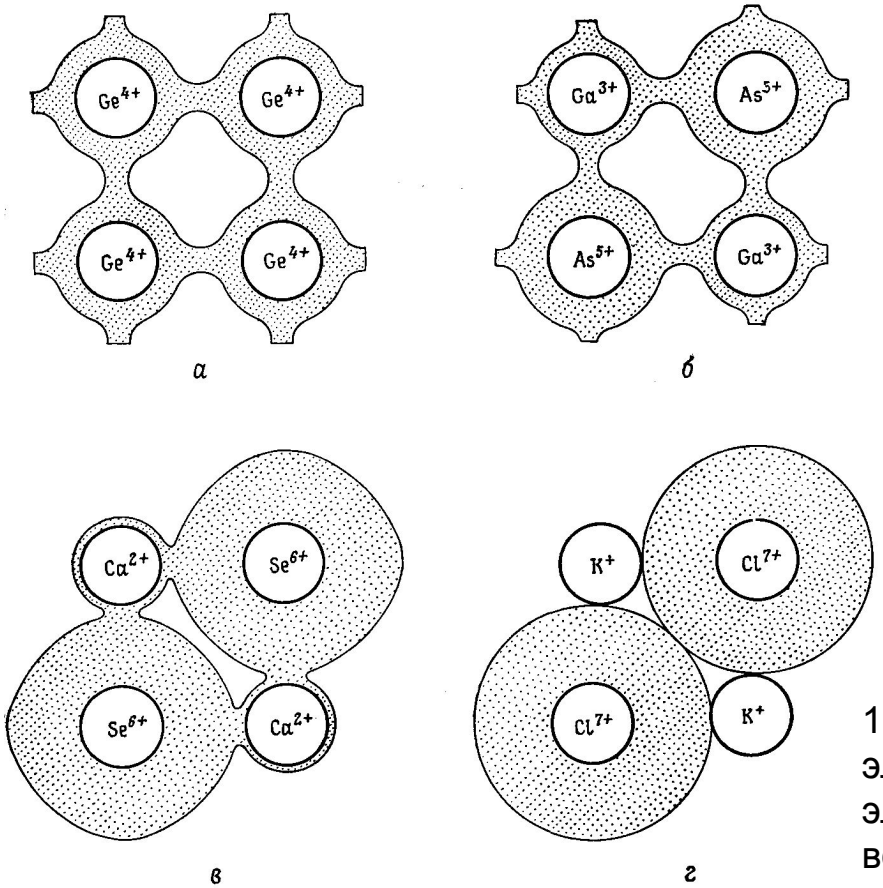


Ковалентный кристалл углерода
Молекулярный кристалл двумерного аргона
Ионный кристалл хлорида калия

Принято говорить об ионной, ковалентной, водородной, металлической связи.
«Тип связи» – одно из многих свойств, определяемое видом пространственного распределения электронов.

Кристаллы с промежуточным типом связи

Переход между ионными и ковалентными кристаллами.



а) чисто ковалентный кристалл – 4 электрона одинаково распределены вокруг ионов, электронная плотность между ионами велика воль определенных направлений,
б) ковалентный кристалл,
в) ионный кристалл – ион кальция слегка экранирован электронами, находящимися в непосредственной близости, а электроны у иона селена недостаточно локализованы, есть заряд в «перемычках».
г) чисто ионный кристалл – ион калия свободен от избыточных электронов, а ион хлора имеет восемь электронов.

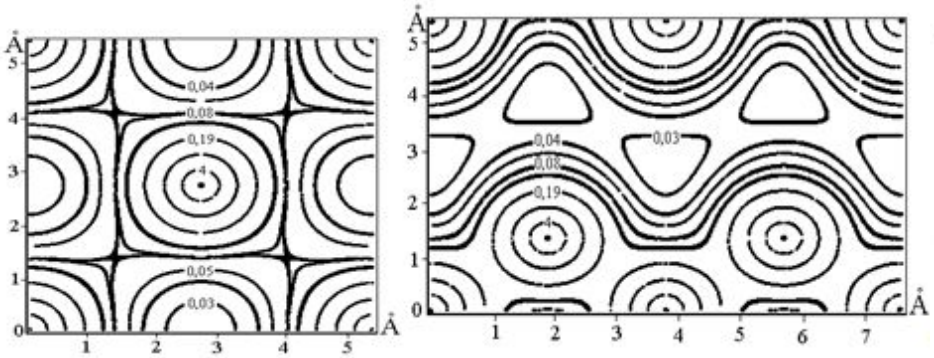
Выводы.

1. Если электронная плотность перетягивается от менее электроотрицательного атома к более электроотрицательному, то кроме ионной связи возникает ковалентная.
2. У многих интерметаллических соединений возникает наложение ионной и металлической связей.
3. В кристаллах на «разных уровнях» могут действовать силы связи различной природы:

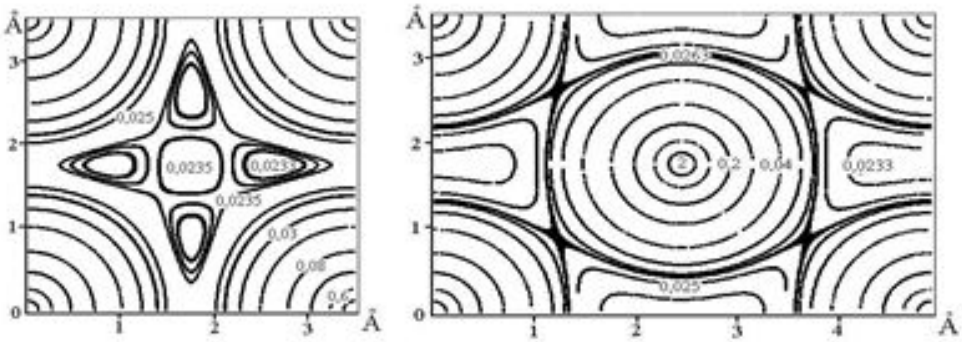
Графит – в пределах слоя ковалентные связи, между слоями силы ван-дер-Ваальса.
Молекулярные кристаллы – внутри молекулы ионные или ковалентные (или смесь), между молекулами силы Ван-дер-Ваальса.
В кристаллах собранных из комплексных ионов – внутри комплексов ковалентные и частично ионные, между комплексами ионные.

