

SIEĆ KRYSTALICZNA CIAŁ STAŁYCH

Ciało stałe – cechuje się **stabilnością kształtu**.

W zależności od stopnia uporządkowania struktury wewnętrznej dzielimy je na:

- **krystaliczne** i
- **amorficzne** (bezpostaciowe).

Monokryształ a polikryształ

- **ciało krystaliczne** (kryształ) – okresowe przestrzenne uporządkowanie dalekiego zasięgu,
- **monokryształ** – uporządkowanie w całej objętości kryształu,
- **polikryształ** – uporządkowanie tylko wewnątrz pewnych obszarów (ziaren).

Kryształ cechuje się anizotropią właściwości fizycznych

- ciecze i **ciała amorficzne** (np. szkło) – brak struktury krystalicznej, nie wykazują anizotropii właściwości; występuje tylko tzw. **uporządkowanie bliskiego zasięgu**,
- ciała krystaliczne – skokowa zmiana właściwości przy przejściach fazowych,
- ciała amorficzne – nie istnieje granica między fazami (ciekłą i stałą); traktowane są jako przechłodzone ciecze,
- **ciekłe kryształy** – uporządkowane ułożenie cząsteczek, anizotropią właściwości fizycznych.

14.1. Sieć krystaliczna i układy krystalograficzne

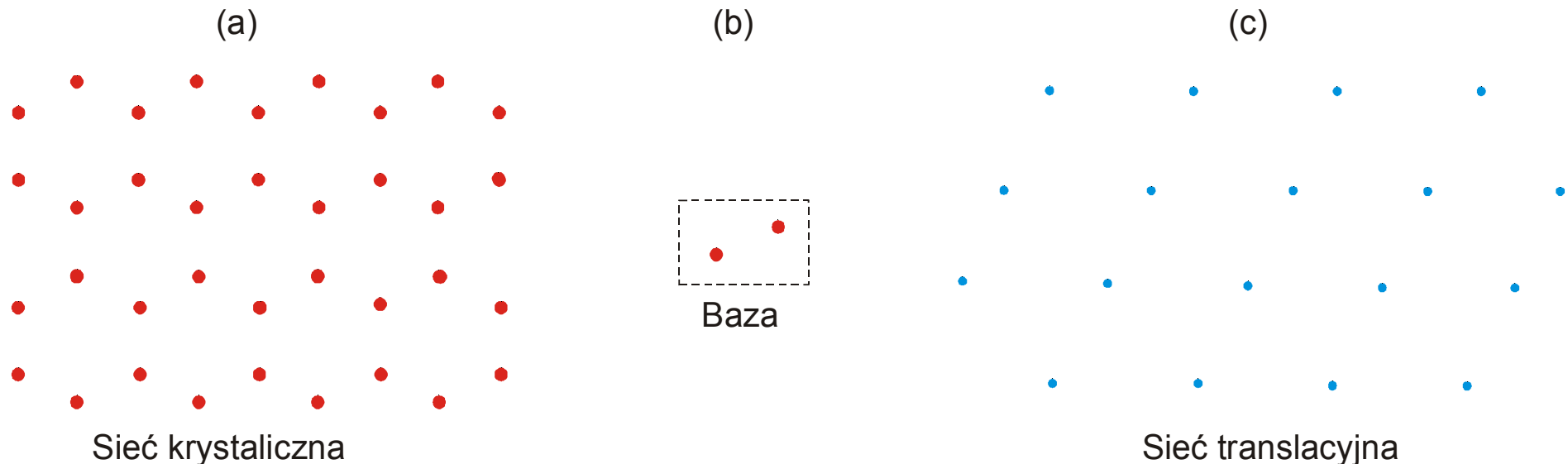
Sieć krystaliczna – układ atomów charakterystyczny dla danego ciała.

Baza sieci – najmniejszy element sieci, powtarzający się periodycznie w przestrzeni.

Baza zawiera 2 lub więcej atomów tego samego lub różnych pierwiastków:

- kryształ diamentu – bazę stanowią dwa atomy węgla,
- kryształ soli kuchennej – jeden atom sodu i jeden atom chloru.

Grupy atomów stanowiące bazę są ustawione w kryształach wg określonej sieci przestrzennej nazywanej **siecią translacyjną** lub siecią punktową, tworzoną z punktów nazywanych węzłami sieci (rys. 14.1).



Rys. 14.1. Dwuwymiarowa sieć krystaliczna (a), jej baza (b) i sieć translacyjna (c).

Symetria translacyjna sieci:

$$\vec{R} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$$

gdzie: m, n, p – liczby całkowite,

$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ – elementarne wektory translacji.

Stałe sieciowe – długości wektorów, tzn. liczby a, b, c .

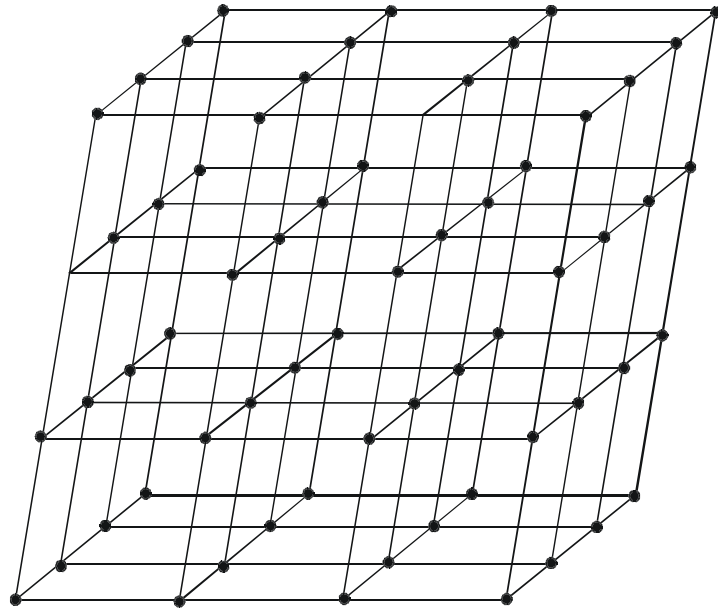
Komórka elementarna prosta (prymitywna) – równoległoscian zbudowany na elementarnych wektorach translacji.

W komórce prostej węzły sieci przestrzennej znajdują się tylko w narożach (na jedną komórkę przypada jeden węzeł).

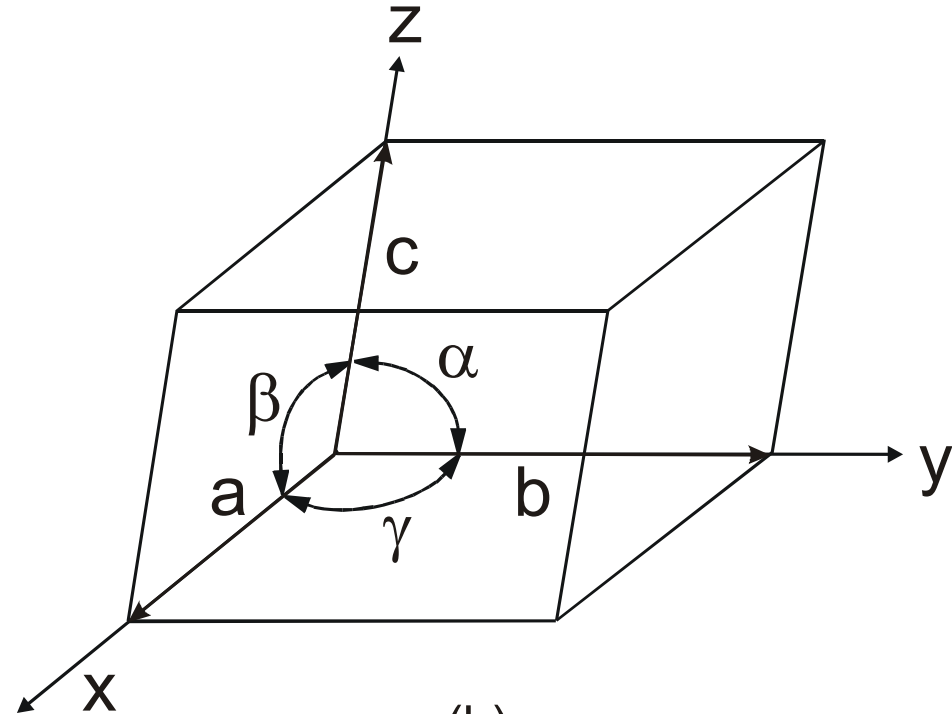
W niektórych rodzajach sieci wygodniej jest posługiwać się komórkami złożonych o większych rozmiarach, ale za to o niższym stopniu symetrii niż komórka prosta. Są to tzw. **komórki złożone**, które oprócz węzłów w narożach zawierają dodatkowe węzły. Sieci takie nazywamy **sieciami centrowanymi**.

Komórka elementarna jest scharakteryzowana przez tzw. parametry sieci, tzn. długości jej krawędzi a , b , c oraz kąty α , β , γ zawarte między tymi krawędziami.

Kierunki wyznaczone przez wektory $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ nazywamy osiami krystalograficznymi.



(a)

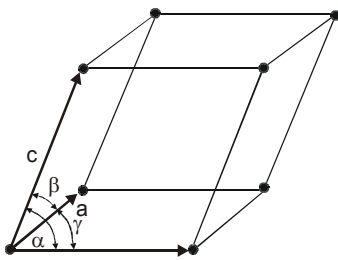


(b)

Rys. 14.2. Sieć przestrzenna (a) i komórka elementarna (b).

W zależności od stosunku długości i wzajemnej orientacji krawędzi komórki elementarnej wyróżniamy 14 typów sieci krystalograficznych, tzw. **sieci Bravais'go**.

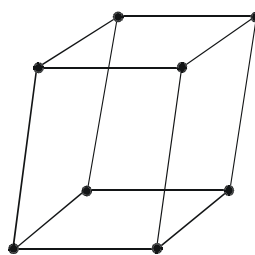
W zależności od stopnia symetrii, sieci Bravais'go dzielimy na siedem układów krystalograficznych: **regularny, heksagonalny, tetragonalny, trygonalny (romboedryczny), rombowy, jednoskośny i trójskośny** (rys. 14.3).



