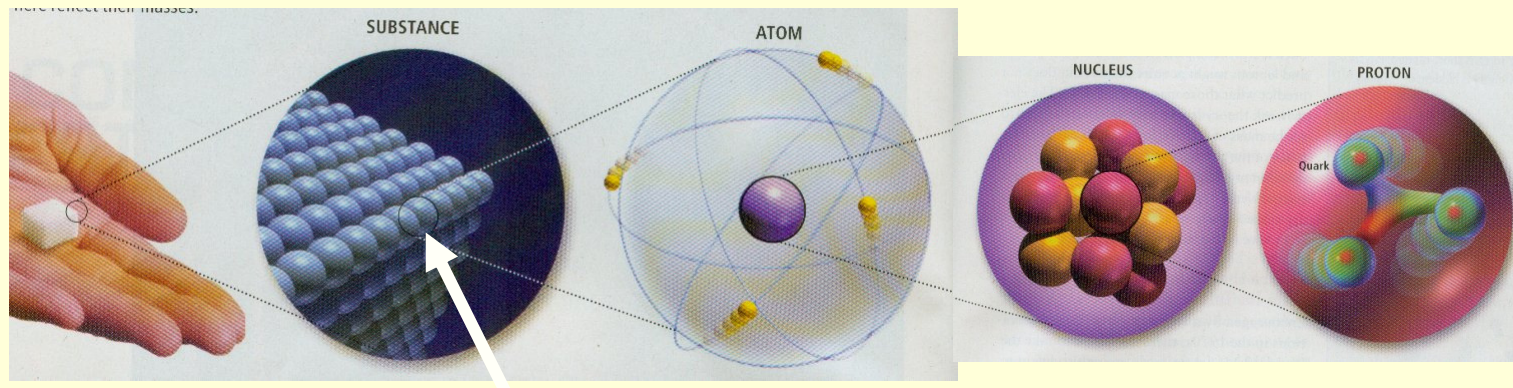


2. Međatomske veze u kristalima

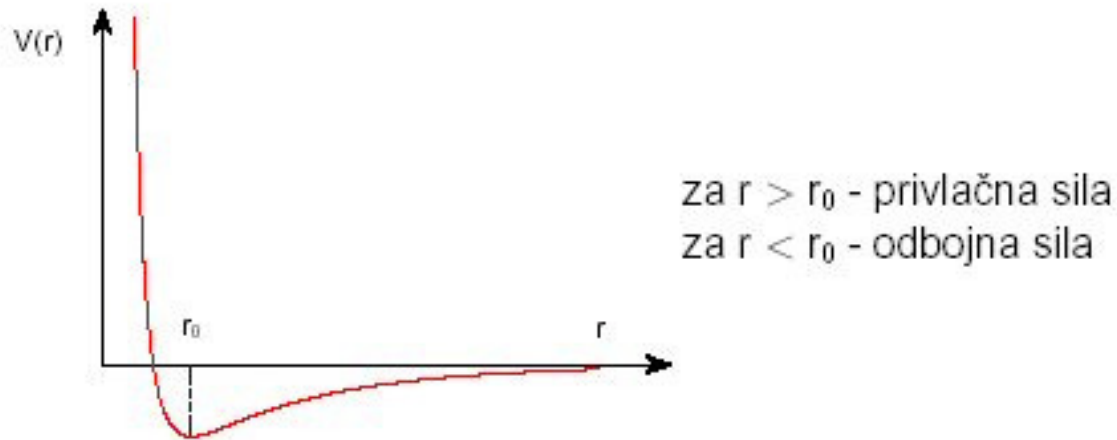


Međatomske sile?

Međatomske sile u kristalima

- Čvrsta tijela postoje radi privlačnih sila između atoma (molekula) kada se dovoljno približe jedni drugima

Potencijalna energija međatomske sile



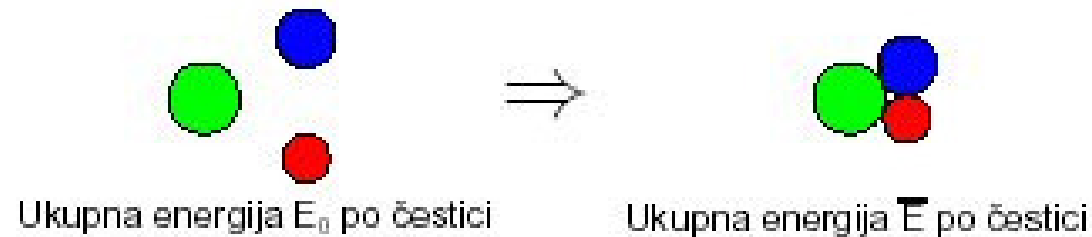
Zašto postoji odbojni dio sile? Kada se elektronski oblaci atoma počnu preklapati elektroni jednog atoma *smetaju* gibanju elektrona drugog atoma (elektroni su fermioni!).

