8. Bindingsenergin i kristaller

8.1. Molekylära kristaller

Den teoretiskt sett enklaste typen av kristaller är sådana som bildas av neutrala atomer eller molekyler, som bibehåller sin struktur i kristallen. Typexemplet på sådana är ädelgaskristallerna. Attraktionen mellan ädelgasatomer, som har fullständiga elektronskal, uppstår genom växelverkan mellan de elektriska dipolmoment de inducerar i varandra. Då ett dipolfält är proportionellt mot r^{-3} vid stora avstånd kommer växelverkningspotentialen mellan två inclucerade dipoler att vara porportionellt mot r^{-6}. Denna attraktiva potential balanseras av en repulsiv starkare kraft vid mycket korta avstånd som beskriver elektronskalens styvhet.

En realistisk modell för växelverkningspotentialen mellan ädelgasatomer är den s.k. Lennard-Jones potentialen

$$\phi(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}},$$

där A och B är konstanter. Ett alternativt uttryck för denna potentialfunktion är

$$\phi(r) = 4\epsilon[(\frac{\sigma}{r})^{12} - (\frac{\sigma}{r})^{12}],$$

där $\sigma = (B/A)^{1/6}$ och $\epsilon = A^2/4B$. Parametern σ anger potentialfunktionens nollställe, vilket är något mindre än positionen för potentialgropens minimum:

$$r_{min} = 1.12\sigma.$$

Parametern ϵ anger potentialgropens djup.

	Ne	Ar	Kr	Xe
$\epsilon(eV)$	0.0031	0.0104	0.014	0.020
$\sigma()$	2.74	3.40	3.65	3.98

Då ϵ är av storleksordningen $0.01 eV$ är bindningsenergin i ädelgaskristaller mycket liten (*mao* de är mycket svagt bundna).

Ädelgaserna kristalliseras som ytcentrerade (fcc) kubiska gitter. Potentialenergin för en ädelgasatom i origo är då

$$\sum_{\vec{R}\neq 0} \phi(\vec{R}),$$

där summan löper över alla andra ädelgastomer i kristallen. Om detta uttryck multicipleras med N fås $2ggr$ kristallens totala potentialenergi då alla parvisa växelverkningar räknas två gånger. Potentialenergin per partikel är därför denna summa dividerad med $2N$:

$$u = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}\neq 0} \phi(\vec{R})$$

Beteckna

$$|\vec{R}| \equiv \alpha(\vec{R}) r,$$

där r avståndet mellan två närmast intill varandra liggande grannatomer. Detta ger

$$u = 2\epsilon[A^{(12)}(\frac{\sigma}{r})^{12} - A^{(6)}(\frac{\sigma}{r})^{6}],$$

med

$$A^{(k)} \equiv \sum_{\vec{R}\neq 0} \frac{1}{[\alpha(\vec{R})]^k}.$$

Beräkningen av parametrarna $A^{(k)}$ är en rent geometrisk uppgift. För närmaste grannar är $\alpha(\vec{R}) = 1$ enligt definitionen. För stora värden på potensen k bidrar bara de närmast liggande grannarna till summan så att $A^{(k)} \to$ antalet närmaste grannar då k går mot ∞. För fcc-kubiska gitter är antalet närmaste grannar 12.

		$A^{(k)}$	
k	$kubiskt$	bcc	fcc
≤ 3	∞	∞	∞
4	16.53	22.64	25.34
6	8.40	12.25	14.45
12	6.20	9.11	12.13

Avståndet r mellan de närmaste grannarna (vid $T = 0$) bestäms av potentialens minimum:

$$\frac{\partial u}{\partial r} = 0,$$

vilket leder till

$$r_0 = (\frac{2A_{12}}{A_6})^{1/6}\sigma = 1.09(fcc).$$

Detta värde är i mycket god överensstämmelse med motsvarande empiriska värden för tunga ädelgaskristaller.

	Ne	Ar	Kr	Xe
$r_0(A)_{exp}$	3.13	3.75	3.99	4.33
$r_0 = 1.09\sigma$	2.99	3.71	3.98	4.34

Orsaken till den något mindre goda överensstämmelsen för de lättare ädelgaserna kan förklaras med relativt sett större kvantmekaniska nollpunktsenergin för dessa.

Med jämviktsavståndet

$$r_0^{th} = (\frac{2A_{12}}{A_6})^{1/6}\sigma.$$

blir jämviktsenergin per partikel

$$u_0^{th} = -\frac{\epsilon A_6^2}{2A_{12}} = -8.6\epsilon,$$

vilket också är i mycket god överensstämmelse med de empiriska värdena.

	Ne	Ar	Kr	Xe
$u_0(eV)_{exp}$	-0.02	-0.08	-0.11	-0.17
$u = -8.6\epsilon$	-0.03	-0.09	-0.12	-0.17

Överuppskattningen av Ne-atomernas bindningsenergi är en naturlig följd av att den repulsiva effekten av nollpunktsenergin inte har beaktats.

Energiuttrycket kan också användas till att beräkna ädelgaskristallernas kompressibilitet eller alternativt deras bulkmodul B:

$$B = -V(\frac{\partial P}{\partial V})_T.$$

Vid $T = 0$ kan trycket beräknas som

$$P = -\frac{dU}{dV}$$

så att med $U = Nu$ och $V = Nv$

$$B = v\frac{\partial}{\partial v}(\frac{\partial u}{\partial v}).$$

Volymen per partikel i ett fcc-gitter kan beräknas på följande sätt.

Avståndet mellan närmaste grannar är

$$r = \frac{a}{\sqrt{2}},$$

då a är sidan i den konventionella kubiska enhetscellen. Denna innehåller 8 hörnatomer, som alla delas med 8 andra enhetsceller samt 6 sidoatomer, som var och en delas med en annan kub. Den konventionella enhetscellen innehåller därför $8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$ atomer.

Volymen per atom blir därför

$$v = \frac{a^3}{4} = \frac{r^3}{\sqrt{2}}.$$

Av detta följer att

$$\frac{\partial}{\partial v} = \frac{\sqrt{2}}{3r^2}\frac{\partial}{\partial r},$$

så att bulkmodulen blir

$$B = \frac{\sqrt{2}}{9} r \frac{\partial}{\partial r}\frac{1}{r^2}\frac{\partial u}{\partial r}$$

Då i jämvikt $\partial u/\partial r = 0$ fås

$$B^{th} = \frac{\sqrt{2}}{9r_0}\left(\frac{\partial^2 u}{\partial r^2}\right)_{r_0} = \frac{75\epsilon}{\sigma^3}.$$

Denna uppskattning överensstämmer också väl med empiriska resultat:

	Ne	Ar	Kr	Xe
$B_0^*(exp)$	1.1	2.7	3.5	3.6
$B_0 = 75\epsilon/\sigma^3$	1.8	3.2	3.5	3.8

$(*)\ 10^{10} dyn/cm^2$.