

Ionski kristali

« Fizika čvrstog stanja »

Ivo Batistić

Fizički odsjek, PMF
Sveučilište u Zagrebu

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

Pregled predavanja

Ionski kristali

Energija kohezije

Madelungova konstanta

Evjenova metoda

Ewaldova metoda

Ionski kristali

- ▶ Ionske kristale čine raznorodni atomi sa suprotnih strana periodnog sustava.
- ▶ Tipična situacija je da alkalijski metal (1. kolona u periodnom sustava) daje elektron iz svoje zadnje ljuske halogenom elementu (predzadnja kolona u periodnom sustava). Tako nabijeni ioni međusobno se drže vezani kulonskim silama.
- ▶ Važno je uočiti da i metalni i halogeni ioni, oboje postižu zatvorenost elektronskih ljuski.
- ▶ Energija ionizacije alkalijskih metala relativno je mala, dok je energija afiniteta halogenih elemenata velika. (Energija afiniteta je oslobođena energija u tvorbi negativnog iona).
- ▶ Svaki ion se nastoji okružiti sa što više iona suprotnog naboja.

Energije ionizacije i afiniteta

Element	Ionizacija (eV)
Li	5.39
Na	5.14
K	4.34
Rb	4.18
Cs	3.89

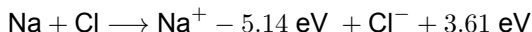
Element	Ionizacija (eV)
Be	9.32
Mg	7.64
Ca	6.11
Sr	5.69
Ba	5.21

Element	Afinitet (eV)
O	1.46
S	2.08
Se	2.02
Te	1.97

Element	Afinitet (eV)
F	3.40
Cl	3.61
Br	3.36
I	3.06

Energije ionizacije i afiniteta.

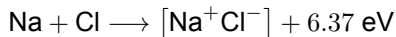
Energija vezanja



Konačna energija vezanja uzima u obzir i kulonsku energiju privlačenja dvaju suprotno nabijenih iona:



Konačni rezultat:



Za proračun energije vezanja (kohezije) u kristalu potrebno je izračunati kulonsku energiju međudjelovanja pozitivnih i negativnih iona.

Kulonska energija međudjelovanja za NaCl

Energija međudjelovanja:

$$\begin{aligned} E_{int} &= \frac{1}{2} \sum_{i,j} V(|\vec{R}_i - \vec{R}_j|) = \frac{N}{2} \sum_{j \neq 0} V(|\vec{R}_i - \vec{R}_0|) \\ &= \frac{N}{2} \sum_{j \neq 0} \frac{k_e q_j q_0}{|\vec{R}_i - \vec{R}_0|} = -\frac{N k_e e^2}{2 R} \underbrace{\left[\sum_{j \neq 0} \frac{(\pm)_j}{\rho_j} \right]}_{=\alpha} \end{aligned}$$

Energija međudjelovanja po molekuli NaCl:

$$e_{int} = \frac{E_{int}}{N/2} = -\alpha \frac{k_e e^2}{R}$$

gdje je R udaljenost iona Na i Cl, a koeficijent α je poznat kao **Madelungova konstanta**.

Kulonska energija međudjelovanja

- ▶ Općenito energija kulonskog međudjelovanja može se prikazati kao

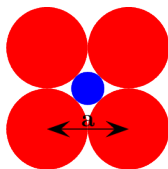
$$e_{int} = -\alpha \frac{k_e e^2}{R}$$

gdje su R udaljenost prvih susjeda (karakteristična dužina) a α je Madelungova konstanta koja se specifična za vrstu rešetke.

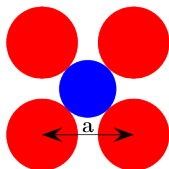
- ▶ Energiji kohezije treba dodati kratkodosežnu odbojnu energiju između susjednih iona.
- ▶ Kao i kod plemenitih plinova, postoji proizvoljnost u modeliranju odbojne potencijalne energije. Odbojni potencijal se nastoji izabrati tako da se što vjernije reproduciraju izmjerene veličine.

