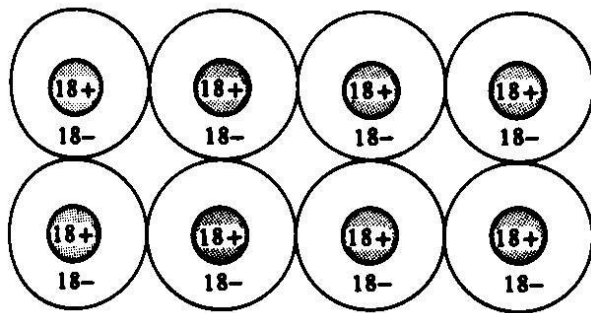


Związek klasyfikacji ciał krystalicznych z charakterem wiązań atomowych

5 typów wiązań

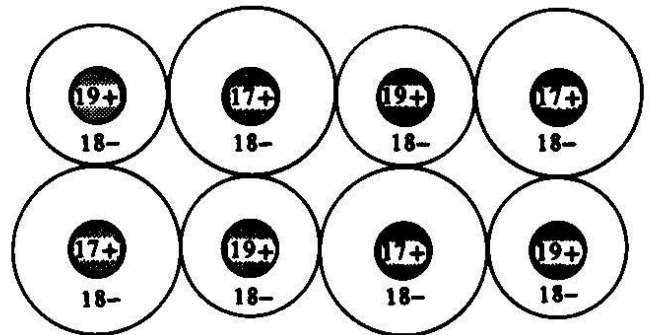
- wodorowe A - H - A,
- jonowe (np. KCl)
- molekularne (pomiędzy atomami gazów szlachetnych i małymi molekułami)
- kowalencyjne (półprzewodniki, izolatory)
- metaliczne (metale)

charakterystyka (Argon)

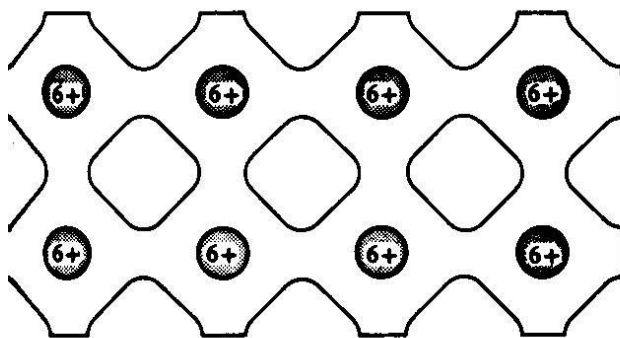


(a) Molecular

(KCl – chlorek potasu)

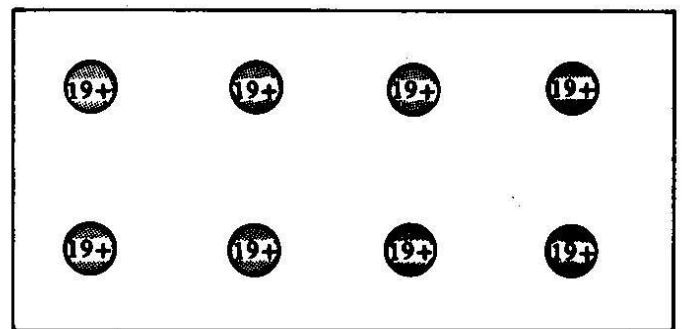


(b) Ionic



(c) Covalent

(diament, grafit)