Металлы

Это материалы, имеющие частично заполненные энергетические зоны – щелочные металлы (модель свободных электронов Зоммерфельда), благородные металлы.



Карты распределения электронной плотности в кристалле алюминия:
а – плоскость (100), б – плоскость (110)



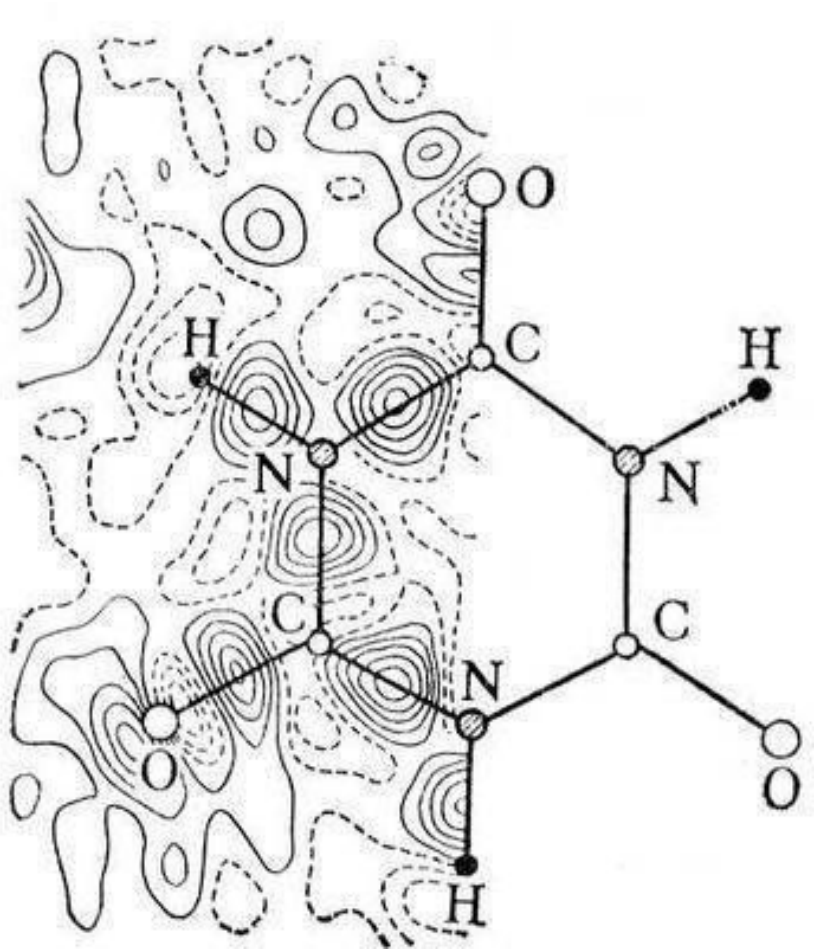
Карты распределения электронной плотности в кристалле лития:
а – плоскость (100), б – плоскость (110)

Металл	Радиус однократно ионизованного иона r_{ion}, Å	Половина расстояния между ближайшими соседями в металле r_{met}, Å	r_{met}/r_{ion}
Li	0,60	1,51	2,52
Na	0,95	1,83	1,93
K	1,33	2,26	1,70
Rb	1,48	2,42	1,64
Cs	1,69	2,62	1,55
Cu	0,96	1,28	1,33
Ag	1,26	1,45	1,15
Au	1,37	1,44	1,05

Классификация твердых тел по типам связи.

Примечание.

Имеются некоторые различия в природе результатов, получаемых рентгено- и нейтронографически.



В первом случае экспериментально определяется положение центра тяжести электронного облака атома, во втором — центра тяжести центроида тепловых колебаний ядра. В некоторых прецизионных экспериментах это приводит к различию в межатомных расстояниях, полученных методами рентгенографии и нейтронографии.

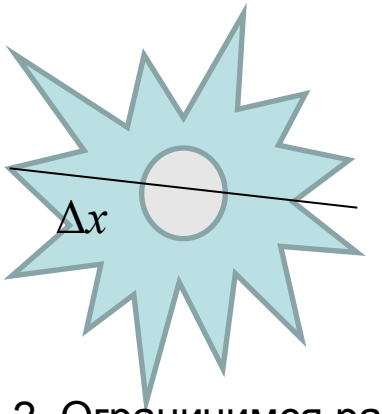
Такое различие может быть использовано в исследовании распределения деталей электронной плотности в молекулах и кристаллах, ответственных за ковалентную связь, неподелённую пару электронов и др.

Энергия связи кристаллов (когезионная энергия).

Энергия связи кристаллов – это энергия, которая необходима для разделения кристалла на его составные части (атомы, молекулы, ионы, ионные комплексы). 1эВ/молекулу = 23.05 ккал/моль.

Когезионная энергия ~ *первому потенциалу ионизации J* (энергия, необходимая для отрыва электрона от нейтрального атома с образование катиона) и энергии *сродства атома к электрону Э* (энергия, освобождающаяся при присоединении электрона к нейтральному атому с образованием аниона).

1. Нарушим принцип неопределенности – будем считать ион классической частицей с нулевой кинетической энергией, локализованной в узле кристаллической решетки.