Ionski radijus

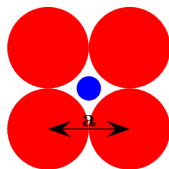
- ▶ Podaci o ionskim kristalima se dobro slažu s idejom da su ioni tvrde kuglice. Svakom ionu se može pridružiti ionski radijus.
- ▶ Konstantu rešetke nekog ionskog kristala moguće je tada procijeniti iz ionskih radijusa atoma koji tvore kristal.



$$R_b = (\sqrt{2} - 1) R_a$$



$$R_b > (\sqrt{2} - 1) R_a$$



$$R_b < (\sqrt{2} - 1) R_a$$

- ▶ A energija kohezije se može procijeniti samo iz kulonskog međudjelovanja.
- ▶ Za točnije račune i/ili proračun stlačivosti potrebno je uzeti u obzir odbojni potencijal.

Energija kohezije

- ▶ Energiju kohezije izračunat ćemo pomoću dva različita modela odbojnog potencijala:
 - Ashcroft-Merminov odbojni potencijal
 - Born-Mayerov odbojni potencijal
- ▶ Pretežni dio energije vezanja (kohezije) dolazi od kulonskog privlačnog dijela potencijala. Izbor odbojnog potencijala nije bitan!

Odbojni potencijal (AM)

Jedan mogući izbor odbojnog potencijala:

$$e_{Tot} = -\alpha \frac{k_e e^2}{R} + \frac{C}{R^m} \quad (m > 1)$$

Nepoznati parametri C i m biraju se tako da se reproduciraju izmjerene vrijednosti konstante rešetke (minimum energije) i modul stlačivosti (B):

$$r_0 = \left(\frac{mC}{k_e e^2 \alpha} \right)^{1/(m-1)} \quad (\text{optimalna udaljenost prvih susjeda})$$

$$e_{Tot} = -\frac{m-1}{m} \alpha \frac{k_e e^2}{r_0} \quad (\text{minimum energije})$$

$$m = 1 + \frac{18Br_0^3}{|e_{Tot}|}$$

Tablica izmjerenih i izračunatih parametara

Spoj	r_0 (Å)	B (GPa)	e_{exp} (eV)	m	e_{teo} (eV)
LiF	2.01	67.1	-10.49	5.88	-10.49
LiCl	2.56	29.8	-8.61	6.73	-8.36
LiBr	2.75	23.8	-8.24	7.06	-7.86
NaF	2.31	46.5	-9.30	6.90	-9.36
NaCl	2.82	24.0	-7.93	7.77	-7.80
NaBr	2.99	19.9	-7.55	8.09	-7.36
KF	2.67	30.5	-8.24	7.92	-8.24
KCl	3.15	17.5	-7.18	8.69	-7.05
KBr	3.30	14.8	-6.87	8.85	-6.74

Odbojni potencijal (Born-Mayer, 1932)

Drugi mogući izbor odbojnog potencijala:

$$e_{Tot} = -\alpha \frac{k_e e^2}{R} + z\lambda \exp\left(-\frac{R}{\rho}\right) \quad (z \text{ je broj prvih susjeda})$$

Ponovo, nepoznati parametri, λ i ρ , se biraju tako da se dobiju izmjerene vrijednosti za konstantu rešetke

$$\begin{aligned} r_0^2 \exp\left(-\frac{r_0}{\rho}\right) &= \frac{\rho \alpha k_e e^2}{z\lambda} \\ e_{Tot} &= -\alpha \frac{k_e e^2}{r_0} \left(1 - \frac{\rho}{r_0}\right) \end{aligned}$$

- ▶ ρ predstavlja doseg odbojnog dijela potencijala.
- ▶ Tipična vrijednost za ρ je $0.1r_0$.
- ▶ Odnos ρ/r_0 je udio odbojnog potencijala u ukupnoj energiji.

