

5. Kryštály s iónovou a van der Waalsovou väzbou

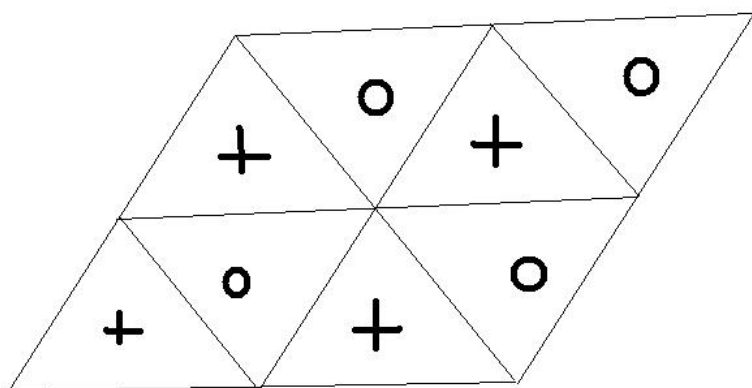
Kryštály inertných plynov

Budeme študovať veľký počet atómov inertného plynu, povedzme Ar. Budeme predpokladať, že atómy interagujú výlučne v pároch, a síce cez Lennard-Jonesov potenciál. Obmedzíme sa na prípad $T = 0$ a okrem tepelných fluktuácií zanedbáme aj kvantovomechanické fluktuácie. Naším cieľom bude nájsť konfiguráciu atómov s minimálnou energiou.

Budeme predpokladať, že konfiguráciou s minimálnou energiou je nejaký kryštál, t.j. periodické usporiadanie atómov. (Dôkaz neexistuje. Argument: v kryštáli sa to isté optimálne lokálne okolie stále opakuje.)

Lennard-Jonesov potenciál sa s rastúcou vzdialenosťou medzi atómami rýchlo blíži k nule. Preto sa zdá byť rozumné v prvom priblížení minimalizovať interakčnú energiu blízkych atómov. Tá je minimálna, ak majú blízke atómy optimálnu vzdialenosť $2^{1/6}\sigma$. Ak si atómy predstavíme ako gule s polomerom $2^{-5/6}\sigma$, potom optimálnej konfigurácii zodpovedajú dotýkajúce sa gule. Keďže všetky vzdialenosti medzi guľami sú aspoň $2^{-5/6}\sigma$, čím budú gule tesnejšie usporiadané, tým bude ich energia nižšia. Teda minimalizácia energie súvisí s úlohou o najtesnejšom usporiadaní gúl.¹

Hľadáme optimálnu konfiguráciu mechanickou analógiou: sypme gule do škatule.² Gule najprv zaplnia najnižšiu vrstvu a vytvoria trojuholníkové dláždenie dna škatule. Túto vrstvu označme A. Pri sypaní ďalších gúl začnú gule zapĺňať novú vrstvu v jamkách vytvorených spodnou vrstvou. V optimálnom prípade je nová vrstva opäť trojuholníková. Existujú dve možnosti na výber takejto vrstvy - B alebo C. Povedzme, že druhá vrstva bude typu B.



Obrázok 1: Čiary: trojuholníková vrstva A. Plusy: vrstva typu B. Kolieska: vrstva typu C.

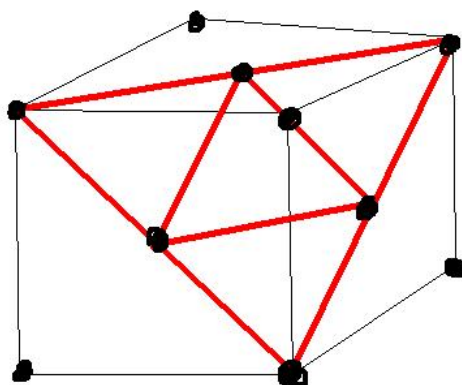
Tretia vrstva má opäť na výber z dvoch možností: môže byť typu A alebo C (jedinou podmienkou je, že musí byť rôzna od B). Teda radenie vrstiev môže byť ABA alebo ABC. Vzdialenosti atómov prvej a tretej vrstvy budú zjavne iné v konfiguráciách ABA a ABC, preto ich energie budú vo všeobecnosti iné. Existujú teda dve možnosti:

¹Neskôr uvidíme, že rôznym konfiguráciám s rovnakou hustotou gúl zodpovedajú rôzne energie. Úlohy teda nie sú totožné, iba príbuzné.

