Komentarz do wykładu 1
Wstęp
Ważniejsze daty:
1833-Faraday zaobserwował zmniejszenie oporu siarczku srebra podczas ogrzewania
1875- W. Simens –komórka fotoelektryczna- pierwszy przyrząd półprzewodnikowy
1883-C.E. Frits –prostownik selenowy.
1906-detektor krystaliczny-złącze metal półprzewodnik (PbS)
1913-W. L. Bragg- określenie struktury kryształów KCl, NaCl, KBr, KJ (Nobel 1915)
1914-Dioda Schotky'ego
1918-J. Czochralski-metoda wzrostu monokryształów
1947-L. Sosnowski-teoria złącz p-n
1948-J.Bardeen, W.H. Brattain , W.B. Shockley tranzystor (Nobel 1956)
1955-J. Luttinger, W. Kohn –formalizm masy efektywnej
1959-J. S. Kilby – układ scalony (Nobel 2000)
1963- Z. I. Alferov, H. Kromer –złącze p-n ze studnią kwantową
1969- L. Esaki, R. Tsu – supersieci
1980-K. von Klitzing –Kwantowy Efekt Halla (Nobel 1985)
1982-D.C. Tsui, H.L. Stormer, R.B. Lunghlin -ułamkowy kwantowy efekt Halla.

Faza skondensowana
Do fazy skondensowanej zaliczają ciała stałe oraz ciecze. W gazach atomy lub cząsteczki (molekuły) w wyniku wzajemnych zderzeń wykonują przypadkowe ruchy translacyjne, oraz molekuły wykonują ruchy rotacyjne i oscylacyjne. W cieczach ruch postępowy jest ograniczony w porównaniu z gazami i większość czasu cząsteczki znajdują się w ruchu rotacyjnym i oscylacyjnym (rys.1.1b). W ciałach stałych ruch cząsteczki sprowadza się głównie do małych drgań około jej położenia równowagi oraz rotacji molekuł dookoła ich osi symetrii (rys.1.1c). Postępowe ruchy cząsteczek w ciele stałym są bardzo rzadkie. Oprócz różnicy w zachowaniu cząsteczek w fazie skondensowanej i fazie gazowej, w fazie skondensowanej wzajemne odległości cząsteczek są rzędu ich średnicy (w gazach ta odległość jest na porządek większa), a siły oddziaływania między cząstkami powodują, że ciało w fazie skondensowanej ma określoną gęstość ρ i zajmuje określoną objętość V .Natomiast gaz zajmuje całą objętość naczynia, w którym został umieszczony.
Rys.1.1. Trajektorie cząsteczek w gazie (a), cieczy (b) i ciele stałym (c)
Ciała w fazie skondensowanej można podzielić na pięć różnych typów:

1. ciecze;
2. szkła;
3. ciała amorficzne;
4. kryształy,
5. ciekłe kryształy.

- Ciecze są to równowagowe, izotropowe, nieuporządkowane przestrzennie ciała przyjmujące kształt naczynia, w jakim się znajdują. Ciecze, podobnie jak ciała stałe, są mało ściśliwe. Ta własność cieczy jest związana z dość silnymi oddziaływaniami między cząstkami. Każda substancja ciekła (z wyjątkiem helu) podczas oziębiania traci swoje własności ciekłe i przechodzi w ciało stałe.
- Szkła są to kwazirównowagowe (kwazi od łacińskiego słowa quasi, które w połączeniu z innymi wyrazami oznacza: jak gdyby, jakoby, rzekomo), izotropowe,

nieuporządkowane przestrzennie ciała stałe posiadające właściwości sprężyste ciał stałych. Wskutek tego w szkle mogą rozchodzić się tak podłużne, jak i poprzeczne fale dźwiękowe. W gazach i cieczach mogą rozchodzić się tylko fale podłużne. Substancje szkło-podobne samorzutnie powoli przekształcają się w postać równowagową -krystaliczną. Z tego właśnie powodu stan w którym znajduje się szkło nazywa się stanem kwazirównowagowym.

- Ciała amorficzne, jak i ciała szkliste, są izotropowe, nieuporządkowane przestrzennie ciała stałe posiadające właściwości sprężyste ciał stałych. Jednak, w odróżnieniu od szkieł, stan ciał amorficznych jest równowagowy i ciała amorficzne nigdy nie przekształcają się w stan krystaliczny. Amorficzne ciała są w istocie cieczami przechłodzonymi i przykładami takich ciał są lak, wosk, smoła i inne. Amorficzne jak i szkliste substancje powstają wskutek szybkiego wzrostu ich lepkości przy obniżaniu temperatury substancji. To powoduje, że ruch cząsteczek konieczny do uformowania się i wzrostu kryształu jest utrudniony i substancja zestala się wcześniej niż nastąpi krystalizacja.

Rys.1.2. Uporządkowanie dalekiego (z lewej strony) i bliskiego zasięgu (z prawej strony)

- Kryształy są to równowagowe, anizotropowe, uporządkowane przestrzennie ciała stałe. Kryształy powstają wskutek procesu, który nosi nazwę *krystalizacji*. Ten proces polega na tym, że w cieczy, oziębionej do określonej temperatury, pojawiają się tzw. centra krystalizacji - drobne kryształki, czyli obszary uporządkowanych i trwale związanych ze sobą cząstek. W warunkach umożliwiających swobodny wzrost, przy dalszym oziębianiu cieczy centra krystalizacji rozrastają się w kryształy, tj. w trójwymiarowe okresowe ułożenia atomów, lub grup atomów. Cząstki (atomy, jony lub molekuły), z których zbudowany jest kryształ rozmieszczone są w przestrzeni okresowo, tworząc sieć krystaliczną (rys.1.2). Mówimy, że w krysztale istnieje *uporządkowanie dalekiego zasięgu*.

