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 $r = a/2$:

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

Formellt är den attraktiva potentialenergin för en kation vid origo då

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

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: $NaCl$

$$6(+) \text{ vid}; \alpha = 1$$
$$12(-) \text{ vid } \alpha = \sqrt{2}$$
$$8(+) \text{ vid } \alpha = \sqrt{3}$$
$$6(-) \text{ vid } \alpha = 2$$

$$\alpha = 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2}$$
$$= 6 - 8.48 + 4.6 - 3.0 + ..$$
$$\rightarrow \text{ lngsam konvergens.}$$

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 monopolmoment!

Illustration av Evjens metod för två-dimensionella kvadratiska gitter.

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

$$
\begin{aligned}
NaCl:\ 3\,dim. \quad kub\,I \quad & 6\,pos.(+\frac{1}{2})\ \text{sidor} \\
& 12\,neg.(\frac{1}{4})\ \text{kanter} \\
& 8\,pos.(\frac{1}{8})\ \text{kub. hrn} \\
& 1\,neg.(-1)\ \text{cent.}
\end{aligned}
$$

$$
\alpha_I = \frac{6}{2} - \frac{12/4}{\sqrt{2}} + \frac{8/8}{\sqrt{3}} = 1.45
$$

$$
\alpha_I + \alpha_{II} = 1.75 \qquad \alpha_{exakt} = 1.747558
$$

$\rightarrow$ snabb konvergens!

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

$CsCl$	1.76
NCl	1.75
ZnS	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:

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

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 $m >> 1$ 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.

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

* empiriskt resultat $10^{-11}\,erg/$jonpar
** Coulombenergiuppskattning med det empiriska värdet för r_0

Bulkmodulen vid jämvikt är

$$B = \frac{1}{18r_0}(\frac{d^2u}{dr^2})_{r_o}$$
$$= \frac{(m-1)}{18}\frac{\alpha e^2}{r_0^4}$$

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

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