

4. Atomers växelverkningsmodeller: varför hålls material ihop

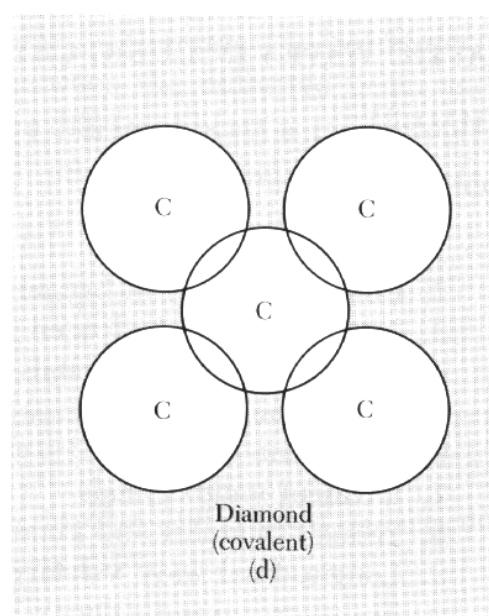
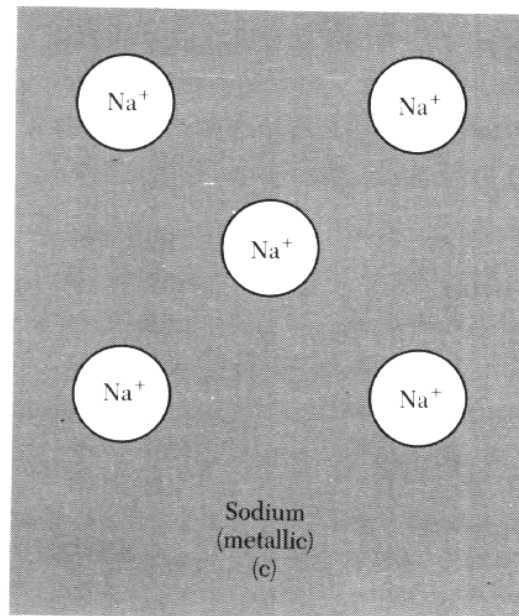
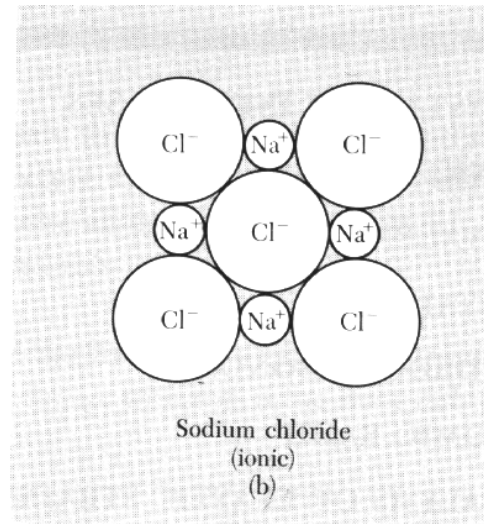
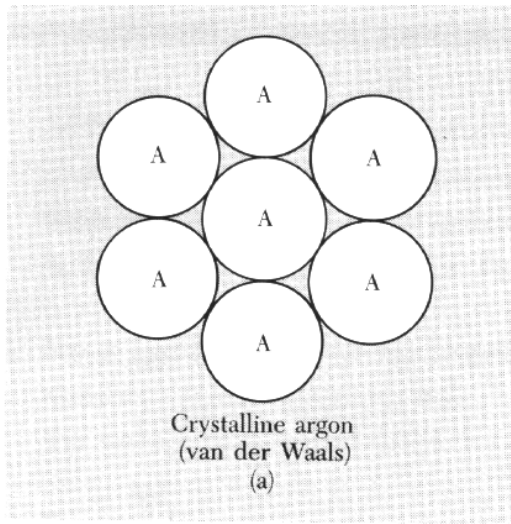
[AM 19-20, HH 1.6, Kittel]

Vi har sett att fasta ämnen ordnar sig i kristaller. Frågan är nu varför ? Dvs. varför är det energetiskt fördelaktigt för dem att arrangera sig som de gör ?

Det visar sig att det finns flera olika svar på frågan beroende på materialets typ. Material kan klassificeras i 5 olika huvudtyper efter bindningstyp:

- a) van der Waals-kristaller
 - b) jonkristaller
 - c) metaller
 - d) kovalenta kristaller
 - e) vätebindning
- _____

De fyra första typernas bindning kan schematiskt illustreras på följande sätt:



a) ädelgaser har stängda elektronskal och växelverkar svagt utanför dem

b) I jonkristaller har elektroner förts över från en atomtyp till en annan vilket leder till stark elektrisk bindning

c) I metaller omges positiva joner av en fri elektrongas

d) I kovalenta material bildas kemiska bindningar, dvs. de yttersta elektronernas fördelning delas på flera atomer.

Tyvärr är naturen i verkligheten sällan så enkel att bindningarna i ett material skulle vara bara av en typ, de flesta material har blandad bindning av flera olika typer. Men vi tar här och går igenom de fem huvudtyperna och ger exempel på material som (nästan) rent är av en typ.

4.0.1. Kohesionsenergi

Hur mäts då hur stark bindningen av en atom i en kristall är ? Bindningen av atomer i fasta ämnen kan också kallas **kohesion**. Standardmättet på kohesionen är **kohesions-energin** E_{coh} , som berättar hur mycket energi bör läggas till för att spjälka upp ett ämne i enskilda atomer som är på oändligt långt avstånd från varann (alltså som tanke-experiment åtminstone är det bokstavligen fråga om att “blow it up in atoms”). Kohesions-energin är enligt denna definition alltså för stabila ämnen alltid en positiv storhet.

På liknande sätt definieras **gitterenergin** (“lattice energy”) för jonkristaller som energin som krävs för att spjälka upp jonkristallen i enskilda joner som har samma laddning som de hade i kristallen.

När man talar om **potentialenergin** för fasta ämnen menar man just den energi som de får p.g.a. kohesionen, dvs. vid 0 K är potentialenergin V per atom = $- E_{\text{coh}}$ (tyvärr råder här två konventioner i teckenvalet, en del människor talar om kohesions-energin som om den vore den negativa potentialenergin).

Här är en tabell för kohesionsenergin i fasta ämnen: (Notera att några av värdena är föråldrade och onoggranna, använd inte dessa för seriöst vetenskapligt arbete utan att checka dem först! Men $\pm 10\%$ stämmer de nog.)