W cieczach i amorficznych substancjach, w odróżnieniu od kryształów nie istnieje uporządkowanie dalekiego zasięgu. Jednak badania rozpraszania promieni rentgenowskich na tych bezpostaciowych substancjach wskazują na to, że tutaj też można zauważyć porządek. A mianowicie, w sferze otaczającej pewną wybraną cząstkę o promieniu rzędu 3÷4 średnic cząstki, wzajemne ułożenie sąsiadujących cząstek jest podobne do uporządkowanego ułożenia sąsiadujących cząstek w kryształach (rys.1.2). Tego typu uporządkowanie nosi nazwę *uporządkowania bliskiego zasięgu*.

- Ciekły kryształy są to równowagowe, anizotropowe, częściowo uporządkowane substancje. Ze względu na anizotropię fizycznych właściwości, ciekły kryształy podobne do zwykłych kryształów. Jednak ze względu na małą lepkość oraz łatwość deformacji ciekłe kryształy są zbliżone do cieczy. Ciekłe kryształy są zbudowane z drobin, które posiadają kształt albo długich „cygar”, albo dużych „naleśników”. W ciekłych kryształach istnieje uporządkowanie długiego zasięgu ale tylko w jednym albo w dwóch wymiarach.

Klasyfikacja ciał stałych względem ich właściwości fizycznych

W tej klasyfikacji ciał stałych jako kryterium występuje jedna z właściwości fizycznych: mechaniczna; elektryczna; magnetyczna; termiczna albo optyczna. Fizyczne właściwości ciał stałych mają ścisły związek z wewnętrzną budową ciała stałego.

Ze względu na właściwości mechaniczne ciała stałe różnią się odpornością na mechaniczne działania z zewnątrz typu uderzenia, zginania lub nacisku. Rozróżniają ciała stałe:

- twarde (diament, korund $-Al_20_3$),
- kruche (szkło, kwarc),
- ciągliwe (miedź),
- plastyczne
- kowalne (metale),
- sprężyste,
- łupliwe (właściwość tylko kryształów) itd.

Ze względu na właściwości elektryczne ciała stałe dzielimy na:

- *dielektryki*,
- *półprzewodniki*,
- *przewodniki*
- *nadprzewodniki*.

Dielektryki to są ciała stałe które nie posiadają swobodnych elektronów a zatem są złymi przewodnikami prądu elektrycznego. Spośród dielektryków osobno wyróżniają:

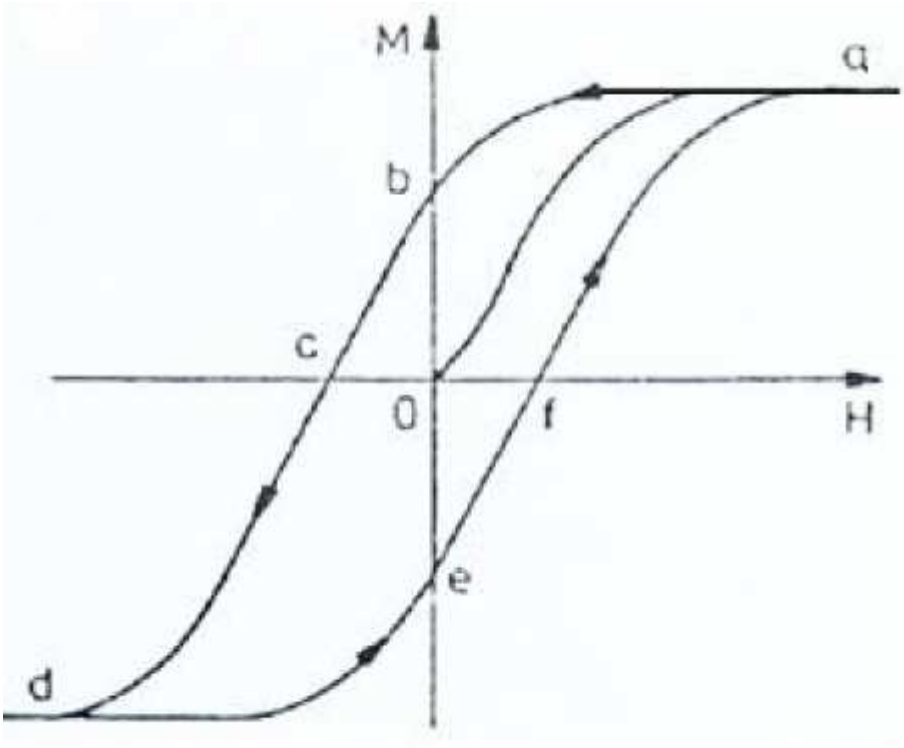
- *piroelektryki,*
- *ferroelektryki*
- *piezoelektryki*.

Piroelektryki są to kryształy które posiadają niezerową polaryzację elektryczną (makroskopowy moment dipolowy $\vec{P}$) nawet w zerowym polu elektrycznym. Zmiany temperatury kryształu powodują zmianę polaryzacji a zmiana $\Delta\vec{P}$ jest wprost proporcjonalna do zmiany temperatury:

$$\Delta\vec{P} = \vec{P}\Delta T \qquad (0.1)$$

Efekt określony przez wzór (0.1) nazywa się efektem *piroelektrycznym*, a składowe wektora $\vec{P}$ w (0.1) noszą nazwę współczynników efektu piroelektrycznego.

