

Układy złożone z atomów- cząsteczki i ciała stałe

- 1) Uporządkowanie atomów w postaci cząsteczek cieczy i ciał stałych –mechanizmy prowadzące do tego uporządkowania (wiązania chemiczne)
- 2) Struktura krystalograficzna kryształów

Cząsteczki, ciecze, ciała stałe, kryształy

- Cząsteczki mogą powstać w wyniku połączenia atomów wówczas gdy energia powstałego układu jest niższa od energii izolowanych atomów
- Oddziaływania pomiędzy atomami i cząsteczkami mogą prowadzić także do powstania układu złożonego z bardzo wielu atomów: cieczy i ciał stałych.
- Uporządkowanie atomów czy też cząsteczek powstaje przy tym tylko wówczas gdy zmniejszenie energii układu związane z powstaniem uporządkowania atomów czy cząsteczek będzie odpowiednio duże w stosunku do średniej energii związanej z ruchem postępowym, rotacyjnym i oscylacyjnym atomów (cząsteczek) rosnącej ze wzrostem temperatury układu.
- W cieczech oddziaływania między atomami i cząsteczkami prowadzą do tworzenia nietrwałych stale zmieniających się wiązań między cząsteczkami lub atomami. Ciecz charakteryzuje się małą w stosunku do gazów ściśliwością oraz brakiem występowania sprężystości postaci występującej w ciałach stałych.
- W ciałach stałych wiązania te są trwalsze i układ charakteryzuje się sprężystością postaci.
- Gdy atomy w ciele stałym są regularnie rozmieszczone w przestrzeni to tworzą one kryształ, w innym przypadku gdy uporządkowanie dotyczy tylko najbliższych sąsiadów (jak w przypadku cieczy) mamy do czynienia z ciałem bezpostaciowym (np. sadza).
- Zwykle ciała stałe mają postać polikrystaliczną i składają się z wielu małych przypadkowo ułożonych względem siebie kryształów.

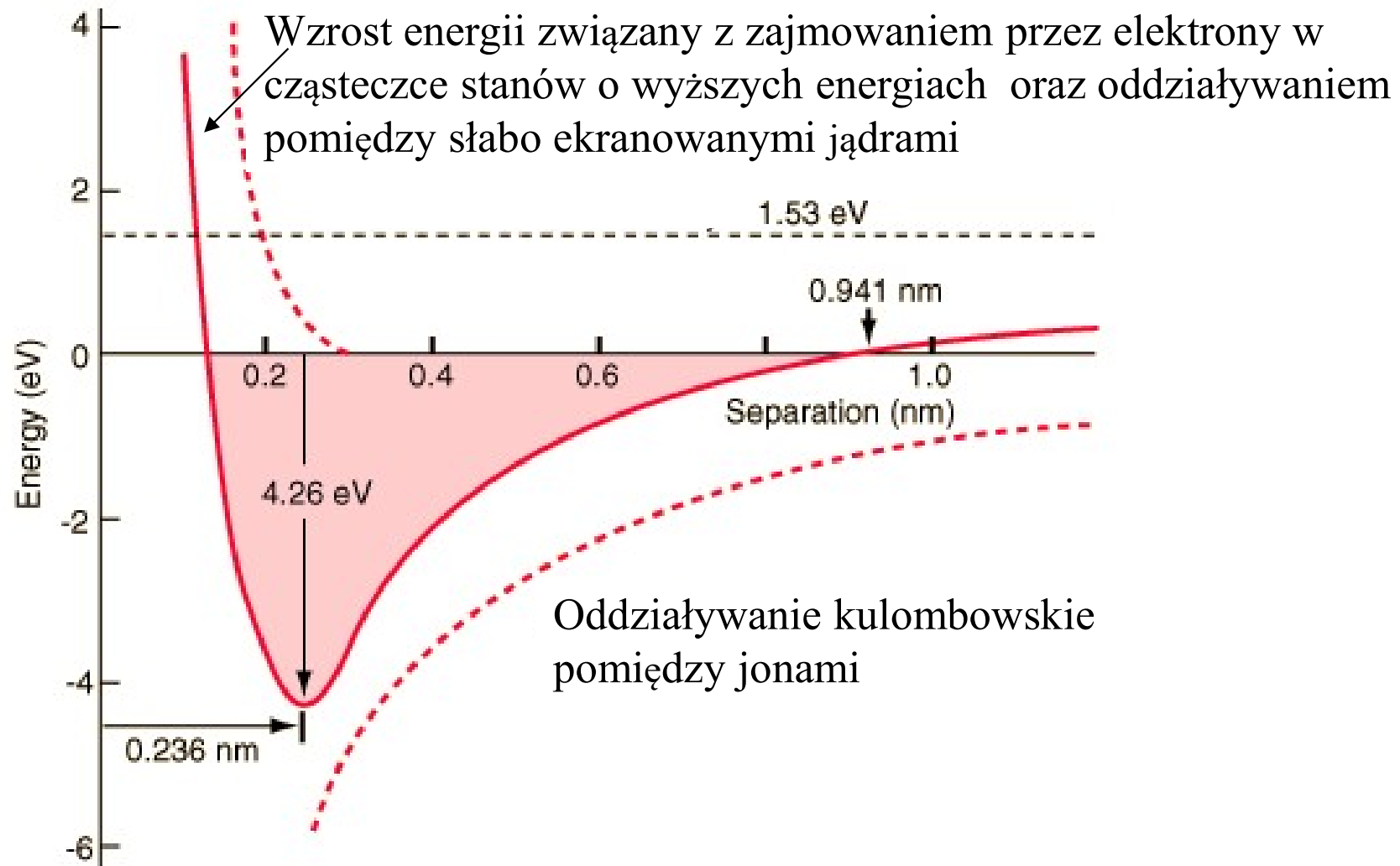
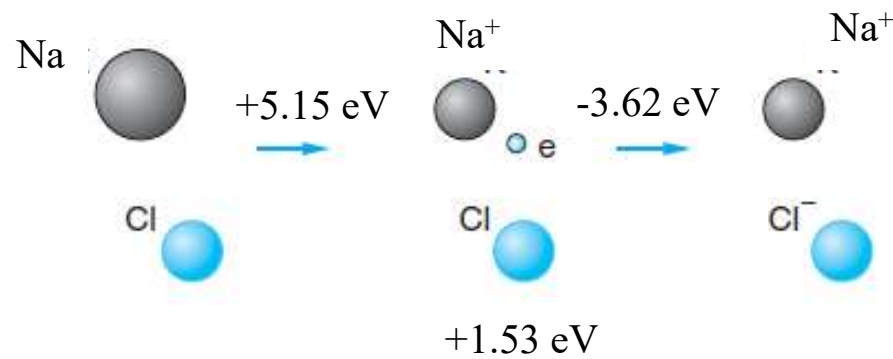
Wybrane typy oddziaływań pomiędzy atomami i cząsteczkami prowadzących do powstania cząsteczek, cieczy i ciał stałych