Table 1 Cohesive energies

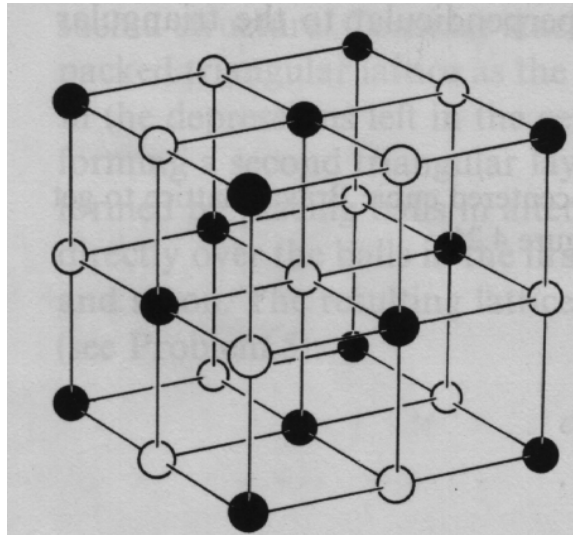
| Li | | Be | | Energy required to form separated neutral atoms in their ground electronic state from the solid at 0 K at 1 atm. The data were supplied by Prof. Leo Brewer in units kcal per mole, revised to May 4, 1977, after LBL Report 3720 Rev. | | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne | | | | | | | | | | | |
|-------|------|-------|-------|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|----|------|------|------|----|------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|-------|
| 158. | 320. | 1.63 | 3.32 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 561 | 711. | 474. | 251. | 81.0 | 1.92 | | | | |
| 37.7 | 76.5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 5.81 | 7.37 | 4.92 | 2.60 | 0.84 | 0.020 | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 134 | 170. | 113.4 | 60.03 | 19.37 | 0.46 | | | | |
| Na | | Mg | | | | | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar | | | | | | | | | | | |
| 107. | 145. | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 327. | 446. | 331. | 275. | 135. | 7.74 | | | | |
| 1.113 | 1.51 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 3.39 | 4.63 | 3.43 | 2.85 | 1.40 | 0.080 | | | | |
| 25.67 | 34.7 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 78.1 | 106.7 | 79.16 | 65.75 | 32.2 | 1.85 | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr | | | | | | | | | | | | | | | |
| 90.1 | 178. | 376 | 468. | 512. | 395. | 282. | 413. | 424. | 428. | 336. | 130 | 271. | 372. | 285.3 | 237 | 118. | 11.2 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0.934 | 1.84 | 3.90 | 4.85 | 5.31 | 4.10 | 2.92 | 4.28 | 4.39 | 4.44 | 3.49 | 1.35 | 2.81 | 3.85 | 2.96 | 2.46 | 1.22 | 0.116 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 21.54 | 42.5 | 89.9 | 111.8 | 122.4 | 94.5 | 67.4 | 98.7 | 101.3 | 102.4 | 80.4 | 31.04 | 64.8 | 88.8 | 68.2 | 56.7 | 28.18 | 2.68 | | | | | | | | | | | | | | | |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe | | | | | | | | | | | | | | | |
| 82.2 | 166. | 422. | 603. | 730. | 658 | 661. | 650. | 554. | 376. | 284. | 112. | 243. | 303. | 265. | 211 | 107. | 15.9 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0.852 | 1.72 | 4.37 | 6.25 | 7.57 | 6.82 | 6.85 | 6.74 | 5.75 | 3.89 | 2.95 | 1.16 | 2.52 | 3.14 | 2.75 | 2.19 | 1.11 | 0.16 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 19.64 | 39.7 | 100.8 | 144.2 | 174.5 | 157.2 | 158. | 155.4 | 132.5 | 89.8 | 68.0 | 26.73 | 58.1 | 72.4 | 63.4 | 50.34 | 25.62 | 3.80 | | | | | | | | | | | | | | | |
| Cs | Ba | La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn | | | | | | | | | | | | | | | |
| 77.6 | 183. | 431. | 621. | 782. | 859. | 775. | 788. | 670. | 564. | 368. | 65. | 182. | 196. | 210. | 144. | | 19.5 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0.804 | 1.90 | 4.47 | 6.44 | 8.10 | 8.90 | 8.03 | 8.17 | 6.94 | 5.84 | 3.81 | 0.67 | 1.88 | 2.03 | 2.18 | 1.50 | | 0.202 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 18.54 | 43.7 | 103.1 | 148.4 | 186.9 | 205.2 | 185.2 | 188.4 | 160.1 | 134.7 | 87.96 | 15.5 | 43.4 | 46.78 | 50.2 | 34.5 | | 4.66 | | | | | | | | | | | | | | | |
| Fr | Ra | Ac | | | | | | | | | | | | | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | | | | |
| | 160. | 410. | | | | | | | | | | | | | | | | | 417. | 357. | 328. | | 206. | 179. | 400. | 391. | 294. | 302. | 317. | 233 | 154. | 428. |
| | 1.66 | 4.25 | | | | | | | | | | | | | | | | | 4.32 | 3.70 | 3.40 | | 2.14 | 1.86 | 4.14 | 4.05 | 3.04 | 3.14 | 3.29 | 2.42 | 1.60 | 4.43 |
| | 38.2 | 98. | | | | | | | | | | | | | | | | | 99.7 | 85.3 | 78.5 | | 49.3 | 42.8 | 95.5 | 93.4 | 70.2 | 72.3 | 75.8 | 55.8 | 37.1 | 102.2 |
| Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 598. | | 536. | 456 | 347. | 264. | 385 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 6.20 | | 5.55 | 4.73 | 3.60 | 2.73 | 3.99 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 142.9 | | 128. | 109. | 83.0 | 63. | 92.1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Men vad är då orsaken till dessa kohesionsenergier ? För att kunna behandla kohesionen måste man kvalitativt förstå orsaken till bindning, och sedan bilda en matematisk modell för att beskriva den. De bästa modellerna som existerar i dag består av kvantmekanisk lösning av Schrödinger-ekvationen för en kristallstruktur, men de är alldeles för komplicerade för att behandla på denna kurs, och inte ens egentligen nödvändiga för en tämligen noggrann beskrivning av de olika typerna av bindning som “fångar den väsentliga fysiken” i systemena.

Vi behandlar först jonkristaller för att deras bindning är kanske enklast att förstå.

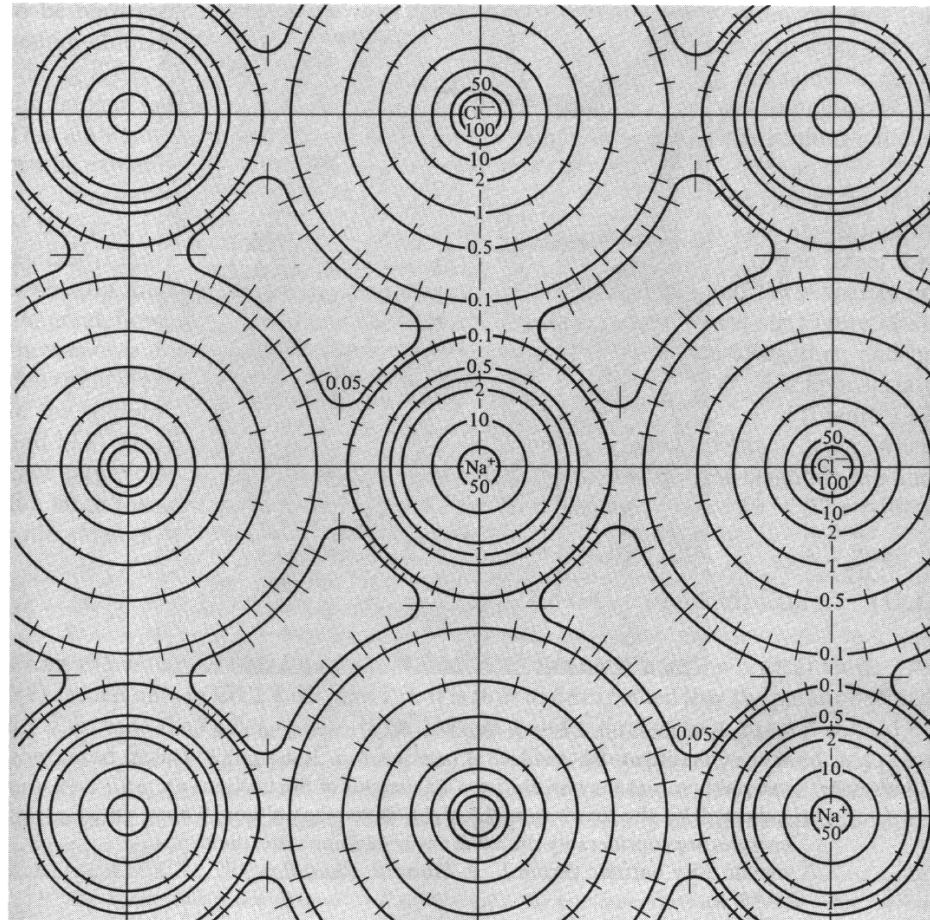
4.1. Jonkristaller

Jonkristaller består t.ex. av grundämnen i kolumn I och VII eller II och VI i periodiska systemet, t.ex. NaCl. Deras struktur är ofta ett system av alternerande atomer i ett kubiskt gitter, t.ex. för NaCl:



Nu vet vi ju att Na är högt elektropositiv, dvs. den avger gärna en elektron, medan Cl är högt elektronegativ, dvs. den tar gärna emot en elektron. På basen av detta är det inte överraskande att röntgenmätningar visar att i NaCl i fast form är Na i formen av Na^+ och Cl i formen av Cl^- .

Här är en uppmätt laddningsdensitet i $\{100\}$ -planet i NaCl:



Det är lätt att se varför denna konfiguration är energetiskt fördelaktig: negativa joner attraherar

ju varann, positiva repellerar. Varje Na^+ har grannar enbart av Cl^- , och vice versa. Därmed är de repulsiva andra grannarna i stort sett "döljda" av de attraktiva första grannarna.

