Lecture 3.

Crystal binding energy

atoms ต้องมีแรงดึงดูดระหว่างกัน

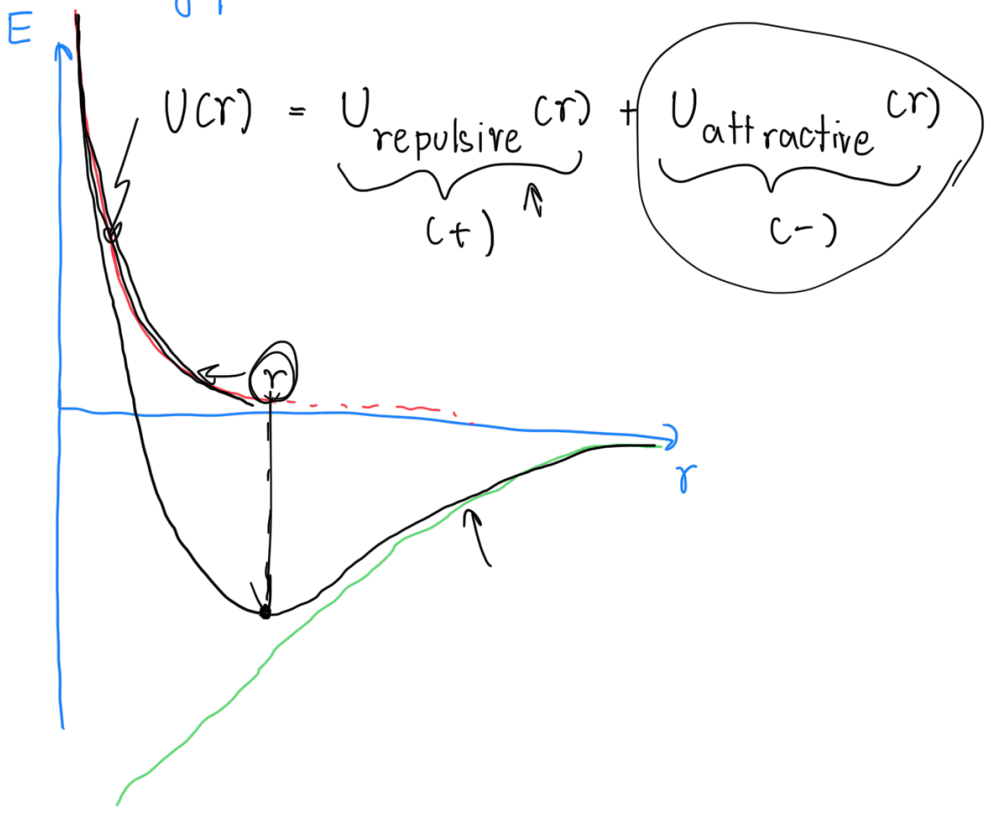
* ↳ electromagnetic force. – attractive force

และต้องมีแรงผลักเพื่อมา balance กัน

* ↳ Pauli exclusion principle ของ e^-. + repulsive force.

crystal อยู่ได้ เมื่อพลังงานรวมมีค่าน้อยที่สุด

energy minimization.



Attractive force → cohesive energy

เรียงลำดับจากพลังงานน้อยไปมาก

* 1. Molecular crystal หรือ inert gas.

van der Waals interaction

2. Hydrogen-bonded crystal (H_2O)

* 3. Ionic crystal (Coulomb attraction)

4. Metallic crystal (electron delocalization)

minimization kinetic energy

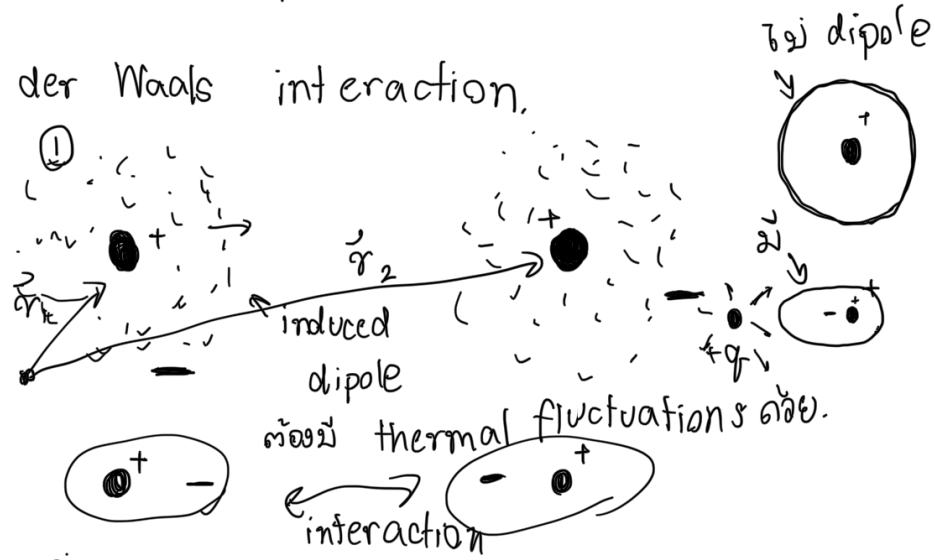
=> wave function ของ e^- จะ spread out

=> curvature (2nd derivatives) น้อยลง

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}$$

5. Covalent crystal (covalent bond)

1. van der Waals interaction.