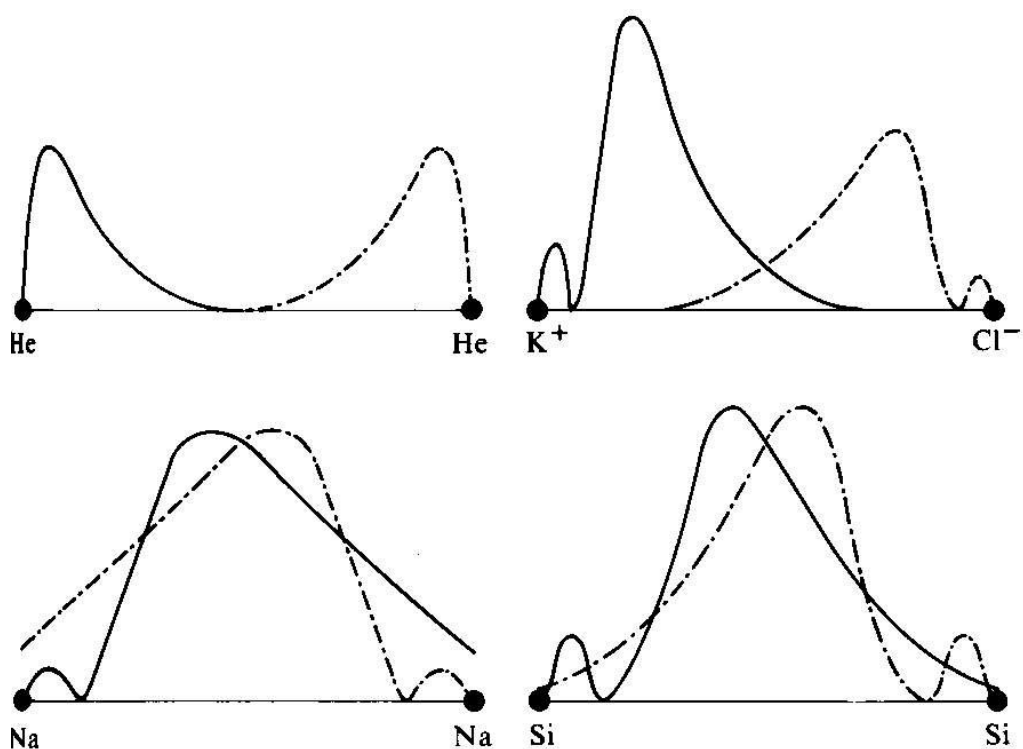
(d) Metallic

(K - potas)

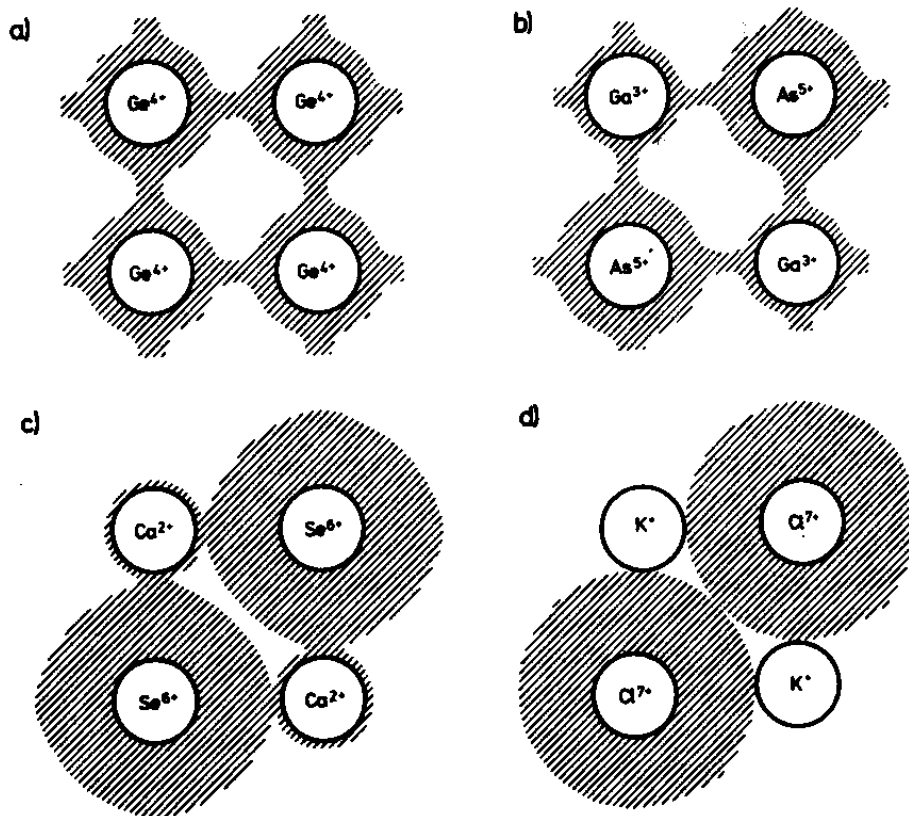
podstawowe różnice:

dystrybucja ładunku elektronowego w obszarze między jonami

gęstości elektronowe walencyjnych „orbitali atomowych” w molekule



typy pośrednie



liczba koordynacyjna - liczba najbliższych sąsiadów

sieć blendy cynkowej	4
sieć regularna	6
bcc	8
fcc	12
hcp	12
(2D) grafit	3

energia jonizacji – energia potrzebna do 1-krotnej jonizacji atomu (oderwanie jednego elektronu)

powinowactwo elektronowe – energia uzyskana w wyniku utworzenia jonu ujemnego atomu

