

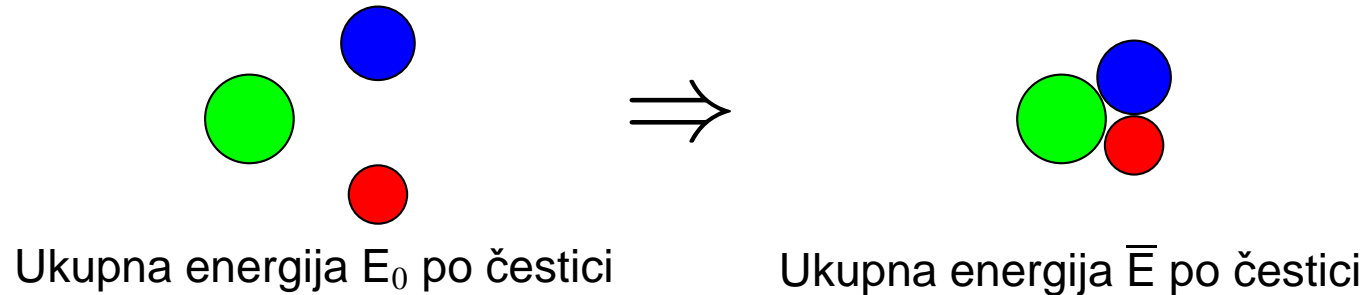
Međuatomske sile u kristalima

- ▷ Električne (kulonske) sile i kvantna mehanika čine osnovu svih međuatomskih sila u kristalima ali i u ostalim krutim tijelima i tekućinama.

- ▷ Međuatomske sile po svojstvima mogu se podjeliti na *pretežno*:
 - ionsku vezu
 - kovalentnu vezu
 - Van der Waalsovnu vezu
 - vodikovu vezu
 - metalnu vezu

Energija kohezije

U kemijskoj reakciji kada se grupa individualnih atoma spaja u molekulu dolazi do oslobađanja energije koja se zove **energija kohezije**.

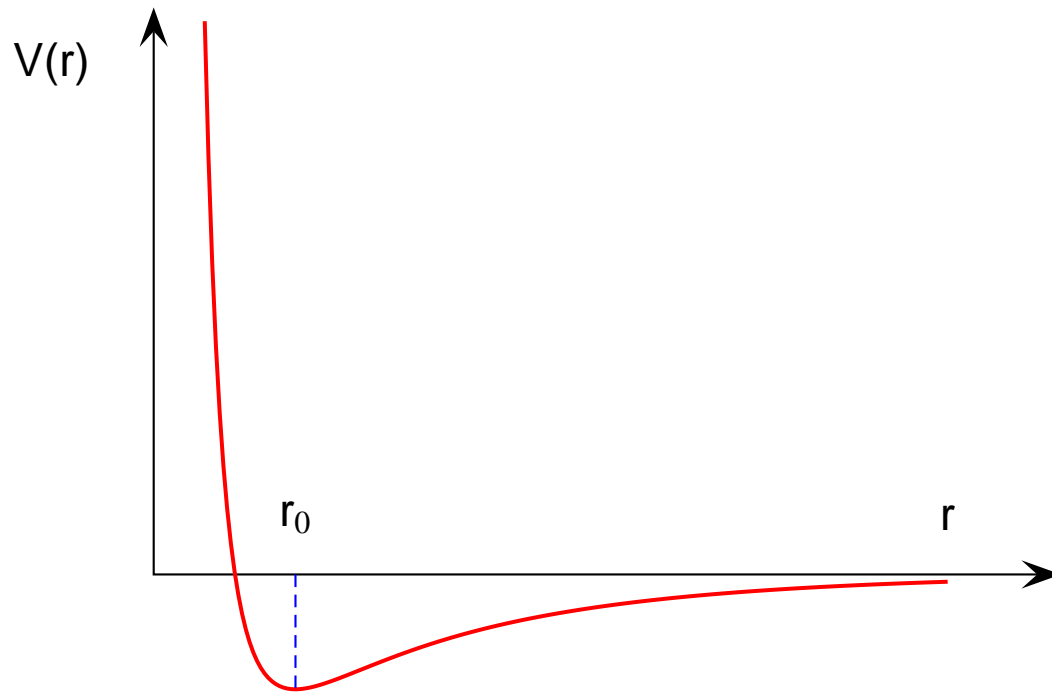


- ▷ Energija kohezije: $E_{koh} = E_0 - \bar{E} \quad (> 0)$
- ▷ Energija kohezije određuje jakost veze među atomima.
- ▷ Energija kohezije određuje temperaturu tališta.
- ▷ Često se prikazuje u jedinicama eV:

$$1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ J} = 6,24 \cdot 10^{20} \text{ eV}$$

Potencijalna energija međuatomskih sila



za $r > r_0$ - privlačna sila
za $r < r_0$ - odbojna sila

Zašto postoji odbojni dio sile? Kada se elektronski oblaci atoma počnu preklapati elektroni jednog atoma *smetaju* gibanju elektrona drugog atoma (elektroni su fermioni!).