Redan på basen av detta kan vi göra en mycket grov uppskattning av energin i systemet. Betrakta en Na^+ -jon och dess 6 närmaste Cl^- grannar. Enligt Coulombs lag är den elektriska potentialenergin för systemet av en Na^+ -jon och en Cl^- -jon som åtskiljs av avståndet r

$$V_2^{\text{Coul}}(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(+1)(-1)e^2}{r} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

Detta är alltså energin för de två atomerna - bara för Na-jonen blir $V = V_2/2$. Om man nu betraktar alla de 6 grannarna, blir den Coulombiska potentialenergin

$$V^{\text{Coul}}(r) = -\frac{6}{24\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} e^2$$

r är ju nu bara gitterkonstanten $a/2 = 5.64/2 = 2.82 \text{ \AA}$. Insättning ger -15.3 eV , som alltså är en mycket grov uppskattning på kohesionsenergin. Men vi ser att den är i varje fall av rätt storleksordning, $1 - 10 \text{ eV}$, som värdena i tabellen ovan.

Men lite omtanke visar genast att detta inte kan vara alltför exakt, för vid bara ett litet längre avstånd, $a/\sqrt{(2)}$ har ju Na^+ -jonen 12 stycken Na-grannar som har en repulsiv växelverknig. Genom att ta med dessa i beräkningen får man

$$V^{\text{Coul}}(r) = -3 \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{a/2} + 6 \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{a/\sqrt{(2)}}$$

som ger +6.34 eV. Alltså en enorm fluktuation. För att få ett pålitligt värde på energin för Na-atomerna bör man summera över fler och fler grannar på allt längre avstånd.

Energien för en atom i kan allmänt skrivas

$$V_i^{\text{Coul}} = \sum_j \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

där indexet j löper över alla övriga atomer i systemet och r_{ij} är avståndet mellan atomerna i och j .

P.g.a. att antalet grannar på ett tunt skal $(r) \rightarrow (r + dr)$ är proportionell mot $4\pi r^2 dr$, men växelverknin avtar bara som $1/r$, konvergerar summan inte alltför snabbt. I själva verket **konvergerar den inte alls** om man inte gör summeringen på ett visst sätt. Orsaken att den konvergerar överhuvudtaget är det att varje tunt skal har i medeltal lika många positiva och negativa joner, så deras verkan kommer så småningom att kancellera om termerna arrangeras korrekt.

Men det är möjligt att utföra summan. Det mest berömda, och numeriskt en av de effektivaste, metoderna är **Ewald-summering**.

Vi noterar att för en given gitterstruktur är problemet redan fullständigt definierat om man känner avståndet mellan närmaste grannar r_{nn} . Summan av alla termer per jonpar kan skrivas som

$$V^{\text{Coul}} = -\alpha \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{nn}} \quad (1)$$

där α är **Madelungs konstant**. Hela denna elektrostatiske energi V^{Coul} kallas också ofta Madelungs energi. Ifall kristallens bindning skulle enbart bero på den elektrostatiske energin, skulle detta alltså ge kohesionsenergin direkt.

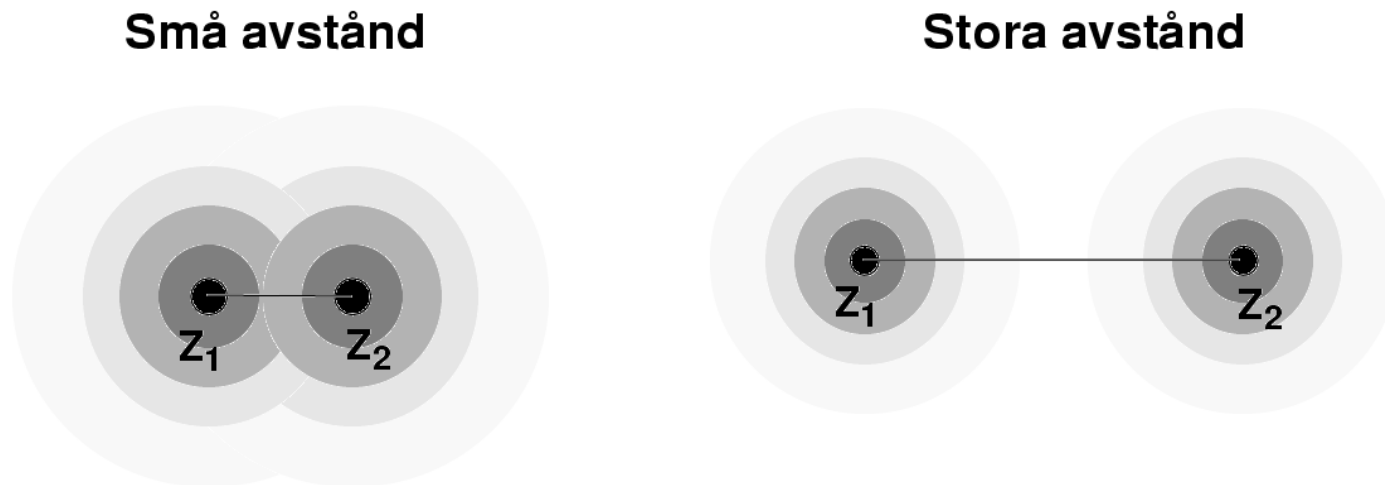
Här är några värden på Madelungs konstant [Kittel]:

| Kristallstruktur | Madelungs konstant α |
|-----------------------|-----------------------------|
| Natriumklorid (NaCl) | 1.747565 |
| Cesiumklorid (CsCl) | 1.762675 |
| Zinkblende (ZnS/GaAs) | 1.6381 |

Insättning av t.ex. NaCl:s grannavstånd 2.82 Å ger nu -9.92 eV/atompar = -4.96 eV/atom. Det experimentella värdet är -8.04 eV/atompar. Alltså saknas ännu något.

4.2. Repulsiv växelverknig

Om vi betraktar ekvation 1, ser vi att om avståndet mellan atomer $r \rightarrow 0$, går energin mot $-\infty$. Detta motsvarar alltså en attraktiv växelverkan som blir starkare och starkare. Lite omtanke ger genast insikten att detta är fysikaliskt vansinnigt. Om vi nämligen betraktar två atomer mycket nära varann, kommer deras elektronmoln att överlappa starkt, och de positivt laddade atomkärnorna börjar se varann:



Detta leder till en Coulombisk repulsion som i gränsen där elektronmolnen inte alls döljer atomerna

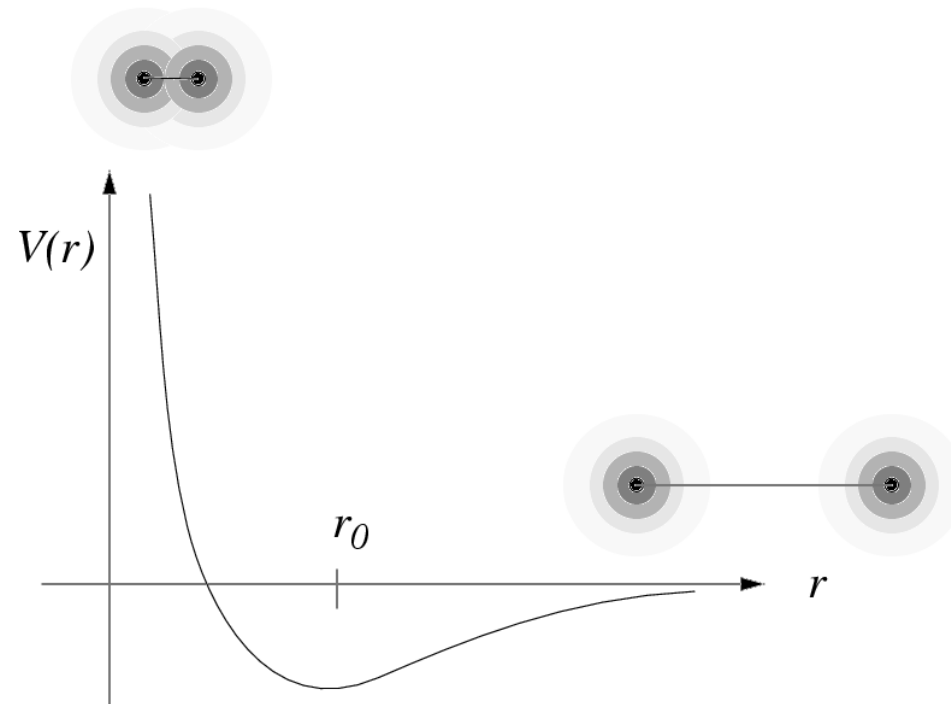
är

$$V^{\text{Coul}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \quad (2)$$

Insättning av t.ex. $r = 0.5 \text{ \AA}$, $Z_1 = 11$ och $Z_2 = 17$ (Na-Cl) ger $+5400 \text{ eV}$!