สมมติ เริ่มต้น มี fluctuations ทำให้เกิด dipole $\vec{P}_1$ ที่ $\vec{r}_1$ ซึ่งจะสร้างสนามไฟฟ้า

$$\vec{E} \propto \frac{\vec{P}_1}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|^3}$$ ที่ตำแหน่ง $\vec{r}_2$

$\vec{E}$ ที่ $\vec{r}_2$ ทำให้เกิด dipole $\vec{P}_2$

$$\vec{P}_2 \propto \vec{E} \propto \frac{\vec{P}_1}{R^3}$$ โดย $R = |\vec{r}_1-\vec{r}_2|$

พิจารณาพลังงาน

$$U(R) \propto \vec{p}\cdot\vec{E} = \vec{p}_1\cdot\frac{\vec{p}_2}{R^3} = \frac{\vec{p}_1\cdot\vec{p}_1}{R^6} \propto$$

$$\Rightarrow U_{attractive}(R) \propto \frac{1}{R^6} \quad \text{(van der Waals)}$$

พิจารณาพลังงานรวม. ↓ empirical

$$U(R) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R}\right)^{6}\right]$$

Lennard-Jones potential.

ε กับ σ เป็น empirical parameters ที่ได้จากการทดลอง.

หา total energy ของ solid

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

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

↑ ไม่มีหน่วย

ของอะ atoms แต่ละคู่ห่างกัน กี่เท่าของ r.

$$\Rightarrow u = 2\varepsilon\left[\sum_{R\neq 0}\left(\frac{\sigma}{\alpha(\vec{R})\, r}\right)^{12} - \sum_{R\neq 0}\left(\frac{\sigma}{\alpha(\vec{R})\, r}\right)^{6}\right]$$

$$= 2\varepsilon\left[\sum_{R\neq 0}\left(\frac{1}{\alpha(\vec{R})}\right)^{12}\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \sum_{R\neq 0}\left(\frac{1}{\alpha(\vec{R})}\right)^{6}\right]$$

$= A_{12}$ $= A_6$

↑ ขึ้นกับ crystal structure

$$u = 2\varepsilon \left[A_{12} \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - A_6 \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \right]$$

lattice sum A_n

$$A_n \equiv \sum_{\vec{R} \neq 0} \frac{1}{\alpha(\vec{R})^n}$$

n	sc	bcc	fcc
≤ 3	∞	∞	∞
4	16.53	22.64	25.34
5	10.38	14.78	16.97
6	8.40	12.25	14.45
12	6.20	9.11	12.13
≥ 17	$6 + 12\left(\frac{1}{2}\right)^{n/2}$	$8 + 6\left(\frac{3}{4}\right)^{n/2}$	$12 + 6\left(\frac{1}{2}\right)^{n/2}$

หา equilibrium separation.

$$\left.\frac{\partial u}{\partial r}\right|_{r_0} = 0$$

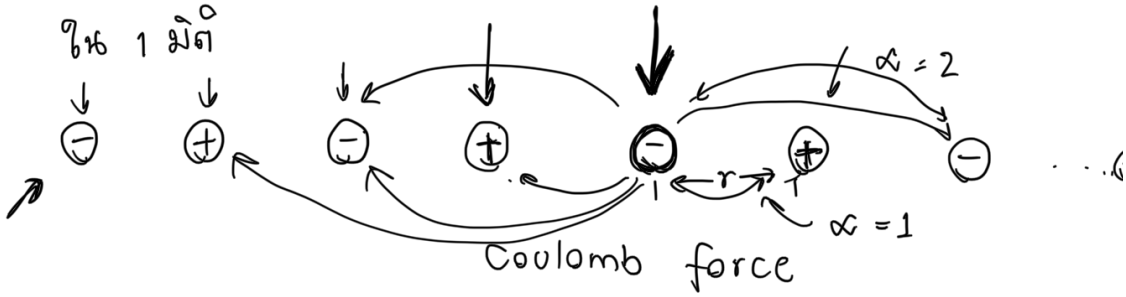
$$\Rightarrow \quad r_0 = \left(\frac{2A_{12}}{A_6}\right)^{1/6} \sigma$$

equilibrium cohesive energy.