Wiązanie jonowe- silne oddziaływanie występuje głównie pomiędzy atomami z pierwszej kolumny układu okresowego (atomy o małej energii jonizacji zawierające 1 elektron na ostatniej powłoce np. Na) i przedostatniej VII (atomy o dużym powinowactwie elektronowym, którym do zapełnienia powłoki brakuje 1 elektronu np. Cl). Jest ono odpowiedzialne np. za powstanie cząsteczek i kryształów soli kuchennej NaCl.

Powstaniu wiązania towarzyszy odłączenie elektronu od jednego atomu i przyłączenie do drugiego atomu

Powstające w ten sposób dwa jony o przeciwnych ładunkach nawzajem się przyciągają tak iż przy pewnej odległości między nimi ujemna energia oddziaływania elektrostatycznego staje się na tyle duża iż powstanie cząsteczki jest energetycznie korzystne. Zbyt duże zmniejszanie odległości między atomami nie jest korzystne z uwagi na m.in. na zakaz Pauliego wymuszający zajmowanie przez elektrony wyższych stanów energetycznych i wzrost oddziaływania odpychającego niezbyt dobrze ekranowanych przez elektrony jąder

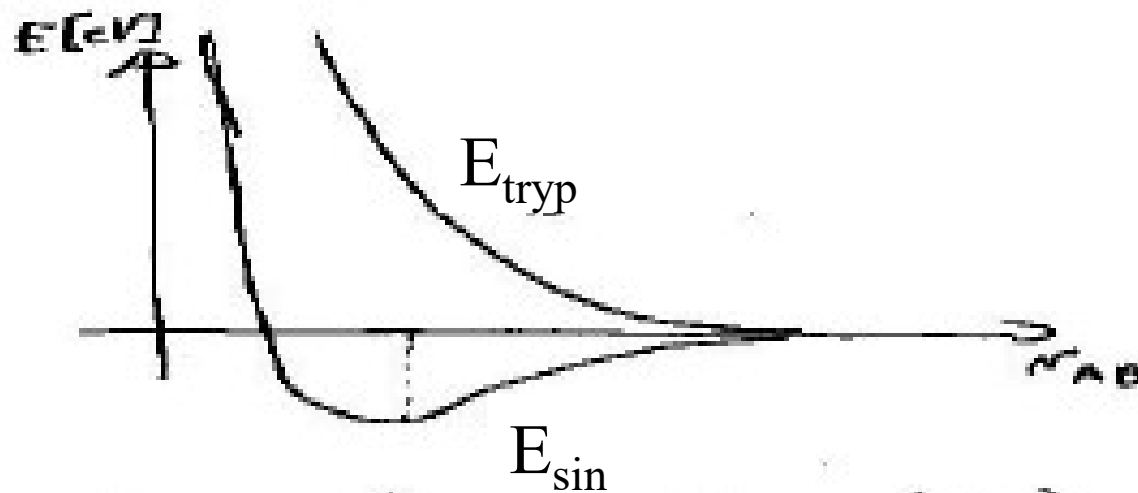
Kąt między sąsiednimi wiązaniami może być dowolny, nie występuje też maksymalna ilość atomów z jakim dany atom może utworzyć wiązanie.