(energia jonizacji jonu A^- = - powinowactwo atomu A)

wiązanie molekularne

- wszystkie gazy szlachetne (wyj. He) tworzą w niskich temperaturach kryształy molekularne w strukturze FCC (FCC jest str. regularną ciasno upakowaną)

konfiguracje – zamknięto-powłokowe
średni moment dipolowy = 0
duże energie jonizacji

siły van der Waals'a - *oddziaływanie fluktuujących dipoli*

chwilowy moment dipolowy p_1 – pole $E \sim p_1/d^3$ w odległości d indukuje w sąsiednim atomie moment dipolowy p_2

$$p_2 = \alpha E \approx \alpha p_1 / d^3$$

α - polaryzowalność (atomu 2)

energia oddziaływania momentu indukowanego p_2 z polem E jest

$$U = -\mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{E} \approx -p_1 p_2 / d^3 \approx \alpha p_1^2 / d^6$$

pomimo, że uśrednione w czasie ρ_1 znika ($= 0$),
to uśrednione ρ_1^2 - nie znika

polaryzacja dotyczy zmiany rozkładu „chmury ładunku
elektronowego”

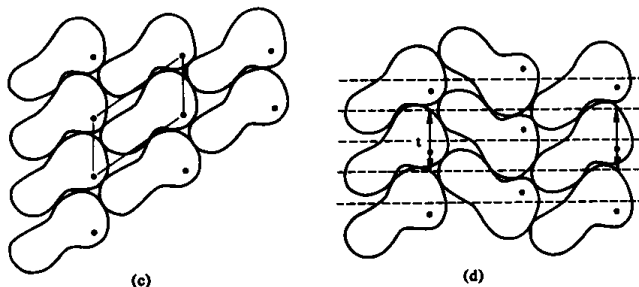
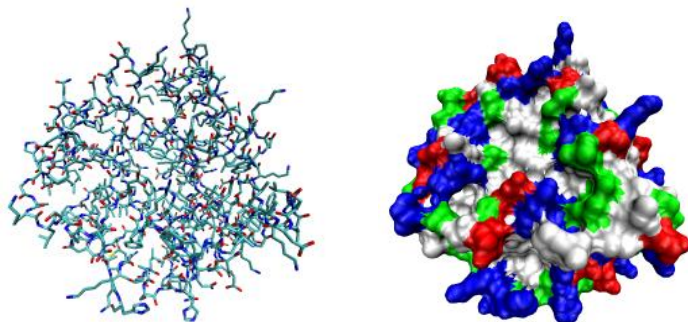
odległość równowagowa - $U = U_{kul}$
promienie van der Waals'a są rzędu 0.2 nm

kryształy molekularne

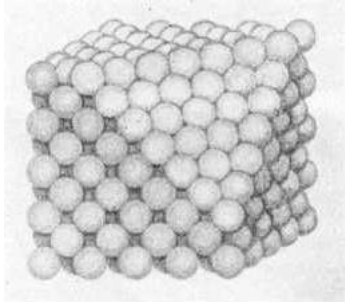
- molekuly (na ogół w zamkniętopowłokowych stanach
podstawowych) w węzłach sieci Bravais

np. faza krystaliczna CO, N₂, Cl₂, O₂ ...
silne wiązanie kowalencyjne pomiędzy atomami w cząsteczce +
słabe wiązanie van der Waals'a pomiędzy molekułami

większe molekuly, białka,

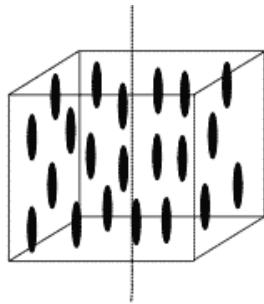


pakowanie na ogół fcc (duża liczba koordynacyjna)
(pakowanie typu „kul bilardowych”)



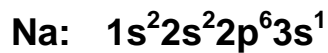
niska temperatura topnienia

- jeśli molekuly są ~„sferyczne” to w fazie przed topnieniem –
przejście fazowe – zachowana symetria translacyjna
 - nie jest zachowane uporządkowanie orientacyjne
- jeśli molekuly mają kształty „wydłużone”
ciekłe kryształy – zachowują uporządkowanie orientacyjne
 - tracą uporządkowanie translacyjne

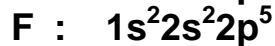


Kryształy jonowe

- molekula dwu-atomowa z wiązaniem jonowym
np. NaF (fluorek sodu)



$$E_{\text{joniz}} = 5.14 \text{ eV}$$



$$E_{\text{powin}} = 3.40 \text{ eV}$$

(pamiętajmy, że energii jonizacji trzeba dostarczyć a przyłączając elektron do atomu i tworząc jon – zyskujemy energię)



zamkniętopowłokowe

utworzenie jonów wymaga 1.74 eV

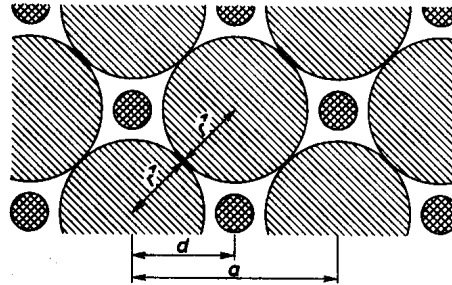
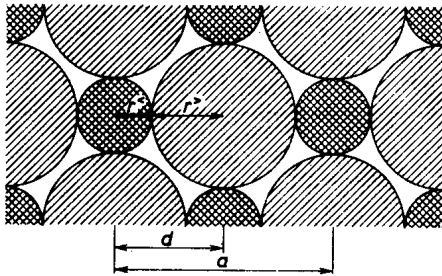
ale jony oddziałują kulombowsko:

$$\text{doświadczalnie: } d = 0.23 \text{ nm} \Rightarrow E_{\text{kul}} = -e/d = -6.2 \text{ eV}$$

