

**ДВНЗ «Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника»**

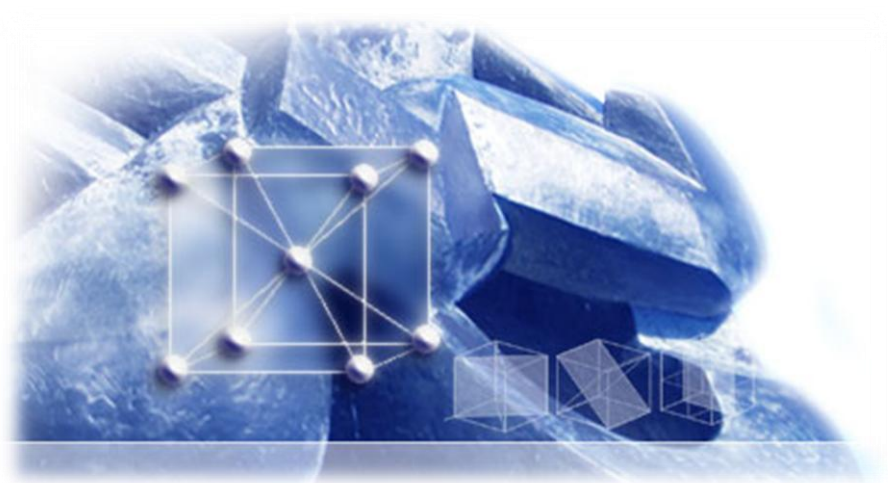
Кафедра теоретичної і експериментальної фізики

Яблонь Л.С.

Вступ до фізики твердого тіла

Курс лекцій

**для студентів напряму підготовки
«Комп'ютерна інженерія»**



2017

Рекомендовано до друку Вченою радою фізико-технічного факультету ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника (протокол №1 від 7 вересня 2017 р.)

Рецензенти: д. ф.-м. н., проф. Будзуляк І.М,
д. ф.-м. н., проф. Яремій І.П.

Яблонь Л.С. Вступ до фізики твердого тіла. Курс лекцій для студентів напряму підготовки «Комп'ютерна інженерія» – Івано-Франківськ, 2017. – 120 с.

У пропонованому посібнику зібрано лекції із спецкурсу «Фізичні основи нанотехнологій» для студентів фізико-технічних спеціальностей вищих навчальних закладів.

Тема 1. Модель атома

1. Модель атома Є. Резерфорда.
2. Постулати Бора.
3. Квантові числа.
4. Принцип Паулі.
5. Будова багатоелектронних атомів. Періодична система елементів Д.І. Менделєєва (самостійно).

1. Модель атома Є. Резерфорда.

Уявлення про дискретну будову речовини зародилися ще в глибокій давнині. Відповідно Демокріту (V ст. до н. е.) всі тіла складаються із атомів і міжатомних пустот. Різноманітність тіл визначається різноманітністю форм і розмірів атомів. Однак ці уявлення були лише геніальною догадкою і вони ще довго не отримували широкого поширення.

Першу спробу побудувати теорію атома в межах класичної фізики зробив Дж. Дж. Томсон. У 1903 р. він запропонував модель атома, згідно якої атом є рівномірно заповнена позитивною електрикою сфера, всередині якої містяться електрони (рис. 33.1). Однак ця модель не спиралася на будь-які експериментальні дані і носила штучний характер.

У 1904 р. японський фізик Х. Нагаока (1865 – 1950) порівняв атом із планетою Сатурн. Стійкість такої системи забезпечується на думку Нагаоки тим, що центральне важке тіло притягає більш легкі частинки із яких складається кільце, яке оточує тіло. Нагаока писав: **“...[атом], очевидно можна собі наближено уявити, якщо замінити це кільце від’ємно зарядженими електронами, а притягуючий центр – позитивно зарядженою частинкою.”** Ця модель найбільш подібна до сучасної моделі атома, однак її незаслужено забувають.

Для того, щоб вияснити характер розподілу позитивних і негативних зарядів в атомі, необхідне було безпосереднє дослідне "зондування"

внутрішніх областей атома. Таке "зондування" здійснив на протязі 1909 – 1911 рр. Е. Резерфорд із співробітниками за допомогою α - частинок, спостерігаючи їх при проходженні через тонкі шари речовини (золотої фольги). У своїх дослідах Резерфорд використав дуже швидкі α - частинки ($E_\alpha = 7,68 \text{ MeV}$; $q_\alpha = 2e^+$; $v_\alpha = 10 \text{ м/с}$), які випромінює радіоактивний препарат RaG. Кожна така α - частинка при попаданні на люмінесцентний екран спричиняла спалах (сцинтиляцію).

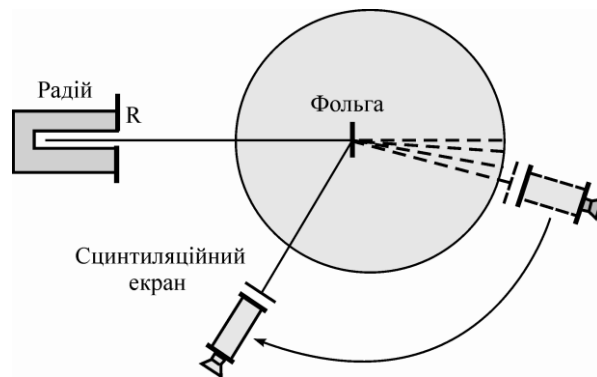
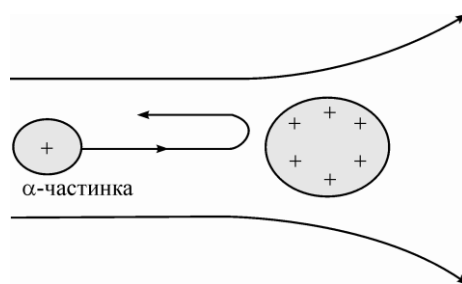


Схема досліду Резерфорда наведена на рис. Сцинтиляції спостерігались за допомогою мікроскопа, який повертався за допомогою пристрою разом з детектором навколо золотої фольги. Вся установка поміщалася у вакуумі.



Переважає більшість α - частинок, проходячи через металічну фольгу (товщина якої буде $l = 6 \cdot 10^{-7} \text{ м}$), не відхилялись тобто зазнавали дуже незначних відхилень, але окремі частинки зазнавали дуже великих відхилень. В середньому одна частинка з 8000 зазнавала відхилення на кут близький до 180° , тобто поверталася назад (рис.).

Проаналізувавши результати досліду, Резерфорд дійшов висновку, що таке велике відхилення α -частинок можливе лише за умови, що всередині атома є дуже сильне електричне поле, яке створюється зарядом, зв'язаним з великою масою, яка сконцентрована в невеликому об'ємі.

Виходячи із цього, Резерфорд у 1911 р. запропонував ядерну модель атома, відповідно якої **атом являє собою систему зарядів, в центрі якої розміщене важке позитивне ядро із зарядом Ze , мізерних розмірів**

$\leq 10^{-15}$ м. Навколо ядра розміщені Z електронів, розподілених по всьому об'єму. Майже вся маса атома ($\approx 99,9\%$) зосереджена в ядрі.

Дальші дослідження по розсіянню α - частинок металічними фольгами дозволили Резерфорду уточнити вище сформульовану модель атома:

1. В центрі атома міститься позитивно заряджене ядро, яке займає мізерну частину об'єму атома.

2. Навколо ядра по замкнутих орбітах, в об'ємі сфери радіусом $\approx 10^{-10}$ м, обертаються електрони, загальне число яких дорівнює порядковому номеру Z елемента.

Ядерна модель атома Резерфорда була значним кроком на шляху до сучасного уявлення про будову атома. Однак вона не була досконалою моделлю, і деякі принципові проблеми, про які мова піде нижче, залишалися не розв'язаними.

2. Постулати Бора.

Модель атома Резерфорда пояснювала характер розсіяння α - частинок при проходженні через металічні фольги, але виявилася в протиріччі із законами класичної електродинаміки.

1. Оскільки електрони обертаються навколо ядра з кутовим прискоренням, то згідно класичної електродинаміки вони повинні випромінювати електромагнітні хвилі і внаслідок втрати енергії електрон уже через $\tau \sim 10^{-8}$ с повинен впасти на ядро.

2. Спектр випромінювання атома в таких умовах повинен бути неперервний (суцільний), тобто атом повинен випромінювати світло найрізноманітніших довжин, що суперечить дослідним даним – **спектр атома дискретний (лінійчатий).**

Таким чином ядерна модель атома разом з класичною електродинамікою виявилась неспроможною пояснити ні стійкість

атома, а ні дискретність його спектра. Однак це була перша експериментально обґрунтована модель атома.

Як і для випромінювання абсолютно чорного тіла, класична фізика поставила діагноз – **катастрофа неминуча**. Проти “ультрафіолетової” катастрофи “ліки” знайшов М. Планк. Проти катастрофи, що назрівала в фізиці атома “ліки” знайшов 28-річний датський фізик Нільс Бор.

Н. Бор, скориставшись ідеями Планка, створив квантову теорію атома, яка появилась в одному із наукових англійських журналів в 1913 р. Однак оскільки квантова теорія тільки зароджувалась, свої положення Бор сформулював у вигляді постулатів:

1. Електрон обертається не по всім можливим орбітам, а тільки по тим, на яких його енергія пропорційна $\hbar n$. Або, із всіх можливих механічних рухів електрона навколо ядра стаціонарними є лише ті, для яких момент кількості руху кратний \hbar , тобто

$$P = n\hbar, \quad (1)$$

де $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$ – стала Планка, $n = 1, 2, 3, \dots$

2. Електрон, рухаючись по одній із стаціонарних орбіт, енергії не випромінює.

3. Енергія випромінюється (або поглинається) лише при переході електрона із однієї стаціонарної орбіти на іншу у вигляді світлового кванта (фотона) з частотою

$$\nu = \frac{E_n - E_m}{h}. \quad (2)$$

3. Квантові числа.

Квантове число n із теорії Бора зберігається і в квантовій механіці під назвою **головне квантове число**. Воно може приймати будь-яке

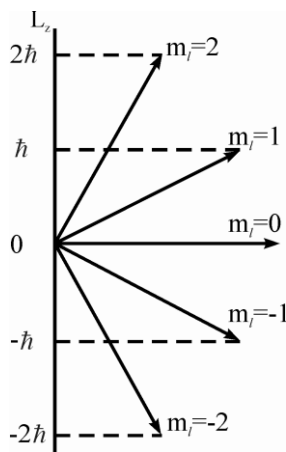


Рис. 33.13

відмінне від нуля додатне число ($n = 1, 2, 3, \dots$) і як, було показано вище, від n залежить повна енергія стану атома.

Орбітальне (азимутальне) квантове число l

визначає величину орбітального моменту імпульсу електрона. Воно може при заданому n приймати цілочислові значення від 0 до $n - 1$ ($l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$).

Наприклад, в основному стані з $n = 1$ орбітальне

квантове число може мати тільки одне значення $l = 0$, при $n = 2$, $l = 0, 1$, при $n = 3$, $l = 0, 1$ і 2 . Величина орбітального моменту імпульсу L_e зв'язана з азимутальним квантовим числом l співвідношенням:

$$|\vec{L}_l| = \hbar \sqrt{l(l+1)}. \quad (3)$$

Наприклад, при $l = 0$, $L_l = 0$; $l = 1$, $L_l = \hbar\sqrt{2}$; $l = 2$, $L_l = \hbar\sqrt{6}$; і т. д.

Магнітне квантове число m_l визначає проекцію моменту імпульсу електрона на деякий напрямок Z . При заданому l воно може приймати цілочислові значення від $-l$ до $+l$, включаючи і 0. Так, наприклад, якщо $l = 1$, то m_l може бути рівним $-1, 0, +1$, якщо $l = 2$, $m = -2, -1, 0, +1, +2$, всіх $2l + 1$ значень. Оскільки момент імпульсу – вектор, то не дивно, що він квантується за величиною і за напрямком. На рис. 33.13 показано квантування напрямку моменту імпульсу електрона при $l = 2$. Як видно із рис. 33.13 при $l = 2$ можливі п'ять орієнтацій вектора \vec{L}_l . Проекція моменту імпульсу електрона \vec{L}_{lz} на заданий напрямок (вісь Z) дорівнює:

$$|\vec{L}_{lz}| = m_l \hbar. \quad (4)$$

Оскільки m_l набуває цілочислових значень, то сталу \hbar можна розглядати, як природну одиницю моменту імпульсу.

Пізніше (1925 р.) було доведено, що електрон володіє власним механічним моментом імпульсу \vec{L}_s , який незв'язаний з рухом електрона

в просторі. Цей власний механічний момент імпульсу був названий спіном.

Величина власного моменту імпульсу електрона визначається за загальним законом квантової механіки (подібно до орбітального моменту імпульсу електрона):

$$\boxed{|\vec{L}_S| = \hbar \sqrt{s(s+1)}} \quad (5)$$

Спінове квантове число s , яке входить в формулу (33.28), має тільки одне-єдине значення, рівне $1/2$. Тому єдино можливе значення $|\vec{L}_S|$, рівне:

$$|\vec{L}_S| = \hbar \sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)} = \sqrt{3} \frac{\hbar}{2}.$$

Число s називається квантовим числом, але воно як правило не використовується з іншими квантовими числами, оскільки воно має тільки одне значення ($1/2$) і не вносить відмінності між станами. Власний механічний момент електрона може мати єдине значення $\vec{L}_S = \sqrt{3} \frac{\hbar}{2}$ і є також фундаментальною характеристикою електрона, як його маса або заряд.

Проекція власного механічного моменту $|\vec{L}_{SZ}|$ електрона на напрямок Z квантована і визначається так:

$$|\vec{L}_{SZ}| = m_s \hbar. \quad (6)$$

де $m_s = \pm 1/2$ і називається **магнітним спіновим квантовим числом**. Часто $m_s = 1/2$ позначають як "спін-вверх" (\uparrow), а $m_s = -1/2$ як "спін-вниз" (\downarrow).

Таблиця 1

Назва	Позначення	Значення	Число можливих значень
Головне	n	1, 2, 3, ..., ∞	Будь-яке
Орбітальн	l	0, 1, 2, ..., $n-1$; при заданому	n

e		n	
Магнітне	m_l	$-l, -l+1, \dots, 0, l-1, \dots, l$; при заданому l	$2l+1$
Магнітне спінове	m_s	$\pm \frac{1}{2}$	2

Перелік квантових чисел наведено в табл. 33.2. Таким чином, стан системи може бути повністю визначено квантовими числами n, l, m_l, m_s . Зауважимо, що для кожного l існує $2l + 1$ значень m_l , а для кожного s існує $2s + 1 = 2$ можливих значень m_s .

4. Принцип Паулі.

Задання різних квантових чисел для опису станів електронів має більш істотне значення ніж просто класифікація їх станів. Закон фізики, відомий під назвою принцип Паулі або принципу заборони, стверджує, що **не може бути більше одного електрона в даному стані, якщо цей стан описується чотирма квантовими числами: n, l, m_l, m_s . Або: в одному атомі не може бути двох електронів з одним і тим же набором квантових чисел n, l, m_l, m_s .**

Щодо системи електронів в атомі, то принцип Паулі можна записати так:

$$Z_1(n, l, m_l, m_s) = 1, \quad (7)$$

де $Z_1(n, l, m_l, m_s)$ – число електронів, що перебувають у стані, який описується набором квантових чисел n, l, m_l, m_s . Користуючись принципом Паулі, можна знайти максимальне число електронів в атомі, що мають задані значення трьох (n, l, m_l) , двох (n, l) і одного (n) квантових чисел. Знайдемо максимальне число $Z_2(n, l, m_l)$ електронів, що перебувають у станах з однаковим набором трьох квантових чисел n, l, m_l , тобто відрізняються лише значенням магнітного спінового числа, яке може набувати лише двох значень: $1/2$ і $-1/2$. Тоді

$$Z_2(n, l, m_l) = 2. \quad (8)$$

Максимальне число електронів, що перебувають у станах з однаковими двома квантовими числами n, l

$$Z_3(n, l) = 2(2l + 1). \quad (9)$$

Тут враховано, що при заданому квантовому числі l , магнітне квантове число m_l набуває $2l + 1$ значень.

Нарешті, знайдемо, користуючись принципом Паулі, максимальне число $Z_4(n)$ електронів, що перебувають в станах, які визначаються значенням головного квантового числа n . Оскільки число l при заданому n змінюється від 0 до $n - 1$, то сумуючи $Z(n, l)$ по l від 0 до $n - 1$, отримаємо

$$Z_4(n) = \sum_{l=0}^{l=(n-1)} 2(2l + 1) = 2n^2. \quad (10)$$

Сукупність електронів, стан яких описується однаковими значеннями квантового числа n , утворюють електронну оболонку: у відповідності із значенням n оболонкам дано позначення, запозичені з рентгенівської спектроскопії:

Значення n	1	2	3	4	5	6	7...
Позначення оболонки	K	L	M	N	O	P	Q...

Про електрони з однаковим значенням l говорять, що вони належать до однієї підоболонки. Часто для позначення l цифри замінюють буквами:

Значення l	0	1	2	3	4...
Буквене позначення		s	p	d	f g...

Так електрони з $l = 0$ утворюють s – підоболонку і називають їх s – електронами, з $l = 1$ – p- підоболонку (p – електрони), з $l = 2$ – d- підоболонку (d – електрони) тощо. Принцип Паулі обмежує число електронів в кожній оболонці і підоболонці.

В табл. 2 наведено максимальні числа електронів, що перебувають у станах, які характеризуються заданими значеннями головного n і орбітального l квантових чисел.

Таблиця 2

n	Оболонка	Кількість електронів у станах					Максимальне число електронів
		s ($l = 0$)	p ($l = 1$)	d ($l = 2$)	f ($l = 3$)	g ($l = 4$)	
1	K	2	-	-	-	-	2
2	L	2	6	-	-	-	8
3	M	2	6	10	-	-	18
4	N	2	6	10	14	-	32
5	Q	2	6	10	14	18	50

Оскільки енергетичні рівні майже повністю визначаються значеннями n і l , то електронна конфігурація в атомі, як правило, задається зазначенням числа n і літерним (буквеним) позначенням l , а число електронів в кожній підоболонці вказується у вигляді верхнього індексу. Наприклад, основний стан атома кисню можна записати символічно так:

$$1s^2 2s^2 2p^4.$$

Тут вказано, що два електрони перебувають в станах з $n = 1$ і $l = 0$ ($1s^2$), два електрони мають квантові числа $n = 2$ і $l = 0$ ($2s^2$) і чотири електрони займають стани з $n = 2$ і $l = 1$ ($2p^4$).

Тема 2. Хімічний зв'язок

1. Теорія хімічної будови. Валентність
2. Природа хімічного зв'язку

1. Теорія хімічної будови. Валентність

Вчення про хімічний зв'язок посідає значне місце у сучасній хімії, оскільки властивості речовин зумовлюються безпосередньо особливостями хімічних зв'язків у них.

Хімічний зв'язок — це взаємодія двох або кількох атомів, у результаті якої утворюється хімічно стійка двох- або багатоатомна система (молекула, йон, радикал, кристал).

Основні поняття про будову хімічних сполук викладені в *теорії хімічної будови* О.М.Бутлерова (1861 р.), в основі якої лежить твердження: Атоми в молекулах сполучені один із одним хімічними зв'язками відповідно до їх валентностей в певній послідовності. *Порядок і просторове розміщення атомів і атомних груп у молекулі та характер хімічних зв'язків між ними називається хімічна будова.*

Розрізняють **стехіометричну валентність і ковалентність** (або спінвалентність).

Стехіометрична валентність елемента — це кількісна характеристика здатності його атомів сполучатися з атомами інших елементів, яка визначає, скільки атомів гідрогену може приєднати один атом даного елемента або замінити його у сполуках.

Деякі елементи у свої сполуках виявляють постійну стехіометричну валентність. Так, одновалентними елементами є H, Li, Na, K, Rb, Ag, Cs, F, двохвалентними — O, Ca, Ba, Mg, Sr, Zn, Cd, Hg, тривалентними — Al, B. Але для більшості елементів характерна змінна стехіометрична валентність, величина якої залежить від якісного і кількісного складу

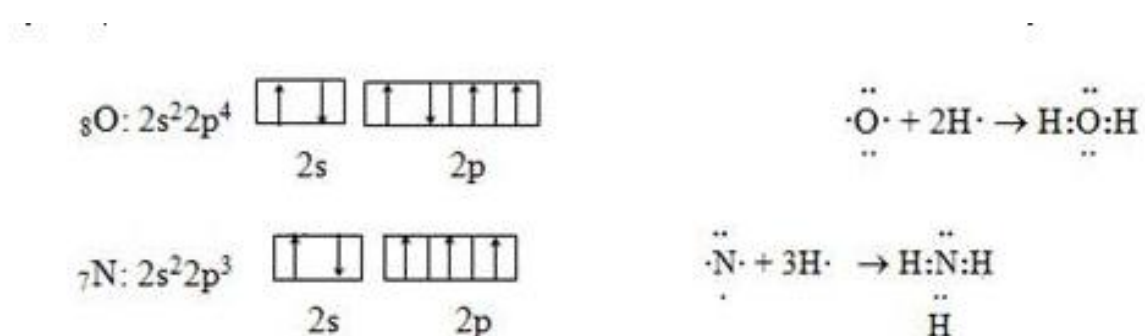
сполуки. Валентність зазвичай записують римськими цифрами над хімічним символом елемента:

Для визначення стехіометричної валентності елемента в складних сполуках використовують певний алгоритм. У загальному випадку для бінарної сполуки $a_x b_y$, в якій буквами x і y позначені індекси, а буквами m і n – валентності атомів, виконується рівність $m \cdot x = n \cdot y$. На її основі можна обчислити валентність шуканого елемента, виходячи з відомої валентності іншого елемента:

Стехіометрична валентність відображає тільки кількісне співвідношення атомів, але не дає чіткого розуміння особливостей ковалентного зв'язку. Для пояснення щодо утворення хімічних зв'язків використовується поняття ковалентності (спінвалентності).

Ковалентність (або спінвалентність) – це кількість ковалентних зв'язків, що утворює атом; вона визначається числом неспарених електронів у атомі в основному стані або числом неспарених електронів, що з'являються в атомі при його збудженні.

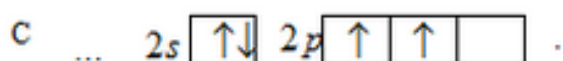
Наприклад, атом кисню має в основному стані два неспарених електрони, а атом нітрогену – три. Ці електрони можуть брати участь в утворенні відповідної кількості ковалентних зв'язків, тому ковалентність кисню дорівнює двом, а ковалентність нітрогену – трьом:



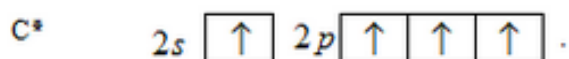
Під час хімічних реакцій атоми можуть переходити у збуджений стан, в якому двохелектронні хмари розпадаються на одноелектронні –

спарені електрони розпаровуються. Цей процес потребує витрати енергії, а при утворенні хімічного зв'язку неспареними електронами енергія, навпаки, виділяється. Для того щоб хімічний зв'язок був стійким, необхідно, щоб енергія на розпаровування електронів була меншою за енергію, яка виділяється при утворенні хімічних зв'язків.

Розглянемо атом карбону, який в основному стані має два неспарених електрони, тому його ковалентність дорівнює двом:

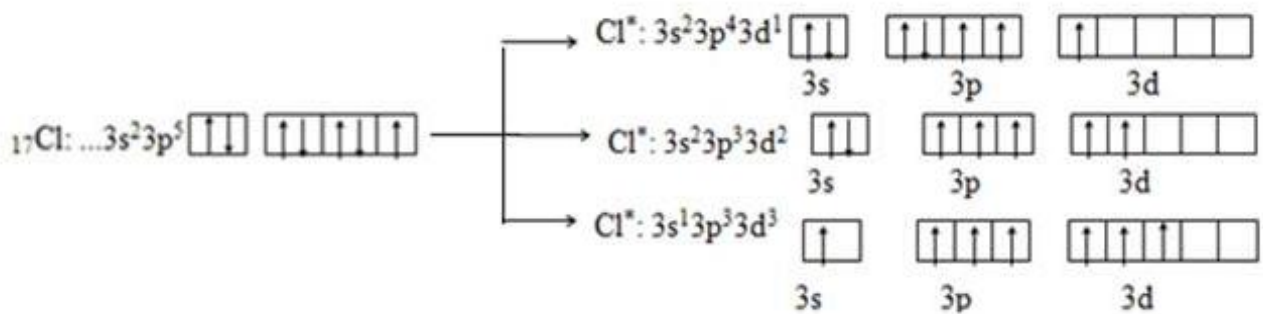


При переході атома С із основного стану ($2s^2 2p^2$) у збуджений стан, для позначення якого до символу елемента справа вгорі приписується зірочка, електронна конфігурація атома змінюється ($\text{C}^*: 2s^1 2p^3$), внаслідок чого він набуває чотири неспарених електрони – при цьому ковалентність карбону стає рівною IV:



На відміну від карбону атоми елементів N, O і F, що розміщуються в періодичній системі у другому періоді після С, не можуть зазнавати збудження шляхом збільшення числа неспарених електронів через розпаровування спарених електронів. Це пояснюється тим, що атоми елементів нітрогену ($2s^2 2p^3$), кисню ($2s^2 2p^4$) і флуору ($2s^2 2p^5$) вже не мають вільних р-орбіталей (а d-підрівень на другому рівні відсутній взагалі). Збудження цих атомів пов'язане з переходом валентних електронів на наступний, третій, квантовий рівень, що вимагає дуже значної енергії, яка не компенсується виділенням енергії при утворенні додаткових зв'язків. Тому за рахунок неспарених електронів атом N може виявляти ковалентність три, атом O – два, а атом F – один.