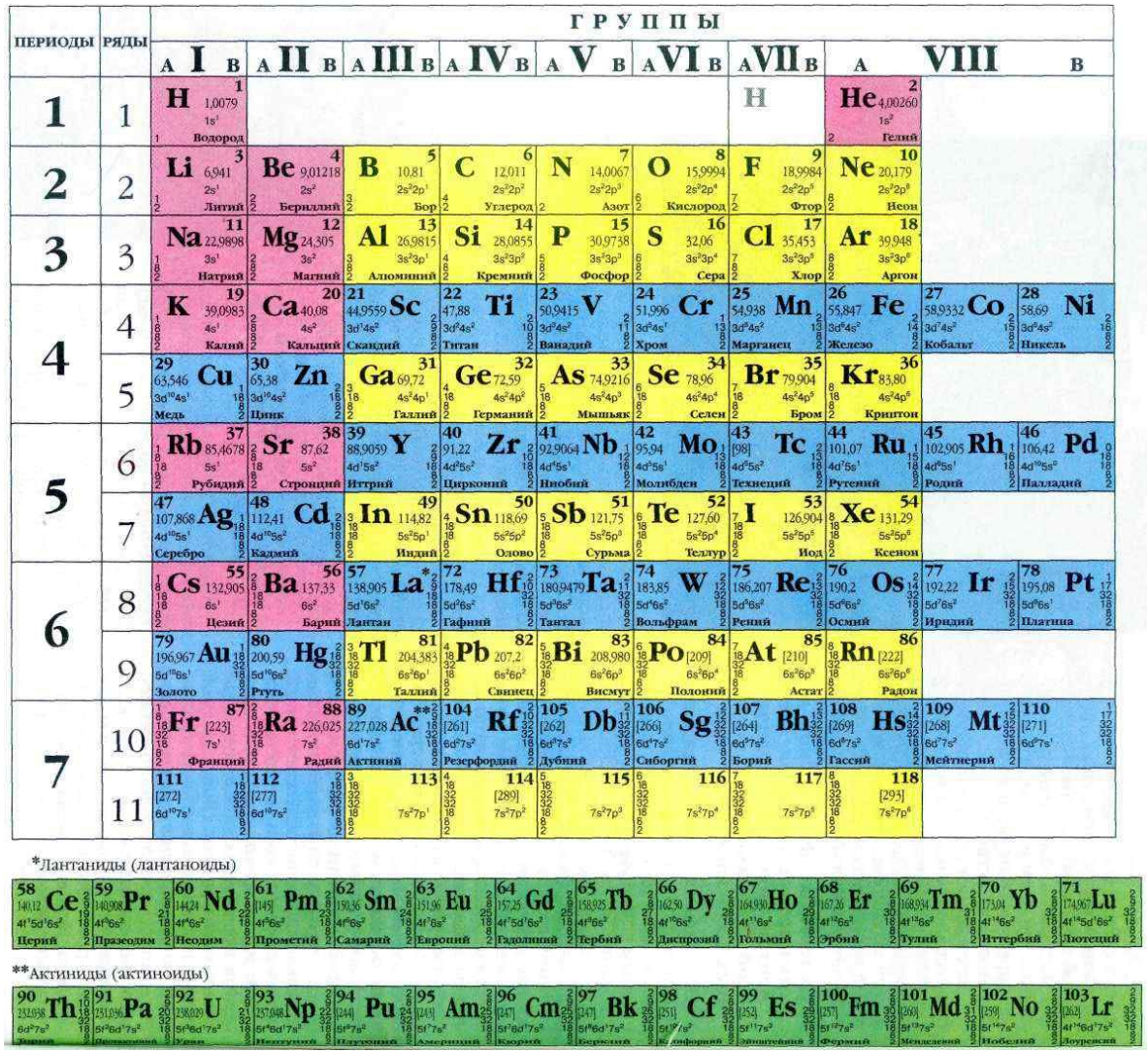


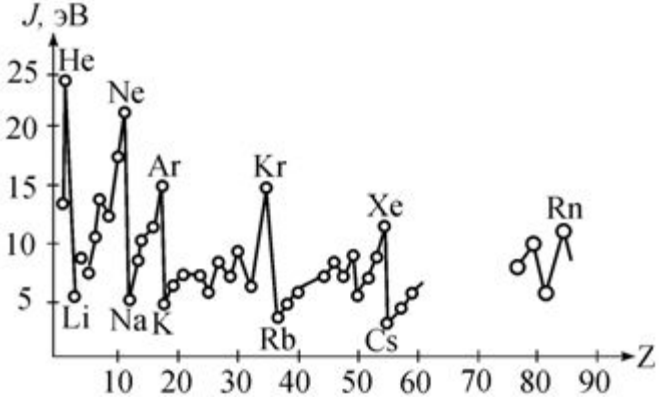
Δx – линейные размеры области, неопределенность импульса ~□/Δx, след-но кинетическая энергия □^{2}/M(Δx)^2. Это кинетическая энергия нулевых колебаний.
Чем меньше масса иона, тем больше его кинетическая энергия нулевых колебаний.

2. Ограничимся рассмотрением кубических кристаллов – ограничим зависимость энергии от нескольких геометрических параметров (нескольких постоянных решетки).

3. Ограничимся случаем всестороннего сжатия. Исключим присутствие произвольных деформаций кристаллов, приводящей к изменения формы и размеров, то есть отклонению от «кубичности».

Энергия связи кристаллов.





Зависимость первого потенциала ионизации от порядкового номера элемента в таблице Менделеева

Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+,…
He, Ne, Ar, Kr, Xe,…

F^-, Cl^-, Br^-, J^-,…
Ne, Ar, Kr, Xe,…

Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+},…
He, Ne, Ar, Kr,…

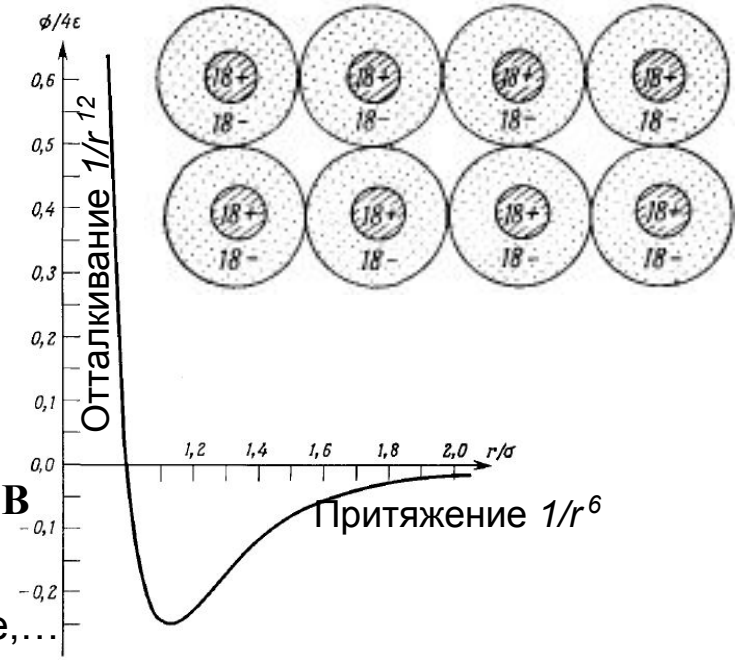
Электроотрицательность – параметр, выражающий тенденцию атома притягивать к себе электроны

$$X = \frac{1}{2}(J + Э)$$

Энергия связи кристаллов.