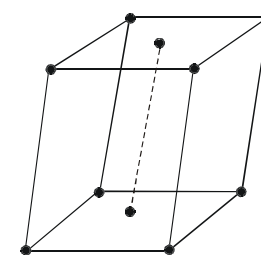
Trójskośny

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma$$

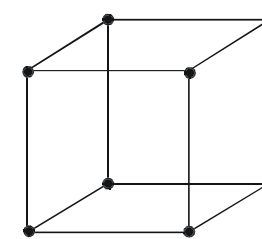
$$a \neq b \neq c$$



Prymitywna

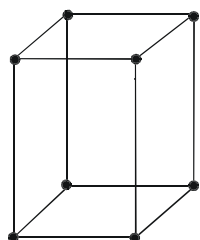


O centrowanej
podstawie

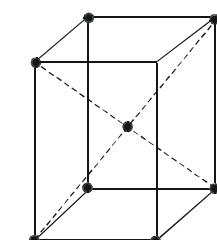


Prymitywna

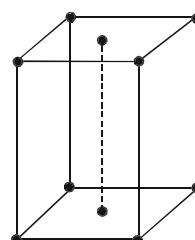
Jednoskośny $\alpha = \beta = 90^\circ$
 $\gamma = 90^\circ$
 $a \neq b \neq c$



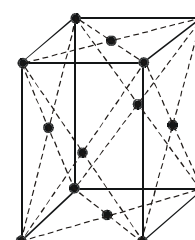
Prymitywna



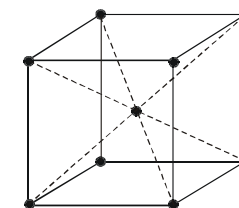
Centrowana
przestrzennie



O centrowanej
podstawie

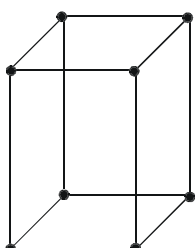


Centrowana
płasko

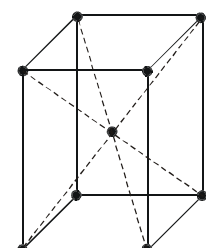


Centrowana
przestrzennie

Rombowy $\alpha = \beta = 90^\circ$
 $a \neq b \neq c$



Prymitywna

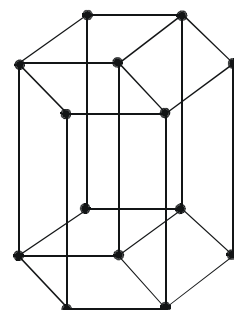


Centrowana
przestrzennie

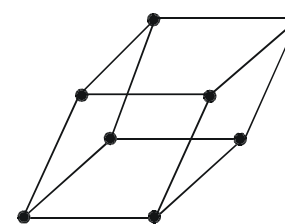
Tetragonalny

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

$$a = b \neq c$$



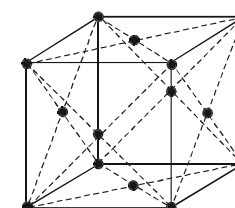
Heksagonalny



Trygonalny
(romboedryczny)

$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

$$a = b = c$$



Centrowana
płasko

Regularny

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

$$a = b = c$$

Rys. 14.3. Układy krystalograficzne

Układ regularny

- komórka elementarna – sześcián
- trzy rodzaje sieci: prosta, centrowana przestrzennie i centrowana powierzchniowo

Układu heksagonalny

- komórka elementarna – prosty graniastosłup o podstawie romba o kątach 60° i 120°
- trzy takie komórki tworzą graniastosłup heksagonalny (lepiej oddaje symetrię układu)

Układ tetragonalny

- komórka elementarna – prostopadłościan o podstawie kwadratowej
- dwa rodzaje sieci: prosta i centrowana przestrzennie

Układ trygonalnym (romboedryczny)

- komórka elementarna – romboedr
- kąty α , β , γ jednakowe, różne od 90° i mniejsze od 120°

Układ rombowy

- komórka elementarna – prostopadłościan
- cztery rodzaje sieci: prosta, centrowana przestrzennie, centrowana w podstawie, płasko centrowana

Układ jednoskośny

- komórka elementarna – pochyły równoległościan, którego dwie pary ścian są prostokątami, a dwie ściany są równoległobokami
- dwie sieci: prosta i z centrowaną podstawą

Układu trójskośnego

- komórka elementarna – równoległościan, którego krawędzie a , b i c i kąty α , β , γ są różne

Oprócz parametrów sieci a , b i c ; α , β i γ strukturę krystaliczną charakteryzują:

- liczba najbliższych sąsiadów, zwana **liczbą koordynacyjną**,
- odległość między najbliższymi atomami w kryształce,
- liczba atomów w komórce elementarnej,
- **współczynnik upakowania**, czyli stosunek objętości kryształu zajętej przez atomy traktowane jako kulki do całkowitej objętości kryształu.

14.2. Oznaczenie węzłów, kierunków i płaszczyzn w kryształach

Wskaźniki węzłów

Położenie węzła sieci – określane przez trzy jego współrzędne x, y, z

$$x = ma, \quad y = nb, \quad z = pc$$

gdzie m, n, p – liczby całkowite.

Jeśli za jednostkę długości przyjąć stałe a, b, c to współrzędnymi węzła będą liczby m, n, p . Liczby te nazywają się **wskaźnikami węzła** i są zapisane następująco: mnp .

Dla wskaźników ujemnych znak minus umieszcza się nad wskaźnikiem. Jeżeli węzeł znajduje się wewnątrz komórki, to liczby m, n i p będą liczbami ułamkowymi.

Wskaźniki kierunków

Wskaźniki kierunków stanowią zbiór najmniejszych liczb u, v, w , które mają się do siebie tak, jak rzuty wektora równoległego do danego kierunku na osie krystalograficzne. Wskaźniki zapisuje się w nawiasach kwadratowych $[u, v, w]$.

Symbol prostej przechodzącej przez dwa punkty leżące na tej prostej otrzymujemy w ten sposób, że odejmujemy od siebie współrzędne tych punktów i otrzymane liczby sprowadzamy do liczb całkowitych. Kierunki równoległe mają wskaźniki identyczne.

Wskaźniki płaszczyzn

Położenie płaszczyzn jest określone przez podanie trzech odcinków A, B, C , które płaszczyzna odcina na osiach sieci. Odcinki A, B, C wyrażamy w jednostkach osiowych i piszemy odwrotności

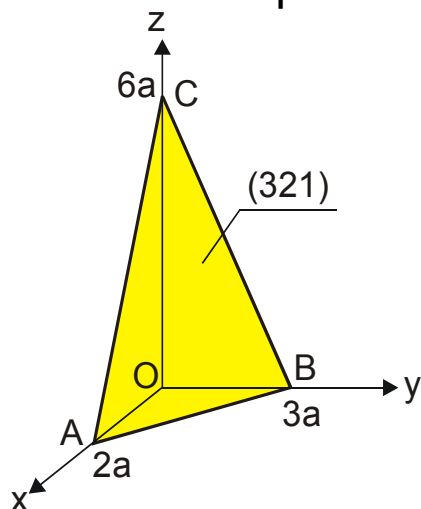
tych odcinków $1/A$, $1/B$, $1/C$. Otrzymane ułamki sprowadzamy do najmniejszego wspólnego mianownika D . Liczby całkowite

$$h = \frac{D}{A},$$

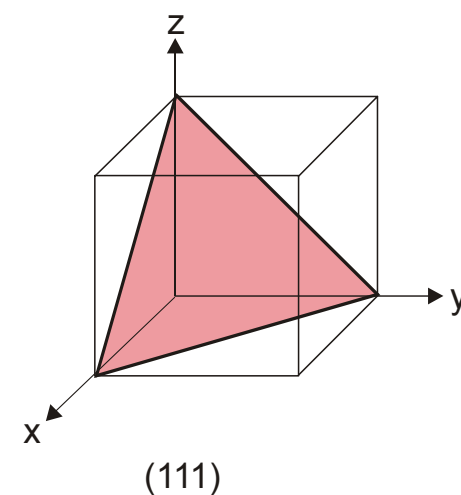
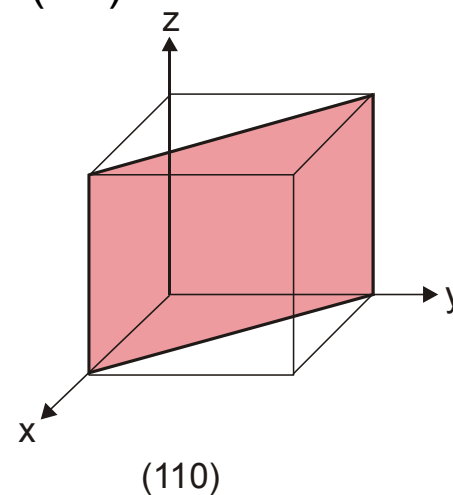
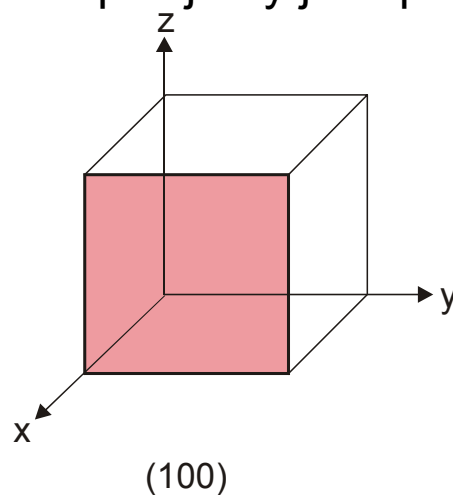
$$k = \frac{D}{B},$$

$$l = \frac{D}{C}$$

są wskaźnikami płaszczyzny i zapisujemy je w postaci (hkl) .



