

**I. dio**  
**Uvod i Kemijske veze.**

## I. Uvod

U fizici materijala, često se za jednu fizikalnu veličinu koristi više različitih jedinica, ovisno o kojem se užem području radi. Također je ponekad praktičnije iskazivati neko fizikalno svojstvo po jedinici mase, umjesto po jedinici volumena ili po formulskoj jedinki i slično. Stoga je potrebno znati kako iz jednog načina prikaza doći do drugog. To ćemo ilustrirati u sljedeća dva primjera.

### Primjer I.1

**U takozvanom "sterling" srebru, maseni udio srebra je 92.5%, a maseni udio bakra je 7.5%. Odredite atomske udjele srebra i bakra.**

Dakle, ovdje je cilj prisjetiti se kako pretvarati masene udjele tvari u atomske i obrnuto. Atomski udio srebra nam jednostavno govori koliki postotak ukupnih atoma u slitini su atomi srebra. Maseni udio srebra naravno govori koliki postotak ukupne mase slitine čini srebro. Te dvije veličine je jednostavno povezati. Naime, ukupna masa srebra je jednaka masi jednog atoma srebra pomnoženoj s brojem atoma srebra, pa možemo pisati :

$$\omega(\text{Ag}) = \frac{m(\text{Ag})}{m(\text{Ag}) + m(\text{Cu})} = \frac{N(\text{Ag}) \cdot 107.87u}{N(\text{Ag}) \cdot 107.87u + N(\text{Cu}) \cdot 63.55u}, \quad (\text{I.0.1})$$

gdje je  $\omega(\text{Ag})$  maseni udio srebra,  $m(\text{Ag})$  ukupna masa srebra,  $N(\text{Ag})$  ukupni broj atoma srebra i  $u = 1.6605 \times 10^{-27} \text{kg}$  atomska jedinica mase, tj.  $107.87u$  je masa jednog atoma srebra. Analogno za bakar. Također vrijedi da je :

$$N(\text{Ag}) + N(\text{Cu}) = N \rightarrow N(\text{Cu}) = N - N(\text{Ag}), \quad (\text{I.0.2})$$

gdje je  $N$  ukupni broj atoma u slitini. Uvrštavanjem (I.0.2) u (I.0.1) onda možemo preuređivanjem konačno dobiti :

$$\alpha(\text{Ag}) = \frac{N(\text{Ag})}{N} = 0.879 = 87.9\%, \quad (\text{I.0.3})$$

gdje je  $\alpha(\text{Ag})$  atomski udio srebra, što konačno daje i  $\alpha(\text{Cu}) = 12.1\%$ .

### Primjer I.2

**Masa komadića dijamanta je 3.1 mg. Koliko je  $\text{C}^{13}$  atoma prisutno ako je atomski udio tog izotopa 1.1%? Koliki je maseni udio tog izotopa?**

Prvo možemo izračunati ukupni broj svih  $\text{C}$  atoma u komadiću dijamanta :

$$\frac{m}{M} = \frac{N}{N_A} \rightarrow N = \frac{m \cdot N_A}{M} = \frac{0.0031 \text{ g} \cdot 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{12.011 \text{ g mol}^{-1}} = 1.55 \times 10^{20}, \quad (\text{I.0.4})$$

gdje je  $M$  molarna masa preuzeta iz periodnog sustava koja je zapravo usrednjena molarna masa  $\text{C}^{12}$  i  $\text{C}^{13}$  izotopa ugljika, a  $N_A$  je Avogadrov broj, tj. broj atoma po molu. Ukupan broj  $\text{C}^{13}$  je onda :

$$N(\text{C}^{13}) = \alpha(\text{C}^{13}) \cdot N = 0.011 \cdot 1.55 \times 10^{20} = 1.7 \times 10^{18}, \quad (\text{I.0.5})$$

gdje je  $\alpha(\text{C}^{13})$  atomski udio  $\text{C}^{13}$  izotopa. Maseni udio je tada jednostavno :

$$\omega(\text{C}^{13}) = \frac{m(\text{C}^{13}) \cdot N(\text{C}^{13})}{m(\text{C}^{13}) \cdot N(\text{C}^{13}) + m(\text{C}^{12}) \cdot N(\text{C}^{12})} = 1.2\%, \quad (\text{I.0.6})$$

gdje smo koristili da je  $N(\text{C}^{13}) + N(\text{C}^{12}) = N$ ,  $m(\text{C}^{13}) = 13u$  i  $m(\text{C}^{12}) = 12u$ .

Bitno je naglasiti da je za rješavanje gornje navedenih problema nužno korištenje periodnog sustava u svrhu očitavanja relativnih atomskih masa pojedinih elemenata. Kao što smo vidjeli u Primjeru I.2, navedene relativne atomske mase u periodnom sustavu uzimaju u obzir količinske udjele pojedinih izotopa. Za određivanje molarne mase nekog elementa dovoljno je samo njegovoj relativnoj atomskoj masi dodati jedinice  $g\ mol^{-1}$ .