Ferroelektryki są to substancje, które jak i piroelektryki wykazują samoistną (spontaniczną) polaryzację elektryczną poniżej określonej temperatury (temperatury Curie T_C). Jednak w odróżnieniu od piroelektryków, możemy zawsze odwrócić kierunek wektora polaryzacji spontanicznej $\vec{P}$ stosując zewnętrzne pole elektryczne. Powyżej temperatury Curie ciało stałe przestaje być ferroelektrykiem i przechodzi w stan który nazywamy stanem *paraelektrycznym*. W nieobecności zewnętrznego pola elektrycznego poniżej T_C cała objętość ferroelektryka spontanicznie dzieli się na małe spolaryzowane obszary o swojej polaryzacji elektrycznej $\vec{P}_i$.. Takie małe spolaryzowane obszary nazywają się *domenami*. Dopuszczalne kierunki wektorów $\vec{P}$ w domenach określa symetria kryształu. Jednak w zerowym zewnętrznym polu elektrycznym suma wszystkich $\vec{P}_i$ jest zawsze równa zeru $\sum\vec{P}_i = 0$



Rys.1.3. Pętla histerezy

Zależność polaryzacji kryształu od natężenia zewnętrznego pola elektrycznego jest przedstawiona na rys.1.3. Ma ona kształt pętli nazywanej *pętlą histerezy*. Przyłożone zewnętrzne pole elektryczne powoduje, że ze wzrostem natężenia pola elektrycznego $\vec{E}$ zaczyna rosnąć polaryzacja początkowo niespolaryzowanego kryształu do maksymalnej wartości $\vec{P}_{Max}$ (punkt *a* na rys.1.3). Wzrost polaryzacji kryształu zachodzi w wyniku zmiany granic między domenami, wskutek czego rośnie objętość domen z $\vec{P} \| \vec{E}$. Maksymalna wartość polaryzacji $\vec{P}_{Max}$ odpowiada stanowi *nasycenia*. W tym stanie w krysztale znikają wszystkie domeny z polaryzacją nierównoległą do $\vec{E}$ a domeny z $\vec{P} \| \vec{E}$ zajmują całą objętość kryształu. Jeżeli teraz zaczniemy zmniejszać natężenie pola elektrycznego, to polaryzacja kryształu zaczyna maleć (rys.1.3). Jednak przy $\vec{E} = 0$ polaryzacja nie staje się równa zeru, a osiąga wartość $\vec{P}_s$, która nosi nazwę *polaryzacji szczątkowej*. Polaryzacja znika całkowicie tylko pod wpływem przeciwnie skierowanego pola elektrycznego o natężeniu $-\vec{E}_c$. Wartość natężenia $-\vec{E}_c$ nazywa się *polem koercji*

Piezoelektryki są to kryształy, w których występuję efekt piezoelektryczny. Rozróżniamy efekt piezoelektryczny prosty i odwrotny. Efekt piezoelektryczny prosty obejmuje zjawiska polegające na tym, że w pewnych kryształach naprężenia mechaniczne albo deformacje powodują wystąpienie w nich polaryzacji elektrycznej albo pola elektrycznego, które jest wprost proporcjonalne do wielkości przyłożonego naprężenia albo deformacji. Natomiast efekt piezoelektryczny odwrotny, jak wynika z nazwy efektu, obejmuje grupę zjawisk polegających na tym, że kryształ pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego albo zmiany polaryzacji elektrycznej kryształu deformuje się i zmienia swój kształt.

Ze względu na właściwości magnetyczne ciała stałe dzielimy na

- *diamagnetyki*,
- *paramagnetyki*
- *ciała uporządkowane magnetycznie* (*magnetyki*).

Diamagnetyki są to substancje, które w zewnętrznym polu magnetycznym o indukcji $\vec{B}$ uzyskują indukowane namagnesowanie $\vec{J}$ skierowane przeciwnie do $\vec{B}$ Innymi słowy podatność magnetyczna diamagnetyków jest ujemna. Diamagnetyki są odpychane przez magnes. Własności diamagnetyczne posiadają substancje zbudowane z atomów (cząsteczek) o zerowym wypadkowym momencie magnetycznym.

Paramagnetyki są to substancje, które w zewnętrznym polu magnetycznym o indukcji $\vec{B}$ uzyskują indukowane namagnesowanie $\vec{J}$ skierowane wzdłuż *B*

Innymi słowy podatność magnetyczna paramagnetyków jest dodatnia. Do paramagnetyków należą substancje, w których atomy (cząsteczki) mają niezerowe momenty magnetyczne. Gdy brak zewnętrznego pola magnetycznego, momenty magnetyczne cząsteczek są zorientowane chaotyczne, tak że wypadkowe namagnesowanie substancji jest zerowe. W zewnętrznym polu magnetycznym $\vec{B}$ każdy z momentów magnetycznych zaczyna wykonywać precesję Larmora dookoła wektora $\vec{B}$, wskutek czego substancja uzyskuje namagnesowanie $\vec{J}$ skierowane równolegle do $\vec{B}$. Paramagnetyki są przyciągane przez magnes.

Magnetyki są to substancje które wykazują samoistne (spontaniczne) namagnesowanie
niżej określonej temperatury (temperatury Curie T_C) nawet w nieobecności zewnętrznego pola magnetycznego. Temperatura Curie oddziela nieuporządkowaną fazę paramagnetyczną (przy $T > T_C$) od uporządkowanej magnetycznie fazy (przy $T < T_C$). Magnetyki wykazują dużą podatność magnetyczną i są podzielone na *ferromagnetyki*, *antyferromagnetyki* i *ferrimagnetyki* (rys.1.4).W *ferromagnetykach* wszystkie momenty magnetyczne atomów są uporządkowane w jednym kierunku. W ferromagnetykach, podobnie do ferroelektryków, w zerowym zewnętrznym polu magnetycznym powstają *domeny* o swoim namagnesowaniu $\vec{J}_i$ a zależność $\vec{J} = \sum \vec{J}_i$ od indukcji zewnętrznego pola magnetycznego $\vec{B}$ ma charakter pętli histerezy (rys.1.3).Rys.1.4. Różne typy uporządkowania magnetycznego W domenach *antyferromagnetyków* część momentów magnetycznych cząsteczek jest uporządkowana w jednym kierunku i tworzy wypadkowe namagnesowanie $\vec{J}$, zaś inna część jest uporządkowana w przeciwnym kierunku i wypadkowe namagnesowanie tych cząsteczek wynosi $\downarrow\uparrow J = -J$ (rys.1.4).