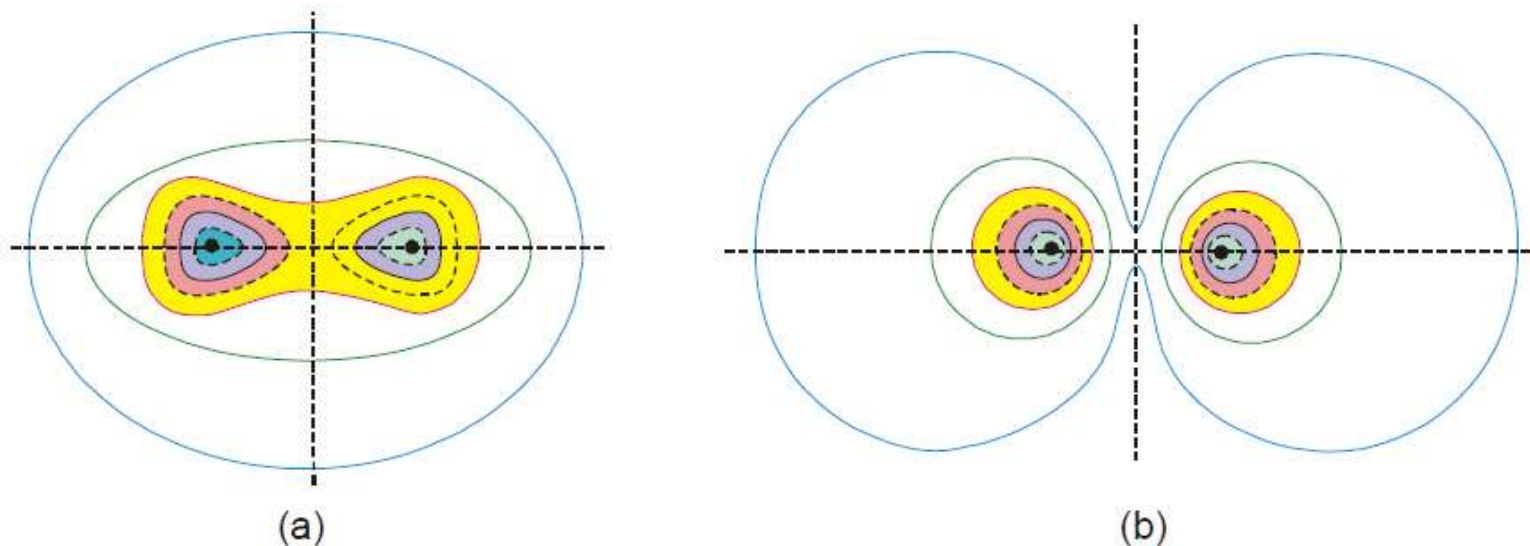
Wiązanie kowalencyjne – jedno z najsilniejszych wiązań. Za jego powstanie odpowiada oddziaływanie wymienne. W jego tworzeniu biorą udział dwa elektrony walencyjne o przeciwnie ustawionych względem siebie spinach (będące w stanie singletowym) pochodzące z obu atomów wiążących się w cząsteczkę.

Prowadzi np. do powstania cząsteczki wodoru H_2 o energii wiązania rzędu 4,5 eV.

W stanie singletowym (o niższej energii E_{sin}), w H_2 energia układu ulega obniżeniu przy zbliżaniu atomów do siebie do pewnej odległości między atomami r_{AB} równej około 0,07 nm odpowiadającej odległości między atomami w cząsteczce dla której osiąga ona minimum. Dalsze zmniejszanie odległości prowadzi do wzrostu energii. W stanie trypletowym (o wyższej energii E_{tryp}) w którym spiny obu elektronów są ustawione równolegle do siebie, energia układu ulega podwyższeniu przy zbliżaniu atomów do siebie i minimum energii nie występuje. Żeby cząstka mogła powstać stan ten nie może być obsadzony przez elektrony.



Stan singletowy o energii E_{sin} w cząsteczce wodoru jest tzw. stanem wiążącym. Stan trypletowy o energii E_{tryp} w cząsteczce wodoru jest tzw. stanem antywiążącym. Gęstość prawdopodobieństwa znalezienia elektronów pomiędzy jądrami jest większa w stanie wiążącym (a) niż antywiążącym (b). W tym położeniu elektrony doznają silnego oddziaływania przyciągającego od obydwu jąder co prowadzi do obniżenia energii układu pomimo wzrostu energii związanej z ich elektrostatycznym odpychaniem.



W przypadku wodoru wszystkie elektrony walencyjne obu atomów mogą znaleźć się w stanie wiążącym o niższej energii w związku z czym utworzenie cząsteczki jest energetycznie korzystne. W przypadku helu pozostałe 2 z 4 elektronów muszą zająć miejsce w stanie antywiążącym o wyższej energii na skutek czego sumarycznie energia cząsteczki helu nie byłaby niższa od energii 2 atomów helu i tworzenie wiązania kowalencyjnego między atomami helu nie zachodzi.