Атоми елементів третього періоду на зовнішньому енергетичному рівні мають вакантний d-підрівень, на який при збудженні можуть переходити s- і p-електрони зовнішнього рівня. При цьому виникає додаткова можливість збільшення кількості неспарених електронів. Так, атом хлору в основному стані виявляє ковалентність один, а при збудженні – три, п'ять і навіть сім:



2. Природа хімічного зв'язку

Однозначно встановлено, що будь-який хімічний зв'язок має електричну природу. Це означає, що при його утворенні найбільш суттєву роль відіграють сили взаємодії між електричними зарядами, носіями яких є негативно заряджені електрони й позитивно заряджені ядра атомів. Суть взаємодії полягає у відштовхуванні одноіменно заряджених частинок (ядро-ядро, електрон-електрон) і притяганні різноіменно заряджених (ядро-електрон).

Зрозуміло, що система буде стійкою, якщо сили притягання переважають над силами відштовхування (рис.2.1).

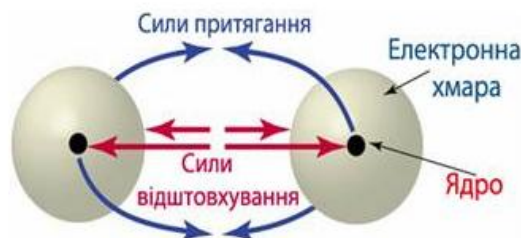


Рис. 2.1. Сили міжатомної взаємодії: відштовхування між електронними оболонками двох атомів та між їх ядрами; притягання між ядром одного атома і електронною оболонкою іншого і навпаки

Зростання сил притягання при утворенні молекули порівняно з ізольованими атомами супроводжується виділенням енергії, внаслідок чого енергія системи зменшується. Отже, **рушійною силою утворення хімічного зв'язку** є прагнення ізольованих атомів до виграшу в енергії, який досягається при їх об'єднанні в систему; стійкість системи забезпечується виникненням області підвищеної густини негативного електричного заряду, що притягує до себе позитивно заряджені ядра атомів.

При утворенні хімічного зв'язку найважливішими є електрони зовнішнього шару, тобто валентні електрони, які утримуються ядром найменш міцно. Саме тому будова електронної конфігурації атомів є визначальним чинником при розгляданні умов утворення хімічного зв'язку.

Відповідно до запропонованого **Льюїсом правило октету** найбільш стабільними й енергетично вигідними є зовнішні **оболонки** з електронними конфігураціями благородних газів, тобто такі, що містять два (у випадку найближчого до ядра енергетичного рівня) або вісім електронів (рис. 2.2).

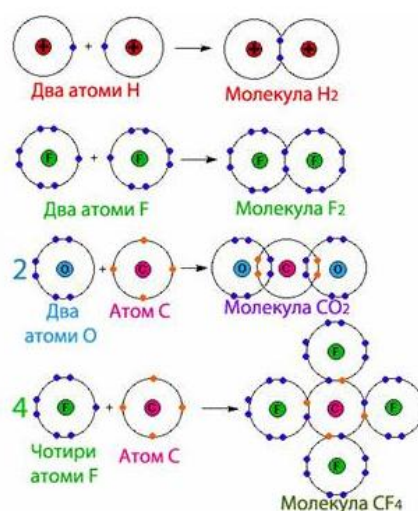


Рис. 2.2. Утворення електронного дублету і електронних октетів за схемою Льюїса

Згідно з сучасними уявленнями залежно від відстані, на якій виявляється дія хімічного зв'язку, його поділяють дві групи

Залежно від **ступеня усупільнення електронної густини** розглядають такі види хімічного зв'язку як:

1. **Короткодійчий хімічний зв'язок**, який утворюється у результаті перекривання електронних хмар при зближенні атомів, що зумовлює виникнення узагальненої (зв'язувальної) електронної хмари – області підвищеної густини електричного заряду, залежно від розподілу якої розрізняють такі основні типи короткодійчого хімічного зв'язку:

- **Ковалентний**, коли спільна електронна хмара розміщується лише між двома ядрами сусідніх атомів;
- **Іонний**, при якому узагальнена електронна хмара настільки сильно зміщується до ядра одного з атомів, що практично належить тільки йому;
- **Металічний**, якщо спільна багатеелектронна хмара належить одночасно всім атомам, які віддали для її утворення по одному або декілька електронів.
- **Локалізований хімічний зв'язок**, при якому електронна густина зв'язку сконцентрована (локалізована) у межах двох найближчих хімічно сполучених атомів;
- **Делокалізований хімічний зв'язок**, коли електронна густина розподілена між трьома (трицентровий) чи більшою кількістю ядер (багатоцентровий). Делокалізованим найбільш часто буває іонний і металічний зв'язок.

2. **Дальнодійчий хімічний зв'язок** характерний, в основному, для речовин у рідкому та твердому стані, його дія виявляється на відстанях, що в багато разів перебільшують розміри

не тільки атомів, а й молекул. Дальнодіючий зв'язок поділяється на такі види:

- **Водневий зв'язок** за участю протонізованого атома Гідрогену;
- **Міжмолекулярна взаємодія**, для якої притаманні свої специфічні особливості.

Речовин, у будові яких реалізується лише один з перелічених типів хімічних зв'язків, зовсім небагато. У більшості випадків спостерігається сумісне існування кількох типів зв'язків.

Будь-який хімічний зв'язок утворюється, якщо це енергетично вигідно – коли зближення ізольованих атомів приводить до зменшення повної енергії системи. Для характеристики енергії системи, що містить два ізольованих атоми, які наближуються один до одного, застосовують так звані *потенціальні криві* (рис. 2.3). Верхня потенціальна крива відображає збільшення загальної енергії системи у міру зменшення відстані між двома атомами, оскільки при зближенні атомів з паралельними спінами переважають сили відштовхування між їх електронними оболонками. При цьому зв'язок не утворюється. Нижня потенціальна крива показує зменшення енергії системи у випадку зближення атомів, що мають антипаралельні спіни, на певну відстань – довжину зв'язку $l_{зв}$, на якій відбувається утворення хімічного зв'язку. Мінімум на нижній потенціальній кривій визначає енергію зв'язку $E_{зв}$. При подальшому зближенні атомів починають переважати сили відштовхування між їх ядрами, тому загальна енергія системи зростає.

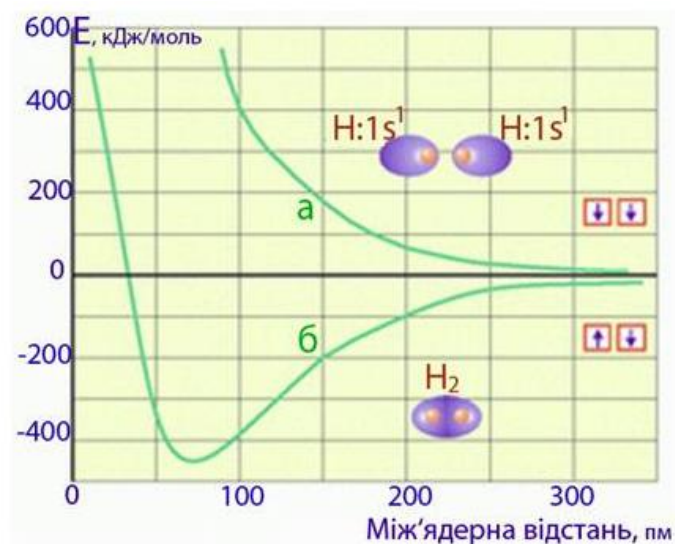


Рис. 2.3. Потенціальні криві для системи з двох атомів Н: а) при зближенні атомів, що містять валентні електрони з паралельними спінами ($\downarrow\downarrow$)($\downarrow\downarrow$), відбувається взаємне відштовхування електронних оболонок, тому зв'язок не утворюється; б) при зближенні атомів, що містять валентні електрони з антипаралельними спінами ($\downarrow\uparrow$)($\downarrow\uparrow$), спостерігається їх взаємне притягання, внаслідок чого енергія системи зменшується, виникає хімічний зв'язок і утворюється молекула H_2

Отже, при утворенні хімічного зв'язку загальна енергія системи, що складається з двох атомів, зменшується (тобто енергія виділяється). Очевидно, що на розрив зв'язку необхідно витратити таку ж енергію, тобто при розриві зв'язку енергія поглинається.

Енергія зв'язку $E_{\text{зв}}$ – це міра міцності зв'язку, що визначається кількістю енергії, яка виділяється внаслідок утворення зв'язку.

Одиниці вимірювання енергії зв'язку: [кдж/моль] або – рідше – [ев]. Енергія зв'язку характеризує його міцність: чим більше енергія зв'язку, тим він міцніший. Міцність зв'язку послаблюється у міру збільшення довжини зв'язку.

Довжина зв'язку $l_{\text{зв}}$ – це відстань між ядрами хімічно сполучених атомів.

Довжину зв'язку вимірюють частіше у нанометрах [нм], пікометрах [пм], але інколи – в ангстремах [\AA] ($1\text{нм}=10^{-9}\text{м}$, $1\text{пм}=10^{-12}\text{м}$, $1\text{\AA}=10^{-10}\text{м}$). Зі збільшенням радіусів атомів, між якими виникає зв'язок, зростає його довжина.

Довжина зв'язку завжди менше суми радіусів двох сполучених атомів, оскільки утворення молекули супроводжується, крім зміни енергії, й зміною густини електронних хмар. Наприклад, якщо при утворенні зв'язку між двома атомами гідрогену, радіуси яких дорівнюють 0,053 нм, електронні хмари взаємно не проникали б одна в одну, то довжина зв'язку повинна була дорівнювати подвоєному радіусу: $0,053 \times 2 = 0,106$ нм. Насправді ж довжина зв'язку в молекулі H_2 становить 0,074 нм (рис. 2.4). Це свідчить про перекривання електронних хмар ізольованих атомів, що відбувається при утворенні зв'язку, тобто в молекулі змінюється густина і форма електронних хмар порівняно з ізольованими атомами.

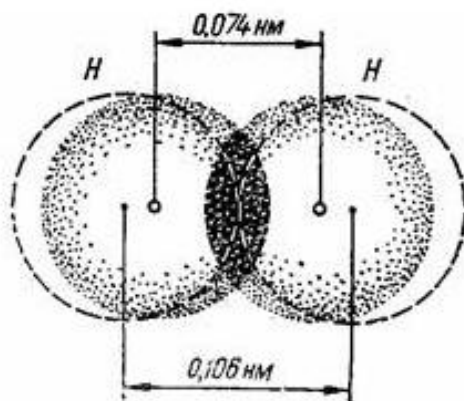


Рис. 2.4. Довжина зв'язку в молекулі H_2

Тема 3. Ковалентний зв'язок

3.1. Механізм утворення ковалентного зв'язку

3.2. Метод валентних зв'язків

3.3. Гібридизація атомних орбіталей

3.4. Характеристики ковалентного зв'язку

3.5. Властивості сполук з ковалентним зв'язком

3.1. Механізм утворення ковалентного зв'язку

Ковалентний зв'язок – найпоширеніший тип хімічного зв'язку, що здійснюється при взаємодії атомів елементів з однаковими або близькими значеннями електронегативності.

Ковалентний зв'язок – це зв'язок атомів за допомогою спільних електронних пар.

Після відкриття електрона проводилося багато спроб розробити електронну теорію хімічного зв'язку. Найбільш вдалим стали роботи Льюїса (1916 р.), який запропонував розглядати утворення зв'язку як наслідок виникнення спільних для двох атомів електронних пар (рис. 3.1). Для цього кожний атом надає однакову кількість електронів і намагається оточити себе октетом або дублетом електронів, характерним для зовнішньої електронної конфігурації інертних газів. Графічно за методом Льюїса утворення ковалентних зв'язків за рахунок неспарених електронів подають за допомогою точок, які позначають зовнішні електрони атома (рис. 3.2).



Рис. 3.1. Спрощена модель

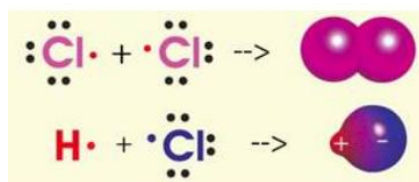


Рис. 3.2. Утворення ковалентного

виникнення спільної електронної зв'язку відповідно до теорії Льюїса пари при утворення ковалентного зв'язку

Основною ознакою ковалентного зв'язку є наявність спільної електронної пари, яка належить обом хімічно сполученим атомам, оскільки перебування двох електронів у полі дії двох ядер енергетично вигідніше, ніж знаходження кожного електрона у полі свого ядра. Виникнення спільної електронної пари зв'язку може проходити за різними механізмами: частіше – за обмінним, а інколи – за донорно-акцепторним.

За обмінний механізм утворення ковалентного зв'язку кожний із взаємодіючих атомів постачає на утворення зв'язку однакову кількість електронів з антипаралельними спінами (рис. 2.3а). Наприклад:

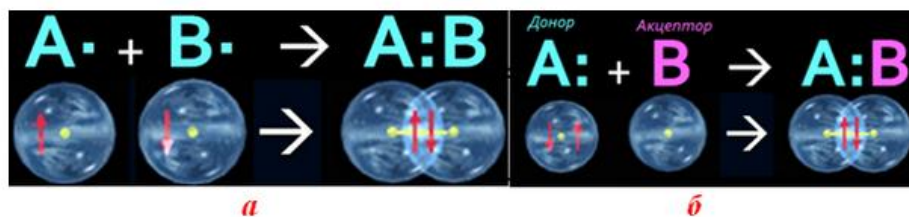
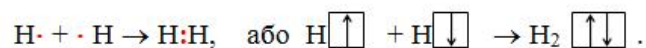


Рис. 3.3. Загальна схема утворення ковалентного зв'язку: а) за обмінним механізмом; б) за донорно-акцепторним механізмом

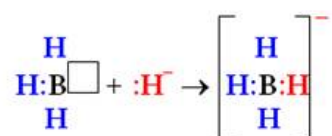
За донорно-акцепторний механізм двоцентровий двоелектронний зв'язок виникає при взаємодії різних частинок. Одна з них – донор **A:** має незв'язувальну, неподілену пару електронів **A:** (тобто таку, що належить тільки одному атому), а інша акцептор **B** – має вакантну орбіталь (рис. 3.3б).

Частинка, яка надає для зв'язку двоелектронну хмару (неподілену пару електронів), називається донор, а частинка з вільною орбіталлю, яка приймає цю електронну пару, – акцептор.

Механізм утворення ковалентного зв'язку за рахунок двохелектронної хмари одного атома та вакантної орбіталі іншого називається **донорно-акцепторний механізм**.

Донорно-акцепторний зв'язок інакше називається **семиполярним** (тобто напівполярним), оскільки на атомі-донорі виникає частковий ефективний позитивний заряд δ^+ (за рахунок того, що його неподілена пара електронів відхилилася від нього), а на атомі-акцепторі – частковий ефективний негативний заряд δ^- (завдяки тому, що відбувається зміщення у його бік неподіленої електронної пари донора).

Як приклад найпростішого донора електронної пари можна навести гідрид-іон H^- , що має неподілену електронну пару. Внаслідок приєднання негативного гідрид-іона до молекули, центральний атом якої має вільну орбіталь (на схемі позначена як порожня квантова комірка \square), наприклад BH_3 , утворюється складний комплексний йон BH_4^- з негативним зарядом ($\text{H}^- + \text{BH}_3 \rightarrow [\text{BH}_4]^-$):



Найпростіший акцептор електронної пари – йон гідрогену, або просто протон H^+ . Його приєднання до молекули, центральний атом якої має неподілену електронну пару, наприклад до NH_3 , теж приводить до утворення комплексного йона NH_4^+ , але вже з позитивним зарядом:



3.2. Метод валентних зв'язків

Перша квантово-механічна теорія ковалентного зв'язку була створена Гейтлером і Лондоном (1927 р.) Для опису молекули водню, а

потім застосована Полінгом до багатоатомних молекул. Ця теорія називається *методом валентних зв'язків (ВЗ)*, основні положення якого стисло можна викласти так:

- Кожна пара атомів у молекулі утримується разом за допомогою однієї або декількох спільних електронних пар, при цьому електронні орбіталі взаємодіючих атомів перекриваються;
- Міцність зв'язку залежить від ступеня перекривання електронних орбіталей;
- Умовою утворення ковалентного зв'язку є антинапрямленість спінів електронів; завдяки цьому виникає узагальнена електронна орбіталь з найбільшою електронною густиною у між'ядерному просторі, що забезпечує притягання позитивно заряджених ядер один до одного і супроводжується зменшенням загальної енергії системи.

3.3. Гібридизація атомних орбіталей

Незважаючи на те, що в утворенні ковалентних зв'язків беруть участь електрони s-, p- чи d-орбіталей, які мають різні форму та різну орієнтацію у просторі, в багатьох сполуках ці зв'язки виявляються рівноцінними. Для пояснення цього явища було введено поняття «гібридизація».

Гібридизація – це процес змішування та вирівнювання орбіталей за формою і енергією, при якому відбувається перерозподіл електронних густин близьких за енергією орбіталей, внаслідок чого вони стають рівноцінними.

Основні положення теорії гібридизації:

1. При гібридизації початкова форма і енергія орбіталей взаємно змінюються, при цьому утворюються нові, гібридизовані

орбіталі, але вже з однаковою енергією і однакової форми, що нагадує неправильну вісімку (рис. 2.8).

2. Число гібридизованих орбіталей дорівнює числу вихідних орбіталей, які беруть участь у гібридизації.

3. У гібридизації можуть брати участь орбіталі з близькими за значеннями енергіями (s- і p-орбіталі зовнішнього енергетичного рівня і d-орбіталі зовнішнього або попереднього рівнів).

4. Гібридизовані орбіталі більш витягнуті в напрямку утворення хімічних зв'язків і тому забезпечують краще перекривання з орбіталями сусіднього атома, внаслідок цього хімічний зв'язок стає більш міцнішим, ніж утворений за рахунок електронів окремих негібридних орбіталей.

5. Завдяки утворенню більш міцніших зв'язків і більш симетричному розподілу електронної густини в молекулі отримується енергетичний вииграш, який із запасом компенсує витрату енергії, необхідної для процесу гібридизації.

6. Гібридизовані орбіталі повинні орієнтуватися у просторі таким чином, щоб забезпечити взаємне максимальне віддалення одна від одної; у цьому випадку енергія відштовхування найменша.

7. Тип гібридизації визначається типом і кількістю вихідних орбіталей і змінює розмір валентного кута (рис. 3.4), а також просторову конфігурацію молекул.



Рис. 3.4. Форма гібридизованих орбіталей і валентні кути (геометричні кути між вісями симетрії орбіталей) залежно від типу гібридизації: а) sp -гібридизація; б) sp^2 -гібридизація; в) sp^3 -гібридизація

При утворенні молекул (чи окремих фрагментів молекул) найчастіше зустрічаються такі **типи гібридизації**:

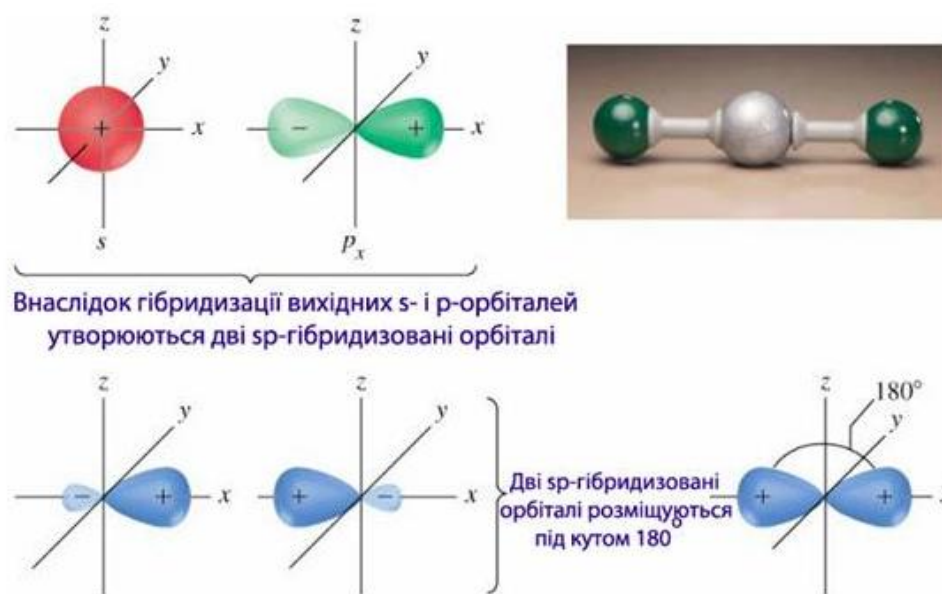


Рис. 3.5. Загальна схема sp -гібридизації

Зв'язки, які утворюються за участю електронів sp -гібридизованих орбіталей, також розміщуються під кутом 180° , що зумовлює *лінійну форму молекули*. Такий тип гібридизації спостерігається в галогенідах елементів другої групи (Be, Zn, Cd, Hg), атоми яких у валентному стані мають неспарені s - і p -електрони. Лінійна форма характерна й для молекул інших елементів ($O=C=O$, $HC\equiv CH$) ($O=C=O$, $HC\equiv CH$), в яких зв'язки утворюються sp -гібридизованими атомами (табл. 3.1).

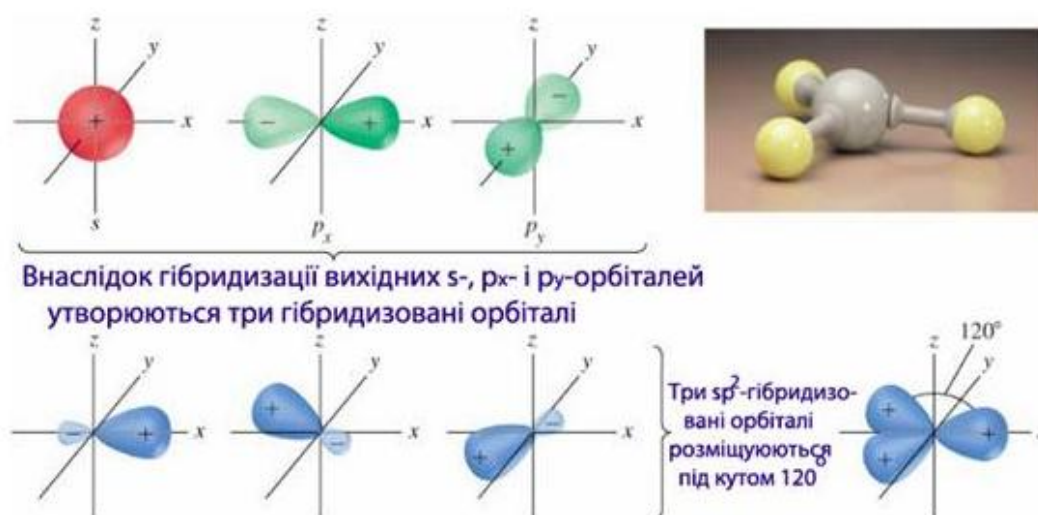


Рис. 3.6. Схема sp^2 -гібридизації атомних орбіталей і плоска трикутна форма молекули, зумовлена sp^2 -гібридизацією атомних орбіталей

Цей тип гібридизації найбільш характерний для молекул р-елементів третьої групи, атоми яких у збудженому стані мають зовнішню електронну структуру ns^1np^2 , де n – номер періода, в якому знаходиться елемент. Так, в молекулах BF_3 , BCl_3 , AlF_3 і в інших (табл. 3.1) зв'язки утворені за рахунок sp^2 -гібридизованих орбіталей центрального атома.