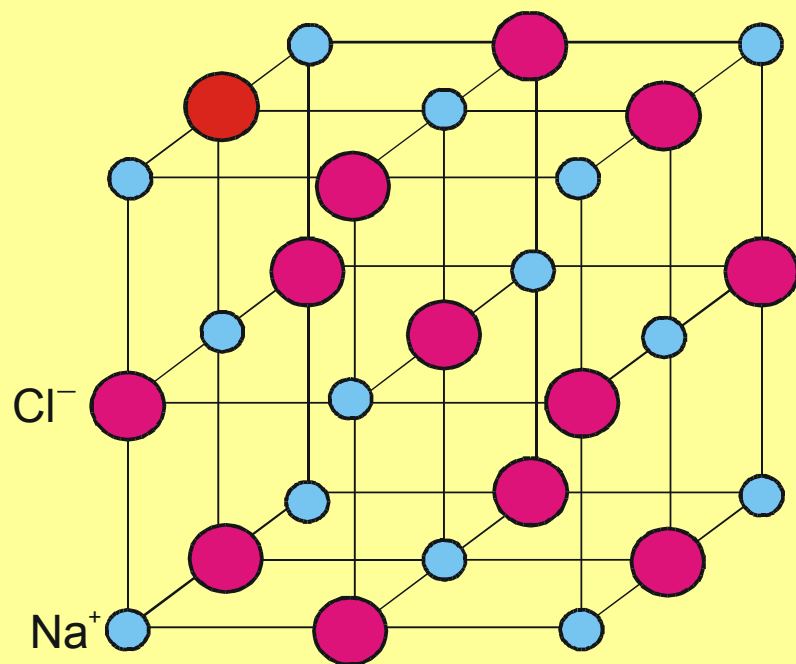
Rys. 14.4. Płaszczyzna (321).



Rys. 14.5. Przykłady symboli płaszczyzn sieciowych w sieci regularnej

14.3. Proste struktury krystaliczne

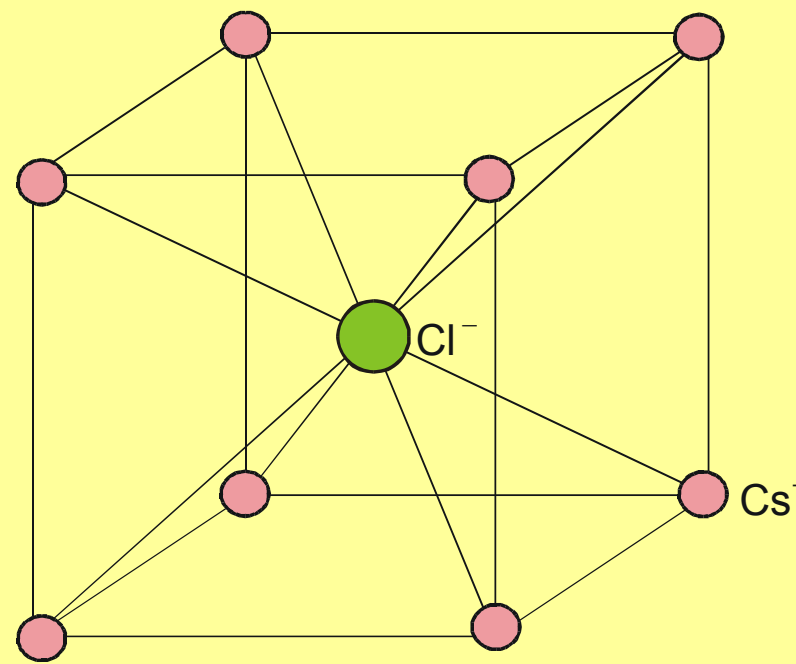
Chlorek sodu



Rys. 14.6. Struktura NaCl.

W elementarnej komórce znajdują się cztery jony Na i cztery jony Cl, czyli cztery cząsteczki NaCl. Każdy jon jednego rodzaju jest otoczony sześcioma jonami drugiego rodzaju, w związku z tym liczba koordynacyjna równa się 6.

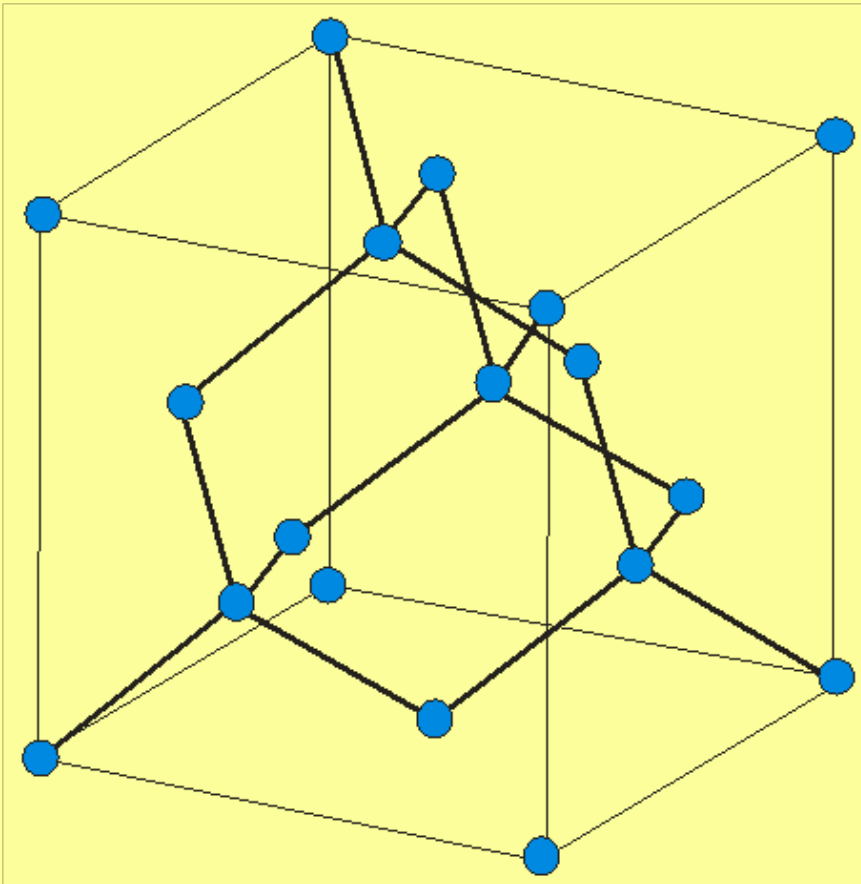
Chlorek cezu



Rys. 14.7. Struktura CsCl.

Struktura regularna przestrzennie centrowana. W komórce elementarnej znajduje się jeden jon Cs i jeden jon Cl. Każdy jon jest otoczony ośmioma jonami znaku przeciwnego, a więc liczba koordynacyjna równa się 8.

Diamant



Rys. 14.8. Struktura diamentu.

Struktura diamentu jest strukturą regularną, będącą kombinacją dwóch sieci regularnych powierzchniowo centrowanych, przesuniętych względem siebie o jedną czwartą głównej przekątnej. Każdy atom ma czterech najbliższych sąsiadów.

W komórce elementarnej znajduje się osiem atomów, a odległość między nimi wynosi $a\sqrt{3}/4$.

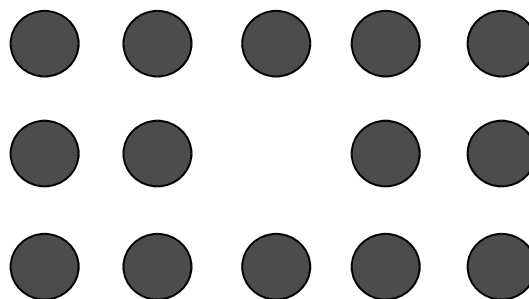
We wszystkich węzłach sieci znajdują się atomy tego samego rodzaju. W strukturze tej krystalizuje między innymi diament, krzem i german.

Jeżeli dwie przecinające się sieci regularne centrowane powierzchniowo obsadzone są przez atomy różnych pierwiastków, powstaje nowa struktura zwana **strukturą siarczku cynku**. W strukturze tej krystalizują między innymi GaAs, CuCl oraz ZnS od którego pochodzi nazwa struktury.

14.4. Defekty sieci krystalicznej

Spośród różnych defektów sieci, najważniejsze są tzw. defekty punktowe. Defektami punktowymi mogą być: puste węzły sieci (luki), atomy międzywęzłowe oraz domieszki chemiczne.

Najprostszym defektem jest **luka** w sieci, zwana też **defektem Schottky'ego** która jest wywołana brakiem atomu lub jonu w węźle sieci (rys. 14.9).



Rys. 14.9. Luka w sieci (defekt Schottky'ego).

Defekt Schottky'ego to przemieszczenie atomu z węzła sieci leżącego w głębi kryształu do węzła który leży na jego powierzchni. Istnienie defektów Schottky'ego powoduje zmniejszenie gęstości kryształu (wzrasta objętość przy niezmięnionej masie).

Energia E_v potrzebna do wytworzenia luki wynosi około 1 eV. Ponieważ energia ta jest znacznie większa od średniej energii drgań cieplnych atomów, więc niewielka ilość atomów na skutek drgań będzie mogła wyrwać się z sieci i zająć miejsce na powierzchni kryształu.

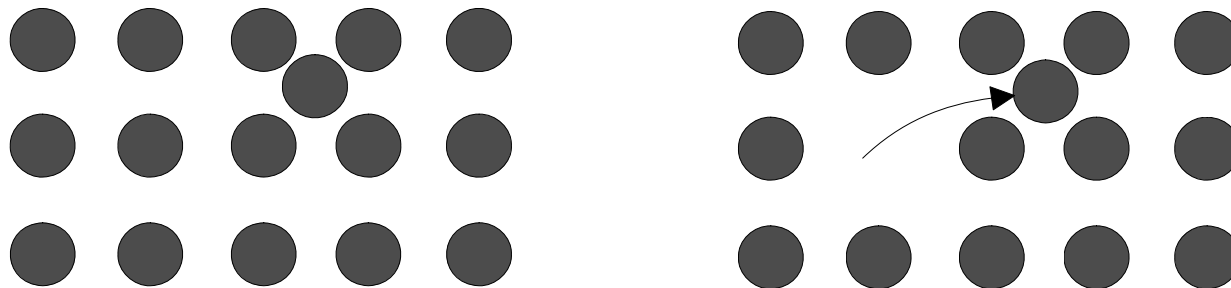
Koncentracja luk wyraża się wzorem

$$n_v = n_o \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right),$$

gdzie n_o jest koncentracją atomów, E_v – energią aktywacji potrzebną do wytworzenia luki.

