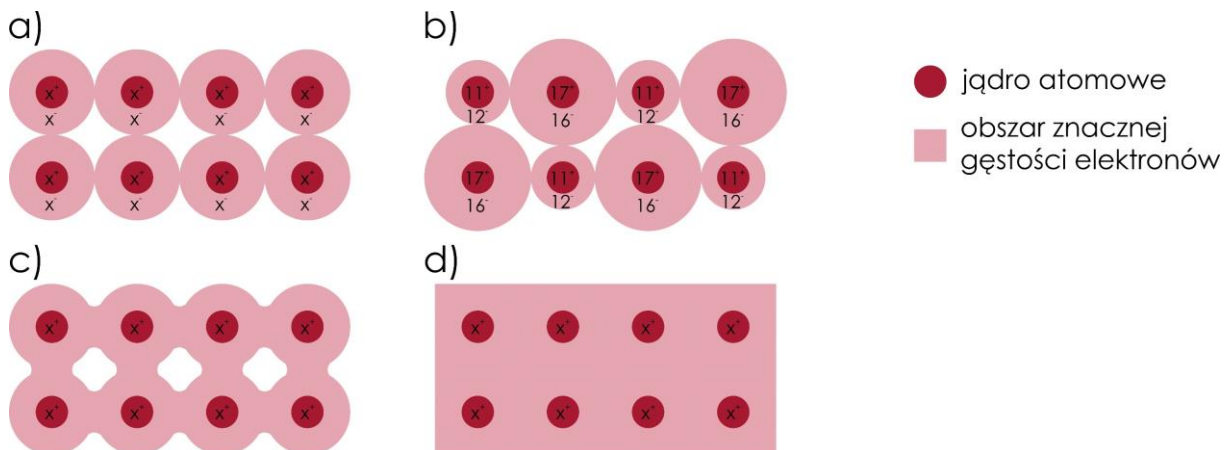


5. Oddziaływania międzyatomowe w ciałach stałych

Do tej pory skupialiśmy się na opisie struktury i symetrii ciał stałych. Teraz, zajmiemy się oddziaływaniami, które umożliwiają istnienie struktury krystalicznej, tzw. **wiązaniami**. Do podstawowych typów wiązań możemy zaliczyć:

- **Wiązania kowalencyjne**
- **Wiązania jonowe**
- **Wiązania metaliczne**
- **Wiązania Van der Waalsa**
 - Oddziaływanie Kessoma dipol trwały-dipol trwały – „siły orientacyjne”
 - Oddziaływanie Debye’a dipol trwały-dipol indukowany – ”siły indukcyjne”
 - Oddziaływanie Londona dipol chwilowy-dipol indukowany – „siły dyspersyjne”
- **Wiązania wodorowe**

Pomimo znacznych różnic pomiędzy każdym z tych oddziaływań, u ich podstaw leżą te same siły, wynikające z elektrostatycznego oddziaływania pomiędzy ujemnie naładowanymi elektronami a dodatnimi jądrami atomowymi. Aby zobrazować różnice pomiędzy poszczególnymi typami wiązań, możemy posłużyć się schematycznym przedstawieniem rozkładu ładunku w podstawowych typach ciał stałych:



Rys. 5.1. Schematyczne przedstawienie rozkładu gęstości ładunków w podstawowych typach ciał stałych: a) krysztal molekularny (wiązanie Van der Waalsa); b) krysztal jonowy (wiązanie jonowe); c) krysztal kowalencyjny (wiązanie kowalencyjne); d) metal (wiązanie metaliczne). Wartości liczbowe mają charakter czysto przykładowy.

Jak widzimy, w przypadku krysztalu molekularnego (Rys. 5.1a), powłoki elektronowe są zamknięte, a rozkład gęstości ładunku odpowiada rozkładowi pojedynczego atomu. Tym co utrzymuje cząsteczkę w całości są wyłącznie oddziaływania Van der Waalsa. W przypadku krysztalów jonowych (Rys. 5.1b), mówimy o związkach pierwiastków silnie elektrododatnich i silnie elektroujemnych, w których rozkład elektronów jest słabo zaburzony w stosunku do rozkładu w jonach swobodnych. W krysztalach kowalencyjnych (Rys. 5.1c) mówimy już o wiązaniu kierunkowym, w którym elektrony mają tendencję do lokalizacji w obszarze między oddziaływującymi atomami, natomiast w metalach (Rys. 5.1d), na skutek silnego nakładania funkcji falowych, elektrony ulegają uwspólnianiu, tworząc jednorodny gaz elektronowy.