Tablica izmjerenih i izračunatih parametara

Spoj	$r_0(\text{Å})$	B(GPa)	$z\lambda(10^4\text{eV})$	$\rho(\text{Å})$	$E_c(\text{eV})$	$E_{teo}(\text{eV})$
LiF	2.014	67.1	0.185	0.291	10.51	10.51
LiCl	2.570	29.8	0.306	0.330	8.63	8.37
LiBr	2.751	23.8	0.369	0.340	8.24	7.85
NaF	2.317	46.5	0.400	0.290	9.30	9.34
NaCl	2.820	24.0	0.655	0.321	7.92	7.75
NaBr	2.989	19.9	0.830	0.328	7.53	7.34
KF	2.674	30.5	0.818	0.298	8.24	8.21
KCl	3.147	17.4	1.280	0.326	7.19	7.01
KBr	3.298	14.8	1.435	0.336	6.88	6.70

Madelungova konstanta

Kako izračunati Madelungovu konstantu

- ▶ Kulonski potencijal je dugodosežan



Red **nije** apsolutno konvergentan.

Rezultat ovisi o načinu kako se zbraja!

- ▶ Postoji više metoda:
 - Evjen-Frankova metoda neutralnih ćelija (1932)
 - Ewaldova metoda (1921)

Madelungova konstanta u 1d:

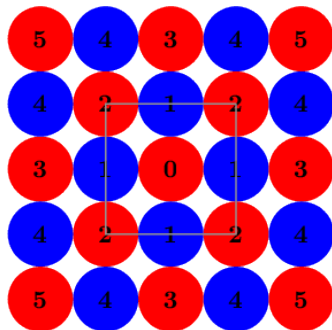
$$\begin{aligned}\alpha &= 2\frac{1}{1} - 2\frac{1}{2} + 2\frac{1}{3} - 2\frac{1}{4} \dots \\ &= 2 \ln 2\end{aligned}$$

Evjenova metoda

Madelungova konstanta je energija međudjelovanja iona sa svim ostalim ionima u kristalu iskazana u jedinicama međudjelovanja dva susjedna iona.

- ▶ Promatraju se ćelije (pravokutnog oblika) oko jednog izdvojenog iona.
- ▶ Rubnim ionima na granici između ćelije i ostatka sustava pridružuju se frakcioni naboji prema volumnom udjelu tih iona u ćeliji.
- ▶ Time se postiže neutralnost ćelije.
- ▶ Izračunava se energija međudjelovanja iona s nabojima u ćeliji.
- ▶ Povećava se veličina ćelije, te se ponovo izračunava energija.
- ▶ Volumen ćelije se nastavlja povećavati dok se u računu ne postigne tražena točnost energija međudjelovanja.

Evjenova metoda za 2d NaCl rešetku

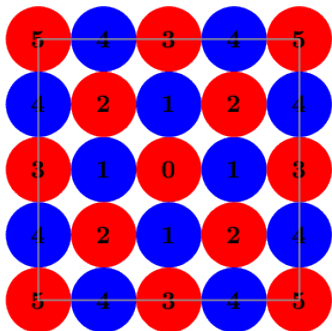


ion	broj iona	naboj	udaljenost
1	4	$-\frac{1}{2}$	1
2	4	$+\frac{1}{4}$	$\sqrt{2}$

