

# Ylemijhe usi u kristalid (Kittel)

- Pajim kohezivne energije: energija, potrebna da razdvojimo kristal na posamezne atome na nekakvi razdalji.

## 1.) Kristali zlahtnih plinov (molekularni kristali vo Arshnftu)

- Zelo majhne kohezivne energije <sup>Dittel 0.</sup>  $Kr: 0,02 eV/at$ ;  $Am: 0,08$   
 $Ok; 1 at.$

- Usi, rozen  $He^3$  in  $He^4$ , tvorija FCC kristale, izolatorji, zelo nizke tali T talisra

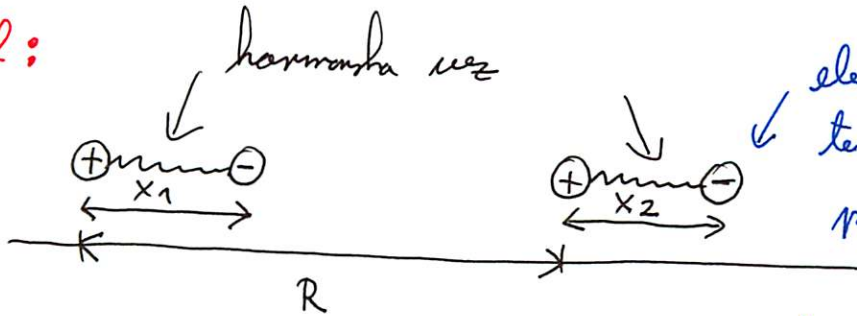
- Atomi imajo zelo velike ionizacijske energije <sup>(10-20 eV)</sup>, zapoljene lupine, povrselohita valaja in simetrična.

### Van der Waalsova us:



Ye posledica induciranih dipolnih momentov, ki motanja, ko zlahčana dva atoma zlahtnih plinov

### Model:



elektronski oblaka, kotnega težine in tudi polarizacijske preobrazbo glede na  $\oplus$

+ iona sta pri miru, elektronski oblaka  $\ominus$  obravnavamo kot delca, ki oscilirata okoli

$$H_0 = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{k}{2} x_1^2 + \frac{p_2^2}{2m} + \frac{k}{2} x_2^2 ; \quad p_i: \text{gib. količina el.}$$

$x_i: \text{koordinati}$

$k = m \omega_0^2$ ;  $\omega_0$  je frekvenca ~~resanja~~ najvišjiteje absorb. iste.

$$H_i = \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{R+x_2-x_1} - \frac{e^2}{R-x_1} - \frac{e^2}{R+x_2} \approx \left[ -\frac{2e^2 x_1 x_2}{R^3} \right]$$

Resen: člena  $-\frac{e^2}{x_1}$  in  $-\frac{e^2}{x_2}$  sta že upoštevana v  $h_0$  ozimma  $\omega_0$

Novi spremenljivke:

$$X_s = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_1 + x_2); \quad X_a = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_1 - x_2)$$

$$p_s = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_1 + p_2); \quad p_a = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_1 - p_2)$$

⇓

Dva neodvisna herm. oscilatorja

$$H = \left[ \frac{p_s^2}{2m} + \frac{1}{2} \left( k - \frac{2e^2}{R^3} \right) X_s^2 \right] + \left[ \frac{p_a^2}{2m} + \frac{1}{2} \left( k + \frac{2e^2}{R^3} \right) X_a^2 \right]$$

$$\omega_{\pm} = \sqrt{\frac{k \pm \frac{2e^2}{R^3}}{m}} = \omega_0 \left[ 1 \pm \frac{e^2}{kR^3} - \frac{e^4}{2k^2R^6} \pm \dots \right] = \omega_0 + \frac{\Delta\omega_s}{(\Delta\omega_a)}$$

Nižnja energija nelinearnega sistema:  $E_0 = 2 \frac{\pm \omega_0}{2}$  (dva oscilatorja,  $\pm$  doprinese  $\frac{\pm \omega_0}{2}$ ). Zoridi sklonitve se energijska zmiza:

$$E_{sklon} = E_0 + \frac{1}{2} \pm (\Delta\omega_s + \Delta\omega_a) =$$

$$= \pm \omega_0 - \pm \omega_0 \frac{e^4}{2k^2R^6} = \underline{\underline{\pm \omega_0 - \frac{A}{R^6}}}$$

$$A = \pm \omega_0 \cdot e^4; \quad e: \text{el. polarizabilnost}$$

Von der Waalsova oz.