Ionska veza

U **ionskoj** vezi privlačni dio potencijala dolazi od kulonskog privlačenja (odbijanja) iona koji tvore kristal.

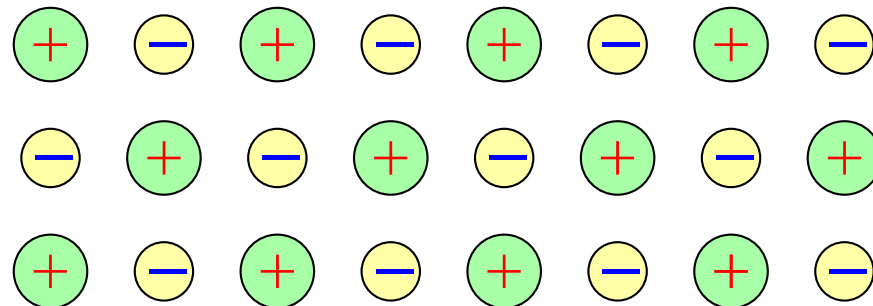
- ▷ Tipična za materijale koji se sastoje od dvije vrste iona s različitim strana periodnog sustava. Npr:
alkalijske kovine + halogeni atomi = alkalijski halogenidi

- ▷ Primjeri:

Kristal	LiCl	LiBr	NaCl	NaBr	NaI	KCl	KF	AgF	AgCl	AgBr
E_{koh} (eV)	8,59	8,20	7,93	7,50	7,20	7,31	8,24	9,45	8,93	8,76

Tipična energija kohezije 5-10 eV.

- ▷ Radi se o kristalnom sustavu u kojem ioni različitog naboja međusobno alterniraju.



Kovalentna veza

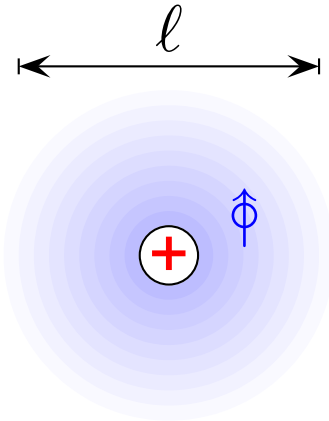
- ▷ Kovalentna veza se pretežno nalazi u kristalima s jednom vrstom atoma
- ▷ Energija kohezije je nekoliko eV. Radi se o jakoj vezi:

Kristal	Si	Ge	B	SiC	C
E_{koh} (eV)	4,64	3,86	5,81	12,27	7,37

- ▷ Ima svojstva zasićenja i usmjerenosti !
 - Usmjerenost dolazi od usmjerenosti elektronskih orbitala.
 - Broj veza koje atom može ostvariti s drugim atomima ovisi o broju nesparenih elektrona u vanjskoj ljusci.
 - Kovalentna se veza ne pojavljuje ako je vanjska ljuska sasvim popunjena.

Zašto se atomi iste vrste privlače?

Odgovor: kvantna mehanika !