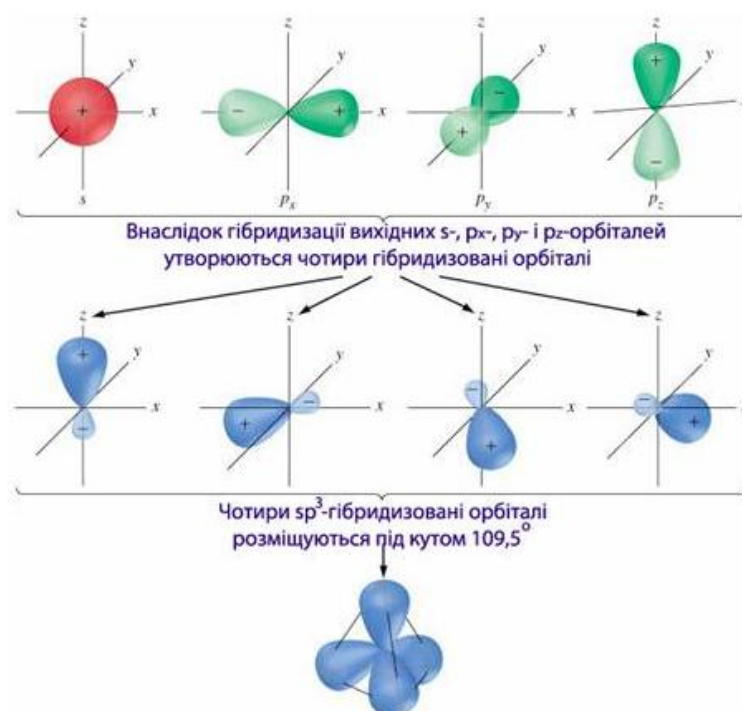


Рис. 3.7. Схема sp^3 -гібридизації атомних орбіталей і тетраедрична форма молекули, що зумовлена sp^3 -гібридизацією

Розміщення гібридизованих орбіталей центрального атома під кутом $109^{\circ}28'$ спричиняє тетраедричну форму молекул. Це дуже характерно для насичених сполук чотиривалентного карбону: CH_4 , CCl_4 , C_2H_6 та інших алканів (табл. 3.1). Прикладами сполук інших елементів з тетраедричною будовою внаслідок sp^3 -гібридизації валентних орбіталей центрального атома є йони: BH_4^- , BF_4^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , FeCl_4^- (табл. 3.1).

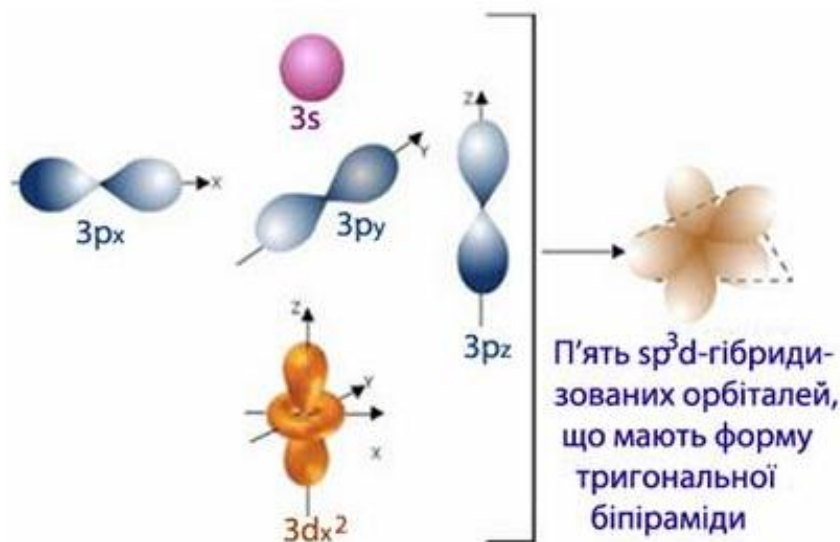


Рис. 3.8. Загальна схема sp^3d -гібридизації

Цей тип гібридизації найчастіше зустрічається в галогенідах неметалів (табл. 3.1). Як приклад можна навести будову Фосфор (V) хлориду PCl_5 , при утворенні якого атом фосфору ($\text{P: } \dots 3s^2 3p^3$) спочатку переходить у збуджений стан ($\text{P: } \dots 3s^1 3p^3 3d^1$), а потім піддається s^1p^3d -гібридизації – п'ять одноелектронних орбіталей стають рівноцінними і орієнтуються витягнутими кінцями до кутів уявної тригональної біпіраміди. Це і визначає форму молекули pcl_5 , яка утворюється при перекриванні п'яти s^1p^3d -гібридизованих орбіталей з $3p$ -орбіталями п'яти атомів хлору.

1. Sp -гібридизація. При комбінації однієї s - і однієї p -орбіталей виникають дві sp -гібридизовані орбіталі, розміщені симетрично під кутом 180° (рис. 3.5, табл.3.1).

2. Sp^2 -гібридизація. Комбінація однієї s - і двох p -орбіталей приводить до утворення sp^2 -гібридизованих зв'язків, розміщених під кутом 120° , тому молекула набуває форми правильного трикутника (рис.3.6).

3. Sp^3 -гібридизація. Комбінація чотирьох орбіталей – однієї s - і трьох p - приводить до sp^3 -гібридизації, при якій чотири гібридизовані орбіталі симетрично орієнтовані у просторі до чотирьох вершин тетраедра, тобто під кутом $109^\circ28'$ (рис. 3.7).

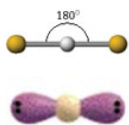

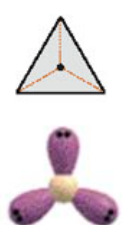
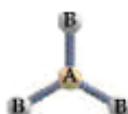
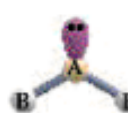
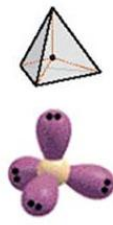
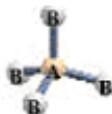
4. Sp^3d -гібридизація. Комбінація однієї s -, трьох p - і однієї d -орбіталей дає sp^3d -гібридизацію, що визначає просторову орієнтацію п'яти sp^3d -гібридизованих орбіталей до вершин тригональної біпіраміди (рис. 3.8).




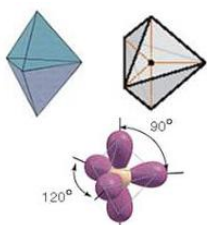




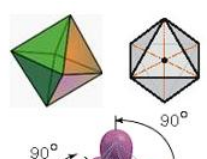

5. **Інші типи гібридизації.** У випадку sp^3d^2 -гібридизації шість sp^3d^2 -гібридизованих орбіталей напрямлені до вершин октаедра. Орієнтація семи орбіталей до вершин пентагональної біпіраміди відповідає sp^3d^3 -гібридизації (або іноді sp^3d^2f) валентних орбіталей центрального атома молекули чи комплексу (табл. 3.1).



Таблиця 3.1

Геометрична конфігурація молекул залежно від типу гібридизації
центрального атома

Тип гібридизації	Валентний Кут	Геометрична Конфігурація Частинки	Приклади сполук	Кількість електронних Пар центрального атома

				ЗП*	НП*
sp	180°	 <p>Лінійна</p>	 <p> $O=C=O$, $HC\equiv CH$ $HC\equiv C$ Н, галогеніди Be, Zn, Co і Hg (II) </p>	2	0
sp ²	120°	 <p>Трикутна</p>	 <p> BF_3 Атоми С в етилені C_2H_4, бензені C_6H_6, BCl_3, AlF_3 </p>	3	0
			 <p>NO_2^-</p>	2	0
sp ³	109°28′	 <p>Тетраедрич на</p>	 <p> CH_4 Атоми С в CCl_4 і в насичених вуглеводнях C_nH_{2n+2}, </p>	4	0

			Йони NH_4^+ , BH_4^- , BF_4^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , FeCl_4^-		
			 NH_3	3	1
			 H_2O	2	2
sp^2d або dsp^2	90°	 Квадратна	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$	4	0
sp^3d або dsp^3	$90^\circ, 120^\circ$	 Тригональна біпіраміда	 PCl_5	5	0
			 SF_4	4	1
			 ClF_3	3	2
			 XeF_2	2	3
sp^3d^2 або	90°		 SF_6	6	0

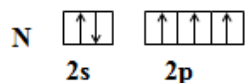
d^2sp^3		Октаедрична	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-},$ $[\text{CoF}_6]^{2-}$		
			 BrF_5	5	1
			 XeF_4	4	2

ЗП* – зв'язувальні електронні пари;

НП* – незв'язувальні електронні пари

Вплив неподілених (незв'язувальних) електронних пар на будову молекули. Метод гібридизації атомних орбіталей пояснює геометричну структуру великої кількості молекул, однак згідно з дослідними даними частіше спостерігаються молекули з дещо іншими значеннями валентних кутів. Наприклад, в молекулах CH_4 , NH_3 та H_2O центральні атоми перебувають у sp^3 -гібридизованому стані, тому можна було б очікувати, що валентні кути у них дорівнюватимуть тетраедричному ($\sim 109,5^\circ$). Експериментально встановлено, що валентний кут у молекулі CH_4 насправді складає $109,5^\circ$. Однак в молекулах NH_3 і H_2O значення валентного кута відхиляється від тетраедричного: він дорівнює $107,3^\circ$ у молекулі NH_3 і $104,5^\circ$ у молекулі H_2O . Такі відхилення метод ВЗ пояснює наявністю неподіленої (незв'язувальної) електронної пари у атомів нітрогену і кисню. Двохелектронна орбіталь, яка містить неподілену пару електронів, завдяки підвищеній густині відштовхує одноелектронні валентні орбіталі, що спричиняє зменшення валентного кута. У атома нітрогену в молекулі NH_3 з чотирьох sp^3 -гібридизованих орбіталей три одноелектронні орбіталі утворюють зв'язки з трьома атомами Н, а на

четвертій, незв'язувальній орбіталі міститься неподілена пара електронів:



Незв'язувальна електронна пара, яка займає одну з sp^3 -гібридизованих орбіталей, напрямлених до вершин тетраедра, відштовхуючи одноелектронні орбіталі, зумовлює асиметричний розподіл електронної густини, що оточує атом нітрогену, і як наслідок стискує валентний кут до $107,3^\circ$ (рис.3.10а). Аналогічна картина зменшення валентного кута від $109,5^\circ$ до 107° у результаті впливу неподіленої електронної пари атома N спостерігається і в молекулі NCl_3 (рис. 3.10б).

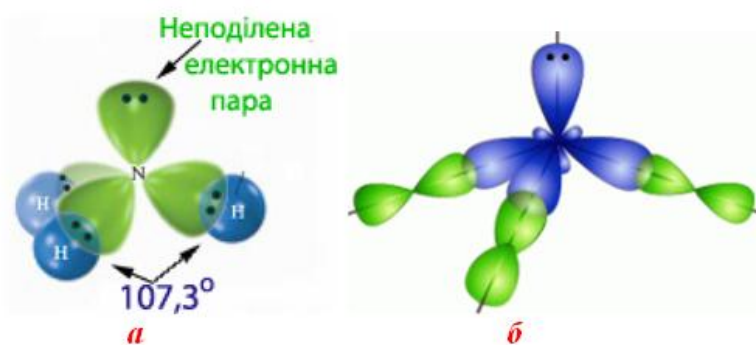
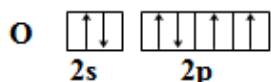


Рис. 3.10. Відхилення валентного кута від тетраедричного ($109,5^\circ$) в молекулі: а) NH_3 ; б) NCl_3

У атома оксигену в молекулі H_2O на чотири sp^3 -гібридизовані орбіталі припадає по дві одноелектронні і дві двохелектронні орбіталі:



Одноелектронні гібридизовані орбіталі беруть участь в утворенні двох зв'язків з двома атомами H, а дві двохелектронні пари залишаються неподіленими, тобто такими, що належать тільки атому O. Це збільшує асиметричність розподілу електронної густини навколо

атома О і зменшує валентний кут порівняно з тетраедричним до $104,5^\circ$ (рис. 3.11).

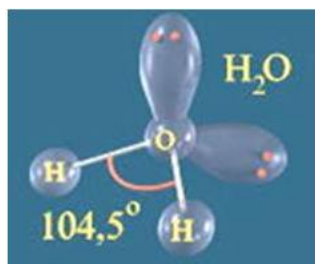


Рис. 3.11. Відхилення валентного кута від тетраедричного в молекулі H_2O за рахунок впливу двох неподілених електронних пар атома оксигену

Отже, число незв'язувальних електронних пар центрального атома та їх розміщення на гібридизованих орбіталях впливає на геометричну конфігурацію молекул.

3.4. Характеристики ковалентного зв'язку

Ковалентний зв'язок має набір певних властивостей, які визначають його специфічні особливості, або характеристики. До них, крім вже розглянутих характеристик «енергія зв'язку» і «довжина зв'язку», належать: насиченість, напрямленість, полярність тощо.

1. **Валентний кут** – це кут між сусідніми *вісями зв'язків* (тобто умовними лініями, проведеними через ядра хімічно сполучених атомів у молекулі). Величина валентного кута залежить від природи орбіталей, типу гібридизації центрального атома, впливу неподілених електронних пар, які не беруть участі в утворенні зв'язків.

2. **Насиченість.** Атоми мають різні можливості для утворення ковалентних зв'язків, які можуть формуватися, по-перше, за обмінним механізмом за рахунок неспарених електронів незбудженого атома і за рахунок тих неспарених електронів, що виникають в результаті його збудження, а по-друге, за донорно-акцепторним механізмом. Однак загальна кількість зв'язків, що може утворювати атом, обмежена.

Насиченість – це здатність атома елемента утворювати з іншими атомами певну, обмежену кількість ковалентних зв'язків.

Так, атоми елементів другого періоду, що мають на зовнішньому енергетичному рівні чотири орбіталі (одну s- і три p-), утворюють зв'язки, число яких не перевищує чотирьох. Атоми елементів інших періодів з більшим числом орбіталей на зовнішньому рівні можуть формувати більше зв'язків.

Насиченість ковалентного зв'язку зумовлює суворо визначений склад ковалентних сполук.

3. Напрявленність. Відповідно до методу ВЗ хімічний зв'язок між атомами зумовлюється перекриванням орбіталей, які, за винятком s-орбіталей, мають певну орієнтацію у просторі, що і зумовлює направленність ковалентного зв'язку.

Напрявленність ковалентного зв'язку – це таке розміщення електронної густини між атомами, яке визначається просторовою орієнтацією валентних орбіталей і забезпечує їх максимальне перекривання.

Оскільки електронні орбіталі мають різні форми і різну орієнтацію у просторі, то їхнє взаємне перекривання може реалізуватися різними способами. Залежно від цього розрізняють σ -, π -і δ -зв'язки.

Сигма-зв'язок (σ -зв'язок) – це таке перекривання електронних орбіталей, при якому максимальна електронна густина концентрується вздовж уявної лінії, що з'єднує два ядра.

Сигма-зв'язок може утворюватися за рахунок двох s-електронів, одного s- і одного p- електрона, двох p-електронів або двох d-електронів (рис. 3.12). σ -зв'язок характеризується наявністю однієї області перекривання електронних орбіталей, він завжди одинарний, тобто утворюється тільки однією електронною парою.

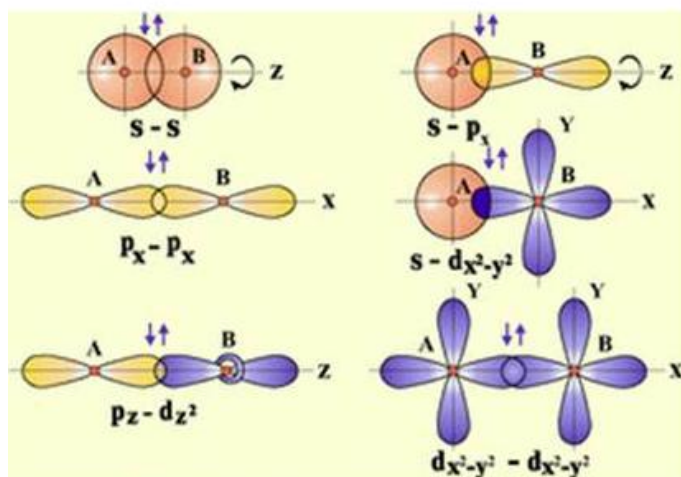


Рис. 3.12. Схеми утворення σ -зв'язків між умовними атомами А і В при перекриванні електронних орбіталей на вісі зв'язку

Різноматність форм просторової орієнтації «чистих» орбіталей і гібридизованих орбіталей не завжди допускають можливість перекривання орбіталей на вісі зв'язку. Перекривання валентних орбіталей може відбуватися по обидві боки від осі зв'язку – так зване «бокове» перекривання, яке найчастіше здійснюється при утворенні π -зв'язків (рис. 3.13).

Π -зв'язок – це перекривання електронних орбіталей, при якому максимальна електронна густина концентрується з обох боків від лінії, що з'єднує ядра атомів (тобто від вісі зв'язку).

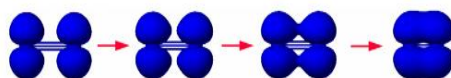


Рис. 3.13. Постадійне формування π -зв'язку при зближенні та перекриванні двох p_z -орбіталей

Π -зв'язок може утворитись при взаємодії двох паралельних p -орбіталей, двох d -орбіталей або інших комбінацій орбіталей, вісі яких не співпадають з віссю зв'язку (рис. 3.14).

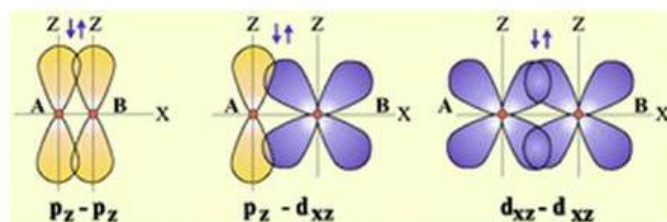


Рис. 3.14. Схеми утворення п-зв'язків між умовними А і В при боковому перекриванні електронних орбіталей

4. Кратність. Ця характеристика визначається *числом спільних електронних пар*, що зв'язують атоми. Ковалентний зв'язок за кратністю може бути одинарним (простим), подвійним і потрійним. Зв'язок між двома атомами за допомогою однієї спільної електронної пари називається одинарний зв'язок (простим), двох електронних пар – подвійний зв'язок, трьох електронних пар – потрійний зв'язок. Так, у молекулі водню H_2 атоми сполучені одинарним зв'язком ($\text{H}-\text{H}$), у молекулі кисню O_2 - подвійним ($\text{O}=\text{O}$), у молекулі азоту N_2 - потрійним ($\text{N}\equiv\text{N}$). Особливого значення кратність зв'язків набуває в органічних сполуках – вуглеводнях та їх похідних: в етані C_2H_6 між атомами С здійснюється одинарний зв'язок ($\text{C}-\text{C}$), в етилені C_2H_4 – подвійний ($\text{C}=\text{C}$) в ацетилені C_2H_2 – потрійний ($\text{C}\equiv\text{C}$) (рис.3.15).

Кратність зв'язку впливає на енергію: з підвищенням кратності зростає його міцність. Підвищення кратності приводить до зменшення між'ядерної відстані (довжини зв'язку) і збільшення енергії зв'язку.

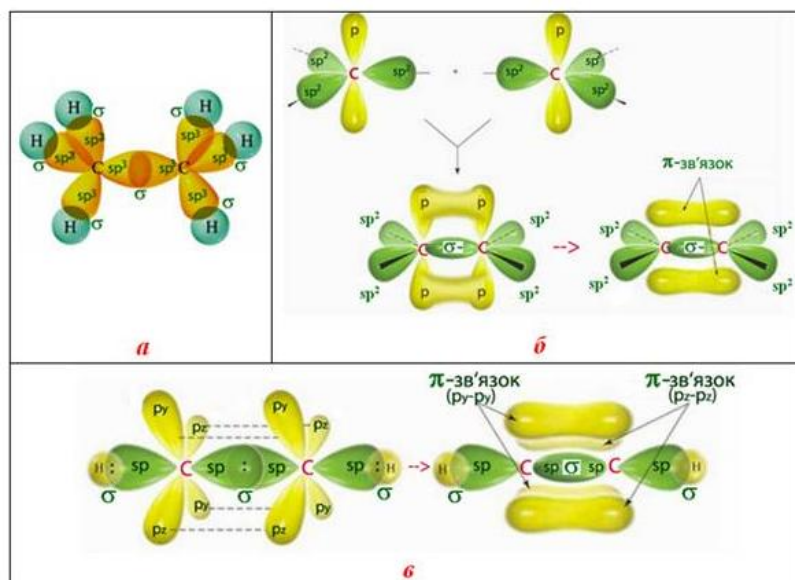


Рис. 3.15. Кратність зв'язку між атомами карбону: а) одинарний Σ - σ -зв'язок в етані $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$; б) подвійний $\sigma+\pi$ - $\sigma+\pi$ -зв'язок в етилені $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$; в) потрійний $\sigma+\pi+\pi$ - $\sigma+\pi+\pi$ -зв'язок в ацетилені $\text{HC}\equiv\text{CH}$

6. Полярність і поляризованість. Електронна густина ковалентного зв'язку може по-різному розміщуватися у між'ядерному просторі.

Полярність — це властивість ковалентного зв'язку, що визначається областю розташування електронної густини у між'ядерному просторі відносно сполучених атомів.

Залежно від розміщення електронної густини у між'ядерному просторі розрізняють полярний і неполярний ковалентні зв'язки. **Неполярний, (або гомеополярний) зв'язок** називається такий зв'язок, при якому спільна електронна хмара розміщується симетрично відносно ядер сполучених атомів і однаковою мірою належить обом атомам.

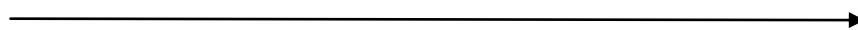
Молекули з таким типом зв'язку називаються **неполярними, або гомоядерними** (тобто такими, до складу яких входять атоми одного

елемента). Неполарний зв'язок виявляється як правило в гомоядерних молекулах (H_2 , Cl_2 , N_2 тощо) чи – значно рідше – у сполуках, утворених атомами елементів з близькими значеннями електронегативності, наприклад, карборунд сіс. **Полярний, (або гетерополярний) зв'язок** називається зв'язок, при якому спільна електронна хмара несиметрична і зміщена до одного з атомів.

Молекули з полярним зв'язком називаються **полярними, або гетероядерними**. У молекулах з полярним зв'язком узагальнена електронна пара зміщується у бік атома з більшою електронегативністю. У результаті на цьому атомі виникає деякий **частковий негативний заряд** (δ^-), який називається **ефективним**, а у атома з меншою електронегативністю – однаковий за величиною, але протилежний за знаком **частковий позитивний заряд** (δ^+). Наприклад, експериментально встановлено, що ефективний заряд на атомі Гідрогену в молекулі гідрогенхлориду HCl $\delta_{\text{H}}=+0,17$, а на атомі хлору $\delta_{\text{Cl}}=-0,17$ абсолютного заряду електрона.

Щоб визначити, у який бік буде зміщуватися електронна густина полярного ковалентного зв'язку, необхідно порівняти електронегативність обох атомів. За зростанням електронегативності найбільш поширені хімічні елементи розміщуються у такій послідовності:

Rb, K, Na, Li, Ca, Mg, Be, In, Al, Sr, Ga, Sb, Si, B, As, H, Te, P, C, Se, I, S, Br, Cl, N, O, F.



Підвищення електронегативності

Полярні молекули називаються **диполями** – системами, в яких центри тяжіння позитивних зарядів ядер і негативних зарядів електронів не збігаються.

Диполь – це система, що уявляє собою сукупність двох точкових електричних зарядів, однакових за величиною і протилежних за знаком, які знаходяться на деякій відстані один від одного.

Відстань між центрами тяжіння називаються **довжина диполя** і позначаються буквою l . Полярність молекули (або зв'язку) кількісно характеризується **дипольний момент** μ , який у випадку двохатомної молекули дорівнює добутку довжини диполя на величину заряду електрона:

$$\mu = el.$$

У одиницях СІ дипольний момент вимірюється в [Кл×М] (кулонметрах), але частіше користуються позасистемною одиницею [D] (дебай): $1D = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \times \text{м}$. Значення дипольних моментів ковалентних молекул змінюється у межах 0-4 D, а іонних – 4-11D. Чим більша довжина диполя, тим більш полярною є молекула.

Спільна електронна хмара у молекулі може зміщуватися під дією зовнішнього електричного поля, в тому числі й поля іншої молекули або йона.

Поляризованість – це змінення полярності зв'язку внаслідок зміщення електронів, що утворюють зв'язок, під дією зовнішнього електричного поля, у тому числі й силового поля іншої частинки.

Поляризованість молекули залежить від рухливості електронів, яка є тим сильнішою, чим більша відстань від ядер. Крім того, поляризованість залежить від напрямленості електричного поля і від здатності електронних хмар деформуватися. Під дією зовнішнього поля неполярні молекули стають полярними, а полярні – ще більш полярними, тобто в молекулах індукується диполь, який називається **наведеним, або індукований диполь** (рис.3.16).

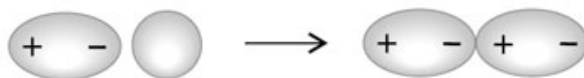


Рис. 3.16. Схема утворення індукованого (наведеного) диполя з неполярної молекули під дією силового поля полярної частинки – диполя

На відміну від постійних індуковані диполі виникають лише при дії зовнішнього електричного поля. Поляризація може спричиняти не тільки поляризованість зв'язку, але й його розрив, при якому відбувається перехід зв'язувальної електронної пари до одного з атомів і утворюються негативно і позитивно заряджені йони.

Полярність і поляризованість ковалентних зв'язків визначає реакційну здатність молекул по відношенню до полярних реагентів.

3.5. Властивості сполук з ковалентним зв'язком

Речовини з ковалентними зв'язками поділяються на дві нерівні групи: молекулярні та атомні (або немoleкулярні), яких значно менше, ніж молекулярних.

