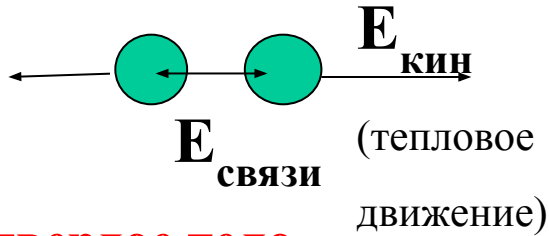




# 3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВАХ И ЖИДКОСТЯХ

## 3.1 Агрегатные состояния



• **твердое тело**

$$E_{кин} < E_{связи}$$

(форма, объём тв. тела)

• **жидкость**

$$E_{кин} \approx E_{связи}$$

(расстояние между частицами сравнимо с их диаметрами  $\rightarrow$  вклад межмолекул. взаимодей. в  $E_{связи}$ ; объём жидкости)

• **газ**

$$E_{кин} > E_{связи}$$

(броуновское движение частиц, нет формы, объёма)

| Вещество   | Фазовый переход                               |                   |                   |                                                     |                    |                    |
|------------|-----------------------------------------------|-------------------|-------------------|-----------------------------------------------------|--------------------|--------------------|
|            | плавление $\leftrightarrow$<br>кристаллизация |                   |                   | испарение(кипение) $\leftrightarrow$<br>конденсация |                    |                    |
|            | $t_{пл}, ^\circ C$                            | $\Delta H^0_{пл}$ | $\Delta S^0_{пл}$ | $t_{кип}, ^\circ C$                                 | $\Delta H^0_{исп}$ | $\Delta S^0_{исп}$ |
| $N_2$      | -210                                          | 0.721             | 11.4              | -195.8                                              | 5.59               | 72.4               |
| $CH_4$     | -182.5                                        | 0.938             | 10.4              | -164                                                | 8.18               | 75.0               |
| $H_2O$     | 0                                             | 6.013             | 22.0              | 100                                                 | 40.683             | 109.07             |
| $C_6H_6$   | 5.5                                           | 9.837             | 35.3              | 80.1                                                | 30.76              | 87.1               |
| $S(\beta)$ | 119.3                                         | 1.72              | 4.4               | 445                                                 | 9.2                | 12.8               |
| $Si$       | 1415                                          | 49.8              | 29.5              | 3300                                                | 356                | 99.6               |
| $AgCl$     | 455                                           | 13.2              | 18.1              | 1557                                                | 184                | 100.5              |
| $NaCl$     | 801                                           | 28.2              | 26.3              | 1490                                                | 138                | 78.3               |
| $MgF_2$    | 1263                                          | 58                | 37.8              | 2270                                                | 274                | 107.7              |
| $Na$       | 97.9                                          | 2.60              | 7.01              | 886                                                 | 90.1               | 77.7               |
| $Ag$       | 960.5                                         | 11.3              | 9.2               | 2167                                                | 251                | 102.9              |
| $W$        | 3420                                          | 35.1              | 9.5               | 5680                                                | 770                | 129.3              |

# Среднее расстояние (размеры пространства) между частицами

## Газ

для  
одной  
частицы

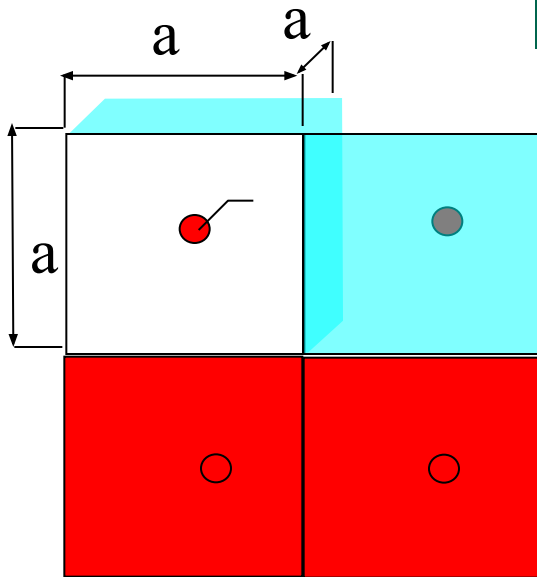
$$V_v = 22.4 \text{ л}$$

$$V = V_v / N_A$$

$$1 \text{ моль} \Rightarrow N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$$

$$a = \sqrt[3]{V} = 33 \text{ \AA}, \text{ ребро куба}$$

$$d_{N_2} \cong 3 \text{ \AA}$$

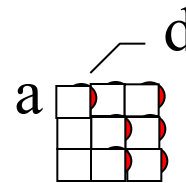


## Кристалл (твёрдое в-во)

серебро  $V_v = \frac{M}{\rho} = \frac{108}{10.50} = 10.3 \text{ см}^3$

$$a = 2.6 \text{ \AA}$$

$$d_{Ag} \cong 2.68 \text{ \AA}$$



## Жидкость - бром (Br<sub>2</sub>)

$$V_v = \frac{M}{\rho} = \frac{160}{3.12} = 51.2 \text{ см}^3$$

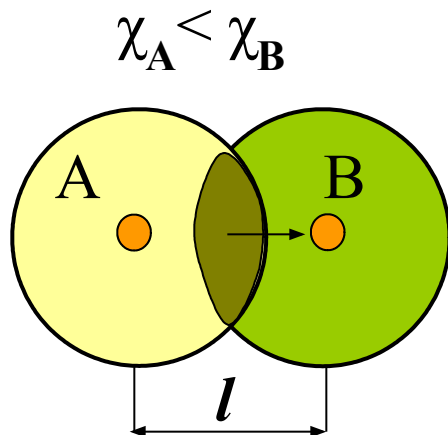
$$a = 4.4 \text{ \AA}$$

$$d_{Br_2} \sim 4.5 \text{ \AA}$$

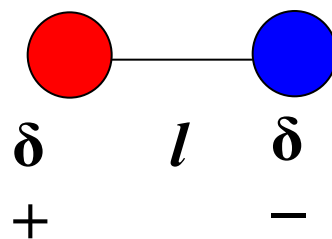
# Межмолекулярное взаимодействие.

## Полярность связи и дипольный момент молекулы

### •Полярность связи



Электрический  
диполь



Дипольный момент

(мера полярности связи)

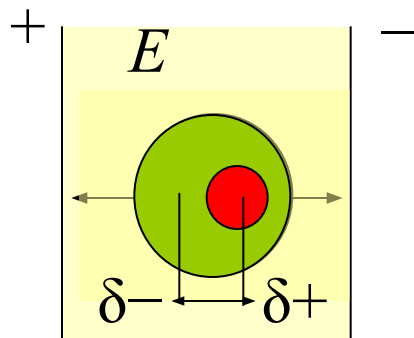
$$\mu = \delta \cdot l$$

[Кл·м], Дебай (D)

$$1 D = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$$

$\delta$ -заряд,  $l$ -длина диполя

### •Поляризуемость неполярных молекул



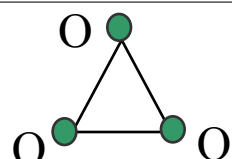
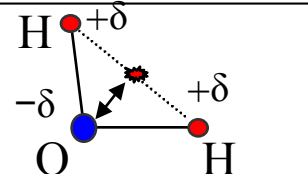
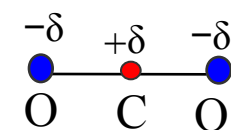
$$\mu_{\text{и}} \propto \alpha \cdot E$$

$\mu_{\text{и}}$  —индуцированный(наведенный) дип.момент

$\alpha$  - коэффициент поляризуемости (поляризуемость)

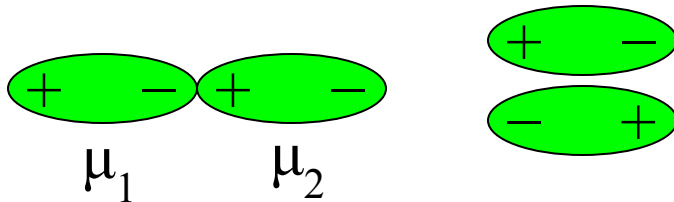
$E$  — напряженность электрического поля

## Дипольный момент молекул (зависит от их симметрии молекул)

| Молекула | Дипольный<br>момент<br>связи, $D$ | Дипольный<br>момент<br>молекулы, $D$ | Строение<br>молекулы                                                                 |
|----------|-----------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| $O_3$    | 0                                 | 0                                    |   |
| $H_2O$   | 1,5                               | 1,84                                 |   |
| $CO_2$   | 2,7                               | 0                                    |  |