## II. Kemijske veze

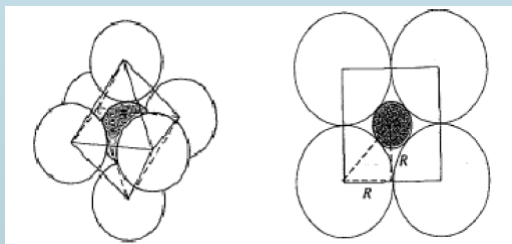
### 1. Ionske veze

Ionske veze stvaraju se između metala i nemetala na način da metalni atomi predaju jedan ili više elektrona nemetalima čime se ostvaruje stabilna konfiguracija u kojoj i pozitivno nabijeni metalni kation i negativno nabijeni anion nemetala postižu stabilnu elektronsku konfiguraciju kojima je zadnja ljuska potpuno popunjena. S obzirom da su kation i anion nabijeni suprotnim nabojem time dolazi do elektrostatskog privlačenja između njih što je osnova za formaciju ionskih kristala. U ionskim kristalima je dobro definiran koordinacijski broj, tj. broj najbližih aniona s kojima je kation okružen. U principu kation se želi okružiti sa što većim brojem aniona, ali da je struktura stabilna ti anioni se ne smiju međusobno dodirivati (jer se oni međusobno odbijaju s obzirom da su istog naboja). Katione i anione se može promatrati kao kugle zadanog radijusa (kojeg nazivamo ionski radijus), iako to u stvarnosti nije baš najpotpunija slika, te je stoga moguće za kation i anion zadanog radijusa odrediti koordinacijski broj. To ćemo pokazati na sljedećim primjerima.

#### Primjer II.1.1

**Zadan je kation radijusa  $r$  i anion radijusa  $R$ . Ako je koordinacijski broj u kristalu sačinjenom od tih dvaju iona jednak 6, odredi koja je minimalna moguća vrijednost za  $r/R$ .**

Ako je kation okružen sa 6 aniona kažemo da se on nalazi u oktaedarskom okruženju jer središta aniona čine vrhove oktaedra kao što je prikazano na donjoj slici s lijeve strane.



Minimalna vrijednost  $r/R$  je ona za koju se anioni točno dodiruju (bez deformacije). Kada bi  $r$  bio još manji onda bi struktura bila nestabilna zbog repulzije između aniona. Ako pogledamo desnu stranu slike koja prikazuje kation zajedno sa 4 aniona u istoj ravnini vidimo da vrijedi :

$$d = 2R + 2r, \quad (\text{II.1.1})$$

gdje je  $d$  dijagonala ocrtanog kvadrata, i :

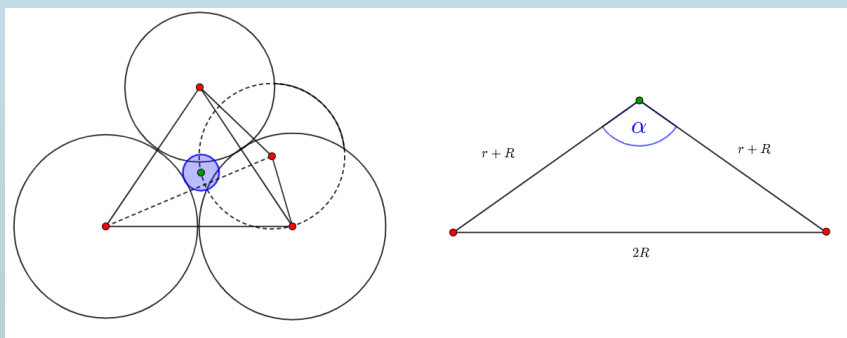
$$a = 2R, \quad (\text{II.1.2})$$

gdje je  $a$  stranica kvadrata. Onda iz  $d = a\sqrt{2}$  lako dobivamo  $r/R \approx 0.41$ .

## Primjer II.1.2

Zadan je kation radijusa  $r$  i anion radijusa  $R$ . Ako je koordinacijski broj u kristalu sačinjenom od tih dvaju iona jednak 4, odredi koja je minimalna moguća vrijednost za  $r/R$ .

Ako je kation okružen sa 4 aniona kažemo da se on nalazi u tetraedarskom okruženju jer središta aniona čine vrhove tetraedra kao što je prikazano na donjoj slici s lijeve strane.



