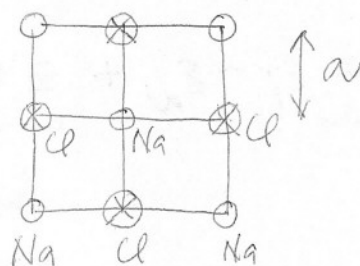


Väťba v kryštáloch

7

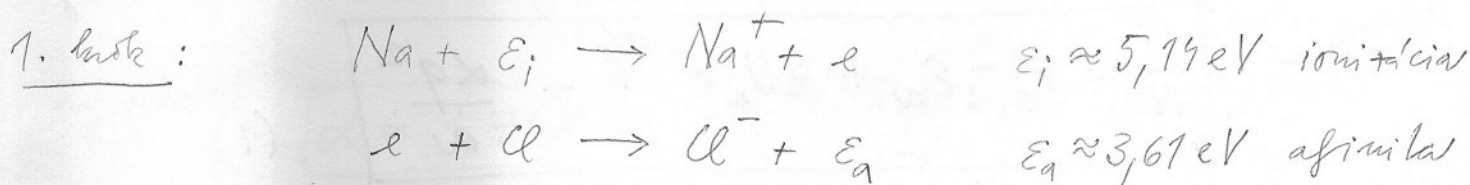
A) Iónové kryštáľy

príklad: NaCl



Kryštál vzniká zo súboru N neutrálneho atómov Na
a N neutrálneho atómov Cl

v 2 krokoch:



Teda na reakciu $\text{NaCl} \rightarrow \underbrace{\text{Na}^+ + \text{Cl}^-}_{\text{nehomotné častice}}$ treba dodať energiu

2. krok: ióny sa usporiadajú do mriežky, čím tužia svoju energiu

interakčná energia 2 iónov:

$$U(R) = U_0 e^{-\frac{R}{\rho}} \pm \frac{q^2}{R}$$

keď $q^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$

Priradiť energiu voči myšlienke neutrálneho atómu:

$$E = N(\epsilon_i - \epsilon_a) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U(R_i - R_j)$$

$$\frac{E}{N} = \epsilon_i - \epsilon_a + \sum_{R \neq 0} \left[U_0 e^{-\frac{R}{\rho}} \mp \frac{q^2}{R} \right]$$

R = rel. vzdialenosť referenčného atómu ku všetkým ostatným atómom

odpudivá sila
príťažlivá sila
číslo
fenomenológia

Definujeme normovaný vektorem vzdáleností atomů

$$R = a \rho$$

Potom
$$\frac{E}{N} = \varepsilon_i - \varepsilon_a + \underbrace{z U_0 e^{-\frac{a}{\rho}}}_{\text{tu máme}} - \frac{q^2}{a} \sum_{r \neq 0} \frac{\pm 1}{r}$$

pro NaCl $z = 6$ ←

poslechli i to
z majli třel mader

Madelungova konstanta:

$$\alpha = \sum_{r \neq 0} \frac{\pm 1}{r}$$

→ charakterizuje
geometriu
místy

Potom
$$\frac{E}{N} = \varepsilon_i - \varepsilon_a + z U_0 e^{-a/\rho} - \frac{\alpha q^2}{a} \quad (1)$$

Rovnovážná rovnice konstanty: $\frac{\partial E}{\partial a} \stackrel{!}{=} 0$

$$\rightarrow a^2 e^{-a/\rho} = \frac{\alpha q^2 \rho}{z U_0} \quad (2)$$

dovedeme (2) do (1). Potom

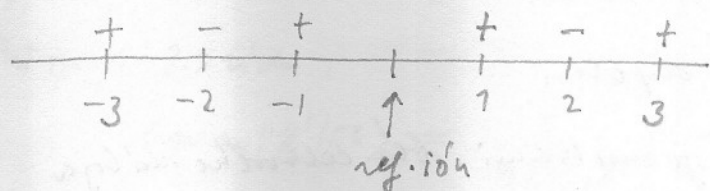
$$\frac{E}{N} = \varepsilon_i - \varepsilon_a - \frac{\alpha q^2}{a} \left(1 - \frac{\rho}{a}\right) \quad (3)$$

↓
Madelungova energie

Výpočet Madelungovy konstanty:

nekonečný řad pro α může být přeusporiádáný tak, aby
po řádání šel do konvergentního řádu
→ třeba zohlednit rozumné pořadí řádání

Příklad: α pro jednorozměrný krystal



$$\alpha = 2 \left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \dots \right)$$

↑
kladné a záporné z

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \dots$$

$$\rightarrow \boxed{\alpha = 2 \ln 2}$$

V lož usměrněte křivku pročet rovnice (pro mřížku NaCl)

$$\alpha = - \sum_{k,l,m} \frac{(-1)^{k+l+m}}{\sqrt{k^2+l^2+m^2}}$$

→ s výčtem bodu
 $k=l=m=0$

výsledek: $\boxed{\alpha = 1,748}$

$\alpha > 1$. Proto krystal stabilizuje
ale 1 molekula Na^+Cl^- .