$$U_0 = \varepsilon \frac{A_6^2}{2A_{12}}$$

Ionic crystal

ตัวอย่าง NaCl



Repulsive force :

$$U_{repulsive}(r) = \lambda e^{-r/\rho}$$

เพราะสอดคล้องกับการทดลองได้ดี

ใน cgs un

$\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} = 1.$

พลังงานระหว่าง ion สองตัวใดๆ (pair-wise energy)

$$U_{ij}(\vec{R}) = \begin{cases} \lambda e^{-r/\rho} - q^2/r \\ \pm \frac{1}{\alpha_{ij}(\vec{R})} \cdot \frac{q^2}{r} \end{cases}$$

nearest neighbo

ระยะระหว่าง ion ที่ใกล้ มากที่สุด.

ไม่ใช่ nearest neig

หา พลังงานทั้งหมด โดยการ รวม pair-wise energy ของทุกคู่

มี ion ทั้งหมด 2N (N negative ions และ N positive io

ใน z เป็นจำนวนของ nearest neighbor.

ขึ้นกับการเรียงตัวของ ions.

$$\longrightarrow U_{total} = N\left(\frac{z\lambda e^{-r/\rho}}{2} - A\frac{q^2}{r}\right)$$

A : Madelung constant.

$\alpha = \pm 1$

$$\nearrow A = \sum_{i \neq j} \alpha_{ij}(R)$$

หาค่า A สำหรับ ion crystal ใน 1 มิติ

$$A = 2\left[1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \cdots\right]$$

รวมไปทางซ้ายและทางขวา.

พิจารณา,

$$\log(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \cdots$$

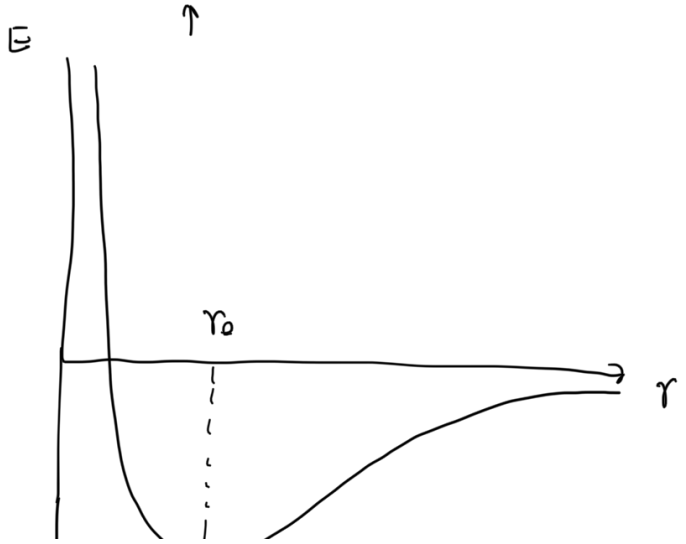
ให้ $x = 1$.

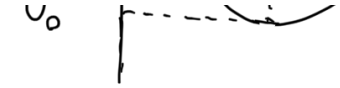
$$\log 2 = 1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \cdots$$

$$\Rightarrow A = 2\log 2$$ สำหรับ 1 มิติ

ในกรณี ที่เป็น 3 มิติ ใน cubic system

structure	A
NaCl	1.747565
CsCl	1.762675
Zincblende.	1.6381.





หา equilibrium separation กับ equilibrium energ

$$\Rightarrow \frac{dU_{total}}{dr} = 0$$

$$\frac{dU_{total}}{dr} = N\left[-\frac{z\lambda}{\rho}e^{-r/\rho} + A\frac{q^2}{r^2}\right]\Bigg|_{r=r_0} = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{r_0^2 e^{-r_0/\rho} = \frac{\rho A q^2}{z\lambda}}$$

โดยที่ ρ และ λ ได้จากการทดลอง

$$U_{0,total} = -\frac{NAq^2}{r_0}\left(1 - \frac{\rho}{r_0}\right)$$

โดยที่ $\rho \sim 0.1 r_0$

Madelung energy.

Covalent and metallic bonds.

Cohesive energy ใน covalent และ metallic bonds เกิดจาก delocalization ของ electrons.

covalent : electron ชั้นนอกสุดจะไป share energy level (orbitals) กับ atom ที่อยู่ข้างๆ.

delocalization จะลดพลังงานจลน์ของระบบลง. ทำให้พลังงานรวมลดลง atoms จึงมีความเสถียรมากขึ้

Metallic : electron ชั้นนอกสุดจะไป share
เป็น conducting electrons