Cechy wiązania kowalencyjnego

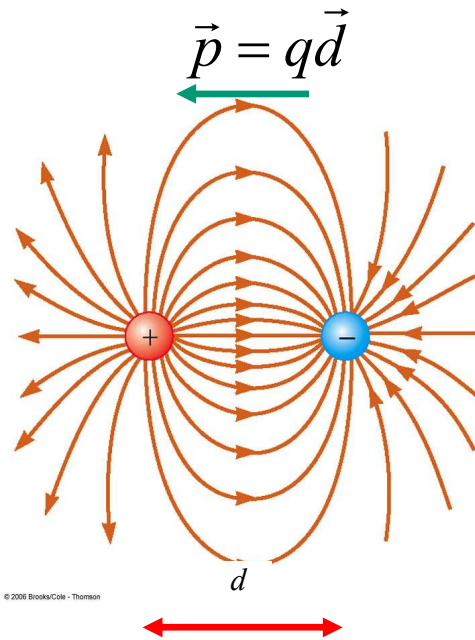
- 1) Liczba wiązań jakie może utworzyć atom z innymi atomami jest w zasadzie równa różnicy ilości elektronów walencyjnych w atomie o przeciwnych orientacjach rzutu spinu na wyróżnioną oś
- 2) Niekiedy korzystna energetycznie jest zmiana konfiguracji atomu jeżeli zmiana ta pozwala na utworzenie wiązania np. konfiguracją podstawową atomu węgla jest $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$. W tworzeniu wiązania przy powyższej konfiguracji mogą uczestniczyć tylko dwa elektrony z podpowłoki p o jednakowym rzucie spinu na oś Oz , gdyż na podpowłoczce s mamy parę elektronów o przeciwnych spinach. Tymczasem w celu utworzenia wiązania następuje przejście jednego elektronu z podpowłoki s na p . Wówczas wszystkie elektrony walencyjne mają jednakowy rzut spinu na oś Oz i mogą tworzyć wiązania. Tworząc wiązanie znajdują się one na tak zwanych orbitalach zhybrydyzowanych sp^3 będących kombinacjami liniowymi trzech orbitali typu p i orbitala typu s .
- 3) W przypadku gdy w tworzeniu wiązania biorą udział elektrony o $l \neq 0$ wiązanie te charakteryzują się kierunkowością ze względu na brak symetrii sferycznej funkcji falowej. Sąsiednie wiązania tworzą ze sobą ściśle określone kąty.
- 4) W czystej postaci wiązanie kowalencyjne występuje między atomami jednakowych pierwiastków, w innych przypadkach ma częściowo charakter jonowy.

Oddziaływanie van der Waalsa- najslabsze oddziaływanie występuje pomiędzy atomami gazów szlachetnych (o całkowicie zapełnionych powłokach) oraz pomiędzy cząsteczkami. Jest za słabe by doprowadzić do powstania cząsteczki gazów szlachetnych, dlatego gazy te w przyrodzie występuje w postaci atomowej. Prowadzi np. do skroplenia helu w temperaturze ok. 4.2 K (energia wiązania na atom rzędu 1 meV). Jest za słabe by doprowadzić do powstania kryształu helu pod normalnym ciśnieniem. Odpowiada też. m.in. za stworzenie kryształów innych gazów szlachetnych w bardzo niskich temperaturach oraz niektórych kryształów cząsteczkowych złożonych z cząsteczek (np. kryształu wodoru w $T < 14$ K) oraz za występujące w graficie bardzo słabe wiązanie między warstwami grafenu.

Mechanizm oddziaływania:

Na skutek korelacji ruchów elektronów w sąsiednich atomach wynikających z oddziaływań elektrostatycznych następuje niewielka modyfikacja rozkładu gęstości ładunku prowadząca do powstania elektrycznego momentu dipolowego na każdym atomie (środek gęstości ładunku elektronowego nie pokrywa się z położeniem jądra) lub cząsteczce lub zmiany orientacji występujących w cząsteczkach trwałych momentów dipolowych.

Powstające momenty dipolowe oddziałują ze sobą bardzo słabymi przyciągającymi siłami elektrostatycznymi, które w przypadku cząsteczek lub atomów pozbawionych trwałych momentów dipolowych maleją z odległością r jak r^{-7} (dla cząsteczek obdarzonych trwałymi momentami jak r^{-4})



Natężenie pola wytworzonego przez dipol elektryczny o momencie dipolowym

$$\vec{p}_1 = \int \vec{r} \rho_1(\vec{r}) d^3\vec{r}$$

($\rho_1(\vec{r})$ - gęstość ładunku)

w odległości r od dipola znacznie większej od jego rozmiarów $|\vec{E}| \propto \frac{p_1}{r^3}$

Energia oddziaływania trwałego dipola momencie $\vec{p}_2$ z dipolem o momencie $\vec{p}_1$ $U = -\vec{p}_2 \cdot \vec{E}$

Siła oddziaływania $\vec{F} = -\nabla U \propto \frac{1}{r^4}$

Można pokazać iż w przypadku dipola indukowanego przez pole elektryczne $|\vec{p}_2| = \alpha |E| \propto \frac{1}{r^3}$ czyli $U \propto \frac{1}{r^6}$

a zatem $\vec{F} = -\nabla U \propto \frac{1}{r^7}$

Inne typy oddziaływań (wiązań) między cząsteczkami lub atomami

- 1) Wiązanie wodorowe występujące między cząsteczkami wody oraz wielu związków organicznych (np. wchodzących w skład kwasów nukleinowych)
- 2) Wiązanie metaliczne występujące w kryształach metali alkalicznych przenoszone przez elektrony nie związane z konkretnymi jonami sieci krystalicznej tworzące gaz elektronów