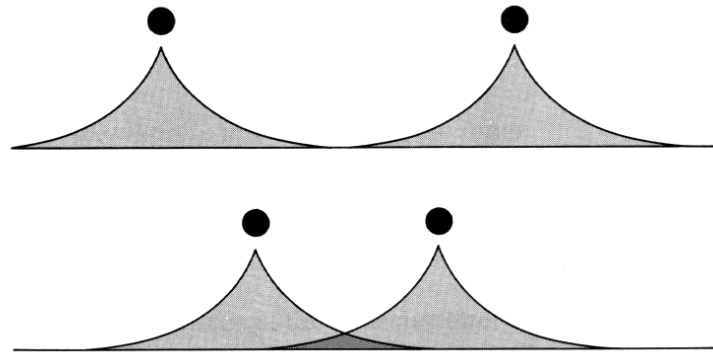
På grund av att kärnornas laddning är klart större än jonens laddning för alla atomer tyngre än väte, kommer den repulsiva växelverknigen mellan kärnorna alltid att dominera för tillräckligt korta avstånd.

Alltså måste man helt klart lägga till en repulsiv term till växelverknigen. På det sättet fås följande generella form för växelverknigen:



Potentialen är alltså repulsiv på korta avstånd, och attraktiv på långa (och kallas ibland också leksamt sjöjungfrupotentialen på grund av denna egenskap).

Men en noggrannare analys visar att en annan viktig repulsiv effekt, som dominerar på normala avstånd mellan atomer, kommer från Pauli's exklusionprincip. Den säger ju att två elektroner inte kan vara i samma kvanttillstånd. Om nu elektronmolnen av två atomer överlappar, kommer energin att höjas senast då fyllda elektronskal börjar överlappa:



Alla atomer utom väte har ju de innersta elektronskalen fyllda, så detta leder säkert till en repulsion vid små avstånd.

En noggrann beräkning av denna repulsion är en extremt krävande kvantmekanisk uppgift, och i själva verket fortfarande problematiskt just i området där Pauli-repulsionen dominerar. För mindre avstånd (där potentialenergin $\gtrsim 10$ eV) där Coulomb-repulsionen dominerar och för dimerer kan man nog beräkna den repulsiva potentialen med ung. 1 % noggrannhet [Nordlund, Runeberg och Sundholm, NIM B 132 (1997) 45], men denna del är av intresse främst in jonstråls- och kärnfysiken.

Därför brukar man i praktiken arbeta med enkla funktionsformer för repulsionen som gäller nära potentialgropen, och vars parametrar oftast anpassas till experimentell data. T.ex. för jonkristaller

kan man använda en enkel form

$$V^{\text{rep}} = \lambda e^{-r/\rho}$$

som man låter gälla enbart för de närmaste grannarna (iom. att den är exponentiell, konvergerar den nog snabbt också om man tar mer grannar i beaktande).

4.3. Jonkristaller, fortsättning

Med denna formalism kommer hela gitterenergin för en jonkristall nu att vara

$$V^{\text{tot}} = N \left(z\lambda e^{-r_{nn}/\rho} - \alpha \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{nn}} \right)$$

där N är antalet atompar i gittret och z antalet närmaste grannar

Här är ett antal parametrar för denna ekvation för vanliga jonkristaller, samt experimentella och beräknade kohesionsenergier:

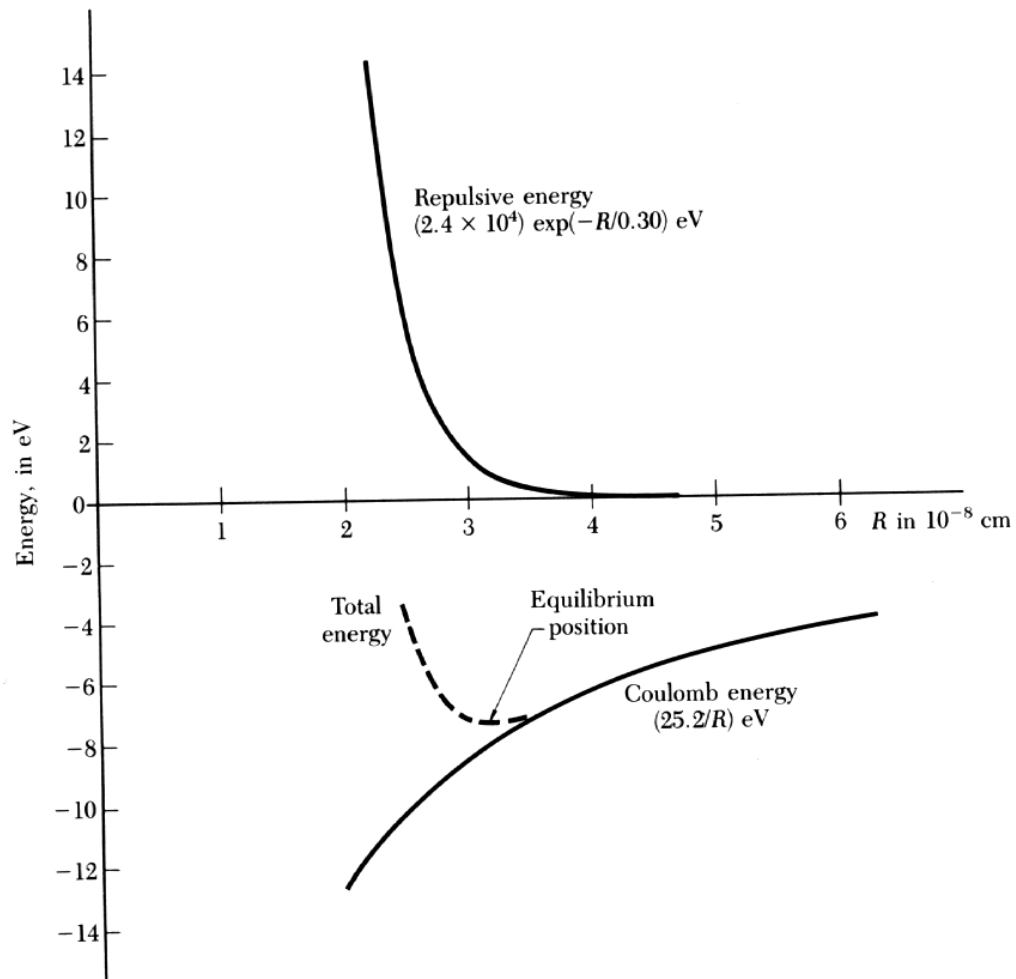
Table 7 Properties of alkali halide crystals with the NaCl structure

All values (except those in brackets) at room temperature and atmospheric pressure, with no correction for changes in R_0 and U from absolute zero. Values in brackets at absolute zero temperature and zero pressure, from private communication by L. Brewer.

| | Nearest-neighbor separation R_0 , in Å | Bulk modulus B , in 10^{11} dyn/cm ² or 10^{10} N/m ² | Repulsive energy parameter $z\lambda$, in 10^{-8} erg | Repulsive range parameter ρ , in Å | Lattice energy compared to free ions, in kcal/mol | |
|------|--|---|--|---|---|------------|
| | | | | | Experimental | Calculated |
| LiF | 2.014 | 6.71 | 0.296 | 0.291 | 242.3[246.8] | 242.2 |
| LiCl | 2.570 | 2.98 | 0.490 | 0.330 | 198.9[201.8] | 192.9 |
| LiBr | 2.751 | 2.38 | 0.591 | 0.340 | 189.8 | 181.0 |
| LiI | 3.000 | (1.71) | 0.599 | 0.366 | 177.7 | 166.1 |
| NaF | 2.317 | 4.65 | 0.641 | 0.290 | 214.4[217.9] | 215.2 |
| NaCl | 2.820 | 2.40 | 1.05 | 0.321 | 182.6[185.3] | 178.6 |
| NaBr | 2.989 | 1.99 | 1.33 | 0.328 | 173.6[174.3] | 169.2 |
| NaI | 3.237 | 1.51 | 1.58 | 0.345 | 163.2[162.3] | 156.6 |
| KF | 2.674 | 3.05 | 1.31 | 0.298 | 189.8[194.5] | 189.1 |
| KCl | 3.147 | 1.74 | 2.05 | 0.326 | 165.8[169.5] | 161.6 |
| KBr | 3.298 | 1.48 | 2.30 | 0.336 | 158.5[159.3] | 154.5 |
| KI | 3.533 | 1.17 | 2.85 | 0.348 | 149.9[151.1] | 144.5 |
| RbF | 2.815 | 2.62 | 1.78 | 0.301 | 181.4 | 180.4 |
| RbCl | 3.291 | 1.56 | 3.19 | 0.323 | 159.3 | 155.4 |
| RbBr | 3.445 | 1.30 | 3.03 | 0.338 | 152.6 | 148.3 |
| RbI | 3.671 | 1.06 | 3.99 | 0.348 | 144.9 | 139.6 |

Data from various tables by M. P. Tosi, Solid state physics **16**, 1 (1964).