Prve ljuska vodi na rezultat:

$$\alpha_1 = \left(2 - \frac{1}{\sqrt{2}} \right) = 1.292893$$

Evjenova metoda za 2d NaCl rešetku - druga ljuska

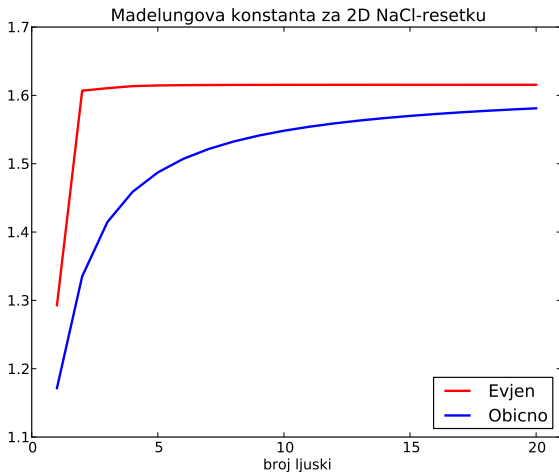


ion	broj iona	naboj	udaljenost
1	4	-1	1
2	4	+1	$\sqrt{2}$
3	4	$+\frac{1}{2}$	2
4	8	$-\frac{1}{2}$	$\sqrt{5}$
5	4	$+\frac{1}{4}$	$2\sqrt{2}$

$$\alpha_2 = \left(4 - \frac{4}{\sqrt{2}} - 1 + \frac{4}{\sqrt{5}} - \frac{1}{2\sqrt{2}} \right)$$

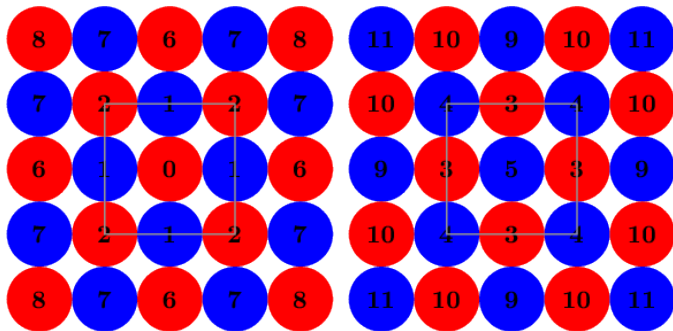
$$= 1.606874$$

Evjenova metoda za 2d NaCl rešetku



Usporedba konvergencije Evjenove metode i *običnog zbrajanja* za 2d NaCl rešetku. Konačni rezultat s 20 ljuski $\alpha_{20} = 1.615526$.

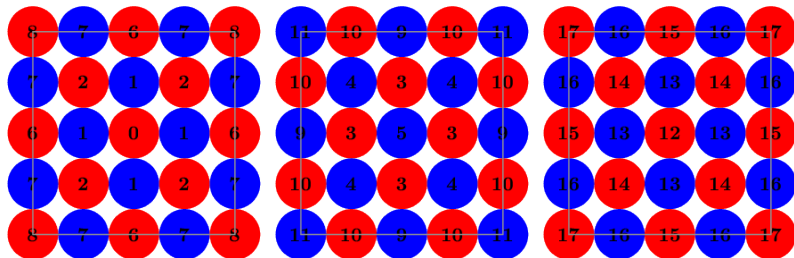
Madelungova konstanta za 3d NaCl rešetku



ion	broj iona	naboj	udaljenost
1	4	$-\frac{1}{2}$	1
2	4	$+\frac{1}{4}$	$\sqrt{2}$
3	8	$+\frac{1}{4}$	$\sqrt{2}$
4	8	$-\frac{1}{8}$	$\sqrt{3}$
5	2	$-\frac{1}{2}$	1

$$\begin{aligned}\alpha_1 &= 3 - \frac{3}{\sqrt{2}} + \frac{1}{\sqrt{3}} \\ &= 1.456030\end{aligned}$$