W *ferrimagnetykach*, tak samo jak w antyferromagnetykach, mamy dwie (a czasami kilka) „podsieci" uporządkowanych momentów magnetycznych, jednak tutaj $\downarrow\uparrow J \neq -J$ (rys.1.4).

Ze względu na właściwości optyczne ciała stałe są różne względem barwy, połysku, widma absorpcji i emisji światła. W niektórych kryształach obserwuje się zjawisko podwójnego załamania światła, polegające na tym, że padający na kryształ promień świetlny rozszczepia się na dwa promienie, które rozchodzą się w krysztale w różnych kierunkach z różnymi prędkościami. Ciała stałe różnią się względem zmian swoich właściwości optycznych w zewnętrznym polu elektrycznym (efekt elektrooptyczny) oraz pod wpływem przyłożonego z zewnątrz naprężenia mechanicznego (efekt elastooptyczny).

Wiązania chemiczne.

Podstawowe pytanie, które wymaga odpowiedzi gdy zajmujemy się materia w stałym stanie skupienia jest pytanie o naturę sił , które utrzymują atomy i cząsteczki w określonym obszarze przestrzeni nadając ciału odpowiedni kształt a także określają inne właściwości mechaniczne. Okazuje się, że od natury tych sił zalezą także przewodnictwo elektryczne , podatności elektryczne i magnetyczne, zdolności pochłaniania i emisji światła a także szereg innych właściwości materii.

W zasadzie nie mamy wątpliwości , że siły nadające ciału określony kształt w większości przypadków mają naturę elektromagnetyczną i związane są ze specyficznym rozkładem ładunków w atomach i cząsteczkach tworzących ciało stałe. Samo zaś oddziaływanie powodujące utrzymanie się substancji w całości nazywamy wiązaniem chemicznym. Rozróżnia szereg oddziaływań (w trakcie wykładu omówionych zostanie pięć z nich), które są odpowiedzialne za tworzenie się wiązań.

Definiujemy **energię kohezji (spójności)** jako energię , którą trzeba dostarczyć aby rozłożyć kryształ na zbiór swobodnych atomów o tej samej konfiguracji elektronowej , znajdujących się w spoczynku nieskończenie daleko od siebie .

Energię sieci definiuje się dla kryształów jonowych jako energię , która jest potrzebna aby rozłożyć kryształ na odpowiedni zbiór jonów.

Typ wiązań chemicznych zależy na ogół z właściwościami atomów tworzących ciała stałe.

W przypadku gdy mamy do czynienia z atomami zamknięto powłokowymi (zewnętrzna walencyjna powłoka elektronowa jest całkowicie zapełniona) , bardzo trudno jest oderwać elektrony od atomów. Atomy nie posiadają wypadkowego ładunku elektrycznego. Możliwa jest jednak polaryzacja poszczególnych atomów i kryształ utrzymuje się w całości w skutek istnienia przyciągania pomiędzy momentami dipolowymi. Z wiązaniem tego typu, nazywanym wiązaniem **van der Waalsa – Londona** mamy do czynienia w przypadku kryształów pierwiastków szlachetnych, takich jak Ne, Ar, Kr, Xe.

Jeśli substancja zbudowana jest z atomów, które posiadają jeden lub co najwyżej dwa elektrony walencyjne wówczas elektrony te, będąc słabo związane z poszczególnymi

atomami tworzą chmurę ładunku ujemnego wokół dodatnio naładowanych jonów. Takie rozdzielone ładunki przyciągają się, utrzymując ciało stałe w całości Wiązanie to nosi nazwę **wiązania metalicznego**. Typowymi przykładami są kryształy miedzi, srebra i złota, a także innych metali. Wysoka przewodność elektryczna metali związana jest właśnie z istnieniem swobodnych, lub prawie swobodnych elektronów.

Innym przykładem są kryształy związków chemicznych , w których jednemu ze składników brakuje pojedynczego elektronu do zapełnienia powłoki walencyjnej , drugi zaś posiada tylko jeden walencyjny elektron. Przykładem może tu być kryształ NaCl. Sód ma jeden chlor zaś siedem elektronów walencyjnych. W krysztale NaCl elektron przechodzi od Na do Cl, tworząc się parę przyciągających się wzajemnie jonów Na^+ i Cl^- . Wiązanie to nosi nazwę **wiązania jonowego**.

Odrębny typ oddziaływań pojawia się gdy kryształ tworzony jest przez atomy posiadające w połowie zapełnione powłoki walencyjne . Przykładami mogą być kryształ diamentu, krzemu lub germanu. Atomy te posiadają po cztery elektrony walencyjne. Tworząc kryształ każdy atom łączy się z czterema najbliższymi sąsiadami dostarczając do każdego z tak powstałych wiązań po jednym elektronie. W ten sposób na każde pojedyncze wiązanie pomiędzy dwoma jonami przypada po dwa elektrony . Tworzone w ten sposób wiązanie nazywa się **wiązaniem kowalencyjnym**. Natura sił utrzymujących kryształ w całości tylko częściowo ma tu charakter elektrostatyczny. Główny czynnik związany jest z kwantowym efektem tworzenia się orbitali wiążący i antywiążących oraz faktem ich połowicznego zapełnienia przez elektrony walencyjne.