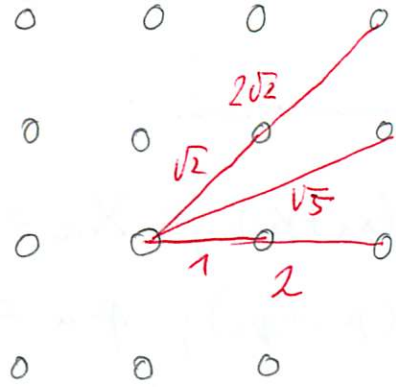
Zanderova sklonitev!

- Če isto trenutni pojav  $k \rightarrow 0 \Rightarrow A \Rightarrow 0!$

- Ni posledica prebrivanja orbital med sosed. atomi! (osirana gostota nuleja!)

Primer:

$$\sum_{j=1}^{\infty} \left( \frac{1}{r_{ij}} \right)^n = \frac{4}{1^n} + \frac{4}{\sqrt{2}^n} + \frac{4}{2^n} + \frac{8}{(\sqrt{5})^n} + \frac{4}{(2\sqrt{2})^n} + \dots$$

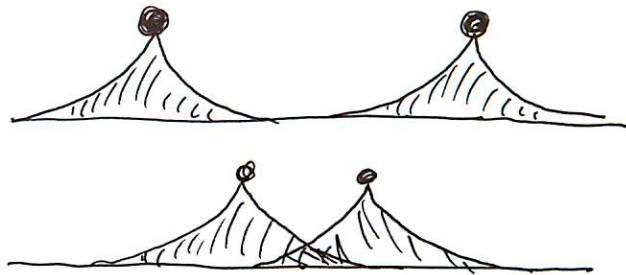


*[Faint, mostly illegible handwritten notes in red and black ink, including some mathematical expressions and a signature.]*

*[Handwritten signature or name.]*

Odložna interakcija:

Lennard - Jones

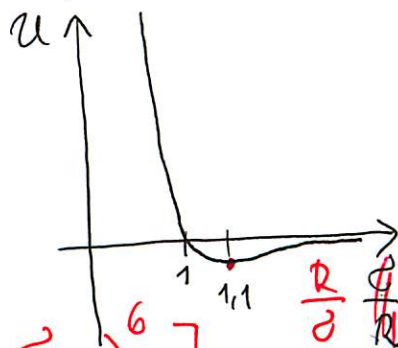


$$U(R) = 4 \epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]$$

van der Waals (Londa)

Prehrameni orbital + Pauli - odložna interakcija.  $\Rightarrow$  prevzema prevzema  $e^-$  v isti orbitalne

$F(R) = - \frac{dU}{dR} \Rightarrow$  minimum pri  $\frac{\sigma}{R} = 2^{\frac{1}{6}}$



Davranje mrežno razdalj:

$$U_{tot} = \frac{N}{2} (4 \epsilon) \sum_j \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

$\uparrow$   
dejavna sit.  $j$  (i fiksen)

$r_{ij} \cdot R$  je razdalja med atomoma  $\vec{R}_i$  ter  $\vec{R}_j$ ;  $R$  je razdalja med najbližjima sosedoma!

FCC:  $\sum_j^{-12} r_{ij} = 12,13188$ ;  $\sum_j^{-6} r_{ij} = 14,45392$

12 m. sosedov

hitro konvergira zaradi velike potence  $( )^{12}!$

$$\frac{dU_{tot}}{dR} = 0 = -2NE \left[ 12 \cdot 12,13 \cdot \frac{\sigma^{12}}{R^{13}} - 6 \cdot 14,45 \frac{\sigma^6}{R^7} \right]$$

$\frac{R_0}{\sigma} = 1,09$

	Ne	Ar	Kr	Xe
$\frac{R_0}{\sigma}$	1,14	1,11	1,10	1,09

Čim  $R_0$  lahko dobimo neodvisno:

**Ylahesivna energija:**

$$U_{\text{tot}}(R) = 2NE \left[ 12,13 \left( \frac{\sigma}{R} \right)^{12} - 14,45 \left( \frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]$$

$$U_{\text{tot}}(R_0) = -2,15 (4NE)$$

Veľsja za me limitale elektirih plivan. FCC struktura

Te niso upitane kvantne fluktvacije (micka nihanja). Zato

se vedtavenja:

	Ne	Ar	Kr	Xe
Odstopanja od $U_{\text{tot}}(R_0)$	28	10	6	4 %

$H_{\text{kin}} = \frac{p^2}{2m} = \left( \frac{h}{\lambda} \right)^2 \frac{1}{2m} \propto \frac{1}{M}$  laži atom, veĳja kvantitativna  $\Rightarrow$  veĳja  $R_0$  a!

energija  $\Rightarrow$  veĳja popraveh h  $U_{\text{tot}}$

	Ne <sup>20</sup>	Xe <sup>22</sup>
$R_0$	4,4644	4,4559

**2.) Yonshi limitale**

NaCl	(0,0,0)	Na <sup>+</sup>	CrCl	(0,0,0)	Cr <sup>+</sup>
FCC	( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ )	Cl <sup>-</sup>	SC	( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ )	Cl <sup>-</sup>

- Parametri ioni Na<sup>+</sup> (1s<sup>2</sup>, 2s<sup>1</sup>, 2p<sup>6</sup>) } imajo zakljuene (valne) kerine  
 Cl<sup>-</sup> (... 3s<sup>2</sup>, 3p<sup>6</sup>) } podoben, kot at elekt. plivan.

- Yonsha vez! poravnalivne naloga (~ sferino simetriine?)

$W_I = 5,14 \text{ eV}$  Yonizacija Na +  $W_I \Rightarrow \text{Na}^+ + e$

$W_A = 3,61 \text{ eV}$  Elekt. afiniteta Cl + Cl  $\Rightarrow \text{Cl}^- + W_A$

$W_C = 7,9 \text{ eV}$  Ylahesivna energija Na<sup>+</sup> + Cl<sup>-</sup>  $\Rightarrow \text{NaCl} + W_C$

Elektromna gubata ~~u~~ preteriva u bližini ione!

$$\Rightarrow Na + Cl \rightarrow NaCl + \underbrace{(W_c + W_a - W_I)}_{\text{Energija na 6,4 eV molekula!}}$$

To velja le za eno molekulo?  
 Kaj pa elektrodatska energija celotnega kristala?

- Elektrodatska - Madelungova energija:

V ionskih kristalih igra vloga van der Waalsova interakcija "mojzna uloga"  $\sim 2\%$

Interakcijska energija

med eno ion (i)

$U_i$  ni odvisen od tega, ali je i kladni ali -?

$$U_i = \sum_j' U_{ij}; \quad (j \neq i)$$

$U_{tot} = N U_i$ ;  $N$  molekul  
 parametrizacija  $\frac{1}{R^{12}}$  cel. int.

$U_{ij}$ : interakcijska energija para

$$U_{ij} = \begin{cases} \lambda l^{-\frac{R}{S}} - \frac{l^2}{4\pi\epsilon_0 R} & (\text{najbližji sosed}) \\ \pm \frac{l^2}{4\pi\epsilon_0 \mu_{ij} R} & (\text{inac}) \end{cases}$$

$$U_{tot} = N U_i = N \left( Z \lambda l^{-\frac{R}{S}} - \frac{\alpha l^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right)$$

Z: št. najbližjih sosedov

$\alpha$ : Madelungova konstanta:

$$\alpha = \sum_j' \frac{(\pm)}{\mu_{ij}}$$

Odvijma le cel simetriji (krist. struktura)

Racun v ravnovesju:

$$\frac{dU_{\text{tot}}}{dR} = N \frac{dU_i}{dR} = -\frac{Nz\lambda}{S} e^{-\frac{R}{S}} + \frac{N\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 R^2} = 0$$

$$R_0^2 e^{-\frac{R_0}{S}} = \frac{S\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 z\lambda}$$

$$U_{\text{tot}} = -\frac{N\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{S}{R_0}\right)$$

Madelungova energija.

- Izračun  $\alpha$ :

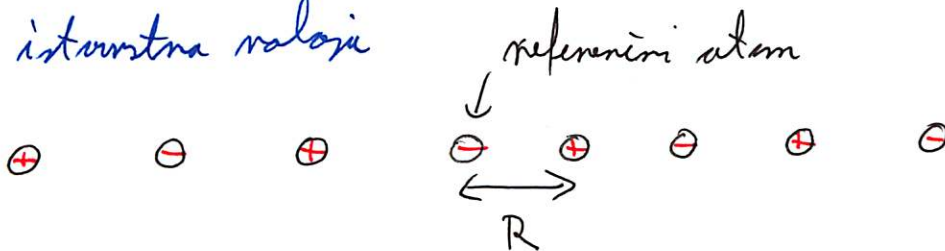
$$\alpha = \sum_j' \frac{(\pm)}{r_{ij}} \quad \text{ali} \quad \frac{\alpha}{R} = \sum_j' \frac{(\pm)}{r_j} \quad i$$

$r_j$  vzdalja  $j$ -tega atoma od referenčnega atoma.