Молекулярні сполуки за звичайних умов можуть перебувати у різних агрегатних станах: у вигляді газів (CO_2 , NH_3 , CH_4 , Cl_2 , O_2 , N_2), легколетких рідин (Br_2 , H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) чи твердих кристалічних речовин, більшість з яких навіть при дуже незначному нагріванні здатні швидко плавитися чи легко сублімуватися (S_8 , P_4 , I_2 , цукор $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, «сухий лід» CO_2).

Низькі температури плавлення, возгонки і кипіння молекулярних речовин пояснюються дуже слабкими силами міжмолекулярної взаємодії у кристалах. Саме тому для молекулярних кристалів не притаманна велика міцність, твердість і електрична провідність (лід чи цукор). При цьому речовини з полярними молекулами мають більш високі температури плавлення і кипіння, ніж неполярні. Деякі з них розчинні у воді або інших полярних розчинниках. А речовини з неполярними

молекулами, навпаки, краще розчиняються у неполярних розчинниках (бензен, тетрахлорометан). Так, йод, у якого молекули неполярні, не розчиняється у полярній воді, але розчиняється у неполярному CCl_4 і малополярному спирті.

Немолекулярні (атомні) речовини з ковалентними зв'язками (алмаз, графіт, кремній Si, кварц SiO_2 , карборунд сіс та інші) утворюють надзвичайно міцні кристали, за винятком графіту, кристалічна ґратка якого має шарувату структуру. Наприклад, кристалічна ґратка алмазу – правильний тримірний каркас, в якому кожний sp^3 -гібридизований атом карбону сполучений з чотирма сусідніми атомами С σ -зв'язками. По суті увесь кристал алмазу – це одна величезна і дуже міцна молекула. Аналогічну будову мають і кристали кремнію Si, який широко застосовується в радіоелектроніці та електронній техніці. Якщо замінити половину атомів С в алмазі атомами Si, не порушуючи каркасну структуру кристалу, то отримаємо кристал карборунду – силіцій карбіду сіс – дуже твердої речовини, що використовується як абразивний матеріал. А якщо в кристалічній ґратці кремнію між кожними двома атомами Si вставити по атому О, то утворюється кристалічна структура кварцу SiO_2 – теж дуже твердої речовини, різновид якої використовують як абразивний матеріал «наждак».

Кристали алмазу, кремнію, кварцу та подібні до них за структурою – це атомні кристали, вони являють собою величезні «супермолекули», тому їх структурні формули можна зобразити не повністю, а тільки у вигляді окремого фрагменту, наприклад:



Немолекулярні (атомні) кристали, що складаються зі сполучених між собою хімічними зв'язками атомів одного чи двох елементів, належать до тугоплавких речовин. Високі температури плавлення зумовлюються необхідністю витрати великої кількості енергії для розриву міцних хімічних зв'язків при плавленні атомних кристалів, а не слабкої міжмолекулярної взаємодії, як у випадку молекулярних речовин. З цієї ж причини багато атомних кристалів при нагріванні не плавляться, а розкладаються або одразу переходять у пароподібний стан (возгонка), наприклад, графіт сублімується при 3700°C .

Немолекулярні речовини з ковалентними зв'язками нерозчинні у воді та інших розчинниках, більшість з них не проводить електричний струм (крім графіту, для якого притаманна електропровідність, і напівпровідників – кремнію, германію та ін.).

Тема 4. Йонний та металічний зв'язки

4.1. Характеристики йонного зв'язку

4.2. Властивості йонних сполук.

4.3. Металічний зв'язок

4.1. Характеристики йонного зв'язку

Йонний зв'язок виявляється тоді, коли електронегативності елементів різко відрізняються між собою ($\Delta\chi > 1,7$), а це відбувається при взаємодії йонів, утворених з атомів елементів, що характеризуються суттєво відмінними хімічними властивостями.

Йонний зв'язок – це електростатичне притягання між різнойменно зарядженими йонами, що утворені внаслідок повного зміщення спільної електронної пари від атома одного елемента до атома іншого елемента.

Залежно від індивідуальних властивостей у атомів одних елементів переважає тенденція до утрати електронів з перетворенням у **позитивно заряджені йони (катіони)**, а атоми інших елементів, навпаки, прагнуть набути електрони, перетворюючись при цьому в **негативно заряджені йони (аніони)**, як це відбувається з атомами типового металу натрію і типового неметалу хлору (рис. 4.1).

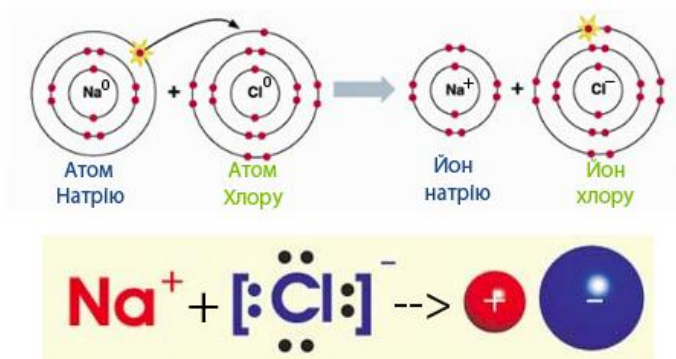


Рис. 4.1. Умовна модель утворення йонів Na^+ і Cl^- шляхом повного передавання валентного електрона від атома натрію атому хлору

Здатність елементів утворювати прості йони (тобто такі, що походять від одного атома) зумовлена електронною конфігурацією їх ізольованих атомів, а також величинами електронегативностей, енергій іонізації та спорідненості до електрона. Зрозуміло, що найлегше катіони утворюються атомами елементів з малими енергіями іонізації – лужними і лужноземельними металами (Na, K, Cs, Rb, Ca, Ba, Sr тощо). Утворення ж простих катіонів інших елементів менш імовірно, оскільки це пов'язано з витратою великої енергії на іонізацію атома.

Прості аніони найлегше утворюються р-елементами сьомої групи (Cl, Br, I) внаслідок їх високої спорідненості до електрона. Приєднання по одному електрону до атомів O, S, N супроводжується виділенням енергії. А приєднання інших електронів з утворенням багатозарядних простих аніонів енергетично не вигідно.

Тому сполуки, що складаються з простих йонів, небагаточисельні. Вони найлегше утворюються при взаємодії лужних і лужноземельних металів з галогенами.

1. Ненапрявленність. Електричні заряди йонів зумовлюють їх притягання та відштовхування і в цілому визначають стехіометричний склад сполуки. Йони можна уявити як заряджені кульки, силові поля яких рівномірно розподіляються у всіх напрямках у просторі. Тому, наприклад, у сполуці NaCl йони натрію Na^+ можуть взаємодіяти з йонами хлору Cl^- в будь-якому напрямку, притягуючи певне їх число.

Ненапрявленність – це властивість йонного зв'язку, що зумовлена здатністю кожного йона притягувати до себе йони протилежного знака у будь-якому напрямку.

Отже, ненапрявленність пояснюється тим, що електричне поле йона має сферичну симетрію і зменшується із відстанню в усіх напрямках, тому взаємодія між йонами здійснюється незалежно від напрямку.

2. Ненасиченість. Зрозуміло, що взаємодія двох йонів протилежного знаку не може привести до повної взаємної компенсації їх силових полів. Тому йон з певним зарядом зберігає здатність притягувати інші йони протилежного знаку в усіх напрямках. Кількість таких «притягнутих» йонів обмежується лише їх геометричними розмірами і силами взаємного відштовхування.

Ненасиченість – це властивість йонного зв'язку, яка виявляється у здатності йона, що має певний заряд, приєднувати будь-яку кількість йонів протилежного знаку.

3. Поляризація йонів. При йонному зв'язку кожний йон, будучи носієм електричного заряду, є джерелом силового електричного поля, тому при близькій відстані між йонами вони взаємно впливають один на одного.

Поляризація йона – це деформація його електронної оболонки під впливом електричного силового поля іншого йона.

4. Поляризованість і поляризувальна здатність йонів. При поляризації найбільшому зміщенню піддаються електрони зовнішнього шару. Але при дії одного й того самого електричного поля різні йони деформуються неоднаковою мірою. Чим слабше зв'язані зовнішні електрони з ядром, тим легше відбувається поляризація.

Поляризованість – це відносне зміщення ядра і електронної оболонки в йоні при дії силового електричного поля іншого йона.

Поляризувальна здатність йонів – це їх властивість чинити деформуючу дію на інші йони.

Поляризувальна здатність залежить від заряду і розміру йона. Чим більший заряд йона, тим сильніше його поле, тобто найбільшу поляризувальну здатність мають багатозарядні йони.

4.2. Властивості йонних сполук

За звичайних умов йонні сполуки існують у вигляді твердих кристалічних речовин, які мають високі температури плавлення та кипіння, тому вважаються нелеткими. Наприклад, температури плавлення та кипіння NaCl становлять відповідно 801°C і 1413°C , CaF_2 – 136°C і 2500°C . У твердому стані йонні сполуки не проводять електричний струм. Вони добре розчиняються у воді і слабо або зовсім не розчиняються в неполярних розчинниках (гас, бензин). У полярних розчинниках йонні сполуки дисоціюють (розпадаються) на йони. Це пояснюється тим, що йони мають більш високі енергії сольватації, які здатні компенсувати енергію дисоціації на йони в газовій фазі.

4.3. Металічний зв'язок

Металічний називається багатоцентровий зв'язок, який існує в металах та їх сплавах між позитивно зарядженими йонами та валентними електронами, що є спільними для всіх йонів і вільно пересуваються по кристалу.

Атоми металів мають невелику кількість валентних електронів і низьку енергію іонізації. Ці електрони внаслідок великих радіусів атомів металів достатньо слабо зв'язані зі своїми ядрами і можуть легко відриватися від них і становитися спільними для всього кристалу металу. В результаті в кристалічній ґратці металу виникають позитивно заряджені йони металу та *електронний газ – сукупність рухливих електронів, які вільно пересуваються по кристалу металу.*

Як наслідок метал являє собою ряд позитивних йонів, локалізованих у певних положеннях кристалічної ґратки, і велику кількість електронів, що порівняно вільно пересуваються в полі позитивних центрів. Просторова будова металів – це кристал, який можна уявити як клітку з позитивно зарядженими йонами у вузлах, занурену у негативно заряджений електронний газ (рис. 4.2). Всі атоми

віддають свої валентні електрони на утворення електронного газу, що вільно переміщується усередині кристалу, не порушуючи хімічного зв'язку.

Ознаками металічного зв'язку є **такі характеристики**:

1. **Багатоелектронність**, оскільки в утворенні металічного зв'язку беруть участь всі валентні електрони;
2. **Багатоцентровість**, або делокалізованість – зв'язок сполучає одночасно велику кількість атомів, що містяться у кристалі металу;
3. **Ізотропність**, або ненапрявленність – завдяки легкому неупорядкованому пересуванню електронного газу одночасно у всі боки металічний зв'язок є сферично симетричним.

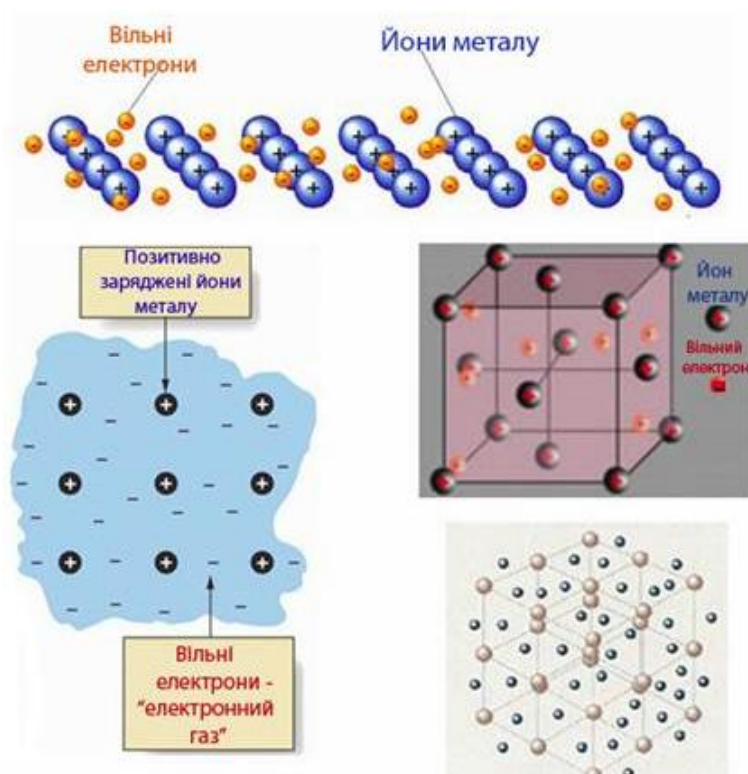


Рис. 4.2 – Різновиди моделей металічного зв'язку

Металічні кристали утворюють, в основному, три види кристалічних ґраток (рис. 4.3), однак деякі метали залежно від температури можуть мати різні структури.

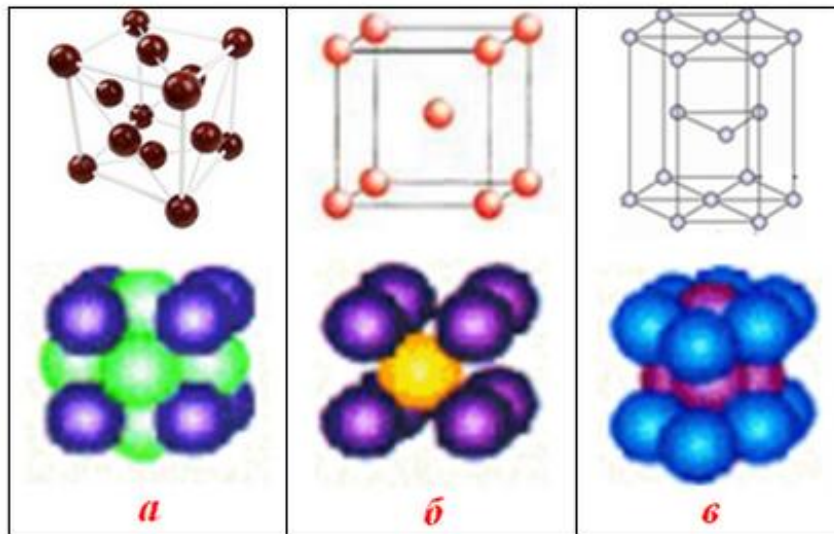


Рис. 4.3 – Кристалічні ґратки металів: а) кубічна гранецентрована (Cu, Au, Ag, Al); б) кубічна об'ємноцентрована (Li, Na, Ba, Mo, W, V); в) гексагональна (Mg, Zn, Ti, Cd, Cr)

Металічний зв'язок існує в кристалах і розплавах усіх металів і сплавів. У чистому вигляді він характерний для лужних і лужноземельних металів. У перехідних d-металів зв'язок між атомами є частково ковалентним.

Металічний зв'язок внаслідок наявності вільних електронів (електронного газу) та їх рівномірного розподілу по кристалу зумовлює характерні загальні властивості металів і сплавів, зокрема, високу теплоту електропровідність, пластичність (тобто здатність без руйнування зазнавати деформації при звичайних чи підвищених температурах), непрозорість і металічний блиск, зумовлений їх здатністю відбивати світло.

Тема 5. Дальнодіючі хімічні зв'язки

5.1. Дальнодіючий хімічний зв'язок

5.2. Водневий зв'язок

5.3. Міжмолекулярна взаємодія

5.1. Дальнодіючий хімічний зв'язок

Хімічні властивості речовин на практиці виявляються через хімічну поведінку не окремої частинки речовини, а через велику їх сукупність – агрегатів, асоціатів, кристалів тощо. У газоподібному стані сили міжмолекулярної взаємодії дуже малі, оскільки молекули, що мають значну кінетичну енергію, рухаються хаотично і знаходяться одна від одної на великій відстані (порівняно з власними розмірами). Однак у рідкому і твердому стані частинки перебувають на малих відстанях, тому завдяки дальнодіючому зв'язку сили міжмолекулярної взаємодії настільки зростають, що завдяки їм частинки утримуються разом – саме тому в конденсованому стані при постійній температурі рідини і тверді тіла зберігають постійним свій об'єм.

Дальнодіючий хімічний зв'язок зумовлюється наявністю електромагнітних полей, що утворюють атомні ядра і електрони у молекулах, і виникає між окремими частинками на відстанях, які в багато разів перебільшують довжини звичайних короткодійчих зв'язків, тому відповідно у десятки разів поступається міцності вже розглянутих типів зв'язків. Основна характерна ознака дальнодіючих зв'язків полягає у тому, що вони є результатом колективного руху електронів і колективної взаємодії багатьох структурних одиниць сполуки.

Дальнодіючі хімічні зв'язки умовно поділяються на такі групи:

- *Специфічна міжмолекулярна взаємодія, до якої належить водневий зв'язок;*
- *Універсальна міжмолекулярна взаємодія.*

5.2. Водневий зв'язок

При утворенні ковалентного зв'язку між атомом Гідрогену і атомом елемента з високою електронегативністю (F, O, N) сумісна електронна хмара зміщується у бік електронегативного атома, що супроводжується виникненням ефективного негативного заряду (δ^-) на цьому атомі і протонізацією атома Н. Термін «*протонізація*» розуміють у тому сенсі, що в атомі Гідрогену, який містить один протон у ядрі та єдиний електрон на електронній оболонці, при втраті цього електрона (чи сильному зміщенні у бік) фактично залишається одне ядро, тобто він перетворюється на протон.

Завдяки малому розміру H^+ і його високій поляризувальній здатності атом Н однієї молекули може притягуватися до електронегативного атома сусідньої молекули і навіть впроваджуватися в його електронну оболонку. Це зумовлює виникнення водневого зв'язку.

Водневий зв'язок – це електростатична взаємодія між протонізованим атомом Гідрогену однієї молекули і атомом електронегативного елемента, що несе негативний ефективний заряд і входить до складу іншої молекули.

Енергія водневого зв'язку становить 8-40 кдж/моль і за міцністю дещо перевищує енергію міжмолекулярної взаємодії, проте набагато менша за енергію ковалентного зв'язку. Енергія водневого зв'язку зменшується зі збільшенням температури, тому він більш характерний для речовин у твердому і рідкому станах, а в газах виявляється незначною мірою.

Розглянемо утворення водневого зв'язку на прикладі гідрогенфториду HF. При утворенні полярного ковалентного зв'язку між атомом Н і атомом F, який характеризується високою електронегативністю, електронна хмара атома гідрогену значно зміщується до атому Флуору. У результаті атом F набуває суттєвого

ефективного негативного заряду, а ядро атома Н (протон) із зовнішнього по відношенню до атома Флуору боку майже втрачає електронну хмару. Між протоном атома Н і негативно зарядженим атомом F сусідньої молекули виникає електростатичне притягання, що й зумовлює утворення водневого зв'язку. Внаслідок водневого зв'язку молекули гідрогенфториду у твердому, рідкому і навіть газоподібному станах асоційовані у зигзагоподібні ланцюги (рис. 5.1, а). У структурних формулах водневий зв'язок позначається трьома точками (рис. 5.1, б).

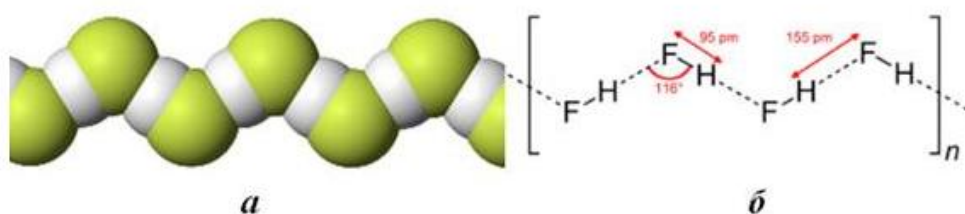


Рис. 5.1. Водневий зв'язок в HF: а) молекулярна модель у вигляді зигзагоподібного ланцюгу; б) структурна формула

Схильність до утворення водневих зв'язків зумовлює специфічні властивості HF. Експериментально встановлено, що при температурі, близькій до температури кипіння, його середній склад приблизно відповідає формулі $(\text{HF})_4$. Навіть у водному розчині зв'язок між молекулами HF настільки міцний, що «одноосновна» гідрогенфторидна кислота дає кислі солі, наприклад KHF_2 з кислотним залишком $[\text{F}-\text{H} \cdots \text{F}]^-$. У кристалічному стані HF утворює орторомбічні кристали, які складаються з ланцюгових структур.

Асоціація молекул HF спричиняє аномально високі температури плавлення і кипіння порівняно з гідрогенвмісними сполуками інших елементів підгрупи VIIA (рис. 5.2). Те, що кислота HF на відміну від HCl , HBr і HI належить до слабких електролітів, також є результатом асоціації молекул HF у водневому розчині.

Подібна картина спостерігається й серед сполук елементів VIA-підгрупи з Гідрогеном (H_2O , H_2S), серед яких вода займає особливе місце: вона характеризується аномально високими температурами плавлення і кипіння (рис. 4.27). Водневі зв'язки в ній утворюються за рахунок взаємодії протонізованого атома Н (δ^+) однієї молекули і атомом О іншої молекули, на якому зосереджений частковий негативний заряд (δ^-):

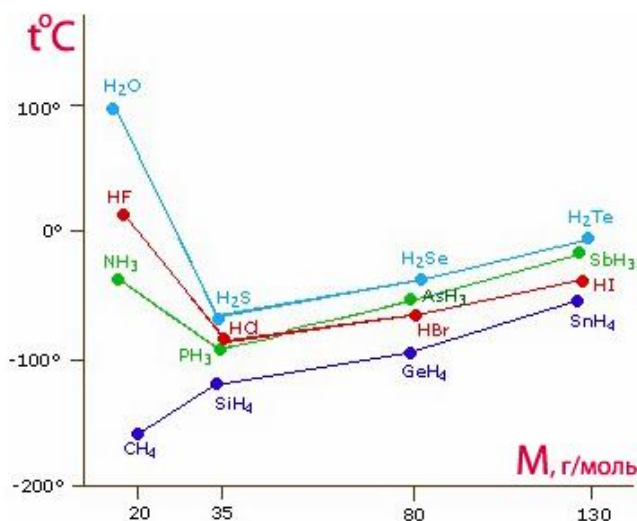
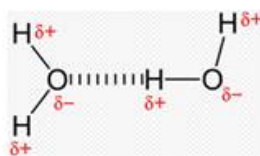


Рис. 5.2. Залежність температур плавлення і кипіння сполук елементів IVA-VIIA-підгруп з гідрогеном від молярної маси

Водневі зв'язки у рідкій воді сприяють утворенню *асоціатив* молекул H_2O – димерів, тримерів тощо. Внаслідок утворення водневого зв'язку в кристалі льоду, наприклад, молекули води асоційовані і мають ажурну просторову структуру, в якій кожний атом оксигену розміщений в центрі тетраедра, вершини якого займають атоми Гідрогену. Саме цим

зумовлюється більш низька густина твердої води (льоду) порівняно з рідкою.

Звичайно водневий зв'язок поділяють на два типи:

- **Міжмолекулярний водневий зв'язок**, який здійснюється між окремими молекулами, наприклад, H_2O , HF , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, між молекулами води і спиртів чи органічних кислот;
- **Внутрішньомолекулярний водневий зв'язок**, що виникає між атомами однієї великої молекули, наприклад, в іонах $[\text{HF}_2]^-$, $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ і в багатьох органічних сполуках – при формуванні структур білків, полісахаридів, подвійної спіралі ДНК (α -спіралі, β -складки) тощо.

Водневий зв'язок відіграє важливу роль при асоціації молекул, кристалізації, розчиненні, утворенні кристалогідратів, електролітичній дисоціації, в хімії органічних сполук, полімерів, білків. Водневі зв'язки помітно впливають на фізичні властивості води і багатьох органічних рідин (спиртів, карбонових кислот, амідів кислот, естерів).

Цікавим є такий факт. Наявністю водневих зв'язків пояснюється блакитний колір чистої води у досить значній її товщі. Коли одна молекула H_2O коливається, вона примушує коливатися й сполучені з нею водневими зв'язками інші молекули. На збудження таких коливань витрачаються червоні промені сонячного світла як найбільш відповідні за енергією. Тому з сонячного спектра «відфільтровуються» червоні промені (їх енергія поглинається і розсіюється молекулами води внаслідок їх коливання у вигляді тепла), але починає проступати інша ділянка спектру – блакитна, що забарвлює воду блакитним кольором. Однак для цього сонячному променю необхідно проникнути не менш, ніж двохметровий шар чистої води.

5.3. Міжмолекулярна взаємодія

Другий різновид дальнодіючого хімічного зв'язку – *універсальна міжмолекулярна взаємодія*, яка залежно від своєї природи і механізму виникнення поділяється на такі складові (рис. 5.3): **орієнтаційна, індукційна, дисперсійна, міжмолекулярні сили відштовхування**.

