

## ЛЕКЦИЯ 2: ВВЕДЕНИЕ В КРИСТАЛЛОГРАФИЮ: ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СВОЙСТВА АТОМОВ

На рисунке 1 представлена плотнейшая упаковка цилиндров, которая бывает практически на любом строительном объекте.

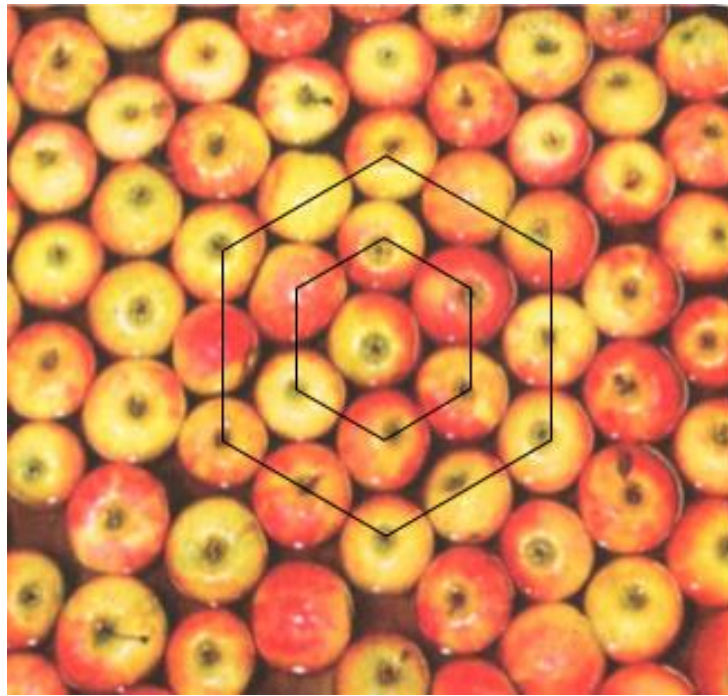


*Рисунок 1. Плотнейшая упаковка из цилиндров*

Ранее были затронута теорема Кеплера. Для периодических структур гипотезу Кеплера доказал К.Ф. Гаусс (1831), общее доказательство получено в 2015 г. Томасом Хейлсом.

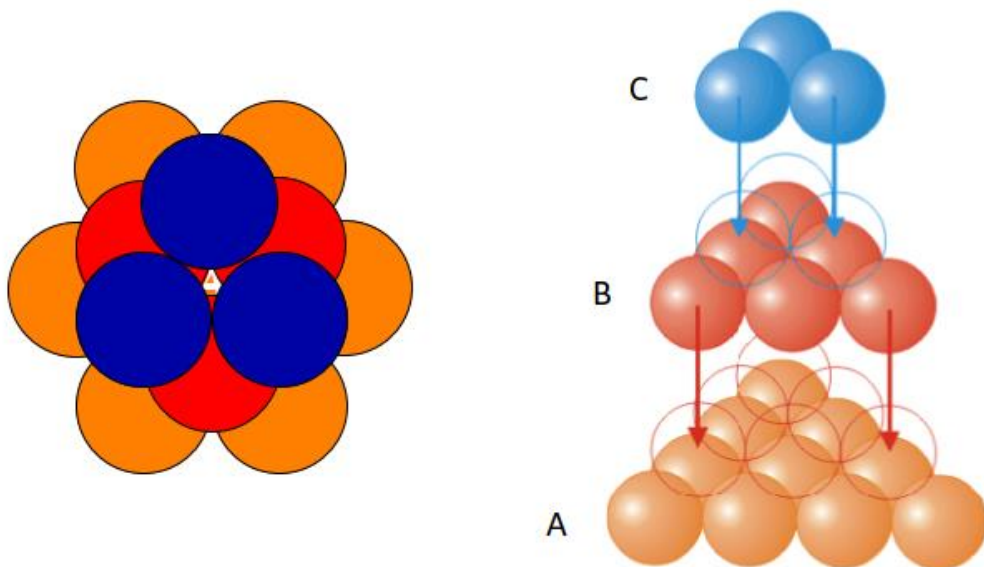
Плотнейшая упаковка из сфер представлена на рисунке 2.

Оказывается, многие металлы, а также благородные газы имеют структуру, описывающуюся на языке плотнейших упаковок. Масштабным фактором является атомный радиус. Например, кубическая плотно упакованная структура меди и кубическая плотно упакованная структура золота принадлежат к одному и тому же структурному типу, разница только в параметрах решетки и типах атомов.



***Рисунок 2. Плотнейшая упаковка из сфер***

Концепцию плотнейших упаковок можно применять не только для чистых элементов, где сферы одного типа, но также для упаковки атомов различных сортов. Трехмерные плотнейшие упаковки получаются наложением плотно упакованных слоев друг на друга, но никаким угодно, а лишь определенным (рисунок 3).



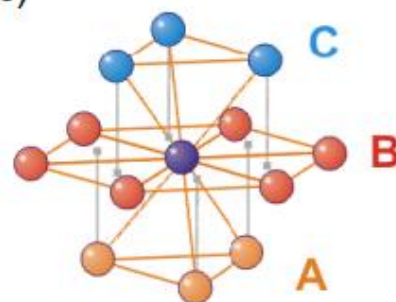
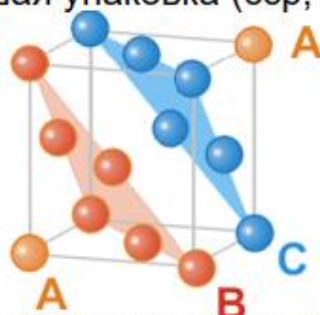
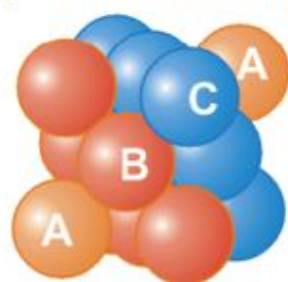
***Рисунок 3. Структура трехслойной плотнейшей упаковки***

Все эти слои одинаковые и ставятся они один на другой так, чтобы атом одного слоя попал на лунку между тремя сферами другого. Например, атомы плотно упакованного слоя А должны быть над лункой плотного упакованного слоя В, возникает два варианта следующего слоя – либо В, либо С. Получается, что можно ставить эти слои каким угодно образом, чтобы получить плотнейшую упаковку, главное, чтобы соседние буквы не совпадали. А А В В – это не плотнейшая упаковка, а вот А В А В или А В С А В С – плотнейшие, и таких упаковок бесконечное множество.

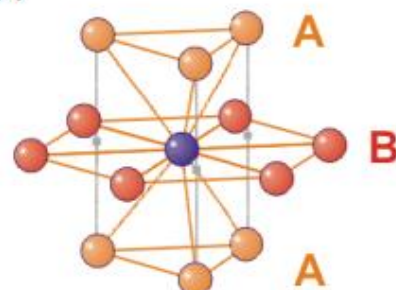
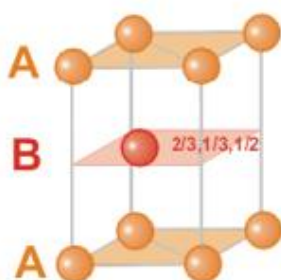
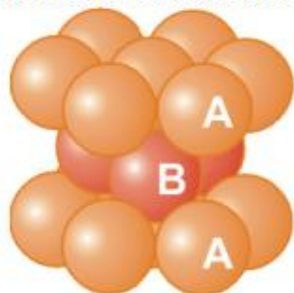
Плотность всех плотнейших упаковок, то есть соотношение объема сфер к общей плотности, одинакова и равна 74%. Крайним случаем является кубическая плотнейшая упаковка (АВС) (рисунок 4), ее структура – гранецентрированная кубическая. Она характерна для меди, серебра, золота и многих других металлов. Другой крайний вариант – это гексагональная плотнейшая упаковка А В А. Она характерна для магния, например.

$$q = \frac{\sum V_{at}}{V_{EZ}} = \frac{\pi}{\sqrt{18}} = 0.7405$$

кубическая плотнейшая упаковка (срр, fcc)

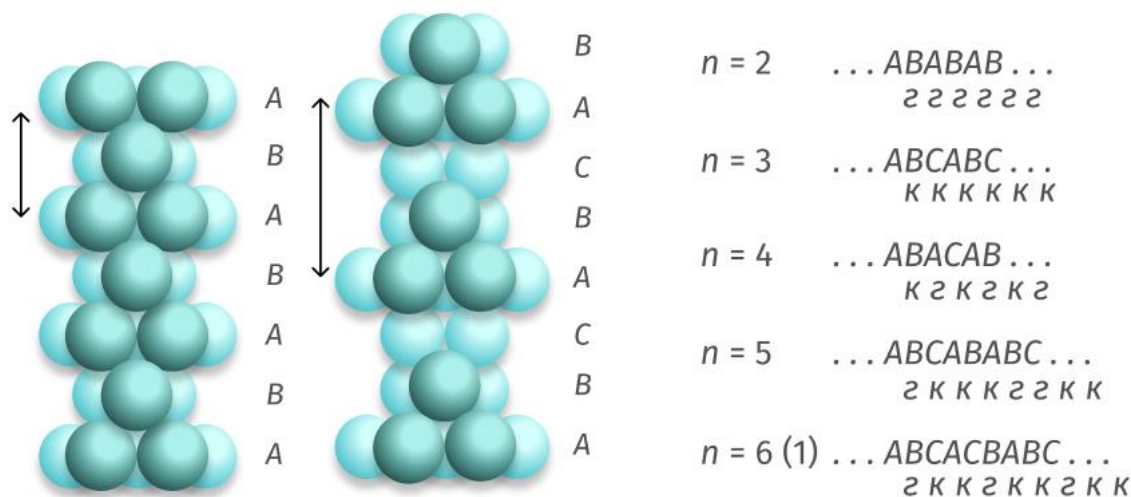


гексагональная плотнейшая упаковка (hср)



**Рисунок 4. Кубическая и гексагональная упаковки**

Существует бесконечное множество более сложных плотнейших упаковок, которые являются своего рода промежуточными структурами между кубической и гексагональной плотнейшими упаковками (рисунок 5).



Основные типы плотнейшей упаковки:  
 а - двухслойная гексагональная;  
 б - трехслойная кубическая

“z-k” символы Полинга-Белова дают “степень гексагональности / степень кубичности” плотнейшей упаковки. Многие свойства плавно зависят от этого параметра.

### ***Рисунок 5. Описание вариантов плотнейших***

Что значит промежуточными? Можно ввести символ степени гексогональности или кубичности. Если снизу и сверху одинаковые слои, например над и под слоем В находятся слои А, то слой В ведет себя как в гексагональной плотнейшей упаковке. В кубической плотнейшей упаковке каждый слой сверху и снизу окружен разными слоями, например, под слоем В находится слой А, а сверху - С. В этом случае ставится буква К, обозначающая кубическую плотнейшую упаковку.

Все промежуточные структуры будут состоять из определенного сочетания букв Г и К, и можно ввести степень гексигональности или степень

кубичности полнейшей упаковки. По мере увеличения или уменьшения степени гексагональности многие физические свойства будут плавно меняться.

Плотнейшие упаковки описывают огромное множество кристаллических структур. Можно сказать, что большая часть металлов описывается либо плотно упакованными структурами, либо объемноцентрированными кубическими (bcc - body-centered cubic) (рисунок б).

Отмечены элементы с плотными структурами – ОЦК (bcc, структурный тип W), ГПУ (hcp, структурный тип Mg), КПУ (fcc, структурный тип Cu), 4-слойной плотнейшей упаковкой (dhcp, структурный тип La). Также инертные газы кристаллизуются в плотнейших упаковках.

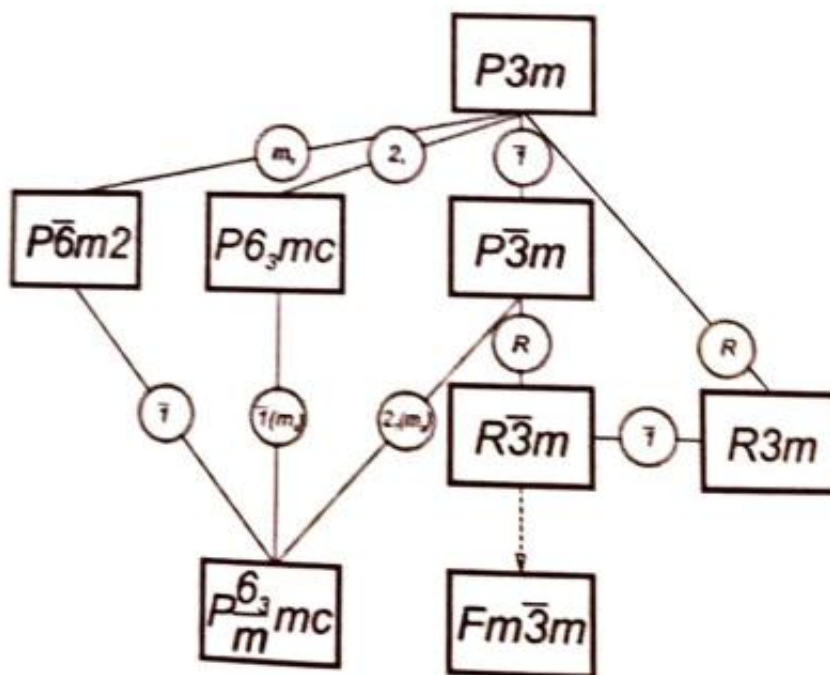
|          |          |                       |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
|----------|----------|-----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 1        | 2        | 3                     | 4        | 5        | 6        | 7        | 8        | 9        | 10       | 11       | 12       | 13       | 14       | 15       | 16       | 17       | 18       |
| 1<br>H   |          |                       |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          | 2<br>He  |
| 3<br>Li  | 4<br>Be  |                       |          |          |          |          |          |          |          |          |          | 5<br>B   | 6<br>C   | 7<br>N   | 8<br>O   | 9<br>F   | 10<br>Ne |
| 11<br>Na | 12<br>Mg |                       |          |          |          |          |          |          |          |          |          | 13<br>Al | 14<br>Si | 15<br>P  | 16<br>S  | 17<br>Cl | 18<br>Ar |
| 19<br>K  | 20<br>Ca | 21<br>Sc              | 22<br>Ti | 23<br>V  | 24<br>Cr | 25<br>Mn | 26<br>Fe | 27<br>Co | 28<br>Ni | 29<br>Cu | 30<br>Zn | 31<br>Ga | 32<br>Ge | 33<br>As | 34<br>Se | 35<br>Br | 36<br>Kr |
| 37<br>Rb | 38<br>Sr | 39<br>Y               | 40<br>Zr | 41<br>Nb | 42<br>Mo | 43<br>Tc | 44<br>Ru | 45<br>Rh | 46<br>Pd | 47<br>Ag | 48<br>Cd | 49<br>In | 50<br>Sn | 51<br>Sb | 52<br>Te | 53<br>I  | 54<br>Xe |
| 55<br>Cs | 56<br>Ba | 57<br>La              | 72<br>Hf | 73<br>Ta | 74<br>W  | 75<br>Re | 76<br>Os | 77<br>Ir | 78<br>Pt | 79<br>Au | 80<br>Hg | 81<br>Tl | 82<br>Pb | 83<br>Bi | 84<br>Po | 85<br>At | 86<br>Rn |
| 87<br>Fr | 88<br>Ra | 89<br>Ac <sup>+</sup> |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |

|                    |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |           |           |           |           |
|--------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| *Lanthanide metals | 58<br>Ce | 59<br>Pr | 60<br>Nd | 61<br>Pm | 62<br>Sm | 63<br>Eu | 64<br>Gd | 65<br>Tb | 66<br>Dy | 67<br>Ho | 68<br>Er  | 69<br>Tm  | 70<br>Yb  | 71<br>Lu  |
| +Actinide metals   | 90<br>Th | 91<br>Pa | 92<br>U  | 93<br>Np | 94<br>Pu | 95<br>Am | 96<br>Cm | 97<br>Bk | 98<br>Cf | 99<br>Es | 100<br>Fm | 101<br>Md | 102<br>No | 103<br>Lr |

**Рисунок 6. Кристаллические структуры элементов**

Т.е. либо гексагональная плотнейшая упаковка, либо кубическая плотнейшая упаковка, либо двойная гексагональная плотнейшая упаковка, либо более сложная, например, 9-слойная плотнейшая упаковка (например, у самария), либо объемноцентрированная кубическая структура описывают почти все металлы. Существуют отклонения, например, своеобразными кристаллическими структурами обладают ртуть, галлий, висмут, белое олово.

Всё бесконечно множество плотнейших упаковок описывается всего лишь восемью пространственными группами, которые указаны на рисунке 7.

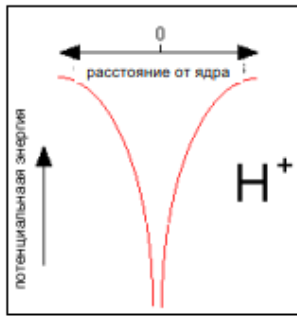


**Рисунок 7. Пространственные группы и подгруппы плотнейших упаковок**

Далее перейдем к рассмотрению атомов. Триумфом физики XX века было описание атома водорода, воспроизведение его линейчатого спектра, который является решением уравнения Шрёдингера - основного уравнения квантовой механики. В уравнении Шрёдингера достаточно много интересного. Действие оператора Гамильтона на волновую функцию дает произведение энергии (это число) на ту же самую волновую функцию. Лишь определенные состояния, описываемые этой энергией, этой волновой функцией, могут удовлетворить этому уравнению. Оказывается, что уравнение Шрёдингера для атома водорода (рисунок 8) - это дискретный линейчатый спектр. В уравнении помимо кулоновского взаимодействия между электроном и ядром необходимо также включить оператор кинетической энергии электрона (то есть электрон даже при нуле Кельвин, будет обладать очень большой кинетической энергией (в квантовой механике движение не останавливается даже при 0К)).