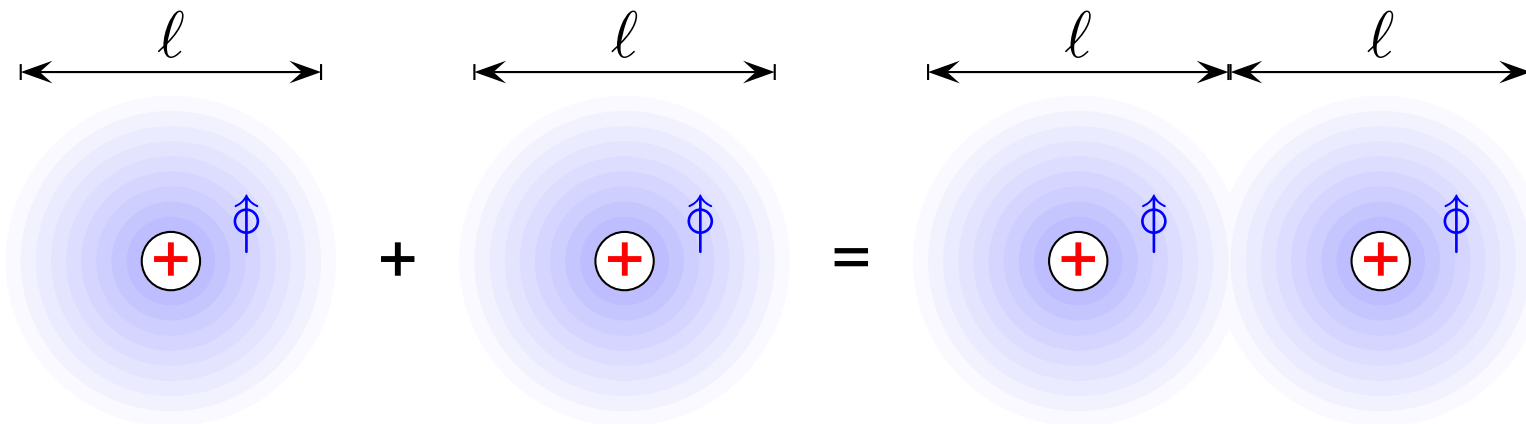


$$\text{Potencijalni dio energija elektrona} = -\frac{e^2}{r} = -A \cdot \frac{e^2}{\ell}$$

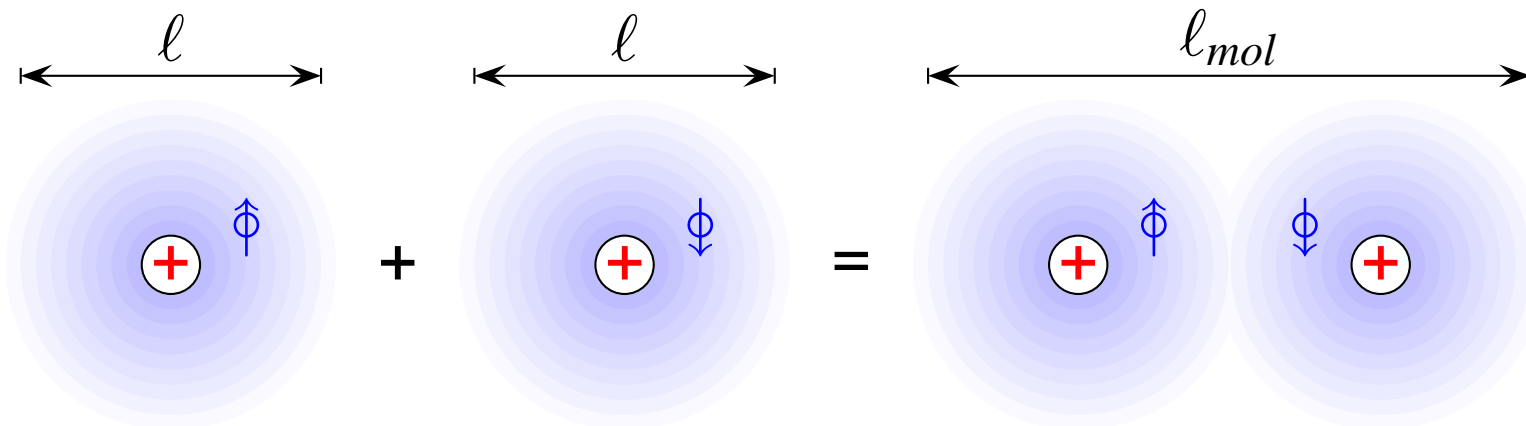
$$\text{Kinetički dio energije elektrona} = \frac{p^2}{2m} = B \cdot \frac{\hbar^2}{2m\ell^2}$$

Ukupna energija je zbroj kinetičke i potencijalne energije i ima minimalnu vrijednost za neki ℓ . To je stanje najniže energije - **osnovno stanje**. (napomena: A i B su neki brojevi.)

Ako se ℓ , područje gibanja elektrona, umanjuje za 2 puta, kinetička energija se povećava za 4 puta i obrnuto. Pravi iznos ℓ -a je rezultat balansa između kinetičke i potencijalne energije.



Nema dobitka u energiji jer se elektroni gibaju u istom području prostora kao i kod izoliranih atoma.



Ukupna energija je manja zbog umanjene kinetičke energije, jer se elektroni gibaju po cca. 2 puta većem području.

Van der Waalsova veza

- ▷ Atomi sa sasvim popunjenom vanjskom ljuskom (plemeniti plinovi) međudjeluju Van der Waalsovom vezom.
- ▷ Radi se o vrlo slaboj vezi kratkog dosega koja je od 10 do 50 puta slabija od kovalentne ili ionske.

