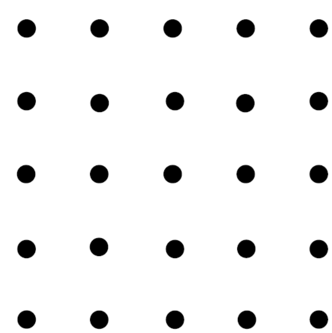
מבוא למצב מוצק תשפ"ג – תרגול 4
אנרגיית קשר בגביש

ספרות מומלצת:

- Ashcroft, Mermin: ch. 3, ch. 20
- Simon: ch. 4.5, ch. 6

גם לאחר שהכנסנו את התיקון הקוונטי של זומרפלד למודל דרודה, למודל האלקטרונים החופשיים במתכת יש מגבלות משמעותיות, וקיימות תוצאות ניסיוניות רבות שסותרות אותו. הצעד הבא בהתפתחות התחום של פיזיקת מצב מוצק היה זניחת ההנחה לפיה בין פיזור לפיזור האלקטרונים לא מקיימים אינטראקציה עם היונים במוצק (free electron approximation). מסתבר שלקיחה בחשבון של אינטראקציה כזו עם יונים המסודרים באופן **מחזורי** – מבנה לו אנחנו קוראים **גביש** (crystal) – פותרת שלל בעיות שהופיעו במודל האלקטרונים החופשיים (אינטראקציות בין האלקטרונים עדיין לא נלקחות בחשבון). כדוגמה פשוטה לגביש, ניתן להתבונן באיור הבא של גביש ריבועי דו-מימדי, כשכל עיגול מייצג אטום או יון:



לפני שננסה להבין את השפעתו של מבנה כזה על תנועת האלקטרונים במוצק, נצא לטיול לא קצר בשדות התיאוריה של המבנה הגבישי עצמו: כיצד הוא נוצר, אילו סוגי גבישים קיימים וכיצד ניתן לאפיין אותם מתמטית ולזהות אותם בניסוי. נושא התרגול היום הוא **אנרגיית הקשר** (cohesive energy) אשר 'מחזיקה' את הגביש, כלומר הקשרים הבין-אטומיים שיוצרים את המצב היציב שהוא הגביש המוצק. בתור דוגמאות ספציפיות, נדון בשני סוגים שונים של גבישים: גביש ואן-דר-ואלס (גביש מולקולרי), המורכב מאטומים (או מולקולות) ניטרליים, וגביש יוני, המורכב מיונים טעונים חשמלית.

1 גבישי van der Waals (גבישים מולקולריים)

גביש ואן-דר-ואלס מורכב מאטומים/מולקולות ניטרליים (למשל, אטומים של גזים אצילים), והמשיכה היא משיכה בין דיפולים. אנרגיית האינטראקציה בין שני אטומים נתונה על ידי פוטנציאל לנארד-ג'ונס (Lennard-Jones):

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

כאשר ε ו-σ הם קבועי אנרגיה ומרחק (בהתאמה) אופייניים של החומר.

הפוטנציאל $\phi(r)$ מתאר אינטראקציה בין שני אטומים בלבד, ואת האנרגיה הפוטנציאלית הכוללת נקבל מסכימה על כל זוגות האטומים. המחזוריות של הגביש מובילה למסקנה לפיה כל אטום מרגיש אינטראקציה זהה עם שאר האטומים, ולכן

$$U_{\text{tot}} = \frac{N}{2} U_{\text{atom}}$$

כאשר U_{atom} היא אנרגיית האינטראקציה של אטום בודד עם כל שאר האטומים, והפקטור $1/2$ נוסף כדי למנוע ספירה כפולה של אינטראקציות. את U_{atom} נחשב על ידי כך שנניח כי האטום הבודד הנ"ל יושב בראשית,

$$U_{\text{atom}} = \sum_{\mathbf{R}\neq 0} \phi(|\mathbf{R}|) = 4\varepsilon \sum_{\mathbf{R}\neq 0}\left[\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R}\right)^{6}\right]$$

כאשר הווקטורים $\mathbf{R}$ מציינים את המיקומים של כל שאר האטומים ביחס לאטום הבודד שבחרנו.