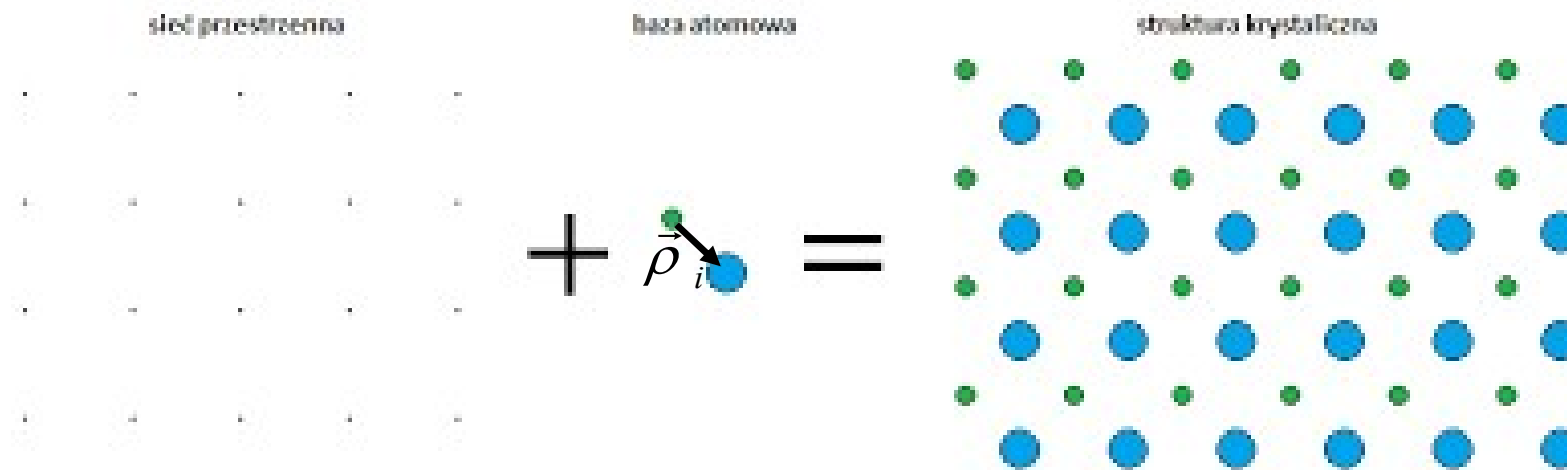
Struktura krystalograficzna kryształów

Kryształy

Kryształ- obiekt wieloatomowy mający symetrię translacyjną .

Symetria translacyjna polega na tym że istnieją takie najkrótsze wektory $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ zwane wektorami podstawowymi sieci (długości tych wektorów to stałe sieci) iż własności kryształu w danym punkcie opisanym wektorem wodzącym $\vec{r}$ i punkcie określonym wektorem $\vec{r} + n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ (n_1, n_2, n_3 –liczby całkowite) są takie same.

Kryształ można zbudować umieszczając w każdym węźle sieci krystalicznej czyli w punktach w przestrzeni, których położenie określają wektory (translacji) sieci prostej $T = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ pojedyncze jednakowe atomy (struktura krystalograficzna prosta) lub też umieszczając grupę niekoniecznie jednakowych atomów z których jeden znajduje się w węźle sieci prostej, zaś położenie pozostałych określają wektory bazy $\vec{\rho}_i$ określające położenie tych atomów względem węzłów sieci prostej (struktura krystalograficzna z bazą).



AGH

W realnych kryształach wyróżniamy zaburzenia sieci zwane defektami związane z dodatkowymi atomami umieszczonymi pomiędzy regularnymi położeniami, brakiem atomów w tych położeniach czy zastąpieniu jednych atomów przez inne

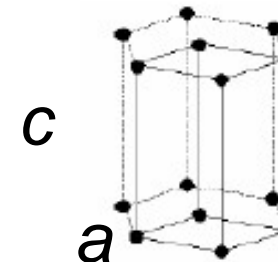
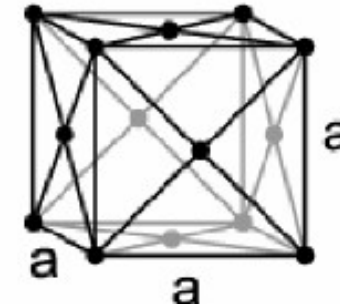
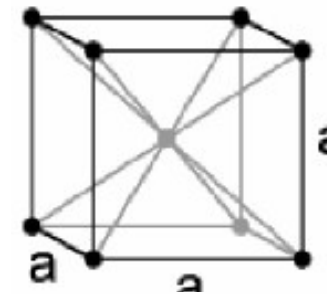
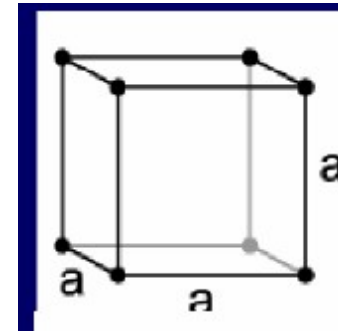
W przestrzeni trójwymiarowej wyróżniamy 14 typów uporządkowania węzłów sieci krystalicznej w przestrzeni (sieci Bravais), opartych na 7 układach krystalograficznych

Schematy rodzajów sieci przestrzennych (według A. Bravais'go)

Trójskośna prymitywna	Jednoskośne		
	prymitywna	centrowana na podstawach	
Rombowe			
prymitywna	centrowana na podstawach	przestrzennie centrowana	ściennie centrowana
Heksagonalna	Romboedryczna	Tetragonalne	
		prymitywna	przestrzennie centrowana
Regularne			
prymitywna	przestrzennie centrowana	ściennie centrowana	