Och för t.ex. KCl fås nu följande kurvor för de olika delarna av atomernas växelverkningspotential:



4.4. van der Waals-bindning

Växelverknigen mellan ädelgaser bör uppenbart vara mycket olik den av jonkristaller. I första approximation borde det ju inte existera en växelverknig överhuvudtaget, då ädelgaser har fyllda elektronskal som mycket ogärna joniseras eller bildar kovalenta bindningar.

Med noggrannare studier visar dock att ädelgaser har en svag växelverkan mellan varandra. Detta bevisas experimentellt av att de kan kondenseras vid låga temperaturer; om växelverkan vore rent repulsiv skulle de ju aldrig bilda en vätska.

Växelverkan kan förstås bero på s.k. inducerade dipolmoment. Idéen är att, trots att atomerna i medeltal inte har något dipolmoment, är det dock sannolikt att vid varje bestämd tidpunkt t är elektronmolnet kring atomen inte exakt centrerad vid atomkärnan.

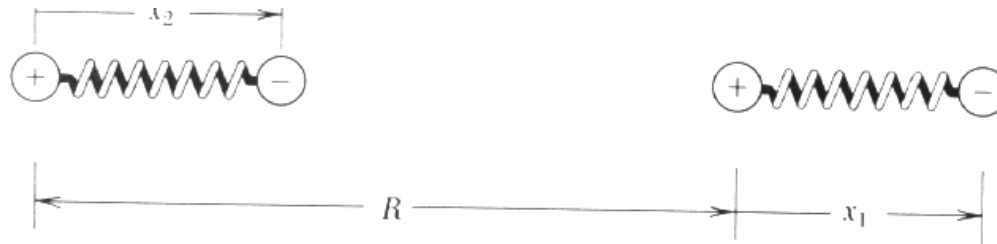


Figure 3 Coordinates of the two oscillators.

Då kommer atomen 1 att ha ett dipolmoment \mathbf{p}_1 , och ett elfält proportionellt mot p_1/r^3 .

Detta elfält kommer nu att *inducera* ett dipolmoment också i atom 2 som är proportionell mot elfältet,

$$p_2 = \alpha E \sim \frac{\alpha p_1}{r^3}$$

där α är polarisabiliteten hos atomen 2.

För att nu beräkna energin E i systemet, kan vi använda vetskapen om att energin hos två

växelverkande dipoler är [Jackson, ekv. 4.26]

$$E = \frac{\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2 - 3(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}_1)(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}_2)}{r^3}$$

där r är avståndet som binder samman dipolerna och n en enhetsvektor i riktningen $(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$.

Nu fås

$$E = \frac{p_1 p_2 - 3p_1 p_2}{r^3} = -2 \frac{p_1 p_2}{r^3} \sim -2 \frac{\alpha p_1^2}{r^6}$$

Termerna α och p_1 är inte lätta att härleda, men det väsentliga resultatet är att växelverkningsenergin är proportionell mot $-1/r^6$. Samma resultat kan också fås genom att lösa Schrödingers ekvation för två kvantmekaniska oskillatorer [se t.ex. Kittel]. Denna växelverkningsterm kallas **van der Waals-växelverknig**, **London-växelverknig**, **inducerad dipolväxelverknig** eller (i kemin) **dispersions-växelverknig**. Kärt barn har många namn.

van der Waals-växelverknigen är alltså attraktiv, och förklarar varför ädelgaser går att kristallisera. Det är dock uppenbart att växelverknigen måste vara **mycket** svagare än jon-växelverknigarna p.g.a. dess karaktär som två växelverkande dipolfält. I praktiken är skillnaden ung. 3 storleksordningar.

En annan mycket viktig skillnad är att pga. dess $1/r^6$ -karaktär avtar växelverknigen mycket snabbt med avståndet.

Enligt samma argument som ovan för jonkristaller är det klart att man också behöver en repulsiv term för växelverknigen. Den enklaste tänkbara lösningen är igen en $1/r^x$ -potential, där nu x bör vara > 6 så att termen dominerar över den attraktiva $1/r^6$ -termen.

I praktiken har det visat sig att en $1/r^{12}$ -potential fungerar bra i många, oftast kemiska och molekylfysikaliska, tillämpningar. Då får man en potential som oftast skrivs i formen

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

och kallas **Lennard-Jones (LJ)-potentialen**. Termen $1/r^{12}$ -potential har dock ingen som helst direkt fysikalisk motivering, men den är effektiv i numeriska beräkningar då man kan undvika att beräkna två potensfunktioner.

Följande tabell några kohesions-energier och parametrar för LJ-potentialen för ädelgaser. LJ-parametrarna har bestämts från data för ädelgaser i gasform.

Table 4 Properties of inert gas crystals
(Extrapolated to 0 K and zero pressure)

| | Nearest-neighbor distance, in Å | Experimental cohesive energy | | Melting point, K | Ionization potential of free atom, eV | Parameters in Lennard-Jones potential, Eq. 10 | |
|----|---------------------------------|------------------------------|---------|------------------|---------------------------------------|---|-----------------|
| | | kJ/mol | eV/atom | | | ϵ , in 10^{-16} erg | σ , in Å |
| He | (liquid at zero pressure) | | | | 24.58 | 14 | 2.56 |
| Ne | 3.13 | 1.88 | 0.02 | 24 | 21.56 | 50 | 2.74 |
| Ar | 3.76 | 7.74 | 0.080 | 84 | 15.76 | 167 | 3.40 |
| Kr | 4.01 | 11.2 | 0.116 | 117 | 14.00 | 225 | 3.65 |
| Xe | 4.35 | 16.0 | 0.17 | 161 | 12.13 | 320 | 3.98 |

Om man nu tar dessa gas-LJ-parametrar, kan man beräkna ädelgasens egenskaper i FCC-gittret genom att lösa den som en oändlig summa, på liknande sätt som för jongittrena. Här är det dock mycket enklare, för att summorna nu konvergerar. Potentialenergin för en partikel i blir nu

$$V_i(r_{nn}) = \frac{1}{2} \sum_j 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

som också kan skrivas

$$V_i(r_{nn}) = \frac{1}{2} \sum_j 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{p_{ij}r_{nn}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{p_{ij}r_{nn}} \right)^6 \right]$$

där p_{ij} är konstanter som berättar för en viss kristallstruktur förhållandet mellan närmaste grannars avstånd r_{nn} och längre grannars avstånd.

Då nu j -beroendet bara är i termerna p_{ij} , kan man skriva om ekvationen i formen

$$V_i(r_{nn}) = \frac{1}{2} 4\epsilon \left[A_{12} \left(\frac{\sigma}{r_{nn}} \right)^{12} - A_6 \left(\frac{\sigma}{r_{nn}} \right)^6 \right] \quad (3)$$

där

$$A_n = \sum_j \frac{1}{p_{ij}^n}$$

Summorna A_n kan utföras för olika gitterstrukturer antingen analytiskt eller numeriskt med dator.

Efter att man har dessa, kan man beräkna jämviktsavståndet mellan atomer genom att söka punkten där $\partial V / \partial r = 0$, och kohesions-energin genom insättning av det erhållna jämviktsavståndet och

parametrarna i formel 3. Att göra detta lämnas som räkneövningsuppgift, men resultatet visar sig stämma överens med experiment med $\sim 10\%$ eller bättre noggrannhet i nästan alla fall !

