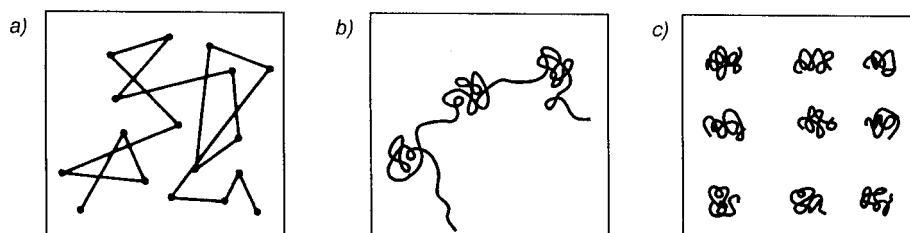


Wykład 1

Faza skondensowana

Do fazy skondensowanej zaliczają ciała stałe oraz ciecze. W gazach atomy lub cząsteczki (molekuły) w wyniku wzajemnych zderzeń wykonują przypadkowe ruchy translacyjne oraz molekuły wykonują ruchy rotacyjne i oscylacyjne (rys.1.1a) W cieczech ruch postępowy jest ograniczony w porównaniu z gazami i większość czasu cząsteczki znajdują się w ruchu rotacyjnym i oscylacyjnym (rys.1.1b). W ciałach stałych ruch cząsteczki sprowadza się głównie do małych drgań około jej położenia równowagi oraz rotacji molekuł dookoła ich osi symetrii (rys.1.1c). Postępowe ruchy cząsteczek w ciele stałym są bardzo rzadkie. Oprócz różnicy w zachowaniu cząsteczek w gazie skondensowanej i fazie gazowej, w fazie skondensowanej wzajemne odległości cząsteczek są rzędu ich średnicy (w gazach ta odległość jest na porządek większa), a siły oddziaływania między cząstkami powodują, że ciało w fazie skondensowanej ma określoną gęstość ρ i zajmuje określoną objętość V . Natomiast gaz zajmuje całą objętość naczynia w które został gaz umieszczony.

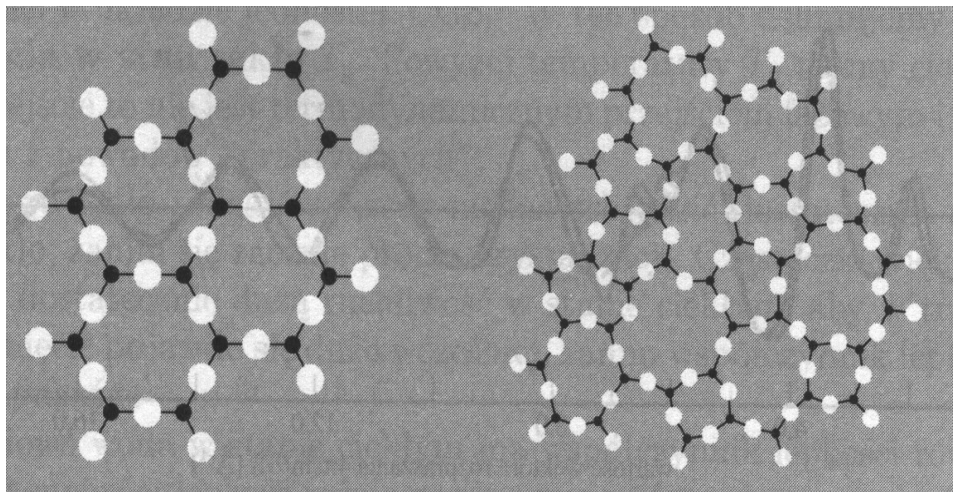


Rys.1.1. Trajektorie cząsteczek w gazie (a), cieczy (b) i ciele stałym (c)

Ciała w fazie skondensowanej można podzielić na pięć różnych typów: ciecze; szkło; ciała amorficzne; kryształy, ciekłe kryształy.

- Ciecze to są równowagowe, izotropowe, nieuporządkowane przestrzennie ciała przyjmujące kształt naczynia, w jakim się znajdują. Ciecze, podobnie jak ciała stałe, są mało ściśliwe. Własność ta ciecze jest związana z dość silnymi oddziaływaniami między cząstkami. Każda substancja ciekła (z wyjątkiem helu) podczas oziębiania traci swoje własności ciekłe i przechodzi w ciało stałe.