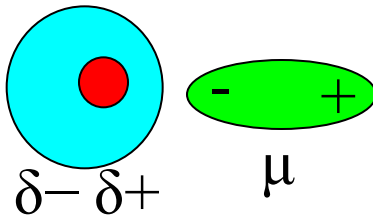
# Силы Ван-дер-Ваальса [межмолекулярное взаимодействие - притяжение диполей (без обмена электронами)]

1. Ориентационный эффект (Кьезома) [взаимодействие(электростатическое притяжение) **пост.диполь – пост.диполь**] [полярные молекулы]



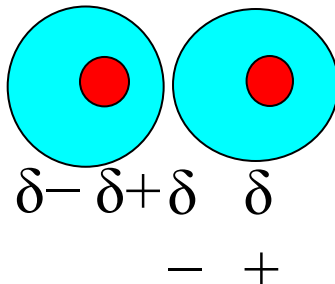
$$E_{\text{ор}} \propto -\frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{r^6 T}$$

2. Индукционный эффект (Дебая) [взаимодействие **постоянный диполь – наведенный(индуцированный) диполь**] [полярная – неполярная молекулы]



$$E_{\text{инд}} \propto -\frac{\mu^2 \cdot \alpha}{r^6}$$

3. Дисперсионный эффект (Лондона) [взаимодействие **мгновенных диполей**, за счет неравномерности электронн.плотности, колебания ядер] [неполярные молекулы]



$$E_{\text{дис}} \propto -\frac{\alpha_1 \cdot \alpha_2}{r^6}$$

# Относительный вклад каждой составляющей в энергию притяжения ( $E_{\text{притяж}} = E_{\text{ор}} + E_{\text{инд}} + E_{\text{дис}}$ ) при межмолекулярном взаимодействии для молекул с различным дипольным моментом $\mu$

| Молекула         | Ориентационное                                | Индукционное | Дисперсионное | $\mu$<br>Кл·м    | $\alpha$<br>м <sup>3</sup> |
|------------------|-----------------------------------------------|--------------|---------------|------------------|----------------------------|
|                  | Вклад взаимодействия в энергию притяжения (%) |              |               | $\times 10^{30}$ |                            |
|                  |                                               |              |               |                  |                            |
| CO               | < 0,01                                        | 0,1          | 99,9          | 0,33             | 1,926                      |
| HCl              | 14,4                                          | 4,2          | 81,4          | 3,47             | 2,561                      |
| NH <sub>3</sub>  | 44,9                                          | 5,3          | 49,7          | 4,94             | 2,145                      |
| H <sub>2</sub> O | 76,9                                          | 4,0          | 19,0          | 6,10             | 1,444                      |

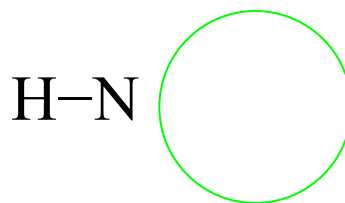
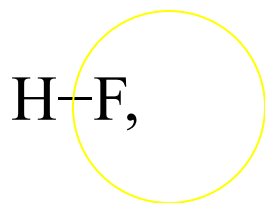
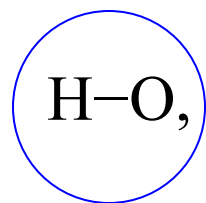
$$E = E_{\text{отталкив}} + E_{\text{притяж}} \quad \rightarrow \quad E_{\text{отталкив}} = Ar^{-n} \quad (n=12, A - \text{const})$$

$$E_{\text{притяж}} = E_{\text{ор}} + E_{\text{инд}} + E_{\text{дис}} \quad \rightarrow \quad E_{\text{притяж}} = -Br^{-m} \quad (m=6, B - \text{const})$$

$E = Ar^{-12} - Br^{-6}$  – называют **(12÷6) потенциал Леннард-Джонса**, где  $E$  – энергия межмол.взаимод.,  $E_{\text{отталкив}}$  – энергия отталкивания межмолек.взаимод.(при очень малых расстояниях  $r \rightarrow 0$ ),  $E_{\text{ор}} + E_{\text{инд}} + E_{\text{дис}}$  – составляющие энергии притяжения  $E_{\text{притяж}}$  межмолекул.взаимодействия

# Водородная связь

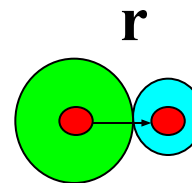
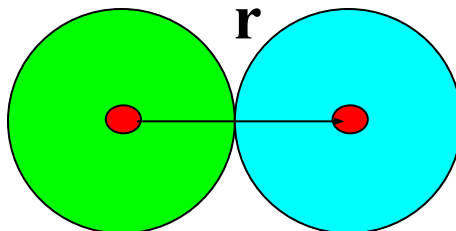
- Особый тип межмолекулярного взаимодействия



$$E \propto -\frac{\delta^2}{r^6}$$

1.  $r \ll$

небольшой размер атомов,  
больше энергия связи E

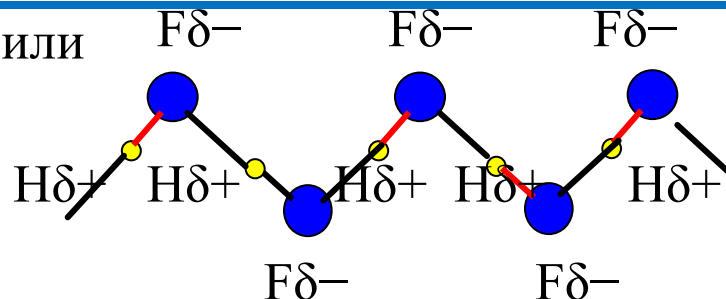
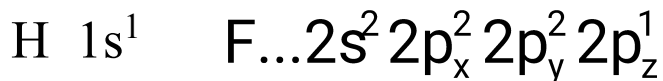


2.  $\delta \gg$  для  $\chi_{O,F,N}$  — **max** избыточный заряд  $\delta$  на атомах — большая поляризация связи (сильное диполь-дипольное ориентационное взаимодействие), большая E водородн. связи

3. частично ковалентная составляющая E связи по донорно-акцепторному механизму — энергия водород.связи больше энергии межмолек.взаимод.

• Энергия водородн.связи ~100 кДж/моль (силы Ван-дер-Ваальса ~10-20 кДж/моль)

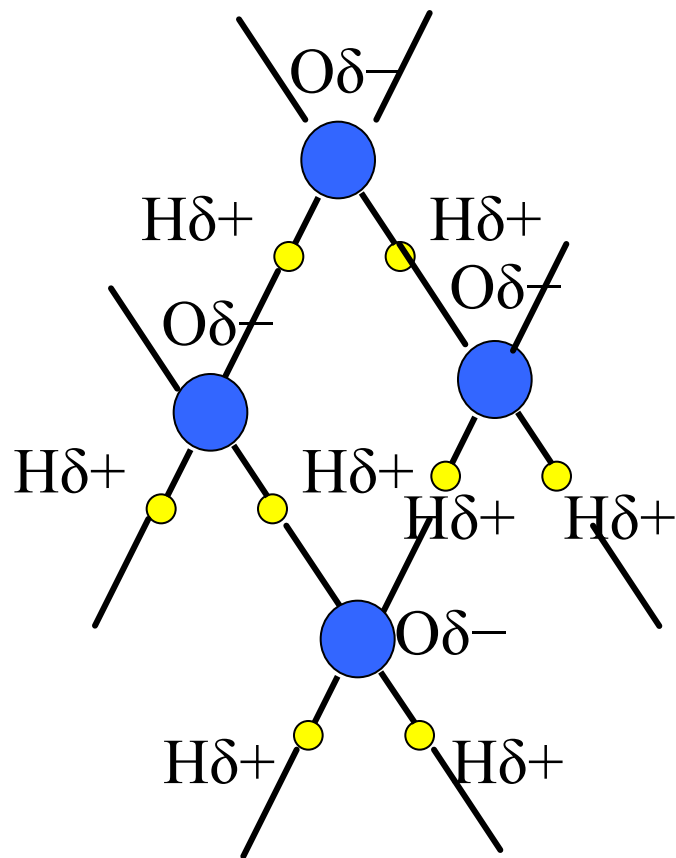
Пример: HF образование ассоциатов или цепей





## Молекула воды $\text{H}_2\text{O}$ -

[4 водородн.связи: две между атомом **O**(донор) и атомами **H** двух соседних молекул воды, ещё две – за счет двух атомов **H** (акцепторы)]-упорядоченная структура в кристалл.состоянии



