

# Molekularni kristali

« Fizika čvrstog stanja »

Ivo Batistić

Fizički odsjek, PMF  
Sveučilište u Zagrebu

predavanja 2014/2015 (zadnja inačica 5. studenoga 2014.)

# Pregled predavanja

Molekularni kristali i kristali plemenitih plinova

Lennard-Jonesov potencijal

Energija kohezije

Koeficijent stlačivosti

Foto galerija

# Plemeniti plinovi

- ▶ Plemeniti plinovi imaju kompletno popunjenu (zatvorenu) ljusku.
- ▶ Ne postoji mogućnost stvaranja kovalentnih veza u kojima atomi razmjenjuju elektrone različitih spinova.
- ▶ Jedino privlačno međudjelovanje je Van der Waalsovog tipa: kvantne fluktuacije u simetričnoj distribuciji naboja dvaju atoma stvaraju virtualne dipole (multipole) koji međudjeluju.
- ▶ Radi se o najslabijim vezama među atomima, energija kohezije  $\sim 0.01-0.1$  eV/at.
- ▶ Tekuće i kruto stanje pojavljuje se tek na niskim temperaturama.

# Kristalna struktura plemenitih plinova

	rešetka	$d_{at-at}$ (Å)	$E_c$ (eV/at)	Talište (K)
Ne	FCC	3.13	0.020	24
Ar	FCC	3.76	0.080	84
Kr	FCC	4.01	0.116	117
Xe	FCC	4.35	0.17	161

Podaci o kristalnoj strukturi plemenitih plinova.

- ▶ Kristalna rešetka je FCC
- ▶ Konstanta rešetke raste s porastom rednog broja elementa
- ▶ S porastom rednog broja elementa raste i energija kohezije.

# Lennard-Jonesov potencijal

# Van der Waalsovo privlačenje

Van der Waalsovo privlačenje postoji i među:

- ▶ velikim molekulama ( $C_{60}$ ),
- ▶ molekularnim lancima (TTF-TCNQ),  
(Tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane)
- ▶ molekularnim ravninama (grafen),
- ▶ (mikro-/makroskopskim) metalnim površinama
- ▶ dielektricima

Potpuni kvantni pristup obuhvaća i kvantne fluktuacije EM polja što dovodi do pojave Casimirovog efekta.

Van der Waalsovo privlačenje je univerzalna pojava, ali je često zasjenjena drugim jačim vrstama veza.

# Van der Waalsovo privlačenje

- ▶ Teorijski izvod Van der Waalsovog privlačenja prvi je napravio Fritz London (1930) pa se to često naziva **Londonovo disperzivno privlačenje**.
- ▶ Na malim udaljenostima Van der Waalsov potencijal više ne vrijedi. Pojavljuje se odbojna sila zbog Paulijeovog principa i zbog kulonskog odbijanja. (Primjer H<sub>2</sub>)
- ▶ Privlačnu potencijalnu energiju na većim udaljenostima i odbojnu na malim moguće se opisati pomoću Lennard-Jonesovog međudjelovanja:

$$V(\vec{R}) = 4\epsilon \left[ - \left( \frac{\sigma}{|\vec{R}|} \right)^6 + \left( \frac{\sigma}{|\vec{R}|} \right)^{12} \right] \quad (\text{John E. Lennard-Jones, 1924})$$

Alternativna nazivi: potencijal 6-12, L-J potencijal, ...

# Lennard-Jonesov potencijal

- ▶ Odbojni dio potencijala na malim udaljenostima *modelira* se s  $R^{-12}$  članom.
- ▶ Ne postoji fizikalni razlog za  $R^{-12}$ .
- ▶ Moguće je koristiti i druge odbojne potencijale, ali je važno da su na malim udaljenostima jači od privlačnog dijela.

	$\epsilon$ (eV)	$\sigma$ (Å)	$R_{at}$ (Å)
Ne	0.0031	2.74	1.58
Ar	0.0104	3.40	1.88
Kr	0.0140	3.65	2.00
Xe	0.0200	3.98	2.17

Parametri Lennard-Jonesovog potencijala i efektivni radijus atoma za neke plemenite plinove. (Iz mjerenja plinske faze)



# Jednadžba stanja realnih plinova

Van der Waalsova jednadžba

$$\frac{p}{k_B T} = \rho + B_2(T)\rho^2 + B_3\rho^3 + \dots \quad (\text{H. Kamerlingh Onnes, 1901})$$

gdje su  $B_i$  virijalni koeficijenti.