Молекулярные кристаллы. Инертные газы.

Атомы обладают такой же устойчивой конфигурацией с заполненными оболочками, как и в свободном состоянии. Искажения описываются флуктуационно-дипольным взаимодействием.



$$\phi(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}$$ Потенциал взаимодействия инертных атомов – Леннарда-Джонса

$$\phi(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right], \qquad \sigma = (B/A)^{1/6}, \quad \varepsilon = A^2/4B \sim 0.01\text{эВ}$$

Параметры ε и σ характеризуют силу притяжения и радиус «отталкивательной сердцевины». H_2, Cl_2, Br_2, I_2, Ne, Ar, Kr, Xe,…

Энергия взаимодействия атома в начале координат со всеми остальными атомами:

$$u = \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{R}\neq 0}\phi(\mathbf{R})$$

$\boldsymbol{R} = \alpha(\boldsymbol{R}) * r$, r – расстояние между ближайшими соседями

$$u = 2\varepsilon\left[A_{12}\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - A_6\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right]$$

$$A_n = \sum_{\mathbf{R}\neq 0}\frac{1}{\alpha^n(\mathbf{R})}$$ Зависит от n – число ближайших соседей, тип кристаллической структуры.

- Твердый инертный газ со структурой ГЦК и локализованными атомами.
- Кинетическая энергия пренебрежимо мала.

Энергия связи кристаллов.

Молекулярные кристаллы. Инертные газы.

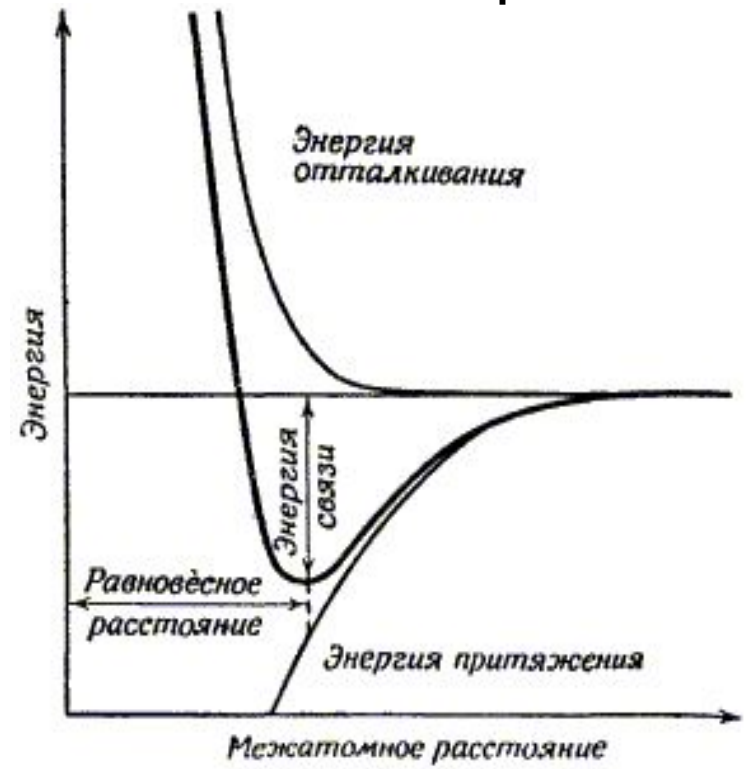
Решеточные суммы A_n для трех кубических решеток Бравэ [a])

n	Простая кубическая	О. ц. к.	Г. ц. к.
$\leqslant 3$	∞	∞	∞
4	16,53	22,64	25,34
5	10,38	14,76	16,97
6	8,40	12,25	14,45
7	7,47	11,05	13,36
8	6,95	10,36	12,80
9	6,63	9,89	12,49
10	6,43	9,56	12,31
11	6,29	9,31	12,20
12	6,20	9,11	12,13
13	6,14	8,95	12,09
14	6,10	8,82	12,06
15	6,07	8,70	12,04
16	6,05	8,61	12,03
$n \geqslant 17$	$6+12\ (1/2)^{n/2}$	$8+6\ (3/4)^{n/2}$	$12+6\ (1/2)^{n/2}$

Энергия связи кристаллов.

Молекулярные кристаллы. Инертные газы. Равновесная плотность и энергия.

$$u = 2\varepsilon\left[A_{12}\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - A_6\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right]$$



Минимизация свободной энергии $\partial u/\partial r = 0$ дает **равновесную плотность**:

$$r_0^{\text{th}} = \left(\frac{2A_{12}}{A_6}\right)^{1/6}\sigma = 1{,}09\sigma$$

Равновесная когезионная энергия: $u_0^{\text{th}} = -\dfrac{\varepsilon A_6^2}{2A_{12}} = -8{,}6\varepsilon$

		Ne	Ar	Kr	Xe
r_0, Å	Эксперимент	3,13	3,75	3,99	4,33
$r_0 = 1{,}09\ \sigma$	Теория	2,99	3,71	3,98	4,34
u_0, эВ/атом	Эксперимент	−0,02	−0,08	−0,11	−0,17
$u_0 = -8{,}6\ \varepsilon$	Теория	−0,027	−0,089	−0,120	−0,172

<u>Причина расхождений</u>: приняли, что ион классическая частица с нулевой кинетической энергией, локализованной в узле кристаллической решетки.

Энергия связи кристаллов.

Молекулярные кристаллы.

Сила межмолекулярного притяжения называется силой **Ван-дер-Ваальса:**

$$E = E_К + E_Д + E_Л$$

1. Ориентационное взаимодействие (или **сила Кеезома**) возникает между полярными молекулами, которые сами по себе имеют электрический дипольный момент.