Длина связи  $\text{O} - \text{H}$  0,99 А

Длина связи  $\text{O} \cdots \text{H}$  1,77 А

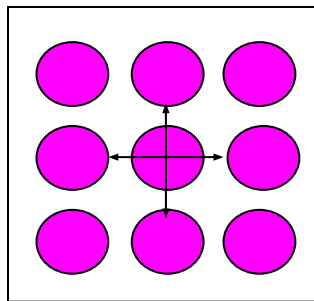
Угол связи  $104,5^\circ$

### 3.3 Твердые тела. Химическая связь в твердом теле. $E_{\text{кин}} <$

$E_{\text{связи}}$  (частицы в фиксирован. положениях в пространстве, вокруг которых они совершают колебат.и вращат. движения)

по характеру  
распределения  
частиц в  
пространстве:

**Кристаллические(периодичность)**

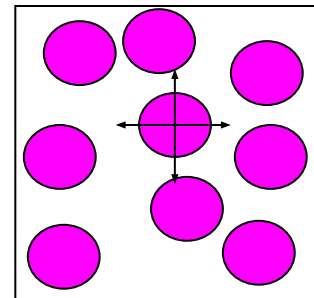


$\Sigma E_i - \min$  (плотн.  
упаковка частиц);  
твердое  $\rightarrow$  жидкое  
- скачек  $T_{\text{пл}}, \Delta H_{\text{пл}},$   
 $\Delta S_{\text{пл}}$

• монокристаллы

• поликристаллы

**Аморфные(хаотичность)**



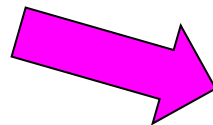
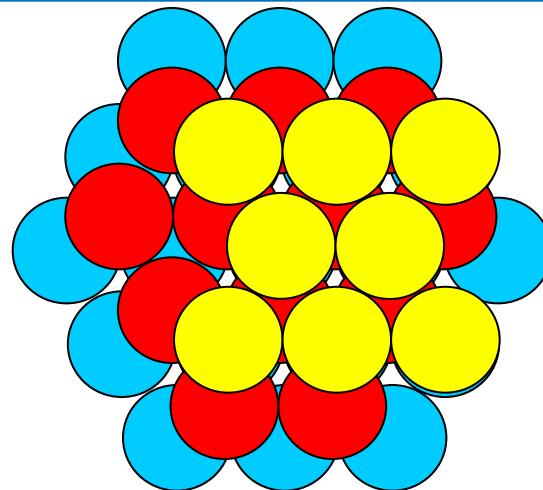
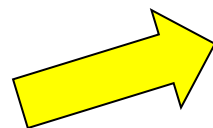
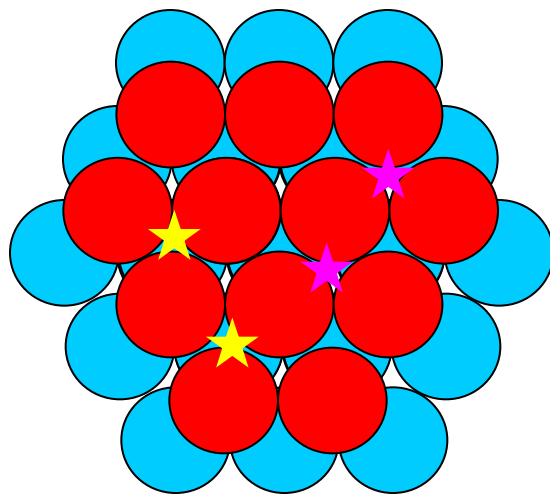
$\Sigma E_i > E_{\min}$   
твердое  $\rightarrow$  жидкое  
- плавно

• стекла

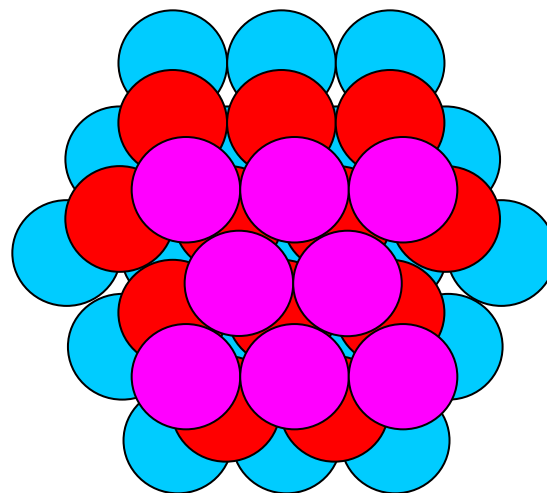
• мелкодисперсные  
порошки

**Типы плотнейшей упаковки кристаллов - упаковка твердых шаров – каждый шар окружен шестью соседними)**  
( $\Sigma E_i - \min$  - минимум энергии кристаллов)

**Слои: 1-2-1-2...(↑) - ГПУ**  
(гексагональная плотная упаковка)



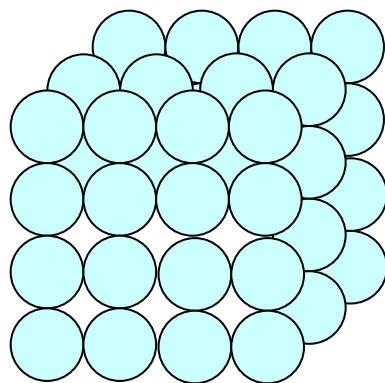
**Слои: 1-2-3-1-2-3...(↑) - КПУ**  
(кубическая плотная упаковка)



### 3.4 Кристаллы

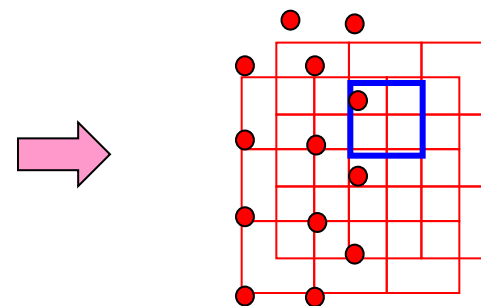
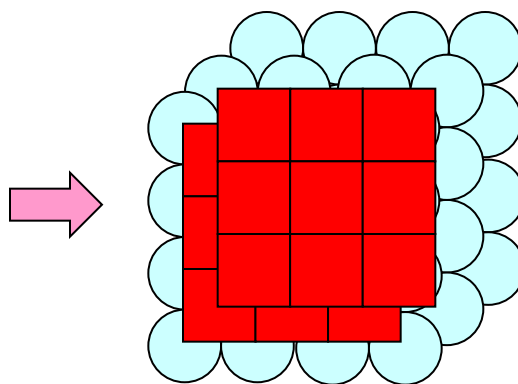
(тела, которые вследствие строго определенного внутр.строения имеют самопроизвольно образующуюся форму, ограниченную плоскими гранями)

**Кристалл –**  
плотнейшая упаковка шаров

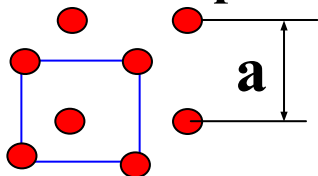


$$\Sigma E_i - \min$$

**Кристаллическая решетка** (линии через центры частиц)



**Элементарная ячейка**-миним.фрагмент кристалл.решетки(**структурн.единица кристалла - параллелепипед**). Её характеризуют:



**a, b, c** - постоянные решетки (размеры ячейки),

**$\alpha, \beta, \gamma$**  - углы между ребрами

**●** - узел решетки (пересечение линий) в котором располагаются частицы, образующие решетку

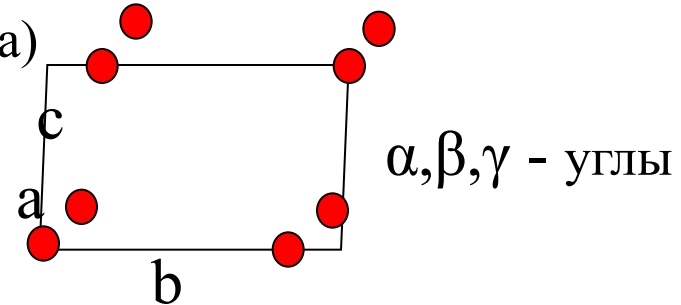
# Элементарные ячейки- структурные единицы кристалла ( различные варианты параллелепипедов)

• 7 классов (сингоний) ячеек, которым соответствуют кристалл. решетки

1. триклинная (самая несимметр. решетка)  
( $a \neq b \neq c$   $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ )

.....