Wybrane struktury krystalograficzne proste

- 1) Struktura oparta na sieci sześciennej prostej (sc) – atomy ustawione w narożach sześcianu
- 2) Struktura oparta na sieci sześciennej przestrzennie centrowanej (bcc)- dodatkowy atom znajduje się w środku sześcianu (lit,chrom, molibden)
- 3) Struktura oparta na sieci sześciennej powierzchniowo centrowanej (fcc)- dodatkowe atomy znajdują się na środku każdej ze ścian sześcianu (np. Ag, Al, Au, Cu)
- 4) Struktura oparta na sieci heksagonalnej –atomy znajdują się w wierzchołkach i środku podstawy graniastosłupa o podstawie w kształcie sześciokąta foremnego

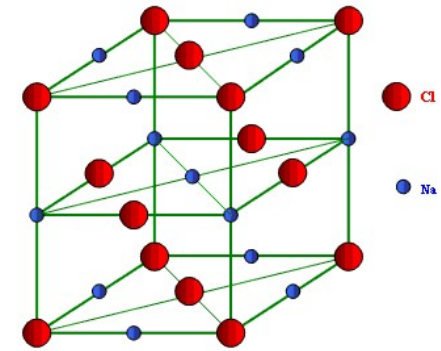


$$\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}}$$

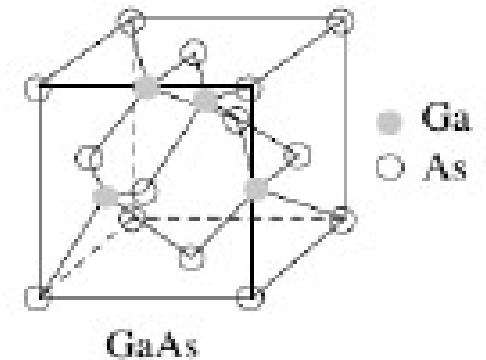
Struktura 3) jest przykładem struktury gęstego upakowania (atomy zajmują najmniejszą objętość w przestrzeni)

Wybrane struktury krystalograficzne złożone -sieci z bazą

a) Struktura soli kuchennej – złożenie dwóch sieci fcc o krawędzi sześcianu równej a przesuniętych względem siebie o wektor $\vec{\rho}_1 = \left[\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{a}{2} \right]$, wypełnionych przez różne atomy (np. Na i Cl w przypadku kryształu soli kuchennej NaCl), można też powiedzieć że wektor $\vec{\rho}_1 = \left[\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{a}{2} \right]$ wskazuje położenie dodatkowych atomów bazy w pojedynczej sieci fcc względem położenia węzłów sieci. W strukturze tej krystalizuje np. także LiF, KCl, AgCl.

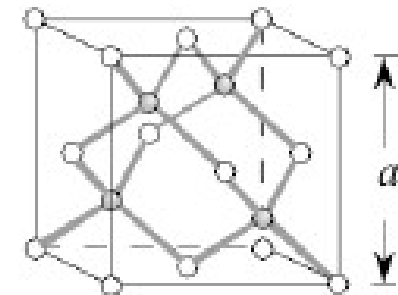


b) Struktura blendy cynkowej – złożenie dwóch sieci fcc o przesuniętych względem siebie o wektor $\vec{\rho}_1 = \left[\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4} \right]$ wypełnionych przez różne atomy. W strukturze tej krystalizuje np. GaAs, CdTe, CdS, SiS, ZnS.

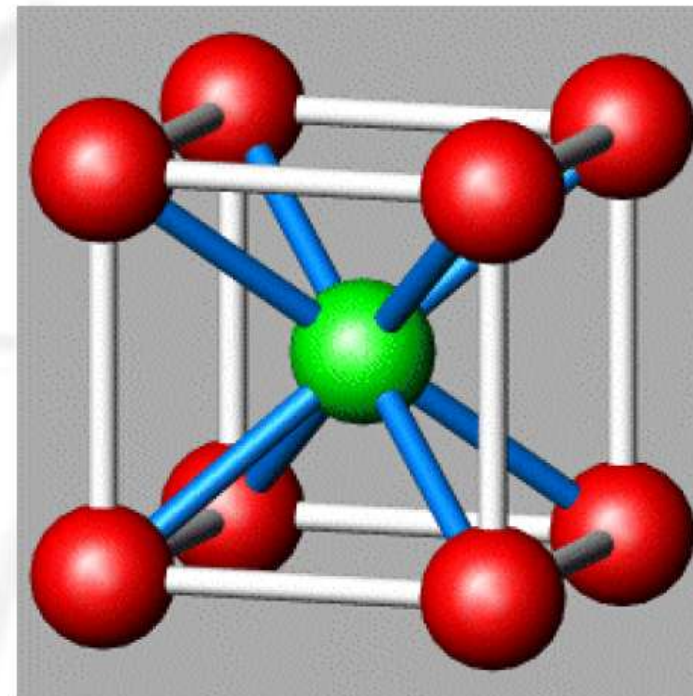


c) Struktura diamentu – złożenie dwóch sieci fcc przesuniętych względem siebie o wektor