Madelungova konstanta za 3d NaCl rešetku - 2. ljuska

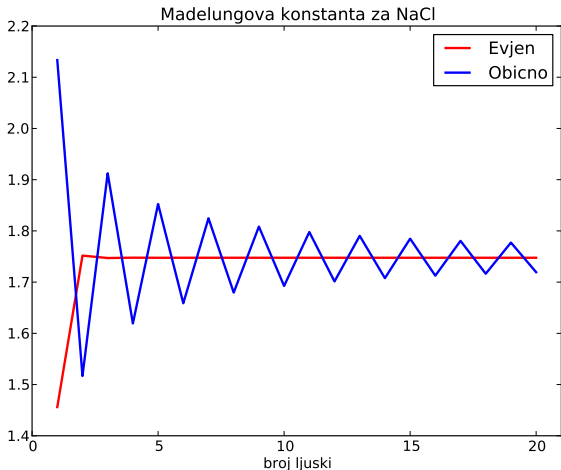


ion	broj iona	naboj	udaljenost
1	4	-1	1
2	4	+1	$\sqrt{2}$
3	8	+1	$\sqrt{2}$
4	8	-1	$\sqrt{3}$
5	2	-1	1
6	4	$+\frac{1}{2}$	2
7	8	$-\frac{1}{2}$	$\sqrt{5}$
8	4	$+\frac{1}{4}$	$2\sqrt{2}$
9	8	$-\frac{1}{2}$	$\sqrt{5}$
10	16	$+\frac{1}{2}$	$\sqrt{6}$

ion	broj iona	naboj	udaljenost
11	8	$-\frac{1}{4}$	3
12	2	$+\frac{1}{2}$	2
13	8	$-\frac{1}{2}$	$\sqrt{5}$
14	8	$+\frac{1}{2}$	$\sqrt{6}$
15	8	$+\frac{1}{4}$	$2\sqrt{2}$
16	16	$-\frac{1}{4}$	3
17	8	$-\frac{1}{8}$	$2\sqrt{3}$

$$\alpha_2 = 1.751769$$

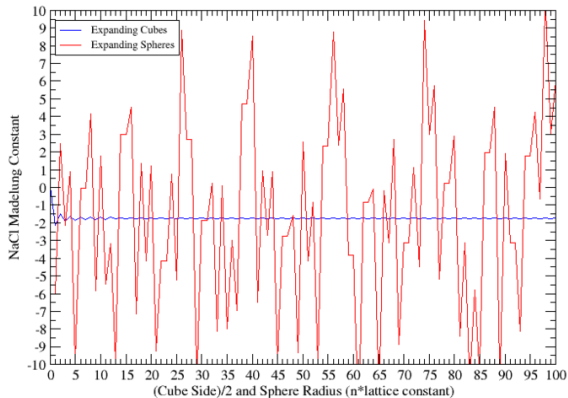
Madelungova konstanta za 3d NaCl rešetku



Usporedba konvergencije Evjenove metode i *običnog zbrajanja* za 3d NaCl rešetku. Konačni rezultat s 20 ljuski $\alpha_{20} = 1.74756484522$.

Kako način grupiranja utječe na rezultat

Madelung Constant for Expanding Spheres vs Expanding Cubes



Ilustracija kako način zbrajanja članova reda utječe na konačni rezultat. Plava linija je rezultat dobiven korištenjem neutralnih kocki, dok je crvena linija rezultat dobiven korištenjem neutralnih sfera.

Madelungova konstante za različite vrste rešetki

Vrste rešetke	α	Primjer
struktura kuhinjske soli (halit)	1.747558	NaCl
struktura cezijevega klorida	1.76267	CsCl
fluorit	2.51939	CaF ₂
rutil	2.408	TiO ₂
korund	4.1719	Al ₂ O ₃
sfalerit	1.63806	ZnS
vurcit	1.64132	ZnS
kuprit	2.22124	Cu ₂ O

Ewaldova metoda

Ewaldova metoda

Periodičnu funkciju:

$$F(\vec{r}) = F(\vec{r} + \vec{R}_n)$$

možemo razviti u Fourierov red:

$$F(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}_m} F_{\vec{G}_m} e^{i\vec{r} \cdot \vec{G}_m} \quad \text{gdje je} \quad F_{\vec{G}_m} = \frac{1}{V_c} \int_{V_c} d\vec{r} F(\vec{r}) e^{-i\vec{r} \cdot \vec{G}_m}$$