- Privlačne sile: električna, magnetska, gravitacijska, jaka nuklearna, slaba nuklearna?
- Električne (kulonske) sile i kvantna mehanika čine osnovu svih međatomske sile u kristalima ali i u ostalim krutim tijelima i tekućinama.

- Međuatomske sile se manifestiraju na različite načine, ovisno o vrsti atoma (elemenata) koji čine čvrsto tijelo uslijed čega međuatomske sile dijelimo na:
 - ionska veza (ionski kristali)
 - kovalentna veza (kovalentni kristali)
 - metalna veza (metali)
 - Van der Waalsova veza (V. der W. kristali)
(Molekulska veza – molekulski kristali)
 - vodikova veza
- Općenito se u kristalima pojavljuju različiti hibridi tih veza, pri čemu jedna ili više njih mogu igrati vodeću ulogu.

2.1. Energija kohezije

- U reakciji kada se grupa individualnih atoma spaja u kristal dolazi do oslobađanja energije koja se zove **energija kohezije**.



- ▷ Energija kohezije: $E_{koh} = E_0 - \bar{E} \quad (> 0)$
- ▷ Energija kohezije određuje jakost veze među atomima.
- ▷ Energija kohezije određuje temperaturu tališta.
- ▷ Često se prikazuje u jedinicama eV:

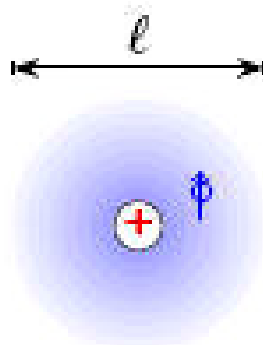
$$1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ J} = 6,24 \cdot 10^{20} \text{ eV}$$

- U počecima fizike čvrstog stanja davalo se mnogo pažnje prirodi veze kao i proračunima energije kohezije; danas je taj dio manje važan jer se pokazalo da je prostorni raspored atoma važnija činjenica, iako o jačini veze ovise mnoga fizikalna svojstva kao primjerice temperatura tališta kristala. Kristali s velikom energijom kohezije tale se na visokim temperaturama, i obrnuto.

Zašto se atomi iste vrste privlače?

Odgovor: kvantna mehanika !

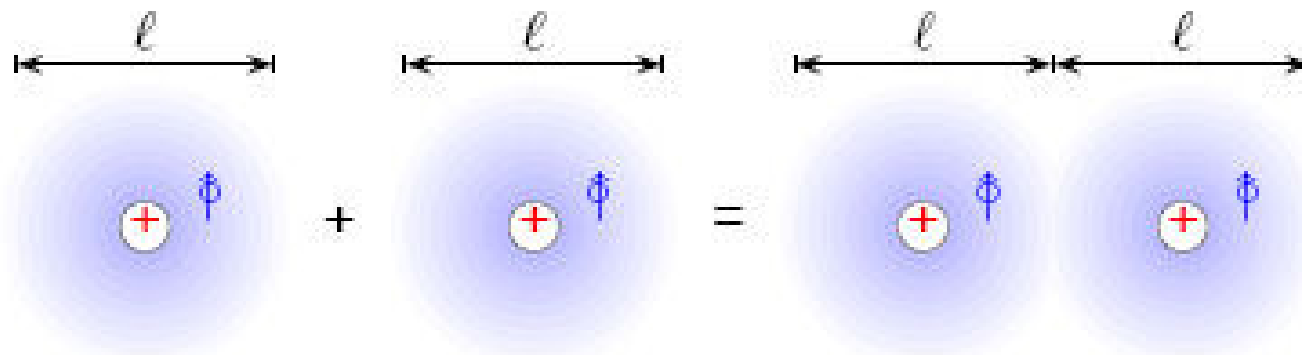


$$\text{Potencijalni dio energija elektrona} = -\frac{e^2}{r} = -A \cdot \frac{e^2}{l}$$