²Škatuľa nech je dostatočne veľká, aby sme mohli zanedbať vplyv jej okrajov na optimálne usporiadanie gúl.

- Interakcie “obvrstvu” preferujú rovnaké vrstvy. Výsledkom je konfigurácia ABA. Aplikovaním argumentu o rovnakosti pre 4. vrstvu potom dostaneme ABAB a indukciou ...ABABAB... nazývame hcp (hexagonal close packed)
- Interakcie “obvrstvu” preferujú rôzne vrstvy. Výsledkom je konfigurácia ABC. Aplikovaním argumentu o rôznosti pre 4. vrstvu potom dostaneme ABCA a indukciou ...ABCABCABC... nazývame fcc (face centered cubic)

Kryštál fcc patrí medzi kubické kryštály. Všetky jeho body možno dostať z jednoduchéj kubickéj mriežky pridaním stredov všetkých elementárnych stien. (Najlepšie to vidno pri pohľade na elementárnu kocku v smere jej telesovej uhlopriečky.)



Obrázok 2: Čierne body: fcc mriežka. Červené čiary ukazujú tesne usporiadanú rovinu kolmú na telesovú uhlopriečku.

Kohézna energia kryštálov inertných plynov

Energia kryštálu inertného plynu je

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U(R_{ij}) = \frac{N}{2} \sum_{\mathbf{R} \neq 0} U(|\mathbf{R}|),$$

kde v druhej rovnici sme predpokladali, že všetky body mriežky majú rovnaký potenciál. Tento predpoklad je splnený napr. pre fcc a hcp mriežky.

Nech a označuje vzdialenosť najbližších susedov v mriežke. Namiesto sady spojnic $\mathbf{R}$ zvoleného bodu so všetkými ostatnými bodmi mriežky zavedme bezrozmerné vektory $\mathbf{x} = \mathbf{R}/a$. Potom energiu kryštálu možno písať

$$\frac{E}{N} = 2\varepsilon \left[A_{12} \left(\frac{\sigma}{a} \right)^{12} - A_6 \left(\frac{\sigma}{a} \right)^6 \right],$$

kde sme zaviedli označenie

$$A_n = \sum_{\mathbf{x} \neq 0} \frac{1}{|\mathbf{x}|^n}$$

pre bezrozmerné mriežkové sumy. Koeficienty A_n sú dané iba geometriou mriežky. Napríklad pre fcc mriežku, ktorej sa týkajú všetky numerické odhady v tomto odstavci, $A_6 = 14.45$, $A_{12} = 12.13$.

Rovnovážnu mriežkovú konštantu možno nájsť minimalizáciou energie podľa a , $\partial E/\partial a = 0$. Dostávame tak

$$a = \left(\frac{2A_{12}}{A_6} \right)^{1/6} \sigma \approx 1.09\sigma.$$

Kohéznú energiu kryštálu definujeme ako energiu, ktorú treba dodať na rozobranie kryštálu na sadu nekonečne vzdialených atómov (energia tohto stavu je nulová). Preto kohézna energia na 1 časticu je

$$e = \frac{E}{N} = -\frac{A_6^2}{2A_{12}}\varepsilon \approx -8.6\varepsilon$$

Modul objemovej stlačiteľnosti je definovaný

$$B = -V \frac{\partial p}{\partial V} = -v \frac{\partial p}{\partial v} = v \frac{\partial^2 e}{\partial v^2}$$

kde sme v druhej rovnici zaviedli objem na 1 časticu $v = V/N$ a v poslednej rovnici sme využili $p = -\partial E/\partial V$.

V fcc mriežke $v = a^3/\sqrt{2}$ a preto závislosť energie kryštálu od v možno písať v tvare

$$e = \varepsilon \left[\frac{A_{12}}{2} \frac{\sigma^{12}}{v^4} - A_6 \frac{\sigma^6}{v^2} \right],$$

Výpočtom druhej derivácie podľa v v minime potom dostávame

$$B = \frac{4A_6^{5/2}}{A_{12}^{3/2}} \frac{\varepsilon}{\sigma^3} \approx 75 \frac{\varepsilon}{\sigma^3}$$

Porovnanie experimentálnych hodnôt rovnovážnej mriežkovej konštanty, kohéznej energie a modulu objemovej stlačiteľnosti s teoretickými predpoveďami:

	Ne	Ar	Kr	Xe
$a/(1.09\sigma)$	1.05	1.01	1.00	1.00
$ E /(8.6\varepsilon)$	0.74	0.90	0.92	0.99
$B/(75\varepsilon/\sigma^3)$	0.61	0.85	1.01	0.95

Čím ťažšie prvky, tým lepší súlad! Vysvetlenie: efekt kvantových fluktuácií je pre ťažké prvky malý. V He sú kvantové fluktuácie pri $T = 0$ tak veľké, že vedú k roztopeniu kryštálu!