Ze wzrostem temperatury liczba luk bardzo silnie wzrasta i w pobliżu temperatury topnienia wynosi około 0.1%. W temperaturze pokojowej ilość luk wynosi zaledwie $10^{-10}\%$.

Atom może też zająć położenie międzywęzłowe przeskakując z węzła sieci i pozostawiając za sobą lukę.



Rys. 14.10. Atomy międzywęzłowe.

Koncentracja atomów międzywęzłowych n_i wynosi

$$n_i = km_o \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right),$$

gdzie E_i jest energią aktywacji, m_o – liczbą węzłów w jednostce objętości, k – liczbą całkowitą (na ogół bliską 1) określającą liczbę równoważnych położeń międzywęzłowych wokół atomu w węźle.

Energia E_i jest większa od energii E_v , dlatego zwykle **koncentracja atomów międzywęzłowych jest znacznie mniejsza niż koncentracja luk**.

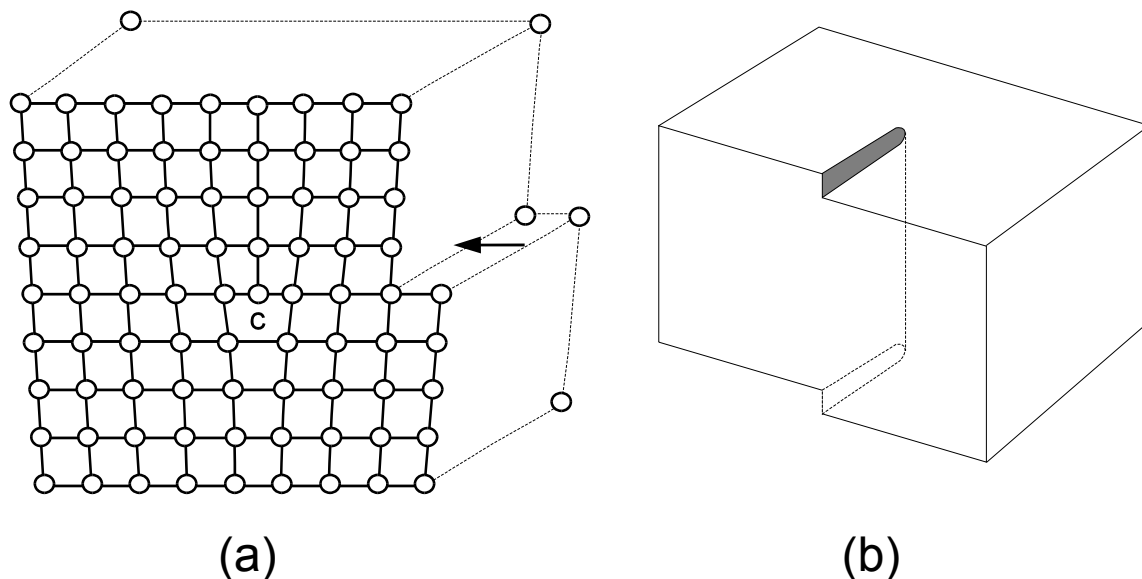
Proces dyfuzji prowadzi do wyrównania rozkładu koncentracji defektów punktowych. **Ruchliwość atomów międzywęzłowych jest na ogół większa niż ruchliwość luk**.

Oprócz drgań istnieją jeszcze inne powody występowania defektów w kryształach, takie jak:

- gwałtowne ochłodzenie kryształu,
- obróbka plastyczna,
- bombardowanie kryształu wysokoenergetycznymi naładowanymi cząstkami.

Wówczas ilość defektów przewyższa wartości równowagowe dla danej temperatury określone powyższymi wzorami.

Oprócz defektów punktowych istnieją **defekty liniowe**, zwane dyslokacjami. Wśród nich wyróżniamy **dyslokacje krawędziowe i śrubowe**.



Rys. 14.11. Dyslokacja krawędziowa (a) i śrubowa (b)

Dyslokacja krawędziowa – najprostszy rodzaj dyslokacji; w pewnej płaszczyźnie sieciowej ciągłość sieci urywa się wzdłuż linii (zwanej krawędzią) oznaczonej na rys. 14.11(a) symbolem c.

Dyslokacja śrubowa – granica między przesuniętą a nie przesuniętą częścią kryształu. Granica ta biegnie równolegle do kierunku poślizgu; a nie prostopadle, jak to zachodzi w przypadku dyslokacji krawędziowej. Dyslokacja śrubowa przekształca kolejne płaszczyzny atomowe w powierzchnie śrubowe, z czego wywodzi się nazwa tej dyslokacji.

Bardzo ważnym defektem strukturalnym jest powierzchnia kryształu, na której urywa się periodyczna struktura sieci krystalicznej. Powierzchnia kryształu jest narażona na oddziaływanie otoczenia; na jej powierzchni gromadzi się (zostają zaabsorbowane) znaczne ilości obcych atomów.

Defekty sieci krystalicznej, a szczególnie obce atomy, w zasadniczy sposób wpływają na właściwości fizyczne, zwłaszcza elektryczne i optyczne ciał stałych. Współczesne sposoby oczyszczania nie pozwalają na uzyskanie substancji zawierających mniej niż $10^{-9}\%$ domieszek, tzn. około 10^{17} atomów domieszkowych w 1 m^3 .

Najbardziej czułe na obce domieszki są półprzewodniki, w których wprowadzenie nawet bardzo małych ilości pewnych pierwiastków (np. 1 atom na miliard atomów własnych) może spowodować wzrost przewodności elektrycznej o kilka rzędów wielkości.



14.5. Drgania sieci krystalicznej

Atomy sieci krystalicznej wykonują drgania wokół położenia równowagi. Drgania te występują w każdej temperaturze, nawet w temperaturze zera bezwzględnego jako tzw. drgania zerowe. Amplituda drgań cieplnych nie przekracza 10^{-11} m.

Z drganiami atomów związanych jest wiele ważnych zjawisk, np.

- rozszerzalność cieplna i przewodnictwo cieplne,
- opór elektryczny.

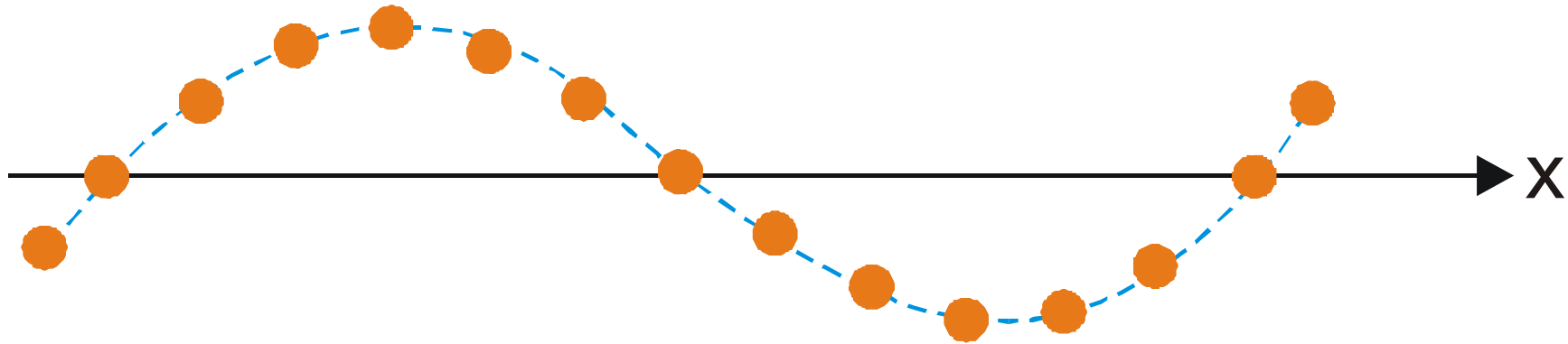
Amplituda drgań cieplnych jest znacznie mniejsza od odległości międzyatomowych – można przyjąć, że **oddziaływanie między atomami jest harmoniczne** (tzn. siła $F = -kx$).

Drgania atomu naruszają równowagę sąsiednich atomów, w wyniku czego rozciągają się one na całą sieć w **postaci fal sprężystych** rozchodzących się w kryształach we wszystkich możliwych kierunkach. Taki ruch atomów w postaci fali sprężystej nosi nazwę **drgań normalnych**. Fale te nazywamy też **falami sieciowymi**.