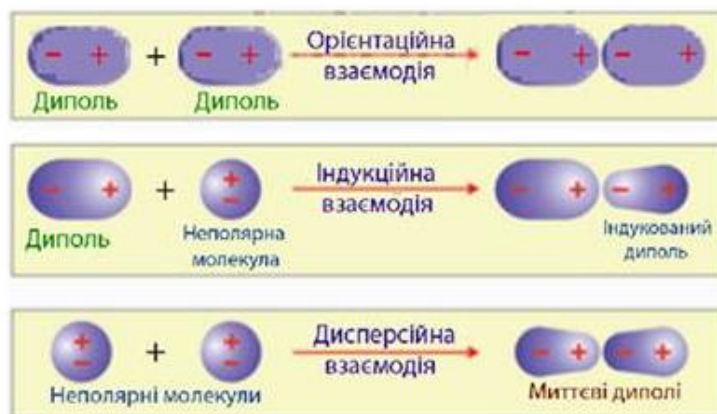


Рис. 5.3. Види міжмолекулярної взаємодії

У речовинах з молекулярною структурою діють електростатичні міжмолекулярні сили – так звані **вандерваальсівські сили**. Найбільш суттєвою ознакою вандер-ваальсівських сил є універсальність, яка полягає в їх дії між усіма молекулами і атомами без винятку. Вони об'єднують всі види міжмолекулярного притягання та відштовхування. Вандерваальсівські сили зростають при зближенні молекул і при збільшенні сумарної кількості електронів. Вони хоч і набагато слабкіші за ковалентні, але діють на значно більших відстанях і тому впливають на структурні, спектральні та інші властивості речовин. Їх основу складають кулонівська взаємодія між електронами однієї молекули та ядрами і електронами багатьох інших молекул, яка на певній відстані врівноважується, створюючи стійку багатомолекулярну систему.

Диполь-дипольне притягання відбувається у тому випадку, коли енергія притягання перебільшує теплову енергію молекул – звичайно це спостерігається у твердих і рідких речовинах, які містять полярні молекули (наприклад, HF, H₂O, NH₃, HCl). З підвищенням температури

вона помітно слабшає, оскільки тепловий рух молекул заважає їх взаємній орієнтації.

Між сталим диполем полярної й індукованим диполем неполярної молекул здійснюється індукційна взаємодія, внаслідок якої індукований диполь збільшує дипольний момент полярної молекули, а сама неполярна молекула деформується. Ця деформація тим сильніша, чим більший дипольний момент полярної молекули і чим вища поляризованість неполярної. Індукційна взаємодія може відбуватися також і в речовинах з полярними молекулами, але в цьому випадку вона набагато слабша за орієнтаційну.

Згідно з квантовою механікою миттєві диполі синхронно виникають в усіх речовинах в конденсованому стані. При цьому найближчі ділянки двох сусідніх молекул заряджуються електрикою протилежного знаку, що й приводить до їх взаємного притягання. Усі три види вандерваальсівської взаємодії властиві для речовин, що перебувають у конденсованому стані, і загальна енергія притягування між молекулами дорівнює сумі енергій орієнтаційного, індукційного і дисперсійного ефектів. У газоподібному стані вандерваальсівські сили виявляються тільки за умов підвищеного тиску, коли відстані між молекулами стають достатніми для міжмолекулярної взаємодії.

1. Орієнтаційна взаємодія зумовлюється полярністю молекул. Полярні молекули, в яких центри тяжіння позитивного і негативного зарядів не співпадають, орієнтуються таким чином, щоб полюси з протилежними знаками зарядів розміщувалися поруч, що і зумовлює виникнення притягання між ними. **Орієнтаційна міжмолекулярна взаємодія** (диполь-дипольна) — це взаємодія в конденсованому стані речовин, при якій сусідні молекулярні диполі розміщуються один відносно одного

протилежно зарядженими полюсами, що забезпечує їх взаємне притягання.

2. **Індукційна взаємодія** виникає при взаємодії полярної і неполярної молекул. При наближенні полярної молекули до неполярної, але здатної до поляризації, полярна молекула сприяє виникненню в ній наведеного (індукованого) диполя. **Індукційна міжмолекулярна взаємодія** – це взаємодія, що зумовлена дією індукованих диполів молекул.

3. **Дисперсійна взаємодія** полягає в утворенні миттєвих диполів з неполярних молекул. Внаслідок руху молекул з'являється асиметрія розподілу позитивних і негативних зарядів, що зумовлює виникнення миттєвих диполів, здатних існувати дуже короткий час – порядку 10^{-8} с. Поперемінно виникаючі диполі різних молекул внаслідок свого руху орієнтуються, як правило, таким чином, що між ними діє то притягання, то відштовхування, однак завдяки великій швидкості руху електронів, сили притягання переважають над силами відштовхування. **Дисперсійна міжмолекулярна взаємодія** – це взаємодія між неполярними молекулами, яка виявляється за рахунок їхніх миттєвих мікродиполів, що утворюються внаслідок руху електронів в атомах і коливань ядер.

4. **Сили відштовхування** електронних оболонок молекул – це четверта складова сил міжмолекулярної взаємодії. Енергія сил відштовхування не перевищує 16 кДж/моль, тобто у будь-якому разі вона менше, ніж енергія сил міжмолекулярного притягання.

Тема 6. Агрегатні стани речовини

6.1. Загальні відомості

6.2. Газоподібний стан

6.3. Рідкий стан

6.4. Будова і властивості твердих речовин

6.5. Аморфний і кристалічний стани речовин

У повсякденній практиці доводиться мати справу не окремо з індивідуальними атомами, молекулами та йонами, а з **реальними речовинами** – сукупністю великої кількості частинок. Залежно від характеру їх взаємодії розрізняють чотири види агрегатного стану: твердий, рідкий, газоподібний і плазмовий. Речовина може перетворюватися з одного агрегатного стану на інший внаслідок відповідного фазового переходу (рис. 6.1).

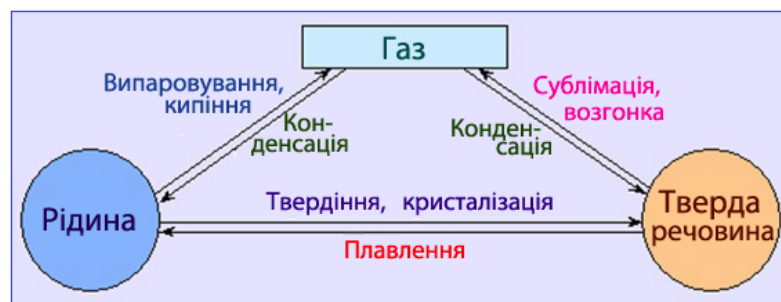


Рисунок 6.1. Фазові переходи між агрегатними станами

Перебування речовини у тому чи іншому агрегатному стані зумовлюється силами, що діють між частинками, відстанню між ними і особливостями їх руху. Кожний агрегатний стан характеризується сукупністю певних властивостей (табл. 6.1).

Таблиця 6.1

Властивості речовин залежно від агрегатного стану

Стан	Властивість
Газоподібний	1. Здатність займати весь об'єм і приймати форму посудини; 2. Стискуваність; 3. Швидка дифузія внаслідок хаотичного руху молекул; 4. Значне перевищення кінетичної енергії частинок над потенціальною, $E_{\text{кінетич.}} > E_{\text{потенц.}}$
Рідкий	1. Здатність приймати форму тієї частини посудини, яку займає речовина; 2. Неможливість розширюватися до заповнення всієї посудини; 3. Невелика стискуваність; 4. Повільна дифузія; 5. Текучість; 6. Сумірність потенціальної та кінетичної енергії частинок, $E_{\text{кінетич.}} \approx E_{\text{потенц.}}$
Твердий	1. Здатність зберігати власні форму і об'єм; 2. Дуже незначна стискуваність (під великим тиском); 3. Надзвичайно повільна дифузія за рахунок коливального руху частинок; 4. Відсутність текучості; 5. Значне перевищення потенціальної енергії частинок над кінетичною, $E_{\text{кінетич.}} < E_{\text{потенц.}}$

Відповідно до ступеня впорядкованості у системі для кожного агрегатного стану характерне власне співвідношення між кінетичною і потенціальною енергіями частинок. У твердих тілах потенціальна енергія переважає над кінетичною, тому частинки займають певні положення і лише коливаються навколо них. Для газів спостерігається обернене співвідношення між потенціальною і кінетичною енергіями, внаслідок чого молекули газу завжди хаотично рухаються, а сили зчеплення між ними майже відсутні, тому газ займає увесь об'єм. У випадку рідин кінетична і потенціальна енергії частинок приблизно однакові, між частинками діє нежорсткий зв'язок, тому рідинам притаманні текучість і постійний за даної температури об'єм.

Коли частинки речовини утворюють правильну геометричну структуру, а енергія зв'язків між ними більша за енергію теплових коливань, це запобігає руйнуванню сформованої структури – отже, речовина перебуває у **твердому стані**. Але починаючи з деякої температури, енергія теплових коливань перевищує енергію зв'язків між частинками. При цьому частинки, хоч і залишаються в контакті, переміщуються одна відносно одної. У результаті геометрична структура порушується і речовина переходить у **рідкий стан**. Якщо теплові коливання настільки зростають, що між частинками практично втрачається зв'язок, речовина набуває **газоподібного стану**. В «ідеальному» газі частинки вільно переміщуються у всіх напрямках. При підвищенні температури речовина переходить з упорядкованого стану (твердий) у неупорядкований стан (газоподібний); рідкий стан є проміжним за впорядкованістю частинок.

Четвертим агрегатним станом називають **плазму** – газ, що складається із суміші нейтральних та іонізованих частинок і електронів. Плазма утворюється при надвисоких температурах (10^5 - 10^7 °C) за

рахунок значної енергії зіткнення частинок, які мають максимальну неупорядкованість руху. Обов'язковою ознакою плазми, як і інших станів речовини, є її електронейтральність. Але внаслідок неупорядкованості руху частинок у плазмі можуть виникати окремі заряджені мікрозони, завдяки чому вона стає джерелом електромагнітного випромінювання. У плазмовому стані існує речовина на Сонці, зірках, деяких інших космічних об'єктах, а також при термоядерних процесах.

Кожний агрегатний стан визначається, перш за все, інтервалом температур і тисків, тому для наочної кількісної характеристики використовують **фазову діаграму речовини**, що показує залежність агрегатного стану від тиску і температури (рис. 6.2).

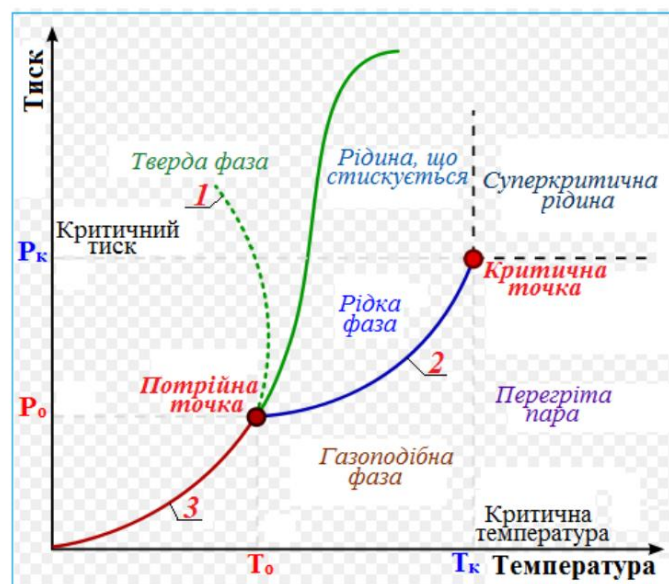


Рис 6.2. Діаграма стану речовини з кривими фазових переходів: 1 – плавлення–кристалізації, 2 – кипіння–конденсації, 3 – сублімації–десублімації

Діаграма стану складається з трьох основних областей, які відповідають кристалічному (кр), рідкому (р) і газоподібному (г) станам. Окремі області розділяються кривими, що відображають фазові

переходи: 1) твердого стану в рідкий і, навпаки, рідкого в твердий (крива *плавлення–кристалізації*); 2) рідкого в газоподібний і зворотного перетворення газу в рідину (крива *кипіння–конденсації*); 3) твердого стану в газоподібний і газоподібного в твердий (крива *сублімації–десублімації*). Координати перетину цих кривих називаються потрійна крапка, в якій за умов певного тиску $P = P_0$ і певної температури $T = T_0$ речовина може співіснувати одразу в трьох агрегатних станах, причому рідкий і твердий стан мають однаковий тиск пари. Координати P_0 і T_0 – це єдині значення тиску і температури, за якими можуть одночасно співіснувати усі три фази.

Точці К на фазовій діаграмі стану відповідає температура T_K – так звана критична температура, при якій кінетична енергія частинок перебільшує енергію їх взаємодії і тому зникає межа поділу між рідкою та газовою фазами, а речовина існує в газоподібному стані за будь-яким тиском.

З аналізу фазової діаграми випливає (рис. 6.3), що при вищому тиску, ніж у потрійній точці (P_0), нагрівання твердої речовини закінчується його плавленням, наприклад, при P_1 плавлення відбувається в точці d . Подальше підвищення температури від T_d до T_e приводить до кипіння речовини за даним тиском P_1 . При тиску P_2 , меншому, ніж тиск у потрійній точці P_0 , нагрівання речовини приводить до її переходу безпосередньо з кристалічного в газоподібний стан (точка q), тобто до сублімації. Для більшості речовин тиск в потрійній точці нижчий, ніж тиск насиченої пари ($P_0 < P_{\text{насич.парі}}$). Лише для декількох речовин $P_0 > P_{\text{насич.парі}}$, тому при нагріванні кристалів таких речовин вони не плавляться, а випаровуються, тобто піддаються сублімації. Наприклад, так поведуть себе кристали йоду або «сухий лід» (твердий CO_2).

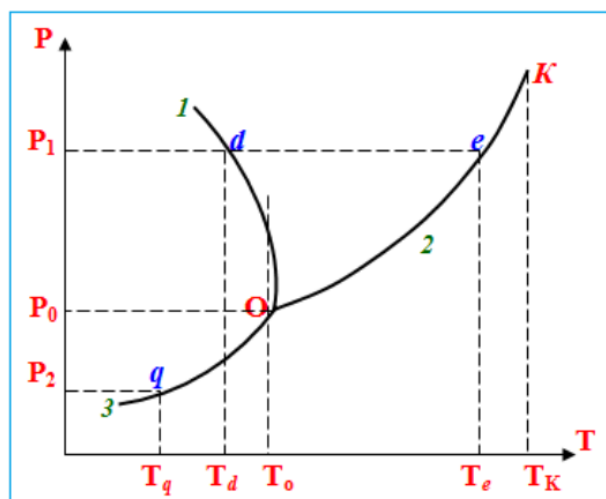


Рис. 6.3. Аналіз діаграми стану речовини

6.2. Газоодібний стан

За нормальних умов (273 К, 101325 Па) у газоподібному стані можуть перебувати як прості речовини, молекули яких складаються з одного атома (He, Ne, Ar) або з декількох неважких атомів (H_2 , N_2 , O_2), так і складні речовини з малою молярною масою (CH_4 , HCl , C_2H_6).

Оскільки кінетична енергія частинок газу перевищує їх потенціальну енергію, то молекули в газоподібному стані безперервно хаотично рухаються. Завдяки великим відстаням між частинками сили міжмолекулярної взаємодії у газах настільки незначні, що їх не вистачає для притягання частинок одна до одної та утримування їх разом. Саме з цієї причини гази не мають власної форми, проте характеризуються малою густиною та високою здатністю до стиснення і до розширення. Тому газ постійно тисне на стінки посудини, в якій він знаходиться, однаково в усіх напрямках.

Для вивчення взаємозв'язку між найважливішими параметрами газу (тиск P , температура T , кількість речовини n , молярна маса M , маса m) використовується найпростіша модель газоподібного стану речовини – **ідеальний газ**, яка базується на таких припущеннях:

- Взаємодією між частинками газу можна знехтувати;

- Самі частинки є матеріальними точками, що не мають власного розміру.

Найбільш загальним рівнянням, що описує модель ідеального газу, вважається **рівняння Менделєєва-Клапейрона** для одного моля речовини:

$$PV = RT$$

Однак поведінка **реального газу** відрізняється, як правило, від ідеального. Це пояснюється, по-перше, тим, що між молекулами реального газу все ж таки діють незначні сили взаємного притягання, які деякою мірою стискають газ. З урахуванням цього загальний тиск газу зростає на величину a/V^2 , яка ураховує додатковий внутрішній тиск, зумовлений взаємним притяганням молекул. Внаслідок цього загальний тиск газу виражається сумою $P + a/V^2$. По-друге, молекули реального газу мають хоч і малий, але цілком певний об'єм b , тому *дійсний* об'єм усього газу у просторі становить $V - b$. При підстановці розглянутих значень у рівняння Менделєєва-Клапейрона одержуємо *рівняння стану реального газу*, яке називається **рівнянням Ван-дер-Ваальса**:

$$(P + a/V^2)(V - b) = RT$$

де a і b – емпіричні коефіцієнти, які визначаються на практиці для кожного реального газу. Встановлено, що коефіцієнт a має більшу величину для газів, які легко розріджуються (наприклад, CO_2 , NH_3), а коефіцієнт b – навпаки, тим вищий за величиною, чим більші розміри мають молекули газу (наприклад, газоподібні вуглеводні).

Рівняння Ван-дер-Ваальса набагато точніше описує поведінку реального газу, ніж рівняння Менделєєва-Клапейрона, яке все ж таки завдяки наочному фізичному змісту широко використовується у практичних розрахунках. Хоч ідеальний стан газу є граничним, уявним випадком, однак простота законів, що йому відповідають, можливість їх

застосування для опису властивостей багатьох газів за умов низьких тисків і високих температур робить модель ідеального газу дуже зручною.

6.3. Рідкий стан

Рідкий стан будь-якої конкретної речовини є термодинамічно стійким у певному інтервалі температур і тисків, характерних для природи (складу) даної речовини. Верхня температурна межа рідкого стану – температура кипіння, вище якої речовина за умов сталого тиску перебуває в газоподібному стані. Нижня межа стійкого стану існування рідини – температура кристалізації (твердіння). Температури кипіння і кристалізації, що виміряні при тиску 101,3 кПа, називаються *нормальними*.

Для звичайних рідин притаманна **ізотропність** – однаковість фізичних властивостей у всіх напрямках усередині речовини. Інколи для ізотропності вживають й інші терміни: інваріантність, симетрія відносно вибору напрямку.

У формуванні поглядів на природу рідкого стану важливе значення має уявлення про критичний стан, що був відкритий Менделєєвим (1860 р.)

Критичний стан – це рівноважний стан, при якому межа поділу між рідиною та її парою зникає, оскільки рідина та її насичена пара набувають однакових фізичних властивостей.

У критичному стані значення як густин, так і питомих об'ємів рідини та її насиченої пари стають однаковими.

Рідкий стан речовини є проміжним між газоподібним і твердим. Деякі властивості наближають рідкий стан до твердого. Якщо для твердих речовин характерна жорстка впорядкованість частинок, яка поширюється на відстань до сотень тисяч міжатомних чи

міжмолекулярних радіусів, то в рідкому стані спостерігається, як правило, не більше декількох десятків впорядкованих частинок. Пояснюється це тим, що впорядкованість між частинками в різних місцях рідкої речовини швидко виникає, і так само швидко знову «розмивається» тепловим коливанням частинок. Разом з тим загальна густина «пакування» частинок мало відрізняється від твердої речовини, тому густина рідин не дуже відрізняється від густини більшості твердих тіл. До того ж здатність рідин до стиснення майже така ж мала, що і у твердих тіл (приблизно у 20000 разів менша, ніж у газів).

Структурний аналіз підтвердив, що в рідинах спостерігається **ближній порядок**, який означає, що число найближчих «сусідів» кожної молекули та їх взаємне розміщення приблизно однакові по всьому об'єму.

Відносно невелика кількість різних за складом частинок, сполучених силами міжмолекулярної взаємодії, називається **кластером**. Якщо всі частинки у рідині однакові, то такий кластер називається **асоціатом**. Саме у кластерах і асоціатах спостерігається ближній порядок.

Ступінь впорядкованості в різних рідинах залежить від температури. За низьких температур, незначно перевищуючих температуру плавлення, ступінь впорядкованості розміщення частинок дуже великий. З підвищенням температури він зменшується і у міру нагрівання властивості рідини все більше наближаються до властивостей газів, а після досягнення критичної температури різниця між рідким і газоподібним станом зникає.

Близькість рідкого стану до твердого підтверджується значеннями *стандартних ентальпій випаровування* $\Delta H^0_{\text{випар}}$ і *плавлення* $\Delta H^0_{\text{пл}}$. Нагадаємо, що величина $\Delta H^0_{\text{випар}}$ показує кількість теплоти, що потрібна для перетворення 1 моль рідини в пару при 101,3 кПа; така сама

кількість теплоти витрачається на конденсацію 1 моль пари в рідину за тих же умов (тобто $\Delta H^0_{\text{випар}} = \Delta H^0_{\text{конд}}$). Кількість теплоти, що витрачається на перетворення 1 моль твердої речовини в рідину при 101,3 кПа, називається *стандартною ентальпією плавлення*; така сама кількість теплоти вивільнюється під час кристалізації 1 моль рідини за умов нормального тиску ($\Delta H^0_{\text{плавл}} = \Delta H^0_{\text{крист}}$). Відомо, що $\Delta H^0_{\text{випар}} \ll \Delta H^0_{\text{пл}}$, оскільки перехід з твердого стану у рідкий супроводжується меншим порушенням міжмолекулярного притягання, ніж перехід з рідкого у газоподібний стан.

Однак інші важливі властивості рідин більше нагадують властивості газів. Так, подібно до газів, рідини можуть текти – ця властивість називається **текучістю**. Вони можуть чинити опір течії, тобто їм притаманна **в'язкість**. На ці властивості впливають сили притягання між молекулами, молекулярна маса рідкої речовини та інші чинники. В'язкість рідин приблизно у 100 разів більша, ніж у газів. Так само, як і гази, рідини здатні дифундувати, але набагато повільніше, оскільки частинки рідини упаковані щільніше, ніж частинки газу.

Однією із найцікавіших властивостей рідкого стану, яка не характерна ні для газів, ні для твердих речовин, є **поверхневий натяг** (рис. 6.4).

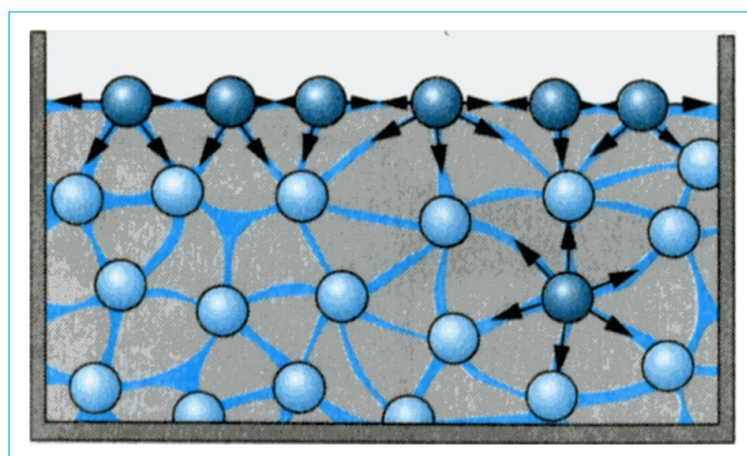


Рис. 6.4. Схема поверхневого натягу рідини

На молекулу, що знаходиться в об'ємі рідини, з усіх боків рівномірно діють міжмолекулярні сили. Однак на поверхні рідини баланс цих сил порушується, внаслідок чого поверхневі молекули перебувають під дією деякої результуючої сили, яка напрямлена усередину рідини. З цієї причини поверхня рідини перебуває в стані натягу. Поверхневий натяг – це мінімальна сила, яка утримує частинки рідини усередині і тим самим запобігає скорочуванню поверхні рідини.

6.4. Будова і властивості твердих речовин

Більшість відомих речовин як природного, так і штучного походження за звичайних умов перебувають у твердому стані. З усіх відомих на сьогодні сполук близько 95 % належать до твердих речовин, які набули важливого значення, оскільки є основою не тільки конструкційних, але й функціональних матеріалів.

Конструкційні матеріали – це тверді речовини або їхні композиції, які використовуються для виготовлення знарядь праці, предметів побуту, та різних інших конструкцій.

Функціональні матеріали – це тверді речовини, використання яких зумовлено наявністю в них тих чи інших корисних властивостей.

Наприклад, сталь, алюміній, бетон, кераміка належать до конструкційних матеріалів, а напівпровідники, люмінофори – до функціональних.

У твердому стані відстані між частинками речовини найменші і мають за величиною такий самий порядок, що й самі частинки. Енергії взаємодії між ними достатньо великі, що запобігає вільному руху частинок, – вони можуть тільки коливатися відносно певних рівноважних положень, наприклад, навколо вузлів кристалічної ґратки. Неспроможність частинок до вільного переміщення зумовлює одну з

найхарактерніших особливостей твердих речовин – наявність власної форми і об'єму. Здатність до стиснення у твердих речовин дуже незначна, а густина висока і мало залежить від зміни температури. Всі процеси, що відбуваються у твердій речовині, перебігають повільно. Закони стехіометрії для твердих речовин мають інший та, як правило, більш широкий зміст, ніж для газоподібних і рідких речовин. Це виявляється у тому, що хімічний склад твердих речовин, за винятком тих, що мають молекулярну структуру, може змінюватися у певних межах.