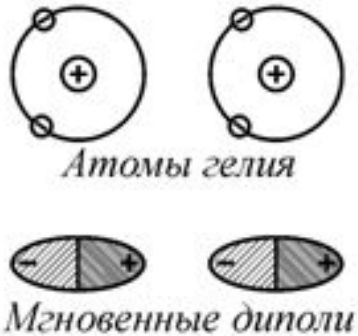
$$E_К = -2\,\mu_1\,\mu_2 / 4\pi\,\varepsilon_0\,r^3$$

2. Индукционное взаимодействие. Поляризация нейтральной частицы под действием внешнего поля (наведение диполя) происходит благодаря наличию у молекул свойства поляризуемости – γ.

$$E_Д = -2\,\mu_{нав}^{\ 2}\,\gamma / r^6$$

3. Дисперсионное взаимодействие. Между неполярными молекулами также может возникнуть притяжение. Электроны, которые находятся в постоянном движении, на миг могут оказаться сосредоточенными с одной стороны молекулы, то есть неполярная частица станет полярной. Это вызывает перераспределение зарядов в соседних молекулах, и между ними устанавливаются кратковременные связи:

$$E_Л = -2\,\mu_{мгн}^{\ 2}\,\gamma^2 / r^6$$

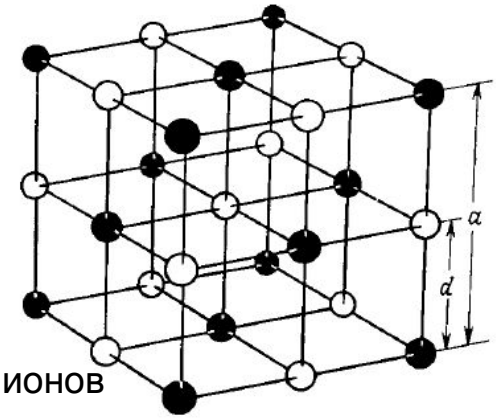


Энергия связи кристаллов.

Ионные кристаллы.

Поскольку частицы в ионных кристаллах являются электрически заряженными ионами, главный вклад в энергию взаимодействия дает межионное кулоновское взаимодействие (~ $1/r$).
Полная энергия связи в расчете на пару атомов:

$$u(r) = u^{\text{core}}(r) + u^{\text{coul}}(r)$$



Для расчета энергии разделения на атомы необходимо учесть потенциал ионизации + энергия сродства к электрону.

Рассмотрим структуру хлорида натрия.

a – сторона условной кубической ячейки
d – расстояние между центрами ближайших положительных и отрицательных ионов
$r = d = a/2$ – для NaCl

$$|\mathbf{R}| = \alpha(\mathbf{R})\, r,$$

$$|\mathbf{R} + \mathbf{d}| = \alpha(\mathbf{R} + \mathbf{d})\, r$$

Полная потенциальная энергия одного катиона (аниона): $-\frac{e^2}{r}\left\{\frac{1}{\alpha(\mathbf{d})} + \sum_{\mathbf{R}\neq 0}\left(\frac{1}{\alpha(\mathbf{R}+\mathbf{d})} - \frac{1}{\alpha(\mathbf{R})}\right)\right\}$

Полная потенциальная энергия системы: $U = -\frac{N}{2}\frac{e^2}{r}\left\{\frac{1}{\alpha(\mathbf{d})} + \sum_{\mathbf{R}\neq 0}\left(\frac{1}{\alpha(\mathbf{R}+\mathbf{d})} - \frac{1}{\alpha(\mathbf{R})}\right)\right\}$

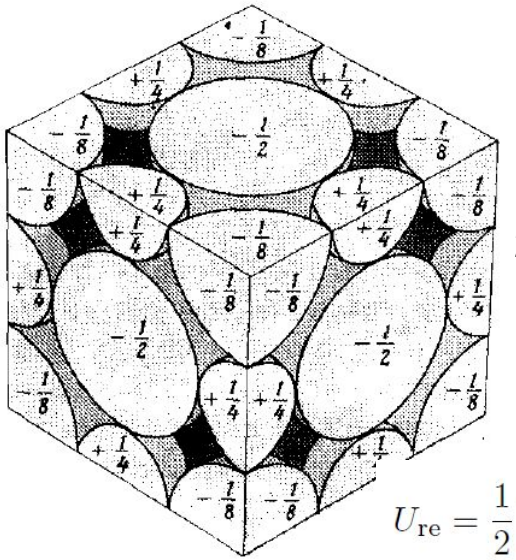
Энергия на одну ионную пару $u^{couly}(r) = U/(N/2)$:

$$u^{\text{couly}}(r) = -\frac{e^2}{r}\left\{\frac{1}{\alpha(\mathbf{d})} + \sum_{\mathbf{R}\neq 0}\left(\frac{1}{\alpha(\mathbf{R}+\mathbf{d})} - \frac{1}{\alpha(\mathbf{R})}\right)\right\}$$

$1/r$ – это очень медленное спадание с расстояние. Условно сходящийся ряд. Энергия совокупности заряженных частиц зависит от конфигурации пренебрежимо малого числа частиц на поверхности кристалла.

Энергия связи кристаллов.

Ионные кристаллы.



На каждом этапе суммирования заряды на поверхности не должны давать заметный вклад в энергию.

1. Можно разбить кристалл на кубические электрически нейтральные ячейки. Взаимодействие между этими ячейками убывает $1/r^5$.
2. Можно воспользоваться методом Эвальда. Заменить бесконечную сумму для кулоновской потенциальной энергии в координатном пространстве на две конечные суммы:

$$U(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_N)=\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{n}}{}'\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\sum_{i,j}^{N}\frac{q_iq_j}{|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j+\mathbf{n}|}$$

$$U_{\text{re}}=\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{n}}{}'\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\sum_{i,j}^{N}\frac{q_iq_j\,\text{erfc}\,(\alpha|\mathbf{r}_j-\mathbf{r}_i+\mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}_j-\mathbf{r}_i+\mathbf{n}|}$$

короткодействующее взаимодействие

$$U_{\text{wn}}=\frac{1}{2V_0\epsilon_0}\sum_{\mathbf{k}\neq 0}\frac{\exp\left(-k^2/4\alpha^2\right)}{k^2}S(\mathbf{k})S(-\mathbf{k})$$

дальнодействующее взаимодействие

Результат. Электростатическое взаимодействие на одну ионную пару: $u^{\text{coul}}(r)=-\alpha\frac{e^2}{r}$

α - постоянная Маделунга (зависит от типа кристаллической структуры). Для NaCl = 1.7476

Щелочно-галоидные соединения	Li	Na	K	Rb	Cs
F	—1,68 а)	—1,49	—1,32	—1,26	—1,20
	—2,01 б)	—1,75	—1,51	—1,43	—1,34
Cl	—1,38	—1,27	—1,15	—1,11	
	—1,57	—1,43	—1,28	—1,23	
Br	—1,32	—1,21	—1,10	—1,06	
	—1,47	—1,35	—1,22	—1,18	
I	—1,23	—1,13	—1,04	—1,01	
	—1,34	—1,24	—1,14	—1,10	

Энергия связи (10^{-11} эрг)
Электростатическая энергия

$u^{\text{coul}} < u$ на 10 %.
Нет учета короткодействующего отталкивания.