- Szkła to są kwazirównowagowe (kwazi od łacińskiego słowa quasi, które w połączeniu z innymi wyrazami oznacza: jako gdyby, jakoby, rzekomy), izotropowe, nieuporządkowane przestrzennie ciała stałe posiadające właściwości sprężyste ciał stałych. Wskutek tego w szkłe mogą rozchodzić się jak podłużne, tak i poprzeczne fale dźwiękowe. W gazach i cieczach mogą rozchodzić się tylko fale podłużne. Substancje szklopodobne samorzutnie powoli przekształcają się w postać równowagową - krystaliczną. Z tego właśnie powodu stan w którym znajduje się szkło nazywa się stanem kwazirównowagowym.
- Ciała amorficzne, jak i ciała szkliste, są izotropowe, nieuporządkowane przestrzennie ciała stałe posiadające właściwości sprężyste ciał stałych. Jednak, w odróżnieniu od szkieł, stan ciał amorficznych jest równowagowy i ciała amorficzne nigdy nie przekształcają się w stan krystaliczny. Amorficzne ciała są w istocie cieczami przechłodzonymi i przykładami takich ciał są lak, wosk, smoła i inne. Amorficzne jak i szkliste substancje powstają wskutek szybkiego wzrostu ich lepkości przy obniżaniu temperatury substancji. To powoduje, że ruch cząsteczek konieczny do uformowania się i wzrostu kryształu jest utrudniony i substancja została się wcześniej niż nastąpi krystalizacja.



Rys.1.2. Uporządkowanie dalekiego (z lewej strony) i bliskiego zasięgu (z prawej strony)

- Kryształy to są równowagowe, anizotropowe, uporządkowane przestrzennie ciała stałe. Kryształy powstają wskutek procesu, który nosi nazwę *kryształizacji*. Ten proces polega na tym, że w cieczy, oziębionej do określonej temperatury, pojawiają się tzw. centra kryształizacji - drobne kryształki, czyli obszary uporządkowanych i trwale związanych ze sobą cząstek. W warunkach umożliwiających swobodny wzrost, przy dalszym oziębianiu cieczy centra kryształizacji rozrastają się w kryształy, tj. w trójwymiarowe okresowe ułożenia atomów, lub grup atomów. Cząstki (atomy, jony lub molekuly) z których zbudowany jest kryształ rozmieszczone są w przestrzeni okresowo, tworząc sieć krystaliczną (rys.1.2). Mówimy, że w kryształach istnieje *uporządkowanie dalekiego zasięgu*. W cieciach i amorficznych substancjach, w odróżnieniu od kryształów nie istnieje uporządkowanie dalekiego zasięgu. Jednak badania rozpraszania promieni rentgenowskich na tych bezpostaciowych substancjach wskazują na to, że tutaj też można zauważyć porządek. A mianowicie, w sferze otaczającej pewną wybraną cząstkę o promieniu rzędu 3÷4 średnic cząstki, wzajemne ułożenie sąsiadujących cząstek jest podobne do uporządkowanego ułożenia sąsiadujących cząstek w kryształach (rys.1.2). Tego typu uporządkowanie nosi nazwę *uporządkowania bliskiego zasięgu*.
- Ciekłe kryształy to są równowagowe, anizotropowe, częściowo uporządkowane substancje. Ze względu na anizotropię fizycznych właściwości, ciekłe kryształy podobne do zwykłych kryształów. Jednak ze względu na małą lepkość oraz łatwość deformacji ciekłe kryształy są zbliżone do cieczy. Ciekłe kryształy są zbudowane z drobin, które posiadają kształt albo długich „cygar”, albo dużych „naleśników”. W ciekłych kryształach istnieje uporządkowanie długiego zasięgu ale tylko w jednym wymiarze albo w dwóch wymiarach.

Klasyfikacja ciał stałych względem ich właściwości fizycznych

W tej klasyfikacji ciał stałych jako kryterium występuje jedna z właściwości fizycznych: mechaniczna; elektryczna; magnetyczna; termiczna albo optyczna. Fizyczne właściwości ciał stałych mają ścisły związek z wewnętrzną budową ciała stałego.

Ze względu na właściwości mechaniczne ciała stałe różnią się odpornością na mechaniczne działania z zewnątrz typu uderzenia, zginania lub nacisku. Rozróżniają ciała stałe: twarde (diament, korund - Al_2O_3), kruche (szkło, kwarc), ciągliwe (miedź), plastyczne albo kowalne (metale), sprężyste, łupliwe (właściwość tylko kryształów) itd.

Ze względu na właściwości elektryczne ciała stałe dzielimy na *dielektryki*, *półprzewodniki*, *przewodniki* oraz *nadprzewodniki*.