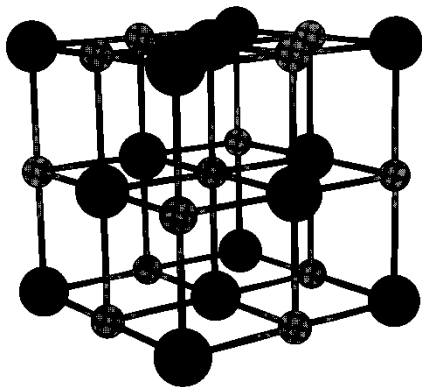
zatem utworzenie kryształu jonowego jest energetycznie korzystne

koncepcja promieni jonowych

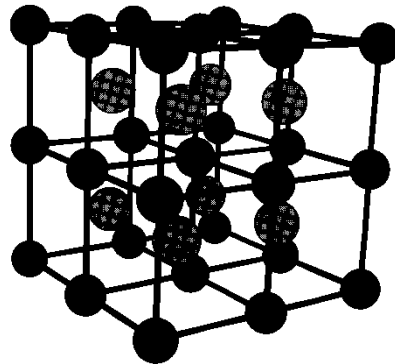
model: kryształ jonowy tworzy się jako sieć naładowanych „twardych kul” o określonych promieniach



najczęściej ciasne upakowanie



NaCl - 2 x fcc



CsCl - 2 x sieć regularna

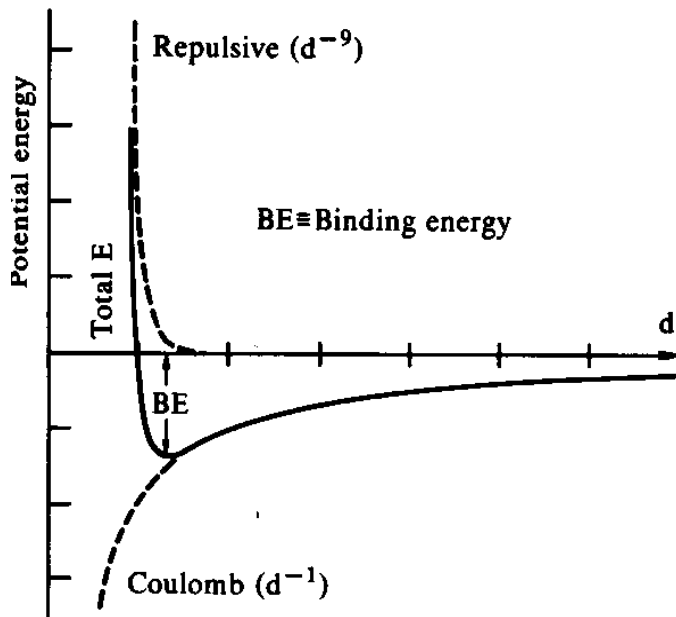
w ogólności możemy mieć transfer $n > 1$ elektronów i jony o ładunkach $Z > e$, np. $\text{Mg}^{2+}\text{O}^{2-}$

energia oddziaływania 2 jonów o ładunkach Z_1 i Z_2

$$U(r) = \left(Z_1 Z_2 e^2 / r \right) + (b / r^n)$$

$n \gg 1$, (II) – krótkozasięgowe odpychanie (odpychanie Pauliego)

(to nie są „czyste jony” ale jądra atomowe „ubrane” w chmury elektronów)



take wiązania tworzy też część półprzewodników z wiązaniami kowalencyjno-jonowymi o przewodze jonowej (ZnS)

- na ogół nie-metale

Wiązanie kowalencyjne (kryształy kowalencyjne)

atomy z walencyjnymi elektronami s i p (otwarte powłoki)

elektrony „uwspólnione” w obszarze wiązań
(tylko między sąsiednimi atomami)