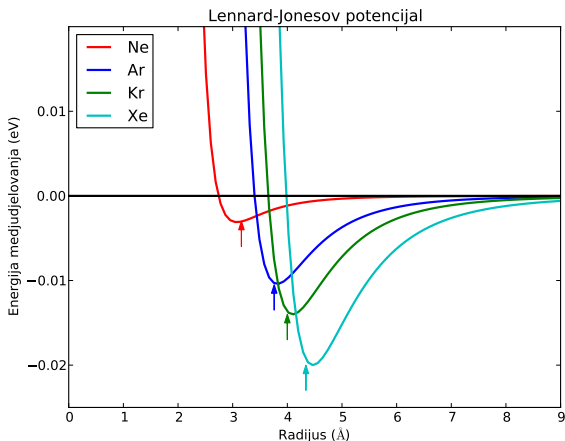
Drugi virijalni koeficijent:

$$B_2 = -\frac{N}{2} \int d\vec{R} \left[ 1 - e^{-\beta V(\vec{R})} \right]$$

može se izračunati ako je međudjelovanje između čestica poznato.

Iz odstupanja plinske jednadžbe od idealnog plina može se rekonstruirati međudjelovanje čestica.

# Lennard-Jonesov potencijal



Lennard-Jonesov potencijal za plemenite plinove. Dvostruki atomski radijus približno odgovara minimumu potencijala kako je naznačeno strelicama.

# Energija kohezije

# Energija kohezije

Energija međudjelovanja u kristalnoj rešetci:

$$\begin{aligned} E_{int} &= \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{LJ}(|\vec{R}_i - \vec{R}_j|) = \frac{N}{2} \sum_{j \neq 0} V_{LJ}(|\vec{R}_0 - \vec{R}_j|) \\ &= N 2\epsilon \sum_{j \neq 0} \left[ - \left( \frac{\sigma}{p_j R} \right)^6 + \left( \frac{\sigma}{p_j R} \right)^{12} \right] \\ &= N 2\epsilon \left[ - \left( \frac{\sigma}{R} \right)^6 \sum_{j \neq 0} \frac{1}{p_j^6} + \left( \frac{\sigma}{R} \right)^{12} \sum_{j \neq 0} \frac{1}{p_j^{12}} \right] \\ &= N 2\epsilon \left[ -b_6 \left( \frac{\sigma}{R} \right)^6 + b_{12} \left( \frac{\sigma}{R} \right)^{12} \right] \end{aligned}$$

$R$  = udaljenost između prvih susjeda ( $p_j \geq 1$ )

$b_n = \sum_{j \neq 0} \frac{1}{p_j^n}$       n-zbroj po rešetci

# Tablica n-zbrojeva

n-zbroj	SC	BCC	FCC	HCP
$b_5$	10.3758	14.7568	16.9663	16.9659
$b_6$	8.4019	12.2537	14.4539	14.4549
$b_7$	7.4671	11.0542	13.3594	13.3603
$b_8$	6.9458	10.3552	12.8019	12.8028
$b_9$	6.6289	9.8946	12.4925	12.4933
$b_{10}$	6.4261	9.5644	12.3112	12.3119
$b_{11}$	6.2923	9.3133	12.2009	12.2014
$b_{12}$	6.2021	9.1142	12.1319	12.1323
$b_{13}$	6.1406	8.9518	12.0877	12.0880
$b_{14}$	6.0982	8.8168	12.0590	12.0592

Tablica n-zbrojeva za neke 3d kubične rešetke. Za  $n \leq 3$  zbroj divergira.

Najgušće slagane rešetke, FCC i HCP, imaju najveće zbrojeve.

# Energija kohezije

- ▶ U prvoj aproksimaciji izračuna energije kohezije moguće zanemariti kvantno (*zero-point motion*) i termalno gibanje atoma.
- ▶ U toj je aproksimaciji energija kohezije dubina minimuma energije međudjelovanja po atomu.