W ramach naszych zajęć skupimy się na początek na dwóch pierwszych typach wiązań – Van der Waalsa i jonowym, w przypadku których opis teoretyczny możemy sprowadzić do relatywnie prostych zależności.

5.1. Kryształy molekularne

5.1.1. Oddziaływanie van der Waalsa (przyciągające)

Kryształy molekularne stanowią szczególny przypadek ciał stałych, w których jedynym możliwym oddziaływaniem są oddziaływania Van der Waalsa (głównie siły dyspersyjne). Najpopularniejszym przykładem tego typu struktur są kryształy gazów szlachetnych, otrzymywane w bardzo niskich temperaturach. Atomy gazów szlachetnych cechują się zamkniętymi powłokami elektronowymi, przez co rozkład gęstości ładunku w ich cząsteczkach jest bardzo bliski temu w atomach swobodnych. 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 o charakterze elektrostatycznym** (dlatego oddziaływanie to nazywa się też oddziaływaniem dipol indukowany-dipol indukowany). Nie wchodząc w szczegóły (zainteresowanym polecam podręcznik Kittela), energia oddziaływania przyciągającego może być opisana wzorem:

$$U = -\frac{A}{R^6} \quad (5.1)$$

gdzie: A - stała oddziaływania

R - odległość między atomami

5.1.2. Oddziaływania odpychające

Aby cząstka mogła być stabilna, oprócz sił przyciągających, potrzebne są także siły odpychające. Pojawiają się one, gdy zaczniemy zbliżać do siebie dwa atomy. W rezultacie, ich rozkłady ładunku elektronów zaczynają się stopniowo przekrywać. Jeśli odległości są wystarczająco małe, to musimy rozważyć kwestie związane z obsadzeniem poziomów energetycznych przez elektrony. W atomach swobodnych, poziomy energetyczne obsadzane są od poziomów o najniższej energii ($1s, 2s$ itd). Gdy rozważamy układ dwuatomowy, to odpowiadające sobie elektrony w obu atomach nadal będą chciały obsadzać podobne poziomy. 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 zajętych 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:

$$U = \frac{B}{R^{12}} \quad (5.2)$$

gdzie: B - stała oddziaływania

R - odległość między atomami

5.1.3. Potencjał Lennarda-Jonesa

Mając oddziaływania odpychające i przyciągające, wyrażone równaniami (5.1) i (5.2), możemy uzyskać sumaryczne (empiryczne) równanie, opisujące energię oddziaływania pomiędzy parą obojętnych atomów, zwaną również **potencjałem Lennarda-Jonesa**:

$$U = \frac{B}{R^{12}} - \frac{A}{R^6} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] \quad (5.3)$$

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

ε - głębokość studni potencjału (minimalna energia układu)

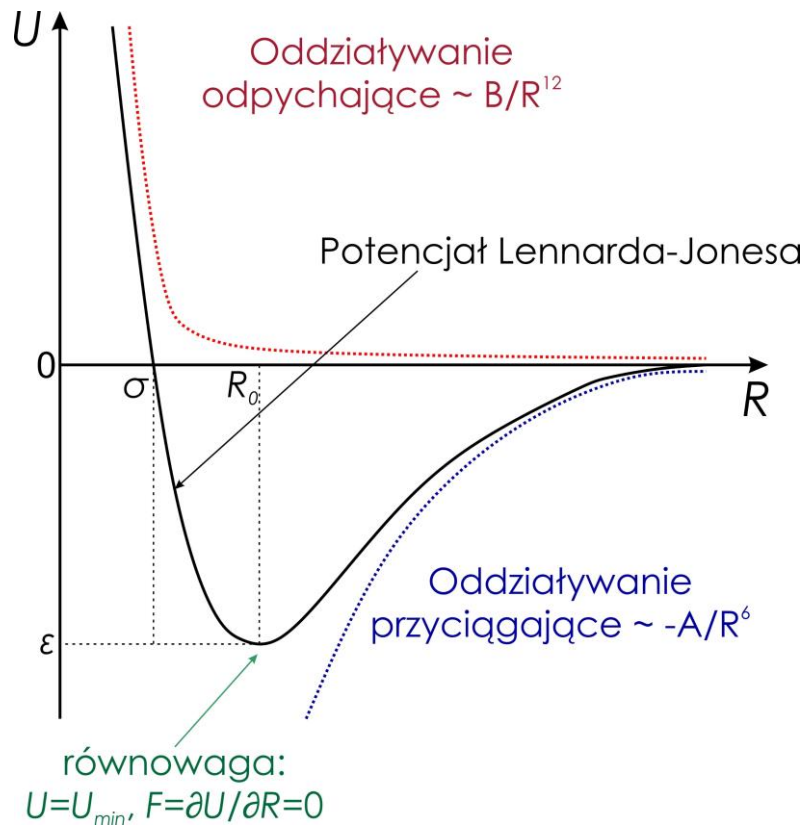
Na podstawie wzoru (5.3) możemy również obliczyć siłę działającą między dwoma atomami:

$$F = -\frac{dU}{dR} \quad (5.4)$$

Wyrażenie (5.4) ma kluczowe znaczenie dla analizy stanu równowagowego w naszej strukturze. **Jako stan równowagi możemy bowiem definiować stan, w którym na atom nie działają żadne siły wypadkowe**, co jest tożsame ze stwierdzeniem:

$$F_{eq} = -\frac{dU}{dR} = 0 \quad (5.5)$$

Schematyczny przebieg funkcji zadanej równaniem (5.3) przedstawiono poniżej:



Rys. 5.2. Schematyczny przebieg potencjału Lennarda-Jonesa.

5.1.4. Energia kohezji i energia sieci

Energia kohezji kryształu molekularnego, nazywamy energią, którą należałoby dostarczyć, aby rozłożyć kryształ na zbiór swobodnych atomów o tej samej konfiguracji elektronowej, znajdujących się nieskończenie daleko od siebie. Aby ją policzyć, musimy uwzględnić energię oddziaływania daną równaniem (5.3), dla wszystkich par i - j atomów w kryształach (niekoniecznie sąsiadujących ze sobą). Wykonując teraz takie działanie dla kryształu złożonego z N atomów otrzymamy:

$$U_{tot} = 4 \frac{1}{2} N \varepsilon \left[\sum_{i,j} \left(\frac{\sigma}{p_{ij} R} \right)^{12} - \sum_{i,j} \left(\frac{\sigma}{p_{ij} R} \right)^6 \right] \quad (5.6)$$

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 (5.6) mają charakter *stricte* geometryczny i są charakterystyczne dla danego typu struktury, np. dla struktury FCC wynoszą:

$$\sum_{i,j} p_{ij}^{-12} = 12.13, \quad \sum_{i,j} p_{ij}^{-6} = 14.45 \quad (5.7)$$

podczas gdy dla struktury BCC są to odpowiednio wartości:

$$\sum_{i,j} p_{ij}^{-12} = 9.11, \quad \sum_{i,j} p_{ij}^{-6} = 12.25 \quad (5.8)$$

Mnożnik $1/2$ w równaniu (5.6) występuje ze względu na fakt, iż każdą parę i - j uwzględniamy tylko raz (czyli nie liczymy jej drugi raz jako j - i). Energia kohezji dostarcza nam pośrednio szeregu informacji, zarówno odnośnie stabilności danej struktury, jak i w zakresie właściwości danej substancji, będąc skorelowaną np. z temperaturą topnienia T_m (im wyższa energia kohezji tym wyższe T_m), czy modułem sprężystości objętościowej (analogiczna zależność jak dla T_m).

W przypadku kryształów gazów szlachetnych, przedstawiony powyżej model, mimo relatywnej prostoty, pozwala na bardzo dokładny opis ich właściwości – w zależności od masy rozpatrywanego pierwiastka, odchyłki te zawierają się w przedziale od 1% (ciężkie pierwiastki np. Xe) do 7% (lekkie pierwiastki np. Ne). Pojawiające się różnice mają przede wszystkim charakter kwantowy, związany np. z energią drgań zerowych.

5.2. Kryształy jonowe

Wiązania jonowe występują w kryształach jonowych, które utworzone są z dodatnio i ujemnie naładowanych jonów. W przeciwieństwie do dotychczas omawianego przypadku obojętnych atomów, musimy zatem tutaj uwzględnić energię elektrostatycznego oddziaływania pomiędzy poszczególnymi elementami składowymi kryształu, której wartość jest nieporównywalnie większa niż energia oddziaływania typu Van der Waalsa – mimo, iż te drugie nadal będą obecne w kryształach jonowych, ich wkład nie przekracza pojedynczych procentów. W rezultacie, wiązania jonowe są znacznie silniejsze niż oddziaływania w kryształach molekularnych, co prowadzi m.in. do znacznie wyższych wartości

temperatur topnienia, jak również ma przełożenie na chociażby właściwości mechaniczne tych materiałów.