Minimalna vrijednost  $r/R$  je ona za koju se anioni točno dodiruju (bez deformacije). Kada bi  $r$  bio još manji onda bi struktura bila nestabilna zbog repulzije između aniona. Ako pogledamo desnu stranu slike koja prikazuje središte kationa i dva aniona vidimo da vrijedi (korištenjem kosinusovog poučka) :

$$(2R)^2 = 2(r + R)^2 (1 - \cos \alpha). \quad (\text{II.1.3})$$

U sljedećem potpoglavlju ćemo pokazati da vrijedi  $\cos \alpha = -1/3$ . Koristeći taj rezultat slijedi :

$$2R = \sqrt{2} \frac{2}{\sqrt{3}} (r + R) \rightarrow r/R = \frac{\sqrt{3} - \sqrt{2}}{\sqrt{2}} \approx 0.225. \quad (\text{II.1.4})$$

## Pitanje II.1.1

**Koji je maksimalan mogući koordinacijski broj u ionskom kristalu? Koji je najmanji mogući?**

U prethodna dva primjera susreli smo se sa tetraedarskom i oktaedarskom koordinacijom. Koncept koordinacije se može primjeniti i na kovalentne kristale, i zapravo je mnogo važniji nego što se naizgled čini. Mnogo fizikalnih svojstava iona ovise o njihovoj koordinaciji. Npr. kobalt koji je magnetski ion (ima nesparene d-elektrone) će imati veoma različita magnetska svojstva ovisno o tome je li u oktaedarskom ili tetraedarskom okruženju. Inače su to dva najčešća tipa koordinacije u kovalentnim kristalima.

Za ionski kristal dobro je definirana potencijalna energija. To je energija potrebna da se svi ioni kristala razdvoje na jako veliku (beskonačnu) udaljenost. U nastavku ćemo izračunati tu potencijalnu energiju za proizvoljni kristal i time pokazati da je potrebno ubaciti i repulzivnu interakciju kratkog doseg (između aniona i kationa) da bi se kristalno stanje stabiliziralo. Znamo da je potencijalna energija između dva točkasta naboja jednaka  $\frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$ , gdje su  $q_1, q_2$  njihovi naboji, a  $r$  njihova međusobna udaljenost. Ovo zapravo vrijedi ne samo za točkaste naboje, nego i za sferno simetričnu raspodjelu naboja pa taj izraz možemo primjeniti i za izračun

ukupne potencijalne energije kristala. Uzmemo li bilo koji ion u kristalu lako možemo izračunati potencijalnu energiju usred njegove interakcije sa svim ostalim ionima. Najveći doprinos (ako gledamo apsolutnu vrijednost) dolazi od interakcije sa prvim susjedima koji imaju naboj suprotnog predznaka. Zatim možemo promatrati doprinose interakcije s drugim susjedima, zatim sa trećim, itd. Konačan izraz možemo zapisati kao :

$$U_1 = \frac{q_1}{4\pi\epsilon_0} \left( -z_1 \frac{q_2}{r_1} + z_2 \frac{q_1}{r_2} - z_3 \frac{q_2}{r_3} + \dots \right), \quad (\text{II.1.5})$$

gdje je  $z_i$  broj i-tih susjeda,  $r_i$  udaljenost do i-tog susjeda, a  $q_1$  i  $-q_2$  su naboji kationa i aniona koji čine kristal. U ionskim kristalima kationi i anioni imaju naboje istog apsolutnog iznosa, tj.  $q_1 = q_2 = q$ , pa (II.1.5) možemo zapisati kao :

$$U_1 = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \left( z_1 - z_2 \frac{r_1}{r_2} + z_3 \frac{r_1}{r_3} - \dots \right). \quad (\text{II.1.6})$$

Dakle,  $U_1$  nam govori kolika je potencijalna energija usred interakcije jednog iona sa svima ostalima. Uočimo da ona NE ovisi o tome koji referentni ion uzimamo u obzir jer svi oni imaju jednako okruženje (prvi susjedi su im  $z_1$  suprotno nabijenih iona, drugi su  $z_2$  isto nabijenih, itd.). To znači da ukupnu potencijalnu energiju kristala možemo dobiti tako da  $U_1$  jednostavno pomnožimo sa  $N/2$  (gdje je  $N$  broj iona u kristalu). Ovdje se faktor  $1/2$  javlja da izbjegnemo dvostruko prebrojavanje interakcija. Ukupna potencijalna energija je onda :

$$U = -\frac{N q^2}{8\pi\epsilon_0 r_1} \left( z_1 - z_2 \frac{r_1}{r_2} + z_3 \frac{r_1}{r_3} - \dots \right). \quad (\text{II.1.7})$$

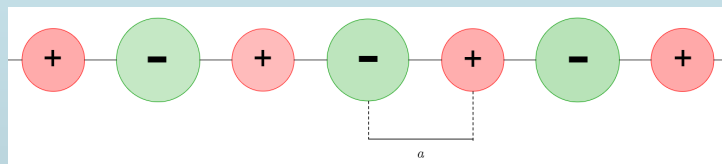
Možemo primjetiti da je izraz u zagradi bezdimenzionalni broj, i ovisi samo o geometriji kristala. On se naziva Madelungova konstanta i obično se označava s  $\alpha$ . Time izraz za  $U$  postaje :

$$U = -\frac{N \alpha q^2}{8\pi\epsilon_0 r}, \quad (\text{II.1.8})$$

gdje smo udaljenost između prvih susjeda označili sa  $r$  umjesto sa  $r_1$ . Ravnotežna udaljenost između prvih susjeda je ona koja daje minimum potencijalne energije. Očito izraz u (II.1.8) nema minimum, tj.  $U \rightarrow -\infty$  kada  $r \rightarrow 0$  što znači da bi se kristal urušio sam u sebe ako ne uzmemo u obzir i neku repulzivnu interakciju.