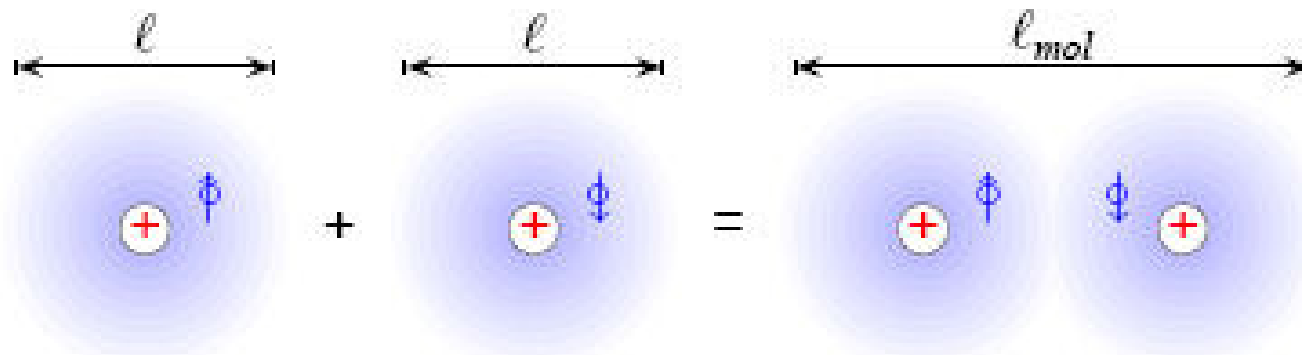
$$\text{Kinetički dio energije elektrona} = \frac{p^2}{2m} = B \cdot \frac{\hbar^2}{2ml^2}$$

Ukupna energija je zbroj kinetičke i potencijalne energije i ima minimalnu vrijednost za neki l . To je stanje najniže energije - **osnovno stanje**. (napomena: A i B su neki brojevi.)

Ako se l , područje gibanja elektrona, umanjuje za 2 puta, kinetička energija se povećava za 4 puta i obrnuto. Pravi iznos l -a je rezultat balansa između kinetičke i potencijalne energije.



Nema dobitka u energiji jer se elektroni gibaju u istom području prostora kao i kod izoliranih atoma.



Ukupna energija je manja zbog umanjene kinetičke energije, jer se elektroni gibaju po cca. 2 puta većem području.

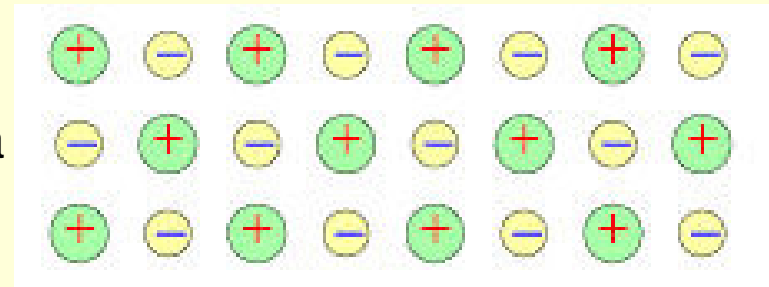
To vrijedi i za metale jer se kolektivizirani elektroni gibaju po čitavom prostoru uzorka uslijed čega se također umanjuje njihova kinetička energija, dakle i njihova ukupna energija.

2.2. Ionska veza

Tipično su to materijali od dvije vrste iona s različitih strana periodnog sustava

Alkalijski metali + halogeni elementi = alkalijski halogenid

Ionska veza je čista kulonska veza; ioni različitog naboja međusobno alterniraju, a Paulijev princip sprječava da nabijene sfere uđu jedna u drugu (odbojne sile!). Tipični kristali:



Kristal	LiCl	LiBr	NaCl	NaBr	NaI	KCl	KF	AgF	AgCl	AgBr
$E_{\text{kohe}} \text{ (eV)}$	8,59	8,20	7,93	7,50	7,20	7,31	8,24	9,45	8,93	8,76

Tipična energija kohezije 5-10 eV.

Alkalijski metal ima jedan slabo vezan vanjski elektron, dok halogenim elementima manjka jedan elektron da popunu zadnju kvantnu ljusku (veliki afinitet prihvaćanja elektrona) i tako primjerice u vezi NaCl, Na je negativni a Cl pozitivni ion.