Ewald P. Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale // Annalen der Physik. 1921. V. 369.№ 3.P. 253–287. DOI:10.1002/andp.19213690304

Энергия связи кристаллов.

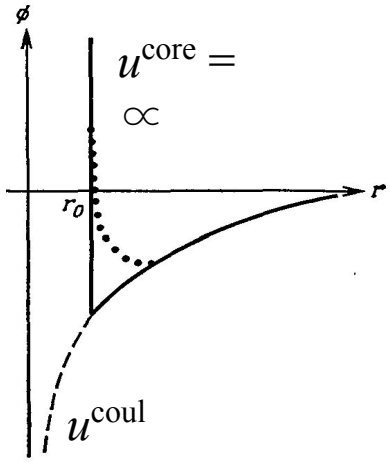
Ионные кристаллы.

Электростатическое взаимодействие на одну ионную пару: $u^{\text{coul}}(r) = -\alpha \frac{e^2}{r}$

Полная энергия на одну ионную пару: $u(r) = -\frac{\alpha e^2}{r} + \frac{C}{r^m}$

Минимизация свободной энергии $\partial u / \partial r = 0$ дает **равновесную плотность**:

$$r_0^{m-1} = \frac{mC}{e^2 \alpha} \quad \Rightarrow \quad C = \frac{\alpha e^2 r_0^{m-1}}{m}$$



Равновесная энергия на одну пару ионов: $u_0^{\text{th}} = u(r_0) = -\frac{\alpha e^2}{r_0} \frac{m-1}{m}$

Соединение	r, Å	B, 10^{11} дин/см²	u, 10^{-11} эрг	$u^{\text{coul}} = -\frac{Ae^2}{r}$	$m = 1 + \frac{18\,Br^3}{\lvert u^{\text{coul}} \rvert}$	$u^{\text{th}} = \frac{m-1}{m} u^{\text{coul}}$
LiF	2,01	6,71	—1,68	—2,01	5,88	—1,67
LiCl	2,56	2,98	—1,38	—1,57	6,73	—1,34
LiBr	2,75	2,38	—1,32	—1,47	7,06	—1,26
LiI	3,00	1,72	—1,23	—1,34	7,24	—1,15
NaF	2,31	4,65	—1,49	—1,75	6,90	—1,50
NaCl	2,82	2,40	—1,27	—1,43	7,77	—1,25
NaBr	2,99	1,99	—1,21	—1,35	8,09	—1,18
NaI	3,24	1,51	—1,13	—1,24	8,46	—1,09
KF	2,67	3,05	—1,32	—1,51	7,92	—1,32
KCl	3,15	1,75	—1,15	—1,28	8,69	—1,13
KBr	3,30	1,48	—1,10	—1,22	8,85	—1,08
KI	3,53	1,17	—1,04	—1,14	9,13	—1,02
RbF	2,82	2,62	—1,26	—1,43	8,40	—1,26
RbCl	3,29	1,56	—1,11	—1,23	9,13	—1,10
RbBr	3,43	1,30	—1,06	—1,18	9,00	—1,05
RbI	3,67	1,05	—1,01	—1,10	9,40	—0,98
CsF	3,00	2,35	—1,20	—1,34	9,52	—1,20

Выводы.

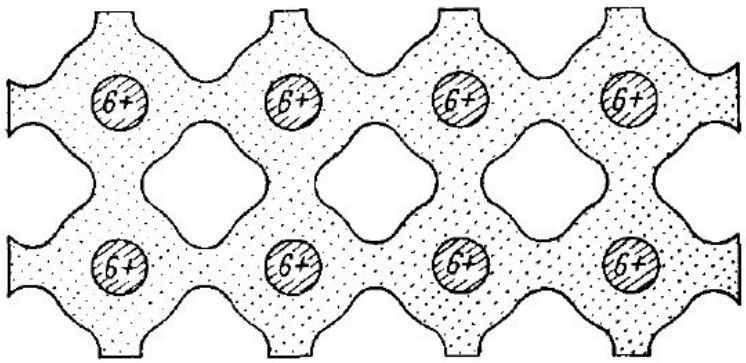
1. Энергия связи в ионных кристаллах обусловлена электростатическим кулоновским взаимодействием
2. Необходимо учитывать флуктуационно-дипольную энергию ($1/r^6$)
3. Надо принимать во внимание нулевые колебания решетки.
4. Для определения u^{core} лучше пользоваться не степенными законами, а экспоненциальными – потенциал Борна-Майера:

$$U_{B-M}(r) = A_{B-M}(Z_1 Z_2)^{3/4} \exp[-r/b_{B-M}]$$

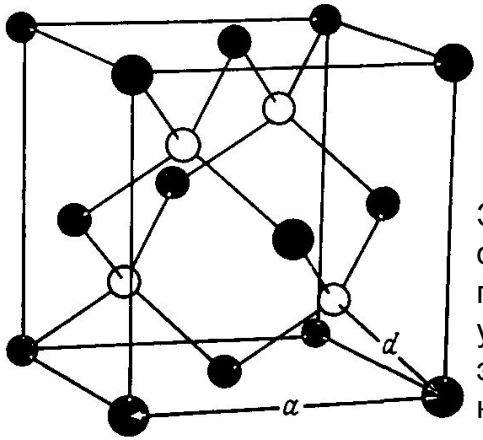
Энергия связи кристаллов.

Ковалентные кристаллы и металлы.

Распределение валентных электронов значительно отличается от существующего распределения как в изолированных атомах, так и в изолированных ионах этих веществ. Следовательно, для расчета когезионной энергии ковалентных кристаллов и металлов нельзя ограничиться вычислением классической потенциальной энергии системы слабо или почти не деформированных атомов или ионов, образующих определенную кристаллическую структуру. Корректные расчеты должны включать в себя вычисление уровней энергии валентных электронов в присутствии периодического потенциала ионных остовов.



Ковалентный кристалл



Решетка алмаза

Электроны внешних оболочек могут переходить на другие уровни с близкой энергией, относящиеся к той же оболочке.