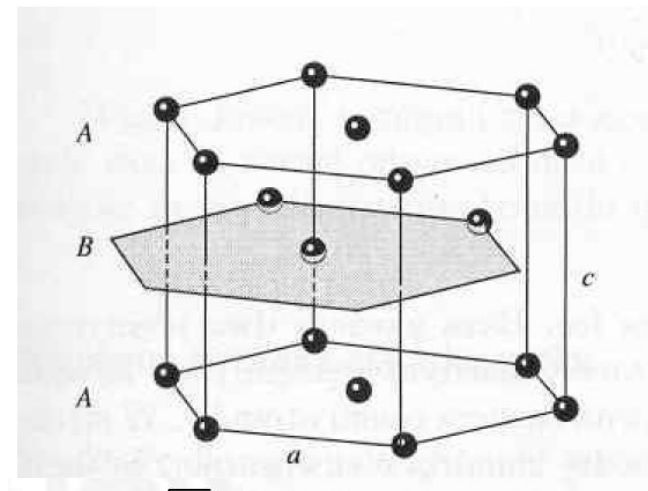
$\vec{\rho}_1 = \left[\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4} \right]$ wypełnionych przez te same atomy. W sieci tej krystalizuje np. węgiel w postaci diamentu, krzem, german.



d) Struktura chlorku cezu – złożenie dwóch sieci sc o przesuniętych względem siebie o wektor $\vec{\rho}_1 = \left[\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{a}{2} \right]$ wypełnionych przez różne atomy. W strukturze tej krystalizuje np. CsCl, CsBr, PbS, MnO .



e) Struktura hexagonalna gęsto upakowana – złożenie dwóch sieci hexagonalnych przesuniętych względem siebie. W strukturze tej krystalizuje np. Be, Cd, Mn .



$$\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}}$$

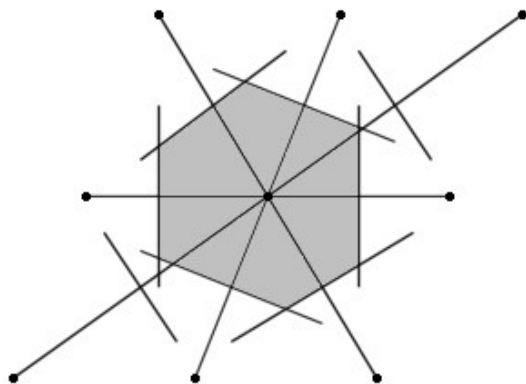
Komórka prosta i elementarna

Komórka elementarna to część kryształu, z której poprzez jej przemieszczanie (translacje) o wektory $\vec{T} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ można utworzyć cały kryształ. Na jedną komórkę elementarną przypada jeden węzeł sieci krystalograficznej.

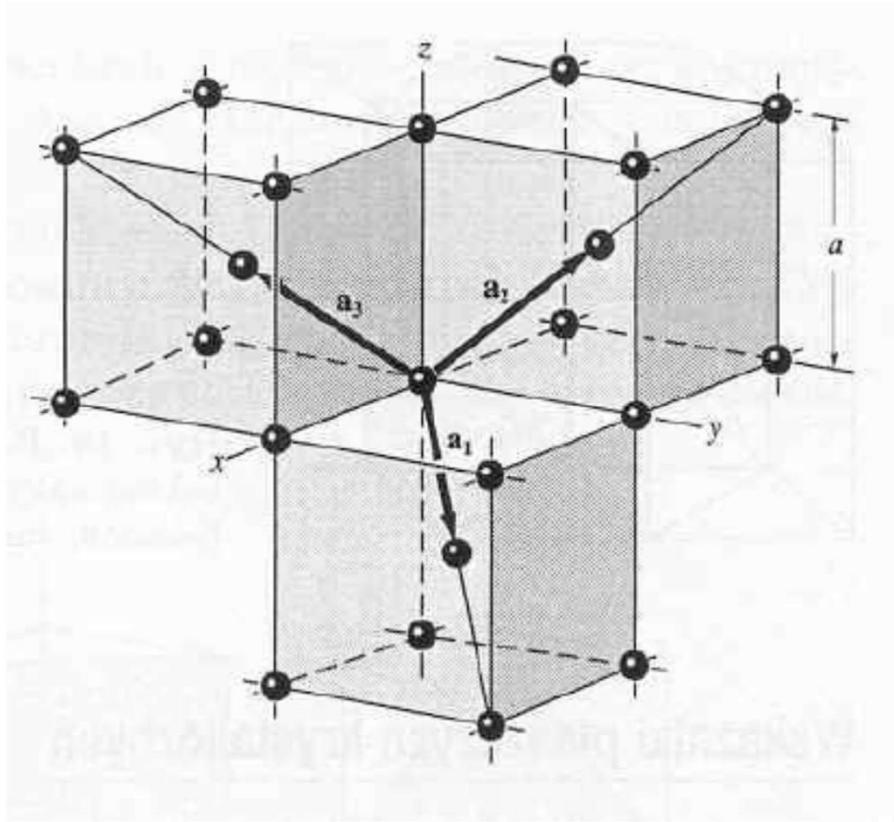
Przykłady wyboru komórki elementarnej

a) komórka prosta, której 3 krawędzie są określone przez wektory podstawowe (bazowe) sieci $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ zaś pozostałe krawędzie są do nich równoległe.

b) komórka Wignera-Seitza - jej ściany utworzone są przez płaszczyzny prostopadłe do wektorów łączących dany węzeł sieci z jego najbliższymi sąsiadami, przy czym płaszczyzny te leżą w połowie odległości między węzłami