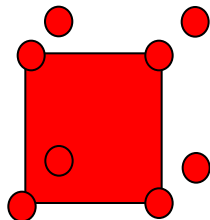
7. кубическая (самая симметричная)  
( $a = b = c$   $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ )



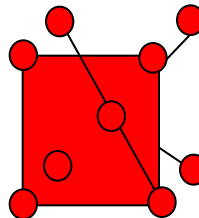
• 14 типов элементарных ячеек

• Координационное число (КЧ) - число ближайших соседних частиц (6, 8, 12)

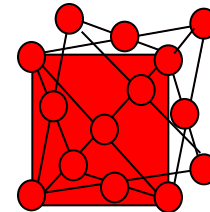
## Кубические элементарные ячейки



**СК** (простейшая  
кубическая) КЧ=6



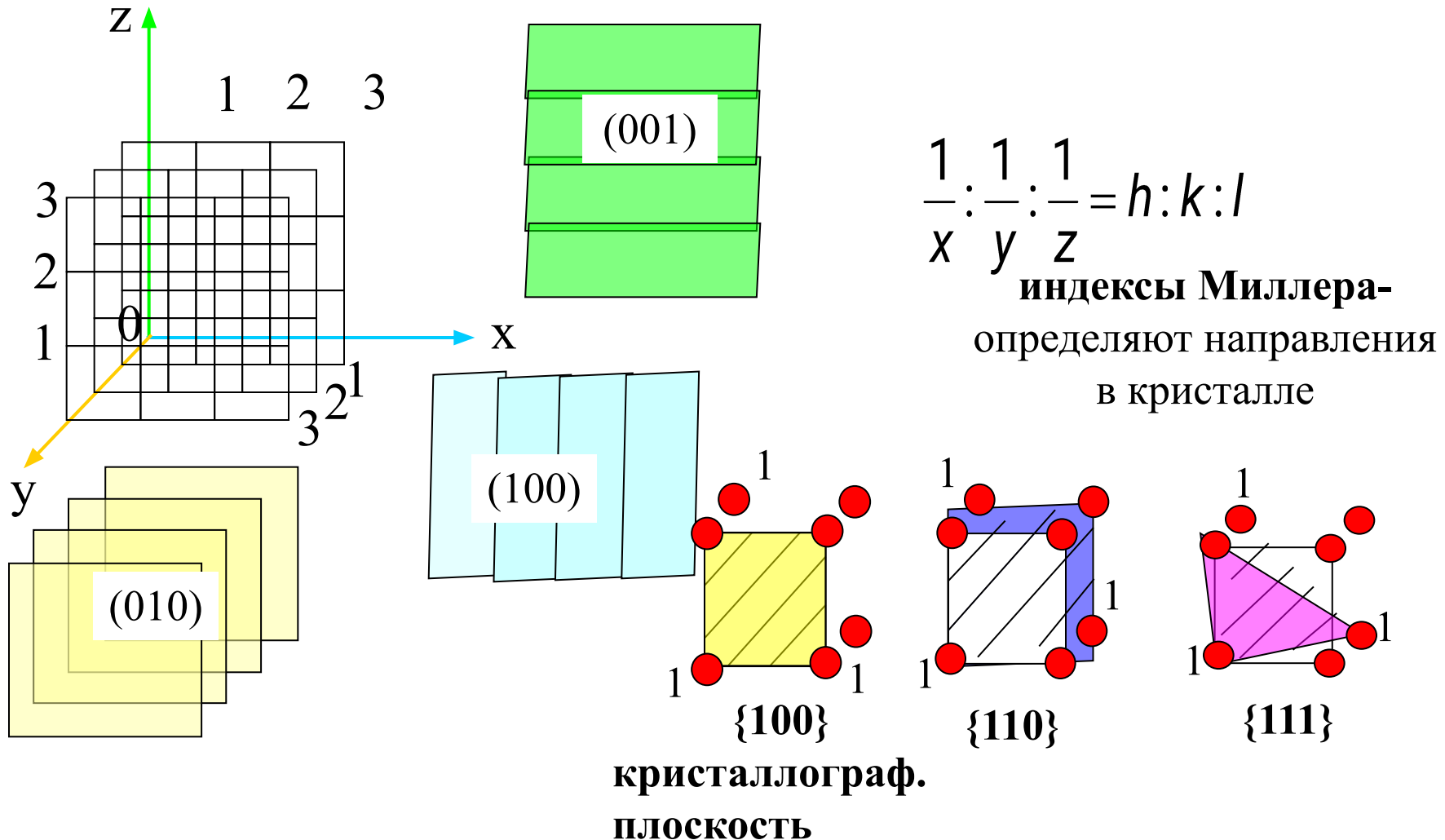
**ОЦК** (объемно-  
центрированная) КЧ=8



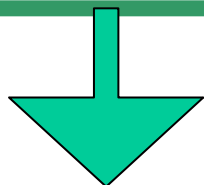
**ГЦК** (гранецентри-  
рованная) КЧ=12

# Анизотропия свойств; полиморфизм (аллотропические модификации) монокристалла

- зависимость физико-химических свойств кристалла от выбранного в нем направления [кристаллографической ориентации(плоскости)]; - существование различных типов кристалл. решеток одного и того же вещества при различных внешних условиях (Т, Р)



### 3.5 Типы кристаллов



**Ковалентные  
(атом-ные)**

**молекулярные**

**ионные**

**металлические**

**Типы химической  
связи в кристаллах**

**ковалентная  
химическая связь**

**силы  
Ван-дер-Ваальса,  
водородные связи**

**ионная  
химическая связь**

**металлическая  
химическая связь**

**Расположение  
частиц (атомов,  
молекул или ионов)  
в кристалле**

**в направлении  
перекрывания  
валентных АО**

**законы плотнейшей  
упаковки  
 $\Sigma E_i - \min$**

## Ковалентные (атомные) кристаллы

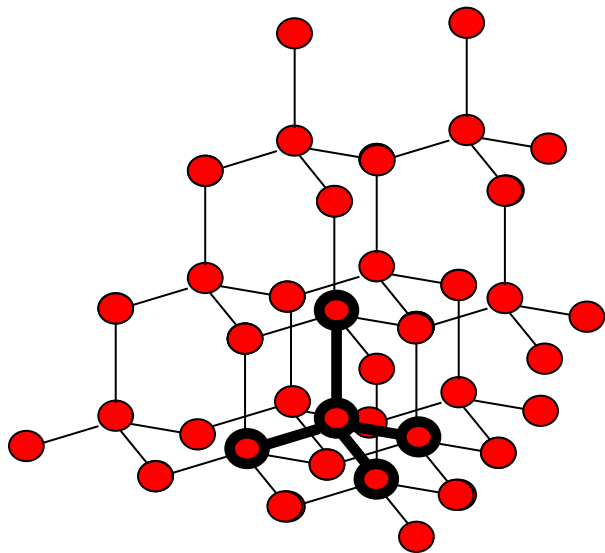
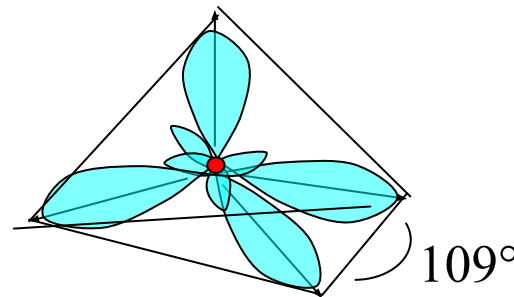
(образуют атомы с одинаковой или близкой электроотрицательностью за счет ковалентной связи; число связей атома (соседей атома) определяется его валентностью); расположение соседей – направленностью валентных АО

**Пример: углерод -  $C\ 2s^2 2p^2$**

**1) алмаз -  $sp^3$  Гибридизация АО**

(тетраэдр)