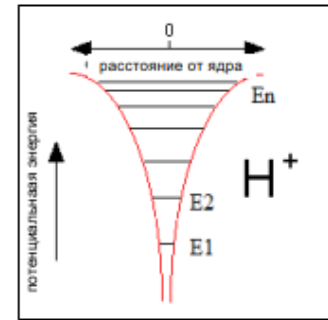
•Уравнение Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}, t)$$

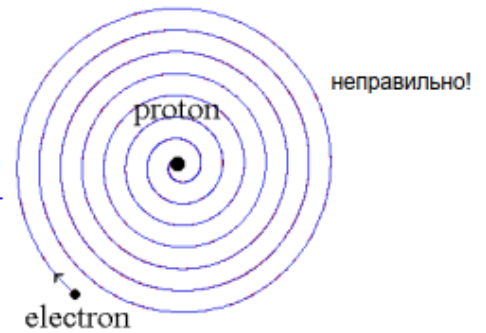


$$\hat{H} \psi(r) = E \psi(r)$$

$$\psi_n(r), E_n$$

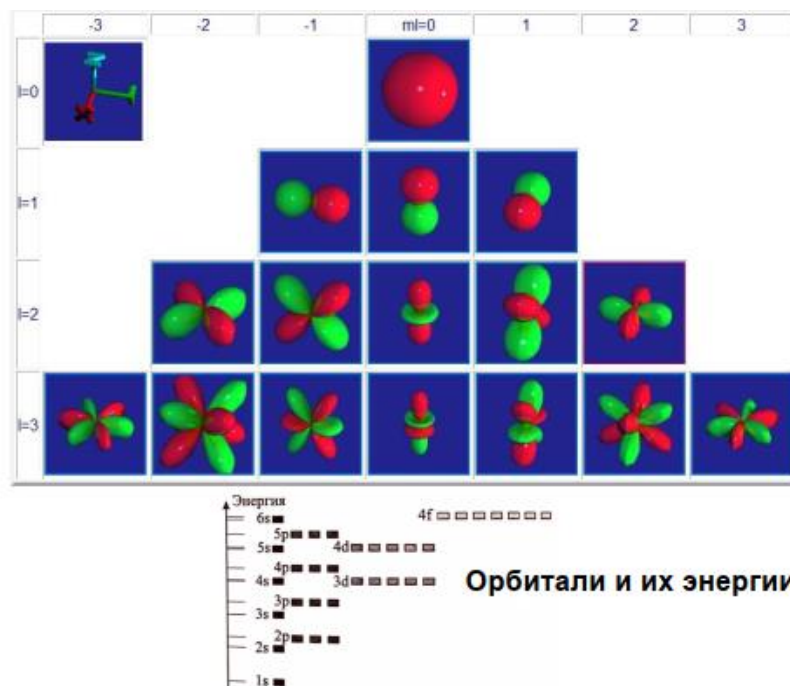


Только дискретные значения энергии!



*Рисунок 8. Атом водорода*

Если решать это уравнение, учитывая кинетическую и потенциальную энергию электрона, то получится спектр, как на рисунке 9.



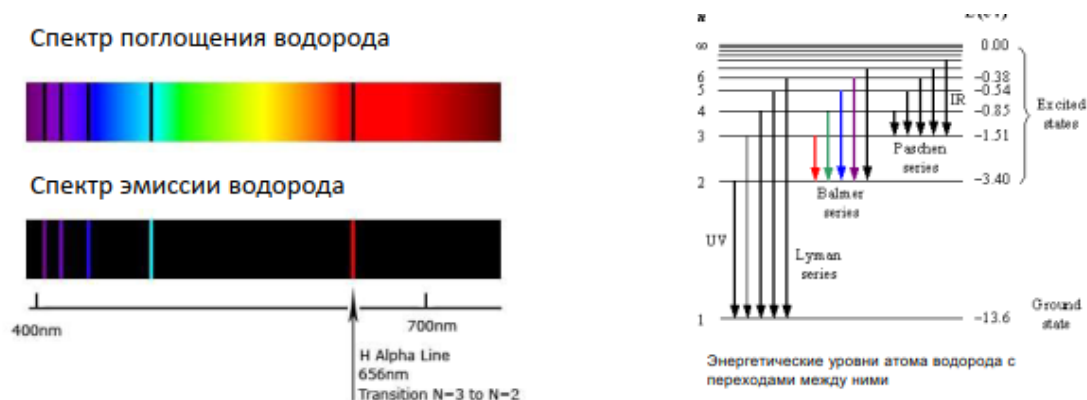
*Рисунок 9. Электронная структура атомов*

Оказывается, что в основном состоянии электрон будет образовывать сферическое облако вероятностей, а в возбужденных состояниях возможны разные варианты - как сферические, так и гантелеобразные (p-орбитали), и более сложные d и f-орбитали; их энергии будут дискретными, и будут возрастать.

Образуются электронные оболочки, например, основное состояние атома водорода - 1s-орбиталь, где один – это главное квантовое число (это первая оболочка, на второй оболочке будут уже 2s и 2p-орбитали, близкие по энергии; на третьей оболочке будут 3s и 3p-орбитали, 3d-орбитали и тут уже начинает размываться границы между оболочками; потом будет четвертая оболочка, которая очень близка к 3d орбитали и так далее).

В международной научной литературе принцип заполнения атомных орбиталей по мере движения по таблице Менделеева, называется принципом Aufbau (Ауфбау), то есть последовательного построения, как бы кирпич на кирпич. На каждой орбитали можно уместить не более двух электронов, поэтому по мере движения по таблице менделеева с увеличением числа электронов постепенно заселяются орбитали.

На основе решения уравнения Шредингера (рисунок 10) для атома водорода, было получено объяснение периодичности таблицы Менделеева, была получена возможность объяснять электронную структуру атома и его химические свойства.

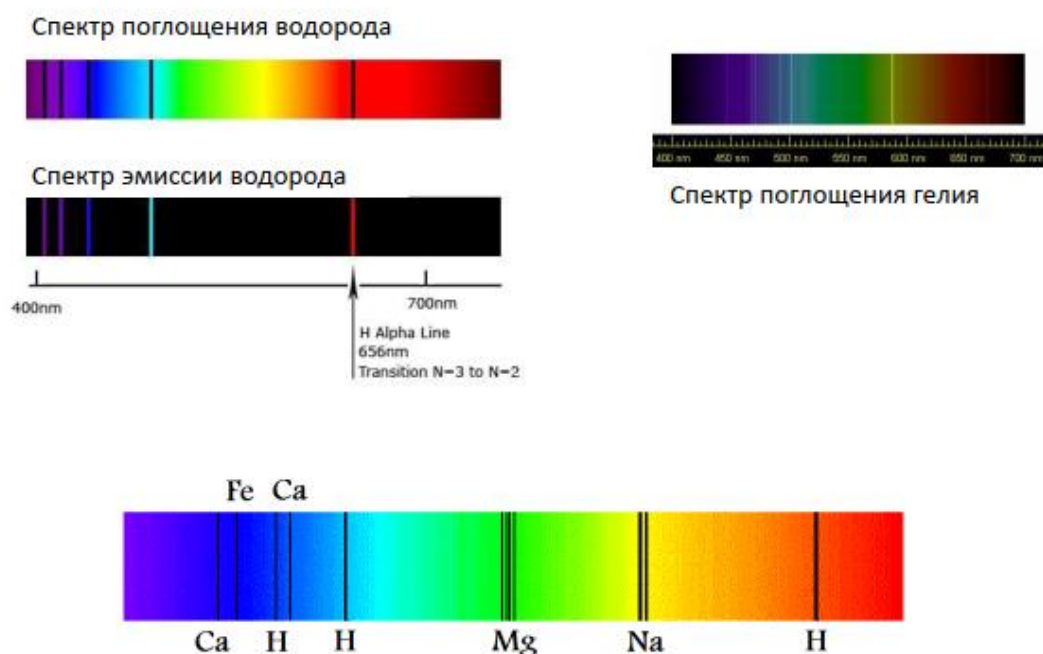


**Рисунок 10. Спектр поглощения и эмиссии водорода**



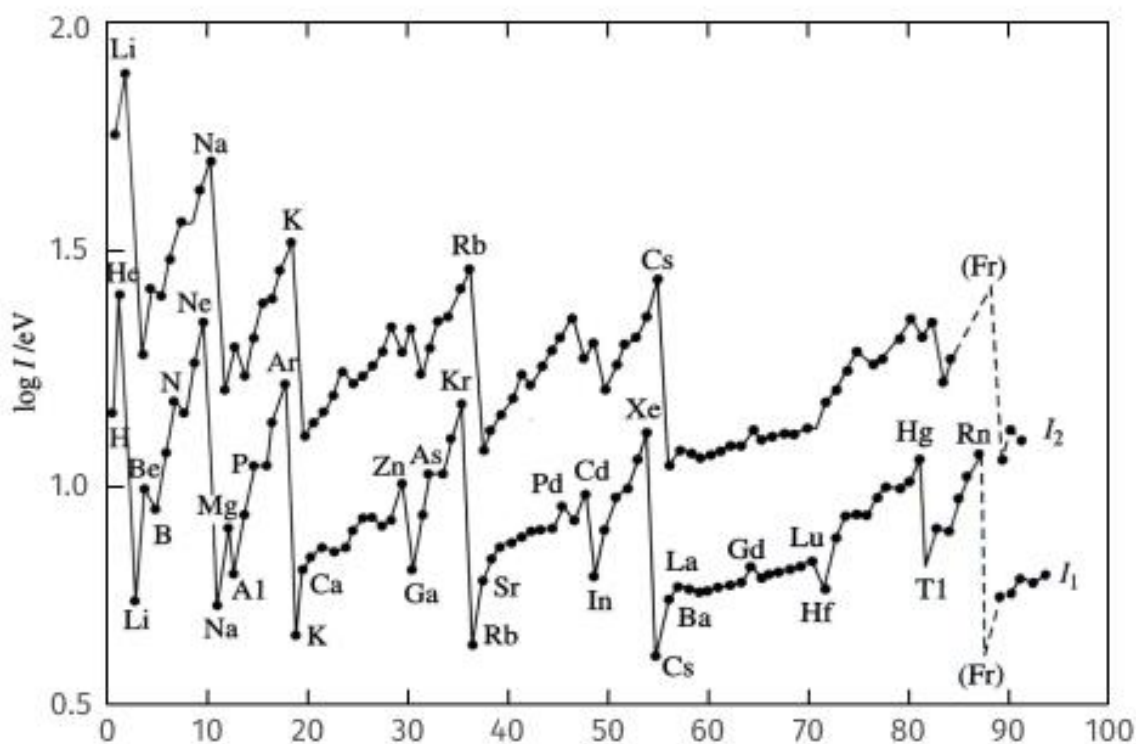
Линейчатый спектр соответствует спектру поглощения, а также спектру испускания атома водорода или любого другого атома. Для атомов эти спектры дискретны. У каждого атома свой спектр, как у каждого человека свой отпечаток пальцев. По спектру можно сделать количественный элементный анализ вещества, например, таким образом был определен химический состав Солнца (рисунок 11). Когда ученые впервые увидели незнакомые им спектральные линии на Солнце, они поняли, что открыли новый химический элемент – гелий, который на Земле найти не так-то просто. Спектры поглощения и испускание объясняют цвета, в которые различные элементы окрашивают пламя. Это особенность используется в пиротехнике.

## Спектр солнечного света



*Рисунок 11. Спектр солнечного света*

Свойства элементов, такие как потенциал ионизации, обладают четкими периодическими трендами (рисунок 12).



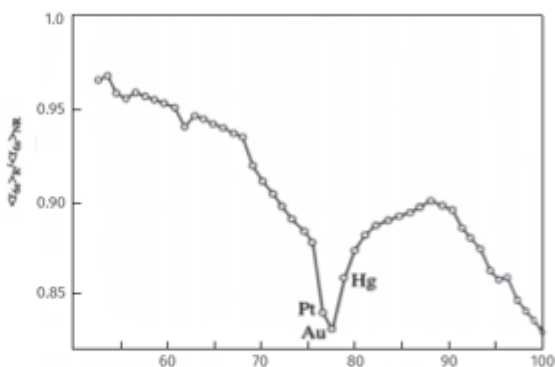
**Рисунок 12. Первый и второй потенциалы ионизации. Первый имеет максимум для благородных газов, второй-для щелочных металлов.**

Локальный максимум потенциалов ионизации – это нижняя кривая у нейтральных атомов, присущ инертным газом. Они обладают наиболее устойчивой электронной структурой. Те атомы, которым не хватает одного электрона до электронной оболочки благородного газа, любыми средствами пытаются этот электрон откуда-то раздобыть. Например, фтору не хватает одного электрона до конфигурации неона, и он любыми способами будет стараться притянуть электрон. В то же время натрий имеет один электрон поверх оболочки благородного газа, и он старается этот электрон отдать, причем легко.

Если смотреть на положительно заряженные ионы, то энергия отрыва второго электрона является уже вторым потенциалом ионизации. Максимум наблюдается уже у щелочных металлов, потому что положительно заряженные щелочные металлы обладают заполненной электронной оболочкой типа благородного газа. Оболочка типа благородного газа обладает особой устойчивостью, у нее очень трудно забрать электрон, она обладает повышенной устойчивостью и именно поэтому все атомы к ней стремятся.

Для тяжелых элементов важна также теория относительности. Напомним, что масса релятивистской частицы связана со скоростью, с которой она движется - чем выше скорость, тем больше масса (рисунок 13).

- Релятивистская масса:  
 $m = m_0 / [1 - (v/c)^2]$ ,  
 где  $m_0$  масса покоя,  $v$  и  $c$  скорость частицы и скорость света.
- Для атома с номером  $Z$ , средняя скорость  $1s$ -электрона:  
 $\langle v_{1s} \rangle = (Z/137)c$
- Для тяжелых атомов  $v_{1s} \sim c$ , а  $m \gg m_0$ .
- Боровский радиус электрона:  
 $r_0 = \hbar^2 / mZ \rightarrow$  орбитали утяжеленных электронов сжимаются.
- Сжатие  $1s$ -орбиталей приводит к сжатию всех  $s$ -орбиталей.
- $d$ -орбитали расширяются и могут участвовать в химической связи.
- Релятивистские эффекты объясняют особую инертность и цвет Au, жидкое состояние Hg, и тугоплавкость W.



Относительное сжатие  $6s$ -орбиталей вследствие релятивистских эффектов

### Рисунок 13. Релятивистские эффекты в химии

Если рассматривать некий атом с номером  $Z$  (число протонов в ядре равно  $Z$ ), то самый внутренний электрон –  $1s$ -электрон будет двигаться со средней скоростью равной  $(Z/137) \cdot c$ . Т.е. в атоме водорода  $1s$  электрон движется со средней скоростью  $1/137$  скорости света. Если мы возьмем атом кремния с номером  $Z$  14, то его  $1s$  электрон движется со средней скоростью равной примерно одной десятой скорости света, что довольно значимо. Если

переходить к таким атомам как гафний с атомным номером 72, то уже его скорость будет равен примерно половине скорости света.

У особенно тяжелых атомов  $1s$ -электроны движутся со скоростями, близкими к скорости света, и релятивистские поправки уже становятся важными. Масса  $1s$ -электрона в тяжелых атомах намного больше, чем масса электрона в покое или в атоме водорода.

Боровский радиус, то есть средний радиус обращения электрона вокруг атома, обратно пропорционален массе, то есть радиус орбитали сожмется в результате релятивистских эффектов.  $1s$ -орбиталь сожмется, станет намного ближе к ядру.  $2s$ -орбиталь, увидев, что одна из  $s$ -орбиталей сжалась, тоже начнет сжиматься - ее уже никто не отталкивает, поэтому можно быть поближе к ядру. В итоге, все  $s$ -орбитали станут намного ближе к ядру. Такой эффект домино.

Например, в атоме золота внешняя  $6s$ -орбиталь сжата почти на 20% в силу релятивистских эффектов. Примерно такое же сжатие наблюдается у платины и ртути.

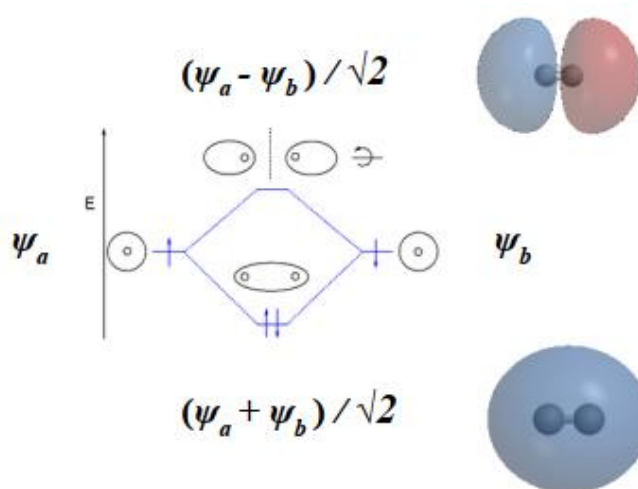
Таким образом, с учетом теории относительности,  $s$ -орбитали становятся гораздо более компактными, гораздо более стабилизированными. Именно благодаря этому золото такое нейтрально, хотя у него есть внешний  $s$ -электрон.