NaCl: exp. hodnota $a = 2,82 \text{ \AA}$

→ Madelungova energie
(bez odpovídající energie) $\frac{\alpha q^2}{a} = 8,93 \text{ eV}$

Exp. hodnota křivky energie ionů $\frac{\alpha q^2}{a} \left(1 - \frac{\rho}{a} \right) = 7,9 \text{ eV}$

$\frac{\rho}{a} = 0,11$ alebo $\boxed{\rho = 0,31 \text{ \AA}}$

↓ z rovnice (3)

↓
odpovídající energie $\approx 10\%$ přitažlivé
elektrostatické energie

$$\frac{E}{N} = (5,14 - 3,61 - 7,9) \text{ eV}$$

$$\boxed{\frac{E}{N} = -6,37 \text{ eV}} < 0 \text{ a proto}$$

stabilní
všechny neutrální atomy

to znamená hodnota a, ρ mámo

z rovnice (2) můžeme $\geq U_0$ (repulzivní energie)

Křivka exponenciální závislosti velmi citlivě na přesnost ρ

Křivka odpovídá $\geq U_0 \approx 6600 \text{ eV}$

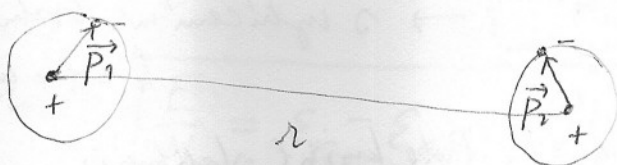
4)

B) van der Waals - Londonova väzba

= väzba medzi fluktuujúciimi dipólmi

vplyvuje na medzi slaboťami jednoducho bez celkového náboja
a bez dipólového momentu, napr. inertné plyny alebo organické
molekuly

Najjednoduchší príklad: dva medzi dvoma H atómami táleto
od seba (dipólový moment atómu H
v takomto stave = 0)



$r \gg$ Bohrov polomer
pretože vlnový funkcie
môžu táleto

zákl. stav: $|00\rangle$ --- energia $2\varepsilon_0$

excitované stavy: $|nm\rangle$ --- energia $\varepsilon_n + \varepsilon_m$ } pre minimálnu energiu atómov

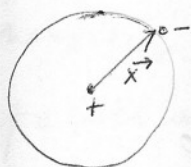
malá formula:

$$H' = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \left[\frac{\vec{P}_1 \cdot \vec{P}_2}{r^3} - 3 \frac{(\vec{P}_1 \cdot \vec{r})(\vec{P}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} \right] \quad \text{dipól-dipólová interakcia}$$

Korekcia k energii základ. stavu:

$$\delta E = \langle 00 | H' | 00 \rangle - \sum_{nm} \frac{|\langle nm | H' | 00 \rangle|^2}{\varepsilon_n + \varepsilon_m - 2\varepsilon_0} + \dots$$

Pracujeme matricové elementy operátora dipólového momentu $\vec{p} = e\vec{x}$



$$\vec{p}_{nm} = \langle n | \vec{p} | m \rangle$$

$|n\rangle, |m\rangle$ = rôzne stavy toho istého atómu

Platí:

$$\vec{p}_{00} = \langle 0 | e\vec{x} | 0 \rangle = e \int d^3x |\varphi_0(x)|^2 \vec{x} = 0$$

↓
f. = 0 ↓
nef. = 0

Prilo $\langle 00 | H' | 00 \rangle = 0$

Príprava 2. riadku:

$$\langle m m | H' | 00 \rangle = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\lambda^3} (\vec{p}_{m0} \cdot \vec{p}_{m0} - 3 \vec{p}_{m0} \cdot \hat{r} \vec{p}_{m0} \cdot \hat{r})$$



$\hat{r} =$ jednotkový vektor
v smere $\vec{r}$

$$\delta E = - \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0\lambda^3} \right)^2 \sum_{n \neq 0} \sum_{m \neq 0} \frac{1}{\epsilon_n + \epsilon_m - 2\epsilon_0} (\vec{p}_{n0} \cdot \vec{p}_{m0} - 3 \vec{p}_{n0} \cdot \hat{r} \vec{p}_{m0} \cdot \hat{r})^2$$

príťažlivá interakcia, $\delta E \propto -\frac{1}{\lambda^6}$

rádový odhad veľkosti: $\delta E \sim -\frac{1}{E_0} \left(\frac{e^2 q_B^2}{4\pi\epsilon_0\lambda^3} \right)^2$