**4 связи — за счет 4-х  $4sp^3$  ГАО**



Изоэлектронные C атомы  
**Si, Ge ( $ns^2 np^2$ )**

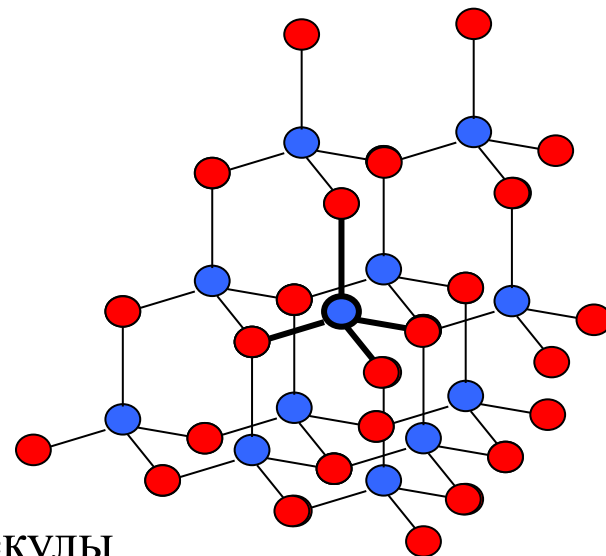
- аналогичные  
алмазоподобные решетки

Карборунд  
(карбид  
кремния)

**C  $2s^2 2p^2$**   
**Si  $3s^2 3p^2$**

Изоэлектронные молекулы  
**нитрид бора (4-я связь по  
дон.акцепт.механизму**

**B  $2s^2 2p^1$**   
**N  $2s^2 2p^3$**



**арсенид галлия**

**Ga  $4s^2 4p^1$**   
**As  $4s^2 4p^3$**

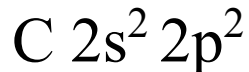


## ковалентные кристаллы

### 2) графит - $sp^2$ – гибридизация

(плоский правильный треугольник) →

гексагональная сетка в плоскости



3 связи—за счет трёх  $sp^2$

ГАО

+ 1 связь - p АО

Кристалл графита –набор

связанных плоскостей;

пространственные наноструктуры

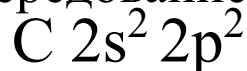
графита - цилиндры

(нанотрубки), сферы (фуллерены),

3) карбин -  $sp$  – гибридизация (линейная)

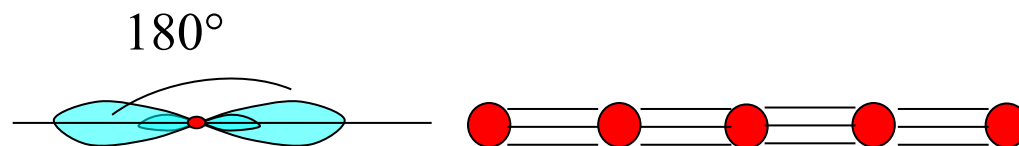
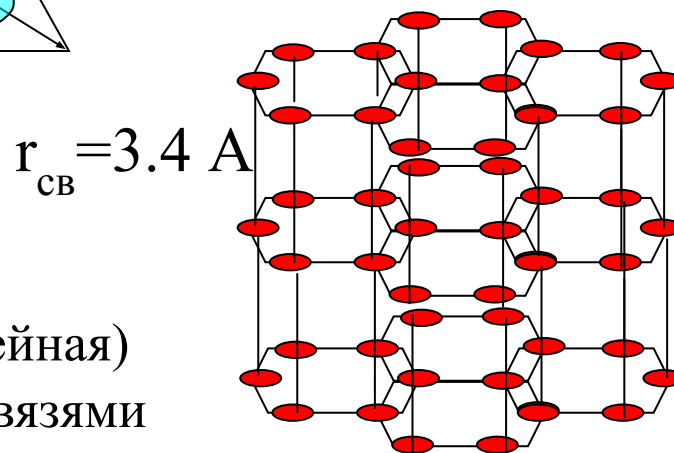
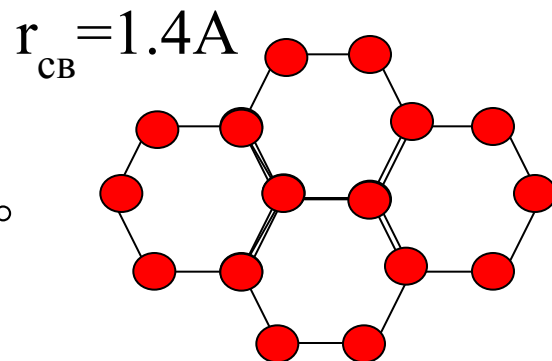
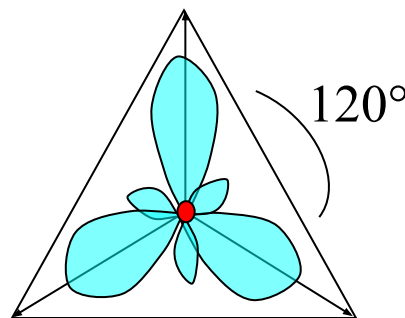
Углерод в линейных цепочках с двойными связями

или чередование одинарных и тройных связей



2 связи -  $2sp$  ГАО +

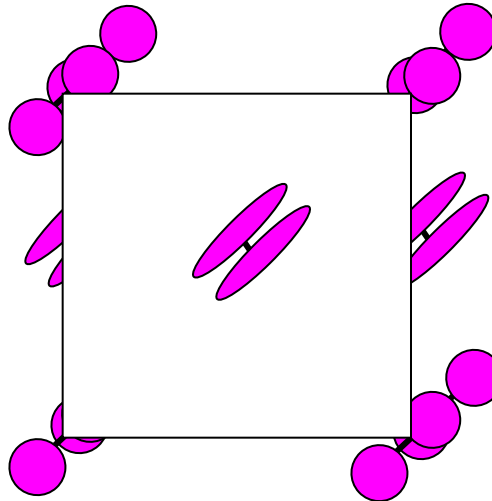
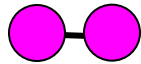
2 связи – p АО



# Молекулярные кристаллы

(молекулы в узлах кристаллической решетки)

молекула  $I_2$   
 $r_{\text{св}} = 2.67 \text{ \AA}$   
 $\sigma$ -связь



кристалл  $I_2$   
 $r_{I-I} = 2.67 \text{ \AA}$  -  $\sigma$ -связь

силы Ван-дер-Ваальса

$$r_{I_2-I_2} = 3.60 \text{ \AA}$$

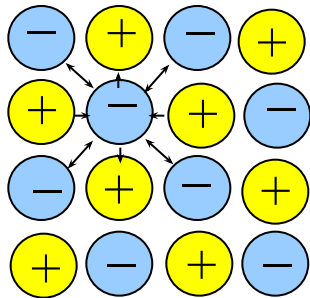
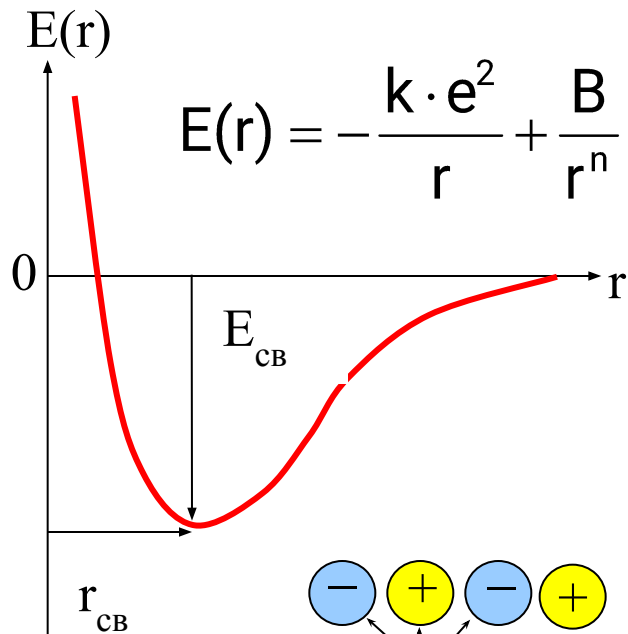
$$r_{I_2-I_2} = 4.40 \text{ \AA}$$

(в зависимости от  
направления в кристалл.  
решетке)

**У кристаллов низкая  $T_{\text{пл}}$ ,  
твёрдость,  
неэлектропроводны**

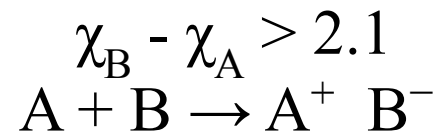
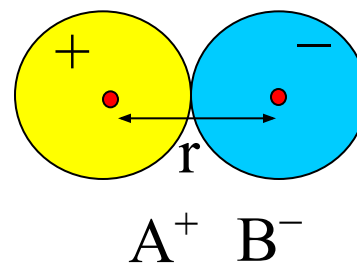
# Ионные кристаллы. Ионный тип и энергия хим.связи

$$E_{\text{пр}} = -\frac{k \cdot e^2}{r} \quad \boxtimes \quad \text{Кулон} \quad E_{\text{от}} = \frac{B}{r^n} \quad \boxtimes \quad \text{Борн}$$