### Primjer II.1.3

**Izračunaj Madelungovu konstantu za 1D lanac naizmjenično naslaganih iona suprotnih naboja međusobno udaljenih za  $a$ .**



Iz jednadžbe (II.1.7) vidimo da je Madelungova konstanta definirana kao  $\alpha = z_1 - z_2 \frac{r_1}{r_2} + z_3 \frac{r_1}{r_3} - \dots$

S obzirom da je ovdje broj i-tih susjeda uvijek 2 i da je udaljenost od i-tog susjeda  $i \cdot a$  slijedi :

$$\alpha = 2 - 2 \cdot \frac{1}{2} + 2 \cdot \frac{1}{3} - \dots = 2 \cdot \left( \frac{1}{1} - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \dots \right). \quad (\text{II.1.9})$$

Izraz u zagradi je  $\ln 2$  jer je  $\ln(1+x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n+1} x^{n+1}$ , pa slijedi da je :

$$\alpha = 2 \ln 2. \quad (\text{II.1.10})$$

Za 2D i 3D kristale nije moguće odrediti analitički izraz za Madelungovu konstantu, ali ju je moguće numerički izvršiti. Pritom je potrebno odrediti takav redoslijed sumacije koji osigurava konvergenciju.

Što se tiče već spomenute potrebe o uvođenju repulzivne interakcije koja bi stabilizirala, tj. sprječila urušenje kristala samog u sebe, ona se može modelirati tako da isključivo između najbližih susjeda uvedemo dodatnu potencijalnu energiju :

$$U_R = \frac{\lambda}{4\pi\epsilon_0} \exp(-r/\rho), \quad (\text{II.1.11})$$

gdje  $\lambda$  i  $\rho$  ovise o tipovima iona. U realnim kristalima ta repulzivna interakcija dolazi usred preklapanja elektronskih oblaka susjednih iona, zbog čega i ima kratkodosežnu narav (jer se elektronski oblaci daljih susjeda zanemarivo preklapaju). Ako i nju uzmemo u obzir onda ukupnu potencijalnu energiju kristala možemo napisati kao :

$$U = \frac{N}{8\pi\epsilon_0} \left( z\lambda \exp(-r/\rho) - \frac{\alpha q^2}{r} \right), \quad (\text{II.1.12})$$

gdje je  $z$  broj prvih susjeda, tj. ukupna potencijalna energija od repulzivne interakcije u kristalu se dobije tako da se (II.1.11) pomnoži sa  $Nz/2$ . Deriviranjem (II.1.12) po udaljenosti između prvih susjeda  $r$  dobivamo :

$$\frac{\partial U}{\partial r} = \frac{N}{8\pi\epsilon_0} \left( \frac{-z\lambda}{\rho} \exp(-r/\rho) + \frac{\alpha q^2}{r^2} \right). \quad (\text{II.1.13})$$

S obzirom da je energija minimalna za ravnotežnu udaljenost  $r_0$  slijedi :

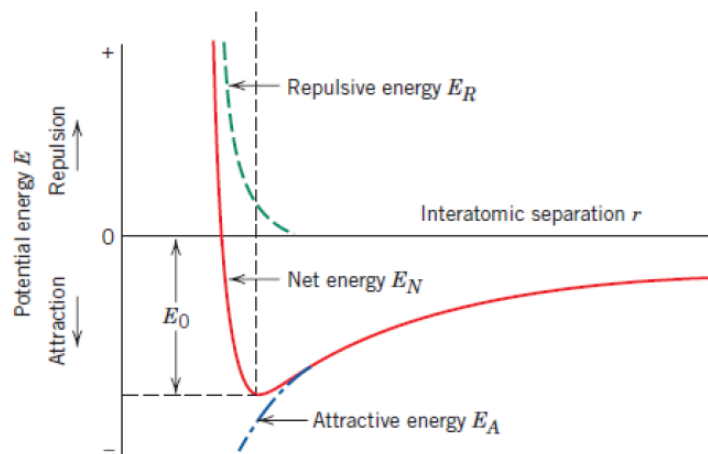
$$\left. \frac{\partial U}{\partial r} \right|_{r=r_0} = 0 = \frac{-z\lambda}{\rho} \exp(-r_0/\rho) + \frac{\alpha q^2}{r_0^2}, \quad (\text{II.1.14})$$

tj. za ravnotežnu udaljenost vrijedi :

$$z\lambda \exp(-r_0/\rho) = \frac{\alpha \rho q^2}{r_0^2}. \quad (\text{II.1.15})$$

Potencijalna energija za ravnotežnu udaljenost je tada jednostavno :

$$U_{min} = -\frac{N\alpha q^2}{8\pi\epsilon_0 r_0} \left( 1 - \frac{\rho}{r_0} \right). \quad (\text{II.1.16})$$



Slika II.1.1: Potencijalna energija kristala u ovisnosti o udaljenosti najbližih susjeda.