כעת ניתן לסמן בתור r_0 את המרחק של האטום אל כל אחד מהשכנים הקרובים ביותר שלו (nearest neighbors), ולכל R לסמן $R = P(R)\, r_0$ כאשר $P(R) \geq 1$ פקטור מספרי חסר יחידות. זה מאפשר לכתוב

$$\begin{aligned} U_{\text{tot}} = \frac{N}{2} U_{\text{atom}} &= 2N\varepsilon \sum_{\mathbf{R}\neq 0}\left[\left(\frac{\sigma}{P(R)\, r_0}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{P(R)\, r_0}\right)^{6}\right] \\ &= 2N\varepsilon\left[A_{12}\left(\frac{\sigma}{r_0}\right)^{12} - A_6\left(\frac{\sigma}{r_0}\right)^{6}\right] \end{aligned}$$

כאשר הגדרנו את הקבועים המספריים

$$A_n = \sum_{\mathbf{R}\neq 0}\left(\frac{1}{P(R)}\right)^{n}$$

אשר תלויים ב-n ובמבנה הגיאומטרי של הגביש. לדוגמה, בגביש דו-מימדי ריבועי השכנים מסדר שני נותנים $P(R) = \sqrt{2}$ והשכנים מסדר שלישי נותנים $P(R) = 2$.

1.1 תרגיל

נניח שעבור גביש מסוים ידועים לנו הערכים של A_6 ו-A_{12}. מהו המרחק r_0 בין שכנים קרובים ביותר? מהי אנרגיית הקשר U_{tot} בשיווי משקל?

פתרון

הביטוי לאנרגיית הקשר הכוללת U_{tot} הוא באופן כללי פונקציה של המרחק הבין-אטומי r. הערך $r = r_0$ בשיווי משקל הוא הערך שמביא את U_{tot} למינימום. לכן נדרוש

$$0 = \frac{\mathrm{d}U_{\text{tot}}}{\mathrm{d}r} = 12N\varepsilon\left[-2A_{12}\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} + A_6\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right]\frac{1}{r}$$

מתקבלת המשוואה

$$A_6\left(\frac{\sigma}{r_0}\right)^{6} = 2A_{12}\left(\frac{\sigma}{r_0}\right)^{12} \longrightarrow \boxed{r_0 = \left(\frac{2A_{12}}{A_6}\right)^{\frac{1}{6}}\sigma}$$

ניתן כעת להציב את ערך שיווי המשקל של r_0 בביטוי לאנרגיית הקשר כדי לקבל

$$\boxed{U_{\text{tot}} = -2N\varepsilon A_{12}\left(\frac{\sigma}{r_0}\right)^{12} = -\frac{N\varepsilon}{2}\cdot\frac{{A_6}^2}{A_{12}}}$$

כבדיקת שפיות, נבחין כי קיבלנו $U_{\text{tot}} < 0$: אכן, המצב בו הגביש קשור הוא באנרגיה נמוכה יותר מהמצב בו האטומים התפרקו לחלוטין מהגביש ($U = 0$).

הערה ברוב המקרים חישוב מדויק של A_6 ו-A_{12} כסכומים אינסופיים הוא קשה מאוד. מכיוון שהדעיכה עם המרחק מהירה יחסית (ביטוי לעובדה שאינטראקציות דיפול הן חלשות), ניתן להשיג קירוב על ידי קטיעת הסכימה על $\mathbf{R}$ כך שאנחנו סופרים רק שכנים קרובים (שכנים קרובים ביותר, או לחלופין גם שכנים קרובים מסדר גבוה יותר – אבל עד סדר סופי).

2 גבישים יוניים

במקרה של גביש המורכב מאטומים טעונים חשמלית במטענים מנוגדים $\pm q$ (דוגמה אלמנטרית: מלח שולחן), האינטראקציה הדומיננטית בין האטומים נובעת מכוח קולון (אינטראקציית הדיפול עדיין קיימת, אבל היא יותר חלשה ויותר קצרת-טווח). נתאר את האנרגיה הפוטנציאלית הכוללת בגביש באמצעות מודל מדלונג (Madelung):

$$U_{\text{tot}} = \frac{N}{2}\left(\frac{C}{r_0^m} - \frac{\alpha q^2}{r_0}\right)$$

האיבר הראשון מבטא דחייה במרחקים קצרים (חוק האיסור של פאולי), כאשר $m>1$ (לא בהכרח חזקה שלמה) ו-$C>0$ קבועים פנומנולוגיים. $\alpha>0$ הוא קבוע מספרי התלוי במבנה הגיאומטרי ומכונה **קבוע מדלונג**. קבוע מדלונג שווה פורמלית לסכום

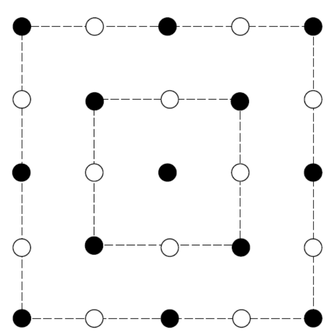
$$\alpha=-\sum_{\mathbf{R}\neq 0}\frac{\lambda(\mathbf{R})}{P(R)}$$

כאשר $P(R)$ מוגדר כמקודם, ו-$\lambda(\mathbf{R})$ הוא הסימן של המטען במיקום $\mathbf{R}$ ביחס לסימן של המטען בראשית שהגדרנו.