$A$  - постоянная Маделунга

$n$  - коэффициент борновского отталкивания



при  $r = r_{\text{CB}} \quad E = E_{\text{CB}}$

$$\frac{dE}{dr} = \frac{k \cdot e^2}{r^2} - \frac{n \cdot B}{r^{n+1}} = 0$$

$$B = \frac{k \cdot e^2 \cdot r_{\text{CB}}^{n-1}}{n}$$

$$E_{\text{CB}} = -\frac{k \cdot e^2}{r_{\text{CB}}} \cdot \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Уравнение Борна

$$E_{\text{CB}} = -\frac{A \cdot N_a \cdot k \cdot e^2}{r_{\text{CB}}} \cdot \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

## Энергия ионной кристаллической решетки

(больше, чем в молекул.кристаллах и сравнима с энергией ковалентных связей в атомном кристалле)

Механическая прочность,  $T_{пл}$  ионн.кристалла выше, чем у молекулярного, но ниже, чем у атомного (ковалентного)

**Ионная связь ненасыщенная, ненаправленная, дальнodelствующая**

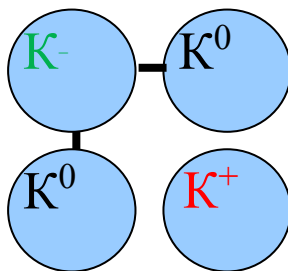
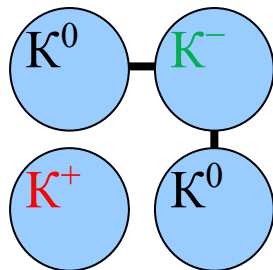
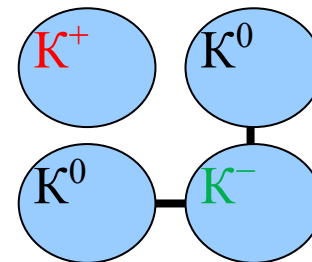
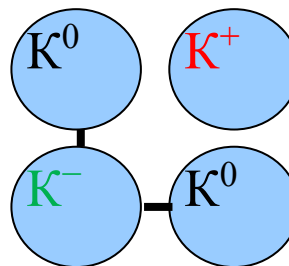
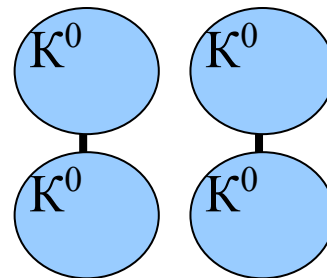
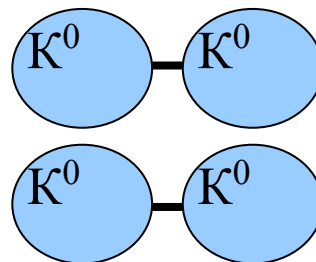
| Кристалл | Уравнение Борна | ТД расчет | Эксперимент |
|----------|-----------------|-----------|-------------|
|          | кДж/моль        | кДж/моль  | кДж/моль    |
| NaCl     | 749.1           | 768.7     | 757.8       |
| NaBr     | 712.7           | 733.6     | 744.0       |
| NaI      | 667.1           | 688.9     | 693.9       |

# Хим.связь в металлических кристаллах

- $\chi_A \equiv \chi_A$  -ковал.кристалл;
- КЧ 8-12-ионн.кристалл -  
плотнейшая упаковка
- $E_{\text{св}} > E$  межмолек.взаимод.

Метод валентных связей (2-х мерный кристалл К):

## Резонансные структуры



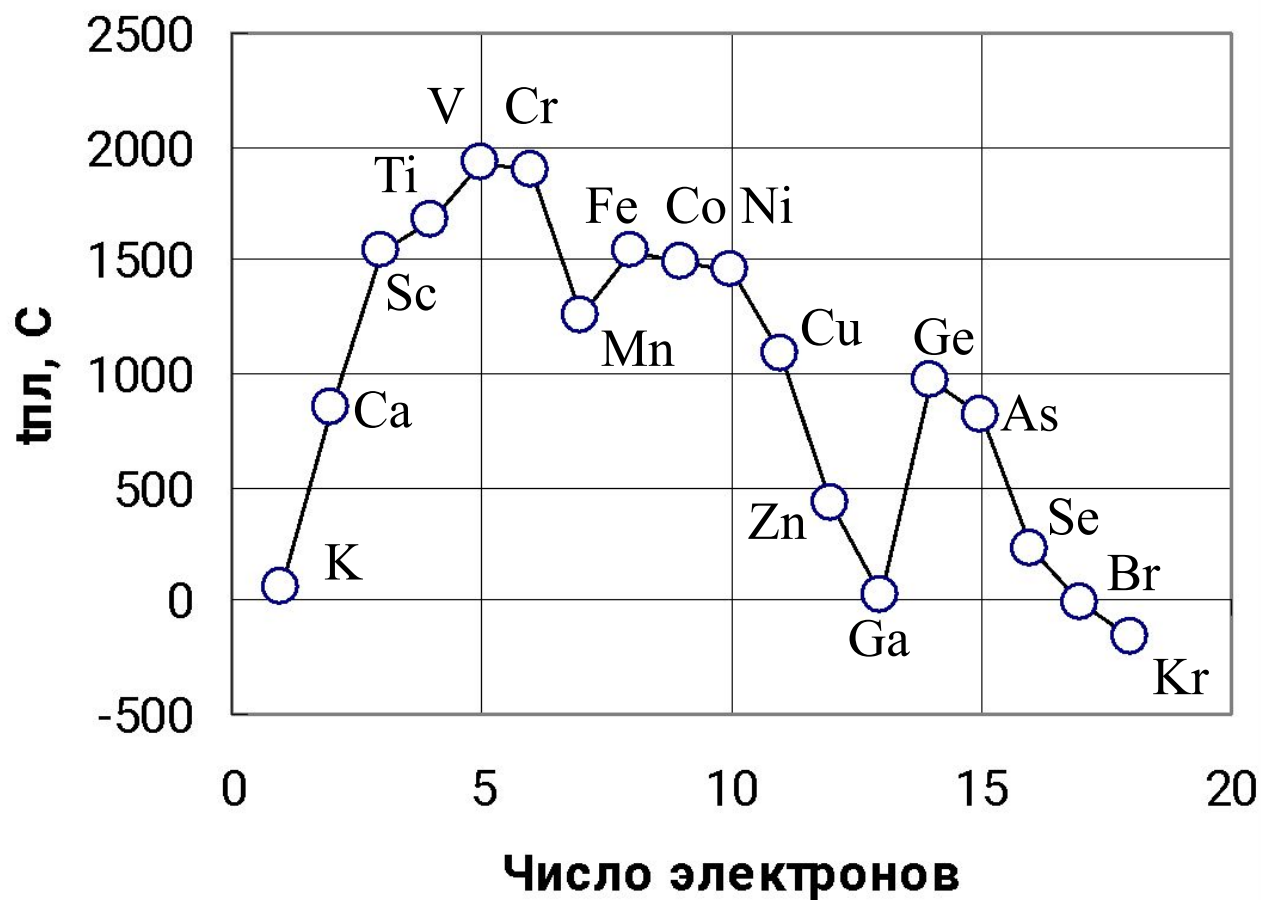
$K^0 .. 4s^1 3d^0 4p^0$  (металлические орбитали)  
 $K^- .. 4s^1 3d^1 4p^0$ ;  $K^+ 4s^0 3d^0 4p^0$

Хим.связь в Ме - суперпозиция резонансов (положение связей между атомами соответствует всем структурам сразу, а не к-л конкретной). Таким образом положение хим.связей (валентные электроны) делокализовано в пространстве (принадлежит не конкретн. атому, а всему кристаллу - связь «мерцает» в кристалле). Резонансы обусловлены наличием свободных (металлических) орбиталей у атома Ме

