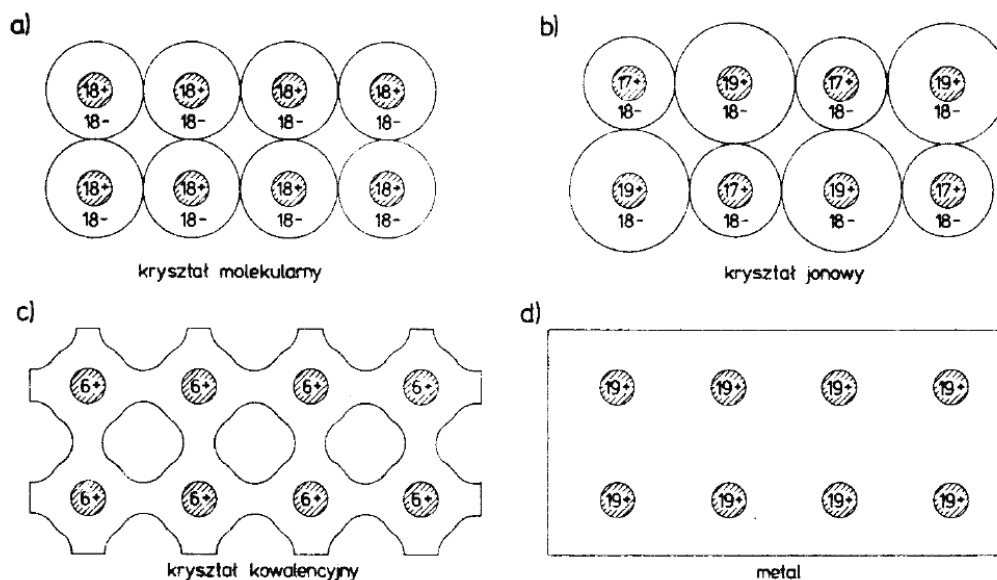


2. Wiązania w kryształach

Na bieżących zajęciach zajmiemy się wiązaniami w materiałach. Na początek przyjrzyjmy się ich typom:

- oddziaływania van der Waalsa (jest to tylko jeden z typów oddziaływań międzycząsteczkowych)
- wiązanie jonowe
- wiązanie metaliczne
- wiązanie kowalencyjne

Każdy typ wiązań charakteryzuje się innym rozkładem gęstości elektronów, co znacząco wpływa na właściwości reprezentowane przez materiały.



Rys. 2.1. Uproszczony rozkład ładunku w podstawowych typach ciał stałych. Zakreskowane obszary reprezentują dodatnio naładowane jądra atomowe, linie odwzorowują obszary o znaczącej gęstości elektronów [1].

2.1. Oddziaływanie van der Waalsa

Oddziaływania tego typu, mimo iż występują we wszystkich strukturach krystalicznych, są szczególnie istotne w kryształach gazów szlachetnych, w których rozkład elektronów jest bardzo zbliżony do tego panującego w swobodnym atomie. Oznacza to, iż oddziaływanie zachodzi pomiędzy atomami obojętnymi (brak ładunku). W praktyce sytuacja jest nieco bardziej złożona, bowiem rozkład ładunku wokół atomu może ulegać fluktuacjom. Gdy dwa atomy znajdują się obok siebie, **fluktuacje ładunku wokół jednego powodują generowanie się pola elektrycznego wokół drugiego, co w rezultacie prowadzi do powstania sił przyciągających** (dlatego oddziaływanie to nazywa się też oddziaływaniem dipol-dipol). Nie wchodząc w szczegóły (zainteresowanym polecam podręcznik Kittels'a), energia oddziaływania przyciągającego może być opisana wzorem:

$$U = -\frac{A}{R^6} \quad (2.1)$$

Gdzie: A - stała oddziaływania

R - odległość między atomami

2.1.1. Oddziaływania odpychające

Oddziaływania odpychające pojawią się, gdy zaczniemy zbliżać do siebie dwa atomy. Prowadzi to do przekrywania się ich rozkładów ładunków. Jeśli odległości są małe, to zaczyna się pojawiać problem związany z obsadzeniem poziomów energetycznych przez elektrony. W atomach swobodnych, poziomy energetyczne obsadzone są od poziomów o najniższej energii (1s, 2s itd). Jednak zgodnie z zasadą Pauliego, dwa elektrony będące na tym samym orbitalu muszą się różnić przynajmniej jedną liczbą kwantową. W tej sytuacji, elektrony atomów o całkowicie zapełnionych powłokach **zmuszone są zajmować nieobsadzone wcześniej stany o wyższych energiach**, co prowadzi do podwyższenia energii całego układu i pojawienia się oddziaływania odpychającego. Energię takiego oddziaływania można przybliżyć **empirycznym** równaniem o postaci:

$$U = \frac{B}{R^{12}} \quad (2.2)$$

Gdzie: B - stała oddziaływania

R - odległość między atomami

2.1.2. Potencjał Lennarda-Jonesa

Uwzględniając równania (2.1) i (2.2) możemy uzyskać całkowite (empiryczne) wyrażenie na energię oddziaływania pomiędzy parą obojętnych atomów, zwaną również **potencjałem Lennarda-Jonesa**:

$$U = \frac{B}{R^{12}} - \frac{A}{R^6} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] \quad (2.3)$$

Gdzie: σ - skończona odległość dla której energia oddziaływania wynosi 0

ε - głębokość studni potencjału (minimalna energia układu)

Na podstawie wzoru (2.3) możemy również obliczyć siłę działającą między dwoma atomami:

$$F = -\frac{dU}{dR} \quad (2.4)$$

2.1.3. Energia kohezji i energia sieci

Energia kohezji i energia sieci są wielkościami, pozwalającymi na ocenę spójności kryształu. Energie kohezji definiujemy jako energię, którą należałoby dostarczyć, aby rozłożyć kryształ na zbiór swobodnych atomów o tej samej konfiguracji elektronicznej, znajdujących się nieskończenie daleko od siebie. Energia sieci jest odpowiednikiem tej wielkości dla kryształów jonowych, po jej dostarczeniu kryształ zostałby rozłożony na zespół swobodnych, nieskończenie odległych jonów. Obliczając wartość tych energii należy pamiętać, iż w kryształach każdy atom/ion oddziałuje ze wszystkimi pozostałymi, czyli musimy uwzględnić oddziaływania pomiędzy każdą parą atomów (niekoniecznie sąsiadujących ze sobą).

Rozważmy teraz kryształ molekularny złożony z N atomów. Na podstawie wzoru (2.3) możemy zapisać, że jego energia kohezji wynosi:

$$U_{tot} = 4 \frac{1}{2} N \varepsilon \left[\sum_{i,j} \left(\frac{\sigma}{p_{ij} R} \right)^{12} - \sum_{i,j} \left(\frac{\sigma}{p_{ij} R} \right)^6 \right] \quad (2.5)$$

Gdzie: R - odległość między najbliższymi sąsiadami w danej strukturze

$p_{ij} R$ - odległość pomiędzy atomem "i" oraz atomem "j" wyrażona jako wielokrotność odległości pomiędzy najbliższymi sąsiadami

Wartości sum występujących w równaniu (2.4) są charakterystyczne dla danego typu struktury, np. dla struktury fcc wynoszą:

$$\sum_{i,j} p_{ij}^{-12} = 12,13188, \quad \sum_{i,j} p_{ij}^{-6} = 14,45392 \quad (2.6)$$

Mnożnik 1/2 w równaniu (2.4) występuje ze względu na fakt, iż każdą parę i-j uwzględniamy tylko raz. Energię kohezji możemy wykorzystać do obliczenia odległości równowagowej pomiędzy najbliższymi sąsiadami, która to odległość gwarantuje, że układ ma najmniejszą możliwą energię, a zatem spełnione jest równanie:

$$\frac{dU_{tot}}{dR} = 0 \quad (2.7)$$

2.2. Wiązania jonowe

Wiązania jonowe występują w kryształach jonowych, które utworzone są z dodatnio i ujemnie naładowanych jonów. W przeciwieństwie do dotychczas omawianego przypadku obojętnych atomów, tutaj musimy uwzględnić energię elektrostatycznego oddziaływania pomiędzy poszczególnymi elementami składowymi kryształu.

Oddziaływanie pomiędzy jonami o ładunkach Z_i oraz Z_j jest oddziaływaniem elektrostatycznym, którego energia zależy od odległości między atomami w następujący sposób:

$$U_{ij}^{el} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}} \quad (2.8)$$

Gdzie: ε_0 - przenikalność dielektryczna próżni

Oczywiście charakter oddziaływania zależy od ładunku jonów - w przypadku jednoimiennych jest on odpychający, w przypadku jonów różnoimiennych przyciągający. Siły van der Waalsa stanowią zwykle 1-2% sił przyciągających, w związku z czym są zwykle traktowane dla prostoty opisu jako zaniedbywalne.