Za ionsku vezu se kaže da je neusmjerena (naboj je jednoliko raspoređen po površini atoma i veza se ne ostvaruje u nekom određenom smjeru). $E_V \sim 1/r$

2.3. Kovalentna veza

Pretežno se javlja u kristalima s jednom vrstom atoma

Objasnilo na primjeru veze dva atoma vodika u molekulu H_2 .

Atom H = jezgra (proton) + elektrona. Kako gustoća elektronskog oblaka koji opisuje elektronsko stanje opada vrlo brzo sa udaljenošću od jezgre, i vjerojatnost da se za razmak jezgri oko 5 nm, elektron jednog atoma nađe blizu elektronskog oblaka drugog atoma, praktički je nikakva (vjerojatnost \approx svakih 10^{12} godina. Energija takvog sistema je očito $2E_0$, dakle atomi su razdvojeni.

Ako se atomi približe na razmak 0,2 nm, elektronski oblaci se počnu prekrivati i zahvaljujući tunel efektu elektroni prelaze od pripadnosti jedne jezgre na drugu jezgru 10^{14} puta u sekundi. Ako se još atomi još više približe, izmjene postaju tako česte, da je besmisleno govoriti o tome kojem atomu pripada koji elektron. To odgovara novom stanju koji nije isto kao kad imamo dva izolirana atoma. Važna je činjenica tog novog stanja da elektroni simultano pripadaju objema jezgrama, drugim riječima, oni su lokalno kolektivizirani. Dobivamo t.z. kovalentnu vezu (koji puta se zove homopolarna veza).

Veza ima svojstvo zasićenja i usmjerenosti, koja dolazi od usmjerenosti elektronskih orbitala.

Broj veza koje atom može ostvariti s drugim atomima ovisi o broju nesparenih elektrona u vanjskoj ljusci.

Kovalentna se veza ne pojavljuje ako je vanjska ljuska sasvim popunjena.

Kristal	Si	Ge	B	SiC	C
$E_{\text{val}} \text{ (eV)}$	4,64	3,86	5,81	12,27	7,37

2.4. VAN DER WAALSOVA (MOLEKULSKA) VEZA

Na krajnjom desno rubu periodičke tabele (VIII stupac) nalaze se inertni plinovi (neon, argon, kripton i ksenon) koji svi kristaliziraju u jedno-atomskoj FCC Bravaisovoj rešetki.

Na atomskom nivou ti plinovi imaju potpuno popunjenu zadnju ljusku te je očito da nešto kao ionska, kovalentna ili metalna veza ne dolazi u obzir.

Mjerenja pokazuju da je veza vrlo slaba, oko 10 do 50 puta slabija od kovalentne ili ionske (primjerice 0,08 eV za Ar)

Kristal	Ar	Ne	Kr	Xe	H ₂	Cl ₂	CH ₄
E _{kristal} (eV)	0,08	0,02	0,12	0,17	0,01	0,3	0,1

i kratkog dosega ($\approx 1/r^6$), a i tališta su jako niska (-189,2°C za Ar odnosno -248,7°C za Neon) te je očito da moramo zamisliti potpuno drugačije model veza nego u ionskoj ili kovalentnoj vezi, no osnovna sila mora biti svakako elektrostatska.