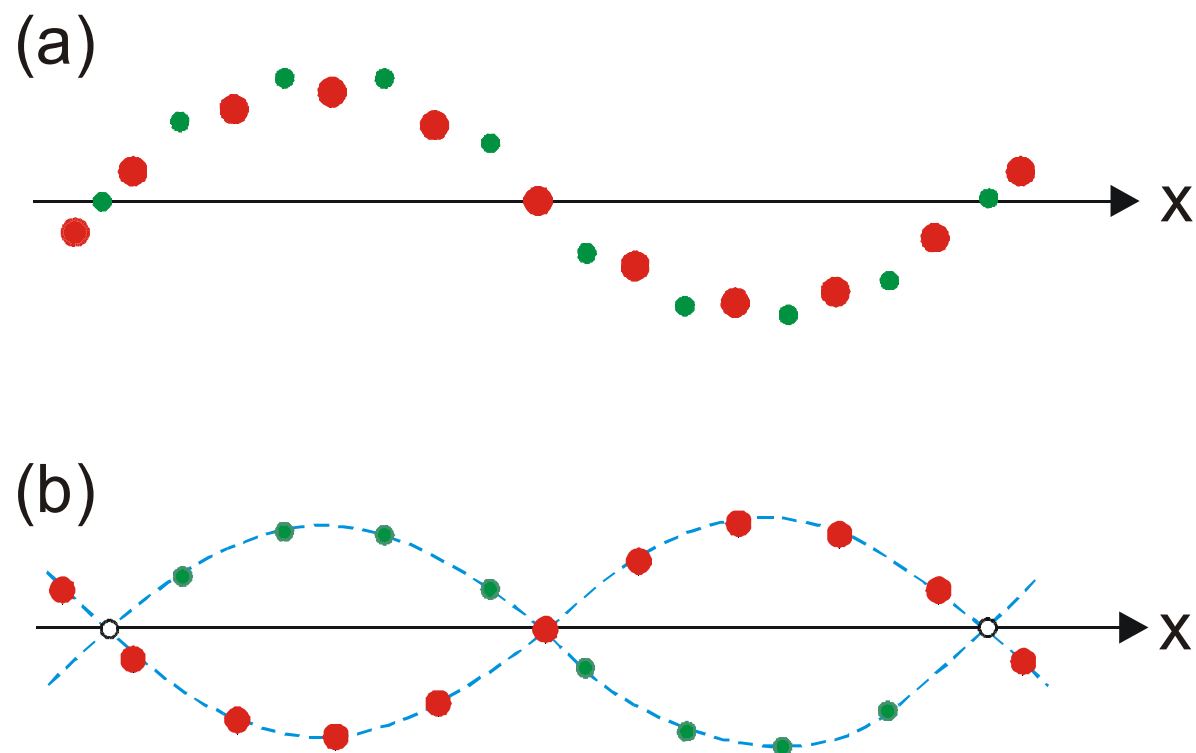
Widmo częstotliwości drgań sieci obejmuje zakres od zera do ponad 10^{13} Hz. **Fale sieciowe o najmniejszych częstotliwościach to fale akustyczne.**

W łańcuchu zbudowanym z dwóch rodzajów atomów, mogą występować dwa typy drgań:

- **drgania akustyczne** [rys. 14.13(a)], w których oba rodzaje atomów drgają w tych samych fazach, oraz
- **drgania optyczne** [rys. 14.13(b)], w których atomy różnych rodzajów drgają w przeciwnych fazach – tego typu drgania mogą być wywołane zmiennym polem elektrycznym, np. falą elektromagnetyczną o częstotliwości zakresu optycznego – stąd nazwa "drgania optyczne".

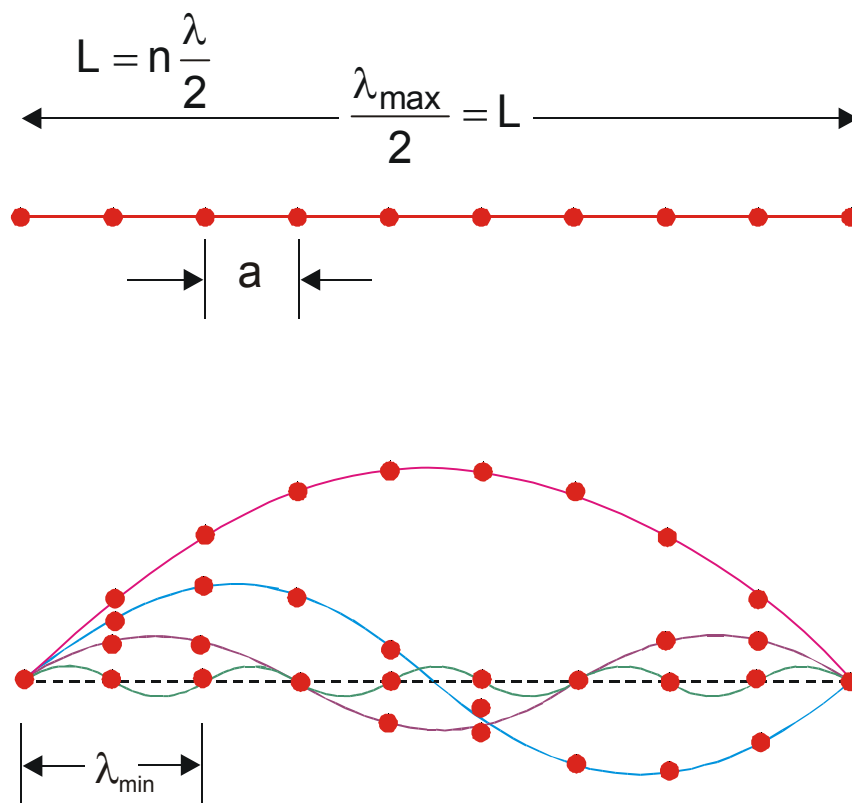


Rys. 14.12 Drgania jednowymiarowego modelu sieci krystalicznej zbudowanej z jednakowych atomów.



Rys. 14.13. Drgania jednowymiarowego modelu sieci krystalicznej zbudowanej z dwu rodzajów atomów: (a) drgania akustyczne, (b) drgania optyczne.

Drgania akustyczne obejmują zakres mniejszych częstotliwości (od zera do pewnej częstotliwości granicznej) i mniejszych wartości energii, natomiast drgania optyczne obejmują zakres tylko największych częstotliwości i są związane z wysokoenergetycznymi zjawiskami elektromagnetycznymi.



Rys. 14.14. Przykłady możliwych drgań jednowymiarowej sieci krystalicznej.

Drgania atomu można rozłożyć na **dwa drgania poprzeczne i jedno podłużne**, liczba drgań wynosi $3N$, gdzie N jest całkowitą liczbą atomów.

W ciele stałym propagują się trzy fale akustyczne: jedna podłużna i dwie poprzeczne. Fale te dochodzą do powierzchni kryształu, odbijają się od niej i interferują z falami nadbiegającymi tworząc układ fal stojących.

Na całej długości kryształu L musi odłożyć się całkowita liczba połówek długości fal

$$L = n \frac{\lambda}{2} \quad (14.1)$$

Najkrótsza długość fali jest równa podwójnej odległości między atomami

$$\lambda_{min} = 2a$$

gdzie a jest odległością między atomami. Fali tej odpowiada maksymalna częstotliwość

$$\nu_{max} = \frac{v}{\lambda_{min}} = \frac{2v}{a} \quad (14.2)$$

gdzie v jest prędkością fazową fali sprężystej.

Przyjmując $a = 3 \times 10^{-10}$ m, $v = 6 \times 10^3$ m/s, otrzymujemy $\nu_{max} = 10^{13}$ Hz.

Największa długość fali wynosi $\lambda_{max} = 2L$, a odpowiadająca jej częstotliwość ν_{min} wynosi

$$\nu_{min} = \frac{v}{\lambda_{max}} = \frac{v}{2L}$$

Przyjmując $L = 0.1$ m, $v = 5 \times 10^3$ m/s otrzymujemy $\nu_{min} = 2.5 \times 10^5$ Hz. Ponieważ częstotliwość ta jest bardzo mała, można przyjąć, że $\nu_{min} = 0$.

Ze wzoru (14.1) wynika, że liczba drgań normalnych n o długości fal równej lub większej od λ_n wynosi

$$n = \frac{2L}{\lambda_n}$$

Analogicznie, liczba fal stojących w kryształ trójwymiarowym o objętości $V = L^3$ (np. sześcian o krawędzi L), o długości równej lub większej od λ powinna wynosić

$$n = \left(\frac{2L}{\lambda} \right)^3 = 8 \frac{V}{\lambda^3}$$

Z dokładnych obliczeń wynika, że

$$n = 4\pi \frac{V}{\lambda^3} = 4\pi \frac{\nu^3}{v^3} V$$

Różniczkując to wyrażenie względem ν otrzymujemy

$$dn = 3 \frac{4\pi \nu^2 V}{v^3} d\nu = g(\nu) d\nu \quad (14.3)$$

Wzór (14.3) określa liczbę drgań normalnych zawartych w przedziale częstotliwości od ν do $\nu + d\nu$. Funkcja $g(\nu)$ nosi nazwę funkcji rozkładu drgań normalnych.

Ponieważ w danej objętości V zawierającej N atomów jest $3N$ drgań normalnych (modów), funkcja $g(\nu)$ musi spełniać warunek unormowania:

$$\int_0^{\nu_o} g(\nu) d\nu = 3N \quad (14.4)$$

gdzie ν_o jest częstotliwością maksymalną, zwaną też częstotliwością Debye'a. Podstawiając do wzoru (14.4) wyrażenie $g(\nu)d\nu$ i całkując otrzymamy

$$\frac{4\pi\nu_o^3}{\nu^3} = 3N$$

skąd

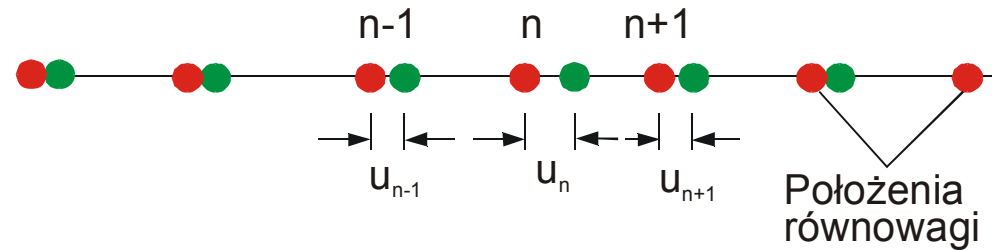
$$\nu_o = \left(\frac{3N\nu^3}{4\pi V} \right)^{1/3} = \nu \left(\frac{3n}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (14.5)$$

gdzie $n = N/V$ jest koncentracją atomów. Częstotliwość ν_o ma identyczną interpretację co częstotliwość wyrażona wzorem (14.2). Dla $n = 5 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$ i $\nu = 5 \times 10^3 \text{ m/s}$, $\nu_o = 1,1 \times 10^{13} \text{ Hz}$.