- izbranemu referenčni atom
- določimo vse ionske, ki so v neki vzd. atoma.
- določimo predznak  $r_{ij}$

+ : različna valovanja

- : istovrstna valovanja



$$\frac{\alpha}{R} = 2 \left[ \frac{1}{R} - \frac{1}{2R} + \frac{1}{3R} - \frac{1}{4R} + \dots \right]$$

$$\alpha = 2 \left[ 1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots \right] = 2 \ln 2$$

	$\alpha$
$\text{NaCl}$	1,747566
$\text{CsCl}$	1,762675
$\text{ZnS}$	1,6381

Cink blenda

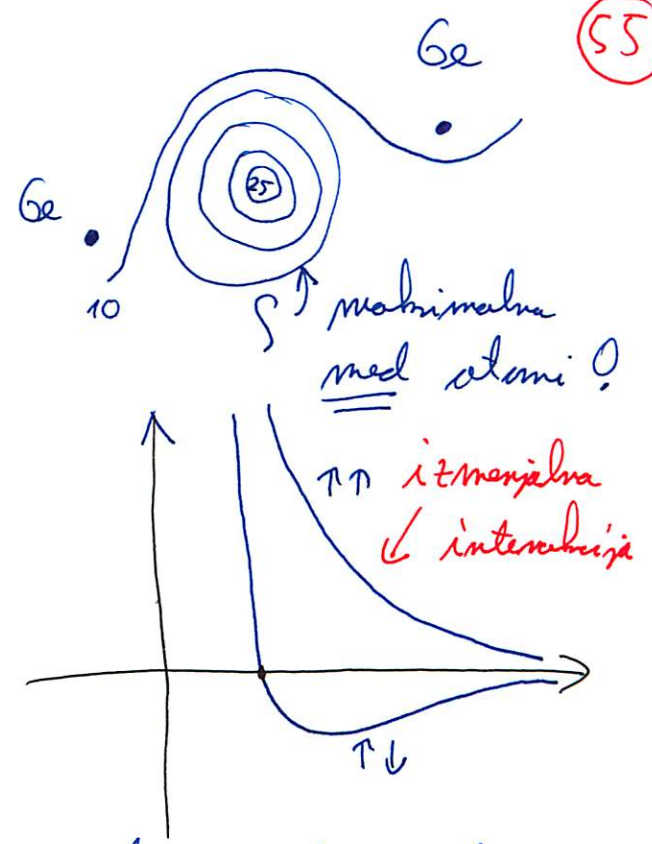
### 3.) Trivalentni kovalentni

- Trivalentna vez? (Udaljena vez)

Pratećno elementi IV skupine:

C, Si, Ge, Sn, Pb

Zaredi Paulisi kovalentna vez  
 kovalentna e<sup>-</sup> srednjih at & običajna  
 mjerenja.



C, Si, Ge imaju primarnih 4 e<sup>-</sup> do zapolnjene ljuštine  
 Bohrovski: 0,34 Å    Udaljena vez: 0,74 Å

C: 1s<sup>2</sup>, 2s<sup>2</sup>, 2p<sup>2</sup>

Dijamant 5,5 eV = E<sub>g</sub> izolator  
 E<sub>g</sub>: Si: 1,12 eV; Ge: 0,67 eV poluprovodnik!

Teorija strukturov dijamanta → 4 najbližji susedi

1s<sup>2</sup>, 2s<sup>2</sup>, 2p<sup>2</sup> + 4 eV → 1s<sup>2</sup>, 1s<sup>1</sup>, 2p<sup>3</sup> ⇒ kovalentna  
 vez s 4 susedi!

### Trivalentna vez

### van der Waalova vez

Cl<sub>2</sub>: d<sub>0</sub> ~ 0,2 nm

delno zop. ljuštine  
 e<sup>-</sup> u istih ljuština

Ar (kristal): d<sub>0</sub> ~ 0,38 nm

Zapolnjene ljuštine - Pauli - celok. interakcija  
 e u različitij ljuštine - celok!

### 4.) Trivalentna vez

- Valerini e<sup>-</sup> su "slobodni" prosti

Nezavisno poredica delokalizacije &  
 prevodljivost e<sup>-</sup> glade na izol. atome