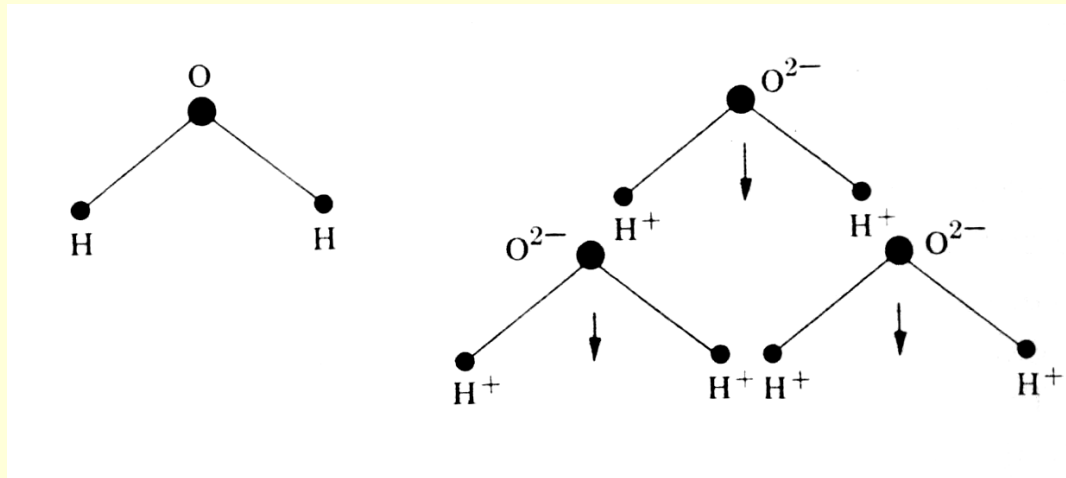
2.5. Vodikova veza

U vodikovoj vezi atom vodika povezuje susjedne atome. Najčešće su to atomi kisika, flora, dušika ili klora u molekuli OH, HF, NH,..koji preuzimaju elektron od vodika, pa nastaju proton i negativni ion. Protonu se može približiti druga molekula s negativnim ionom koji onda izmjenjuju proton koji prelazi iz jedne potencijalne jame u drugu stvarajući tako vodikovu vezu (slično kao u kovalentnoj vezi samo što se kod kovalentne giba elektron između dva iona). Privlačenje je rezultat smanjenja kinetičke energije jer se proton giba između dva iona umjesto oko jednog.



Zbog velike mase protona energija kohezije je puno manja nego u kovalentnoj vezi (od 0,1 do 0,5 eV). I područje u kojem se giba ion je puno manje od dimenzija elektronskih orbitala, tako da su negativni ioni blizu jedan drugoga. Vodikova veza je usmjerena i nešto jača od Van der Waalsove, ali je slabija od ostalih.

Tipični primjer vodikovu vezu je veza između molekula vode H_2O (dva vodikova atoma i jedan kisikov povezani su kovalentnom vezom što čini da su atomi u molekuli vode H_2O jako vezani). Između molekula vode stvara se veza preko veze vodik-kisik susjednih molekula i veza se zove vodikova. Veza je slaba jer se led topi na 0°C .



Kad se voda grije iznad 0°C vodikova veza se kida, što dovodi da se molekule vode mogu više približiti jedna drugoj što povećava gustoću vode sve do 4°C kada termičko rastezanje počinje prevladavati i gustoća vode pada.

Vodikova veza je usmjerena i nešto jača od Van der Waalsove, ali je slabija od ostalih.

2.6. Metalna veza

Odnosi se na elemente koji stvaraju kristalne strukture koje dobre vode električnu struju (vodiči-metali \Rightarrow metalna veza). U principu su to jednovalentni elementi (Na, K, Cu,..).

Ionska ne dolazi u obzir, jer moraju biti dvije vrste elemenata, jedan koji prihvaća elektron, drugi koji daje elektron.

Kovalentna veza također ne dolazi u obzir jer nema dovoljno valentnih elektrona.

Pojavljuje se novi tip veze:

Kada atomi dođu dovoljno blizu valentni elektroni jednostavno se oslobađaju sila kojima su vezani za jezgru te napuštaju matične atome i slobodno se gibaju između atoma. Time se stvaraju pozitivni ioni i plin kvazislobodnih elektrona. Pojednostavljeno rečeno: Energija veze dolazi uslijed Coulombove interakcije između $+$ iona i kvazi-slobodnog elektronskog plina.

Za razliku od kovalentnih kristala, u kojima vezne elektrone izmjenjuju susjedni atomi, u metalima su vezni elektroni svojina cjelokupne kristalne rešetke. Kažemo da su se valentni elektroni kolektivizirali.

Veza je neusmjerena.