Podobnie kwantowy charakter ma **wiązanie wodorowe**, występujące na ogół w cząsteczkach związków organicznych. Atom wodoru podobnie jak metale może oddać swój jedyny elektron walencyjny. Ponieważ to co pozostaje to tylko pojedynczy proton o znikomo małej objętości może pojawiać się w praktycznie w każdym miejscu powodując pojawienie się siły przyciągających ujemne jony lub grupy jonów.

W rzeczywistości na ogół nie mamy do czynienia ze ściśle określonym jednym typem wiązania. Dotyczy to w zasadzie wszystkich typów wiązań, jednak w największym stopniu wymieszane są wiązanie kowalencyjne i jonowe.

Aby lepiej zrozumieć naturę poszczególnych wiązań warto przeanalizować proces powstawania kryształu w sposób ilościowy, czyli przedstawiając energię potencjalną układu w funkcji odległości pomiędzy atomami. Gwałtowny rozwój technik obliczeniowych chemii kwantowej oraz mocy obliczeniowej komputerów pozwalają przeprowadzić dla wielu związków chemicznych bardzo precyzyjne obliczenia metodą z pierwszych zasad, nadal jednak pożyteczna jest analiza prostych modeli fenomenologicznych, dla których wartości parametrów opisujących energie potencjalną układu bierze się z doświadczenia.

Rozważając procesy prowadzące do utworzenia ciał stałych należy brać pod uwagę dwa rodzaje sił . Pierwszy rodzaj oddziaływania to oddziaływanie przyciągające, które powoduje, że atomy tworzące kryształ pozostają blisko siebie pomimo drgań termicznych. Drugie oddziaływanie to oddziaływanie odpychające, które nadaje ciału sprężystość.

O ile oddziaływanie przyciągające powodujące pojawienie się sił spójności można obliczyć na gruncie klasycznej elektrodynamiki rozważając ładunki w krysztale o tyle natura oddziaływania prowadzącego do pojawienia się sił odpychających nie jest tak jednoznaczna. W dużym stopniu oddziaływanie to wynika z kwantowej natury atomów i elektronów a także jest konsekwencją zasady nieoznaczoności. Zbliżając do siebie atomy zmniejszamy rozmiary układu . To z kolei powoduje wzrost nieoznaczoności pędu. Większa nieoznaczoność pędu to większa energia kinetyczna . W konsekwencji, zupełnie niezależnie od oddziaływań elektrostatycznych , gdy zbliżamy do siebie dwa atomy musimy podwyższyć ich energię. Z kolei fakt, że każdy układ dąży do osiągnięcia jak najmniejszej energii powoduje w tym przypadku pojawienie się siły odpychającej. Kwantowa natura oddziaływania odpychającego powoduje, że jest ono w przybliżeniu takie same , niezależnie od rodzaju sił spójności.

Potencjał powodujący pojawienie się siły odpychającej wyraża się przy pomocy wzorów empirycznych. Najczęściej stosuje się wyrażenia typu:

$$U^{+}(R) = \lambda \cdot e^{-\frac{R}{\rho}} \qquad \text{(I.1)}$$

lub

$$U^{+}(R) = 4\varepsilon \cdot (\frac{\sigma}{R})^{12} \qquad \text{(I.2)}$$

Znak (+) pojawia się dlatego, że jest to potencjał dodatni. W obu przypadkach R jest odległością pomiędzy atomami (jonami) , zaś pozostałe wielkości są parametrami empirycznymi, których wartości bierze się z doświadczenia (σ i ρ są pewnymi charakterystycznymi odległościami , zaś ε i λ są stałymi określającymi wielkość potencjału).

Rozważając wyrażenia (I.1) i (I.2) zauważamy, że nie są one sobie równoważne. W szczególności widzimy, że dla odległości pomiędzy najbliższymi sąsiadami dążącej do zera energia dana przez zależność (I.2) dąży do nieskończoności podczas gdy energia dana przez wyrażenie (I.1) pozostaje skończona. Wydaje się, że bardziej realne jest wyrażenie (I.1) (na ogół unika się teorii, które prowadzą do nieskończonych wartości wielkości fizycznych), jednak w zakresie wartości *R*, które odpowiadają odległościom międzyatomowym w kryształach obie zależności są bardzo podobne i dobrze opisują rzeczywistość. Na przykładzie wzorów (I-1) i (I-2) widać, że modele (teorie) fizyczne mają na ogół ograniczony zakres stosowania, w którym są prawdziwe.

Wiązanie jonowe:

Ważnym przykładem wiązania krystalicznego jest wiązanie jonowe. Wiązanie to jest charakterystyczne dla szeregu związków chemicznych. Tworzy się ono wówczas gdy po zbliżeniu do siebie atomy jednego pierwiastka oddają elektrony , drugiego zaś przyjmują. Są to związki metali alkalicznych takich jak Li, Na, K, Rb wraz z F, Cl, Br, I. Przykładem może być kryształ soli kuchennej NaCl. Jony metalu oddają swój jedyny elektron walencyjny ns (n to główna liczba kwantowa, s odpowiada orbitalowi atomowemu typu s) atomowi fluoru, chloru bromu lub jodu, gdzie uzupełnia powlokę ms^2mp^5. W ten sposób powstają jony dodatnie i ujemne pomiędzy którymi działa siła przyciągania elektrostatycznego.

Energia potencjalna dwóch jonów, oznaczonych indeksami *'i'* i *'j'* jest równa

$$U_{ij}^{-} = -\frac{q^2}{R_{ij}} \qquad \text{(I.3)}$$

gdzie R_{ij} jest odległość pomiędzy jonami, zaś q ładunkiem jonów.