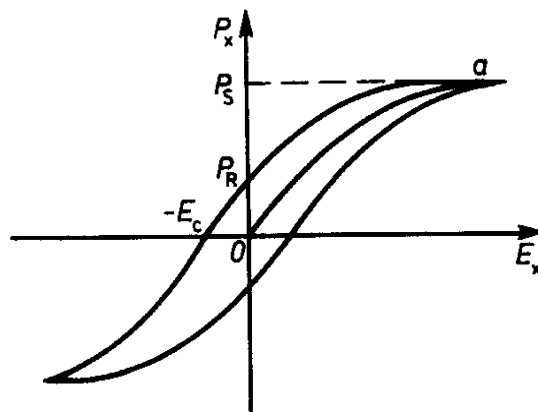
Dielektryki to są ciała stałe które nie posiadają swobodnych elektronów a zatem są złymi przewodnikami prądu elektrycznego. Spośród dielektryków osobo wyróżniają: *piroelektryki*, *ferroelektryki* i *piezoelektryki*.

Piroelektryki to są kryształy które posiadają niezerową polaryzację elektryczną (makroskopowy moment dipolowy \vec{P}) nawet w zerowym polu elektrycznym. Zmiany temperatury kryształu powodują zmianę polaryzacji a zmiana $\Delta\vec{P}$ jest wprost proporcjonalna do zmiany temperatury:

$$\Delta\vec{P} = \vec{p} \cdot \Delta T. \quad (1.1)$$

Efekt określony przez wzór (1.1) nazywa się efektem *piroelektrycznym*, a składowe wektora \vec{p} w (1.1) noszą nazwę współczynników efektu piroelektrycznego.

Ferroelektryki to są substancje, które jak i piroelektryki wykazują samoistną (spontaniczną) polaryzację elektryczną niżej określonej temperatury (temperatury Curie T_C). Jednak w odróżnieniu od piroelektryków, możemy zawsze odwrócić kierunek wektora polaryzacji spontanicznej \vec{P} stosując zewnętrzne pole elektryczne. Powyżej temperatury Curie ciało stałe przestaje być ferroelektrykiem i przechodzi w stan który nazywamy stanem *paraelektrycznym*.



Rys.1.3. Pętla histerezy

W nieobecności zewnętrznego pola elektrycznego poniżej T_C cała objętość ferroelektryka spontanicznie dzieli się na małe spolaryzowane obszary o swojej polaryzacji elektrycznej \vec{P}_j . Takie małe spolaryzowane obszary nazywają się *domenami*. Dopuszczalne kierunki wektorów \vec{P}_j w domenach określa symetria kryształu. Jednak w zerowym zewnętrznym polu elektrycznym suma wszystkich \vec{P}_j jest zawsze równa zero ($\sum_j \vec{P}_j = 0$). Zależność polaryzacji kryształu od natężenia zewnętrznego pola elektrycznego jest przedstawiona na rys.1.3. Ma ona kształt pętli nazywaną *pętlą histerezy*. Przyłożone zewnętrzne pole elektryczne powoduje, że ze wzrostem natężenia pola elektrycznego \vec{E} zaczyna rosnąć polaryzacja początkowo niespolaryzowanego kryształu do maksymalnej wartości P_S (punkt *a* na rys.1.3). Wzrost polaryzacji kryształu zachodzi w wyniku zmiany granic między domenami, wskutek czego rośnie objętość domen z $\vec{P} \parallel \vec{E}$. Maksymalna wartość polaryzacji P_S odpowiada stanowi *nasycenia*. W tym stanie w kryształach znikają wszystkie domeny z polaryzacją nie równoległą do \vec{E} a domeny z $\vec{P} \parallel \vec{E}$ zajmują całą objętość kryształu. Jeżeli teraz zaczniemy zmniejszać natężenie pola elektrycznego, to polaryzacja kryształu zaczyna maleć (rys.1.3). Jednak przy $\vec{E} = 0$ polaryzacja nie staje się równa zero, a osiąga wartość P_R , która nosi nazwę *polaryzacji szczątkowej*. Polaryzacja znika całkowicie tylko pod wpływem przeciwnie skierowanego pola elektrycznego o natężeniu $(-\vec{E}_C)$. Wartość natężenia $(-\vec{E}_C)$ nazywa się *polem koercji*.

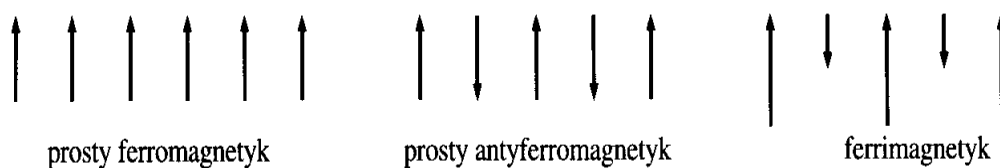
Piezoelektryki to są kryształy w których występują efekt piezoelektryczny. Rozróżniają efekt piezoelektryczny prosty i odwrotny. Efekt piezoelektryczny prosty obejmuje zjawiska polegające na tym, że w pewnych kryształach naprężenia mechaniczne albo deformacje powodują wystąpienie w nich polaryzacji elektrycznej albo pola elektrycznego, które są wprost proporcjonalne do wielkości przyłożonego naprężenia albo deformacji. Natomiast efekt piezoelektryczny odwrotny, jak widać z nazwy efektu, obejmuje grupę zjawisk polegających na tym, że kryształ pod wpływem z zewnątrz pola elektrycznego albo zmiany polaryzacji elektrycznej kryształu deformuje się i zmienia swój kształt.