Alltså kan man utgående från gasdata förutspå egenskaperna hos fasta ädelgaser med LJ-modellen, vilket visar att trots dess enkelhet är den faktiskt en förbluffande bra modell för ädelgaser!

Här kan man ännu notera att trots att LJ-potentialen har en klar motivering närmast för ädelgaser, har LJ-potentialerna blivit extremt populära främst p.g.a. deras enkelhet, och det har gjorts LJ-parametriseringar för ett otal andra material. Ofta varierar man också potenserna 12 och 6 för att få bättre anpassningar till experimentellt data. Potentialen ovan kan då betecknas LJ 6-12, och andra potentialer i formen LJ $A - B$ beroende på exponenternas A och B värde.

4.4.1. Molekylpotentialer av LJ-typ

Samma ideer som används här för ädelgaser kan också tillämpas väl motiverat för bindning av molekyler med fyllda elektronskal. Ifall de är opolära, får man med samma härledning som ovan en lång-räckvidds växelverkan $\sim 1/r^6$.

Ifall de har ett permanent dipolmoment, som ofta är fallet, blir långa avstånds växelverkan en direkt dipolväxelverkan $\sim 1/r^3$. I praktisk behandling av sådana system lägger man sedan till en repulsiv term $\sim 1/r^x$, där x oftast $\sim 8 - 12$.

4.5. Metaller

Metaller bildas i allmänhet av atomer som har svagt bundna yttersta elektroner. Ett enkelt exempel är alkalimetallatomer, som har en yttersta s -elektron ensam i sitt skal. Transitionsmetallatomer igen har flera d -elektroner, som relativt lätt avges. Då man nu placerar dessa atomer ihop i ett fast ämne eller en vätska, kommer de yttersta elektronerna att **delokaliseras**, dvs. förlorar sitt samband till någon viss atom och bildar en fri elektrongas mellan atomerna.

Metallens bindning kan kvalitativt förstås som om man tänker sig att elektronerna är ett sorts negativt laddad lim, **jellium**, i vilken man placerar de positivt laddade metalljonerna. Det kommer nu att uppstå en attraktiv växelverkan mellan metalljonerna och elektrongasen, som håller materialet ihop. Om metalljonerna kommer mycket nära varann, uppstår naturligtvis igen en repulsion.

Det existerar flera modeller för krafter i metaller som baserar sig på denna idé. Gemensamt kan de kallas “Effektiv Medium Theory” (EMT) (mycket av den här modellens teori utvecklades för övrigt i Finland [Puska, Nieminen, Manninen, Phys. Rev. B 24 (1981) 3037 mm.]). Numera kallas de oftast “EAM-like”-potentialer från förkortningen “embedded atom method”. I alla dem skrivs energin V_i för en atom

i i en form som åtminstone liknar

$$V_i(r) = \sum_j V_{\text{rep}}(r) - F \left[\sum_j \rho_j(r) \right]$$

där r är avståndet mellan atomen i och dess granne j , $V_{\text{rep}}(r)$ en rent repulsiv potential, $\rho(r)$ elektrondensiteten hos grannatomerna j och F en inbäddningsfunktion som är en funktional av elektrondensiteten.

Om man bara betraktar första ordningens växelverkningar hos elektronerna kan man visa att F är en kvadratrots, och man får helt enkelt

$$V_i(r) = \sum_j V_{\text{rep}}(r) - a \sqrt{\sum_j \rho_j(r)} \quad (4)$$

där a är en konstant. Dessa modeller har visat sig vara fenomenalt bra i förhållande till sin enkelhet i många metaller, speciellt vanliga FCC-metaller som Cu, Ag, Au. De verkliga funktionerna som används är dock en smula för komplicerade för att gå igenom i mer detalj i detta sammanhang.

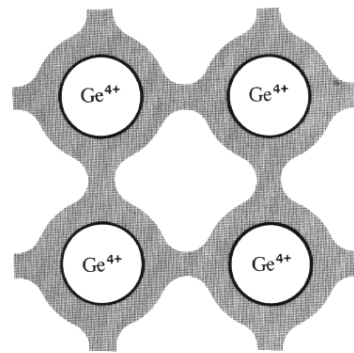
Men den fysikaliska grundidén är dock bra att förstå: $\sum \rho(r)$ är alltså en beräkning av den totala elektrondensiteten på den platsen där atomen befinner sig, och beror på hur många grannar atomen har och hur långt borta de befinner sig. Termen $-\sqrt{\sum \rho}$ ger sedan energin som man vinner då man placerar den positivt laddade metalljonen i elektrongasen vid just densiteten ρ .

4.6. Kovalenta kristaller

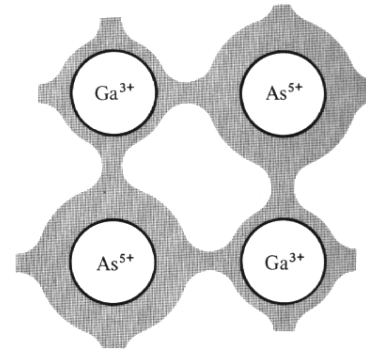
I kovalenta kristaller, av vilka modellexempel är kol i grafit- eller diamantform, kisel och germanium, binds atomerna ihop av kovalenta kemiska bindningar. Kovalent bindning är typiskt för material med flera s - och p -elektroner i sina yttersta skal, som lätt bildar kemiska bindningar. Orsaken till att kemiska bindningar bildas är ju grovt sagt att en atom kan genom att kombinera en egen elektron med ett visst spin med en annan elektron från en annan atom med motsatt spin bilda energetiskt fördelaktiga elektronkonfigurationer (jfr. kursen Materiens struktur).

Kovalenta bindningar karakteriseras av några egenskaper. Den första är att de är starka, ungefär av samma styrka som attraktionen mellan joner. Typiska bindningar har en energi på 1-2 eV/bindingen. En annan är att de har stark direktionalitet, dvs. tenderar att arrangera sig i vissa bestämda riktningar i förhållande till varann. T.ex. C, Si och Ge i diamantstrukturen är s.k. sp^3 -hybridiserade, dvs. har fyra bindningar som idealiskt arrangerar sig så långt från varandra som möjligt. Detta leder till en vinkel på 109.47° mellan bindningarna, som ju är exakt vinkeln mellan bindningarna i diamantstrukturen. I grafit är C-atomerna sp^2 -hybridiserade, dvs. har tre bindningar som ligger i samma plan med en vinkel på 120° mellan varann. Lite omtanke visar att detta leder lätt till just den hexagonala strukturen av atomer i grafitform.

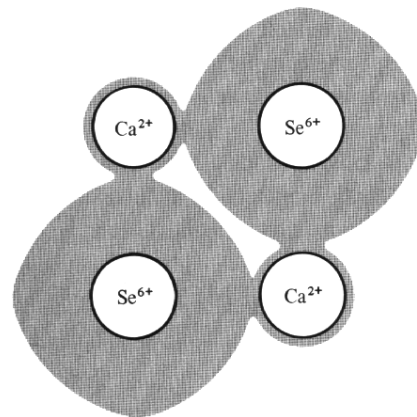
Direktionaliteten leder också till att elektrondensiteten i materialet är inte jämn också utanför atomen. Detta illustreras här schematiskt för atomer i Ge och GaAs:



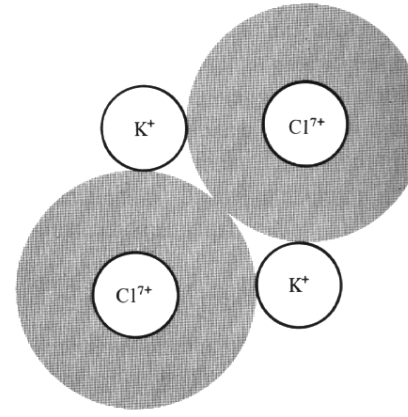
(a)



(b)