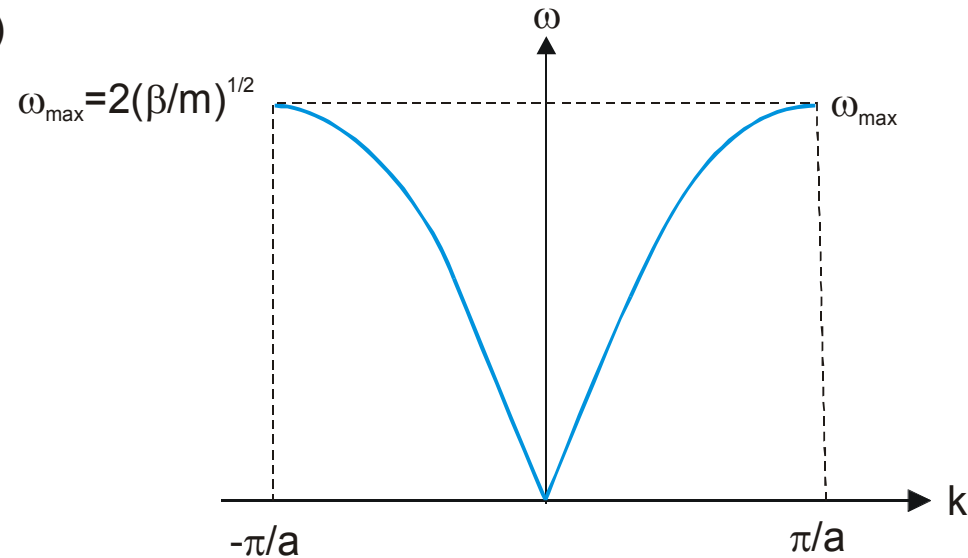
Na każdy atom działają dwie siły pochodzące od jego sąsiadów. Jeśli przez u_n oznaczyć wychylenie n -tego atomu z położenia równowagi, to w przybliżeniu harmonicznym równanie ruchu tego atomu ma postać:

$$m \frac{d^2 u_n}{dt^2} = -\beta(u_n - u_{n-1}) - \beta(u_n - u_{n+1}) = \beta(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) \quad (14.6)$$

(a)



(b)



Rys. 14.15. Drgania nieskończenie długiej sieci jednowymiarowej (a) i zależność ω od k dla tych drgań (b).

Przemieszczenie n -tego atomu może być zapisane w postaci

$$u_n = Ae^{i(\omega t - kna)} \quad (14.7)$$

Podstawiając wyrażenie (14.7) do (14.6) otrzymujemy

$$\omega^2 = \frac{\beta}{m} \left[2 - (e^{ika} + e^{-ika}) \right] = 2 \frac{\beta}{m} [1 - \cos ka] = 4 \frac{\beta}{m} \sin^2 \left(\frac{ka}{2} \right)$$

Częstość ω wynosi zatem

$$\omega = 2 \sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \sin \frac{ka}{2} \right| \quad (14.8)$$

Zależność ω od k przedstawiono na rys. 14.15(b). Ponieważ najkrótsza długość fali wynosi $2a$, to wartość wektora falowego $k = 2\pi/\lambda$ może zmienić się w przedziale

$$-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a} \quad (14.9)$$

Z wyrażenia (14.8) wynika, że fale akustyczne wykazują dyspersję, tzn. zależność prędkości fal od częstotliwości

$$v = \frac{\omega}{k} = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \frac{\left| \sin \frac{ka}{2} \right|}{k} \quad (14.10)$$

Jedynie w przypadku gdy $ka \ll 1$, możemy funkcję *sinus* przybliżyć przez jej argument i wówczas otrzymujemy

$$v = \sqrt{\frac{\beta}{m}} a \quad (14.11)$$

Biorąc pod uwagę, że $a \approx 3 \times 10^{-10}$ m, $v = 5 \times 10^3$ m/s, warunek $ka \ll 1$ jest spełniony do częstotliwości rzędu 10^{11} Hz. Oznacza to, że do tej częstotliwości fale nie wykazują dyspersji. Przy częstotliwościach wysokich prędkość fali jest zależna od częstotliwości.

Omawiając kwantowy oscylator harmoniczny stwierdziliśmy, że jego energia jest skwantowana i możliwe wartości energii określa wzór

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h \nu \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (14.12)$$

Wyrażenia klasyczne muszą być zastąpione przez kwantowe, jeśli wartości wielkości fizycznych mających wymiar stałej Plancka (energia×czas) są rzędu tej stałej.

Oszacujmy zatem iloczyn ET , gdzie E – energia oscylatora, T – okres drgań

$$ET = m \frac{\omega^2 A^2}{2} T = \pi m \omega A^2$$

Podstawiając: $m = 10^{-25}$ kg, $\omega = 10^{13}$ Hz, $A = 10^{-11}$ m otrzymujemy $ET = 3 \times 10^{-34}$ Js co oznacza, że energia drgań atomów jest skwantowana i wyraża się wzorem (14.12).

Minimalna porcja (kwant energii) takich drgań wynosi

$$E = h \nu = \hbar \omega \quad (14.13)$$

Kwant ten nosi nazwę **fononu**. Każdy atom wymienia energię z atomami sąsiednimi kwantami $h \nu$.

Fale sprężyste możemy więc traktować jako zbiór fononów, które przemieszczają się w kryształ z prędkością tej fali. Kryształ z drganiami sieci możemy traktować jako obszar wypełniony fononami.

Fonon posiada nie tylko energię ale i pęd

$$\vec{p} = \hbar \vec{k} \quad (14.14)$$

Fonony nie są cząstkami w zwykłym tego słowa znaczeniu. Są one korpuskularnym opisem fal sprężystych w ciele stałym i są ściśle związane z siecią krystaliczną. Istnieją tylko wtedy, gdy istnieje sieć. Fonony nie mogą opuścić kryształu, dlatego nazywamy je quasi-cząstkami.

Podobnie jak w przypadku fotonów, średnia energia fononu

$$\langle E \rangle = \frac{h\nu}{\exp(h\nu / kT) - 1} \quad (14.15)$$

Dzieląc średnią energię $\langle E \rangle$ przez energię fononu $h\nu$ otrzymujemy średnią liczbę fononów o danej energii E

$$f(E) = \frac{1}{\exp(h\nu / kT) - 1} \quad (14.16)$$

Funkcja $f(E)$ jest funkcją rozkładu fononów względem energii.



14.8. Wiązania atomów w kryształach

Istnienie ciał stałych świadczy o występowaniu sił międzyatomowych, które dla dużych odległości są **siłami przyciągania**, a dla małych odległości – **siłami odpychania**. Przy odległościach międzyatomowych rzędu 10^{-10} m siły te równoważą się.

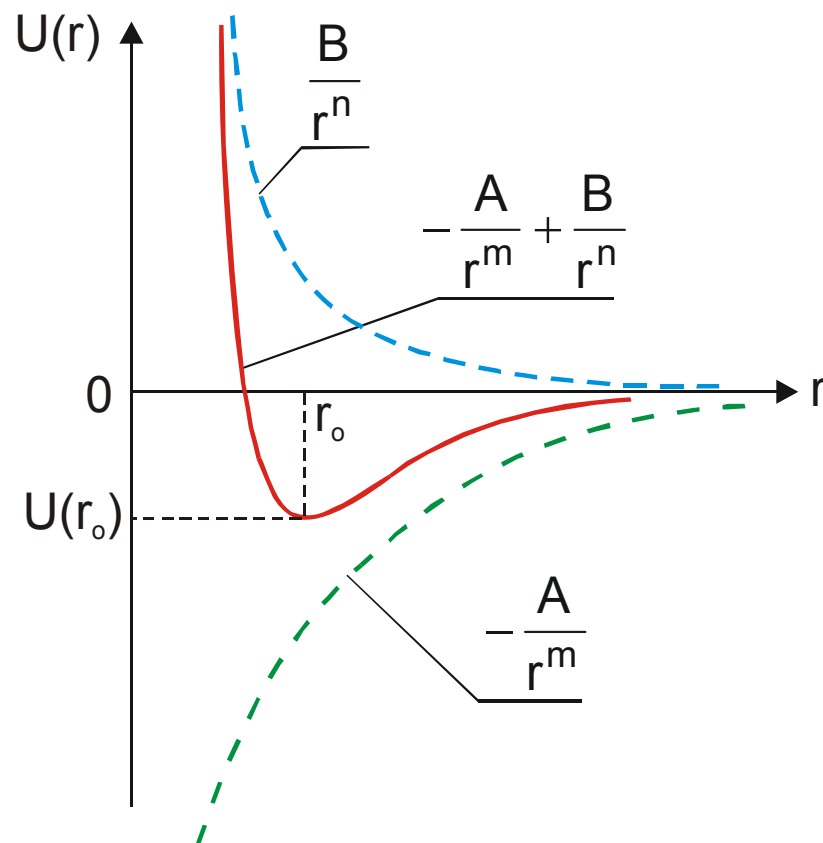
Znacznie wygodniej jest posługiwać się nie pojęciem siły działającej między atomami, ale związanej z nią energią potencjalną.

Energia $U(r)$ może być wyrażona za pomocą wzoru

$$U(r) = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n} \quad (14.26)$$

gdzie A , B , m i n są stałymi, r jest odległością między atomami.

Człon A/r^m określa siły przyciągania, a człon B/r^n – siły odpychania. Ponieważ siły przyciągania są bardziej długozasięgowe od sił odpychania, n musi być większe od m .



Rys. 14.17. Zależność energii potencjalnej od odległości między atomami.

Siły odpychające między atomami są głównie spowodowane nakładaniem się powłok elektronowych atomów. Przy rozważaniu sił odpychania należy również uwzględnić czysto kulombowskie oddziaływanie między jądrami atomów.

Siły przyciągania mają charakter sił elektromagnetycznych.