Но, например,  $d$ -электроны, увидев, что очень много  $s$ -электронов сконцентрировано вокруг ядра, выталкиваются вовне и становятся более активными, легче перекрываются с  $d$ -электронами соседних атомов. Именно поэтому, например, вольфрам, в котором есть внешние  $p$  и  $d$ -электроны, образует гораздо более прочные связи между атомами, что объясняет его рекордную тугоплавкость.

Теория относительности объясняет и жидкое состояние ртути при нормальных условиях, и тугоплавкость вольфрама, и инертность золота, и его желтый цвет - без релятивистских эффектов золото тоже было бы серебристым.

При перекрывании атомных орбиталей возникают молекулярные орбитали (рисунок 14-15), электроны обобществляются. Это можно сделать разными способами, можно смешать орбитали атома А и атома В с разным знаком, со знаком плюс или со знаком минус. Если орбитали смешиваются со знаком плюс, то плотность электронов в пространстве между атомами растет, и электроны являются как бы клеем, склеивающим атомы. Если электроны сконцентрированы между атомами, то они как бы стягивают ядра на себя, и возникает связь между атомами – это связывающая орбиталь.

Можно легко математически убедиться, что при образовании связывающей орбитали электронная плотность пространства между атомами будет выше, чем если бы связи не было. Максимумы по-прежнему соответствуют только атомам, но тот минимум, который между атомами, становится более пологим, электронная плотность в этом минимуме значительно увеличивается.

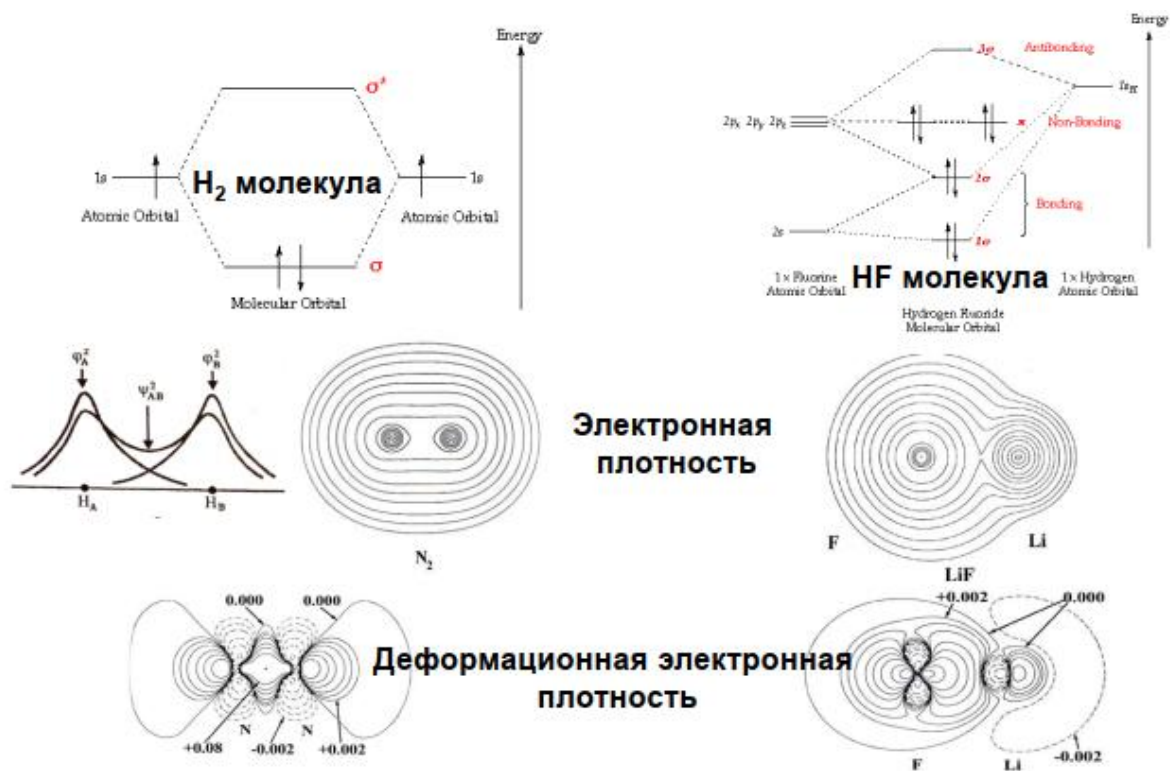


Молекулярные орбитали = линейная комбинация (т.е. сумма с некими коэффициентами) атомных орбиталей.

Электронная плотность орбитали = |орбиталь|<sup>2</sup>.

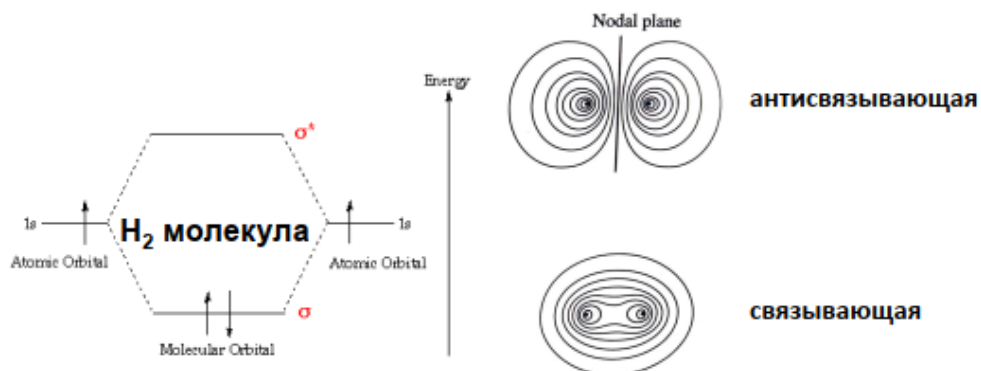
В зависимости от коэффициентов, можно получить связывающую или антисвязывающую орбиталь.

**Рисунок 14. Антисвязывающая и связывающая орбитали**



**Рисунок 15. Электронное строение молекулы**

Если атомные орбитали сочетаются со знаком минус, то в пространстве между атомами электронная плотность будет равна 0, зато она будет усилена в пространстве за атомами и эти “заатомные” концентрации электронной плотности будут растягивать атомы, разрывая связь. Такая орбиталь называется антисвязывающей (рисунок 16).

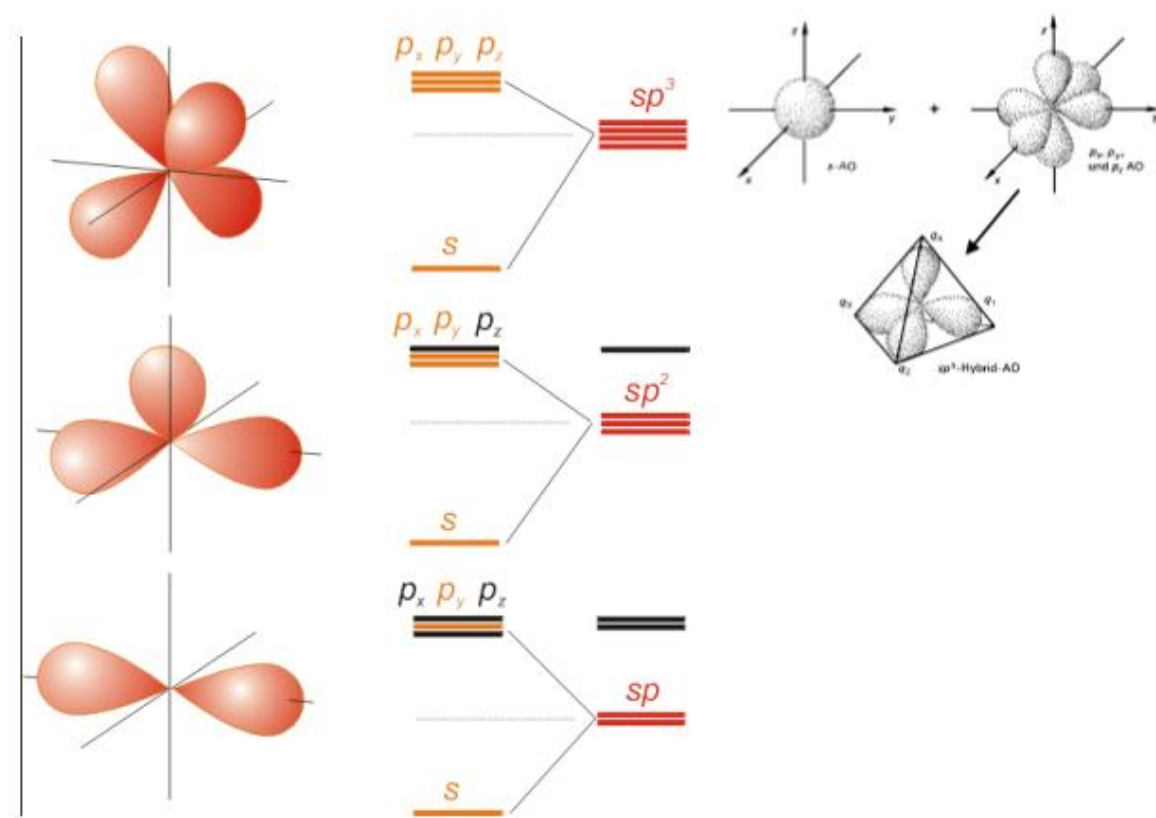


**Рисунок 16. Связывающие и антисвязывающие орбитали**

Также возможно рассчитать так называемую деформационную электронную плотность. Она рассчитывается как разность электронной плотности молекулы или кристалла и суммы не взаимодействующих плотностей атомов. Деформационная электронная плотность показывает куда перетекают электроны и где они концентрируются. Это наблюдается для ковалентной связи, где происходит равное деление электронов между атомами, например, для молекул  $H_2$  или  $N_2$ .

Также можно исследовать системы с неравноценными атомами. Например, в молекуле фторида лития виден явный переток электронной плотности от лития к атому фтора, который приобретает электрон и становится намного больше.

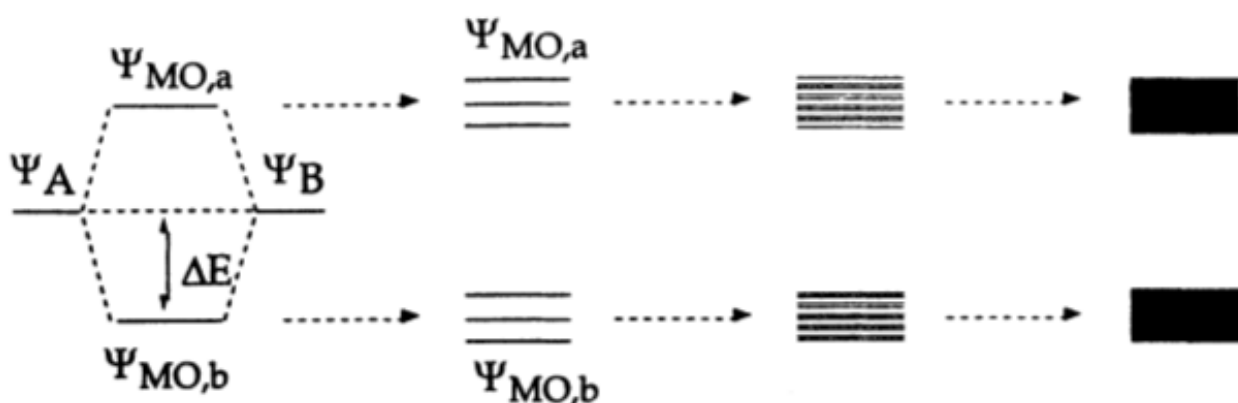
Внутри атома разные электронные орбитали смешиваются и получаются высоко направленные гибридные орбитали (рисунок 17).



**Рисунок 17. Гибридизация**

Но что произойдет, если включить в картинку не два атома, а больше? Рассмотрим этот случай (рисунок 18).

Представим, что у нас есть атомы, имеющие одну орбиталь, например, атомы водорода. Ставим рядом два этих атома, их орбитали перекрываются и происходит расщепление на связывающую орбиталь (она просажена вниз) и на антисвязывающую (идет вверх). Если добавить туда дополнительные атомы, то возникает несколько связывающих и несколько антисвязывающих орбиталей.



*Рисунок 18. От молекулы до твердого тела*

Центры тяжести связывающих и антисвязывающих орбиталей примерно такие же, как у двухатомной молекулы. Каждый атом приносит свою одну орбиталь, и число орбиталей в молекуле должно быть таким же, как и в составляющих ее атомах. В результате возникает множество довольно близких по энергии связывающих и антисвязывающих орбиталей. Если устремить число атомов в бесконечность, то получится полный континуум значений как внутри связывающих, так и антисвязывающих орбиталей.

По мере того, как сближаются атомы, ширина зоны («band width») растет – это мера перекрытия орбиталей. Чем ближе атомы, тем сильнее перекрываются орбитали. По мере удаления атомов, ширина зон падает. Когда атомы находятся очень далеко друг от друга, мы возвращаемся к случаю дискретного линейчатого спектра атомов.



Рассмотрим одномерную цепочку атомов водорода (рисунок 19). У каждого из атомов есть сферически симметричная волновая функция. Можно сказать, что молекулярная или кристаллическая орбиталь одномерного кристалла будет равна сумме всех этих волновых функций.

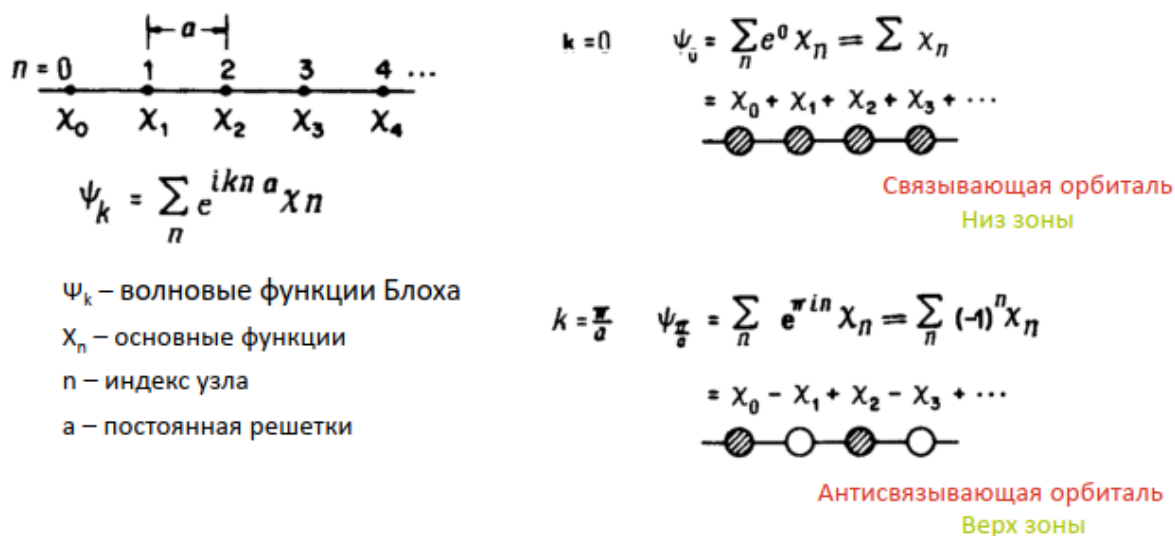
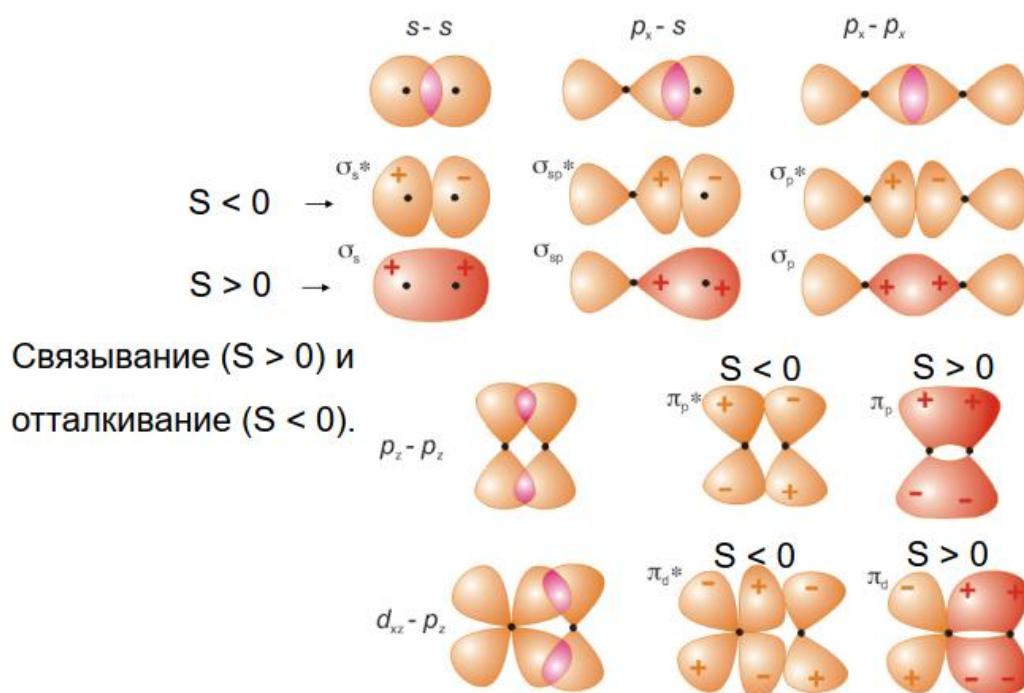


Рисунок 19. Блоховские функции

Если у каждой орбитали соседняя имеет тот же знак – это максимальное связывание, самый низ зоны (рисунок 20).