6.5. Аморфний і кристалічний стани речовин

Будова твердої речовини визначається не тільки взаємним розташуванням атомів всередині хімічних частинок, але й розміщенням самих частинок у просторі відносно одна одної та відстанями між ними. Залежно від розташування частинок у просторі розрізняють ближній та дальній порядок.

Ближній порядок полягає в тому, що частинки речовини закономірно розміщуються в просторі на певних відстанях і напрямках одна від одної. Якщо така впорядкованість зберігається чи періодично повторюється в усьому об'ємі твердої речовини, то виявляється дальній порядок. Інакше кажучи, дальній і ближній порядки – це наявність кореляції мікроструктури речовини або у межах усього макроскопічного зразку (дальній), або в області з обмеженим радіусом (ближній). Залежно від сукупної (або переважної) дії ближнього чи дальнього порядку розміщення частинок тверде тіло може мати кристалічний або аморфний стан.

Найбільш впорядкованим є розміщення частинок у кристалах (від грецького «*кристалос*» – лід), в яких атоми, молекули чи йони

розташовані тільки в певних точках простору, названих **вузлами кристалічної ґратки**.

Кристалічний стан – це впорядкована періодична структура, яка характеризується наявністю як ближнього, так і дальнього порядку розміщення частинок твердої речовини.

Характерною ознакою кристалічних речовин порівняно з аморфними є анізотропія.

Анізотропія – це відмінність фізико-хімічних властивостей кристалічної речовини (електро- і теплопровідності, міцності, оптичних характеристик тощо) залежно від обраного напрямку в кристалі.

Анізотропія зумовлюється внутрішньою будовою кристалів. У різних напрямках відстань між частинками в кристалі різна (рис. 4.33), тому й кількісна характеристика тієї або іншої властивості для цих напрямків буде різною.

Особливо яскраво анізотропія виявляється в монокристалах. На цій властивості базується виробництво лазерів, обробка монокристалів напівпровідників, виготовлення кварцових резонаторів та ультразвукових генераторів. Типовим прикладом анізотропної кристалічної речовини є графіт, структура якого являє собою паралельні шари з різними енергіями зв'язку в середині шарів і між окремими шарами (рис. 6.5). Завдяки цьому теплопровідність уздовж шарів у п'ять разів вища, ніж у перпендикулярному напрямку, а електропровідність у напрямку окремого шару близька до металічної і в сотні разів більша електропровідності у перпендикулярному напрямку.

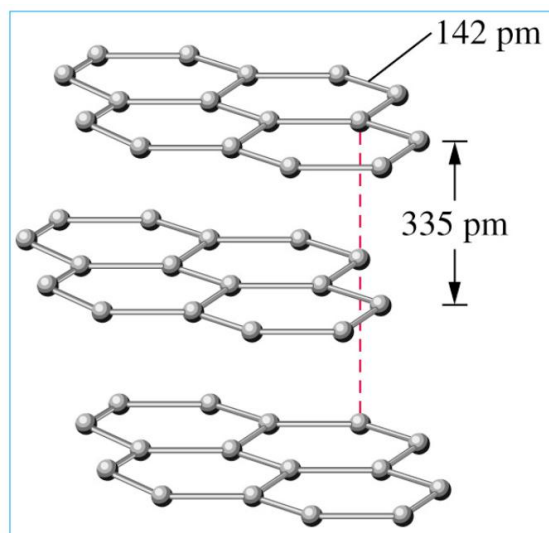


Рис. 6.5. Структура графіту

(на рис. показано довжину зв'язку С–С всередині шару і відстань між окремими шарами у кристалі)

Іноді одна й та сама речовина може утворювати кристали різної форми. Це явище називають поліморфізм, а різні кристалічні форми однієї речовини – **поліморфними модифікаціями**, наприклад, алотропи алмаз і графіт; α -, β -, γ - і δ -залізо; α - і β -кварц (Зверніть увагу на відмінність понять «алотропія», яке відноситься виключно до простих речовин у будь-якому агрегатному стані, і «поліморфізм», що характеризує будову тільки кристалічних сполук).

У той же час різні за складом речовини можуть утворювати кристали однакової форми – це явище називають ізоморфізм. Так, ізоморфними речовинами, що мають однакові кристалічні ґратки, є метали Al і Cr та їх оксиди; Ag і Au; BaCl_2 і SrCl_2 ; KMnO_4 і BaSO_4 тощо.

Переважає більшість твердих речовин за звичайних умов існує в кристалічному стані.

Тверді речовини, що не мають періодичної структури, належать до аморфних (від грецького «аморфос» – безформний). Проте деяка впорядкованість структури в них присутня. Вона виявляється в

закономірному розміщенні навколо кожної частинки її ближніх «сусідів», тобто аморфні речовини мають тільки ближній порядок і цим нагадують рідини, тому їх з деяким наближенням можна розглядати як переохолоджену рідину з дуже високою в'язкістю. Різниця між рідким і твердим аморфним станом визначається характером теплового руху частинок: в аморфному стані вони здатні лише до коливального і обертального руху, але не можуть переміщуватися у товщі речовини.

Аморфний стан – це твердий стан речовини, який характеризується наявністю ближнього порядку у розміщенні частинок, а також ізотропністю – однаковими властивостями в будь-якому напрямку.

Аморфний стан речовин менш стабільний порівняно з кристалічним, тому аморфні речовини можуть переходити у кристалічний стан під дією механічних навантажень чи при зміні температури. Однак деякі речовини можуть перебувати в аморфному стані протягом досить великого періоду. Наприклад, вулканічне скло (його вік якого доходить до декількох мільйонів років), звичайне скло, смоли, віск, більшість гідроксидів перехідних металів тощо. За певних умов в аморфному стані можуть перебувати майже всі речовини, за винятком металів та деяких Іонних сполук. З іншого боку, відомі речовини, здатні існувати виключно в аморфному стані (органічні полімери з нерівномірною послідовністю елементарних ланок).

Фізичні та хімічні властивості речовини в аморфному стані можуть істотно відрізнятися від її властивостей у кристалічному стані. Реакційна здатність речовин в аморфному стані значно вища, ніж у кристалічному. Наприклад, аморфний GeO_2 значно активніший у хімічному відношенні, ніж кристалічний.

Перехід твердих речовин у рідкий стан залежно від будови має свої особливості. Для кристалічної речовини плавлення відбувається при

певній температурі, що є фіксованою для даної речовини, і супроводжується стрибкоподібною зміною її властивостей (густина, в'язкість тощо) (рис. 6.6 а, табл. 6.2). Аморфні речовини, навпроти, переходять у рідкий стан поступово, протягом деякого інтервалу температур (так званий інтервал розм'якшення), під час якого відбувається плавне, повільне зміння властивостей (рис. 6.6 б, табл. 6.2).

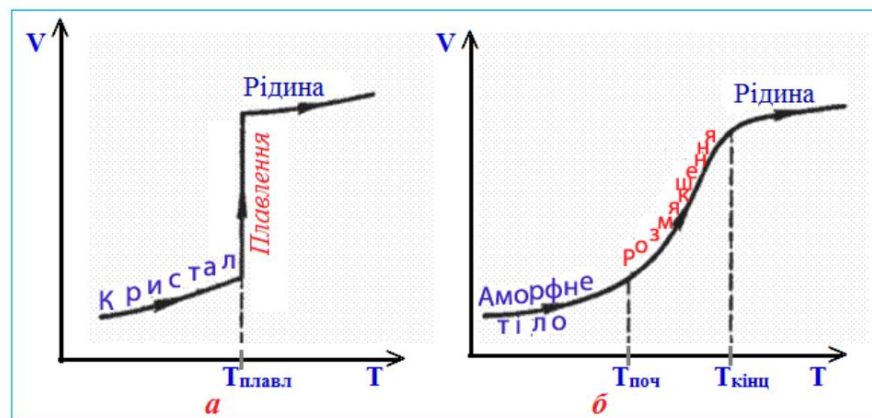


Рисунок 6.6. Перехід з твердого у рідкий стан:

а) кристалічних речовин; б) аморфних речовин

Таблиця 6.2

Порівняльна характеристика аморфних і кристалічних речовин

Стан твердої речовини	Характеристика	Приклади
Аморфний	1. Ближній порядок розміщення частинок; 2. Ізотропність фізичних властивостей; 3. Відсутність фіксованої	Бурштин, скло, органічні полімери

	<p>температури плавлення;</p> <p>4. Термодинамічна нестабільність (великий запас внутрішньої енергії);</p> <p>5. Текучість</p>	
Кристалічний	<p>1. Дальній порядок розміщення частинок;</p> <p>2. Анізотропність фізичних властивостей;</p> <p>3. Фіксована температура плавлення;</p> <p>4. Термодинамічна стійкість (невеликий запас внутрішньої енергії);</p> <p>5. Наявність елементів симетрії</p>	<p>Метали, сплави, тверді солі, вуглець (алмаз, графіт).</p>

Тема 7. Симетрія кристалів.

1. Анізотропія і симетрія кристалів.
2. Структура кристала і просторова ґратка.
3. Закон сталості кутів кристалів. Формула Вульфа-Брега.
4. Метод кристалографічного індексування. Закон цілих чисел.
5. Кристалографічні категорії і сингонії.

1. Анізотропія і симетрія кристалів

У природі, чи в лабораторіях кристали ростуть у вигляді правильних багатогранників з плоскими гранями і прямими ребрами. Але симетрія і правильність зовнішнього вигляду кристалів не є відмінною їх особливістю. Із природних кристалів вирізають пластинки, призми, стержні, в яких уже немає зовнішньої багатогранної форми, але зберігається симетрія і властивості кристалічної речовини.

Дослідження показують, що якщо помістити пластинку з кристалу в розчин чи розплав тієї ж речовини і дати вільно рости, то виросте кристал у формі правильного багатогранника. Це відбувається із-за того, що швидкість росту кристалу у різних напрямках різна. Це тільки один із прикладів **анізотропії** кристалу.

Анізотропія і симетрія фізичних властивостей – характерна особливість кристалів, зумовлена закономірністю і симетрією їх внутрішньої будови. І в кристалі, і у вирізаній з нього пластинці однакове, симетричне, періодичне розміщення частинок. Ці частинки: атоми, іони, молекули утворюють правильні симетричні ряди, сітки, ґратки. Ґратки є природними трьохмірними дифракційними решітками для рентгенівських променів. Тому структуру кристала, зокрема, вивчають за допомогою дифракції рентгенівських променів.

Окремі, цілісні кристали утворюють **монокристали**, існують також **полікристали** – агрегати багатьох маленьких кристалів (навіть

таких кристалічних зерен, в яких не можна вирізнити характерних рис кристалу).

Кожній кристалічній речовині властиві визначений порядок, характерний «узор» і симетрія у розміщенні частинок, причому всі ці закономірності можна визначити як якісно, так і кількісно. Закономірність розміщення частинок, їх природа, енергетичний спектр і сили зв'язку між ними визначають фізичні властивості кристалу.

Зовнішня дія, наприклад, електрична, магнітна, механічна, впровадження чужорідних атомів, порушують динамічну рівновагу і тим самим змінюють фізичні властивості кристалу. Це відкриває широкі можливості керуванням фізичними властивостями кристалів, що застосовуються у сучасній техніці.

Внаслідок закономірності і симетрії структури кристали **однорідні і антропні**. Кристал називається однорідним, якщо для будь-якої точки, взятої всередині, знайдеться така, що властивості кристала в обох точках абсолютно однакові, причому друга точка розміщена від першої на кінцевій відстані. З експериментальних даних відомо, що така відстань становить всього кілька десятих нанометра. Такі еквівалентні точки повторюються у просторі, утворюючи ряди, сітки, ґратки.

Внаслідок того, що у структурі кристалу у різних напрямках різні відстані і сили взаємодії між частинками, більшість кристалів анізотропні.

Таким чином, симетрія, періодичність і закономірність структури – основні характеристики кристалічного стану речовини.

2. Структура кристала і просторова ґратка

У реальних кристалах закономірне чергування частинок завжди трохи порушене із-за теплового руху, збудження та ряду інших причин. Але на даний час ми будемо розглядати кристал без дефектів, так

званий **ідеальний**: у структурі цього кристала немає порушень, всі однакові частинки розміщені однаковими паралельними рядами, які завжди треба уявляти собі неперервними.

Відстань між частинками у більшості кристалічних речовин складає декілька десятих нанометра, тому на довжині 1 мм у кристалі розміщується $\sim 10^7$ частинок.

Найменша із можливих відстаней між однаковими точками в ряді називається **елементарною трансляцією** чи **періодом трансляції** a . Якщо зсунути точки на один період вздовж напрямку трансляції, то всі однакові точки пересунуться на одну і ту ж відстань, ряд суміститься сам з собою. Так відбувається **симетричне перетворення**. Симетричне перетворення, з допомогою якого точка повторюється в просторі, називається **трансляцією**. Повторюючи яку-небудь точку з допомогою трансляції, отримаємо нескінчений періодичний ряд ідентичних точок на відстанях $a, 2a, 3a, \dots, na$. Однакові точки, зв'язані між собою трансляцією a у нескінченному ряді, називаються **вузлами** ряду. Повторюючи однакові точки з допомогою трансляції, не паралельної першій, отримаємо двовірну плоску сітку, яка повністю визначається двома елементарними трансляціями a і b чи трьома довільними вузлами, що не лежать на одній прямій. Паралелограми, вершини яких є вузлами, називаються **комірками сітки**. **Найпростішою елементарною коміркою** називається комірка, всередині якої немає вузлів.

Просторова ґратка – трьохвірна система еквівалентних вузлів. Паралелепіпед, побудований на трьох трансляціях a, b, c , називається елементарним паралелепіпедом чи **елементарною коміркою**. За ребра елементарної комірки, тобто за елементарні трансляції, беруть ті напрямки в просторовій ґратці, в яких період трансляції найменший і які найкращим чином відображають симетрію ґратки.

3. Закон сталості кутів кристалів. Формула Вульфа-Брега

Коли кристал росте частинки вистроюються в закономірні і симетричні ряди, ґратки. Кристал росте так, що частинки речовини із навколишнього середовища відкладаються на його гранях. Грані наростають паралельно самі собі. Змінюються площі граней, їх форма, деякі грані можуть витіснитись сусідніми і заростати, але взаємний нахил граней залишається незмінним. Тому кути між гранями також залишаються сталими. У цьому закладається кількісний закон кристалографії – **закон сталості кутів**: у всіх кристалах даної речовини при однакових умовах (однакова температура і тиск) кути між відповідними гранями кристалів однакові.

За допомогою дифракції рентгенівських променів була доведена решітчаста будова кристалу. Пучок монохроматичних рентгенівських променів падає під деяким кутом θ на сімейство паралельних атомних площин. Дифраговані промені підсилюють один одного, якщо, згідно умов інтерференції, різниця ходу променів між ними дорівнює цілому числу довжин хвиль, тобто

$$\Delta = n\lambda.$$

Із рис. 1 видно, що різниця ходу між падаючим і дифрагованим променями дорівнює

$$\Delta = PO + OQ = 2d \sin\theta.$$

Звідси

$$2d \sin\theta = n\lambda.$$

Ця рівність виражає умову Вульфа-Брега.

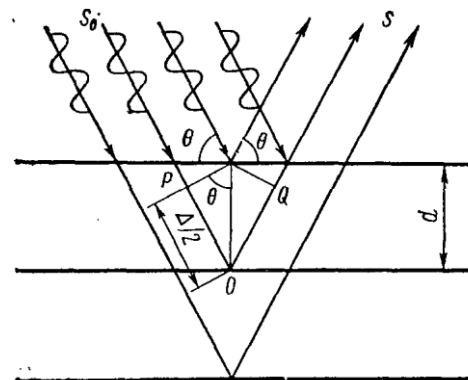


Рис. 1

За цією умовою по рентгенограмах можна вивчати структуру кристалу, знаходити міжплощинні відстані d .

4. Метод кристалографічного індексування. Закон цілих чисел

Кристалічна гратка характеризується шістьма параметрами елементарної комірки: довжинами ребер a, b, c і кутами α, β, γ , причому у загальному випадку $a \neq b \neq c$ і кутами $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$. Для опису кристалічних структур застосовується **метод кристалографічного індексування**.

Символи вузлів

Якщо один із вузлів гратки вибрати за початок координат, то будь-який інший вузол гратки визначається радіус-вектором $\mathbf{R} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + r\mathbf{c}$, де m, n, r – **індекси** даного вузла. Сукупність чисел m, n, r , записана у подвійних дужках, називається символом вузла $[[mnp]]$. Знак «мінус» пишеться над числом. На рис. 2 зображено символи вершин, центрів граней і центри елементарної комірки, якщо одна із вершин комірки прийнята за початок координат.

Символи рядів

Ряд чи вузлова пряма, а також ребро кристалічного багатогранника характеризуються

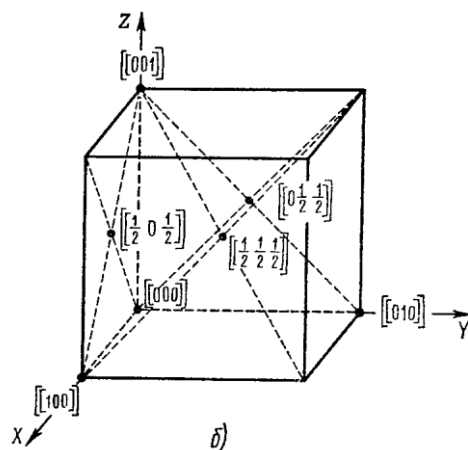


Рис. 2

нахилом у вибраній системі координат. Якщо ряд не проходить через початок координат, уявно перенесемо його паралельно самому собі, так щоб він пройшов через початок координат. Тоді напрям ряду визначатиметься двома точками: початком координат і будь-яким вузлом ряду. Символ цього вузла беруть за символ ряду і пишуть у

квадратних дужках [mnp]. Наприклад, вісі координат OX, OY, OZ мають відповідно символи [100], [010], [001].

Символи площин (граней)

Плоскі сітки у просторовій ґратці і відповідні їм грані кристалічного багатогранника характеризуються нахилом у заданій системі координат.

Нехай деяка площина ґратки перетинає всі три осі координат, відрізаючи на них відрізки ma , nb , pc . Відношення чисел $m : n : p$ характеризує нахил площини до осі координат.

Параметри Вейса та індекси Міллера

Серію відношень раціональних чисел $m : n : p$ для всіх паралельних площин можна представити як відношення цілих взаємно простих чисел $p : q : r$, які називаються **параметрами Вейса**.

У кристалографії прийнято характеризувати площини не параметрами, а **індексами Міллера** – це величини, обернені до параметрів Вейса, приведені до цілих чисел:

$$1/p : 1/q : 1/r = h : k : l.$$

Наприклад:

$$1/2 : 1/3 : \infty = 2 : 3 : 0.$$

Числа h, k, l називаються індексами площини, а (hkl) – символом площини. Даним символом характеризується вся сукупність паралельних площин. Він означає, що система паралельних площин розрізає відрізок a на h частин, b – на k , c – на l . Отже, щоб побудувати площину (hkl) , треба нанести на осях координат ці відрізки і провести через них площину.

Закон цілих чисел

Для будь-яких двох граней реального кристала подвійні

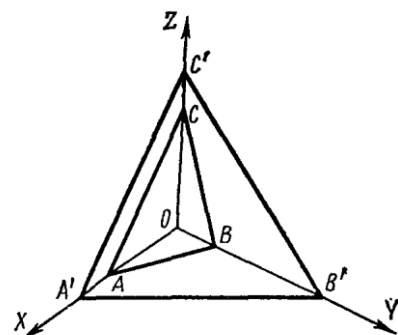


Рис. 3

відношення параметрів дорівнюють відношенню малих цілих чисел:

$$OA'/OA : OB'/OB : OC'/OC = p : q : r \text{ (рис. 3)}$$

5. Кристалографічні категорії і сингонії

Єдиний, неповторний у багатограннику напрям називається **особливим** або **одиничним**. За симетрією і кількістю одиничних напрямів кристали поділяються на **три категорії**: вищу, середню і нижчу. Категорії, у свою чергу, діляться на 7 сингоній. У сингонію об'єднуються ті кристали, для яких однакова симетрія елементарних комірок їх структур і однакова система координат.

Класифікація кристалів за сингоніями визначається вибором кристалографічної системи координат, або, інакше кажучи елементарної комірки кристала. До **вищої** категорії належить одна сингонія: **кубічна**. До **середньої** категорії відносяться три сингонії: **тригональна, тетрагональна, гексагональна**. До **нижчої** категорії відносяться три сингонії: **ромбічна, моноклінна і триклинна**.

Тема 8. Структура кристалів

1. Геометрична модель кристалу
2. Геометрія просторової ґратки кристалу. Ґратки Браве
3. Типи кристалічних структур

1. Геометрична модель кристалу

Термодинамічний і квантово-механічний аналіз, який враховує міжатомні і між частинні сили у кристалах, показує, що при достатньо низьких температурах стійким повинно бути трьохмірно періодичне розміщення атомів у просторі, причому атоми можуть розглядатися у першому наближенні як кулі визначеного радіусу. Відповідно до цього, мінімуму внутрішньої енергії такої системи повинен відповідати розподіл атомів, при якому сусідні атоми будуть дотикатися один одного, що забезпечить максимальне заповнення простору.

Іншими словами, фізична модель кристалу переходить у геометричну модель, яка буде без сумніву спрощеною фізичною, але дозволить сформулювати ряд закономірностей будови та поведінки кристалу.

Найважливіші принципи геометричної моделі кристалу:

- 1) Принцип максимального заповнення простору, згідно якого структурні одиниці кристалу розміщуються на таких відстанях, які відповідають компенсації сил притягання і відштовхування, щоб число допустимих найкоротших контактів було максимальним і в кристалічній ґратці відсутніми були б порожні місця, в яких могли б вільно поміститися атоми;
- 2) Представлення атома чи стійкого угруповання сильно зв'язаних атомів у першому наближенні у вигляді сфери визначеного радіусу, яка мало змінюється при переході з однієї речовини у

іншу при умові незмінності міжатомних сил; це означає, що сили міжатомної взаємодії вважаються центральними.

Ці принципи, не дивлячись на свою спрощеність, грають важливу роль у кристалохімії. Тим не менше під час кристалохімічного аналізу атоми часто розглядаються з врахуванням напряму ковалентних зв'язків.

Оскільки при утворенні кристалу основним для взаємного розміщення атомів є прагнення енергії до мінімуму, то у ковалентних кристалах часто визначаючим є не принцип максимального заповнення атомів, а принцип насичення напрямлених ковалентних зв'язків.

2. Геометрія просторової ґратки кристалу. Ґратки Браве

Просторова ґратка кристалу – це система вузлів, періодично розміщених у трьохмірному просторі.

Виходячи із ідеї про періодичне розміщення центрів мас сферичних матеріальних частинок у кристалічній речовині, Браве у 1848 р. показав, що всі кристалічні структури можна описати за допомогою 14 типів ґраток, які відрізняються формами елементарних комірок і симетрією. Ці ґратки були названі **ґратками Браве**.

Вони поділяються на 7 кристалографічних сингоній:

кубічна: $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

тетрагональна: $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

ромбічна: $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

гексагональна: $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$

тригональна: $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

моноклінна: $a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta > 90^\circ$

триклинна: $a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ \neq 60^\circ$

За характером взаємного розміщення основних трансляцій чи розміщенням вузлів всі кристалічні ґратки поділяються, за Браве, на 4

типи: примітивні (P), базоцентровані (C, B чи A), об'ємо центровані (I), гранецентровані (F) (рис. 4).

Сукупність координат вузлів, що входять у елементарну комірку, називається **базисом комірки**. Всю кристалічну структуру можна отримати, повторюючи вузли базису сукупністю трансляцій комірки Браве. При цьому початок координат вибирається у вершині комірки і координати вузлів виражаються у частках трансляцій.

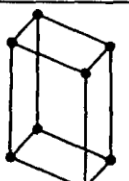
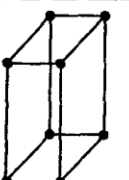
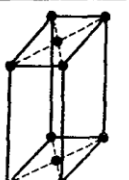
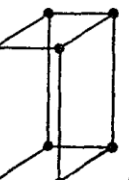
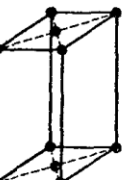
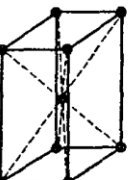
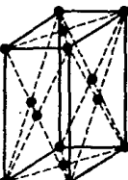
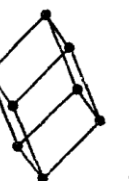


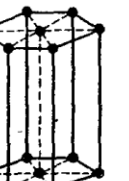
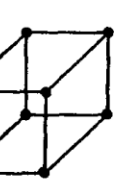
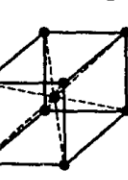

Сингонія	Тип решетки			
	Примитивная	Базоцентрированная	Объемно-центрированная	Гранецентрированная
Триклинная	 P			
Моноклинная	 P	 C		
Ромбическая	 P	 C	 I	 F
Тригональная, (ромбоэдрическая)	 R			
Тетрагональная	 P		 I	
Гексагональная	 P			
Кубическая	 P		 I	 F

Рис. 4

3. Типи кристалічних структур

Основна найменша структурна одиниця кристалу – атом. Якщо між атомами діють приблизно однакові сили, то у кристалі не будуть виникати відокремлені угруповання, міжатомні відстані будуть малими, то в якості реальної структурної одиниці можна розглядати атом. Такі структури називають **гомодесмічні** (приклад: метали, сплави, ковалентні та іонні сполуки).