Электроны формируют уровни, которые не локализованы вблизи отдельного ионного остова. Чем меньше локализована электронная волновая функция, тем меньше максимальный импульс электрона, тем ниже кинетическая энергия $\square^2/M(\Delta x)^2$ электрона.

Полная энергия металлов: $\square^2/M(\Delta x)^2 + U_{эл.ст.}$

Энергия связи кристаллов. Ковалентные кристаллы и металлы.

Как вычисляются уровни энергии валентных электронов в присутствии периодического потенциала ионных остовов?

Уравнение Шредингера для электрона в периодической решетке

$$H\psi = (-(\hbar^2/2m)\nabla^2 + U(\mathbf{r}))\psi = E\psi(\mathbf{r}),$$

где $U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r})$ - периодический потенциал взаимодействия

Собственные волновые функции $\psi_{nk}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{kr})\, u_{nk}(\mathbf{r})$, где $u_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{nk}(\mathbf{r})$

плоская волна, умноженная на функцию с периодичностью решетки Браве

Приближение слабого периодического потенциала (СПП)

- Электроны подвержены лишь слабому возмущающему воздействию со стороны ионов
- Электроны проводимости не могут скапливаться в области достаточно сильного потенциала остовов вследствие *принципа Паули*.
- Электроны проводимости оказывают *дополнительную* (к электронам остова) *экранировку* взаимодействия.

Приближение СПП дает достаточно хорошее описание зонной структуры металлов с внешними s- и p-оболочками (металлы I-IV групп).

Приближение сильной связи или метод линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО)

Это приближение наиболее полезно для описания энергетических зон, возникающих из частично заполненных d-оболочек атомов переходных металлов, а также для описания электронной структуры диэлектриков.

Метод Вигнера-Зейца (1933)**.**

Уравнение Шредингера решается в одной элементарной ячейке (ячейке Вигнера - Зейца), затем обобщается на все ячейки.

Энергия связи кристаллов.

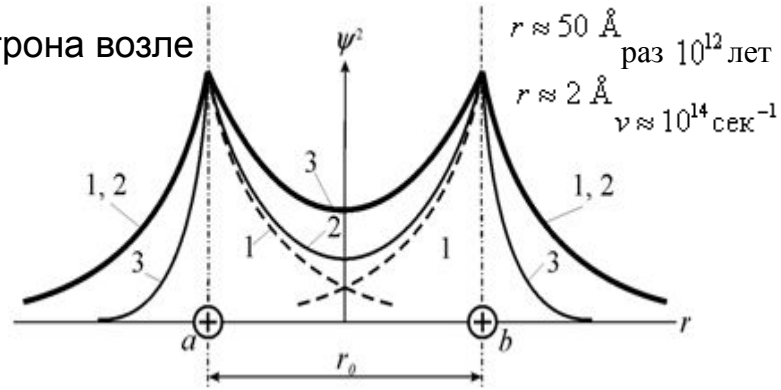
Ковалентная связь в молекуле водорода. Модель Гайтлера и Лондона.

Гайтлер и Лондон аппроксимировали двухэлектронную функцию, описывающую электронное состояние молекулы H_2, произведением одноэлектронных функций $a(\mathbf{r})$ и $b(\mathbf{r})$ изолированных атомов водорода:

$$a(\mathbf{r}_i) = 1/\sqrt{\pi}\exp(-r_{ai});$$

$$b(\mathbf{r}_i) = 1/\sqrt{\pi}\exp(-r_{bi})$$

Локализация i-го электрона возле атома a и атома b.



Распределение плотности вероятности нахождения электронов в молекуле водорода

Причем показали, что можно построить две двухэлектронные функции вида: $a(\mathbf{r}_1)b(\mathbf{r}_2)$ и $a(\mathbf{r}_2)b(\mathbf{r}_1)$ и две двухэлектронные функции вида: $a(\mathbf{r}_1)a(\mathbf{r}_2)$ и $b(\mathbf{r}_1)b(\mathbf{r}_2)$.
Получили волновые функции в нулевом приближении теории возмущений:

$$\Psi_+(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = [a(\mathbf{r}_1)\,b(\mathbf{r}_2) + a(\mathbf{r}_2)\,b(\mathbf{r}_1)]/\sqrt{2(1+S^2)},$$ симметричная

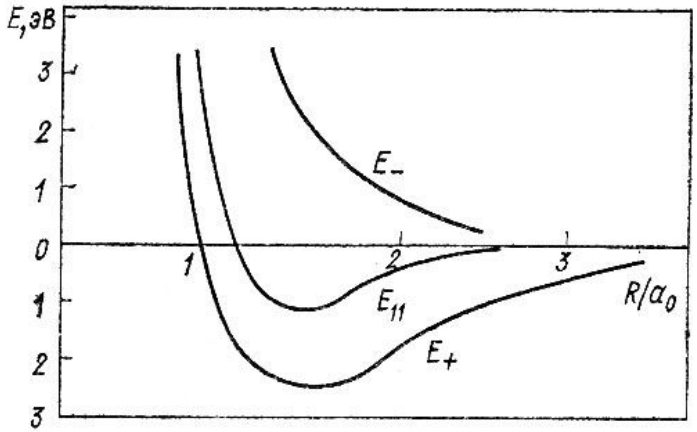
$$\Psi_-(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = [a(\mathbf{r}_1)\,b(\mathbf{r}_2) - a(\mathbf{r}_2)\,b(\mathbf{r}_1)]/\sqrt{2(1-S^2)}\,.$$ антисимметричная

$S = \int a(\mathbf{r})b(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}$ интеграл перекрывания атомных орбиталей $a(\mathbf{r})$ и $b(\mathbf{r})$

А поправки к энергии нулевого приближения

$$E_\pm = (E_{11} \pm E_{12})/(1 \pm S^2),$$

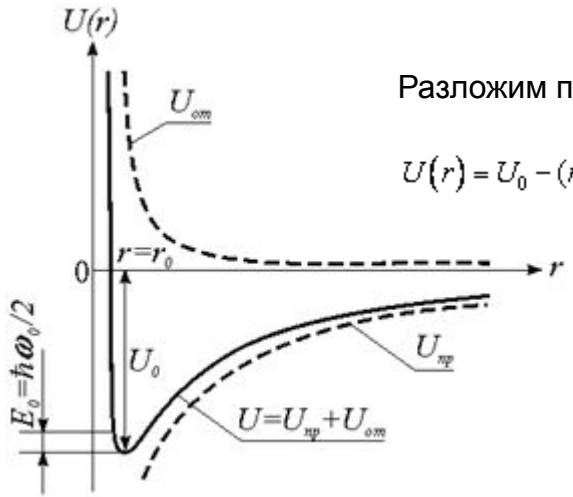
E_{11} – кулоновский интеграл,
E_{12} – обменный интеграл



Теория валентных связей утверждает, что каждая пара атомов в молекуле удерживается вместе при помощи одной или нескольких общих электронных пар.