## Рисунок 20. Перекрывание s орбиталей

Если у каждой орбитали соседняя имеет противоположный знак (мы видим чередование “плюс”, “минус”, “плюс”, и т.д.) - это максимально антисвязывание, самый верх зоны.

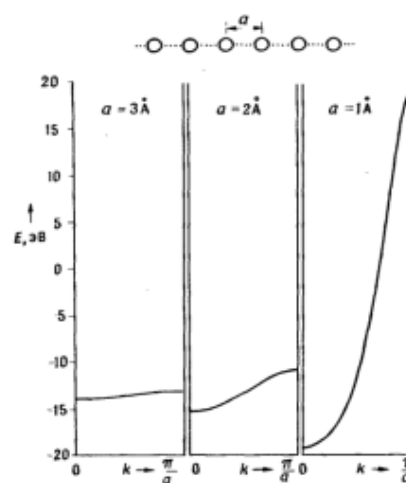
Также можно представить себе все промежуточные случаи, например, плюс - минус - минус – плюс (рисунок 21).

Ширина зоны это разница в энергии между самым высоким и низким уровнями в зоне

Перекрывание электронных орбиталей растет



Ширина зоны увеличивается



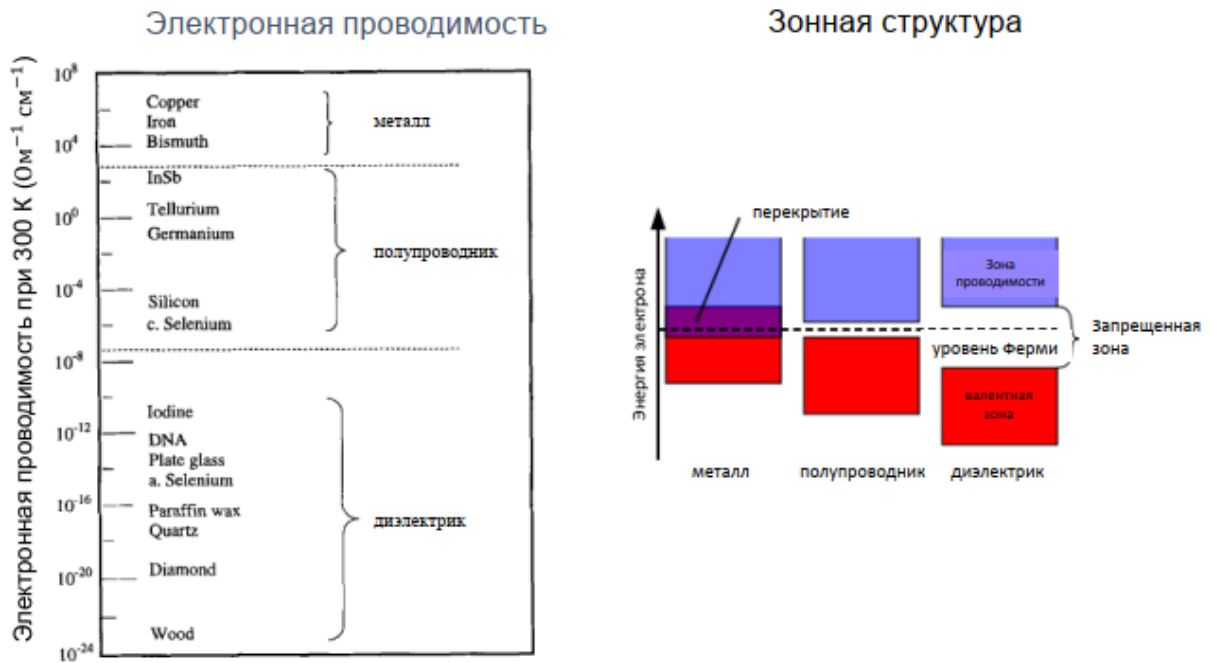
Зонная структура цепочки атомов водорода с расстояниями Н-Н 3, 2, и 1 Å

## Рисунок 21. Ширина зоны связана со степенью перекрывания орбиталей

Можно выстроить закономерный ряд между этими двумя крайними случаями, для этого необходимо воспользоваться так называемым волновым вектором  $k$  (кей). Можно построить графики, которые показывают зависимость энергии от этого вектора  $k$ .

Ширина зоны зависит от степени перекрывания орбиталей. Если орбитали сильно перекрываются, то зоны будут широкими, если перекрывание мало, зоны будут очень узкие.

Запрещенная зона - такой диапазон энергии, который электроны в этой системе иметь не могут, запрещено законами физики. Они могут иметь энергии только внутри полосок энергетических зон (рисунок 22).



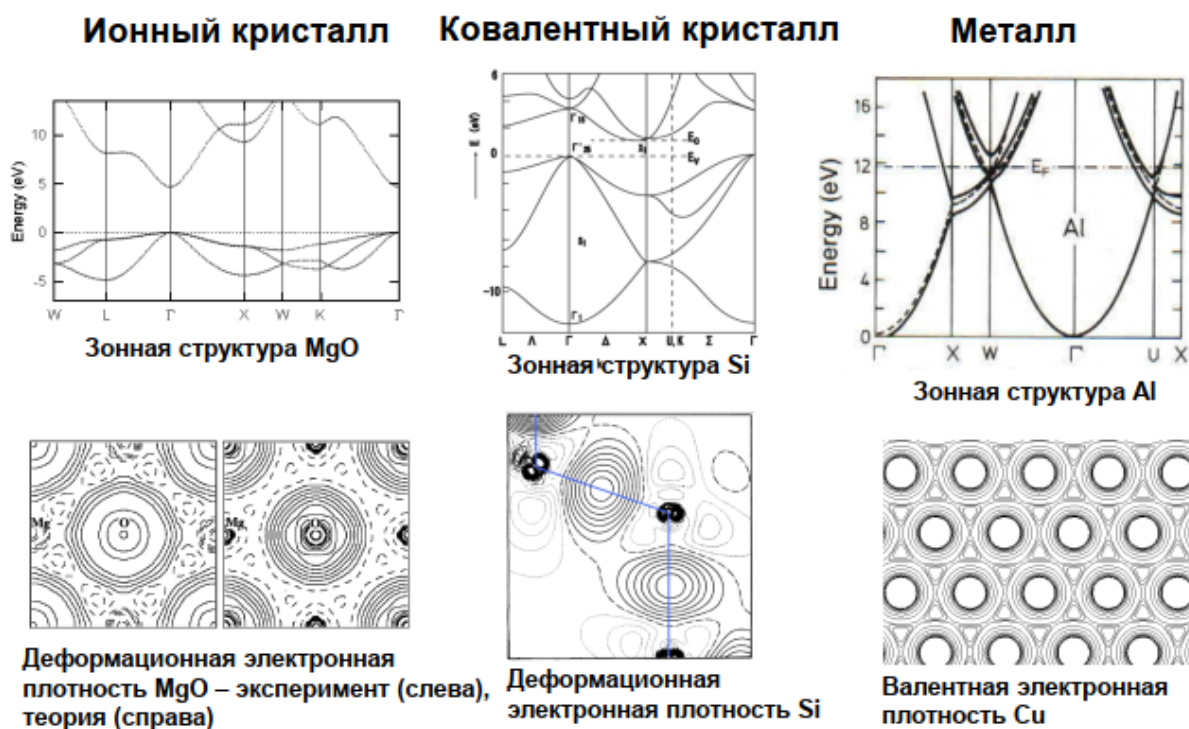
Edwards и др., SOLID STATE PHY, Vol 52

*Рисунок 22. Металлы и неметаллы*

Этот разрыв между занятой зоной и незанятой, называется запрещенной зоной. Занятая зона называется валентной зоной, не занятая – зоной проводимости. Если есть запрещенная зона и она большая, то мы имеем дело с диэлектриком или изолятором. Такие вещества не проводят ток (по крайней мере электроны в них не проводят ток, ионная проводимость возможна).

Если запрещенная зона есть, но она небольшая ( $4\text{eV}$  или меньше), значит это полупроводник. При отсутствии запрещенной зоны, при полном перекрытии между валентной зоной и зоной проводимости, мы имеем дело с металлом. Такие вещества прекрасно проводят ток.

В металлах зоны очень широкие, электроны обобществлены и принадлежат сразу всем атомам в структуре. Мы можем говорить об электронном газе, в первом приближении равномерно распределенном в пространстве (рисунок 23).



*Рисунок 23. Электронная структура: твердые тела*

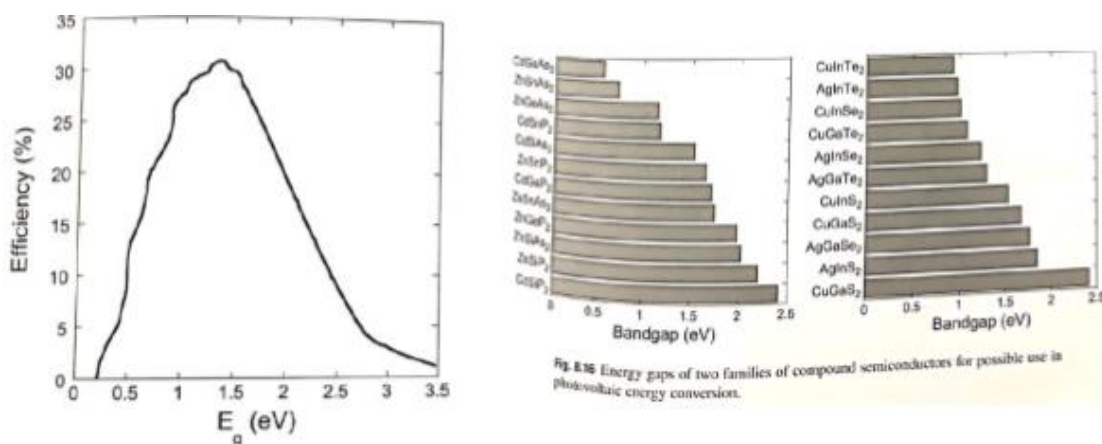
У ковалентных кристаллов зоны тоже широкие, степень перекрывания высокая. Электроны сильно сконцентрированы на связях между атомами.

В ионных кристаллах, как правило, зоны узкие и валентная электронная плотность сконцентрирована на анионах - они перетягивают на себя все электроны. Поскольку анионы находятся в структуре довольно далеко друг от друга, орбитальное перекрывание между ними мало. Низкое перекрывание означает маленькую ширину зоны. В ионных кристаллах можно даже прикинуть ширину запрещенной зоны зная положение атомных уровней энергии (рисунок 24). Например, катион – натрий отдает свои электроны хлору. Хлор берет электроны натрия, и у натрия остается пустой уровень. Энергия натрия валентного состояния соответствует зоне проводимости, ее центру тяжести, а уровни энергии атомов хлора соответствует центру тяжести валентной зоны. Разность между ними примерно соответствует ширине запрещенной зоне.

|    | Li             | NA             | K              | Rb             | Cs            |
|----|----------------|----------------|----------------|----------------|---------------|
| F  | 13.6<br>(11.5) | 11.6<br>(11.9) | 10.7<br>(12.8) | 10.3<br>(13.1) | 9.9<br>(13.4) |
| Cl | 9.4<br>(6.8)   | 8.5<br>(7.2)   | 8.4<br>(8.1)   | 8.2<br>(8.4)   | 8.3<br>(8.8)  |
| Br | 7.6<br>(5.7)   | 7.5<br>(6.1)   | 7.4<br>(7.0)   | 7.4<br>(7.3)   | 7.3<br>(7.6)  |
| I  | -<br>(4.5)     | -<br>(4.8)     | 6.0<br>(5.8)   | 6.1<br>(6.0)   | 6.2<br>(6.4)  |

**Рисунок 24. Ширины запрещенных зон и разность  $E(s, \text{катиона}) - E(p, \text{анион})$  для щелочных галогенидов**

Величина ширины запрещенной зоны очень важна, она определяет многие свойства, в частности, поглощение солнечного света, что важно в солнечной энергетике (рисунок 25).



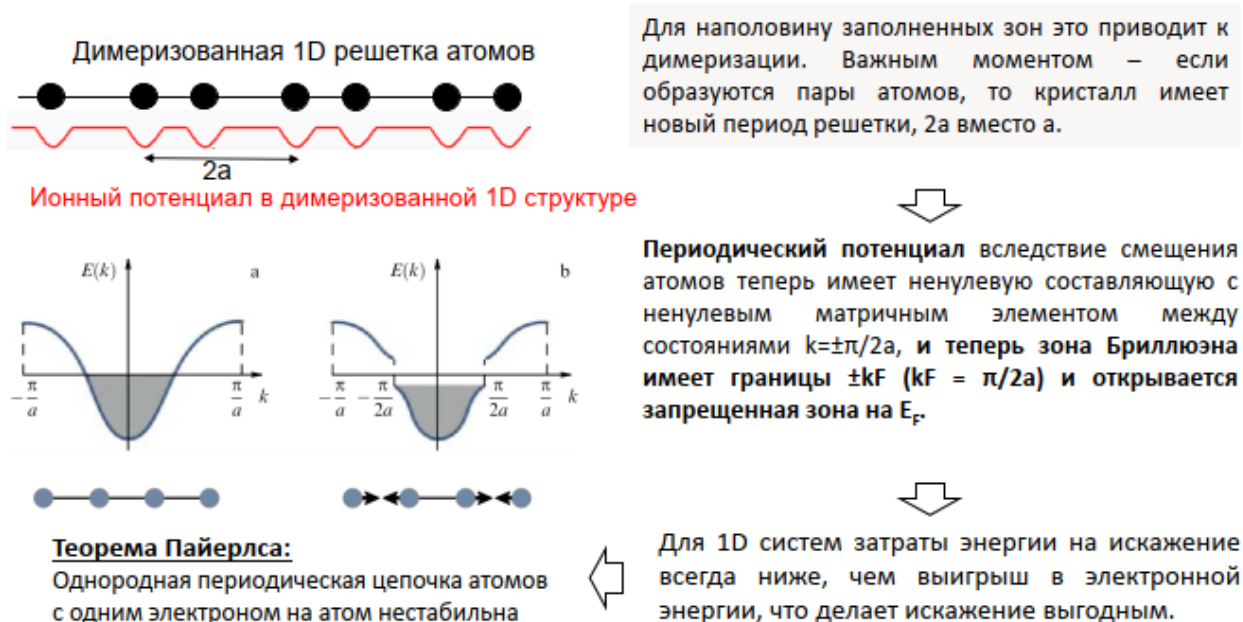
**Fig. 8.15** Ideal solar cell efficiency at 300 K plotted as a function of semiconductor band gap. Minor irregularities are caused by atmospheric absorption.

**Рисунок 25. Ширины запрещенных зон (33) для некоторых материалов (справа) и зависимость эффективности идеальной солнечной батареи от значения ширины 33**

Для того, чтобы вещество было хорошим фотовольтаическим материалом, необходимо, чтобы оно поглощало солнечный свет. Ученые У.Б. Шокли и Г. Квайссер вывели соотношение между пределом коэффициента полезного действия солнечной батареи и шириной запрещенной зоны ее материала. Максимальный КПД солнечной батареи достигается, если материал солнечной батареи имеет ширину запрещенной зоны равной 1,34 eV, и этот предел равен 33%.

Если использовать не один полупроводник, а два или больше и делать такие каскадные ячейки, то можно добиться большего КПД, чем предел Шокли-Квайссера. Сейчас известны каскадные ячейки с КПД более 50%.

Зонная теория также позволяет объяснить и предсказать особое искажение в структурах, так называемое пайерлсовское искажение. Оно приводит к понижению или даже полному исчезновению металлической проводимости (рисунок 26).



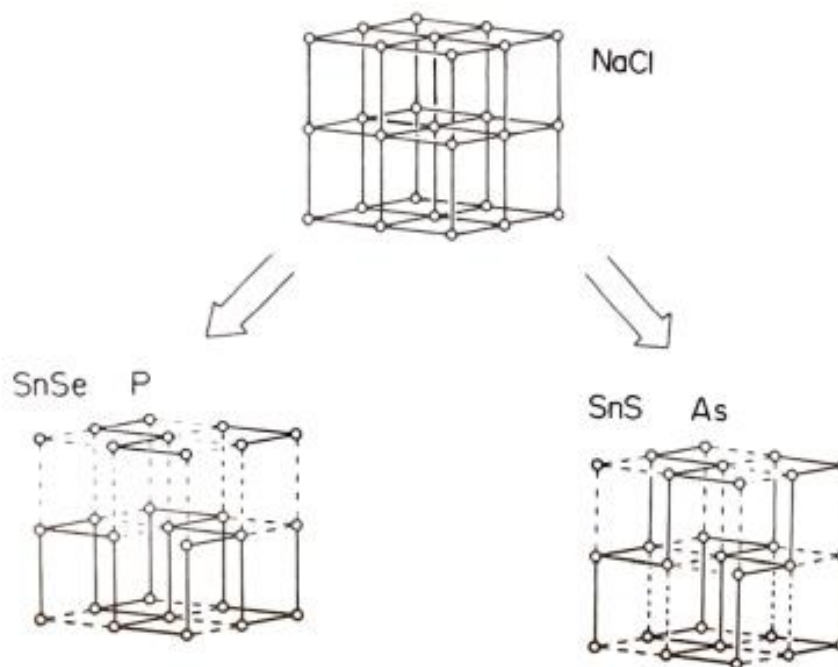
**Рисунок 26. Пайерлсовское искажение**

Представим одномерную цепочку атомов водорода. Пайерлс показал, что, поскольку в этой цепочке зона одна и она заполнена ровно наполовину,

это металл, и эта система является нестабильной. Она будет стабилизирована, если на границе занятых и незанятых состояний сделать разрыв. Данный разрыв приведет к удвоению параметров решетки и спариванию атомов, то есть атомы водорода будут образовывать молекулы  $H_2$ , и действительно, молекулы  $H_2$  очень устойчивы.