- najprostszy przykład - molekula H_2^+

hamiltonian

$$H^{(T)} = \frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{d} = H + H^{(j)}$$

funkcję stanu podstawowego (orbital molekularny) można przybliżyć (w bazie funkcji wodorowych 1s)

$$\psi = c_a \varphi_a + c_b \varphi_b$$

w najniższych energetycznie stanach $|c_a|^2 = |c_b|^2$
zatem $c_a = \pm c_b$

ψ po unormowaniu:

$$\psi_+ = \frac{1}{(2+2S)^{1/2}} (\varphi_a + \varphi_b)$$

$$\psi_- = \frac{1}{(2-2S)^{1/2}} (\varphi_a - \varphi_b)$$

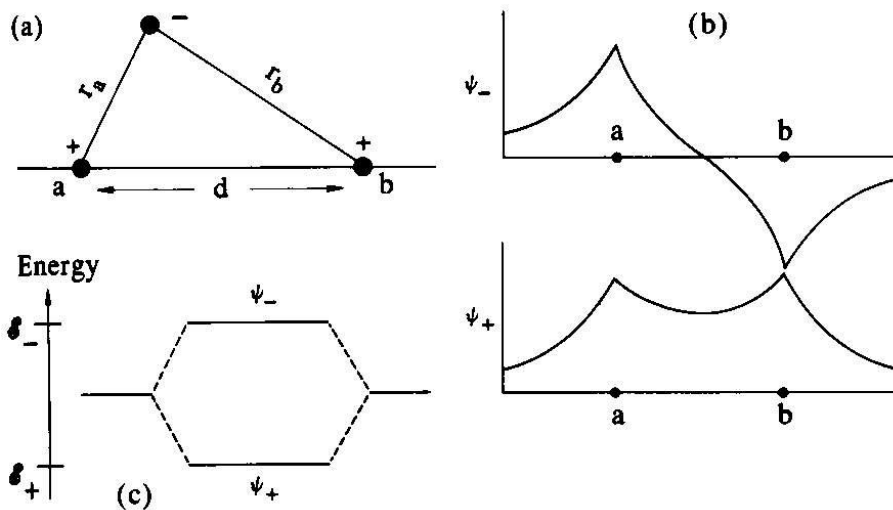
$$S = \langle \varphi_a | \varphi_b \rangle$$

i odpowiadające im energie (otrzymane przez diagonalizację macierzy hamiltonianu H w bazie φ_a, φ_b)

$$E_{\pm} = \frac{H_{aa} \pm H_{ab}}{1 \pm S} \quad (H_{aa} = H_{bb})$$

i w przybliżeniu $H_{aa} \approx E_H$, $S \approx 0$

$$E_{\pm} = E_H \pm H_{ab} \quad H_{ab} < 0$$



(niejednakowe atomy - podobnie)

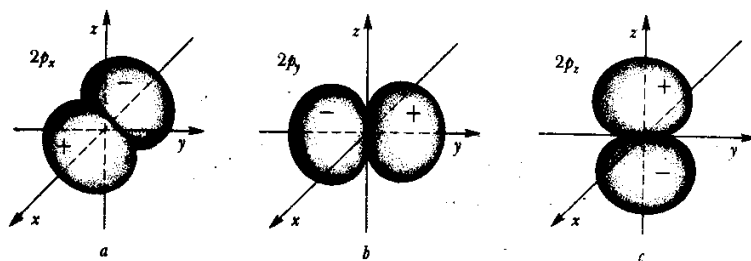
Hybrydyzacja orbitali atomowych

atomowe stany jednocząstkowe;
funkcje s, p, d, \dots

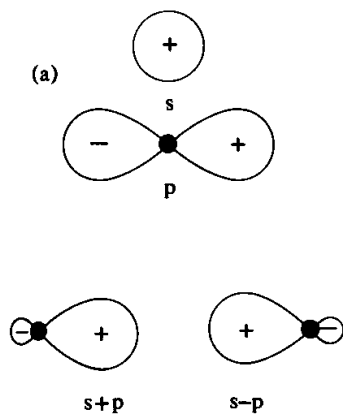
s – sferycznie symetryczna

$$p(3) - p_0 \sim Y_1^0, p_{-1} \sim Y_1^{-1}, p_1 \sim Y_1^1,$$

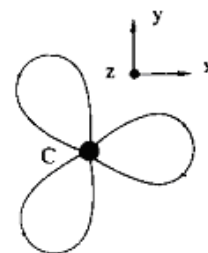
można zbudować orbitale rzeczywiste p_x, p_y, p_z



kombinując $S + p_x$ oraz $S - p_x$
dostaniemy orbitale zhybrydizowane sp (kierunkowe)