Na slici II.1.1. prikazana je potencijalna energija u ovisnosti o udaljenosti najbližih susjeda. Očito postoji udaljenost za koju je energija minimalna. Neka svojstva kristala kao što su talište, koeficijent termičke ekspanzije i slično ovise o dubini jame i njezinom obliku.

**Zadatak II.1.1**

Za ionski kristal sačinjen od  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$  iona ukupni atraktivni i repulzivni članovi potencijalne energije su redom  $E_A[\text{eV}] = -1.436/r[\text{nm}]$  i  $E_R[\text{eV}] = 7.32 \times 10^{-6}/r[\text{nm}]^8$ . Odredite ravnotežnu udaljenost iona i energiju vezanja.

**Zadatak II.1.2**

Koristeći parametre iz zadatka II.1.1. procijeni udaljenost prvih susjeda u NaCl kristalu na  $100^\circ\text{C}$  i na temperaturi tališta  $800^\circ\text{C}$ .

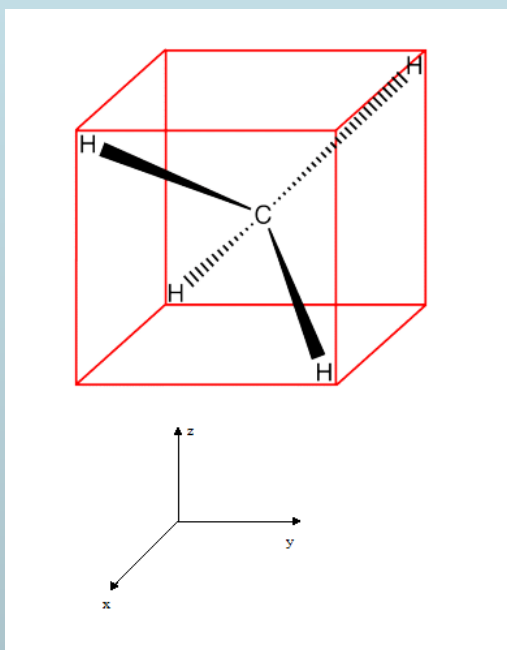
**2. Kovalentne veze**

Kovalentna veza se ostvaruje dijeljenjem elektrona između dva atoma. Stoga je kovalentna veza usmjerena, za razliku od ionskih. One također omogućuju formaciju 3D struktura. U kovalentnim spojevima veličinu atoma karakteriziramo kovalentnim radijusom. Dobro definirane veličine su i energija kovalentne veze, kutevi između veza i koordinacijski broj. Iako se tako naizgled ne čini, kutevi između veza mogu biti jako bitni za neka fizikalna svojstva kovalentnih kristala. Npr. o kutevima između veza ovisi koliko je preklapanje susjednih molekularnih orbitala, a to može utjecati na npr. magnetska svojstva kristala (u slučaju da kristal posjeduje magnetske ione).

**Primjer II.2.1**

**Odredite kuteve između dvaju veza u molekuli metana.**

U molekuli metana atom ugljika se nalazi u tetraedarskom okruženju. Pojedine C-H veze nastaju preklapanjem vodikove  $s$  i ugljikove  $sp^3$  hibridizirane orbitale. Problem je lakše riješiti ako vrhove tetraedra identificiramo sa vrhovima kocke kao što je prikazano na donjoj slici.



Sada možemo odabrati bilo koja dva vektora čiji je rep na C atomu, a vrh na nekom od H atoma i izračunati kut koji zatvaraju ta dva vektora, npr. :

$$\vec{v}_1 = \frac{1}{2}(\hat{i} + \hat{j} - \hat{k}), \quad (\text{II.2.17})$$

$$\vec{v}_2 = \frac{1}{2}(\hat{i} - \hat{j} + \hat{k}). \quad (\text{II.2.18})$$

S obzirom da je  $\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 = |\vec{v}_1| |\vec{v}_2| \cos \alpha$  :

$$-\frac{1}{4} = \frac{3 \cos \alpha}{4} \rightarrow \cos \alpha = \frac{-1}{3}. \quad (\text{II.2.19})$$

To je upravo rezultat koji smo koristili u Primjeru II.1.2., i iz toga slijedi da je :

$$\alpha = \arccos\left(-\frac{1}{3}\right) \approx 109.5^\circ. \quad (\text{II.2.20})$$

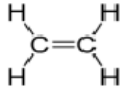
## Primjer II.2.2

**Koliko energije se utroši ili ispusti za proizvodnju etena iz reakcije 2.6 kg etina s vodikom?**


Ako pogledamo na donjoj slici strukturu etena i etina jasno je da je za proizvodnju jedne molekule etena potrebno raskinuti trostruku C-C vezu u etinu, zatim raskinuti H-H vezu u molekuli vodika, te na kraju formirati dvostruku C-C vezu i dvije C-H veze.