То же самое можно сказать и про любую другую систему с наполовину занятой зоной. Одномерная система такого рода будет нестабильна. Например, одномерная цепочка атомов лития или натрия тоже будет характеризоваться Пайерлсовской нестабильностью, которая приведет к искажению структуры, димеризации, удвоению параметров решетки и коллапсу металлического состояния.

Такого рода Пайерлсовские искажения есть и в трехмерных системах, хотя в трехмерном измерении Пайерлсовская теорема уже не имеет строгой силы (в нем есть факторы, которые могут запретить Пайерлсовское искажение).

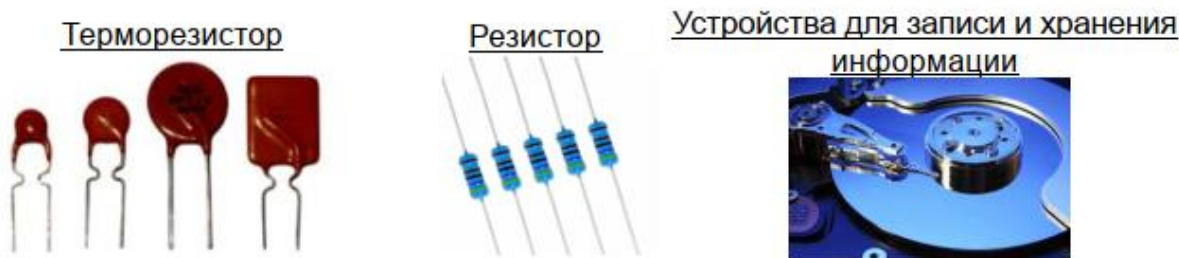


**Рисунок 27. Действие Пайерлсовского искажения**

На рисунке 27 наблюдается простая кубическая структура типа NaCl. Покрасим все атомы в один цвет. Пайерлсовское искажение такого рода структуры приводят, например, к структуре черного фосфора или ее двухатомного варианта - селенида олова (SnSe), или к структуре типа мышьяка или ее двухатомного варианта - структуре типа сульфида олова (SnS).

Пайерлсовские искажение находят практическое применение. При высоких температурах Пайерлсовское искажение могут исчезнуть, и тогда из полупроводника получится металл с неискаженной структурой (рисунок 28).

- $CsW_2O_6$  - немагнитный диэлектрик в низкотемпературной фазе (ниже 210 К)
- Тиошпинель  $CuIr_2S_4$  имеет переход металл-изолятор при 230 К с резким снижением электропроводности при охлаждении, сопровождающимся потерей локальных магнитных моментов.
- Шпинель  $MgTi_2O_4$  претерпевает переход металл-изолятор при охлаждении ниже 260 К.

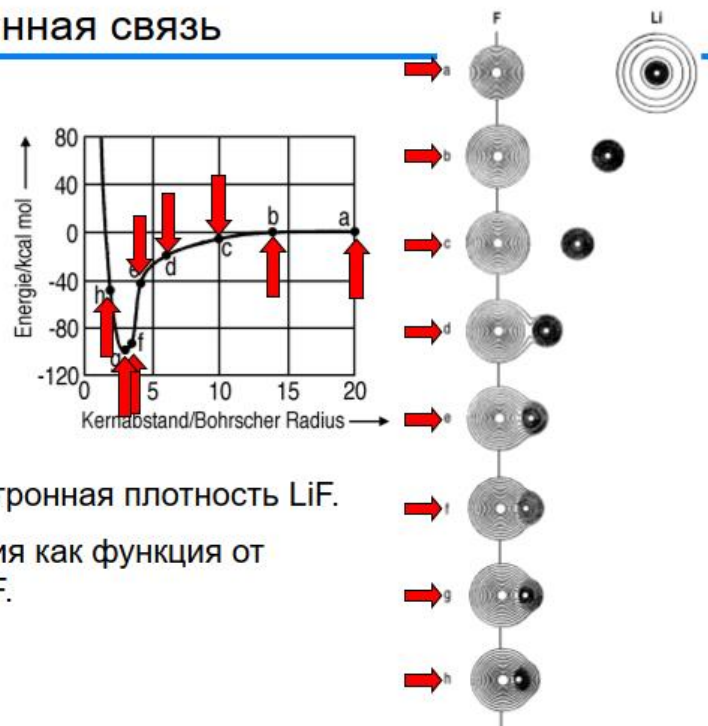


**Рисунок 28. Применение эффекта Пайерлсовского искажения**

Далее рассмотрим остальные типы химической связи. Начнем с ионной. Возьмем два атома с резко различными свойствами: фтор и литий, например, (рисунок 29).



## Ионная связь

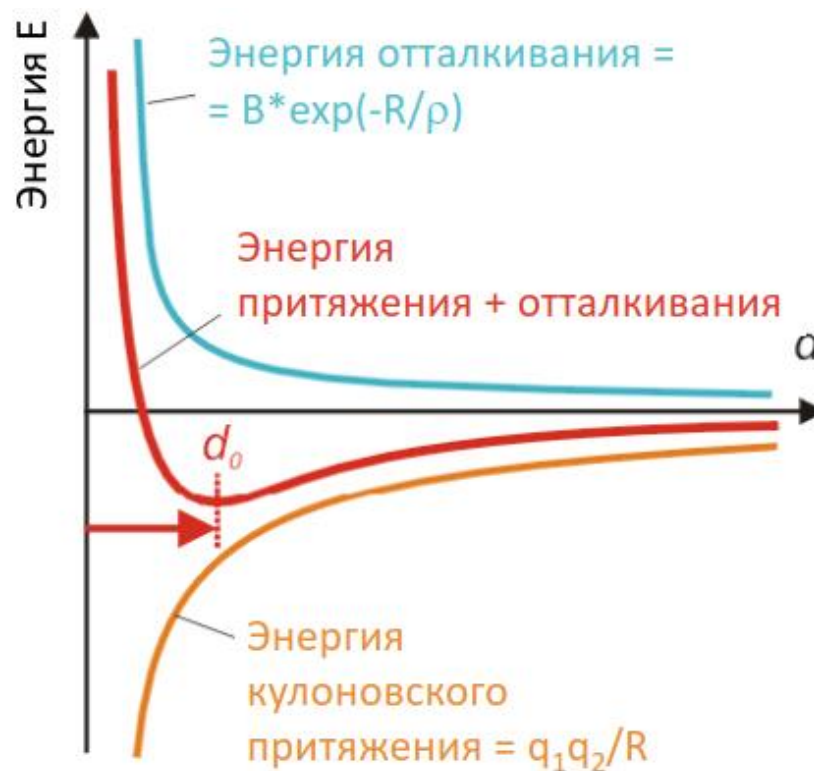


Справа: Электронная плотность LiF.

Слева: Энергия как функция от расстояния Li-F.

**Рисунок 29. Ионная связь**

На большом расстоянии в точке **a** они не взаимодействуют друг с другом. Фтор имеет высокую электронную плотность и это компактный атом, в то время как литий – это рыхлый, имеющий невысокую и довольно диффузную электронную плотность атом. По мере приближения атомов лития и фтора, они начинают понемногу видеть и взаимодействовать друг с другом. Их орбитали начинают перекрываться, и в ходе этого перекрывания довольно быстро обнаруживается, что фтор перетягивает на себя внешние электроны лития. Литий остается со своим остовом, а фтор как будто увеличивается при сближении. При очень близком сближении начинается отталкивание (рисунок 30).



**Рисунок 30. Ионная связь**

Данную энергию межатомного взаимодействия можно разложить на две составляющие. Одна из них - кулоновское притяжение разноименных зарядов, другая – это отталкивание, которое связано с проникновением остова лития в электронную оболочку фтора. Сумма этих взаимодействий дает характерную кривую с одним минимумом.

Если говорить про электростатическую энергию, то ее необходимо каким-то образом просуммировать (рисунок 31). Например, если мы возьмем одномерную цепочку атомов, то перед нами окажется знакопеременный ряд, который можно достаточно легко просуммировать в одном измерении.

Значение константы Маделунга играет важную роль в теории ионных кристаллов. В целом, невозможно вычислить константу Маделунга аналитически. Мощный метод вычислений периодических систем был разработан Эвальдом.

*summation.*

Example: 1D chain  $\oplus \ominus \oplus \ominus \oplus \ominus \oplus \ominus$

$$\ln(1+x) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{x^n}{n} \rightarrow \alpha = 2 \left( 1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \dots \right) = 2 \ln 2.$$

Равновесное расстояние определяется условием  $\partial U / \partial R = 0$ , из чего следует результат:

$$(R_0/\rho)^2 e^{-R_0/\rho} = \alpha q^2 / \rho z \lambda$$

Один из корней этого выражения определяет значение  $R_0$ , минимальная энергия:

$$\frac{U_0}{N} = -\frac{\alpha q^2}{R_0} \left( 1 - \frac{\rho}{R_0} \right)$$

Для NaCl постоянная Маделунга  $\alpha = 1.75$ . Межатомное расстояние  $R_0 = \alpha/2 = 2.8 \text{ \AA}$ . Заряд  $q = e$ . Отталкивающее взаимодействие очень короткодействующее, порядка  $\rho = 0.1 R_0$ . Отсюда  $U/N = -8 \text{ eV}$ , то есть ионная связь очень сильная. Это выражается в высокой температуре плавления. Так, температура плавления NaCl около 1100 K, в то время как температура плавления металлического Na около 400 K.

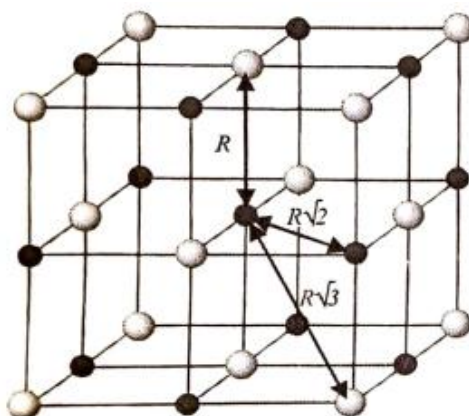
### ***Рисунок 31. Кулоновские взаимодействия***

Можно оценить энергию связи (рисунок 32). Она будет составлять несколько eV, т. е. ионная связь значительная и сильная. Температура плавления NaCl в три раза выше температура плавления металлического натрия, т. е. ионная связь более сильная, чем металлическая.

|                           | NaF   | NaCl  | NaBr  | NaI   | MgO   | CaO   |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d_{12}$                  | 0.231 | 0.279 | 0.294 | 0.318 | 0.211 | 0.241 |
| $z_1z_2$                  | -1    | -1    | -1    | -1    | -4    | -4    |
| Температура плавления, °С | 988   | 801   | 740   | 660   | 2852  | 2614  |
| Температура кипения, °С   | 1695  | 1441  | 1393  | 1300  | 3600  | 2850  |
| Твердость по Моосу        | 3     | 2     | 1.5   | 1     | 6     | 4.5   |

*Рисунок 32. Таблица ионной связи*

В трехмерном случае знакопеременный ряд становится очень сложно суммировать, так как у каждого атома очень много дальних соседей. Особенность знакопеременного ряда в том, что каждый новый член а сопоставим по величине с предыдущим (рисунок 33). Можно суммировать до миллионных соседей, но ряд все равно не будет сходиться. Он сойдется только на бесконечности.



$$\varphi = -\frac{z^2 e^2}{R} \left( \frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} \dots \right) = -A \frac{z^2 e^2}{R}$$

Этот ряд условно сходится. Для его расчета необходимы специальные методы (например, метод Эвальда).

Число  $A$  называется постоянной Маделунга

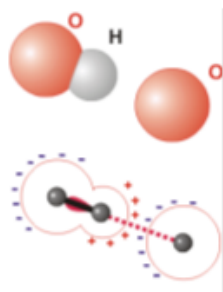
*Рисунок 33. Кулоновское взаимодействие на примере структуры NaCl*

Поэтому необходимо придумывать особые приемы. Наиболее часто используется метод Эвальда, который связан с суммированием кулоновского ряда на бесконечности. Если рассматривать такие свойства, как температуры плавления и кипения, твердость, видно, что они связаны с величиной зарядов. Например, в хлориде натрия  $\text{NaCl}$  и натрий, и хлор однозарядные, их произведение зарядов 1, а в оксиде магния двухзарядные  $\text{Mg}$  и  $\text{O}$  дают произведение зарядов, равное 4. Мы видим значительную разницу между температурами плавления и кипения у этих соединений - у  $\text{MgO}$  эти показатели на порядок выше.

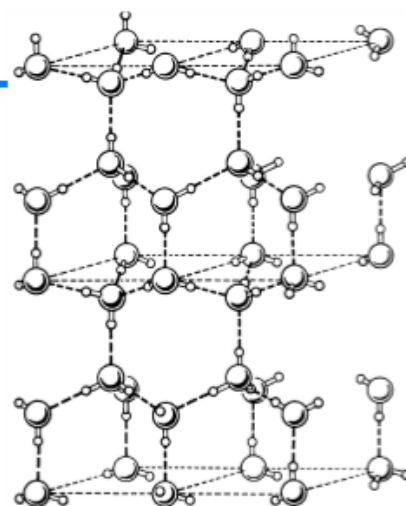
Далее перейдем к водородной связи. Рассмотрим ряд соединений водорода с элементами 16 группы (рисунок 34):  $\text{H}_2\text{Te}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . В данном ряду температура плавления падает, потому что теллур более поляризуем, чем селен, а селен более поляризуем, чем сера, и поэтому Ван-дер-ваальсовы связи более выражены. Поэтому,  $\text{H}_2\text{Te}$  замерзает легче, чем  $\text{H}_2\text{S}$ . То же самое с температурой кипения -  $\text{H}_2\text{Te}$  кипит практически при  $0^\circ\text{C}$ , а  $\text{H}_2\text{S}$  – при  $-62^\circ\text{C}$ .

Из данного тренда выбивается вода  $\text{H}_2\text{O}$ , что объясняется образование водородных связей. Если посмотреть на структуру льда, то видно, что каждая молекула воды имеет 4-х соседей, расположенных по вершинам тетраэдра. Данная молекула состоит из атома кислорода, связанного с двумя водородами. Каждый из этих водородов смотрит напрямиком на атом кислорода соседней молекулы, а атом кислорода по двум другим направлениям смотрит на атомы водорода двух других молекул. Атом кислорода связан с двумя атомами водорода сильными ковалентными связями и с двумя атомами водорода соседних молекул относительно слабыми водородными связями.

## Водородная связь



Особый случай  
ионно-ковалентной связи



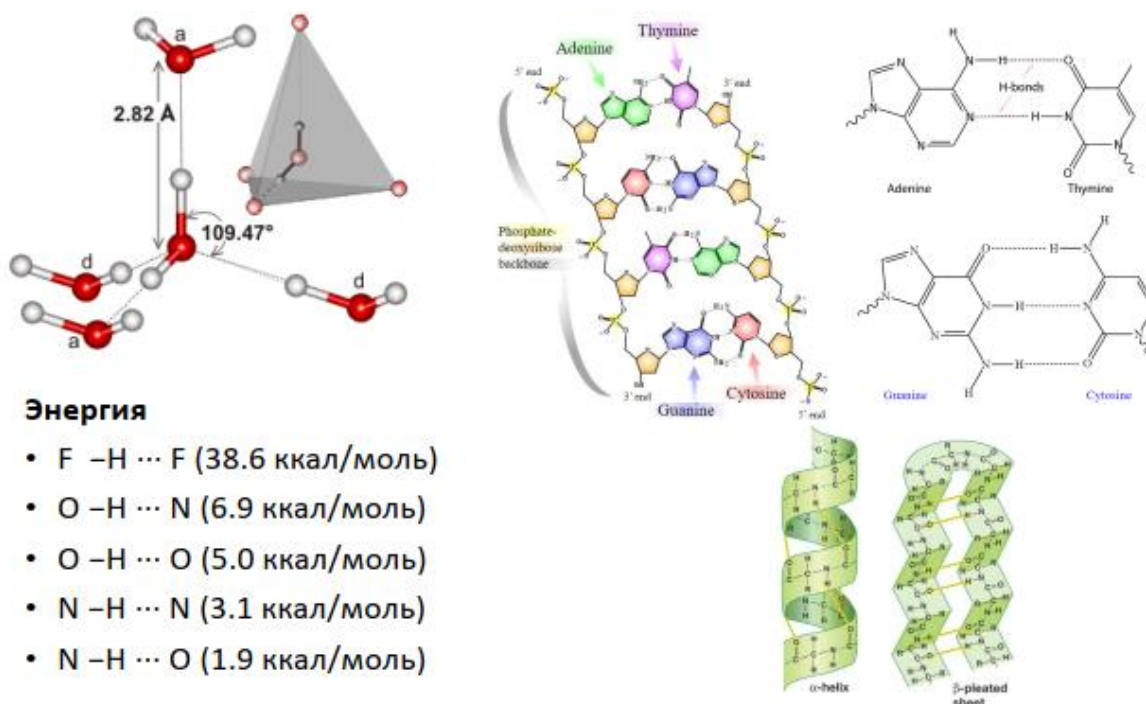
|   | $\text{H}_2\text{Te}$ | $\text{H}_2\text{Se}$ | $\text{H}_2\text{S}$ | $\text{H}_2\text{O}$ |
|---|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|
| Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$ | -48                   | -63                   | -83                  | 0                    |
| Температура кипения, $^{\circ}\text{C}$   | -4                    | -43                   | -62                  | 100                  |

*Рисунок 34. Водородная связь*

Почему образуется водородная связь? У кислорода 4 электронные пары, две связывающие, заточенные на свои атомы водорода, а две так называемые неподеленные электронные пары. Атом кислорода не знает, что ему делать с неподеленными электронными парами, ведь их ни с кем не поделишь, это уже готовые электронные пары.