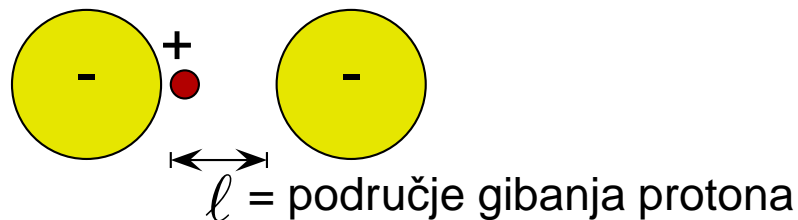
Kristal	Ar	Ne	Kr	Xe	H ₂	Cl ₂	CH ₄
E _{koh} (eV)	0,08	0,02	0,12	0,17	0,01	0,3	0,1

- ▷ Veza je posljedica **atomske polarizabilnosti**. Neutralni polarizirani atom svojim električnim poljem polarizira drugi neutralni atom pa se ta dva **međusobno inducirana** električna dipola privlače.
- ▷ Privlačni dio potencijalne energije:

$$V(\vec{r}) = -\frac{A}{r^6}$$

Vodikova veza

- ▷ Gibanje protona (vodika) između dva negativna iona može dovesti do njihovog privlačenja. Slično kao i u kovalentnoj vezi gdje se elektron se giba između dva iona. Privlačenje je rezultat reduciranja kinetičke energije jer se proton giba između dva iona umjesto samo oko jednog.



- ▷ Ipak zbog velike mase protona energija kohezije je puno manja nego u kovalentnoj vezi, tipično 0,1 do 0,5 eV.
- ▷ I područje u kojem se giba ion je puno manje od dimenzija elektronskih orbitala, tako na su negativni ioni blizu jedan drugog.
- ▷ Materijali: kristal fluorovodika, DNA, voda, . . .

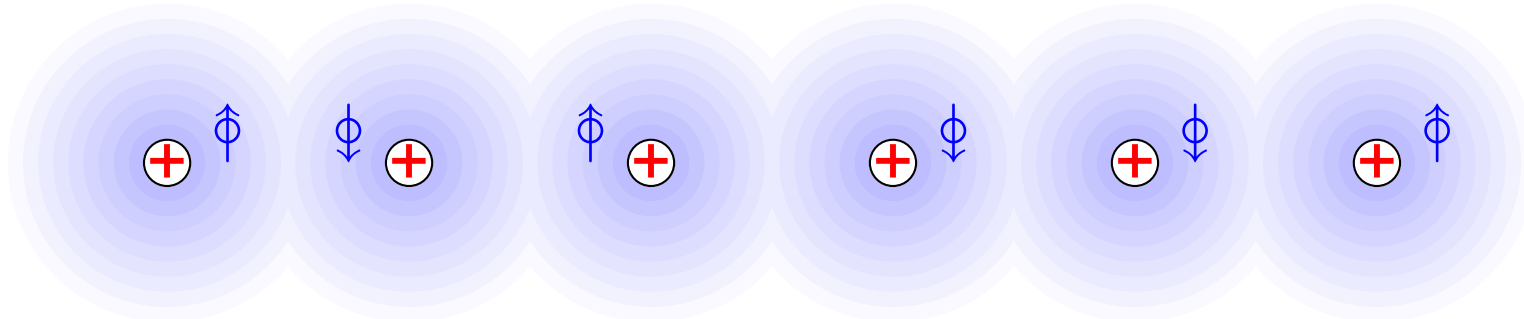
Metalna veza

- ▷ Pojavljuje se u kovinama:

Kristal	Li	Na	K	Cu	Ag	Au	Al	Fe	Co	Ni
E_{koh} (eV)	1,56	1,13	1,00	3,51	2,95	3,77	3,34	4,29	4,38	4,42

Energija kohezije je tipično 1-5 eV. Radi se i jakoj vezi.