## Свойства элементов IV периода

| $n_3$ | Электронная конфигурация элемента |                  | КР    | $t_{пл},$<br>°C | $\Delta H_{пл},$<br>кДж/моль | НВ,<br>МПа | $t_{кип},$<br>°C | $\Delta H_{кип},$<br>кДж/моль |
|-------|-----------------------------------|------------------|-------|-----------------|------------------------------|------------|------------------|-------------------------------|
| 1     | K                                 | $s^1$            | ОЦК   | 63,55           | 2,3                          | -          | 760              | 89,4                          |
| 2     | Ca                                | $s^2$            | ГЦК   | 842             | 8,4                          | 300        | 1485             | 152                           |
| 3     | Sc                                | $s^2 d^1$        | Гекс. | 1541            | 14,1                         | 550        | 2850             | 315                           |
| 4     | Ti                                | $s^2 d^2$        | ГПУ   | 1668            | 15                           | 600        | 3330             | 410                           |
| 5     | V                                 | $s^2 d^3$        | ОЦК   | 1920            | 23,0                         | 800        | 3400             | 443                           |
| 6     | Cr                                | $s^1 d^5$        | ОЦК   | 1890            | 21,0                         | 1000       | 2680             | 398                           |
| 7     | Mn                                | $s^2 d^5$        | ОЦК   | 1245            | 12,6                         | -          | 2070             | 227                           |
| 8     | Fe                                | $s^2 d^6$        | ОЦК   | 1539            | 13,77                        | 800        | 3200             | 350                           |
| 9     | Co                                | $s^2 d^7$        | Гекс. | 1494            | 16,3                         | 1550       | 2960             | 376                           |
| 10    | Ni                                | $s^2 d^8$        | ГЦК   | 1455            | 17,5                         | 800        | 2900             | 370                           |
| 11    | Cu                                | $s^1 d^{10}$     | ГЦК   | 1084            | 12,97                        | 400        | 2540             | 302                           |
| 12    | Zn                                | $s^2 d^{10}$     | ГПУ   | 419,5           | 7,24                         | -          | 906              | 115                           |
| 13    | Ga                                | $s^2 d^{10} p^1$ | Ромб. | 29,75           | 5,59                         | 60         | 2403             | 256                           |
| 14    | Ge                                | $s^2 d^{10} p^2$ | ПК    | 958,5           | 37                           | -          | 2850             | 343                           |
| 15    | As                                | $s^2 d^{10} p^3$ | Гекс. | 817             | 21,8                         | -          | Субл.            | 33                            |
| 16    | Se                                | $s^2 d^{10} p^4$ | Гекс. | 221             | 6,7                          | 710        | 685,3            | 30                            |
| 17    | Br                                | $s^2 d^{10} p^5$ |       | -7,25           | 10,6                         | -          | 59,8             | 29,6                          |
| 18    | Kr                                | $s^2 d^{10} p^6$ |       | -157            | 1,64                         | -          | -153             | 9,0                           |

## Температура плавления элементов 4 периода



# Зонная модель твердого тела [кристалл - макромолекула из N одинаковых атомов имеющих s- и p- АО, формирующие ЛКАО – МО и энергетические зоны]

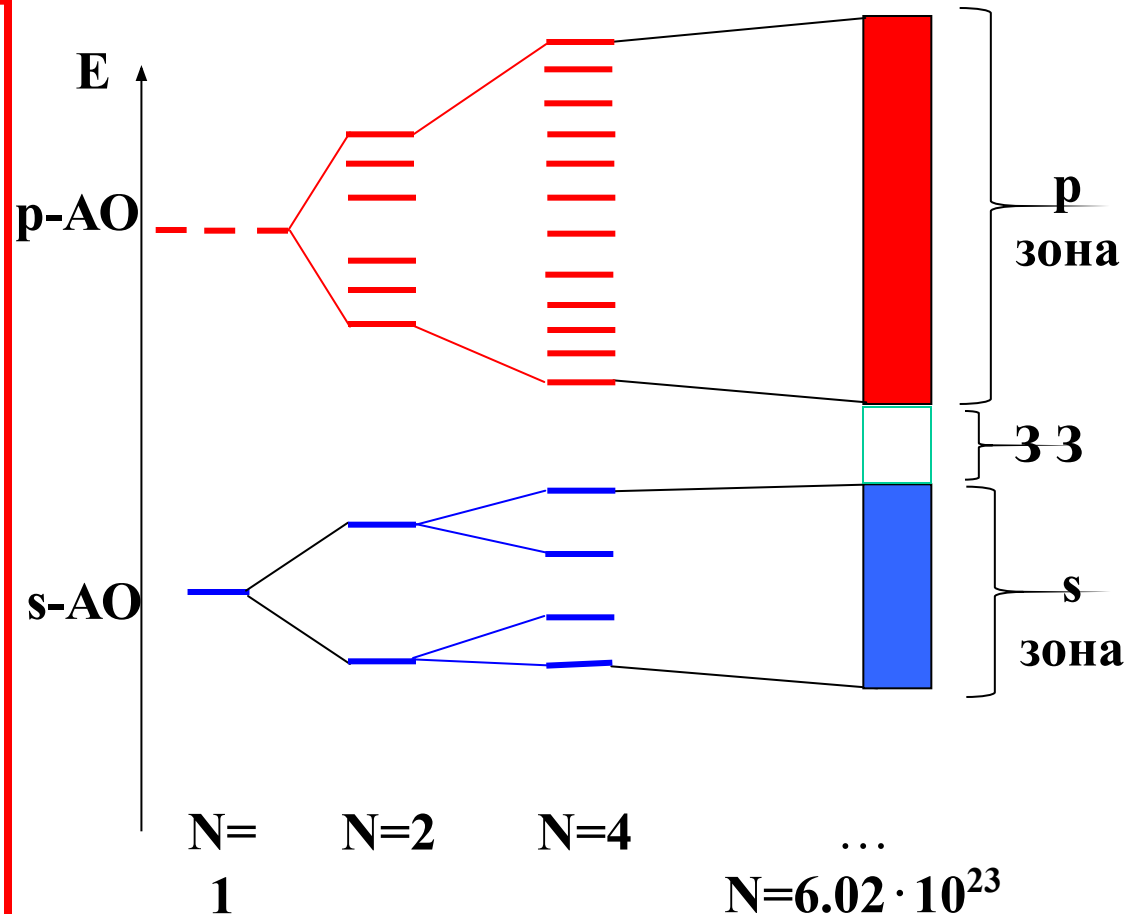
Зонная модель подобна методу МО - для описания поведения электронов в кристаллах

## В методе МО

- число МО равно числу АО;
- принцип минимума энергии, запрет Паули, правило Хунда при заселении электронами МО

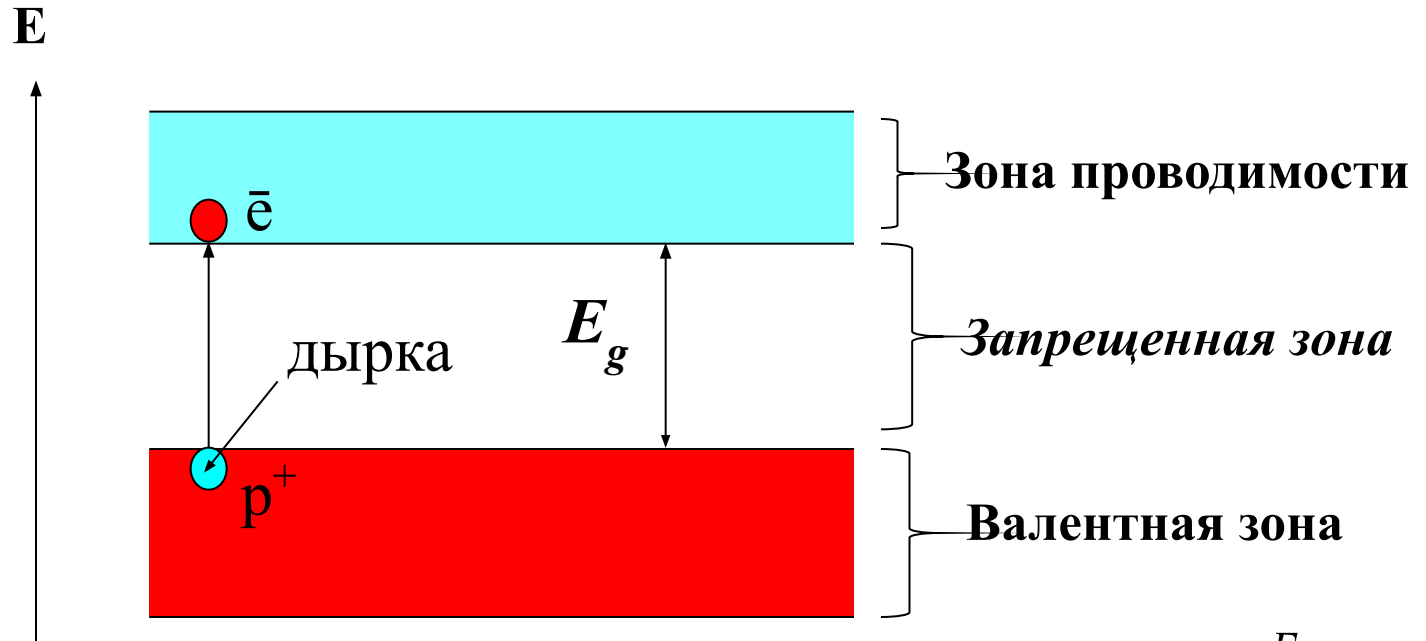
## В зонной модели

- Зоны
- валентная [полностью заполненная (заселенная) эл-нами)], проводимости (свободная или частично заполненная), запрещенная зона; ширина зоны (эВ)