Oprócz sił elektrostatycznych również w tym przypadku występują siły odpychające o zbliżonym charakterze jak miało to miejsce w kryształach gazów szlachetnych. Ze względu na specyfikę układów, ich zależność od odległości łatwiej opisuje się za pomocą postaci wykładniczej:

$$U_{ij}^{rep} = \lambda \exp\left(-\frac{R_{ij}}{\rho}\right) \quad (2.9)$$

Gdzie: λ, ρ - stałe empiryczne

Zatem całkowita energia oddziaływania dana jest wzorem:

$$U_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}} + \lambda \exp\left(-\frac{R_{ij}}{\rho}\right) \quad (2.10)$$

Ponieważ każdy jon otoczony jest przez jony o zarówno tym samym jak i przeciwnym ładunku, całkowita energia oddziaływań którym podlega i-ty jon w kryształach wynosi:

$$U_i = \sum_{j, j \neq i} U_{ij} \quad (2.11)$$

jest to tzw. **energia Madelunga**.

Rozważmy teraz kryształ złożony z N jonów o strukturze NaCl (jony mają ładunek $\pm q$). Zwróćmy uwagę, że możemy wyrażenie na U_{ij} rozdzielić na dwa przypadki: najbliższych sąsiadów i pozostałe:

$$U_{ij} = \begin{cases} -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{1 \cdot R} + \lambda \exp\left(-\frac{R}{\rho}\right) & (\text{najbliższsi sąsiedzi}) \\ \pm \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{p_{ij} R} & (\text{pozostałe przypadki}) \end{cases} \quad (2.12)$$

Gdzie: R - odległość między najbliższymi sąsiadami w danej strukturze

$p_{ij} R$ - odległość pomiędzy atomem "i" oraz atomem "j" wyrażona jako wielokrotność odległości pomiędzy najbliższymi sąsiadami

W równaniu opisującym przypadek jonów nie będących swoimi najbliższymi sąsiadami, możemy zaniedbać człon eksponentyjny, bowiem jego wartość przy większych odległościach jest bliska zeru. Minus w pierwszym równaniu wynika z faktu, iż dla dowolnego jonu wszyscy jego najbliżsi sąsiedzi mają przeciwny ładunek.

Wyrażenie na energię całkowitą kryształu przyjmuje zatem ostatecznie postać:

$$U_{tot} = N U_i = N \left(z \lambda \exp\left(-\frac{R}{\rho}\right) - \frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right) \quad (2.13)$$

Gdzie: z - liczba najbliższych sąsiadów

α - stała Madelunga

$$\alpha = \sum_j \frac{(\pm)}{p_{ij}} \quad (2.14)$$

Stała Madelunga jest wielkością bardzo istotną w teorii kryształów jonowych. Patrząc na wzór (2.13) możemy zauważyć, iż tylko w przypadku gdy ma ona wartość dodatnią, możliwe jest zachowanie stabilności struktury (przy wartościach ujemnych mielibyśmy w układzie tylko siły o charakterze odpychającym). Dobór znaków w równaniu (2.14) zależy od jonu który rozpatrujemy. Jeśli nasz i-ty jon ma ładunek ujemny, to we wzorze jony dodatnie brane będą z plusem a jony ujemne z minusem.

Równanie (2.9) które stosowaliśmy jest tylko jednym z przybliżeń. Alternatywą do wyrażenia eksponentialnego jest wykorzystanie tzw. energii Borna:

$$U_{ij}^{rep} = \frac{C}{R^n} \quad 5 \leq n \leq 12 \quad (2.15)$$

Gdzie: C - stała

Wtedy wzór (2.13) przyjmie postać:

$$U_{tot} = NU_i = N \left(\frac{C}{R^n} - \frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right) \quad (2.16)$$