Całkowita energia potencjalna i-tego jonu, wynikająca z istnienia wszystkich pozostałych jonów w krysztale, U_i , jest równa sumie tych energii po wszystkich jonach.

$$U_i^- = \sum_j U_{ij} = q^2 \sum \frac{\pm}{p_{ij} R} = \frac{-q^2 \alpha}{R} \qquad \text{(I.4)}$$

We wzorze (I.4) wykorzystano fakt, że odległość pomiędzy dwoma dowolnymi jonami *i* i *j* można wyrazić przy pomocy odległości pomiędzy najbliższymi sąsiadami, *R*

$$R_{ij} = R \cdot p_{ij} \qquad \text{(I.5)}$$

Współczynniki p_{ij} są zawsze większe od jedności, w ten sposób suma szeregu

$$\alpha = \sum_j \frac{\pm 1}{p_{ij}} \qquad \text{(I.6)}$$

ma zawsze wartość skończoną . Stałą tą nazywamy **stałą Madelunga.**

Dodając dodatnia i ujemna energię układu daną przez wzory (I.1) i (I.4) otrzymuje się wyrażenie na zależność całkowitej energii przypadającej na parę jonów od odległości pomiędzy jonami w krysztale.

$$U(R) = U^+(R) + U^-(R) = Z(\lambda \cdot e^{-\frac{R}{\rho}} - \frac{q^2 \alpha}{R}) \qquad \text{(I.7)}$$

Z jest ładunkiem jonów. Ze względu na to, że energia dowolnej pary jest taka sama we wzorze (I.7) pominięto indeks *i.* Całkowitą energie spójności kryształu otrzymuje się mnożąc energię (I.7) przez ilość par jonów N.

Wartości stałej Madelunga oraz stałych λ i ρ dla poszczególnych kryształów można znaleźć w podręcznikach({1} C. Kittel , Wstęp do Fizyki Ciała Stałego, PWN W-wa 1974 , str 112)

Wiązanie van der Waalsa – Londona

Atomy gazów szlachetnych (Ne, Ar ,Kr, Xe) mają całkowicie zapełniona powłokę elektronów walencyjnych ns^2np^6 . Z ego powodu nie wchodzą one w reakcje chemicznie z innymi substancjami. W niskich temperaturach gazy te ulegają skropleniu a w jeszcze niższych przechodzą w stały stan skupienia tworząc kryształy. Atomy gazu szlachetnego pozostają elektrycznie obojętnie tworząc ciało stałe. Skoro siły spójności takiego kryształy nie mogą pochodzić od całkowitych ładunków jonów ani od wiązania kowalencyjnego należy rozważyć inne oddziaływania. Najważniejsze to polaryzacja, która przesuwa ładunki ujemne chmury elektorów i dodatnie jąder atomowych , nie zmieniając przy tym całkowitego

ładunku atomu. Przypadkowe drgania termiczne atomów mogą powodować ich spontaniczną polaryzację. Dzięki rozsunięciu ładunków atom uzyskuje elektryczny moment dipolowy. Podczas tego wykładu posłużymy się momentem dipolowym przypadającym na objętość atomu , V_0. Wielkość ta zdefiniowana jest następująco:

$$p = \frac{q \cdot \Delta x}{V_0} \qquad \text{(I.8)}$$

gdzie q jest ładunkiem a Δx jest przesunięciem ładunku.

Pole elektryczne w odległości R od tego dipola będzie w przybliżeniu dane przez relację:

$$E \approx 2\frac{p}{R^3} \qquad \text{(I.9)}$$

Pole to z kolei będzie polaryzowało kolejne atomy (indukcja elektryczna) . Tak więc w odległości R od dipola p indukowany będzie elektryczny moment dipolowy p'.

$$p_i' = \alpha E \approx 2\alpha\frac{p_j}{R_{ij}^3} \qquad \text{(I.10)}$$

Należy zwrócić uwagę , że stała α występująca we wzorach (I.10) nie jest stałą Madelunga lecz polaryzowalnością kryształu (polaryzowalność definiujemy jako współczynnik proporcjonalności pomiędzy indukowanym elektrycznym momentem dipolowym a natężeniem wywołującego go pola elektrycznego)

R_{ij} jest odległością pomiędzy atomami. Można obliczyć energię momentu dipolowego p_i' w polu elektrycznym pochodzącym od momentu dipolowego p_j . Energia ta jest ujemna i wynosi:

$$U^{(-)}(R_{ij}) = -p_i' E \approx -\frac{2p_i' p_j}{R_{ij}^3} \approx -\frac{4\alpha p_i}{R_{ij}^6} \qquad \text{(I.11)}$$

Często zamiast wielkość $4\alpha p$ zastępuje się jedną stała C *lub* $4\varepsilon\sigma^{1/6}$ i wówczas

$$U^{(-)}(R_{ij}) = -\frac{C}{R_{ij}^6} = -4\varepsilon\left(\frac{\sigma}{R_{ij}}\right)^6 \qquad \text{(I.12)}$$

Warto w tym miejscu zwrócić uwagę na szczególny przykład oddziaływania dwóch obojętnych atomów. Biorąc pod uwagę energię dodatnią daną wzorem (I.2) i ujemną energię daną wzorem (I.12) otrzymamy energię oddziaływania dwóch atomów w postaci :

$$U(R_{ij}) = U^{(+)}(R_{ij}) + U^{(-)}(R_{ij}) = 4\varepsilon[(\frac{\sigma}{R_{ij}})^{12} - (\frac{\sigma}{R_{ij}})^{6}] \qquad \text{(I.13)}$$

znaną jako **potencjał Lennarda –Jonesa**. Wzór ma znaczenie historyczne i był używany zarówno do opisu ciała stałego jak i zderzeń atomów w gazie.