orbitale kierunkowe



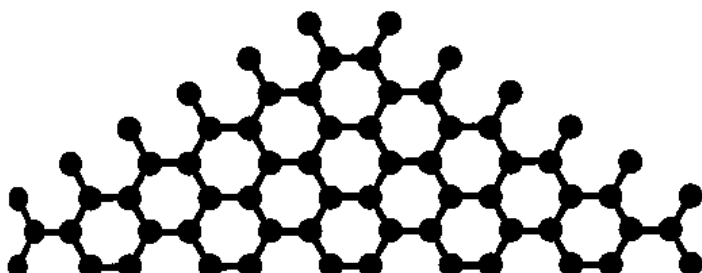
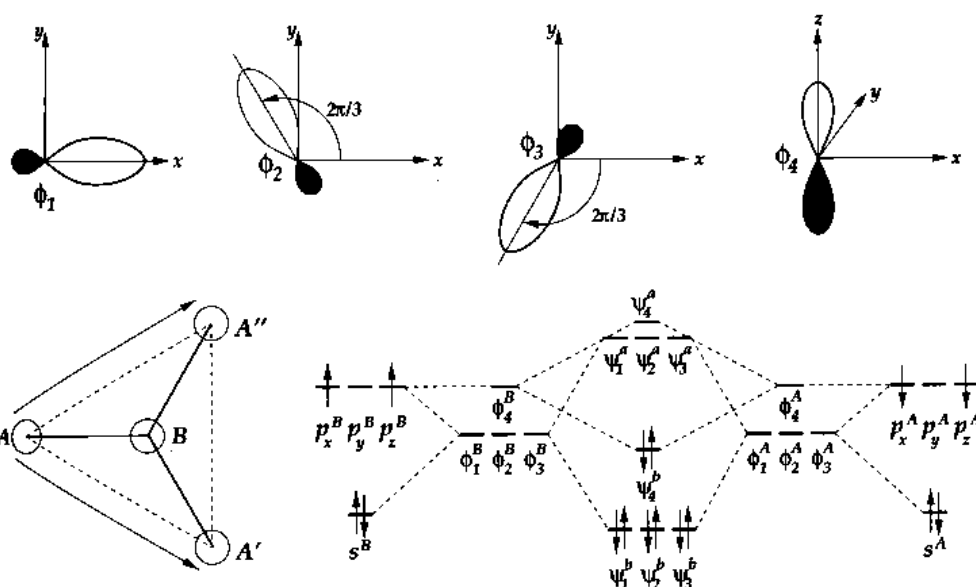
hybrydyzacja $sp^2 \Rightarrow (p_x, p_y, \text{ bez udziału } p_z)$

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(s + \sqrt{2}p_x)$$

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\sqrt{2}s - p_x + \sqrt{3}p_y)$$

$$\phi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\sqrt{2}s + p_x - \sqrt{3}p_y)$$

$$\phi_4 = p_z$$

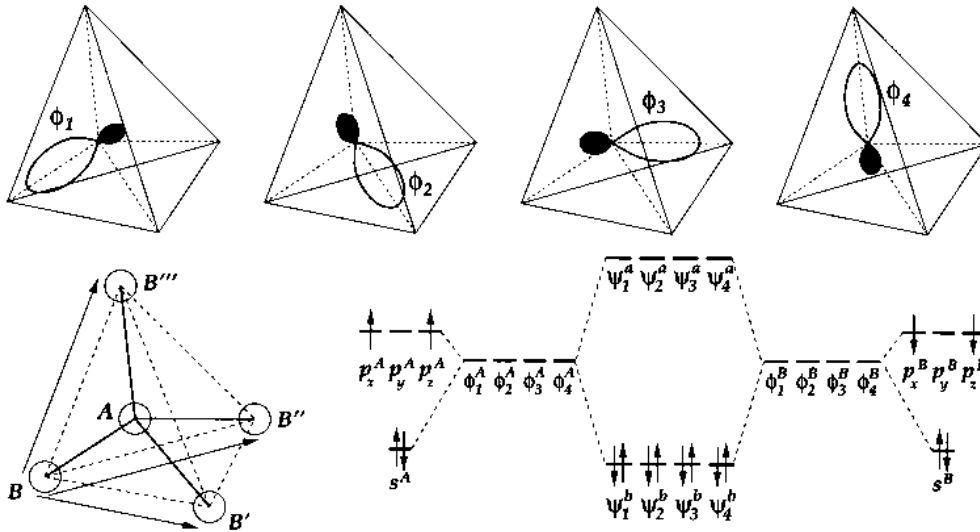


ze zhybrydyzowanych orbitali atomowych budujemy (podobnie jak dla H_2^+ - orbitale molekularne: - wiążące i antywiązące)

w graficie (grafenie) – z poziomów energetycznych orbitali molekularnych powstaną pasma – ten „obrazek” podpowiada które będą obsadzone