Po pewnych obliczeniach możemy otrzymać tzw. **równanie Borna-Landego**:

$$U_{tot} = -\frac{N\alpha q^2}{4\pi\epsilon R_0} \frac{n-1}{n} \quad (2.17)$$

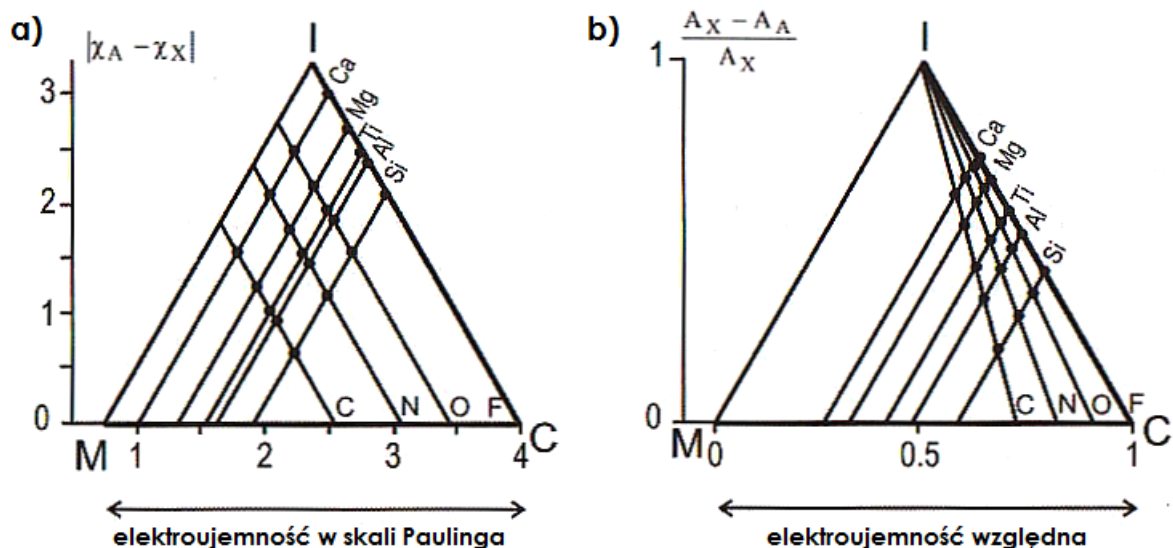
2.3. Wiązania kowalencyjne

Wiązanie kowalencyjne powstaje na skutek uwspólnienia pary elektronów przez sąsiadujące atomy. Cechuje je duża energia oraz wyraźna kierunkowość. Na chwilę obecną nie będziemy się na nim skupiać.

2.4. Trójkąty wiązań

Jednym z popularnych sposobów prezentacji graficznej udziału poszczególnych wiązań w rzeczywistych strukturach są tzw. **trójkąty wiązań**. W literaturze figuruje ich cały szereg, od trójkątów van Arkela, przez trójkąty Ketelaara, van Arkela-Ketelaara, Allena, Jensena, aż po trójkąty Normana i Goerlicha. Poniżej skupimy tym ostatnim oraz na trójkącie Jensena.

Trójkąt Jensena jest modyfikacją trójkąta van Ketelaara. Naszymi parametrami są w tym przypadku udziały wyidealizowanych typów wiązań: jonowego (I), kowalencyjnego (C) oraz metalicznego (M). Schemat trójkąta Jensena został przedstawiony na Rys. 2.2a.



Rys. 2.2. Trójkąty wiązań według: a) Jensena b) Goerlicha

Dysponujemy tutaj dwoma osiami: poziomą, równoległą do boku MC, oraz pionową, równoległą do wysokości trójkąta, opuszczonej na ten sam bok. Zmienna na osi poziomej opisana jest wzorem:

$$\bar{\chi}_{AB} = \frac{1}{2}(\chi_A + \chi_B) \quad (2.18)$$

gdzie χ_i jest elektroujemnością i-tego składnika wyrażoną w skali Paulinga. Oznacza to, że zakres wartości na osi zawiera się w przedziale od 0.7 (dla Fr) do 4 (dla F). W przypadku związków o stechiometrii innej niż 1:1 (A_mB_n), parametr ten przyjmuje postać:

$$\bar{\chi}_{AB} = \frac{(m\chi_A + n\chi_B)}{m + n} \quad (2.19)$$

Osi pionowej przypisuje się natomiast wartość różnicy:

$$\Delta\chi = |\chi_A - \chi_B| \quad (2.20)$$

Parametry $\bar{\chi}_{AB}$ oraz $\Delta\chi$ są odpowiednio miarą kowalencyjności oraz jonowości wiązania.