Aby otrzymać energię przypadającą na dwa atomy w krysztale należy dodać wszystkie przyczynki (relacja I.9). Postępując podobnie jak w przypadku wiązań jonowych otrzymamy

$$U(R) = 4\varepsilon[A(\frac{\sigma}{R})^{12} - B(\frac{\sigma}{R})^{6}] \qquad \text{(I.14)}$$

Gdzie $A = \sum_j (\frac{1}{p_{ij}})^{12}$ i $B = \sum_j (\frac{1}{p_{ij}})^{6}$.

Należy podkreślić, że w przypadku wiązania van der Waalsa- Londona tak jak i w przypadku wiązania jonowego potencjał dodatni odpowiedzialny za odpychanie jonów może być wyrażony przez równanie (I.1) (W praktyce potencjały (I.1) i (I.2) mogą być stosowane zamiennie). Wówczas wyrażenie (I.14) może być zastąpione przez

$$U(R) = Z[\lambda \cdot e^{-\frac{R}{\rho}} - b(\frac{\sigma}{R})^{6}] \qquad \text{(I.15)}$$

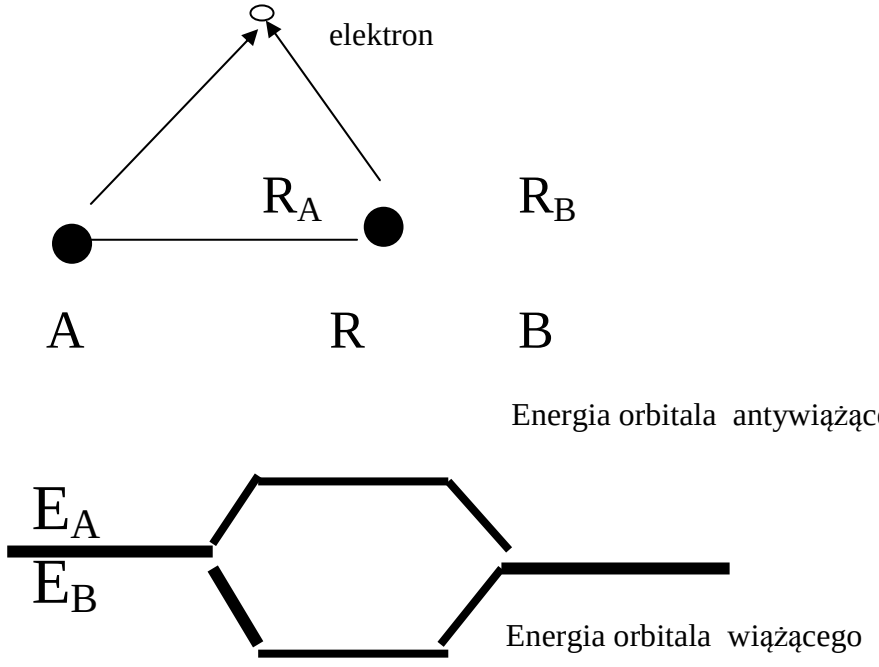
We wzorze (I.15) współczynnik b może być łatwo obliczony $b = 4\varepsilon B / Z$.

Wiązanie kowalencyjne.

Tak jak wspomniano wiązanie kowalencyjne ma charakter kwantowy i nie może być opisane przy pomocy klasycznych sił przyciągania elektrostatycznego. Rozważmy najprostszy przypadek cząsteczki dwuatomowej składającej się z dwóch identycznych atomów: atomu A i atomu B (np cząsteczka wodoru). Schematycznie cząsteczka jest przedstawiona na Rysunku I.1 Załóżmy dalej, że każdy atom wnosi jeden elektron do wiązania (jest to oczywiste w przypadku cząsteczki wodoru). Jeśli atomy znajdują się daleko od siebie wówczas oba elektrony mają taką samą energię E

$$E = E_A = E_B \qquad \text{(I.16)}$$

Rys. I.1 schemat tworzenia się wiązania kowalencyjnego cząsteczki dwuatomowej.



W mechanice kwantowej energie te oblicza się jako wartości oczekiwane hamiltonianów (operatorów Hamiltona) H_A i H_B

$$E_A = H_{AA} = \int dR \varphi_A^* H_A \varphi_A$$
$$E_B = H_{BB} = \int dR \varphi_B^* H_B \varphi_B \qquad \text{(I.17)}$$

gdzie odpowiednie hamiltionianty wyrażone są następująco

$$H_A = \frac{-\hbar^2\nabla^2}{2m} + U(R_A)$$
$$H_B = \frac{-\hbar^2\nabla^2}{2m} + U(R_B) \qquad \text{(I.18)}$$

a φ_A i φ_B są funkcjami falowymi elektronów w atomach A i B. Zbliżając atomy do siebie musimy uwzględnić, że elektrony przestaną być przyporządkowane poszczególnym atomom. Inaczej mówiąc każdy z elektronów porusza się w polu obu atomów .(Dla uproszczenia rachunków nie uwzględnimy dalej energii odpychania obu elektronów i energii odpychania jąder).

W języku mechaniki kwantowej fakt , że elektrony są wspólne dla obu atomów uwzględnia się wprowadzając całkowity hamiltonian pojedynczego elektronu jako sumę energii kinetycznej oraz energii potencjalnej pochodzącej od oddziaływania z atomami A i B . Hamiltonian taki ma następującą postać:

$$H = \frac{-\hbar^2\nabla^2}{2m} + U(R_A) + U(R_B) \qquad \text{(I.24)}$$

Obecnie nowe stany dozwolone układu dwu atomów będą opisywane przez funkcje falowe w postaci kombinacji liniowych (sumy lub różnicy funkcji falowych pojedynczych atomów

$$\phi_+ = \varphi_A + \varphi_B$$
$$\phi_- = \varphi_A - \varphi_B \qquad \text{(I.20)}$$