- ▷ Elektroni iz vanjskih ljuski gibaju se slobodno kroz cijeli kristal

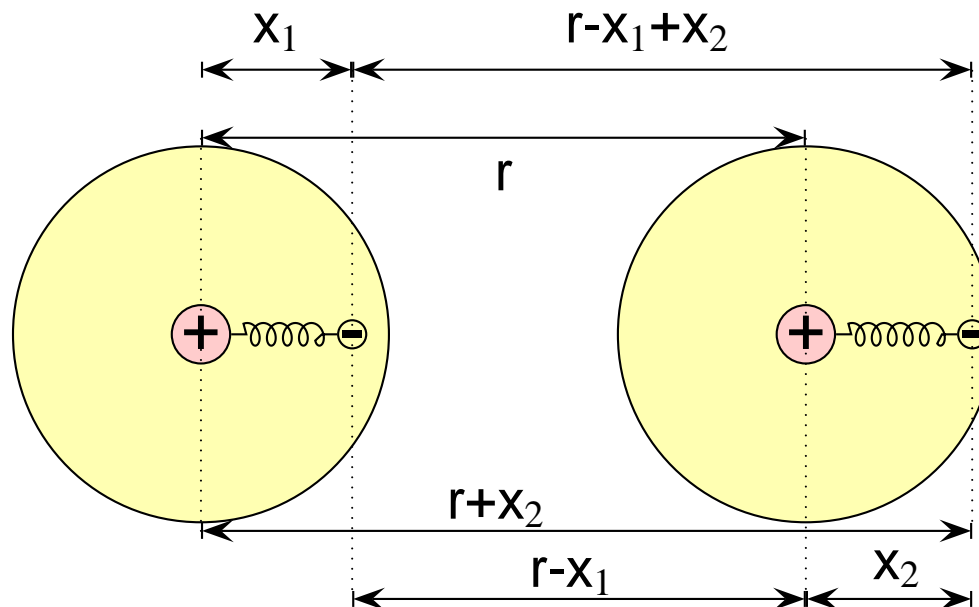


- ▷ Zbog toga su metali dobri vodiči struje, dobri vodiči topline i tipično sjajne reflektirajuće površine.

Približni izvod Van der Waalsovog privlačenja

Aproksimacija:

- ▷ Gibanje negativnih elektrona oko pozitivne jezgre predstaviti ćemo s harmoničkim oscilatorom.
- ▷ Pretpostavit ćemo da su atomi na puno većoj udaljenosti nego su pomaci harmoničkog oscilatora
- ▷ I sve to promatrat ćemo u 1 dimenziji



Energija međudjelovanja je:

$$U_{int} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{e^2}{r} + \frac{e^2}{r - x_1 + x_2} - \frac{e^2}{r - x_1} - \frac{e^2}{r + x_2} \right)$$

Ukupna potencijalna energija:

$$E_p = \frac{m \omega_0^2}{2} x_1^2 + \frac{m \omega_0^2}{2} x_2^2 + U_{int}$$

Jednadžbe gibanja:

$$m \ddot{x}_1 = - \frac{\partial E_p}{\partial x_1} = - m\omega_0^2 x_1 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[- \frac{e^2}{(r - x_1 + x_2)^2} + \frac{e^2}{(r - x_1)^2} \right]$$
$$m \ddot{x}_2 = - \frac{\partial E_p}{\partial x_2} = - m\omega_0^2 x_2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[+ \frac{e^2}{(r - x_1 + x_2)^2} - \frac{e^2}{(r + x_2)^2} \right]$$

Ako je $r \gg |x_1|, |x_2|$, onda razvijanjem u Taylorov red:

$$\ddot{x}_1 = -\omega_0^2 x_1 + \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 m r^3} x_2$$

$$\ddot{x}_2 = -\omega_0^2 x_2 + \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 m r^3} x_1$$

To je sustav od dva vezana harmonička oscilatora. Riješenje tražimo u obliku

$$x_1 = A e^{i\omega t}$$

$$x_2 = B e^{i\omega t},$$

pa se dobije sustav od dvije jednačbe čije riješenje daje frekvencije titranja:

$$(\omega^2 - \omega_0^2) A + \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 m r^3} B = 0$$

$$\frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 m r^3} A + (\omega^2 - \omega_0^2) B = 0$$

Frekvencije vezanih harmoničkih oscilatora:

$$\omega_{\pm} = \omega_0 \sqrt{1 \pm \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 m \omega_0^2 r^3}}$$

Promjena energije osnovnog stanja zbog međudjelovanja:

$$\delta E = \frac{\hbar\omega_+}{2} + \frac{\hbar\omega_-}{2} - 2 \frac{\hbar\omega_0}{2} \approx \hbar\omega_0 \left[-\frac{1}{8} \left(\frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 m \omega_0^2 r^3} \right)^2 \right],$$

gdje smo iskoristili razvoj korijena u red:

$$\sqrt{1+x} \approx 1 + \frac{x}{2} - \frac{x^2}{8} + \dots$$

Općenito energija osnovnog stanja kao funkcija udaljenosti r među *atomima*:

$$\bar{E}(r) = E_0 - \frac{\hbar\omega_0}{2} \left(\frac{r_0}{r} \right)^6,$$

gdje smo uveli oznaku:

$$r_0^3 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m \omega_0^2}$$