Kristal	Li	Na	K	Cu	Ag	Au	Al	Fe	Co	Ni
E_{kohe} (eV)	1,56	1,13	1,00	3,51	2,95	3,77	3,34	4,29	4,38	4,42

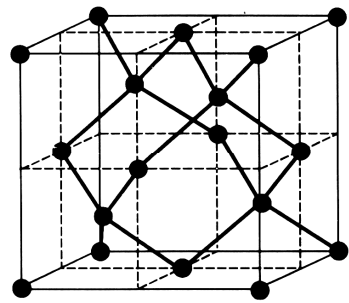
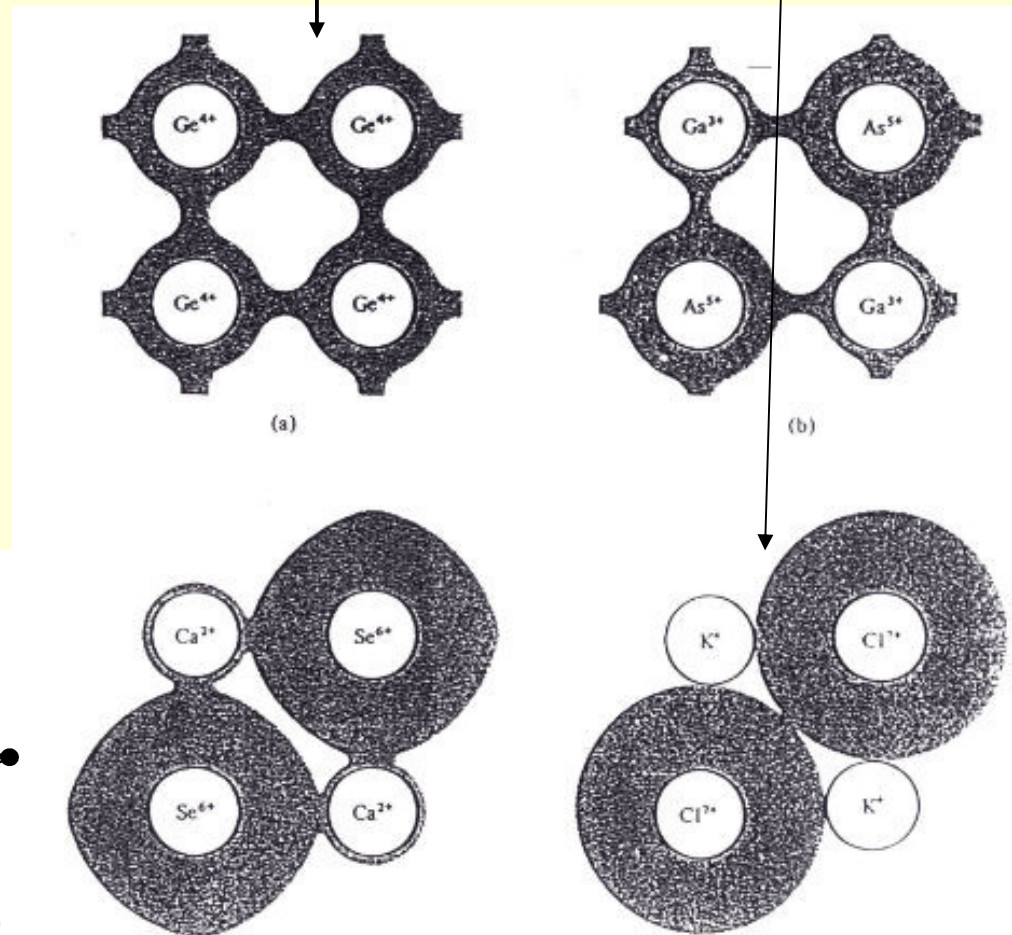
Energija kohezije je tipično 1-5 eV. Radi se i jakoj vezi.

MJEŠANE VEZE

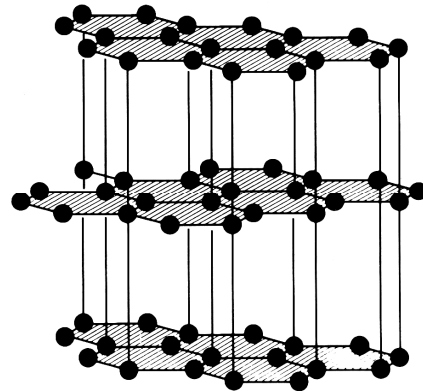
100% kovalentna veza do 100% ionska veza

Vrlo često se u kristalima pojavljuju miješane veze (primjerice ionsko-kovalenta).

Grafit je pak primjer istovremenog postojanja dviju vrsti veza. U baznoj ravnini postoji kovalentna veza, da bi između tih ravnina imali slabu vezu skoro kao u inertnim plinovima (grafit kao materijal za maziva i olovke!)



C: kao dijamant



kao grafit