Неподелённые электронные пары кислорода частично обобществляется с атомами водорода из других молекул – это одно объяснение водородной связи. Другое ее объяснение - водород, положительно заряжен, кислород - отрицательно, и между ними существует электростатическое взаимодействие. Таким образом, у водородной связи есть и ионная составляющая, связанная с кулоновским взаимодействием, и ковалентная составляющая, связанная с взаимодействием неподеленной электронной пары кислорода с атомом водорода, лишившимся своего электрона.

Водородные связи широко распространены в природе. Они играют огромную роль в биохимии. Например, молекула ДНК, состоит из двух спиралей, которые крепятся друг другу именно посредством водородных связей. Благодаря водородным связям наблюдается комплементарность между нуклеиновыми кислотами, например, аденин и тимин комплементарны или гуанин и цитозин комплементарны, потому что их фрагменты подходят друг другу по паттерну водородных связей (рисунок 35).



**Рисунок 35. Водородная связь и энергия**

Энергия водородной связи достаточно большая, чтобы обеспечить стабильность двойной спирали, но в то же время достаточно маленькая, чтобы эту двойную спираль можно было расщепить - именно это происходит в момент деления клетки.

Водородные связи объясняют вторичные белковые структуры - альфа-спираль и бета-лист, которые достаточно жесткие. Например, человеческий волос состоит из белков конфигурации бета-листа, и это конструкция обязана своей жесткостью именно водородным связям.

Водородные связи образуются не только с участием кислорода, но также с участием азота, фтора и в целом электроотрицательных атомов. Исключением является хлор, с ним водородных связей, по крайней мере сильных, не образуется. Самая сильная водородная связь происходит с участием фтора, чемпиона по электроотрицательности.

Ван-дер-ваальсовы связи образуются, когда взаимодействуют мгновенные диполи или более высокого порядка мультипольные моменты атомов или молекул.

Рассмотрим в качестве примера два атома благородного газа, предположим, два атома аргона. Аргон нейтральный, сферически симметричный, но электроны в нем постоянно движутся. Если в данный момент времени окажется, что электронов больше с одного конца электронного облака, то соседний атом аргона постарается вывести оттуда свои электроны в противоположный конец, то есть получается некий такой танец электронов. Можно посчитать энергию этого электронного танца. Оказывается, что она отрицательная, стабилизирующая.

Если у молекулы есть форма, то можно говорить о молекулярном диполе, дипольном моменте, или квадрупольном моменте, или моменте более высокого порядка. Если эти молекулы вращаются, то могут возникать похожие эффекты, их тоже можно относить к ван-дер-ваальсовым взаимодействиям.

Основные виды дипольных взаимодействий:

Диполь – дипольные взаимодействия: между постоянными дипольными моментами молекул.

Диполь – индуцированный диполь взаимодействия: между постоянным диполем одной молекулы и индуцированным диполем другой молекулы.

Индуцированный диполь – индуцированный диполь взаимодействия (дисперсионные взаимодействия): взаимодействия между мгновенными дипольными моментами. Всегда приводят к притяжению. Определяются поляризуемостью молекул.



Немецкий физик Фриц Лондон связал энергию дисперсионного взаимодействия с поляризуемостью атомов. Дисперсионная энергия пропорциональна произведению поляризуемостей и обратно пропорциональна расстоянию между атомами в шестой степени (рисунок 36), она также связана с потенциалами ионизации атомов. Чем выше поляризуемость  $\alpha$ , тем сильнее дисперсионное взаимодействие.

**Формула Лондона для дисперсионной энергии:**

$$E_{AB}^{\text{disp}} \approx -\frac{3}{2} \frac{I_A I_B}{I_A + I_B} \frac{\alpha_A \alpha_B}{R^6}$$

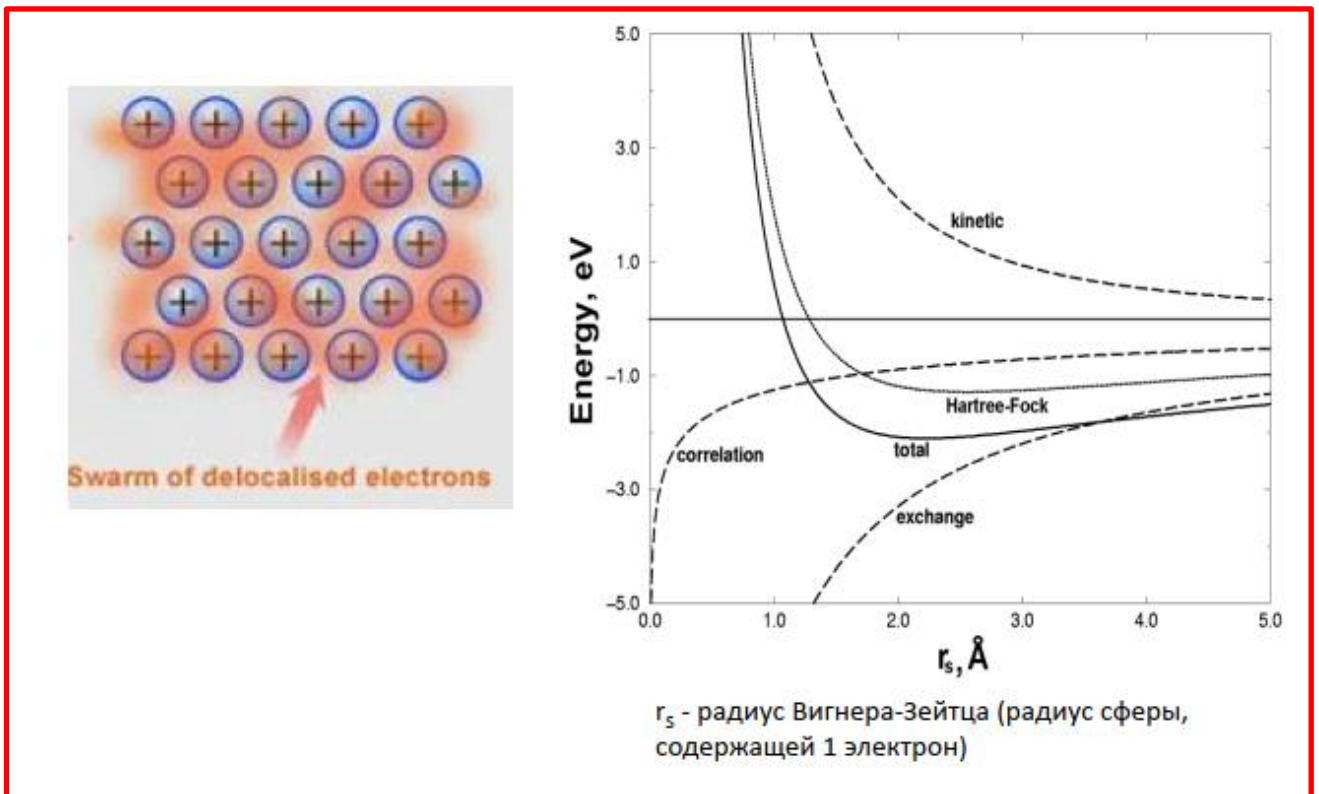
$I_A$  и  $I_B$  - потенциалы ионизации атомов А и В,  $\alpha_A$  и  $\alpha_B$  – их поляризуемости

***Рисунок 36. Формула Лондона для дисперсионной энергии***

Далее рассмотрим металлическую связь. В первом приближении металлы можно рассматривать как ионные остовы (если атом металла отдает свой валентный электрон в коллективное пользование, остается положительно заряженный ионный остов), погруженные в электронный газ.

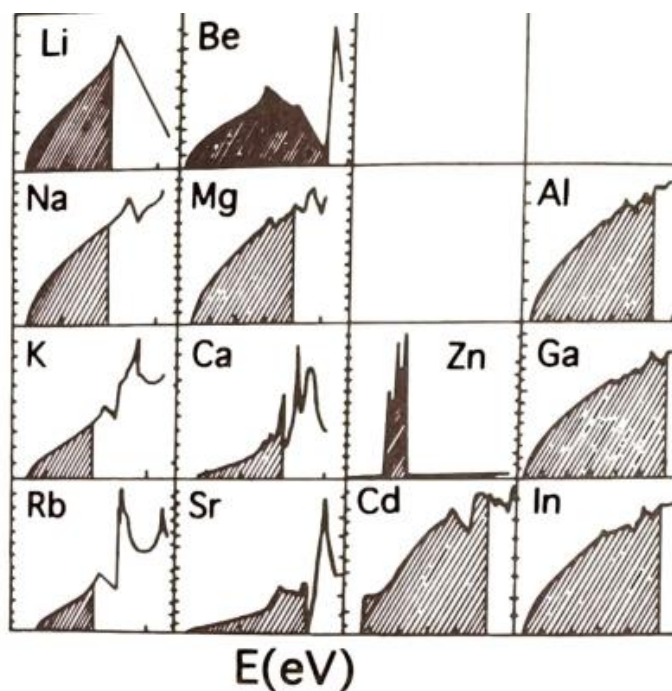
Можно рассчитать энергию такого рода состояния в зависимости от плотности электронного газа. Рассчитать радиус Вигнера-Зейтца – это радиус сферы, внутри которой содержится один электрон. Чем больше этот радиус, тем меньше электронная плотность.

На графике (рис. 37) видно, что при больших радиусах электронная плотность низкая, а при нулевом радиусе - бесконечно большая электронная плотность. Также наблюдается характерный минимум в районе 2eV – это типичная энергия связи для металлов в пересчете на 1 электрон.



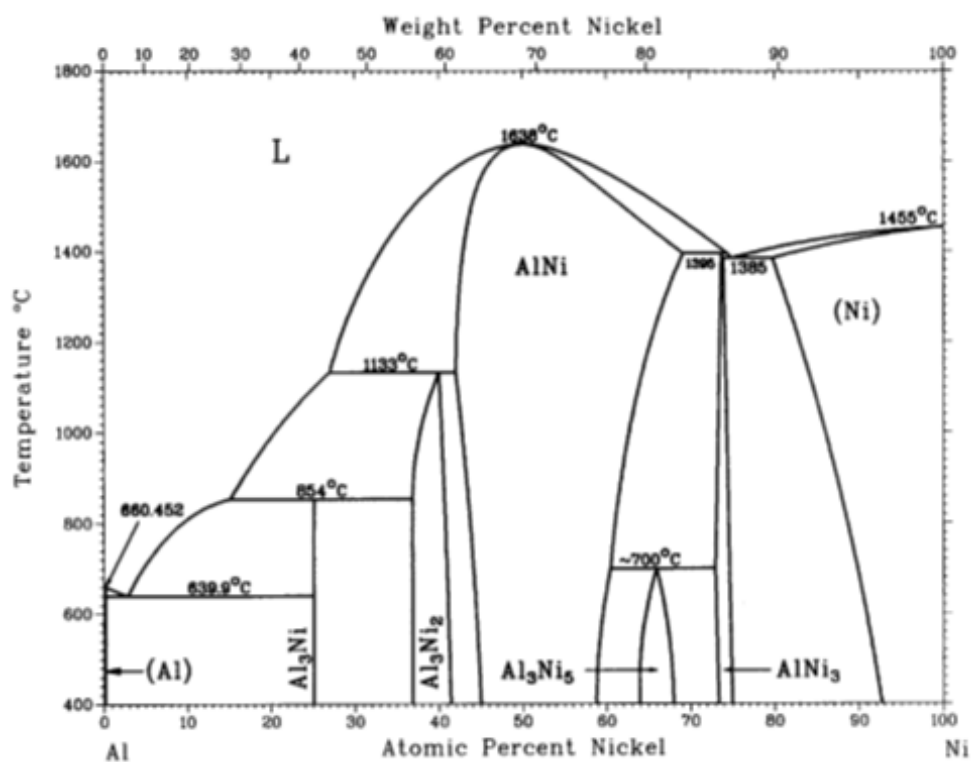
*Рисунок 37. Металлическая связь*

Кинетическая энергия электронов в электронном газе очень велика. Теория электронного газа (теория свободных электронов) объясняет многие вещи в поведении металлов. На основании модели газа свободных электронов, плотности состояний электронов, то есть число электронов, обладающих заданной энергией, очень близки к зависимости  $E^{1/2}$  (рисунок 38). Модель свободных электронов хорошо работает в калии, натрии, магнии, но в бериллии и кальции - уже хуже, в цинке - совсем плохо. Для многих металлов форма функции плотности электронных состояний согласуется с предсказанием теории свободных электронов.



*Рисунок 38. Электронные плотности некоторых металлов*

Интерметаллиды имеют очень странные химические составы, которые возможно предсказать на компьютере, однако объяснить не так просто (рисунок 39).

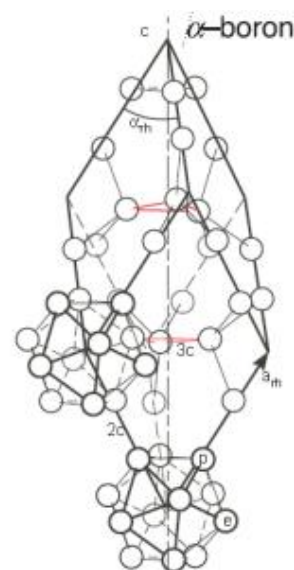


*Рисунок 39. Интерметаллиды*

Металлическая связь является объектом дискуссий. Металлическую связь не следует рассматривать как отдельный тип химической связи, ее проще рассмотреть как многоцентровую ковалентную связь, то есть предельный случай делокализации электронов. Этот подход был сформирован Л. Полингом (рисунок 40). Металлическое состояние вещества и металлическая связь—это разные вещи.



**Существуют 1D-металлы!**

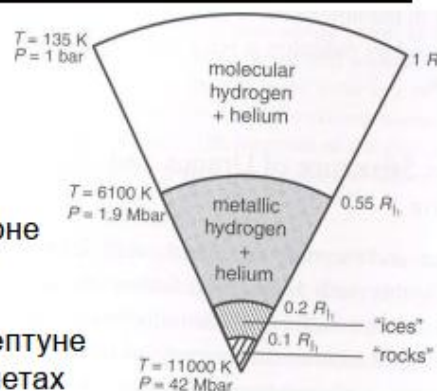
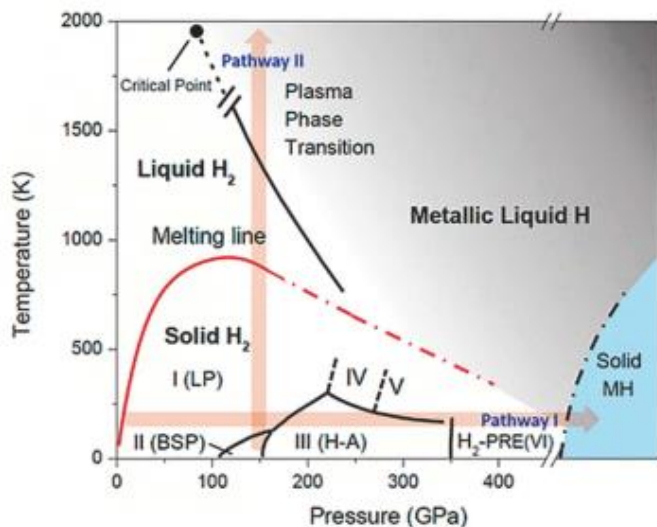


**Некоторые неметаллы имеют делокализованные электронные распределения**

*Рисунок 40. Подход Л. Полинга*

Вещество можно перевести из металлического состояния в диэлектрическое и наоборот, и такого рода переходы очень важны как в технологиях, так и в природе (рисунок 41). Например, в технологиях этот переход важен при регулировки электропроводности в приборах записи информации, в датчиках. В природе переход из диэлектриков в металл очень важен для объяснения процессов внутри планет, например, планеты-гиганты Сатурн и Юпитер обладают очень сильными магнитными полями. Магнитное поле Юпитера на порядок сильнее, чем магнитное поле Земли. Как же это объяснить? В нашей планете магнитное поле не связано с магнитными свойствами железа, формирующего ядро. При высоких давлениях и

температурах земного ядра железо уже не магнит, но оно по-прежнему является металлом. Конвективное движение, турбулентные потоки электропроводящего вещества земного ядра создают магнитное поле.