BOND	BOND ENERGY*		BOND LENGTH, nm
	KJ/mol†	kcal/mol†	
C—C	370‡	88‡	0.154
C=C	680	162	0.13
C≡C	890	213	0.12
C—H	435	104	0.11
H—H	435✓	104	0.074



ETEN



ETIN

S obzirom da su energije veza u prikazanoj tablici izražene u  $kJ/mol$ , najpraktičnije je izračunati broj molova u 2.6 kg etina :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{2600 \text{ g}}{26 \text{ g/mol}} = 100 \text{ mol.} \quad (\text{II.2.21})$$

Za raskidanje veza potrebno je uložiti energiju, a u formaciji se ona oslobađa :

$$E = 100 \cdot (890 - 680 - 2 \cdot 435 + 435) \text{ kJ}, \quad (\text{II.2.22})$$

gdje smo odmah uvrstili energije veza prikazanih u tablici. Iz toga slijedi :

$$E = -22500 \text{ kJ.} \quad (\text{II.2.23})$$

Dakle, u ovom procesu energija se oslobađa. To ne znači nužno da je proces spontan. Potrebno je uložiti neku početnu energiju za raskidanje trostruke C-C veze i H-H veze kako bi proces započeo, a dalje se oslobođena energija formiranjem etena može utrošiti na daljnji tok reakcije.

## Zadatak II.2.1

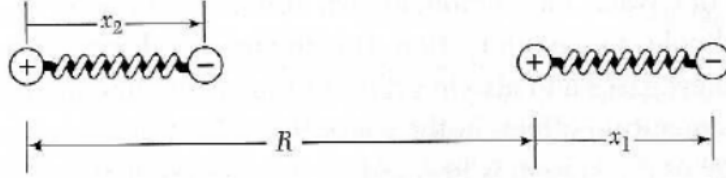
**Koliko se energije utroši ili oslobodi polimerizacijom 70 g etena?**

## 3. Intermolekularne veze

U slučaju da je neki materijal načinjen od polarnih molekula onda je dominantna interakcija između molekula elektrostatska dipol-dipol interakcija. Poseban slučaj takvog vezanja je vodikova veza gdje je oko kovalentno vezanog vodika za jako elektronegativan atom (npr. O ili F) prisutan višak pozitivnog naboja (praktički imamo goli proton na poziciji vodika) koji onda privlači elektronegativan atom iz susjedne molekule oko kojeg postoji višak negativnog naboja. U slučaju da su molekule nepolarne i dalje postoji interakcija između njih, iako u principu slabija nego kod polarnih. Radi se o interakcijama između tzv. induciranih dipola. Možemo reći da postoje fluktuacije u elektronskom oblaku koje izazivaju induciranje dipolnog momenta u atomu ili molekuli. To onda uzrokuje induciranje dipolnog momenta i u susjednom atomu/molekuli čime dolazi do njihovog privlačenja. Tu interakciju nazivamo Van der Waalsovom interakcijom. U nastavku ćemo izvesti izraz za potencijalnu energiju između dva atoma koji međudjeluju Van der Waalsovom interakcijom.



Uzmimo dva neutralna atoma čiji su centri na udaljenosti  $R$ . Njih modeliramo tako da centre pozitivnog i negativnog naboja atoma povežemo oprugom konstante  $C$ . To znači da je ravnotežno stanje ono kada se centri naboja poklapaju (nema stalnog dipolnog momenta), ali i dalje je dozvoljeno njihovo razdvajanje, tj. induciranje dipolnog momenta. Takav sustav je prikazan na slici II.3.2. Za ovakav sustav lako možemo napisati



Slika II.3.2: Dva neutralna atoma na udaljenosti  $R$  koji mogu imati inducirani dipolni moment.

Hamiltonijan, tj. ukupnu energiju sustava. Doprinosi možemo rastaviti na energiju dvaju oscilatora čiji pripadni Hamiltonijan možemo označiti sa  $H_0$  i na elektrostatsku energiju između induciranih dipola čiji pripadni Hamiltonijan možemo označiti sa  $H_1$ . Tada vrijedi :

$$H = H_0 + H_1, \quad (\text{II.3.24})$$

$$H_0 = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{Cx_1^2}{2} + \frac{p_2^2}{2m} + \frac{Cx_2^2}{2}, \quad C = m\omega_0^2, \quad (\text{II.3.25})$$

$$H_1 = Z^2 e^2 \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{R+x_1-x_2} - \frac{1}{R+x_1} - \frac{1}{R-x_2} \right). \quad (\text{II.3.26})$$