כאן יש נקודה עדינה והיא שמדובר בטור מתכנס בתנאי, כלומר התוצאה של הסכימה האינסופית תלויה בסדר הסכימה. המקור הפיזיקלי לבעיה המתמטית הזו הוא העובדה שאינטראקציית קולון ($\sim 1/r$) היא ארוכת טווח, ולכן כשאנחנו בונים את הגביש כסדרה של קונפיגורציות מטען הולכות וגדלות, האנרגיה הכוללת של כל קונפיגורציה בסדרה עשויה להיות מושפעת בצורה דרמטית מתצורת המטענים על השפה. אחת הדרכים להתמודד עם בעיה זו היא לחלק את הגביש לתאים ניטרליים חשמלית, שצורתם מכבדת את הסימטריה של הגביש; כאשר נסכום על תאים ניטרליים גדולים יותר ויותר, קבוע מדלונג יתכנס מהר אל ערכו המדויק (ראו דיון בעמ' 403–405 בספר Ashcroft&Mermin).

2.1 תרגיל

נתון גביש יוני דו-מימדי שבו שכנים קרובים נושאים מטען הפוך. חשבו את קבוע מדלונג α עבור תא 3×3 ועבור תא 5×5.



פתרון

נחשב תחילה עבור תא 3×3. נסביר תחילה מדוע אכן מדובר בתא ניטרלי חשמלית: נניח שהמטען במרכז הוא חיובי. המטענים על הפאות הם שליליים, אבל כל פאה משותפת גם לתא אחד סמוך, ולכן כל מטען כזה נספר עם פקטור $1/2$. המטענים בפינות הם חיוביים, אבל הם משותפים ל-4 תאים, ולכן כל אחד ייספר עם פקטור $1/4$.

בסך הכל המטען הוא $q\left(1-4\cdot\frac{1}{2}+4\cdot\frac{1}{4}\right)=0$. כעת נחשב את קבוע מדלונג:

$$\begin{aligned}\alpha_{3\times3}&=-\sum_{\mathbf{R}\neq0}\frac{\lambda(\mathbf{R})}{P(R)}\cdot\frac{1}{[\text{\#ion the sharing cells}]}\\&=4\cdot\frac{+1}{1}\cdot\frac{1}{2}+4\cdot\frac{-1}{\sqrt{2}}\cdot\frac{1}{4}=2-\frac{1}{\sqrt{2}}=1.293\end{aligned}$$

עבור תא 5×5,

$$\alpha_{5\times5}=4\cdot\frac{+1}{1}\cdot1+4\cdot\frac{-1}{\sqrt{2}}\cdot1+4\cdot\frac{-1}{2}\cdot\frac{1}{2}+8\cdot\frac{+1}{\sqrt{5}}\cdot\frac{1}{2}+4\cdot\frac{-1}{2\sqrt{2}}\cdot\frac{1}{4}=1.607$$

2.2 תרגיל

מצאו באופן כללי את r_0 ואת $u_0\equiv U_{\text{tot}}/\left(\frac{N}{2}\right)$ בשיווי משקל.

פתרון

$$\left.\frac{\partial U_{tot}}{\partial r}\right|_{r=r_0}=0\Rightarrow r_0=\left(\frac{mC}{\alpha q^2}\right)^{\frac{1}{m-1}}$$

את הגודל r_0 ניתן למדוד ניסיונית ומתוכו לחלץ את הקבוע $C=\frac{\alpha q^2 r_0^{m-1}}{m}$. האנרגיה פר זוג יונים בשיווי משקל היא

$$u_0=U_{\text{tot}}(r_0)\,/\left(\frac{N}{2}\right)=-\frac{\alpha e^2}{r_0}\cdot\frac{m-1}{m}\underset{m\to\infty}{\longrightarrow}-\frac{\alpha e^2}{r_0}$$

כלומר עבור חזקה m גדולה, קיבלנו שאנרגיית הקשר היא פשוט אנרגיית קולון עם קבוע הנרמול של מדלונג.