Powyższe założenia implikują następujące równania Shrödingera

$$H\phi_+ = E_+\phi_+$$
$$H\phi_- = E_-\phi_- \qquad \text{(I.21)}$$

definiujące energie stanów (I.20) . Wartości liczbowe energii E_+ i E_- można obliczyć korzystając z równań (I.17) i (I.21). Otrzymuje się następujące równania:

$$\int dR\varphi_A^* H\phi_+ = E_+(1 + \int dR\varphi_A^*\varphi_B) = E_A + \int dR\varphi_A^* U_B\varphi_B$$
$$\int dR\varphi_B^* H\phi_- = E_-(-1 + \int dR\varphi_B^*\varphi_A) = -E_B + \int dR\varphi_B^* U_A\varphi_A \qquad \text{(I.22)}$$

Następnie po elementarnych przekształceniach otrzymuje się

$$E_+ = \frac{E_A + \int dR\varphi_A^* U_B\varphi_B}{1 + \int dR\varphi_A^*\varphi_B}$$
$$E_- = \frac{E_B - \int dR\varphi_B^* U_A\varphi_A}{1 - \int dR\varphi_B^*\varphi_A} \qquad \text{(I.23)}$$

Widać, że choć energie E_A i E_B są sobie równe to na ogół energie E_+ i E_- różnią się miedzy sobą . O ile choć jedna z nich jest mniejsza niż E_A lub E_B atomy będą łączyć się w cząsteczki. **Stan o niższej energii nazywa się stanem wiążącym a stan o wyższej energii stanem antywiążącym. Odpowiednie funkcje falowe noszą nazwę orbitalu więżącego i antywiążącego.**

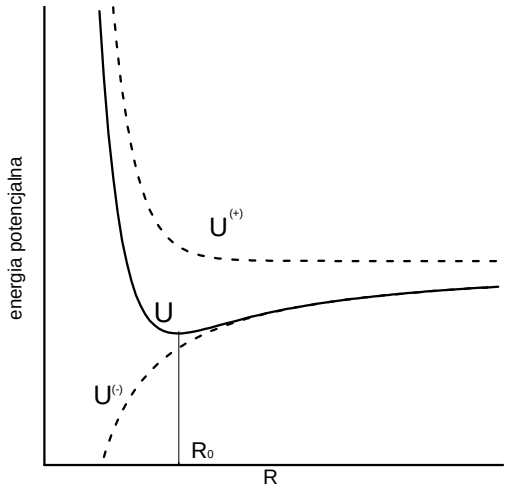
Stała sieci, energia spójności.

Porównując wzór (I.7) i (I.15) można otrzymać uogólnione wyrażenie na energię potencjalną atomów (jonów) w sieci krystalicznej

$$U(R) = Z[\lambda \cdot e^{-\frac{R}{\rho}} - b(\frac{\sigma}{R})^n] \qquad \text{(I.24)}$$

gdzie wartość wykładnika potęgi zależy od rodzaju wiązania i wynosi 6 dla wiązania van der Waalsa oraz 1 dla wiązania jonowego. W ogólności liczba ta może być dowolna i często jest parametrem dopasowania teorii do eksperymentu. Stałe b i σ dla wiązania jonowego to odpowiednio q^2 i α.

Funkcja dana wzorem (I.24) ma minimum w punkcie R_0 , który odpowiada rzeczywistej odległości pomiędzy jonami.



Rysunek I-2 *Krzywymi przerywanymi potencjały U^+ i U^-, krzywą ciągłą przedstawiono potencjał wypadkowy*

Na rysunku (I-2) przedstawiono zależność energii potencjalnej od wzajemnej odległości pomiędzy jonami.

Aby obliczy R_0 należy wykorzystać warunek na minimum funkcji

$$\frac{dU(R)}{dR} = 0 \qquad \text{(I.25)}$$

z warunku tego otrzymuje się

$$\lambda \cdot e^{-\frac{R_0}{\rho}} = \frac{nb\rho}{\sigma}(\frac{\sigma}{R_0})^{n+1} \qquad \text{(I.26)}$$

Stąd wartość energii w minimum potencjału wynosi

$$U(R_0) = Zb(\frac{\sigma}{R_0})^n[\frac{n\rho}{R_0} - 1] \qquad \text{(I.27)}$$

Wracając do wcześniej zdefiniowanych wielkości opisujących wiązanie jonowe i van der Waalsa otrzymamy odpowiednio

$$U(R_0) = Z(\frac{q^2\alpha}{R_0})\ [\frac{\rho}{R_0} - 1] \qquad \text{(I.28)}$$

dla wiązania jonowego i

$$U(R_0) = 4\varepsilon B(\frac{\sigma}{R_0})^6[\frac{6\rho}{R_0} - 1] \qquad \text{(I.29)}$$

dla wiązania van der Waalsa – Londona.

Wartość stałej charakteryzującej potencjał odpychający , ρ, nie zależy od tego jaki jest typ wiązania i wynosi ok 0.1 wartości R_0 . Stąd i ze wzorów (I.25) i (I.26) wynika , że energia spójności wiązania jonowego jest znacznie większa niż wiązania van der Waalsa. Następnym czynnikiem decydującym o tym , że wiązanie van der Waalsa jest słabsze jest wartości stałych opisujących potencjały , ε, B i σ oraz $Z\,q^2$ i α. W rzeczywistości energia przypadająca na parę jonów w krysztale jonowym wynosi około 5eV podczas gdy w krysztale van der Waalsa tylko ok około 0.1 eV. Konsekwencją małej energii spójności w kryształach van der Waalsa jest ich niska temperatura topnienia. Kryształy gazów szlachetnych istnieją tylko w bardzo niskich temperaturach , nie wyższych niż kilkadziesiąt kelwinów. Kryształy jonowe, w których energia spójności jest o dwa rzędy większa mają bardzo wysokie temperatury topnienia (rzędu 1000K).