Iónové kryštály

Prototypom je kryštál NaCl, v ktorom atómy Na a Cl vytvárajú dve navzájom do seba vnorené fcc mriežky. Každý atóm jedného druhu má 6 najbližších susedov opačného druhu.

Podstata iónovej väzby je nasledovná: kvôli veľkému rozdielu elektrónových afínít sa sodík ionizuje na kation Na^+ , kým chlór viaže dodatočný elektrón a vytvára anión Cl^- . Nabité ióny sa následne priťahujú elektrostatickými silami, čo vedie ku konečnej kohéznej energii. Elektrostatická energia sa optimalizuje pre minimálne vzdialenosti medzi iónmi. Proces zmršťovania kryštálu sa zastaví, keď sa ióny (model tuhých gúl) začnú dotýkať.

Energetická bilancia tvorby iónov je predmetom kvantovej chémie a tu uvádzame iba empirické dáta:



t.j. na ionizáciu Na treba dodať $\varepsilon_i = 5.14 \text{ eV}$, kým pri záchyťe voľného elektrónu atómom Cl sa uvoľní $\varepsilon_a = 3.61 \text{ eV}$. Teda na prenesenie elektrónu z atómu Na na nekonečne vzdialený atóm Cl treba dodať $\varepsilon_i - \varepsilon_a = 1.53 \text{ eV}$. Väzba vzniká až priblížením iónov na konečnú vzdialenosť.

Predpokladajme teraz, že interakčná energia dvoch iónov vo vzdialenosti R je

$$U(R) = 4\varepsilon \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} \pm \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R}$$

Prvý člen popisuje odpudivé sily na malých vzdialenostiach. Zanedbali sme rozdiely v odpudzovaní Na-Na, Cl-Cl a Na-Cl, pretože zjavne dominuje iba jeden z nich, a sice Na-Cl. Druhý člen popisuje coulombovské sily medzi rovnakými (+) a rôznymi (-) iónmi.

Uvažujme kryštál s N atómami Na a N atómami Cl. Energia kryštálu je

$$\frac{E}{N} = \varepsilon_i - \varepsilon_a + \sum_{\mathbf{R} \neq 0} U(R) = \varepsilon_i - \varepsilon_a + 4A_{12}\varepsilon \left(\frac{\sigma}{a}\right)^{12} - \alpha \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a}$$

V prvej rovnici sme uvážili fakt, že interakčná energia $2N$ atómov $= N \times$ potenciál jedného iónu Na^+ . V druhej rovnici sme označili najkratšiu vzdialenosť Na-Cl ako a a zaviedli sme

$$A_{12} = \sum_{\mathbf{x} \neq 0} \frac{1}{|\mathbf{x}|^{12}}$$

$$\alpha = \sum_{\mathbf{x} \neq 0} \frac{\pm 1}{|\mathbf{x}|}$$

kde $\mathbf{x} = \mathbf{R}/a$ beží cez spojnice zvoleného iónu so všetkými ostatnými iónmi v mriežke. Pre najbližších susedov Na-Cl teda platí $|\mathbf{x}| = 1$. Znamienko v sume pre α sa volí kladné (záporné) pre spojnice s opačne (rovnako) nabitými iónmi (vzhľadom k zvolenému iónu).

Konštanta α sa nazýva Madelungova. Suma, ktorá ju definuje, je formálne divergentná, a preto je potrebné počítať ju veľmi pozorne. Pre kryštál typu NaCl $\alpha = 1.748$.

Minimalizáciou energie $E(a)$ možno určiť rovnovážnu vzdialenosť a , kohéznou energiu kryštálu a modul objemovej stlačiteľnosti. My sa touto úlohou nebudeme zaoberať. Experimentálne hodnoty pre NaCl sú: $a = 2.82 \text{ \AA}$, $E/N = -6.37 \text{ eV}$.