Potencijal koji stvaraju pozitivni i negativni ioni je periodičan:

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}_n} \overset{\text{vektori baze}}{\sum_{\vec{r}_l}} \frac{k_e Q_l}{|\vec{r} - \vec{R}_n - \vec{r}_l|}$$

U jednostavnom slučaju kada postoje samo dva različita iona:

$$V(\vec{r}) = k_e \sum_{\vec{R}_n} \left[\frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_n|} - \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_n - \vec{r}_1|} \right] \quad (\text{sporo konvergirajuća suma!})$$

Ewaldova metoda

Potencijal se može razviti u Fourierov red:

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}_m} V_{\vec{G}_m} e^{i\vec{r} \cdot \vec{G}_m} \quad (\text{sporo konvergirajuća suma!})$$

gdje je:

$$V_{\vec{G}_m} = \frac{k_e}{V_c} \int_{V_c} d\vec{r} \left[\frac{1}{|\vec{r}|} - \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} \right] e^{-i\vec{r} \cdot \vec{G}_m} \approx \frac{4\pi k_e}{V_c} \frac{1}{|\vec{G}_m|^2} \left[1 - e^{-i\vec{r}_1 \cdot \vec{G}_m} \right]$$

Ideja Ewaldove metode je da se potencijal razloži na dva dijela u kojem prvi dio reda brzo konvergira u realnom prostoru a drugi dio brzo konvergira u recipročnom prostoru (prostor valnih vektora).

Napomena:

Za izračun Madelungove konstante iz periodičnog potencijala treba izdvojiti član u kojem ion dijeluje na samog sebe!

Ewaldova metoda

Dugodosežni kulonski potencijal se razlaže na dva dijela:

$$\frac{1}{|\vec{R}|} = \frac{\text{erf}(g|\vec{R}|)}{|\vec{R}|} + \frac{\text{erfc}(g|\vec{R}|)}{|\vec{R}|}$$

gdje je

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x dt e^{-t^2} \quad (\text{funkcija pogreške})$$

a *erfc* njen komplement:

$$\text{erfc}(x) = 1.0 - \text{erf}(x)$$

Funkcija *erfc* je brzotrunuća funkcija.

Ewaldova metoda

Madelungova konstanta tada je:

$$\begin{aligned}\alpha &= \sum_{j \neq 0} \frac{(\pm)_j}{\rho_j} \\ &= \underbrace{\sum_{j \neq 0} \frac{(\pm)_j}{\rho_j} \operatorname{erfc}(g\rho_j)}_{\text{zbraja se u direktnom prostoru}} + \underbrace{\sum_{j \neq 0} \frac{(\pm)_j}{\rho_j} \operatorname{erf}(g\rho_j)}_{\text{zbraja se u recipročnom prostoru}}\end{aligned}$$

Potencijal

$$\frac{\operatorname{erf}(gr)}{r} \text{ odgovara gustoći naboja } \frac{g^3}{\pi^{3/2}} e^{-g^2 r^2}$$

Pogodnim izborom parametra g postiže se brza konvergencija reda i u realnom i u recipročnom prostoru!

- ▶ Provedeni račun ne uzima u obzir kvantno gibanje iona (*zero-point motion*). U slučaju ionskih kristala ti su doprinosi mali.
- ▶ Provedeni račun ne uzima u obzir i VdW privlačenje između iona. Za očekivati je da je to također mali doprinos ukupnoj energiji.
- ▶ Glavni doprinos energiji kohezije dolazi od kulonskog dijela potencijala ($\sim 90\%$).
- ▶ Izbor odbojnog međudjelovanja slabo utiče na konačne rezultate.