За наявності у кристалах зв'язків різного типу можуть утворюватися стійкі відокремлення атомів, які розглядаються в якості структурних одиниць кристалу. Такі кристали називаються **гетеродесмічні**. Зазвичай, зв'язки всередині таких відокремлень носять ковалентний характер, між угрупованнями діють ван-дер-ваальсові сили (приклад: органічні сполуки, структури з інтерметалічними комплексами в неорганічних кристалах; **інтерметалічні сполуки** – це хімічні сполуки між металами, які утворюються в результаті взаємодії компонентів при плавленні, конденсації з пари, а також при реакціях у твердому стані внаслідок взаємної дифузії (при хіміко-термічній обробці), при розпаді пересиченого твердого розчину одного металу в інший, в результаті інтенсивної пластичної деформації).

Важливою характеристикою будови кристалів є сусідство атомів – кількість атомів, їх сорт, відстань до них.

У найпростіших структурах (метали, іонні сполуки) з сферично-симетричними атомами сусіди займають симетрично рівні позиції і знаходяться на однаковій відстані від центрального. Вони складають першу координаційну сферу, а їх число називається **координаційним числом**. Наступні за дальністю утворюють другу координаційну сферу і т. д. Такі структури називають **координаційно-рівними**.

У низько симетричних структурах сусідні з центральним атоми можуть знаходитися не на однаковій, але на порівняно невеликій відстані. Гетеродесмічні структури є **координаційно нерівними**.

Тема 9. Атомні порушення структури кристалу.

1. Класифікація дефектів структури
2. Типи точкових дефектів. Дефекти Френкеля і Шоткі
3. Рівноважна концентрація вакансій
4. Центри кольору.
5. Міжвузельні атоми
6. Вплив точкових дефектів на властивості кристалів
7. Способи утворення нерівноважних точкових дефектів.

1. Класифікація дефектів структури

У реальних кристалах більшість властивостей залежать не тільки від типу рівноважної кристалічної структури, але і від **дефектів** цієї структури – порушень періодичності і рівноваги. Структурно-чутливими властивостями кристалів (ті, які залежать від дефектів структури, процесів росту кристалів, пластичної деформації, дифузії) є іонна і напівпровідникова електропровідність, люмінесценція, міцність і пластичність та інші.

Ідеальна періодичність структури порушується насамперед тепловим коливанням атомів і порушенням електронної густини. Із-за наявності сил зв'язку між частинками кристал являє собою систему взаємно зв'язаних вібраторів зі спектром коливань від акустичних до інфрачервоних частот. Амплітуди коливань частинок тим більші, чим вища температура кристалу. Збільшення амплітуди коливань і, відповідно, ріст енергії коливань частинок відбувається внаслідок поглинання тепла при нагріванні. Квант енергії коливань кристалічної ґратки називається **фононом**. У гармонічному наближенні коливання кристалічної ґратки розглядають як ідеальний газ фононів

Оскільки теплові коливання атомів відбуваються поблизу їх положення рівноваги, в середньому можна припустити, що атом

знаходиться у положенні рівноваги. Саме в такому наближенні вважають, що теплові коливання в середньому не порушують ідеальної періодичності структури кристалу.

Дефекти структури зумовлені зміною відстаней частинки до ближніх сусідів, відсутністю атомів (іонів) у вузлі ґратки, зміщенням атома (іона) з вузла у міжвузля, тимчасовими порушеннями структури, викликаними видимим, рентгенівським і гама-випромінюванням і т.д. Невелика рухливість і велика тривалість існування дефектів структури дозволяє описати їх наглядними геометричними моделями і класифікувати їх за чисто геометричними ознаками, а саме за числом вимірювань, в яких якісні порушення структури кристалу простягаються на відстані, що перевищують характерний параметр ґратки. Під якісними порушеннями розуміють відсутність сусідніх атомів або їх неперіодичне розміщення. За таким критерієм виділяють **наступні типи атомних дефектів ґратки**.

Точкові чи нуль-мірні дефекти – порушення періодичності в ізольованих одна від одної точках ґратки; у всіх трьох вимірах вони не перевищують однієї чи декількох міжатомних відстаней (параметрів ґратки). Точкові дефекти – це вакансії, атоми у міжвузлях, атоми у вузлах «чужої» підґратки, домішкові атоми у вузлах чи міжвузлях.

Лінійні дефекти – одномірні, тобто протяжні в одному вимірі на відстань порівняну з розміром кристалу, а в двох інших вимірах не перевищують декількох параметрів ґратки.

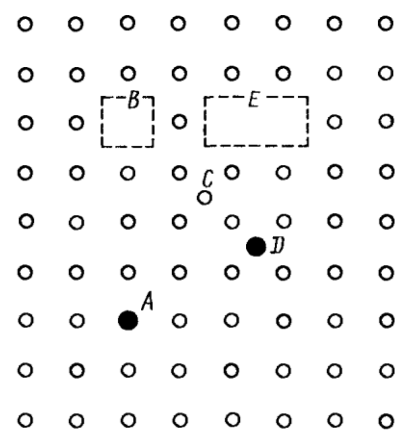
Спеціальними лінійними дефектами є **дислокації**.

Поверхневі (двомірні) дефекти простягаються у двох вимірах на відстань, порівняну з розміром кристалу, а у третьому напрямку – складають декілька параметрів ґратки.

Об'ємні, чи трьохмірні дефекти – це порожнини, пори, включення.

2. Типи точкових дефектів. Дефекти Френкеля і Шоттки

Точковими дефектами називаються порушення періодичної структури, розміри яких не перевищують декілька міжатомних відстаней. **Найпростішими точковими дефектами є** вакансії (відсутність атома чи іона у вузлі кристалічної ґратки), впроваджені чи міжвузельні атоми (атоми чи іони, розміщені на незаконному місці між вузлами). До точкових дефектів відносять також домішкові атоми, які можуть заміщати атоми матриці, або можуть бути впроваджені у міжвузля. **Домішки заміщення** замінюють частинки основної речовини у вузлах ґратки. Вони впроваджуються тим легше, чим ближчі атомні радіуси домішкової основної речовин. **Домішки впровадження** займають міжвузля і тим легше, чим більший об'єм простору між атомами (рис. 7).



249.

Основные типы точечных дефектов в кристаллической решетке:

A — атом примеси замещения, *B* — вакансия, *C* — атом в междоузлии, *D* — атом примеси внедрения, *E* — дивакансия

Рис. 7

Енергія утворення однієї вакансії дорівнює приблизно 1 еВ, а для впровадженого атома — декілька еВ.

Об'єднання двох вакансій з утворенням **бівакансії** зазвичай супроводжується виграшем енергії. Тому такі точкові дефекти стійкіші, але зустрічаються у кристалі рідше. Також можна спостерігати у

кристалі **тривакансії** чи більші об'єднання (**кластери**). Накопичення багатьох вакансій утворює **пори, порожнини**.

Точкові дефекти можуть рухатись через кристал, взаємодіяти один з одним та з іншими дефектами. Зустрічаючись, вакансія і міжвузельний атом можуть анігілювати.

У результаті переходу атома з свого вузла у міжвузля виникає пара вакансія–міжвузельний атом, яка називається **дефектом Френкеля** чи **френкелівська пара**. В іонних кристалах утворення вакансій шляхом видалення додатних іонів (катіонів) викликає появу результуючого від'ємного заряду кристалу. Відповідно утворення аніонних вакансій приводить до утворення додатного заряду. Нейтральність кристалу зберігається, якщо іони не видаляються з кристалу, а переходять у міжвузля (**дефекти Френкеля**), або (за однакової валентності іонів) аніонні і катіонні вакансії утворюються у однакових кількостях (**дефекти Шотткі**).

3. Рівноважна концентрація вакансій

Вплив точкових дефектів на фізичні властивості кристалу визначається типом і концентрацією дефектів.

В умовах рівноваги у кристалі стехіометричного складу точкові дефекти виникають у результаті теплового руху. Концентрація точкових дефектів дорівнює нулю при 0 К і швидко росте з підвищенням температури. При цьому зростає внутрішня енергія кристалу, але одночасно росте і ентропія із-за зростання безпорядку у розміщенні частинок. Для кожної температури може бути така концентрація точкових дефектів, при якій затрата енергії на утворення точкових дефектів компенсується приростом ентропії, тобто зберігається умова мінімуму внутрішньої енергії і кристал залишається в стані

термодинамічної рівноваги. Така **рівноважна концентрація точкових дефектів** залежить від температури як

$$\frac{n}{N} \sim e^{-E/kT},$$

де N – загальна кількість атомів у одиниці об'єму кристалу, n – кількість дефектів у тому ж об'ємі, E – енергія активації дефекту, що дорівнює роботі його утворення, k – стала Больцмана.

Таким чином навіть у кристалі, який знаходиться у термодинамічній рівновазі, завжди є деяка кількість точкових дефектів. У реальних умовах концентрація точкових дефектів у кристалі завжди значно більша рівноважної.

Відносні концентрації вакансій і впроваджених атомів залежать не тільки від термодинамічної рівноваги, але і від умов електронейтральності атомів.

4. Центри кольору

Центрами кольору називаються комплекси точкових дефектів, які володіють власною частотою поглинання світла і відповідно змінюють колір кристалу. Власні частоти і частоти зв'язаних коливань частин, що гармонічно коливаються, визначають спектр поглинання кристалу. Виникнення у ґратці дефекту приводить до появи додаткових рівнів у забороненій зоні і, відповідно, до появи у спектрі поглинання кристалу додаткових смуг поглинання світла у видимій, інфрачервоній, ультрафіолетовій областях, характерних для кристалу і для даного типу центру кольору.

Центри кольору розрізняють за довжиною хвилі власного поглинання і розміщенню їх власного рівня у забороненій зоні: електронні центри дають рівні вище середини забороненої зони, діркові – нижче. Електронні центри можуть віддавати надлишковий електрон, тобто вони є

донорами, діркові центри можуть приймати електрон і є акцепторами. Енергія утворення центру кольору оцінюється за розміщенням та інтенсивністю смуги поглинання. Якщо ця смуга попадає у область видимого світла, змінюється видимий колір кристалу.

Найпростіший з центрів кольору **F-центр**, який складається з аніонної вакансії, що діє як ефективний додатний заряд і утримує при собі вільний електрон, який введений у ґратку, наприклад, домішковим атомом.

5. Міжвузельні атоми

На відміну від вакансій міжвузельні атоми можуть володіти різними рівноважними конфігураціями. Власні міжвузельні атоми у металах розміщуються в ґратках у вигляді гантелей, витісняючи частково один з атомів з свого вузла і утворюючи з ним симетричну пару з центром тяжіння у цьому вузлі.

Інша рівноважна конфігурація міжвузельного атома – **краудіон** – являє собою ланцюг атомів у напрямку щільної упаковки, яка містить надлишковий атом на ділянці довжиною 5-10 міжатомних відстаней. Така щільна конфігурація володіє високою рухливістю у напрямі своєї осі.

Яка із рівноважних конфігурацій – гантель чи краудіон – реалізується в якомусь даному металі визначається значенням її вільної енергії за даних умов.

6. Вплив точкових дефектів на властивості кристалів

Густина матеріалу зменшується при зростанні концентрації вакансій.

Дифузія у кристалах здійснюється так, що дифундуючий атом рухається у визначеному напрямі шляхом перескакування у вакантні

місця гратки. Цей же процес можна розглядати як дрейф вакансій у протилежному напрямі. Впроваджені атоми і вакансії деформують гратку, тому для утворення вакансії поруч з впровадженим атомом – власним чи домішковим – потрібна менша енергія, ніж для утворення її у будь-якому іншому місці кристалу. Саме тому вакансія взаємодіє з дифундуючим атомом.

Дуже великий вплив точкових дефектів на електропровідність кристалу. У напівпровідникових кристалах перенос зарядів здійснюється рухом електронів, які несуть від'ємний заряд, чи дірок, що несуть позитивний заряд. У дуже чистих напівпровідниках кількість електронів провідності n дорівнює кількості дірок p і має місце тільки власна провідність. У домішкових напівпровідникових кристалах умова $n = p$ порушується і провідність визначається концентрацією домішкових точкових дефектів і їх валентною структурою. Надлишкові валентні електрони вносять вклад у провідність n -типу, надлишкові дірки – у провідність p -типу. Тому у напівпровідникових кристалах домішки надзвичайно сильно впливають на електропровідність.

Іонна провідність у кристалах визначається рухом заряджених точкових дефектів – вакансій, міжвузельних власних чи домішкових іонів. За відсутності зовнішнього електричного поля переміщення іона з вузла у сусідню вакансію можливе, але носить випадковий характер. Якщо ж на кристал накласти електричне поле, то іони одного знаку (наприклад, катіони) рухаються в одному напрямі, а відповідні їм вакансії – у протилежний бік. Тому за величиною струму, що протікатиме, можна визначити концентрацію вакансій і домішкових атомів. Результат, однак, залежить від того, чи точкові дефекти є одиничними чи утворюють комплекси, рухливість яких тим менша, чим складніший комплекс.

7. Способи утворення нерівноважних точкових дефектів

Відомо декілька способів утворення в кристалі нерівноважних точкових дефектів. Якщо вони реалізуються при достатньо низьких температурах, коли міграція відбувається повільно, надлишкова концентрація дефектів зберігається довго і вплив цих дефектів на властивості кристалу може бути вимірний. Розглянемо ці способи.

Гартування (фіксація при низькій температурі високотемпературного стану кристалу). При швидкому охолодженні від високої температури у кристалі зберігаються «замороженими» ті точкові дефекти, які при цій температурі були рівноважними. Дійсно перескакування вакансії у сусідній вузол, потребує деякого часу. За звичайних значень енергії міграції (1 еВ) і кімнатній температурі цей час становить 10^5 с, тобто заморожені вакансії практично нерухомі. Таким чином, піддаючи кристал гартуванню, можна створити надлишкову концентрацію вакансій у кристалі. Саме із-за цього можна різко змінити механічні властивості матеріалу шляхом гартування. Однак, необхідно врахувати, що при кінцевій швидкості гартування, матеріал знаходиться деякий час при початковій високій температурі, і вакансії встигають мігрувати достатньо швидко. При цьому вони встигають частково об'єднатися у бівакансії чи кластери, а також мігрувати на поверхню зразка.

Опромінення швидкими частинками. При опроміненні кристалу електронами, протонами чи іншими частинками з достатньо великою енергією налітаюча на розміщений у вузлі ґратки атом частинка може віддати йому енергію $E \geq E_{\text{п}}$ ($E_{\text{п}}$ – порогова енергія, яка складає 20-40 еВ), достатню для виходу з вузла і переміщення у міжвузля на таку відстань від утвореної вакансії, з якої він не може спонтанно повернутись до «своєї» вакансії. У результаті утворюється стійка френкелівська пара.

У випадку опромінення електронами умова $E > E_{\text{п}}$ виконується, якщо енергія електронів перевищує 1 МеВ. Таку енергію можуть мати також комптонівські електрони, що виникають при розсіюванні γ -фотонів достатньо великої енергії. Тому при γ -опроміненні також можуть виникати френкелівські пари.

При опроміненні більш важкими частинками – протонами, нейтронами, α -частинками – передана при їх зіткненні з атомами ґратки енергія зазвичай значно перевищує $E_{\text{п}}$. Первинний вибитий атом вибиває з вузла вторинні атоми і т. д., поки у результаті серії зіткнень (радіаційний каскад) передана енергія черговим атомом не знизиться до $E_{\text{п}}$. Пробіги вторинних атомів зменшуються із зменшенням енергії і в кінці співмірні з міжатомною відстанню. Це означає, що френкелівські пари виникають достатньо густо, і більшість з них тут же анігілюють. Однак на периферії каскадної області є надлишок міжвузельних атомів, а в її центрі – вакансій.

Тема 10. Види дислокацій та їх кількісні характеристики

1. Визначення дислокації.
2. Крайові і гвинтові дислокації. Основні особливості дислокацій.
3. Контур Бюргерса і вектор Бюргерса. Густина дислокацій

1. Визначення дислокації.

Лінійний дефект – це порушення правильності структури вздовж лінії (не обов'язково прямої). Поперечні розміри лінійного дефекту не перевищують однієї чи декількох міжатомних відстаней, а довжина може досягати розмірів кристалу.

До нестабільних лінійних дефектів кристалу відносяться ланцюги точкових дефектів – вакансій чи міжвузельних атомів. Тривалість їх існування невелика.

Стійкими, стабільними у кристалі є дислокації, тобто лінійні викривлення типу обриву чи зсуву атомних шарів, які порушують правильність їх чергування у ґратці. Як ми вже говорили, пластична деформація відбувається вздовж визначених площин, у визначених напрямках. Поширюється вона не миттєво, а поступово, тобто у процесі пластичної деформації у кожен момент часу в кристалі можна виявити рухому межу між областю, в якій уже пройшла пластична деформація, і областю, де деформації ще не було. Ця межа і є **лінією дислокації**. Кінці цієї лінії виходять на поверхню кристалу або вона може утворювати всередині кристалу **дислокаційну петлю**. У залежності від того, як розміщені ділянки цієї лінії по відношенню до вектора зсуву, розрізняють **крайові і гвинтові дислокації**.

2. Крайові і гвинтові дислокації. Основні особливості дислокацій

Крайову дислокацію у кристалі можна уявити як межу неповної атомної площини (рис. 8). На схемі (рис. 9) видно, що край обірваної площини у ґратці утворюється, якщо між площинами ідеального кристалу помістити півплощину. Для крайової

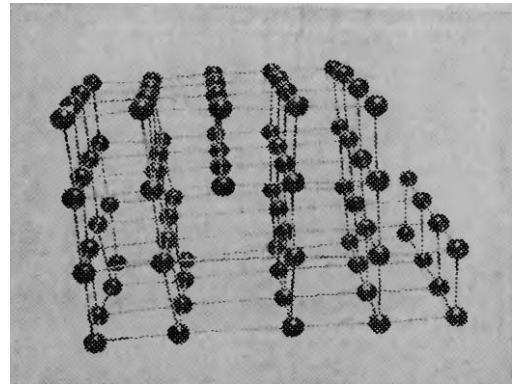


Рис. 8

дислокації характерне «ноніусне» розміщення атомних площин: зверху $n+1$ атомних площин, а знизу на тому ж відрізку довжини n площин. Область, в якій спостерігається ноніусне розміщення атомних шарів і є дислокацією.

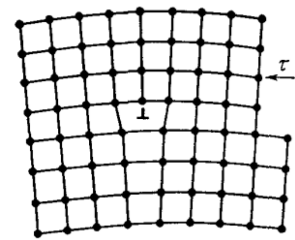


Рис. 9

Ширина області дислокацій не перевищує декількох міжатомних відстаней. Далі від цієї області викривлення ґратки дуже малі.

Як видно з рис. 9, одна із верхніх площин не має продовження у нижній половині кристалу. Таку неповну атомну площину називають **екстраплощиною**.

Умовно крайові дислокації поділяють на **додатні і від'ємні**. **Додатна дислокація** відповідає випадку, коли зверху є лишня атомна площина. Відповідно, у верхній

площині кристалу діє стискаюча напруга, а в нижній – розтягуюча.

Від'ємна дислокація відповідає випадку, коли верхня половина кристалу розтягнута, а нижня стиснута (рис. 10).

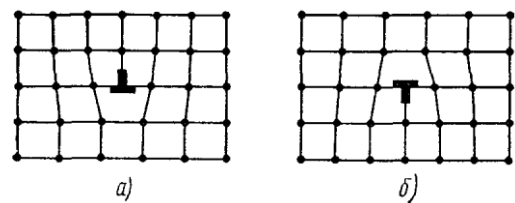


Рис. 10

Сили пружної взаємодії між дислокаціями залежать від знаку дислокації: однойменні дислокації відштовхуються, різнойменні – притягаються.

Під дією зовнішньої напруги дислокації у кристалі можуть рухатись. Оскільки знаки напруг, що створюються додатною і від'ємною дислокаціями, протилежні, різнойменні дислокації рухаються в різні сторони під дією однієї і тієї ж зовнішньої напруги. Різнойменні дислокації, що рухаються в одній площині, при зустрічі взаємно знищуються (анігілюють), у результаті чого відновлюється цілісність ґратки.

Гвинтова дислокація (рис. 11) у кристалі може виникати при зсуві однієї частини кристалу відносно іншої, але, на відміну від крайової, лінія гвинтової дислокації паралельна вектору зсуву (рис. 12).

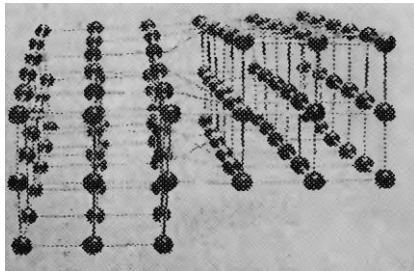


Рис. 11

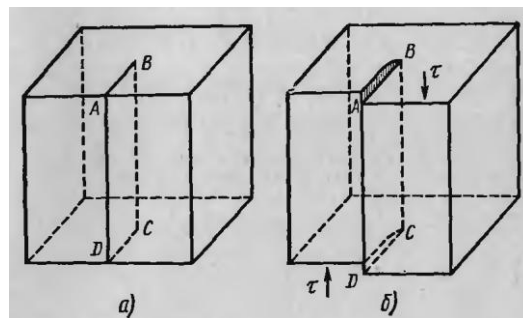


Рис. 12

Можна уявити собі, що в кристалі зробили розріз, а потім зсув вздовж площини розрізу. Лінія ВС, яка відділяє зсунуту частину від незсунутої, і є лінія гвинтової дислокації.

Кристал, який містить гвинтову дислокацію, складається не з паралельних атомних площин, а ніби з однієї атомної площини, що закручена як гвинтова драбина. Вихід гвинтової дислокації на поверхню кристалу закінчується незаростаючою сходинкою. Якщо спробувати полікувати гвинтову дислокацію, додавши атомну площину, то сходинка тільки зсунеться на одну міжплощинну відстань, але не ліквідується.

Так само як і для крайової дислокації, у випадку гвинтової, викривлення ґратки зосереджені поблизу лінії дислокації у вузькій області діаметром декілька міжатомних відстаней.

Гвинтові дислокації бувають **праві і ліві**, причому дві праві чи дві ліві дислокації взаємно відштовхуються, права і ліва – притягаються. Таким чином, і **гвинтова, і крайова дислокації – це межі між зсунутою і незсунутою частинами кристалу**, причому крайова дислокація перпендикулярна вектору зсуву, а гвинтова – паралельна йому.

У реальному кристалі область зсуву може бути обмежена складнішою, наприклад криволінійною, межею чи **змішаною дислокацією**.

Лінія дислокації не може закінчуватись всередині кристалу. Вона повинна виходити на його поверхню, або розгалужуватись на інші дислокації, чи утворювати всередині кристалу замкнуту петлю.

Таким чином **дислокація – це межа області незавершеного зсуву або порушення правильності структури вздовж деякої лінії, яка не може обірватись всередині кристалу**.

Характерною рисою дислокацій, як ми вже говорили, є їх рухливість: під дією зовнішніх сил дислокація може переміщуватись у кристалі. Рух дислокації пов'язаний

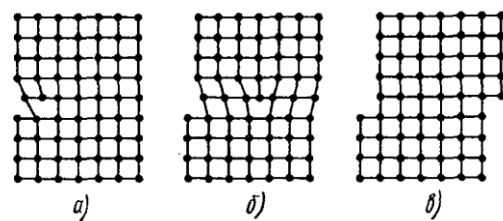


Рис. 13

з

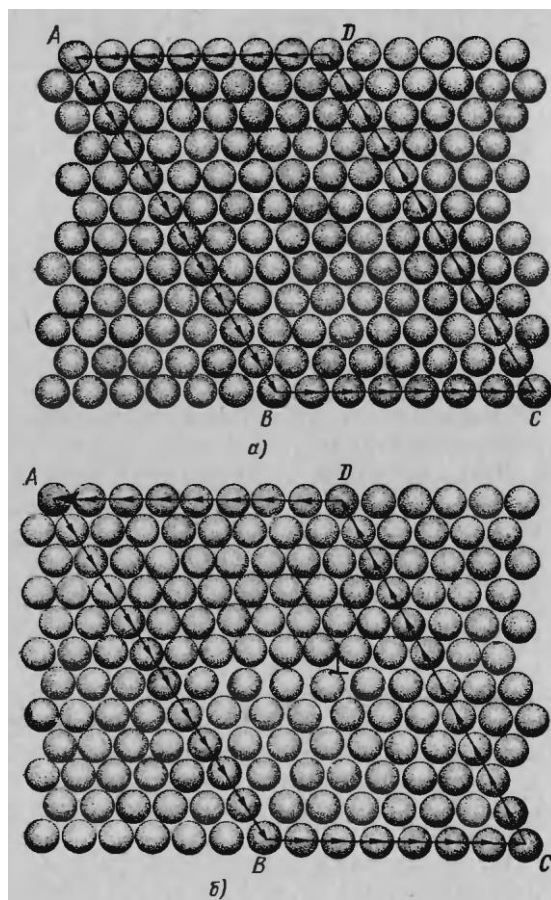
пластичною деформацією кристалу (рис. 13). З рис. Видно, що коли ковзаючи крайова дислокація перетинає весь кристалі виходить на його поверхню, верхня половина кристалу зсунута відносно нижньої на одну міжплщинну відстань, так що на боковій поверхні кристалу утворюється сходи́нка, а на всьому шляху, де рухалась дислокація, відновлюється цілісність ґратки. Важливо відмітити, що ковзання дислокації і пластична деформація кристалу відбулись без перенесення маси (консервативний рух). Площина, в якій рухається крайова

дислокація – це **площина ковзання**, а напрям вектора зсуву визначає **напрямок ковзання**.