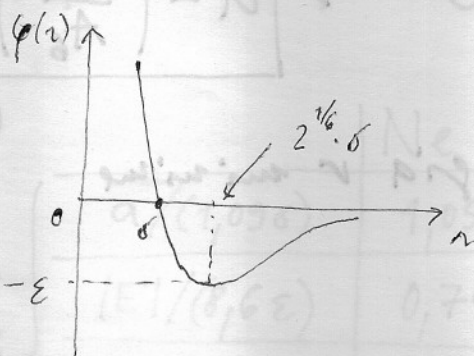
$q_B =$ Bohrov
potencia

$E_0 =$ energia základného
stavu

pre malé vzdialenosti: odpudivá interakcia

(Pauliho vylučovací princíp) $\rightarrow$ fenomenologická formula (Lennard-Jones):

$$\varphi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$



$\sigma =$ charakteristická dĺžka

$\epsilon =$ charakteristická energia

Príklad: kryštalový inertný plynný

parametre ϵ, σ môžeme nájsť zo skutočných dát

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
ϵ (eV)	$8,6 \cdot 10^{-4}$	0,0037	0,0104	0,0104	0,02
σ (Å)	2,56	2,74	3,40	3,65	3,98

- 6) Teht meil me kondensaarim' energiat, miselkui kontakts a uual ofeureg' mlaiklauri kugl' loo iueh'g'el plynat. 70 tual'g'el leuaret-Joneu'g'el fokuaid'lar

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

$$\frac{E}{N} = \frac{1}{2} \sum_{R \neq 0} 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]$$

zaredim' beuormuim' uolialeuol' $R = x \cdot a$; $a = \text{uualal. uaj th' n'cl. mueler}$

$$\frac{E}{N} = 2\varepsilon \sum_{x \neq 0} \left[\left(\frac{\sigma}{a} \right)^{12} \frac{1}{x^{12}} - \left(\frac{\sigma}{a} \right)^6 \frac{1}{x^6} \right]$$

Definuime $A_n = \sum_{x \neq 0} \frac{1}{x^n}$... charaktir'ik' geometrie uue fly

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

1. Reruoit'ua uolialeuol' $\frac{\partial E}{\partial a} \stackrel{!}{=} 0 \rightarrow a = \left(\frac{2A_{12}}{A_6} \right)^{1/6} \sigma$ (4)

2. Kolu'tua energia / 1 car'ica = energia r' uiniue

$$\frac{E}{N} = - \frac{A_6^2}{2A_{12}} \varepsilon \quad (5)$$

3. Modul objeureg' mlaiklauri

$$B = -V \frac{\partial P}{\partial V}$$

$$P = - \frac{\partial E}{\partial V} = - \frac{\partial e}{\partial v}$$

$$E = e \cdot N$$

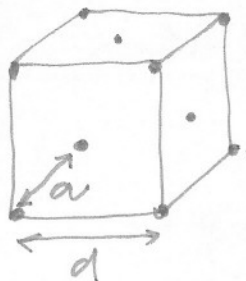
$$V = v \cdot N$$

$$\rightarrow B = v \frac{\partial^2 e}{\partial v^2}$$

uual'ole
energia

objeum / 1 car'.

fcc mrieška:



$$a = \frac{d}{\sqrt{2}}$$

$$v = \frac{a^3}{4} = \frac{a^3}{\sqrt{2}}$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial v} = \frac{\partial a}{\partial v} \frac{\partial}{\partial a} = \frac{\sqrt{2}}{3a^2} \frac{\partial}{\partial a} \right]$$

$$B = v \frac{\partial^2 w}{\partial v^2} = \frac{\sqrt{2}}{9} a \frac{\partial}{\partial a} \left(\frac{1}{a^2} \frac{\partial w}{\partial a} \right) = \frac{\sqrt{2}}{9} \frac{12\varepsilon}{a^3} \left[30 A_{12} \left(\frac{\sigma}{a} \right)^{12} - 9 A_6 \left(\frac{\sigma}{a} \right)^6 \right]$$

→ v rovnovážnej polohe

$$\left[B = \frac{4\varepsilon}{\sigma^3} A_{12} \left(\frac{A_6}{A_{12}} \right)^{5/2} \right] \quad (6)$$

fcc mrieška: $A_6 \doteq 14,45$

$A_{12} \doteq 12,13$

→ Teória predpovedá $a \doteq 1,09\sigma$, $E = -8,6\varepsilon$, $B = 75 \frac{\varepsilon}{\sigma^3}$

porovnanie experimentu
a teórie

	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 ľahšie prvky, tým lepší súlad
teórie s experimentom!

QM koučka: zahrnúť do $\frac{E}{N}$ energií uvoľnených kmitov
atómov; v prípade He uvoľnené kmity vedú na roztopenie kryštálu!