В основе теории валентных связей лежит гипотеза о том, что при образовании молекулы из атомов, последние в значительной мере сохраняют свою электронную конфигурацию, а связывание атомов достигается в результате обмена электронов между ними и спаривания спинов двух электронов, находящихся на атомных орбиталях исходных атомов.

Энергия связи

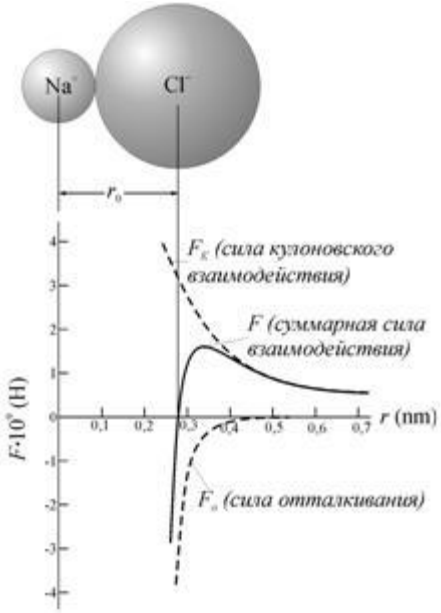


$$U(r) = U_{пр}(r) + U_{от}(r)$$

Разложим полную энергию взаимодействия $U(r)$ *в ряд Тейлора в окрестности точки* $r = r_0$

$$U(r) = U_0 - (r - r_0)\underbrace{\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r=r_0}}_{=0} + \frac{1}{2}(r - r_0)^2\left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=r_0} - \cancel{\frac{1}{6}(r - r_0)^3\left(\frac{d^3U}{dr^3}\right)_{r=r_0}} + \ldots$$

$$U(r) - U_0 = \frac{1}{2}(r - r_0)^2\left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=r_0}$$



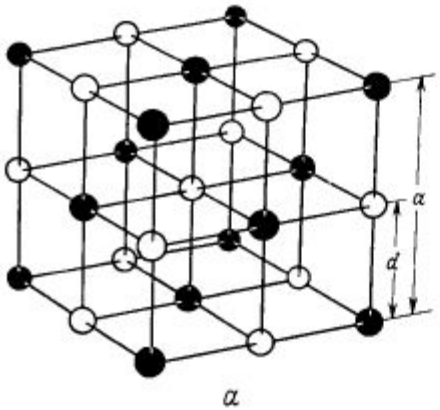
Зависимость полной потенциальной энергии связи двух атомов от расстояния между ними

Значения энергий химической связи для некоторых элементов, эВ/ат

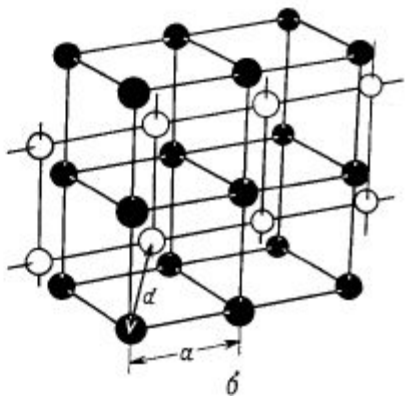
H 4,48																	He
Li 1,65	Be 3,33											B 5,81	C 7,36	N –	O –	F –	Ne 0,02
Na 1,13	Mg 1,53											Al 3,34	Si 4,64	P –	S 2,86	Cl	Ar 0,08
K 0,941	Ca 1,825	Sc 3,93	Ti 4,855	V 5,30	Cr 4,10	Mn 2,98	Fe 2,29	Co 4,387	Ni 4,435	Cu 3,50	Zn 1,35	Ga 2,78	Ge 3,87	As 3,0	Se 2,13	Br 1,22	Kr 0,116
Rb 0,858	Sr –	Y 4,387	Zr 6,316	Nb 7,47	Mo 6,81	Tc –	Ru 6,615	Rh 5,752	Pd 3,936	Ag 2,96	Cd 1,16	In 2,60	Sn 3,12	Sb 2,70	Te 2,6	–	–
Cs 0,827	Ba 1,86	La 4,491	Hf 6,35	Ta 8,089	W 8,66	Re 8,10	Os –	Ir 6,93	Pt 5,852	Au 3,78	Hg 0,694	Tl 1,87	Pb 2,04	Bi 2,15	–	–	–

Ионные радиусы

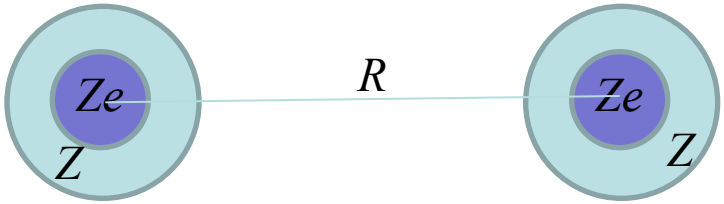
Хлорид натрия



Хлорид цезия



a – сторона условной кубической ячейки
d – расстояние между центрами ближайших положительных и отрицательных ионов
d = a/2 – для NaCl
d = √3a/2 – для CsCl



$r_i^{(1)}$ - координаты электронов в точке O
$r_i^{(2)}$ - координаты электронов в точке R
Волновые функции не перекрываются

$H = H_1 + H_2 + U$ - гамильтониан

$$U = e^2\left[\frac{Z^2}{R} - \sum_{i=1}^{Z}\left(\frac{Z}{|\mathbf{R}-\mathbf{r}_i^{(1)}|} + \frac{Z}{r_i^{(2)}}\right) + \sum_{i,j=1}^{Z}\frac{1}{|\mathbf{r}_i^{(1)}-\mathbf{r}_j^{(2)}|}\right]$$

Кулоновское взаимодействие между всеми парами заряженных частиц