Alternatywnym sposobem prezentacji informacji dotyczących charakteru wiązań, jest trójkąt Goerlicha (Rys. 2.1b). Goerlich posłużył się przy jego konstrukcji względną elektroujemnością elektrostatyczną A , zawierającą się w przedziale 0 (0% dla rdzenia atomowego Fr^+) do 1 (100% dla rdzenia fluoru F^{7+}). Podstawę tej skali stanowi efektywny potencjał atomowy ϕ_{eff} . Relacja pomiędzy tą wielkością a A , wyrażona jest równaniem:

$$A = \log \phi_{eff}^* \quad (2.21)$$

gdzie ϕ_{eff}^* jest efektywnym potencjałem atomowym wyskalowanym w zakresie: $\phi_{eff}^* = 1$ dla F^+ oraz $\phi_{eff}^* = 10$ dla Fr^{7+} . Na szczęście, istnieje prosta relacja pomiędzy wielkością A a elektroujemnością w skali Paulinga dana wyrażeniem:

$$\log \chi = 0.0076A - 0.155 \quad (2.22)$$

Stosowanie względnej elektroujemności elektrostatycznej pozwala na klasyfikację kryształów pierwiastków na: metale ($A=0-0.5$), półmetale ($A=0.5-0.75$) oraz niemetale ($A=0.75-1$). Naturę wiązań A-B możemy określić wykorzystując pojęcie chemionu:

$$X_{AB} = C_{AB} + iI_{AB} \quad (2.23)$$

Jonowość wiązania możemy określić jako:

$$I_{AB} = \frac{A_B - A_A}{A_B}, \quad A_B > A_A. \quad (2.24)$$

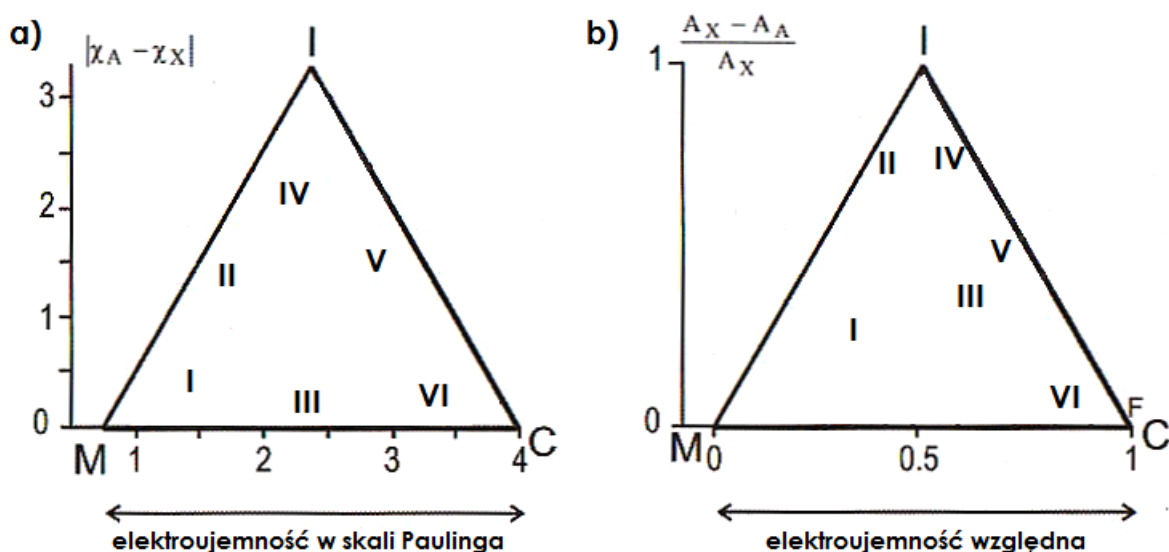
Kowalencyjność dana jest zależnością:

$$C_{AB} = A_A + \frac{I_{AB}}{2}, \quad (2.25)$$

natomiast metaliczność możemy wyrazić jako:

$$M_{AB} = 1 - C_{AB} \quad (2.26)$$

Stosowanie trójkątów wiązań, oprócz liczbowego udziału poszczególnych typów wiązań, pozwala na prostą prezentację przynależności różnych związków do grup materiałowych:



Rys. 2.3. Trójkąty wiązań według: a) Jensena b) Goerlicha - położenie materiałów danego typu: I - metale i fazy międzymetaliczne, II - fazy Zintla, III - półmetale i półprzewodniki, IV - sole, V - materiały ceramiczne, VI - kryształy kowalencyjne.