(nb. dwuwymiarowe warstwy grafenowe są w graficie powiązane słabymi wiązaniami van der Waalsa)

hybrydyzacja sp^3



to wyjaśnia powstawanie przerwy energetycznej w kryształach kowalencyjnych

orbitale zhybrydowane

$$\phi_1 = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y - p_z)$$

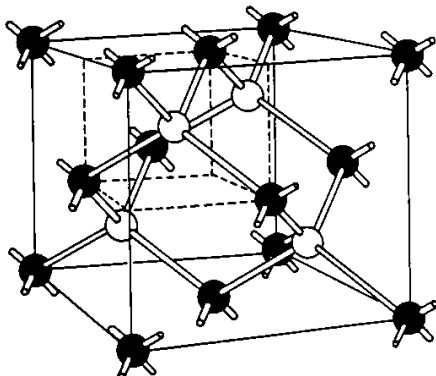
$$\phi_2 = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y + p_z)$$

$$\phi_3 = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y - p_z)$$

$$\phi_4 = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y + p_z)$$

orbitale zhybrydowane sąsiada muszą mieć znaki w przeciwną stronę przy tworzeniu orbitala molekularnego wiążącego ...

struktura diamentu (german, krzem) i blendy cynkowej



inne rodzaje hybrydyzacji

liczba wiązań	orb. zhybryd.	kierunkowość
2	sp	liniowe
3	sp ² , sd ²	2D, trygonalne
3	p ³	trygonalne-piramida
4	sp ³	tetraedr
4	dsp ²	2D, tetragonalne
6	d ² sp ³	oktaedr
8	sp ³ d ³ f	naroża sześcianu

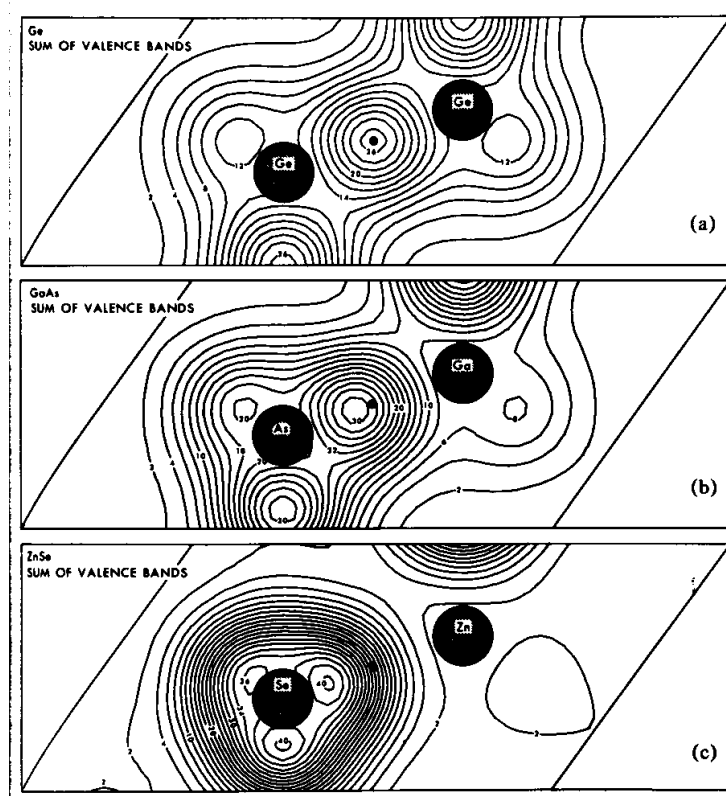
mogą występować wiązania podwójne

uwaga:

hybrydyzacja orbitali atomowych to tylko „język” – model chemii kwantowej pozwalający jakościowo i bez zaawansowanych obliczeń pokazać - wyjaśnić „konieczność” tworzenia się molekuł i sieci krystalicznych;

„bardziej rzeczywiste” rozkłady gęstości elektronowej dostajemy wykonując zaawansowane obliczenia (na ogół wariacyjne) w dużych bazach funkcyjnych