# Энергетическая диаграмма зон



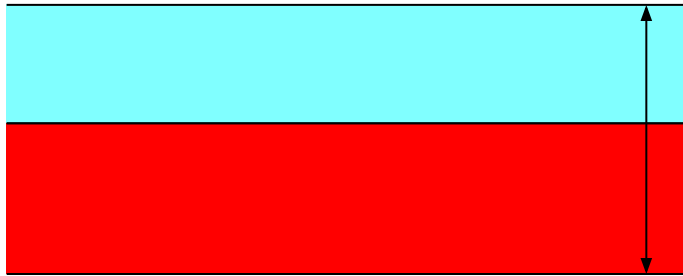
Понятия: Вероятность  $p$  перехода электрона через ЗЗ  $p \approx \exp\left(-\frac{E_g}{k \cdot T}\right)$

заселенность зоны;  $E_g$  – ширина ЗЗ; электропроводность  $\sigma$

$\sigma = \bar{e} \cdot \mu \cdot N_{\bar{e}}$   $\bar{e}$  – заряд,  $\mu$  – подвижность,  $N_{\bar{e}}$  – число свободных электронов

# Металлы

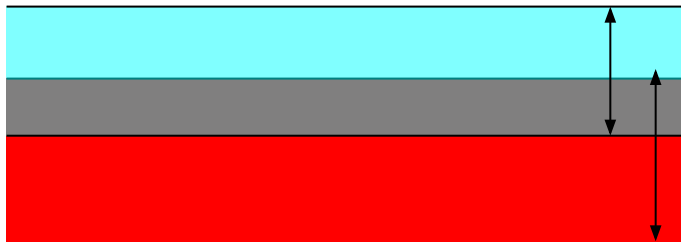
а)



ЗП  
ВЗ

$E_g = 0$  или  $E_g < 0,08$  эВ  
При  $T=300\text{K}$ ,  $3kT=0,078\text{эВ} \Rightarrow$   
*ширина  $33 E_g$  меньше*  
энергии тепловых колебаний  
кристалл.решетки

б)



ЗП  
ВЗ

Электропроводность  $\sigma$

$$\sigma = \bar{e} \cdot \mu \cdot N_{\bar{e}}$$

$\bar{e}$  - заряд,  $\mu$  - подвижность,

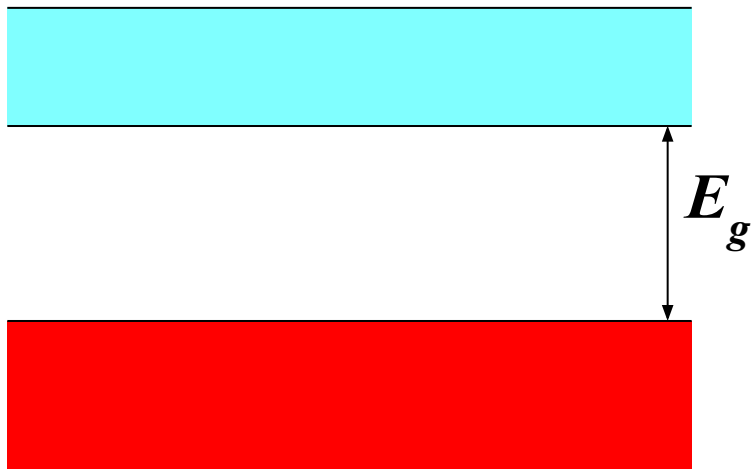
$N_{\bar{e}}$  - число свободных электронов

$$(\sigma = \frac{1}{R})$$

$$N_{\bar{e}} \sim N_A - \text{const}$$

при  $T \uparrow \Rightarrow \mu \downarrow$   
 $\Rightarrow \sigma \downarrow$

## Диэлектрики



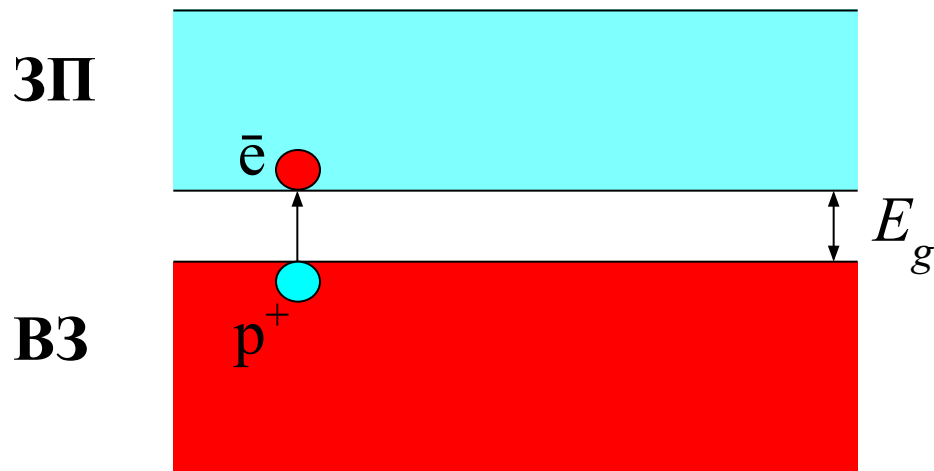
$E_g \gg 3 \text{ эВ} \gg kT$ -  
существенно больше энергии  
тепловых колебаний кристалл.  
решетки [не возможен переход  
эл-на из ВЗ (валентн.зона) в ЗП  
(зона проводимости)]

$$N_{\bar{e}} = 0 \Rightarrow \sigma = \bar{e} \cdot \mu \cdot N_{\bar{e}} = 0$$

Концентрация  
свободных эл-нов  $N_{\bar{e}}$   
и электропроводность  $\sigma$   
равны нулю

# Полупроводник

$$0,08 \text{ эВ} < E_g < 3 \text{ эВ}$$



при  $T=0 \text{ K}$        $N_{\bar{e}}; N_p = 0$        $\Rightarrow$        $\sigma(T=0 \text{ K}) = 0$

при  $T \gg 0 \text{ K}$      $N_{\bar{e}}; N_p \uparrow f(T) \sim \exp(-E_g/kT) \Rightarrow \sigma(T) \uparrow f(T)$   
 С ростом  $T$  концентр. свободных эл-нов  $N_{\bar{e}}$  экспоненциально растет  $\Rightarrow \sigma(T) \uparrow$

$$\sigma = \bar{e} \cdot \mu_{\bar{e}} \cdot N_{\bar{e}} + \bar{e} \cdot \mu_p \cdot N_p$$

# Кристаллические материалы

## • Дефекты кристаллической решетки

Электронные(электронно-дырочная пара, несимм.разрыв хим.св.)  $\bar{e}-p(A^- - A^+)$ ;

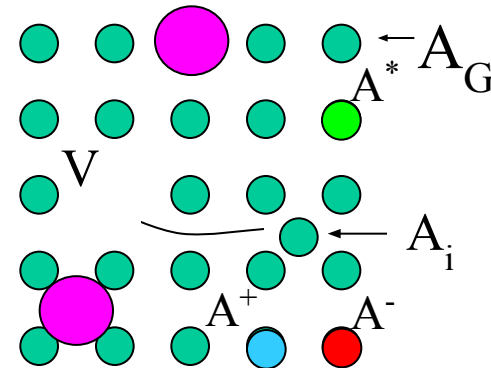
Экситоны(без разрыва хим.связи)  $eX^0(A^*)$  - 2 простейших точечных дефекта

**Точечные дефекты**(нарушение регулярности):

собственные:

**вакансии**(отсутствие частицы в узле решетки; **межузельные** атомы или ионы

примесные (случайные или спец.вводятся)



**Линейные дефекты**(дислокации)-линии вдоль которых нарушено правильное чередование атомных плоскостей(краевые, винтовые)

**Двумерные**(поверхности, границы кристаллических зерен)

**Объемные**(пузыри)