Для гвинтової дислокації однозначно визначено тільки напрям ковзання, який співпадає з віссю дислокації, а площиною ковзання може бути будь-яка атомна площина, що містить цей напрям.

3. Контур Бюргерса і вектор Бюргерса. Густина дислокацій

Розглянемо два випадки: кубічну гратку, в якій є крайова дислокація та ідеальну. Проведемо вздовж векторів трансляції у гратці замкнутий контур – так званий **контур Бюргерса** – навколо області, що не містить області дислокації. Інший, точно такий же контур Бюргерса, проведемо в області гратки, що містить дислокацію, але так, щоб він містив собі дислокацію, а його краї проходили вздовж області, де вже немає ноніусного зміщення (рис. 14).



Таким чином вектори трансляцій змінилися. Ці два контури будують так, щоб в них були однакові напрями обходу та кількість кроків (параметрів гратки): вниз, вправо, вгору, вліво. Пройшовши покроково вздовж першого контуру, а пізніше вздовж другого, побачимо, що у другому випадку контур виявиться незамкненим. Щоб його замкнути, треба пройти ще один крок. Розрив контуру характеризує суму всіх пружних зміщень гратки, що нагромадились в області навколо дислокації. Вектор, що замикає такий

Рис. 14

не

у

розрив, називається **вектором Бюргерса b** . Таким чином, **вектор Бюргерса** – це міра викривлень ґратки, зумовлених присутністю дислокацій.

Оскільки дислокація є межею площини пластичного зсуву в кристалі, то вектор Бюргерса \mathbf{b} є вектором зсуву.

Для крайової дислокації величина вектора Бюргерса дорівнює міжплощинній відстані обірваної площини, для гвинтової – це крок спіралі у напрямі осі дислокації.

Поняття про вектор Бюргерса дозволяє виявити основну відмінність між дислокаціями і такими лінійними дефектами як ланцюжки вакансій чи міжвузельних атомів. Контур Бюргерса, проведений навколо області, що містить лінійний ланцюжок точкових дефектів, не відрізняється від контуру Бюргерса, проведеного навколо бездефектної області ($\mathbf{b} = 0$). Для дислокацій $\mathbf{b} \neq 0$.

Якщо дислокація з вектором Бюргерса \mathbf{b}_1 ділиться всередині кристалу на дві дислокації з векторами Бюргерса \mathbf{b}_2 і \mathbf{b}_3 , то виконується умова

$$\mathbf{b}_1 = \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3,$$

або

$$\sum \mathbf{b}_i = 0.$$

Ці два рівняння виражають **правило Франка**: якщо вважати, що всі дислокації ідуть в точку їх розгалуження (дислокаційний вузол), то сума їх векторів Бюргерса у вузлі дорівнює нулю (аналогічно першому закону Кірхгофа для розгалуженого електричного кола). Знак \mathbf{b} визначається напрямом обходу контуру.

Важливою характеристикою дислокаційної структури є **густина дислокацій** – це сумарна довжина ліній дислокацій в одиниці об'єму або ще можна говорити, що це кількість ліній дислокацій, що перетинають одиницю площі кристалу. Одиницею вимірювання густини

дислокацій є см^{-2} . Це важлива технічна характеристика якості кристалів. Зменшити густину дислокацій можна зокрема відпалом, а в результаті пластичної деформації ця величина різко зростає.

Тема 11. Основи зонної теорії

1. Енергетичні рівні
2. Типи твердих тіл

1. Енергетичні рівні

Властивості твердого тіла залежать від електронної структури та особливостей взаємодії всіх його електронів і ядер, для опису яких на основі квантово-механічних уявлень Ф.Вільсоном (1931 р.) Була запропонована **зонна теорія твердого тіла**. Незважаючи на те, що зонна теорія є справедливою тільки до ідеальних або майже до ідеальних кристалів, вона вважається зручною, наглядною, хоч і дещо приблизною моделлю, яка описує властивості твердого стану речовин.

Зонна теорія – це метод молекулярних орбіталей МО, поширений на ансамбль частинок, що сполучені у кристалі.

При утворенні кристалів з ізольованих атомів відбувається перекривання близьких за енергією атомних орбіталей, і утворення молекулярних орбіталей, кількість яких дорівнює загальній кількості вихідних атомних орбіталей, що перекриваються. При зростанні числа взаємодіючих атомів у кристалі збільшується число дозволених молекулярних енергетичних рівнів, а енергетичний поріг між ними зменшується. Завдяки цьому **утворюється безперервна енергетична зона, в якій перехід електрона з нижчого енергетичного рівня на вищий не потребує великих витрат енергії**.

Згідно з методом МО взаємодія атомів приводить до виникнення зв'язувальних і розпушувальних молекулярних орбіталей, тобто атомні енергетичні стани розщеплюються на молекулярні. Вже при взаємодії двох однакових атомів дискретні атомні енергетичні рівні перетворюються на одну зв'язувальну і одну розпушувальну орбіталі, причому енергія зв'язувальної орбіталі менша, а енергія розпушувальної

орбіталі більша, ніж енергія орбіталей ізолюваного атома. У системі, що складається з 1 моль атомів, кожен атомний енергетичний стан розщеплюється на N_A молекулярних станів ($N_A = 6,02 \times 10^{23}$), оскільки утворюється N_A молекулярних орбіталей. Завдяки дуже великому числу сусідніх молекулярних орбіталей, які енергетично близькі одна до одної, зміна енергії електронів на N_A молекулярних орбіталях являє собою безперервну смугу енергетичних рівнів – зону.

Енергетична зона – це сукупність великої кількості дуже близьких за енергією дискретних енергетичних рівнів.

Загальна ширина енергетичної зони, яка визначається різницею між найнижчим і найвищим рівнями, не залежить від кількості атомів, а зумовлюється рівноважною відстанню між атомами у кристалі.

Енергетичні рівні, на яких містяться валентні електрони, утворюють валентну зону. Вільні енергетичні рівні, що розміщені енергетично вище валентної зони (а в деяких випадках і в її межах), формують зону провідності. Залежно від природи атомів і типу кристалічної ґратки валентна зона і зона провідності можуть перекривати або не перекривати одна одну. В останньому випадку між ними виникає розрив – зона заборони (рис. 10.1).

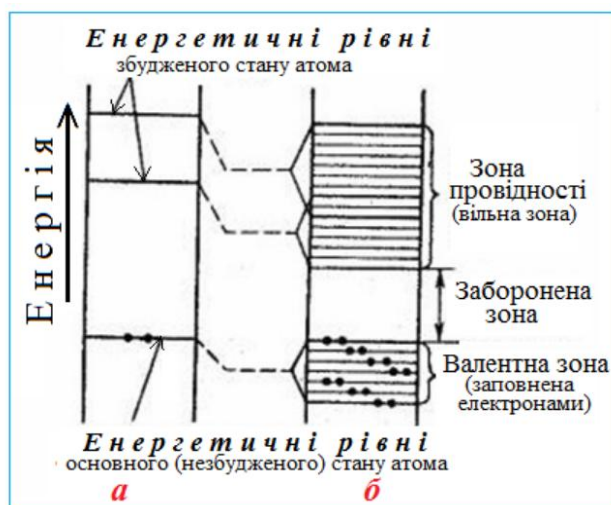


Рис. 10.1. Схема розташування енергетичних рівнів: а) ізолюваного атома; б) неметалічної твердої речовини

Залежно від типу атомних орбіталей (s, p, d, f) енергетичні зони кристалу поділяються на s-, p-, d-, f-зони. Орбіталі енергетичної зони заповнюються електронами як звичайні молекулярні орбіталі з урахуванням принципу Паулі та принципу мінімуму енергії, тому максимальна кількість електронів у s-зоні дорівнює $2N_A$, у p-зоні – $6N_A$, у d-зоні – $10N_A$ і у f-зоні – $14N_A$.

Хоча зонна теорія має описовий характер, вона дозволяє не тільки пояснити існування різних типів твердих тіл (провідників, напівпровідників, діелектриків), але й зрозуміти оптичні і магнітні властивості кристалів. Проте найважливіше значення зонної теорії полягає в тому, що вона надає можливість регулювати численні фізичні властивості твердих речовин і створювати на їх основі нові матеріали зі спеціальними властивостями.

2. Типи твердих тіл

Відповідно до ширини забороненої зони, характеру заповнення електронами валентної зони і величини електропровідності всі тверді тіла поділяються на три класи (рис. 10.2):

1. **Провідники I роду**, в яких заборонена зона відсутня ($DE = 0$), а електропровідність коливається у межах 10^6 – 10^4 Ом⁻¹·см⁻¹;
2. **Діелектрики (ізолятори)**, для яких ширина забороненої зони становить $DE > 4,0$ еВ, а електрична провідність – 10^{-10} – 10^{-12} Ом⁻¹·см⁻¹;
3. **Напівпровідники**, у яких ширина забороненої зони складає $DE = 1,5$ – $2,0$ еВ, а електрична провідність – 10^4 – 10^{-10} Ом⁻¹·см⁻¹.

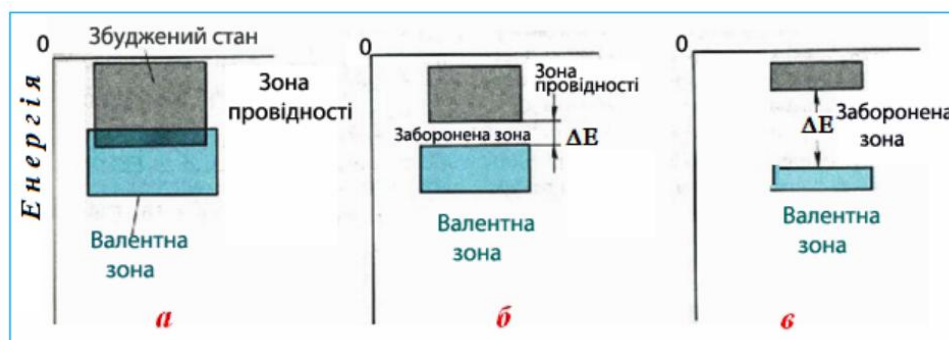


Рис. 10.2. Заповнення енергетичних зон електронами:

а) провідники; б) напівпровідники; в) діелектрики

I. Провідники мають частково заповнену валентну зону, яка перекривається з зоною провідності (рис. 10.2 а). Це зумовлює здатність валентних електронів вільно переміщуватися у кристалі або напрямлено рухатися під дією зовнішнього поля. Відсутність забороненої зони у металів пояснюється тим, що в їх кристалах s- і р-зони перекриваються, а кількість валентних електронів надзвичайно мала порівняно з числом вільних орбіталей у валентній зоні.

Спарені електрони валентної зони можуть вільно переходити з нижніх енергетичних рівнів на вільні рівні, у тому числі й на вільні рівні зони провідності. Це забезпечує високу електропровідність металів. Найбільшу електропровідність, з точки зору зонної теорії, мають метали, в яких кількість електронів у валентній зоні дорівнює числу електронних рівнів у зоні провідності. За цієї умови всі електрони можуть переходити у квазівільний стан і брати участь в перенесенні електрики. До металів з високою електропровідністю належать лужні метали (Li, Na, K), d-метали I групи (Cu, Ag, Au), а також метали II групи (Mg, Ca, Sr, Zn, Cd, Hg), у яких спостерігається перекривання валентної зони та зони провідності.

II. Діелектрики мають повністю заповнену валентну зону і значну ширину забороненої зони (рис. 10.2 в). Електрони валентної зони, навіть

при сильному збудженні атомів (нагрівання, опромінювання тощо), не здатні подолати заборонену зону і перейти в зону провідності.

До діелектриків належать тверді речовини з ковалентним (алмаз, кварц) або Іонним типом зв'язку (оксиди MgO , Al_2O_3 , TiO_2 , солі NaCl , CaF_2 тощо). Для Іонних кристалів ширина забороненої зони перевищує $E_g > 6$ еВ. У молекулярних кристалів енергетичні рівні локалізовані у межах молекул і енергетичні зони не виникають, тому такі речовини – діелектрики.

III. Напівпровідники за своєю питомою провідністю займають проміжне положення між провідниками і діелектриками (рис. 10.2 б). Від провідників вони відрізняються підвищеною залежністю електропровідності від вмісту домішок, від дії різних видів випромінювання і від температури: поблизу абсолютного нуля (0 К) напівпровідники набувають властивостей діелектрика, а при зростанні температури їх електрична провідність посилюється. Від діелектриків напівпровідники відрізняються значно меншою шириною забороненої зони і меншою величиною енергії, необхідною для відриву електрона від атома ($1,7 \cdot 10^{-19}$ Дж/моль проти $11,2 \cdot 10^{-19}$ Дж/моль).

Виникнення електропровідності в напівпровідниках пояснюється наступним чином (рис. 10.3). В напівпровідникових кристалах атоми сполучені між собою ковалентними зв'язками, утвореними при перекриванні орбіталей валентних електронів – отже, валентна зона заповнена повністю. Але під впливом зовнішніх чинників (температура, електричне поле чи опромінювання) деякі електрони одержують енергію, достатню для відриву від атомних ядер, і переходять з валентної зони в зону провідності. За рахунок цих електронів може відбуватися перенесення електричного струму, що забезпечує *n*-провідність – так позначають провідність, зумовлену переміщенням електронів (від лат. Слова *negative*).

Внаслідок відриву електронів від атома і переходу в зону провідності, на їх місцях у валентній зоні виникають електронні вакансії (не повністю зайняті електронами енергетичні рівні) – так звані *дірки*, кількість яких дорівнює кількості електронів.

У валентній зоні електрон, що розміщується поруч з діркою, переміщується на це вільне місце, залишаючи після себе нову дірку, на яку пересувається наступний електрон, і т.д. Такий дрейф електронів є еквівалентним переміщенню дірок у протилежному напрямку. В електричному полі дірки поведуть себе як позитивні заряди, але слід ще раз наголосити, що переміщення дірки – це не рух носія електричного заряду, а результат перескакування електронів. Це явище одержало назву *p*-провідності (від лат. Слова *positive*).

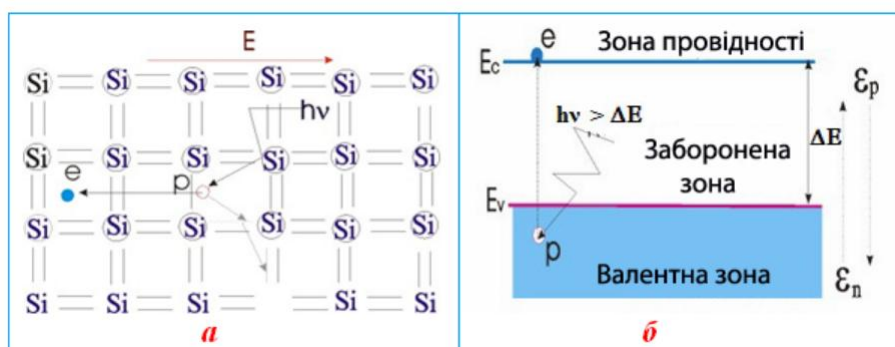


Рис. 10.3. Виникнення електрона і дірки при поглинанні кванта світла у напівпровіднику: а) схематична модель; б) енергетична діаграма

Умовні позначення: E_v і E_c – відповідно порогові енергії валентної зони і зони провідності, ΔE – ширина забороненої зони, ϵ_n і ϵ_p – відповідно енергія електрона і дірки

Електронно-дірковий механізм електропровідності виявляється у власних напівпровідників (див. нижче) – таких, що не містять домішок.

Якщо необхідно посилити провідність *n*-типу у напівпровідник вводять домішкові донори, атоми яких здатні віддавати електрони,

збільшуючи провідність. Наприклад, у кристалі кремнію Si, атоми якого мають чотири електрони на зовнішньому рівні, один атом Si заміщується атомом Р, на зовнішньому рівні якого міститься п'ять електронів; чотири з них утворюють ковалентні зв'язки з сусідніми атомами Si, а один електрон перебуває на вільній орбіталі атома фосфору (рис. 10.4 а). При отриманні кристалом Si невеликої енергії ($\approx 4,4$ кдж/моль) цей електрон легко відщеплюється від домішкового атома Р і переходить з валентної зони через заборонену зону в зону провідності, тобто відіграє роль переносника електричного струму. Але в цілому кристал Si зберігає електронейтральність. По відношенню до кремнію Si *домішковими донорами* є р-елементи V групи.

При необхідності посилення провідності *p-типу* (рис. 10.4 б) вводять домішкові *акцептори*, атоми яких здатні підвищувати діркову провідність. Наприклад, у кристалі Si (з чотирма електронами на зовнішньому рівні атома) один з атомів Si заміщується атомом бору В, на зовнішньому енергетичному рівні якого міститься тільки три електрони. При утворенні атомом бору чотирьох ковалентних зв'язків з атомами Si виникає дефіцит одного електрона у кожному вузлі кристалічної ґратки, що містить атом В. При отриманні таким кристалом невеликої кількості енергії атом бору захоплює електрон з сусіднього ковалентного зв'язку, перетворюючись у негативно заряджений Іон, а на місці захопленого електрона виникає дірка. Якщо помістити кристал в електричне поле, то дірка стає начебто носієм заряду. Однак електрична нейтральність кристалу не порушується. По відношенню до кремнію Si *домішковими акцепторами* можуть бути р-елементи III групи, а також Zn, Fe, Mn.

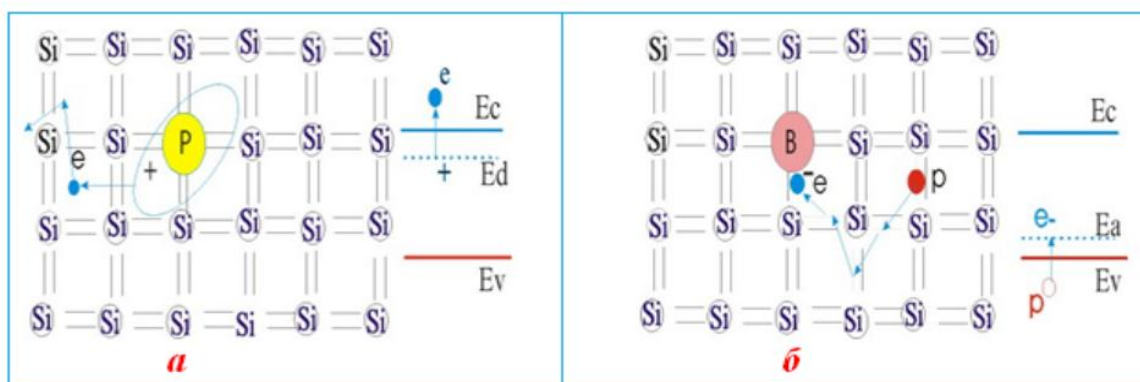


Рис. 10.4. Схема утворення: а) вільного електрона і зарядженого донорного атома при легуванні кремнію Si елементами V групи періодичної системи; б) вільної дірки при легуванні кремнію Si елементами III групи періодичної системи

Умовні позначення: E_V і E_C – відповідно порогові енергії валентної зони і зони провідності, E_a і E_d – відповідно енергія акцепторної і донорної частинок

Залежно від механізму провідності напівпровідники поділяють на такі типи:

- Електронні напівпровідники (*n-типу*);
- Діркові напівпровідники (*p-типу*).

Іноді напівпровідники класифікують за їх хімічною природою, розглядаючи неорганічні та органічні напівпровідники (рис. 10.5).

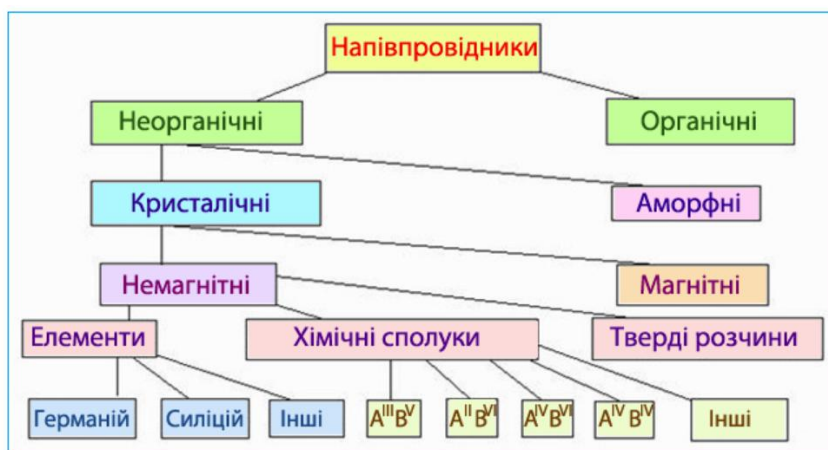


Рис. 10.5. Класифікація напівпровідників за хімічною природою

Однак найчастіше для напівпровідників використовують іншу класифікацію, згідно з якою їх поділяють на прості і складні.

1) *Прості напівпровідники* які бувають двох типів:

- *власні напівпровідники*, до яких належать надчисті кристали простих речовин (Si, Ge, Se, Te, B); для власних напівпровідників притаманна *p*-провідність;

- *домішкові напівпровідники*, в яких кількість електронів не дорівнює кількості дірок, тому що атоми домішок, що містять в кристалічній ґратці основної речовини, можуть або віддавати електрони (донорні домішки), або захоплювати їх (акцепторні домішки). Наприклад, донорні домішки P, As, Sb у кристалічній структурі германію Ge віддають електрони, внаслідок чого електронна провідність таких напівпровідників перебільшує діркову. Якщо ж у кристалічну ґратку германію ввести акцепторні домішки (Al, Ga, In), то діркова провідність такого напівпровідника переважатиме електронну.

2) *Складні напівпровідники* відрізняються нестехіометричним складом і містять одночасно донорні та акцепторні домішки. При близькості концентрацій донорних і акцепторних домішок напівпровідник називається *зкомпенсованим*. Залежно від того, який компонент є надлишковим, складний напівпровідник може виявляти провідність *n*- або *p*-типу. До складних напівпровідників належать сполуки *p*-елементів III групи з *p*-елементами V групи (GaP, InP, InSb), *p*-елементів II групи з елементами VI групи (ZnS, ZnTe, CdSe, CdS), *p*-елементів IV групи (SiC). Відомо багато напівпровідників більш складної природи ($\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$, $\text{ZnS}_{1\pm x}$), в яких

варіювання провідності досягається за рахунок змінення співвідношення атомів металу і неметалу в кристалі.

Напівпровідники широко застосовуються для виготовлення електронних приладів, які використовуються для перетворення та передачі інформації (діоди, транзистори, фото- і термоелектронні прилади), також як лазерні матеріали, у голографії тощо.

3. Рекомендована література

1. Фізика твердого тіла/ відп. ред. В. І. Архаров, Вип. 2 . – Харків: ХДУ, 1972 . – 96 с.
2. Болеста І. М. Фізика твердого тіла: навч.посібник. – Львів: ЛНУ, 2003 . – 480 с.
3. Курик М. В., Цмоць В. М. Фізика твердого тіла. – К.: Вища школа, 1985. – 246 с.
4. А.А. Канцельсон. Введение в физику твердого тела. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1984. – 293 с.
5. Шаскольская М.П. Кристаллография. – М.: Висш. шк., 1984. – 376 с.
6. А.Келли, Г.Гровс. Кристаллография и дефекты в кристаллах. – М.: Мир, 1974. – 496 с.
7. Пастушенко С.М. Фізика твердого тіла.Ядерна фізика: навч. посібник. – К.: Видавництво Нац. ун-ту «НАУ- друк», 2009 – 256с.
8. Епифанов Г.И. Физика твёрдого тела. Изд. «Высшая школа», М.: 1965.-275с.
9. Н. Ашкрофт, Н. Мермин. Физика твердого тела. В 2-х томах. Изд. “Мир”, М.: 1979. – 399с.
10. Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Изд. “Мир”, М.: 1978. – 792с.

Любов Степанівна Яблонь

Фізичні основи нанотехнологій
Курс лекцій

Підписано до друку 15.06.2015 р. Формат 60x84/16.

Папір офсетний, друк цифровий.

Умовн. др. арк. 6,5.

Тираж 100 пр. Зам. № 154 від 15.06.2015 р.

Віддруковано:

Приватний підприємець Голіней О.М.,

76008, м. Івано-Франківськ, вул. Галицька, 128, тел.: (0342)580432