W zależności od wzajemnego oddziaływania atomów (jonów) wyodrębniamy:

- a) **wiązania jonowe** – występują między atomami różniącymi się znacznie tzw. elektroujemnością (czyli zdolnością atomu do przyciągania elektronów),
- b) **wiązania kowalencyjne** – występują między atomami tego samego pierwiastka,
- c) **wiązania metaliczne** – występują w metalach i ich stopach,
- d) **wiązania molekularne** – występują w kryształach zbudowanych z cząsteczek chemicznych; cząsteczki te są ze sobą związane słabymi siłami van der Walsa (ten typ wiązań występuje również w kryształach gazów szlachetnych).

Natura sił działających między atomami i jonami jest podstawą klasyfikacji kryształów. Mamy więc **kryształy jonowe, kowalencyjne, metaliczne i molekularne**. Wymienione wyżej rodzaje wiązań rzadko występują w czystej postaci.

Miarą wielkości sił wiążących atomy w kryształach jest **energia wiązania**, czyli minimalna energia potrzebna do rozdzielenia kryształu na swobodne atomy. Wyraża się ją w eV/atom lub w J/mol. Energia ta zawiera się w bardzo szerokich granicach od 0.02 eV/atom dla neonu (temperatura topnienia 249°C) do 8.9 eV/atom dla wolframu (temperatura topnienia – 3370°C). Dla kryształów jonowych może być większa.



Tabela 14.2. Energia wiązania dla różnych typów wiązań.

Typ wiązania	Przykłady	Energia wiązania	
		kJ/mol	eV/atom
Jonowe	AgCl	987	10,2
	LiF	1014	10,5
	KCl	694	7,2
	NaCl	765	7,9
Kowalencyjne	C	712	7,4
	Ge	374	3,9
	Si	448	4,6
Metaliczne	Cu	338	3,5
	Ag	286	2,9
	Fe	393	4,1
	Pb	197	2,0
Molekularne	Ne	1,9	0,02
	Ar	7,9	0,08
	Kr	3,2	0,12

14.8.1. Wiązania jonowe

Wiązanie jonowe występuje w kryształach typu NaCl, CsCl, KJ, itp, a więc w kryształach utworzonych z silnie elektrododatnich atomów metali i silnie elektroujemnych atomów chlorowców.

NaCl

W węzłach sieci znajdują się przemiennie jony Na^+ i Cl^- . Energia jonizacji atomu Na wynosi około 5,2 eV, przyłączenie elektronu od atomu chloru jest związane z wydzielaniem energii 3,8 eV. Do przemieszczenia elektronu z atomu sodu do atomu chloru potrzebna jest zatem energia 1,4 eV. Jeżeli więc atomy (jony) znajdują się od siebie w tak dużej odległości, że można zaniedbać ich wzajemne oddziaływanie, to układ $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ posiada energię o 1,4 eV wyższą od energii układu $\text{Na} + \text{Cl}$.

Przy mniejszych odległościach układ jonów jest bardziej stabilny niż układ atomów. Przy jeszcze większym zbliżeniu się jonów pojawiają się siły odpychające (patrz rys. 14.17).

Cechy wiązania jonowego:

- kryształy jonowe są twarde, mają wysoką temperaturę topnienia (znaczne wartości energii wiązania)
- nie ma wyróżnionego kierunku wiązania (zamknięte powłoki elektronowe o symetrii sferycznej),
- kryształy są złymi przewodnikami ciepła i prądu (brak elektronów swobodnych),
- występuje w czystej postaci w kryształach typu I-VII

Również kryształy typu II-VI wykazują cechy wiązania jonowego. Często jednak trudno jest określić rodzaj wiązania, np. kryształy typu III-V charakteryzują się mieszanym wiązaniem jonowo-kowalencyjnym.

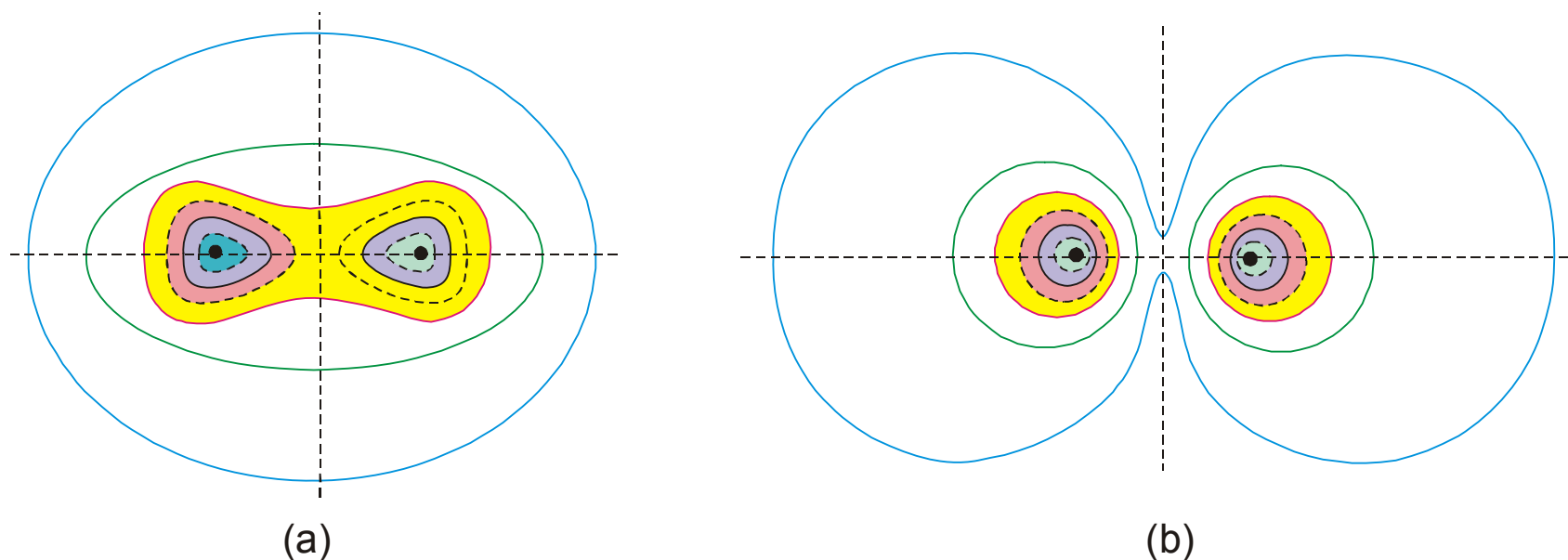
14.8.2. Wiązania kowalencyjne

Wiązania kowalencyjne występują między atomami o identycznych albo o bardzo zbliżonych właściwościach:

- przy zbliżaniu się dwóch atomów nakrywają się ich chmury elektronowe i rośnie prawdopodobieństwo przejścia elektronu z jednego atomu do drugiego,
- przy odpowiednio małej odległości stopień pokrywania się chmur jest tak duży, że można powiedzieć, iż elektrony należą do obu jąder – są **skolektywizowane** lub uwspólnione,
- nakrywaniu chmur elektronowych towarzyszy przegrupowanie gęstości elektronowej i zmiana energii układu.

Orbital wiążący

Jeżeli spiny elektronów są ustawione przeciwnie, to gęstość chmury elektronowej w przestrzeni między jądrami jest większa niż w przypadku dodania chmur elektronowych dwóch odosobnionych atomów. Jednocześnie poza tym obszarem gęstość chmury jest mniejsza niż w odosobnionych atomach (rys.14.18). Funkcję falową opisującą gęstość chmury elektronowej utworzonej nazywamy **orbitem wiążącym**. Pojawienie się stanu o większej gęstości chmury elektronowej (przy przeciwnych spinach) powoduje zmniejszenie energii układu i prowadzi do pojawienia się sił przyciągania.

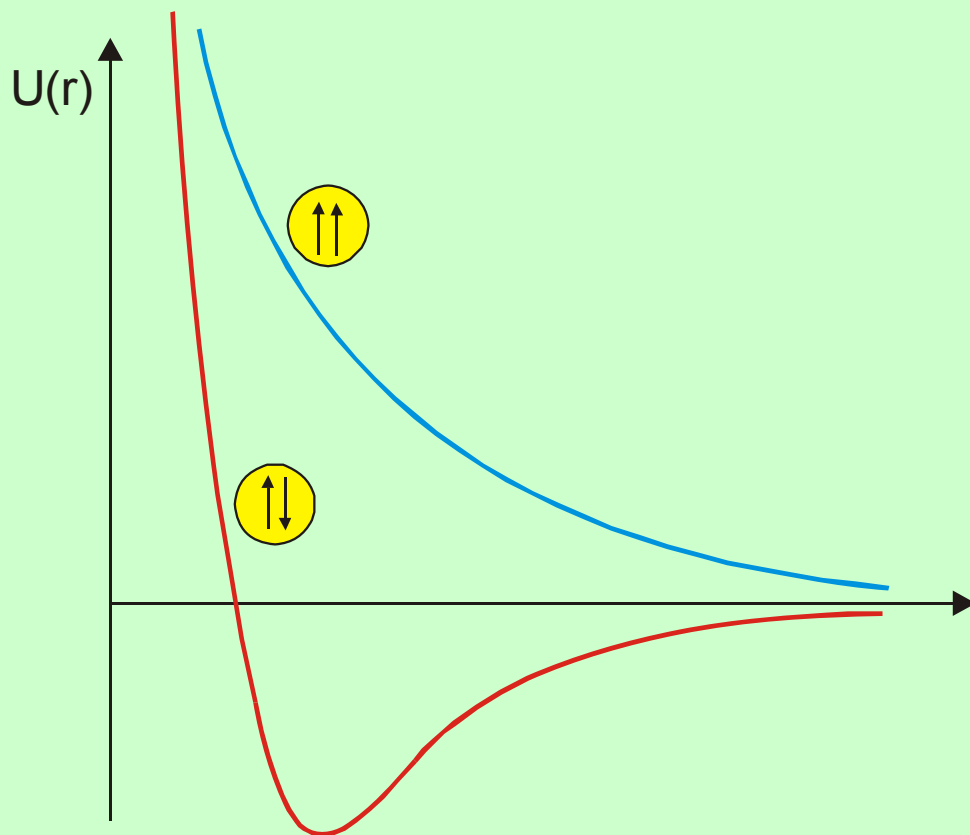


Rys. 14.18. Rozkład gęstości chmury elektronowej w układzie złożonym z dwu atomów wodoru: (a) orbital wiążący, (b) orbital antywiążący. W celu zwiększenia czytelności rysunku zaciemniono obszary, w których gęstość ładunku elektrycznego przekracza pewną wartość jednakową na obu wykresach.