Npr. prvi član u (II.3.26) je potencijalna energija između jezgri dvaju atoma koje su na udaljenosti  $R$ , drugi član je interakcija između elektronskih oblaka dvaju atoma koji su na udaljenosti  $R+x_1-x_2$ , itd. Izraz za  $H_1$  je pretjerano kompliciran za bilo kakve izračune, no može se bitno pojednostaviti ako pretpostavimo da vrijedi granica  $|x_1|, |x_2| \ll R$ . To odgovara slučaju kada su inducirani dipoli jako mali što je opravdana pretpostavka s obzirom da je empirijski poznato da je Van der Waalsova interakcija relativno slaba. Sada možemo koristiti identitet (Taylorov razvoj oko  $x = 0$ ) :

$$\frac{1}{1+x} = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n x^n, \quad (\text{II.3.27})$$

i zadržati se na prva dva člana, tj. koristimo  $(1+x)^{-1} \approx 1-x+x^2$ ,  $|x| \ll 1$ . Iz toga slijedi :

$$H_1 = \frac{Z^2 e^2}{R} \left[ 1 + \left( 1 - \frac{x_1}{R} + \frac{x_2}{R} + \frac{x_1^2}{R^2} - \frac{2x_1x_2}{R^2} + \frac{x_2^2}{R^2} \right) - \left( 1 - \frac{x_1}{R} + \frac{x_1^2}{R^2} \right) - \left( 1 + \frac{x_2}{R} + \frac{x_2^2}{R^2} \right) \right]. \quad (\text{II.3.28})$$

Sređivanjem slijedi da se konstantni članovi i članovi linearni u  $x_1$  i  $x_2$  pokrate, te preostaje samo :

$$H_1 = -\frac{2Z^2 e^2 x_1 x_2}{R^3}. \quad (\text{II.3.29})$$

Sada možemo napisati ukupni Hamiltonijan kao :

$$H = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{Cx_1^2}{2} + \frac{p_2^2}{2m} + \frac{Cx_2^2}{2} - \frac{2Z^2 e^2 x_1 x_2}{R^3}. \quad (\text{II.3.30})$$

Željeli bismo ovaj Hamiltonijan napisati kao zbroj doprinosa dvaju nezavisnih oscilatora. U tu svrhu definiramo nove koordinate :

$$x_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_s + x_a), \quad x_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_s - x_a). \quad (\text{II.3.31})$$

Impulsi se onda transformiraju na isti način kao i pripadne pozicije. Hamiltonijan se tada svodi na :

$$H = \left[ \frac{p_s^2}{2m} + \frac{x_s^2}{2} \left( C - \frac{2Z^2 e^2}{R^3} \right) \right] + \left[ \frac{p_a^2}{2m} + \frac{x_a^2}{2} \left( C + \frac{2Z^2 e^2}{R^3} \right) \right]. \quad (\text{II.3.32})$$

Vidimo da ovako napisani Hamiltonijan stvarno odgovara doprinosima dvaju nezavisnih harmoničkih oscilatora s frekvencijama :

$$\omega_{a,s} = \sqrt{\frac{C \pm \frac{2Z^2 e^2}{R^3}}{m}}. \quad (\text{II.3.33})$$

Dosad se ovaj izvod bazirao na klasičnoj mehanici. Hamiltonijan je ovdje obična funkcija koordinata i impulsa, dok je u kvantnoj mehanici Hamiltonijan operator koji djeluje na kvantna stanja i kao rezultat vraća energiju tih stanja. No, na ovako malim skalama u principu nije moguće dobiti smisleno rješenje bez pozivanja barem dijelom na kvantnu fiziku. U klasičnoj mehanici harmonički oscilator može imati proizvoljnu energiju, no u kvantnoj mehanici energija je kvantizirana, tj. harmonički oscilator može imati samo točno određene energije. Problem harmoničkog oscilatora u kvantnoj mehanici je analitički rješiv i moguće je pokazati da su dopuštene energije dane sa :

$$E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right). \quad (\text{II.3.34})$$

U ovom slučaju nas zanima samo energija osnovnog stanja, tj. slučaj  $n = 0$  kada je energija jednaka  $\hbar\omega/2$ . Dakle, kao što vidimo energija ovisi o svojstvenoj frekvenciji oscilatora. Kako bi odredili funkcijsku ovisnost Van der Waalsove interakcije o međuatomskoj udaljenosti prvo trebamo promotriti slučaj  $R \rightarrow \infty$ . Tada zapravo možemo reći da atomi ne međudjeluju, a ukupna energija sustava u osnovnom stanju je  $2 \cdot \hbar\omega_0/2$  jer je Hamiltonijan dan doprinosom dvaju oscilatora frekvencije  $\omega_0$ . Na nekoj konačnoj međuatomskoj udaljenosti  $R$  Hamiltonijan je dan s oscilatorima frekvencija  $\omega_a$  i  $\omega_s$  pa je ukupna energija osnovnog stanja tada  $\hbar/2(\omega_a + \omega_s)$ . Razlika tih dvaju energija je zapravo potencijalna energija usred Van der Waalsove interakcije (analogno tome kako definiramo da je elektrostatska potencijalna energija između dva naboja energija potrebna da ih rastavimo na beskonačnu udaljenost). Onda slijedi :

$$E_{vdw} = \frac{\hbar}{2}(\omega_a + \omega_s - 2\omega_0). \quad (\text{II.3.35})$$