Minimum ukupne energije se dobije za:

$$\left. \frac{dE_{int}}{dR} \right|_{R=r_0} = 0 \Rightarrow r_0 = \sigma \left( \frac{2b_{12}}{b_6} \right)^{\frac{1}{6}}$$

Za FCC strukturu:

$$r_0 = 1.09 \sigma$$

Odnos  $r_0$  i  $\sigma$  je isti za sve elemente!

# Energija kohezije

Uvrštavanjem optimalne udaljenosti među atomima:

$$\Rightarrow E_c = 2.15 \cdot 4\epsilon = 8.6 \epsilon$$

Svi elementi imaju istu energiju kohezije mjerenu u jedinicama  $\epsilon$ !

Element	$E_c^{(exp)}$ (eV/at)	$r_0^{(exp)}$ (Å)	$E_c^{(teor)}$ (eV/at)	$r_0^{(teor)}$ (Å)
Ne	0.020	3.132	0.027	2.99
Ar	0.080	3.717	0.089	3.71
Kr	0.116	4.035	0.120	3.98
Xe	0.170	4.386	0.172	4.34

Usporedba izmjerenih podataka i teorijskih predviđanja za kristalnu strukturu plemenitih plinova

# Kristalna struktura plemenitih plinova

- ▶  $n$ -zbrojevi su nešto veći za HCP strukturu nego za FCC.
- ▶ Stoga bi plemeniti plinovi bi trebali imati HCP kristalnu rešetku.
- ▶ Misterij HCP vs. FCC:
  - Treba uočiti da u proračun energije kohezije nije uračunata energije titranja rešetke (**zero-point motion**).
  - Okolina u kojoj se nalaze atomi u HCP i FCC rešetke imaju različitu okolinu u kojoj se nalaze atomi. Polje okoline razbija degeneraciju atomskih kvantnih stanja i tako modificiraju kvantne fluktuacije koje dovode do VdW sila.
  - Neke *Monte Carlo* simulacije indiciraju da je FCC ipak povoljnija struktura.
- ▶ Napomena: He nema krutu fazu pri normalnom tlaku (101.325 kPa). Kvantne fluktuacije razbijaju dugodosežno uređenje.



# Koeficijent stlačivosti

# Koeficijent stlačivosti

Izotermni koeficijent stlačivosti (kompresibilnosti):

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

ili modul stlačivosti:

$$B = -V \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{\kappa_T}$$

Tlak na temperaturi  $T = 0$  je:

$$p = -\frac{dE_{Tot}}{dV} \quad \Rightarrow \quad B = V \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial E_{Tot}}{\partial V} \right)$$

Također za FCC rešetku vrijedi:

$$V = \frac{N}{4} a^3 = \frac{N}{4} (\sqrt{2}R)^3 = N \frac{R^3}{\sqrt{2}}$$

# Koeficijent stlačivosti

Slijedi da je:

$$B = \frac{\sqrt{2}}{9} R \frac{\partial}{\partial R} \left( \frac{1}{R^2} \frac{\partial e_{Tot}}{\partial R} \right) = \frac{\sqrt{2}}{9r_0} \left. \frac{\partial^2 e_{Tot}}{\partial R^2} \right|_{R=r_0}$$

gdje je:

$$e_{Tot} = \frac{E_{Tot}}{N}$$

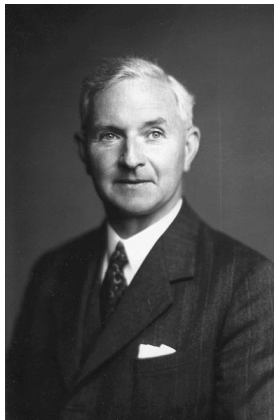
Služeći se dobivenim rezultatom za FCC rešetku:

$$B = \frac{4\epsilon}{\sigma^3} b_{12} \left( \frac{b_6}{b_{12}} \right)^{5/2} = \frac{75\epsilon}{\sigma^3}$$

Element	$B^{(exp)}$ (GPa)	$B^{(teo)}$ (GPa)
Ne	1.1	1.81
Ar	2.7	3.18
Kr	3.5	3.46
Xe	3.6	3.81

Usporedba izmjerenih podataka i teorijskih predviđanja za kristalnu strukturu plemenitih plinova

# Foto galerija



Sir John Edward Lennard-Jones  
(1894-1954)  
Britanski matematičar



Hendrik Brugt Gerhard Casimir (1909-2000)  
Nizozemski fizičar