5.2.1. Potencjał oddziaływania

W układach jonowych potencjał będzie miał bardzo zbliżony przebieg do tego przedstawionego na Rys. 5.2, jednak natura pojawiających się sił będzie nieco inna. **Oddziaływanie pomiędzy jonami o ładunkach Z_i oraz Z_j jest oddziaływaniem elektrostatycznym**, którego energia zależy od odległości między atomami w następujący sposób:

$$U_{ij}^{el} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}} \quad (5.9)$$

gdzie: ϵ_0 - przenikalność dielektryczna próżni

Oczywiście, charakter oddziaływania zależy od ładunku jonów - w przypadku jednoimiennych jest on odpychający, w przypadku jonów różnoimiennych przyciągający. Tak jak było to już wspomniane, 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 oddziaływania odpychające o zbliżonym charakterze jak miało to miejsce w kryształach gazów szlachetnych. Ze względu na specyfikę układów, ich zależność od odległości najczęściej opisuje się za pomocą postaci wykładniczej:

$$U_{ij}^{rep} = \lambda \exp\left(-\frac{R_{ij}}{\rho}\right) \quad (5.10)$$

gdzie: λ, ρ - stałe empiryczne

Zatem całkowita energia oddziaływania pomiędzy dwoma jonami (tzw. **potencjał Born-Meyera**) dana jest wzorem:

$$U_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}} + \lambda \exp\left(-\frac{R_{ij}}{\rho}\right) \quad (5.11)$$

Alternatywnie, możliwe jest wykorzystanie w celu opisu członu odpychającego zależności potęgowej zbliżonej do tej znanej z równania (5.2):

$$U_{ij}^{rep} = \frac{C}{R^n} \quad 5 \leq n \leq 12 \quad (5.12)$$

gdzie: C - stała

Jak widać, główną różnicą jest tu wartość wykładnika, która będzie silnie zależać od rozpatrywanego materiału.

5.2.2. Energia Madelunga

Analogicznie jak dla kryształów molekularnych, również w związkach jonowych możemy policzyć odpowiednik energii kohezji, który tutaj będziemy określać jako **energię sieci**, lub **energią Madelunga**. Jest ona równa energii po której dostarczeniu kryształ zostałby rozłożony na zespół swobodnych, nieskończenie odległych jonów. Ponieważ każdy jon otoczony jest przez jony o zarówno tym samym jak i przeciwnym ładunku, całkowita energia oddziaływań którym podlega i -ty jon w kryształce wynosi:

$$U_i = \sum_{j, j \neq i} U_{ij} \quad (5.13)$$

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 jony:

$$U_{ij} = \begin{cases} -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{1 \cdot R} + \lambda \exp\left(-\frac{R}{\rho}\right) & (\text{najbliższsi sąsiedzi}) \\ \pm \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{p_{ij}R} & (\text{pozostałe przypadki}) \end{cases} \quad (5.14)$$

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 eksponentialny, bowiem jego wartość przy większych odległościach jest bliska zeru. Minus w pierwszym równaniu wynika z faktu, iż w strukturze kryształu jonowego, dla dowolnego jonu wszyscy jego najbliżsi sąsiedzi mają przeciwny ładunek.

Wyrażenie na energię całkowitą kryształu przyjmuje zatem ostatecznie postać:

$$U_{tot} = NU_i = N \left(z\lambda \exp\left(-\frac{R}{\rho}\right) - \frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right) \quad (5.15)$$

gdzie: z - liczba najbliższych sąsiadów

α - stała Madelunga

$$\alpha = \sum_j \frac{(\pm)}{p_{ij}} \quad (5.16)$$

Stala Madelunga jest wielkością bardzo istotną w teorii kryształów jonowych. Patrząc na wzór (5.15) 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 (5.16) zależy od jonu który rozpatrujemy. Jeśli nasz i -ty jon ma ładunek ujemny, to we wzorze jony „ j ” dodatnie brane będą z plusem, a jony ujemne z minusem.

Alternatywnym sposobem na wyrażenie energii z równania (5.15), jest wykorzystanie postaci przedstawionej w równaniu (5.12), co prowadzi do relacji:

$$U_{tot} = NU_i = N \left(\frac{C}{R^n} - \frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right) \quad (5.17)$$

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

$$U_{tot} = - \frac{N\alpha q^2}{4\pi\epsilon R_0} \frac{n-1}{n} \quad (5.18)$$

5.3. Wiązania kowalencyjne i metaliczne

Pozostałymi typami wiązań na chwile obecną nie będziemy się zajmować.