- Металлический водород в Юпитере и Сатурне
- Планетные магнитные поля
- „Гелиевый дождь“ в Сатурне
- Возможная металлизация  $H_2O$  в Уране и Нептуне
- Металлический  $SiO_2$  в гигантских (экзо)планетах

**Рисунок 41. Переходы металл-диэлектрик в природе**

Какова же природа магнитного поля Юпитера и Сатурна? Не факт, что там есть железные ядра ( может быть есть какое-то очень маленькое железное ядро, которым нельзя объяснить природу такого сильного поля), но там есть металлический водород, и конвекция металлического водорода создает сильное магнитное поле этих планет.

Еще один интересный процесс, связанный с Юпитером и Сатурном (отметим, что данные планеты состоят из смеси гелия и водорода) – это генерация энергии на этих планетах. Данные планеты излучают больше тепла, чем получают от Солнца, значит они каким-то образом генерируют его в своих недрах. Механизм, который был предложен для объяснения этого явления, называется гелиевый дождь.

При высоких давлениях и температурах в недрах этих планет водород переходит в металлическое состояние, а гелий – нет, и возникает несмесимость металлического водорода и неметаллического гелия. Гелий выделяется в капельки и, как более плотное вещество, падает. Гравитационная энергия падения более плотных капелек гелия переходит в тепловую энергию из-за трение этих капелек об окружающее вещество. Именно так объясняется на сегодняшний день избыточное тепло Юпитера и Сатурна.

Как можно описать переход из неметаллов в металл? Какие существуют критерии? Почему одни вещества металлы, а другие неметаллы? Почему, например, у натрия электропроводность высокая, а у серы низкая?

Существуют разные критерии разных степеней сложности и наглядности. Например, критерий Мотта, связанный с минимальной металлической проводимостью или критерий Гольдхаммера-Герцфельда, который мы рассмотрим более подробно (рисунок 42).

### Критерий Гольдхаммера-Герцфельда

$$\frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} = \frac{R}{V}$$

$n$  показатель преломления  
 $R$  мольная рефракция  $\frac{4}{3}\pi N\alpha$   
 $V$  мольный объем  $1/\rho$

### Критерий Мотта

$$n_c^{1/3} a_H^* \sim 0.25,$$

$n_c$  – Критическая плотность носителей вблизи  $E_F$   
 $a_H^*$  – Боровский радиус электрона

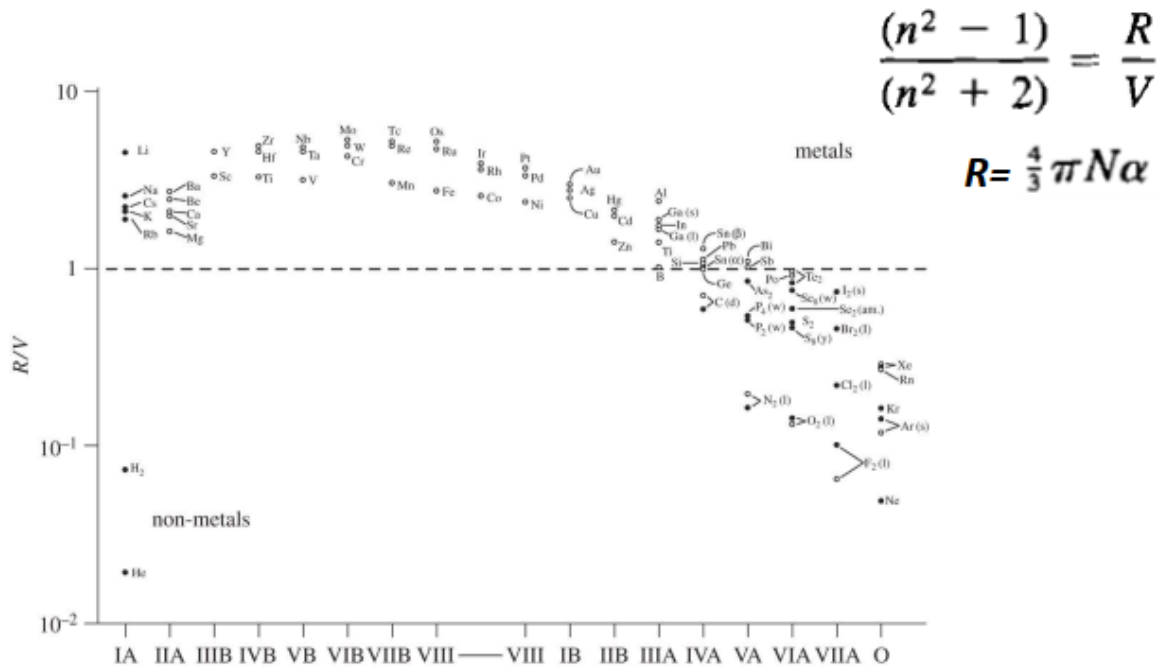
### Минимальная металлическая проводимость

$$\sigma_{\min} = C_{\text{Mott}} \left( \frac{e^2}{h} \right) n_c^{1/3}$$

$C_{\text{Mott}}$  константа, включающая беспорядок

### *Рисунок 42. Критерии перехода металл-диэлектрик*

Существует соотношение Клаузиуса-Моссотти, говорящее о том, что показатель преломления  $N$  связан с мольной рефракцией (сумма всех поляризуемостей атомов, входящих в данное вещество, помноженное на  $4/3\pi$ ). Посмотрим по отдельности на левую и правую сторону формулы (рисунок 43).



**Рисунок 43. Металлизация как поляризационная катастрофа**

Левая часть не может быть больше 1. Она приближается к единице, когда показатель преломления равен бесконечности, что имеет место в металлах. Правая часть уравнения - мольная рефракция, поделенная на объем, растет с уменьшением объема. Если атомные поляризуемости – это константы, то правая сторона растет (причем может расти неограниченно) по мере сжатия вещества. Когда она принимает величину, равную единице, левая сторона показывает, что показатель преломления равен бесконечности, и вещество стало металлом. Таким образом, это критерий металлизации.

Поляризационная катастрофа - это когда вещество становится бесконечно поляризуемым из-за крайне легкого смещения электронного облака.

Получаем критерий металличности: меньше 1 - неметаллы, больше - металлы. Есть несколько исключений, однако их значения очень близки к границе. Например, бор чуть выше границы, то есть он должен был бы быть металлом, но он полупроводник; кремний чуть выше границы, и он также полупроводник. Олово имеет две фазы – одна металлическая, другая

полупроводящая. Этот элемент тоже возле границы, но ближе к металлам. Сурьма – это узкозонный полупроводник, который находится чуть выше границы. Остальные элементы описываются просто идеально. Таким образом, критерий Гольдхаммера-Герцфельда позволяет классифицировать элемент на металлы и неметаллы.

Согласно рисунку 44, металлам, в целом, присущи гораздо большие поляризуемости, чем неметаллам, что также согласуется с критерием Гольдхаммера-Герцфельда.

| Periodic Table with Atomic Number, Element Symbol, and Computed Polarizability |                   |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |
|--|-------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 1<br>H<br>0.09   |                   |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 2<br>He<br>0.02  |
| 3<br>Li<br>9.10  | 4<br>Be<br>1.34   |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 5<br>B<br>1.51   | 6<br>C<br>0.73   | 7<br>N<br>0.52   | 8<br>O<br>0.54   | 9<br>F<br>0.46   | 10<br>Ne<br>0.43 |
| 11<br>Na<br>11.80  | 12<br>Mg<br>3.18  | 3                | 4                | 5                | 6                | 7                | 8                | 9                | 10               | 11               | 12               | 13<br>Al<br>5.23 | 14<br>Si<br>2.19 | 15<br>P<br>1.34  | 16<br>S<br>1.30  | 17<br>Cl<br>1.02 | 18<br>Ar<br>0.91 |
| 19<br>K<br>19.69   | 20<br>Ca<br>6.22  | 21<br>Sc<br>5.09 | 22<br>Ti<br>4.49 | 23<br>V<br>4.48  | 24<br>Cr<br>4.33 | 25<br>Mn<br>3.48 | 26<br>Fe<br>3.07 | 27<br>Co<br>3.01 | 28<br>Ni<br>3.12 | 29<br>Cu<br>3.01 | 30<br>Zn<br>2.24 | 31<br>Ga<br>4.47 | 32<br>Ge<br>2.55 | 33<br>As<br>1.97 | 34<br>Se<br>1.90 | 35<br>Br<br>1.67 | 36<br>Kr<br>1.56 |
| 37<br>Rb<br>22.14  | 38<br>Sr<br>7.60  | 39<br>Y<br>5.57  | 40<br>Zr<br>4.63 | 41<br>Nb<br>4.45 | 42<br>Mo<br>4.08 | 43<br>Tc<br>3.80 | 44<br>Ru<br>3.64 | 45<br>Rh<br>3.49 | 46<br>Pd<br>2.87 | 47<br>Ag<br>3.29 | 48<br>Cd<br>2.54 | 49<br>In<br>5.01 | 50<br>Sn<br>3.02 | 51<br>Sb<br>2.37 | 52<br>Te<br>2.22 | 53<br>I<br>1.97  | 54<br>Xe<br>1.82 |
| 55<br>Cs<br>26.99  | 56<br>Ba<br>11.07 | 57–71            | 72<br>Hf<br>3.19 | 73<br>Ta<br>2.47 | 74<br>W<br>2.40  | 75<br>Re<br>2.40 | 76<br>Os<br>2.15 | 77<br>Ir<br>2.05 | 78<br>Pt<br>2.05 | 79<br>Au<br>2.00 | 80<br>Hg<br>1.85 | 81<br>Tl<br>7.00 | 82<br>Pb<br>4.16 | 83<br>Bi<br>4.04 | 84<br>Po<br>2.98 | 85<br>At<br>2.40 | 86<br>Rn<br>2.11 |

**Рисунок 44. Поляризуемость нейтральных атомов**

На рисунке 45 представлены границы между металлами и неметаллами. Она пролегает как граница между высокополяризуемыми и низкополяризуемыми атомами.



| Металлические структуры |    |      |    |    |    |    |    |    |    |    |    | Атомные структуры |    | Молекулярные структуры |    |    |    |
|-------------------------|----|------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-------------------|----|------------------------|----|----|----|
|                         |    |      |    |    |    |    |    |    |    |    |    | B                 | C  | N                      | O  | F  | Ne |
| Li                      | Be |      |    |    |    |    |    |    |    |    |    | Al                | Si | P                      | S  | Cl | Ar |
| Na                      | Mg |      |    |    |    |    |    |    |    |    |    | Ga                | Ge | As                     | Se | Br | Kr |
| K                       | Ca | Sc   | Ti | V  | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | In                | Sn | Sb                     | Te | I  | Xe |
| Rb                      | Sr | Y    | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | Tl                | Pb | Bi                     | Po | At | Rn |
| Cs                      | Ba | La*  | Hf | Ta | W  | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg |                   |    |                        |    |    |    |
| Fr                      | Ra | Ac** |    |    |    |    |    |    |    |    |    |                   |    |                        |    |    |    |

\* Лантаноиды: Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu  
 \*\* Актиниды: Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lw

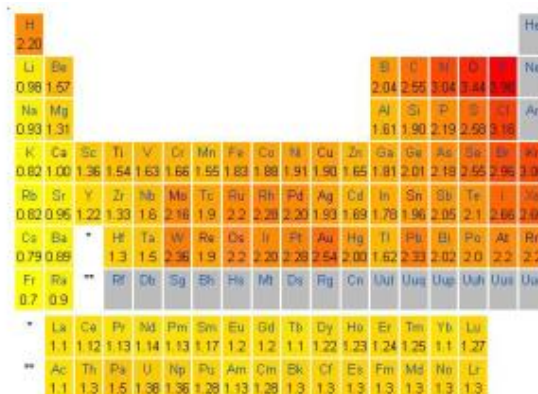
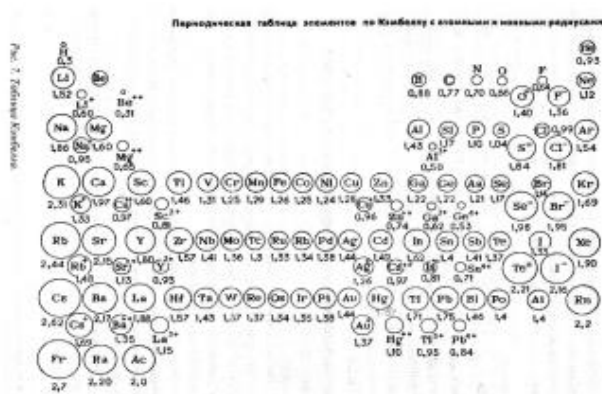
**Рисунок 45. Граница между металлами и неметаллами**

Помимо поляризуемости важны и другие свойства, например, радиус. Существуют металлические (для металлического состояния), атомные, ковалентные и ионные радиусы. Если мы говорим о катионе, то есть об атоме, потерявшем электроны, то его радиус меньше, чем у нейтрального атома; если мы говорим об анионе, то есть об атоме, который приобрел электроны, то его радиус больше, чем радиус нейтрального атома. Существуют хорошо известные шкалы атомных и ионных радиусов атомов.

Электроотрицательность – это другое важнейшее свойство, которое характеризует способность атома забирать чужие электроны и не отдавать свои. Самый электроотрицательный элемент в таблице Менделеева - это фтор. Как правило, неметаллы имеют высокую, а металлы низкую электроотрицательность.

До сих пор ведутся дискуссии об электроотрицательности как о важнейшем химическом свойстве (рисунок 46, 47). Первое определение электроотрицательности было дано великим химиком Л. Полингом, который определил ее следующим образом: энергия связи между атомами А и В двухатомной молекулы имеет две составляющие - ковалентную (равна полусумме гомоатомных энергий связи) и ионную (возникает переток

электронов между атомами, который приводит к стабилизации). Величина энергетической стабилизации – квадрат разности электроотрицательностей».



**Электроотрицательность:** мера способности атома смещать к себе электроны других атомов.

**Атомный (ионный) радиус:** радиус сферы, в которой находится 95% электронов атома (иона).

Теряя электроны, атомы уменьшаются:  
 $R_{\text{ion}}(A^+) < R_{\text{cov}}(A) < R_{\text{met}}(A) < R_{\text{vdW}}(A) < R_{\text{ion}}(A^-)$

**Поляризуемость  $\alpha$ :** мера деформации d электронной плотности атома во внешнем электрическом поле E:  $d = \alpha E$ . Чем больше атом, тем он более поляризуем.

Table 9.2. Polarizabilities for cations and anions found in low-permittivity oxides and fluorides (Shannon 1993)

| Anions                             | Cations                             |
|------------------------------------|-------------------------------------|
| F <sup>-</sup> 1.63 Å <sup>3</sup> | B <sup>3+</sup> 0.05 Å <sup>3</sup> |
| O <sup>2-</sup> 2.01               | Be <sup>2+</sup> 0.3                |
| OH <sup>-</sup> 2.18               | Si <sup>4+</sup> 0.85               |
|                                    | Al <sup>3+</sup> 0.29               |
|                                    | Mg <sup>2+</sup> 1.31               |
|                                    | Fe <sup>2+</sup> 2.22               |
|                                    | Ca <sup>2+</sup> 3.15               |

**Рисунок 46. Основные свойства атомов: 1) таблица электроотрицательностей, 2) таблица ионных радиусов**

**Электроотрицательность X по Полингу:**  
 $D_{AB} = 1/2(D_{AA} + D_{BB}) + \Delta X^2$   
X – относительно F ( $X_F=4$ ), в единицах эВ<sup>1/2</sup>.

**Электроотрицательность X по Оганову ☺ :**  
 $D_{AB} = 1/2(D_{AA} + D_{BB}) * [1 + \Delta X^2]$   
X – относительно F ( $X_F=4$ ), безразмерная величина

**Электроотрицательность X по Малликену:**  
 $X_A = (I_A + A_A) / 2$ ,  
где I и A это потенциал ионизации и сродство к электрону.  
X – абсолютная, в единицах эВ.  
Физ.смысл – химический потенциал электрона в атоме!  
(Малликеновская электроотрицательность поверхности кристалла – это работа выхода электрона!)

**Рисунок 47. Основные формулы для расчета электроотрицательности**

Электроотрицательность Л. Полинга имеет странные единицы размерности - корень квадратный из энергии – это относительная шкала. Полинг предложил взять за основу электроотрицательность фтора, равную 4, и относительно него калибровать все остальные значения. Стоит помнить, что важны только разности электроотрицательностей, но не сами величины.

Профессор А.Р. Оганов и его ученик К. Тантардини переделали шкалу Л. Полинга. Они взяли ионную довеску, связанную с разностью электроотрицательностей не как аддитивную, а как мультипликативную. Полученная шкала работает лучше, и электроотрицательность в данном случае безразмерная величина, что удобно.

Также интересна шкала электроотрицательности по Малликену. В ней электроотрицательность является полусуммой потенциалов ионизации. Это абсолютная шкала - конкретные величины для каждого элемента имеют смысл. Малликеновская электроотрицательность – это химический потенциал электронов в атоме. Когда есть два атома с разными электроотрицательностями, то переток заряда между ними – это переток электрона от атома с высоким химическим потенциалом к атому с низким химическим потенциалом.

Малликеновскую электроотрицательность можно определить и для твердого тела, например, для его поверхности. Так, для поверхности кристалла – это работа выхода электрона, важное физическое свойство.

Электроотрицательность, степень ионности – эти характеристики тесно связаны с шириной запрещенной зоны. На рисунке 48 показана ширина запрещенной зоны бинарных соединений, построенная как функция степени ионности.