Uvrštavanjem (II.3.33) slijedi :

$$E_{vdw} = \frac{\hbar\sqrt{C}}{2\sqrt{m}} \left( \sqrt{1 + \frac{2Z^2 e^2}{CR^3}} + \sqrt{1 - \frac{2Z^2 e^2}{CR^3}} - 2 \right). \quad (\text{II.3.36})$$

Kao što smo već prije napomenuli, inducirani dipolni momenti su mali iz čega se da zaključiti da induciranje velikog dipolnog momenta u atomu košta puno energije, tj. "konstanta opruge"  $C$  je velika pa vrijedi  $2Z^2 e^2 \ll CR^3$ . Korištenjem  $\sqrt{1+x} \approx 1 + x/2 - x^2/8$  napokon se dobije :

$$E_{vdw} = -\frac{A}{R^6}, \quad A = \frac{\hbar Z^4 e^4 \sqrt{C}}{2C^2 \sqrt{m}}. \quad (\text{II.3.37})$$

Da se zaključiti da Van der Waalsova interakcija puno brže opada od elektrostatske i da jako ovisi o atomskom broju elementa što je sukladno i empirijskim spoznajama. Npr. Van der Waalsova interakcija je odgovorna za formaciju kristala plemenitih plinova (s obzirom da se oni ne vežu ionski ili kovalentno jer imaju popunjenu valentnu ljusku), i talište kristala plemenitih plinova je znatno veće za teže elemente. Za Neon je talište na 24.56 K pri standardnom tlaku, za Argon na 83.81 K, za Kripton na 115.78 K, za Ksenon na 161.40 K, a za Radon na 202 K. Helij ne kristalizira pri standardnom tlaku nego tek pri 2.5 MPa na temperaturi od 0.95 K. Naravno, da bi izračunali potencijalnu energiju kristala plemenitih plinova potrebno je uvesti i repulzivnu

interakciju (čiji je uzrok isti kao i kod repulzivne interakcije u ionskim kristalima). Ukupna potencijalna energija između dva atoma plemenitih plinova može se onda zapisati kao :

$$U = -\frac{A}{R^6} + \frac{B}{R^{12}}. \quad (\text{II.3.38})$$

Ovo se naziva Lennard-Jones potencijal. Pogodno je uvesti nove parametre  $\sigma$  i  $\epsilon$  za koje je  $A = 4\epsilon\sigma^6$  i  $B = 4\epsilon\sigma^{12}$ . Tada vrijedi :

$$U = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]. \quad (\text{II.3.39})$$

Kako bi izračunali ukupnu potencijalnu energiju kristala potrebno je sumirati interakcije između svih parova atoma u kristalu. Kao što smo i ranije vidjeli kod ionskih kristala, dovoljno je odrediti interakcije jednog referentnog atoma sa svim ostalima i pomnožiti sve sa  $N/2$  gdje je  $N$  broj atoma u kristalu. Dakle, vrijedi :

$$U_{tot} = \frac{N}{2} 4\epsilon \sum_{j \neq i} \left[ \left( \frac{\sigma}{p_{ij}R} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{p_{ij}R} \right)^6 \right]. \quad (\text{II.3.40})$$

gdje je  $p_{ij}R$  udaljenosti između i-tog (referentnog) i j-tog atoma, a  $R$  udaljenost između najbližih susjeda, tj.  $p_{ij} = 1$  za najbliže susjede. Svi plemeniti plinovi, osim helija, kristaliziraju u FCC strukturu (pogledaj sliku u Primjeru III.3.2) u kojoj je broj najbližih susjeda 12. Za tu strukturu se numerički može dobiti :

$$\sum_{j \neq i} p_{ij}^{-12} = 12.13188.., \quad \sum_{j \neq i} p_{ij}^{-6} = 14.45392.. \quad (\text{II.3.41})$$

Vidimo da u prvoj sumi praktički imamo samo doprinos prvih susjeda što odražava kratkodosežnost repulzivne interakcije, dok Van der Waalsova interakcija ima neki mali utjecaj i na dalje susjede. Sada možemo odrediti izraz za ravnotežnu udaljenost tako da pronađemo minimum ukupne energije :

$$\left. \frac{\partial U_{tot}}{\partial R} \right|_{R=R_0} = 0 = -2N\epsilon \left( 12 \cdot 12.13188 \cdot \frac{\sigma^{12}}{R_0^{13}} - 6 \cdot 14.45392 \cdot \frac{\sigma^6}{R_0^7} \right). \quad (\text{II.3.42})$$

Sređivanjem izraza slijedi  $R \approx 1.09\sigma$  što se jako dobro slaže s eksperimentalnim vrijednostima unatoč jednostavnosti modela koji smo koristili za opisivanje Van der Waalsove interakcije.