Orbital antywiążący

Jeżeli spiny elektronów są skierowane zgodnie, między atomami pojawiają się siły odpychania. Układ taki może znaleźć się w stanie równowagi, a przypisany mu orbital nazywamy **antywiążącym**.

Oddziaływanie uwarunkowane wymianą elektronów między atomami ma kwantowy charakter i nosi nazwę **oddziaływania wymiennego**. Siły takiego oddziaływania nazywamy **siłami wymiany**, a ich energię – **energią wymiany**.

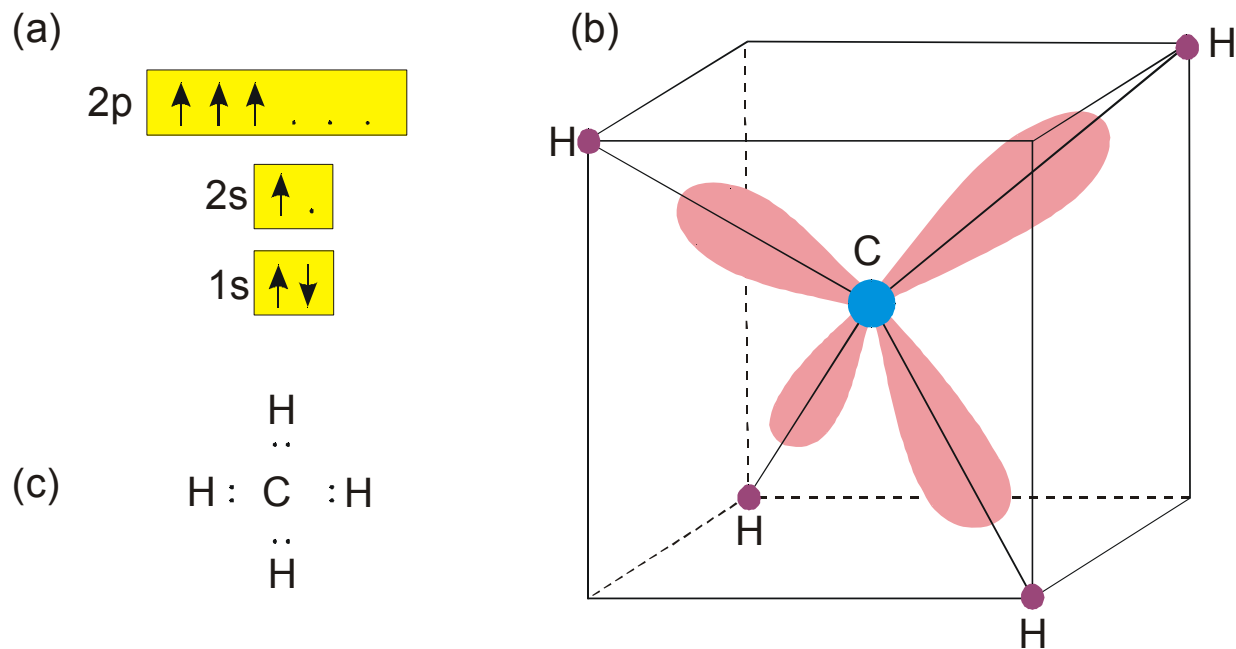


Rys. 14.19. Zależność energii oddziaływania między atomami od odległości przy równoległym i antyrównoległym ustawieniu spinów.

- gdy spiny elektronów są ustawione zgodnie, energia układu wzrasta w miarę zbliżania się atomów.
- jeżeli spiny elektronów są ustawione przeciwnie, energia osiąga minimum dla $r = r_0$ a następnie wzrasta, co wskazuje, że występują siły przyciągania i odpychania,
- siły odpychania są siłami wymiany. Występowanie minimum energii wskazuje na możliwość istnienia stabilnego układu złożonego z dwóch atomów,
- typowe wiązanie kowalencyjne występuje w pierwiastkach czwartej grupy o strukturze diamentu (węgiel, krzem, german).

Atomy IV grupy mają na orbicie walencyjnej 4 elektrony [np. o konfiguracji $2s^2 2p^2$ dla węgla: 2 w stanie s (o spinach przeciwnych) i 2 w stanie p (o spinach zgodnych)]. Na skutek oddziaływania konfiguracja elektronów zmienia się: w stanie s jest 1 elektron, a w stanie p 3 elektrony, przy czym wszystkie 4 elektrony mają spiny równoległe (rys. 14.20). Każdy elektron może uczestniczyć w czterech wiązaniach i będzie tworzył pary elektronowe z czterema sąsiednimi atomami.

W cząsteczce CH_4 orbitale $2s$ i $2p$ atomu węgla nie zachowują swego normalnego kształtu, lecz ulegają zmieszaniu (czyli tzw. **hybrydyzacji**), w wyniku czego powstaje orbital będący kombinacją liniową jednej funkcji falowej $2s$ oraz trzech funkcji falowych $2p$. Nosi on nazwę **orbitalu zhybrydyzowanego** sp^3 . Chmura elektronowa otaczająca rdzeń atomowy węgla ma jak gdyby cztery równoważne "ramiona" skierowane wzdłuż osi łączących środek czworościanu foremnego (tetraedru) z narożami.



Rys. 14.20. Stan walencyjny atomu węgla: (a) konfiguracja elektronowa; (b) orbital atomowy cząsteczki CH_4 , (c) wzór strukturalny cząsteczki CH_4 .

Cechy wiązania kowalencyjnego:

- wiązanie silne, kierunkowe (w kierunku skolektywizowanych elektronów),
 - kryształy twarde, niepodatne na odkształcanie (sztywność struktury elektronowej),
 - izolatory w niskich temperaturach (elektrony walencyjne związane z atomami),
 - przewodniki w wyższych temperaturach (wtedy energia drgań cieplnych jest wystarczająca do zerwania niektórych wiązań i uwolnienia pewnej liczby elektronów),
 - typowe wiązanie półprzewodników.
- 

14.8.3. Wiązania metaliczne

Metal składa się z dodatnio naładowanych jonów znajdujących się w morzu elektronów swobodnych. Siły przyciągania między jonami dodatnimi a ujemnie naładowaną plazmą elektronową przewyższają kulombowskie siły odpychania między jonami, dzięki czemu układ jest stabilny.

Przy zbliżaniu się atomów metali zachodzi nakrywanie się funkcji falowych elektronów walencyjnych w różnych kierunkach; w rezultacie gęstość prawdopodobieństwa znalezienia elektronów walencyjnych jest praktycznie stała. Oznacza to, że elektrony nie należą do konkretnych atomów i zachowują się jak elektrony swobodne.

Wiązanie metaliczne:

- nie ma charakteru wiązania skierowanego (metale są plastyczne),
- łatwość zamiany atomów (występowanie stopów i łatwość łączenia metali),
- metale nieprzezroczyste (promieniowanie zakresu widzialnego silnie absorbowane przez swobodne elektrony).

Koncentracja swobodnych elektronów w metalu jest bardzo duża i zawiera się w granicach 1–2 elektronów na atom, a więc jest rzędu 10^{23} cm^{-3} .

14.8.4. Wiązanie molekularne

Molekuły połączone ze sobą siłami molekularnymi, zwanymi siłami van der Walsa. Oddziaływanie tego typu występuje w każdej substancji, jest jednak zdominowane przez omówione poprzednio oddziaływania. Jeżeli jednak powłoki elektronowe w atomach są całkowicie wypełnione, to siły van der Walsa są głównymi siłami jakie występują między atomami i cząstkami. Sytuacja taka występuje np. w gazach szlachetnych.

Wiązania molekularne mają charakter wiązań elektrostatycznych. Wyróżniamy trzy rodzaje sił: **orientacyjne, indukcyjne i dyspersyjne**.

Oddziaływanie orientacyjne

- występuje gdy cząstki mają trwałe elektryczne momenty dipolowe,
- oddziaływanie elektrostatyczne ustawia dipole w określonym porządku, któremu odpowiada minimum energii,
- energia tych oddziaływań zmniejsza się ze wzrostem temperatury (wpływ ruchów termicznych).

Oddziaływanie indukcyjne

- występuje kiedy tylko część molekuł ośrodka ma trwałe momenty dipolowe,
- pole elektryczne wytworzone przez dipole indukuje momenty dipolowe w pozostałych niepolarnych cząstkach i powoduje ich przyciąganie.

Oddziaływanie dyspersyjne

- występuje między molekułami, które nie mają trwałych elektrycznych momentów dipolowych,
- dynamiczny charakter molekuły powoduje, że występują chwilowe rozsunienia środków ciężkości ładunków dodatnich i ujemnych co prowadzi do ich koordynacji i pojawienia się trwałej siły przyciągania.

Na ogół w kryształach występują wszystkie rodzaje oddziaływań, przy czym największa część energii przypada na oddziaływanie orientacyjne i dyspersyjne. Wymienione oddziaływania są **oddziaływaniami krótkiego zasięgu**. Niewielka wartość sił powoduje, że wiązania międzycząsteczkowe łatwo ulegają zniszczeniu na skutek ruchów termicznych. Na skutek tego kryształy cząsteczkowe (hel, azot, wodór) topią się w niskich temperaturach i łatwo parują.

Słabe wiązania sprawiają także, że kryształy molekularne są podatne na odkształcenia, a brak swobodnych elektronów powoduje, że są one bardzo złymi przewodnikami ciepła i prądu elektrycznego.