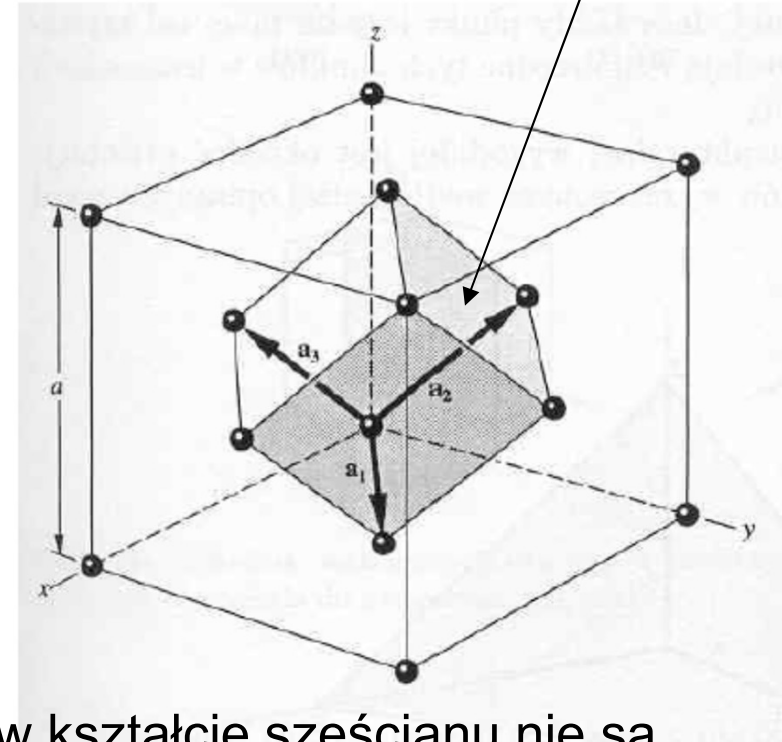


Przykład wyboru wektorów podstawowych sieci dla sieci bcc

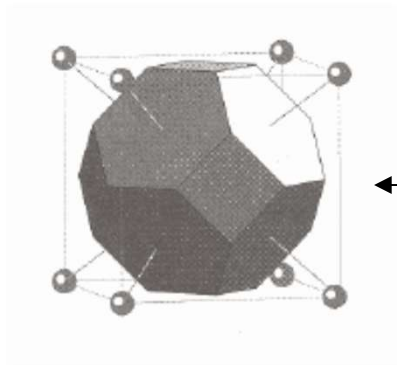


C.Kittel, WFSC, Rys 12,13, s.27

Przykład wyboru wektorów podstawowych sieci oraz komórki elementarnej będącej komórką prostą dla sieci fcc



Komórki w kształcie sześcianu nie są komórkami elementarnymi, gdyż na każdą z nich przypada więcej niż jeden węzeł, często określamy je mianem komórek umownych



Komórka Wignera-Seitz dla sieci bcc

Sieć odwrotna

Sieć odwrotna utworzona z węzłów, których położenie względem ustalonego punktu w przestrzeni odwrotnej określają wektory $\vec{G}$ spełniające warunki

$$\vec{G} \cdot \vec{T} = 2\pi p$$

p – liczba całkowita, $\vec{T}$ – dowolny wektor sieci prostej

Dowolny wektor sieci odwrotnej można przedstawić w postaci

$$\vec{G} = m_1 \vec{g}_1 + m_2 \vec{g}_2 + m_3 \vec{g}_3 \quad m_1, m_2, m_3 \text{ – liczby całkowite}$$

gdzie wektory podstawowe sieci odwrotnej $\vec{g}_j$ spełniają relację

$$\vec{a}_i \cdot \vec{g}_j = 2\pi \delta_{ij} \text{ gdzie } \vec{a}_i \text{ – wektory podstawowe sieci prostej}$$

Można je wybrać w postaci

$$\vec{g}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad \vec{g}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_2 (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)} \quad \vec{g}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_3 (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}$$

Siecią odwrotną do sieci fcc jest sieć bcc, zaś sieci bcc sieć fcc o krawędzi sześciangu równej $4\pi / a$ (a – długość krawędzi sześciangu w sieci prostej)

Siecią odwrotną do sieci sc jest sieć sc o krawędzi sześciangu równej $2\pi / a$

Każdy wektor sieci odwrotnej jest prostopadły do jakiejś płaszczyzny sieciowej w której leżą węzły sieci krystalicznej

Dowolną funkcję okresową o okresie sieci można przedstawić w postaci szeregu

$$f(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} f_{\vec{G}}$$

Przykładowe pytania testowe

1) Jakie wiązanie (oddziaływanie) występuje w cząsteczce wodoru?

- a) wiązanie kowalencyjne
- b) wiązanie jonowe
- c) wiązanie metaliczne
- d) oddziaływanie van der Waalsa

Zaznaczyć poprawną odpowiedź.

2) Jakie wiązanie (oddziaływanie) występuje w cząsteczce NaCl?

- a) wiązanie kowalencyjne
- b) wiązanie jonowe
- c) wiązanie metaliczne
- d) oddziaływanie van der Waalsa

Zaznaczyć poprawną odpowiedź.

3) Zaznaczyć wszystkie poprawne stwierdzenia spośród podanych poniżej dotyczących wiązania kowalencyjnego w cząsteczce wodoru

- a) Elektrony tworzące wiązanie znajdują się w stanie singletowym.
- b) Elektrony tworzące wiązanie znajdują się w stanie trypletowym.
- c) W stanie singletowym występuje większe prawdopodobieństwo znalezienia elektronów pomiędzy jądrami atomów wodoru niż w stanie trypletowym
- d) Elektrony tworzące wiązanie mają spiny ustawione równolegle do siebie