

8.2. Joniska kristaller

Joniska kristaller bildas av atomer med valenserna $+1$ och -1 , som kan komplettera sina elektronskal genom att den ena typen av atom ($+1$) uppger en elektron åt den andra (-1). Den attraktiva kraften mellan de alternativt laddade jonerna är då Coulomb-kraften för vilken potentialfunktionen beter sig som r^{-1} . Denna attraktiva kraft balanseras av en repulsiv kraft vid kort räckvidd som beskriver de fullständiga elektronernas styvhet. Potentialenergifunktionen för ett atompar kan därför uttryckas som

$$u = u^{core}(r) + u^{coul}(r).$$

Typiska exempel på ämnen som bildar joniska kristaller är *NaCl* och *CsCl*.

En jonisk kristall kan beskrivas som två superponerade gitter av anioner och kationer. *NaCl*-kristallen bildas av två *fcc*-kubiska gitter, som är förskjutna från varandra med ett avstånd $a/2$, där a är sidan i den konventionella elementarcellen för det ena gittret.

Låt \vec{d} beteckna en translation över avståndet $a/2$ längs en kubsida i gittret, och beteckna avståndet mellan 2 närmaste grannar $r = a/2$:

$$\begin{aligned} |\vec{R}| &= \alpha(\vec{R})r, \\ |\vec{R} + \vec{d}| &= \alpha(\vec{R} + \vec{d})r. \end{aligned}$$

Formellt är den attraktiva potentialenergin för en kation vid origo då

$$-\frac{e^2}{r} \left\{ \frac{1}{\alpha(\vec{d})} + \sum_{\vec{R} \neq 0} \left(\frac{1}{\alpha(\vec{R} + \vec{d})} - \frac{1}{\alpha(\vec{R})} \right) \right\}$$

Om antalet joner i kristallen är N blir då den attraktiva potentialenergin per jonpar $N/2$ ggr detta uttryck, dividerat med antalet jonpar ($N/2$), d.v.s. samma uttryck som ovan.

Summan i uttrycket är illa definierad i matematiskt avseende, då den inte uppfyller sedvanliga konvergenskrav. Den fysikaliska orsaken till detta är Coulombpotentialens långa räckvidd, som gör att avlägsna yteffekter bidrar signifikanta korrektioner till potentialenergin per partikel.

Summan i uttrycket för den attraktiva potentialenergin kan utföras så att gittret indelas i regioner med ökande avstånd från origo. Nettobidraget från sådana regioner visar sig bli litet så att summan konvergerar. Resultatet kan i allmän form uttryckas som

$$u^{coul}(r) = \alpha \frac{e^2}{r},$$

där konstanten α ("Madelungkonstanten") enbart beror av kristallens geometri:

$$\alpha = \frac{1}{\alpha(\vec{d})} + \sum_{\vec{R} \neq 0} \left(\frac{1}{\alpha(\vec{R} + \vec{d})} - \frac{1}{\alpha(\vec{R})} \right)$$

Exempel: $NaCl$

$$6(+)\text{ vid } \alpha = 1$$

$$12(-)\text{ vid } \alpha = \sqrt{2}$$

$$8(+)\text{ vid } \alpha = \sqrt{3}$$

$$6(-)\text{ vid } \alpha = 2$$

$$\begin{aligned} \alpha &= 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} \\ &= 6 - 8.48 + 4.6 - 3.0 + \dots \\ &\rightarrow \text{Ingsam konvergens.} \end{aligned}$$

Den direkta summeringsmetoden ovan leder inte till en realistisk uppskattning av Madelungkonstanten för 3-dimensionella kristaller.

En mycket mer effektiv summeringsmetod är **Evjens metod**. I den indelas kristallen i **neutrala** kuber vars bidrag summereras. Den snabbare konvergensen följer av att neutrala systems potentialenergi faller med en högre negativ potens av r än -1 , vilket gäller för laddade system. Neutrala system har inget monopoldmoment!