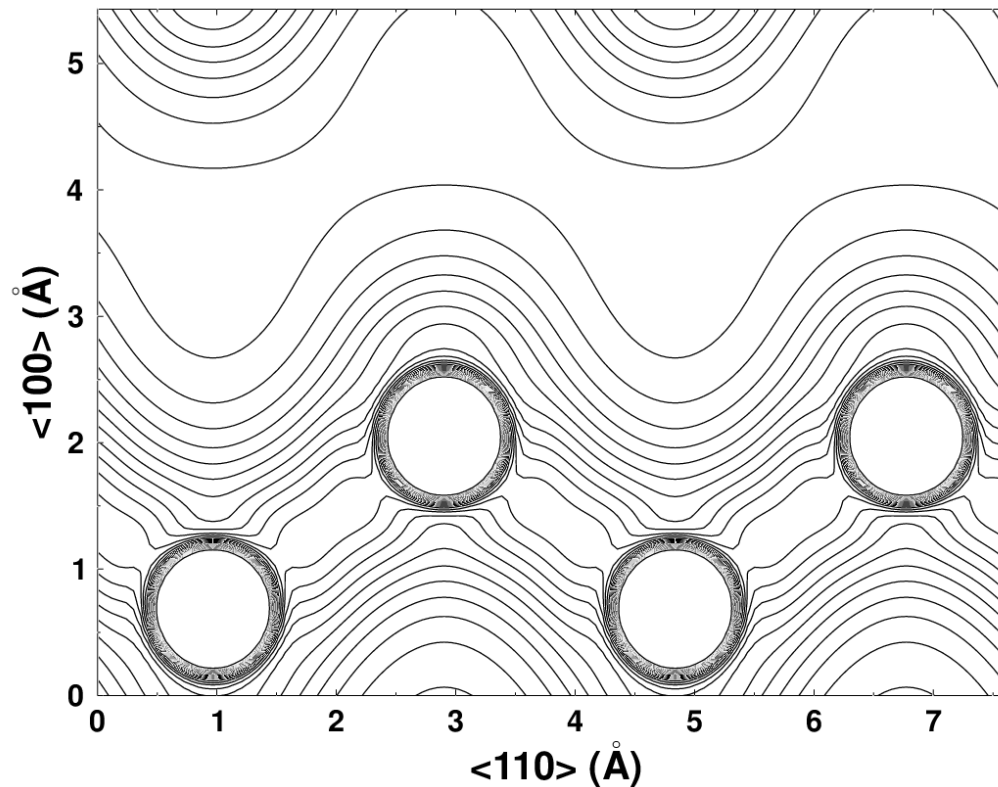


(c)



(d)

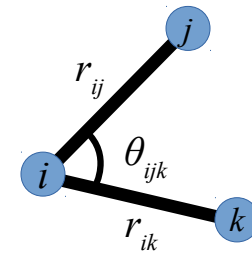
Här är en realistisk elektronfördelning för Si i ett atomplan som spänns ut av $\langle 100 \rangle$ - och $\langle 110 \rangle$ -riktningar:



Elektrondistributionen allra närmast kärnorna har lämnats bort för att den är extremt stark.

Matematiskt är det svårt att behandla kovalenta ämnen p.g.a. den komplicerade elektronstrukturen. Man kan dock nå hyfsad framgång med att beskriva de enklaste mekaniska egenskaperna (kohesion, struktur, mm.) med modeller som liknar metall-modellerna i att de har ett omgivnings-beroende, motiverat på samma sätt som för metaller, men dessutom ett vinkelberoende mellan bindningar. Dessa kan formellt skrivas

$$V_i(r) = \sum_j V_{\text{rep}}(r) - F \left[\sum_j \sum_k f(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) \right]$$



Formen är alltså samma som för metaller utom att istället för en enkel elektrondensitet har man någon funktion f som beror av två bindningar r_{ij} och r_{ik} och vinkeln θ_{ijk} mellan dem. Idén är att man formar funktionen f så att potentialen ger minimum vid de vinklar mellan bindningarna som existerar i det experimentella system man betraktar, och samtidigt ett minimum vid det verkliga antalet grannar, på liknande sätt som i metallsystemen.

En enkel sådan formalism, som kan härledas från den kvantmekaniska starkbindningsapproximationen (behandlas i kapitel 9 på kursen), är den som formulerades av Abell och Tersoff [Abell, Physical Review B

31 (1985) 6184; J. Tersoff, Physical Review B 37 (1988) 6991]. I den skrivs bindningen för en atom i

$$V_i(r) = \sum_{jk} V_{\text{rep}}(r) - b_{ijk}(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk})V_{\text{attr}}(r) \quad (5)$$

där $V_{\text{rep}}(r)$ och $V_{\text{attr}}(r)$ är rena parpotentialer.

Funktionen b_{ijk} kan ha en måttligt komplicerad form, men dess grundegenskap är att den förstärker eller försvagar de kovalenta bindningarna enligt antalet grannar.

I enlighet med Linus Pauling's kvantmekaniska teori för kemiska bindningar skall

$$b_{ijk} \propto \frac{1}{\sqrt{Z}}$$

där Z är antalet närmaste grannar till atomen i .

Denna form leder till egenskapen att de enskilda kemiska bindningarna blir svagare desto mera grannar en atom har, och dessutom blir bindningslängden längre. Båda egenskaperna stämmer i allmänhet (undantag finns) för kovalenta och också metalliska bindningar.

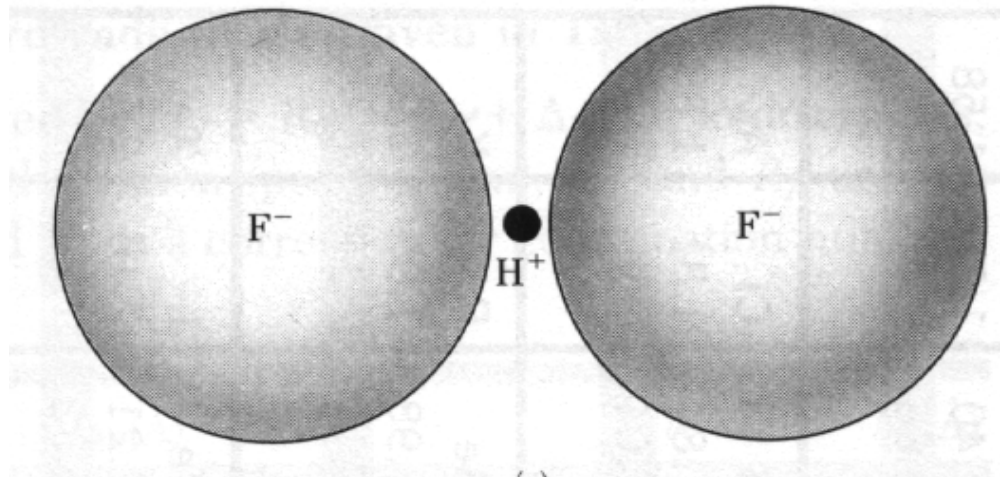
Med formen 5 kan man, genom att justera parametrarna i potentialen, beskriva alla möjliga

koordinationstal Z (antal närmaste grannar) för en atom mellan 1 och 12, och se till att ett systems kohesionsenergiminimum förekommer vid den korrekta Z (som är t.ex. för kväve 1, Si 4, för BCC-system 8 och för FCC 12).

I själva verket kan man visa att denna Tersoff-formalism och ekvation 4 för metaller motsvarar varandra, och båda kan härledas från starkbindningsapproximationen. [Brenner, Phys. Rev. Let 63 (1989) 1022, Albe och Nordlund, Phys. Rev. B 65, 195124 (2002)].

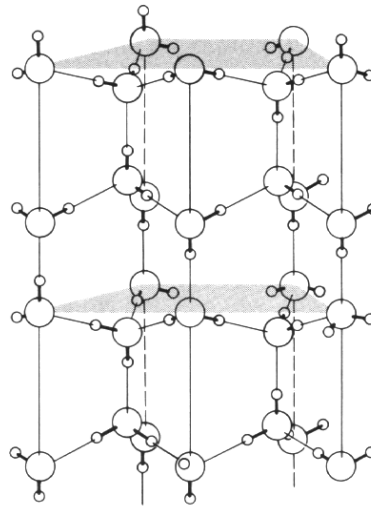
4.7. Vätebindning

Den sista typen av bindning baserar sig på det att en positiv vätejon är ju bara en enskild proton, som är extremt liten i förhållande till andra atomer och joner, $1 \text{ fm} = 10 \times 10^{-5} \text{ \AA}$. Därmed kan den väsentligen sitta på "ytan" av en eller flera mycket större joner, och i stället för sin egen elektron omges av en del av skal-elektronerna av den större jonen. T.ex. har molekylen HF_2^- följande struktur:



dvs. de två negativa F-jonerna är stabiliserade av en vätebindning.