- Видимый свет – от красного (1.8 эВ) до фиолетового (3.1 эВ).
- $\Delta_{\text{з}} \sim 1.8$  эВ означает, что весь свет, кроме красного, поглощается. Материал будет красным.
- $\Delta_{\text{з}} > 3.1$  эВ означает, что материал будет бесцветным (пропускает весь свет).  $\Delta_{\text{з}} < 1.8$  эВ – весь свет поглощается.

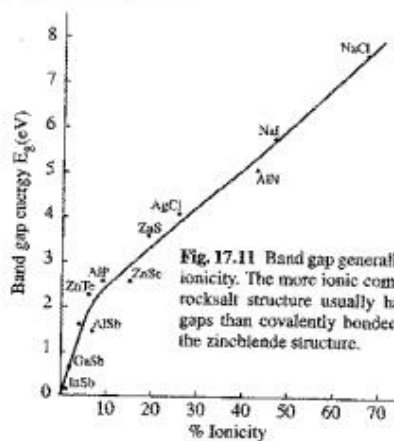


Fig. 17.11 Band gap generally increases with ionicity. The more ionic compounds with the rocksalt structure usually have wider band gaps than covalently bonded materials with the zincblende structure.

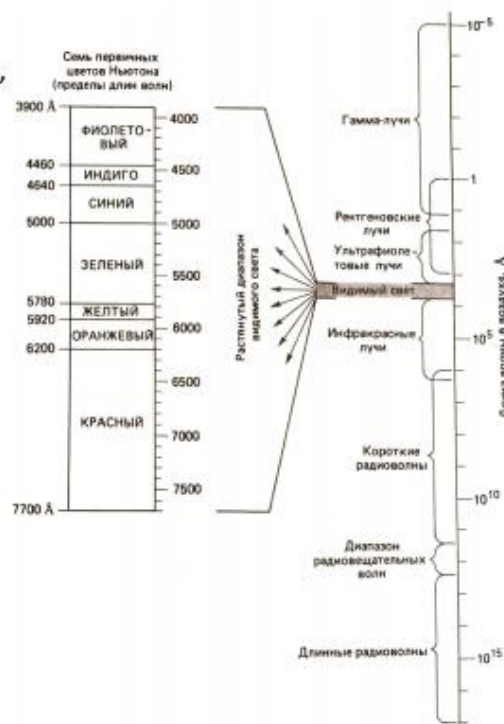


Рисунок 48. Ширины запрещенных зон связаны с цветом

Для высокоионных соединений ширина запрещенной зона огромна. По мере того, как мы приближаемся к низкоионным соединениям, мы переходим к полупроводникам или даже к металлам, ширина запрещенной зоны становится совсем небольшой или даже исчезает.

Ширина запрещенной зоны связана с цветом - многие полупроводники окрашены. Если у полупроводника ширина запрещенной зоны находится в оптическом диапазоне (диапазоне энергий видимого света), т. е. между 1,8 эВ (красное излучение) и 3,1 эВ (фиолетовое излучение), то он будет окрашен. Такой полупроводник будет поглощать часть видимого света, а оставшуюся - пропускать. Если бы пропускается все - мы видим бесцветное вещество; если бы поглощается все, то черное. Если же часть пропускается, а часть поглощается, мы видим цвет.

Окраска, как и ширина запрещенной зоны, связана с электроотрицательностями и степенями ионности. Если степень ионности вещества маленькая, то мы будем видеть, скорее всего, черный цвет; если степень ионности очень высокая, то наоборот вещество будет бесцветным.

Промежуточным вариантам соответствуют цвета: желтый, красный, коричневый и др..

Электроотрицательность также связана с типом структуры (рисунок 49). При низкой средней электроотрицательности и низкой разности электроотрицательностей мы имеем металлы с их плотноупакованными структурами; при низкой разности электроотрицательностей, но высокой средней электроотрицательности, мы имеем дело с ковалентными полупроводниками.



**Рисунок 49. Электроотрицательность определяет характер химической связи, а также возможные составы и структуры**

Электроотрицательность связана с энергией связи и со стабильностью соединения. Если встречаются электроположительный натрий и электроотрицательный хлор, то энергия их взаимодействия оказывается очень большой и образуется очень стабильное соединение NaCl. Если же встречаются элементы с небольшой разницей электроотрицательностей, например, йод и теллур, то они либо не образуют соединения вообще, либо образуют, но с малой энергией образования.

Ученый Миедема в 1970-е гг. придумал модель, которая количественно способна предсказывать энергии образования соединений на основе электроотрицательностей и средних электронных плотностей в атоме (рисунок 50).

Простейшая модель Миедемы (1975):

$$\Delta H = -A(\Delta\phi^*)^2 + B(\Delta n_{WS}^{1/3})^2,$$

где A и B константы,  $\phi^*$  и  $n_{WS}$  энергии выхода электронов (~электроотрицательности) и средние электронные плотности.

| $\phi^*$<br>(Volt) | $n_{WS}^{1/3}$ | $\sqrt{2n_{WS}}$<br>(cm <sup>-3</sup> ) | $\phi^*$<br>(Volt) | $n_{WS}^{1/3}$ | $\sqrt{2n_{WS}}$<br>(cm <sup>-3</sup> ) |      |      |
|--------------------|----------------|---|--------------------|----------------|---|------|------|
| Be                 | 3.25           | 1.27                                    | 6.1                | Li             | 2.65                                    | 0.98 | 5.5  |
| Ti                 | 3.65           | 1.47                                    | 4.8                | Na             | 2.70                                    | 0.82 | 6.3  |
| V                  | 4.25           | 1.64                                    | 4.1                | K              | 2.25                                    | 0.65 | 12.8 |
| Cr                 | 4.65           | 1.73                                    | 3.7                | Rb             | 2.10                                    | 0.60 | 14.6 |
| Mn                 | 4.45           | 1.61                                    | 3.8                | Cs             | 1.95                                    | 0.55 | 16.8 |
| Fe                 | 4.93           | 1.77                                    | 3.7                | Cu             | 4.55                                    | 1.47 | 3.7  |
| Co                 | 5.10           | 1.75                                    | 3.5                | Ag             | 4.45                                    | 1.39 | 4.8  |
| Ni                 | 5.20           | 1.75                                    | 3.5                | Au             | 5.15                                    | 1.57 | 4.8  |
| Y                  | 3.20           | 1.21                                    | 7.3                | Ca             | 2.55                                    | 0.91 | 8.8  |
| Zr                 | 3.40           | 1.39                                    | 5.8                | Sr             | 2.40                                    | 0.84 | 10.2 |
| Nb                 | 4.00           | 1.62                                    | 4.9                | Ba             | 2.32                                    | 0.81 | 11.3 |
| Mo                 | 4.65           | 1.77                                    | 4.4                | Be             | 4.20                                    | 1.60 | 2.9  |
| Tc                 | 3.30           | 1.81                                    | 4.2                | Mg             | 3.45                                    | 1.17 | 5.8  |
| Ru                 | 5.55           | 1.87                                    | 4.1                | Zn             | 4.10                                    | 1.32 | 4.4  |
| Rh                 | 5.40           | 1.76                                    | 4.1                | Cd             | 4.05                                    | 1.24 | 5.5  |
| Pd                 | 5.60           | 1.65                                    | 4.3                | Hg             | 4.20                                    | 1.24 | 5.8  |
| La                 | 3.05           | 1.09                                    | 8.0                | Al             | 4.20                                    | 1.39 | 4.6  |
| Hf                 | 3.55           | 1.43                                    | 5.6                | Ga             | 4.10                                    | 1.31 | 5.2* |
| Ta                 | 4.05           | 1.63                                    | 4.9                | In             | 3.90                                    | 1.17 | 6.3  |
| W                  | 4.80           | 1.81                                    | 4.5                | Tl             | 3.90                                    | 1.12 | 6.6  |
| Re                 | 5.50           | 1.90                                    | 4.3                | Sn             | 4.15                                    | 1.24 | 6.4  |
| Os                 | 5.55           | 1.89                                    | 4.2                | Pb             | 4.10                                    | 1.15 | 6.9  |
| Ir                 | 5.55           | 1.83                                    | 4.2                | Sb             | 4.40                                    | 1.26 | 6.6* |
| Pt                 | 5.65           | 1.78                                    | 4.4                | Bi             | 4.15                                    | 1.16 | 7.2* |
| Tm                 | 3.30           | 1.28                                    | 7.3                | Si             | 4.70                                    | 1.50 | 4.2* |
| U                  | 4.05           | 1.56                                    | 5.6                | Ge             | 4.55                                    | 1.37 | 4.6* |
| Pa                 | 3.80           | 1.44                                    | 5.2                |                |   |      |      |

Параметры элементов в модели Миедемы

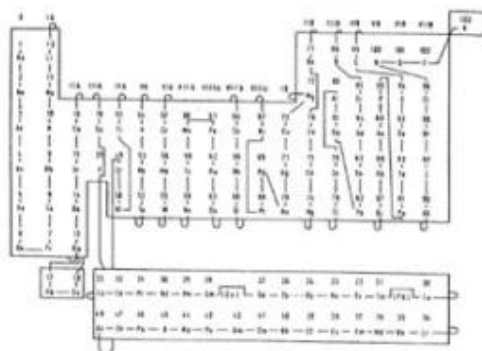
Рисунок 50. Модель Миедемы

Для того, чтобы соединение было стабильным, например, бинарное, необходимо, чтобы два атома, из которых оно состоит, обладали разными электроотрицательностями, а их электронные плотности, по возможности,

были похожи. Модель Миедема была оформлена как количественная модель, которая неплохо предсказывает энергии образования различных металлических фаз.

Химию элементов можно очень приближенно выразить одним свойством, которое ввел Дэвид Петтифор 40 лет назад и назвал менделеевским числом (рисунок 51).

### Менделеевское число (Pettifor, 1984): описание химии элемента одним числом. Предсказания стабильности, структуры и свойств материалов



Менделеевское число элементов по Д. Петтифору.

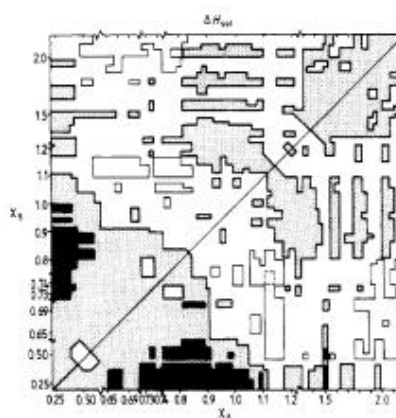


Figure 5. The heat of solution of B in liquid metal A according to the semi-empirical model of Miedema *et al* (1977). The full-solid lines and the diagonal correspond to the contour  $\Delta H_{sol} = 0$ . The dotted and full shaded regions correspond to  $0 < \Delta H_{sol} < 200$  and  $\Delta H_{sol} > 200 \text{ kJ mol}^{-1}$  respectively. The light full and broken lines correspond to the contours  $\Delta H_{sol} = -200$  and  $\Delta H_{sol} = -400 \text{ kJ mol}^{-1}$  respectively.

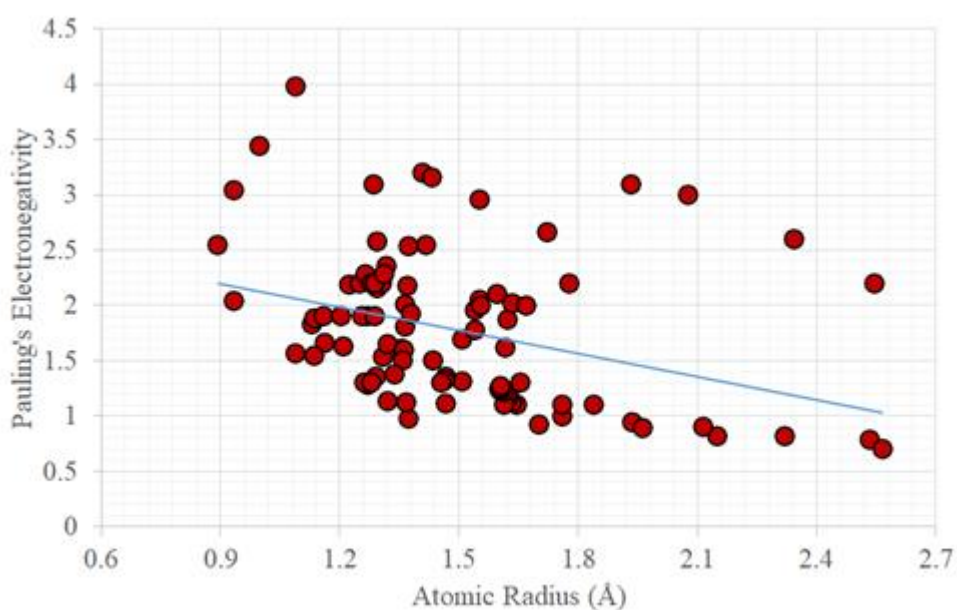
### Энтальпии образования соединений

Рисунок 51. Менделеевское число

Менделеевское число долгое время оставалось загадкой, не было понятно откуда оно взялось - Петтифор просто его постулировал, но было известно, что оно работает. Например, многие свойства, например, теплоты образования соединений, очень хорошо группируются в пространстве менделеевских чисел. Если мы по оси X и Y отложим менделеевские числа, то в этом пространстве соседние соединения будут обладать похожими свойствами.

Профессор А.Р. Оганов совместно со своим учеником Захедом Аллахьяри несколько лет назад опубликовали статью, в которой была раскрыта природа менделеевских чисел. Они смогли их более точно вывести.

Оказывается, что такие свойства, как радиус, электроотрицательность, поляризуемость имеют определенную степень корреляции друг с другом. То есть, если каждый атом в пространстве радиус - электроотрицательность обозначим точкой, то эти точки образуют вытянутое облако. Главная ось этого облака будет наиболее важной переменной, характеризующей все эти элементы – это будет менделеевское число (рисунок 52).



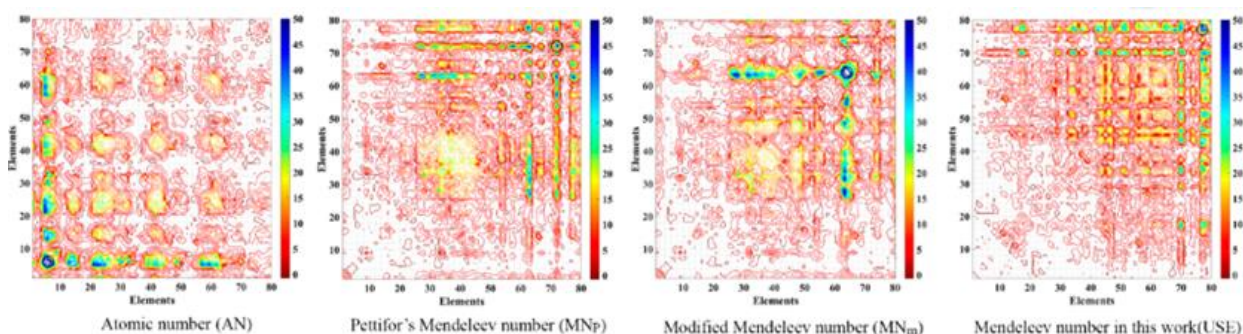
***Рисунок 52. Пространство «размер-электроотрицательность-поляризуемость»***

Менделеевское число довольно прилично группирует соединения по их химическим и физическим свойствам. Соседние точки в этом химическом пространстве обладают максимально похожими свойствами.

Если бы мы находились в пространстве атомных номеров таблицы Менделеева, то, в силу периодического закона, получали бы периодическое повторение островков с похожими свойствами. Менделеевское число по-другому группирует элементы, и похожие по свойствам соединения оказываются близкими в химическом пространстве.



Посмотрим на рисунок 53. На графике показана корреляция энергии образования вакансий с точкой плавления. Она в первом приближении связана с энергией химической связи(сколько требуется энергии, чтобы вырвать атом из кристаллической структуры).



**Рисунок 53. Группировка соединений по твердости: (а) по атомному номеру и по менделеевским числам (b) Петтифора, (с) Главе, и (d) нашему номеру**

Там, где связи прочные, температура плавления высокая, а термическое расширение низкое, а там, где связи слабые, тепловое расширение гораздо больше. Степень ионности связи напрямую коррелирует с шириной запрещенной зоны.

Таким образом,

- 1) Если химическая связь между атомами ненаправленная (ионная, металлическая, ван-дер-Ваальсова), атомы образуют ПУ. Плотность упаковки 74 %. В эту упаковку можно внедрить атомы меньшего размера, которые будут заполнять пустоты: тетраэдрические или октаэдрические.
- 2) Электронная структура атома состоит из дискретных уровней энергии. При перекрывании атомных орбиталей они смешиваются, и возникают молекулярные орбитали: связывающие и антисвязывающие.
- 3) Когда атомов много, образуется континуум или зона (band).
- 4) Занятые орбитали-валентная зона, незанятые орбитали-зона проводимости, между ними может быть запрещенная зона. Если

запрещенная зона велика - наш материал диэлектрик, если лежит в диапазоне от 0 до 4 эВ - полупроводник, если запрещенной зоны нет - металл.

- 5) Ширина запрещенной зоны определяет цвет вещества.
- 6) Характер химической связи зависит от свойств атомов, особенно таких, как электроотрицательность, поляризуемость, радиус. Их можно объединить в одно – менделеевское число.
- 7) Характер и сила химической связи определяют структуру и свойства вещества.