od wiązania kowalencyjnego do jonowego

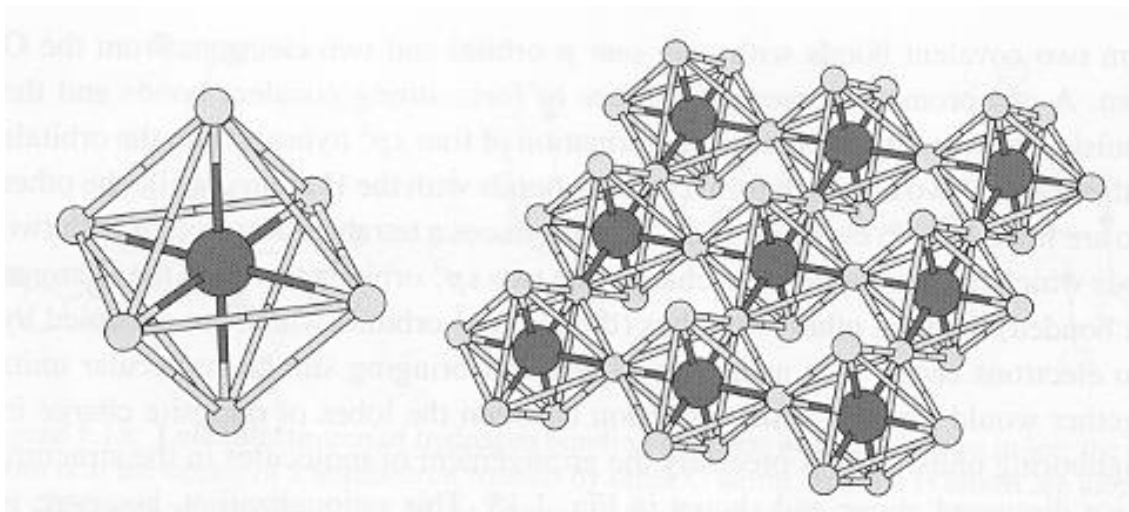


kryształy z wieloma różnymi atomami w bazie

mieszane typy wiązań (podobnie jak w kryształach molekularnych)

np. „ceramiki” -

- silnie kowalencyjne, oktaedryczne grupy Cu i O , kowalencyjnie powiązane w 1D lub 2D sieci
- pierwiastki ziem rzadkich umiejscowione w „niszach” pomiędzy warstwami oktaedrów – z wiązaniem jonowo-kowalencyjnym



znaczenie w przewodnictwie wysokotemperaturowym

metale

- jednoatomowe atomy zawierające walencyjne elektrony s

w pewnym sensie podobne do wiązania jonowego – **ale**

- te same atomy \Rightarrow elektrony walencyjne s zostają „uwpólnione” dla wszystkich jonów (całej sieci)

- w przeciwieństwie do wiązań kowalencyjnych (orbitale molekularne zlokalizowane) tu tworzą się orbitale zdelokalizowane

dotąd jony sieci „utrzymywane” zdelokalizowanym ładunkiem „uwpólnionych” elektronów

BCC - dla metali alkalicznych
FCC lub HCP - dla atomów z 2 elektronami s
(ale są wyjątki)

podobnie atomy z walencyjnymi elektronami d ,

ale elektrony z powłok d na ogół nie biorą udziału w wiązaniu
(albo słabo)

powody:

- aż 5 orbitali d i razem z „s” trudno utworzyć *hybrydy* budujące znane struktury krystaliczne
- orbitale d na ogół mają energie niższe od s
orbitale d odgrywają rolę w wieloatomowych kryształach o znaczeniu piezoelektrycznym, magnetycznym, w perowskitach,....

specjalny typ wiązania -
Wiązanie wodorowe

A-H, A-H-B,

podobne do jonowo-kowalencyjnego, ale bardzo „długie” i słabsze

przykład: H₂O – lód

samo H₂O tworzy ciekawą molekułę: nie jest liniowa, bo nie można utworzyć 2 wiązań w jednym kierunku z jednego orbitala p (tlenu – który ma 4 elektrony na pod-powłoce p), można utworzyć z p_x i p_y , ale wówczas jony H „za blisko siebie” i silnie odpychają się kulombowsko; w rezultacie powstaje wiązanie podobne do sp^3 z dwoma orbitalami zhybrydyzowanymi obsadzonymi (w wiązaniach z H) a pozostałe dwa obsadzone są przez niesparowane elektrony

te elektrony mogą tworzyć słabe *mostkowe* wiązania wodorowe z atomami wodoru z sąsiednich molekuł wody

możliwe różne uporządkowanie krystaliczne (przez „słabość”) wiązania wodorowego (elastyczność)

Metale, półprzewodniki, izolatory

- w teorii pasmowej (prawie swobodnych elektronów) powstające pasma należy „wypełnić elektronami” – dyskretyzacja pasm do kwazi-kontinuum stanów zdelokalizowanych; uwzględniając spin;
nakrywanie się pasm i charakter ich wypełnienia decydują o własnościach elektrycznych kryształu
- w teorii pasmowej – ciasnego wiązania (poznamy później) pasma tworzone są ze zlokalizowanych stanów atomowych – łatwość w obsadzaniu stanów pasm
- od strony „chemicznej”: zlokalizowane wiązania kowalencyjne i kowalencyjno-jonowe są obsadzone wszystkimi elektronami walencyjnymi – półprzewodniki, izolatory;
wiązanie metaliczne – prowadzi do zdelokalizowanych elektronów (otwarte powłoki – tworzą niezapełnione pasma)
kryształy molekularne – na ogół izolatory z dużą przerwą.