Det säkerligen viktigaste materialet bundet av vätebindningar är is. I den binder vätejoner ihop två syre-atomer:



I denna primitiva bild ser det ut som om protonerna skulle vara bundna till en syreatom, men i själva verket är de i högsta grad kvantfysikaliska objekt vars vågfunktion kan fluktuera mellan två atomer.

Det existerar inga enkla analytiska modeller som skulle ha en fysikaliskt välmotiverad grund som kunde beskriva vätebindningars egenskaper. Ibland används Lennard-Jones typs potentialer för att beskriva dem, men detta är en rent empirisk härledning.

4.8. Följder av kohesionen

Nu när vi förstår kristall-strukturer och grunderna för kohesionsenergier, kan vi också förstå en del av de grundläggande trenderna i det periodiska systemet av material.

4.8.1. Smältpunkter hos material

Table 2 Melting points, in K.
(After R. H. Lamoreaux, LBL Report 4995)

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|---------------------|-------------|-------------|-------------|
| Li 453.7 | Be 1562 | | | | | | | | | | | | B 2365 | C | N 63.15 | O 54.36 | F 53.48 | Ne 24.56 |
| Na 371.0 | Mg 922 | | | | | | | | | | | | Al 933.5 | Si 1687 | P w 317 r 863 | S 388.4 | Cl 172.2 | Ar 83.81 |
| K 336.3 | Ca 1113 | Sc 1814 | Ti 1946 | V 2202 | Cr 2133 | Mn 1520 | Fe 1811 | Co 1770 | Ni 1728 | Cu 1358 | Zn 692.7 | Ga 302.9 | Ge 1211 | As 1089 | Se 494 | Br 265.9 | Kr 115.8 | |
| Rb 312.6 | Sr 1042 | Y 1801 | Zr 2128 | Nb 2750 | Mo 2895 | Tc 2477 | Ru 2527 | Rh 2236 | Pd 1827 | Ag 1235 | Cd 594.3 | In 429.8 | Sn 505.1 | Sb 903.9 | Te 722.7 | I 386.7 | Xe 161.4 | |
| Cs 301.6 | Ba 1002 | La 1194 | Hf 2504 | Ta 3293 | W 3695 | Re 3459 | Os 3306 | Ir 2720 | Pt 2045 | Au 1338 | Hg 234.3 | Tl 577 | Pb 600.7 | Bi 544.6 | Po 527 | At | Rn | |
| Fr | Ra 973 | Ac 1324 | Ce 1072 | Pr 1205 | Nd 1290 | Pm | Sm 1346 | Eu 1091 | Gd 1587 | Tb 1632 | Dy 1684 | Ho 1745 | Er 1797 | Tm 1820 | Yb 1098 | Lu 1938 | | |
| | | | Th 2031 | Pa 1848 | U 1406 | Np 910 | Pu 913 | Am 1449 | Cm 1613 | Bk 1562 | Cf | Es | Fm | Md | No | Lw | | |

Man ser genast att ädelgaserna, som har mycket låg kohesion, också har mycket låg smältpunkt.

De starkt bundna kovalenta ämnena C, Si och Ge har ganska höga värden, likaså de flesta av transitionsmetallerna som har tät struktur och stark metallisk kohesion.

Allt förklarar detta enkla argument dock icke, t.ex. inte det varför BCC-metaller har mycket höga smältpunkter. Orsaken till det *torde* (det är inte sagt att någon vet säkert) vara att BCC-metaller har en viss andel kovalenta bindning, vilket gör dem hårdare och därmed svårare att smälta.

4.8.2. Kompressibilitet och elasticitet

Kompressibiliteten $\kappa = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P}$, dvs. hur mycket man kan pressa ihop ett material, visar också några klara tendenser. Den är mycket stor i ädelgaserna, föga överraskande. Den är överlägset minst i diamant, som har mycket starka, rent kovalenta bindningar.

Kompressibiliteten $\kappa = 1/B$, där B är bulkmodulen, det enklaste måttet på ett materials elastiska mekaniska egenskaper.

Material i grupp II och III har också hög kompressibilitet för att de har dels kovalent bindning, dels metallisk bindning, vilket leder till kovalenta kristaller som har öppen struktur och därmed går lätt att kompressera.

Table 3 Isothermal bulk moduli and compressibilities at room temperature

After K. Gschneidner, Jr., Solid state physics 16, 275–426 (1964); several data are from F. Birch, in *Handbook of physical constants*, Geological Society of America Memoir 97, 107–173 (1966). Original references should be consulted when values are needed for research purposes. Values in parentheses are estimates. Letters in parentheses refer to the crystal form. Letters in brackets refer to the temperature:

[a] = 77 K; [b] = 273 K; [c] = 1 K; [d] = 4 K; [e] = 81 K.

Bulk modulus in units 10^{12} dyn/cm² or 10^{11} N/m²
Compressibility in units 10^{-12} cm²/dyn or 10^{-11} m²/N

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------------------|------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------|-------------------------------|
| H [d] 0.002 500 | | | | | | | | | | | | | | | | | He [d] 0.00 1168 | | | | |
| Li 0.116 8.62 | Be 1.003 0.997 | | | | | | | | | | | | | | | B 1.78 0.562 | C [d] 4.43 0.226 | N [e] 0.012 80 | O | F | Ne [d] 0.010 100 |
| Na 0.068 14.7 | Mg 0.354 2.82 | | | | | | | | | | | | | | | Al 0.722 1.385 | Si 0.988 1.012 | P (b) 0.304 3.29 | S (r) 0.178 5.62 | Cl | Ar [a] 0.013 79 |
| K 0.032 31. | Ca 0.152 6.58 | Sc 0.435 2.30 | Ti 1.051 0.951 | V 1.619 0.618 | Cr 1.901 0.526 | Mn 0.596 1.68 | Fe 1.683 0.594 | Co 1.914 0.522 | Ni 1.86 0.538 | Cu 1.37 0.73 | Zn 0.598 1.67 | Ga [b] 0.569 1.76 | Ge 0.772 1.29 | As 0.394 2.54 | Se 0.091 11.0 | Br | Kr [a] 0.018 56 | | | | |
| Rb 0.031 32. | Sr 0.116 8.62 | Y 0.366 2.73 | Zr 0.833 1.20 | Nb 1.702 0.587 | Mo 2.725 0.366 | Tc (2.97) (0.34) | Ru 3.208 0.311 | Rh 2.704 0.369 | Pd 1.808 0.553 | Ag 1.007 0.993 | Cd 0.467 2.14 | In 0.411 2.43 | Sn (g) 1.11 0.901 | Sb 0.383 2.61 | Te 0.230 4.35 | I | Xe | | | | |
| Cs 0.020 50. | Ba 0.103 9.97 | La 0.243 4.12 | Hf 1.09 0.92 | Ta 2.00 0.50 | W 3.232 0.309 | Re 3.72 0.269 | Os (4.18) (0.24) | Ir 3.55 0.282 | Pt 2.783 0.359 | Au 1.732 0.577 | Hg [c] 0.382 2.60 | Tl 0.359 2.79 | Pb 0.430 2.33 | Bi 0.315 3.17 | Po (0.26) (3.8) | At | Rn | | | | |
| Fr (0.020) (50.) | Ra (0.132) (7.6) | Ac (0.25) (4.) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | Ce (γ) 0.239 4.18 | Pr 0.306 3.27 | Nd 0.327 3.06 | Pm (0.35) (2.85) | Sm 0.294 3.40 | Eu 0.147 6.80 | Gd 0.383 2.61 | Tb 0.399 2.51 | Dy 0.384 2.60 | Ho 0.397 2.52 | Er 0.411 2.43 | Tm 0.397 2.52 | Yb 0.133 7.52 | Lu 0.411 2.43 | | | | | |
| | | | Th 0.543 1.84 | Pa (0.76) (1.3) | U 0.987 1.01 | Np (0.68) (1.5) | Pu 0.54 1.9 | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr | | | | | |

Vad har du åtminstone lärt dig i detta kapitel?

- Du känner till begreppen kohesion, kohesionsenergi, gitterenergi och potentialenergi för ett fast ämne.
- Du förstår de fysikaliska grunderna till van der Waals, jonisk, metallisk och kovalent bindning.
- Du vet varför bindningen på små atomavstånd är starkt repulsiv
- Du kan skriva ner en realistisk interatomär potential för van der Waals- och joniska material och känner till begreppet gittersumma
- Du vet hur kohesionsenergi hänger ihop med smältning och elastisk hårdhet.