Illustration av Evjens metod för två-dimensionella kvadratiska gitter.

$$\begin{aligned}
 Q_I &= -1 + 4\left(\frac{1}{2}\right) + 4\left(-\frac{1}{4}\right) \\
 &= -1 + 2 - 1 = 0 \\
 Q_{II} &= 12\left(\frac{1}{2}\right) + 4\left(-\frac{1}{2}\right) + 4\left(-\frac{3}{4}\right) \\
 &\quad + 4\left(-\frac{1}{4}\right) = 0
 \end{aligned}$$

NaCl : 3 dim. kub I 6 pos. $\left(+\frac{1}{2}\right)$ sidor
 12 neg. $\left(\frac{1}{4}\right)$ kanter
 8 pos. $\left(\frac{1}{8}\right)$ kub. hrn
 1 neg. (-1) cent.

$$\begin{aligned}
 \alpha_I &= \frac{6}{2} - \frac{12/4}{\sqrt{2}} + \frac{8/8}{\sqrt{3}} = 1.45 \\
 \alpha_I + \alpha_{II} &= 1.75 \quad \alpha_{\text{exakt}} = 1.747558
 \end{aligned}$$

→ snabb konvergens!

De empiriska värdena för Madelungkonstanten för kubiska kristaller är av storleksordningen 1.5 – 2:

$$CsCl \quad 1.76$$

$$NaCl \quad 1.75$$

$$ZnS \quad 1.64$$

Då jonerna repellerar varandra vid korta avstånd kan växelverkningspotentialen skrivas i formen

$$u(r) = -\frac{\alpha e^2}{r} + \frac{c}{r^m}.$$

Medan Madelungkonstanten kan beräknas teoretiskt, måste c lämnas som en empirisk konstant, liksom exponenten m , vilken är något mindre än den i Lennard-Jones-potentialen.

Om potentialens minimum är i punkten r_0 , gäller att $u'(r_0) = 0$. Detta leder till ett samband mellan r_0 och c :

$$c = \frac{\alpha e^2 r_0^{m-1}}{m}.$$

Om detta uttryck för c utnyttjas i potentialenergiuttrycket blir detta i jämvikt

$$u_0^{th} = u(r_0) = -\frac{\alpha e^2}{r_0} \frac{m-1}{m}.$$

Eftersom $m \gg 1$ är det uppenbart att Coulomb-energin ger det dominerande bidraget till potentialenergin. I jämförelse med de empiriska värdena för alkalimetallhalider är Coulombenergin i jämvikt ca. 10-20 % för stor.

	<i>Li</i>	<i>Na</i>	<i>K</i>	<i>Rb</i>	<i>Cs</i>
<i>F</i>	-1.68*	-1.49	-1.32	-1.26	-1.20
	-2.01**	-1.75	-1.51	-1.43	-1.34
<i>Cl</i>	-1.38	-1.27	-1.15	-1.11	
	-1.57	-1.43	-1.28	-1.23	
<i>Br</i>	-1.32	-1.21	-1.10	-1.06	
	-1.47	-1.35	-1.22	-1.18	
<i>I</i>	-1.23	-1.13	-1.04	-1.01	
	-1.34	-1.24	-1.14	-1.10	

* empiriskt resultat 10^{-11} erg/ionpar

** Coulombenergiuppskattning med det empiriska värdet för r_0

Bulkmodulen vid jämvikt är

$$B = \frac{1}{18r_0} \left(\frac{d^2u}{dr^2} \right)_{r_0}$$

$$= \frac{(m-1)\alpha e^2}{18 r_0^4}$$

Om det empiriska värdet för bulkmodulen är känt, kan exponenten m bestämmas ur detta uttryck.

	$r_0^{exp}(\text{\AA})$	$B^{exp}(10^{11} \text{dyn/cm}^2)$	m
<i>LiF</i>	2.01	6.71	5.9
<i>LiCl</i>	2.56	2.98	6.7
<i>NaF</i>	2.31	4.65	6.9
<i>NaCl</i>	2.82	2.40	7.8
<i>KF</i>	2.67	3.05	7.9
<i>KCl</i>	3.15	1.75	8.7