Ze względu na właściwości magnetyczne ciała stałe dzielimy na *diamagnetyki*, *paramagnetyki* oraz *magnetycznie uporządkowane ciała (magnetyki)*.

Diamagnetyki to są substancje, które w zewnętrznym polu magnetycznym o indukcji \vec{B} uzyskują indukowane namagnesowanie \vec{J} skierowane przeciwnie do \vec{B} . Innymi słowy podatność magnetyczna diamagnetyków jest ujemna. Diamagnetyki są odpychane przez magnes. Własności diamagnetyczne posiadają substancje zbudowane z atomów (cząsteczek) o zerowym wypadkowym momencie magnetycznym.

Paramagnetyki to są substancje, które w zewnętrznym polu magnetycznym o indukcji \vec{B} uzyskują indukowane namagnesowanie \vec{J} skierowane wzdłuż \vec{B} . Innymi słowy podatność magnetyczna paramagnetyków jest dodatnia. Do paramagnetyków należą substancje, w których atomy (cząsteczki) mają niezerowe momenty magnetyczne. Gdy brak zewnętrznego pola magnetycznego, momenty magnetyczne cząsteczek są zorientowane chaotycznie, tak że wypadkowe namagnesowanie substancji jest zerowe. W zewnętrznym polu magnetycznym \vec{B} każdy z momentów magnetycznych zaczyna wykonywać precesję Larmora dookoła wektora \vec{B} , wskutek czego substancja uzyskuje namagnesowanie \vec{J} skierowane równoległe do \vec{B} . Paramagnetyki są przyciągane przez magnes.

Magnetyki to są substancje które wykazują samoistne (spontaniczne) namagnesowanie niżej określonej temperatury (temperatury Curie T_C) nawet w nieobecności zewnętrznego pola magnetycznego. Temperatura Curie oddziela nieuporządkowaną fazę paramagnetyczną (przy $T > T_C$) od uporządkowanej magnetycznie fazy (przy $T < T_C$). Magnetyki wykazują dużą podatność magnetyczną i są podzielone na *ferromagnetyki*, *antyferromagnetyki* i *ferrimagnetyki* (rys.1.4).



Rys.1.4. Różne typy uporządkowania magnetycznego

W *ferromagnetykach* wszystkie momenty magnetyczne atomów są uporządkowane w jednym kierunku. W ferromagnetykach, podobnie do ferroelektryków, w zerowym

zewnętrznym polu magnetycznym powstają *domeny* o swoim namagnesowaniu \vec{J}_i , a zależność $\vec{J} = \sum \vec{J}_i$ od indukcji zewnętrznego pola magnetycznego \vec{B} ma charakter pętli histerezy (rys.1.3).

W domenach *antyferromagnetyków* część momentów magnetycznych cząsteczek jest uporządkowana w jednym kierunku i tworzy wypadkowe namagnesowanie \vec{J}_\uparrow , zaś inna część jest uporządkowana w przeciwnym kierunku i wypadkowe namagnesowanie tych cząsteczek wynosi $\vec{J}_\downarrow = -\vec{J}_\uparrow$ (rys.1.4).

W *ferrimagnetykach*, tak samo jak w antyferromagnetykach, mamy dwie (a czasami kilku) „podsieci” uporządkowanych momentów magnetycznych, jednak tutaj $\vec{J}_\downarrow \neq -\vec{J}_\uparrow$ (rys.1.4).

Ze względu na właściwości optyczne ciała stałe są różne względem barwy, połysku, widma absorpcji i emisji światła. W niektórych kryształach obserwuje się zjawisko podwójnego załamania światła, polegające na tym, że padający na kryształ promień świetlny rozszczepia się na dwa promieni, które rozchodzą się w kryształach w różnych kierunkach z różnymi prędkościami. Ciała stałe różnią się względem zmian swoich właściwości optycznych w zewnętrznym polu elektrycznym (efekt elektrooptyczny) oraz pod wpływem przyłożonego z zewnątrz naprężenia mechanicznego (efekt elasto-optyczny).

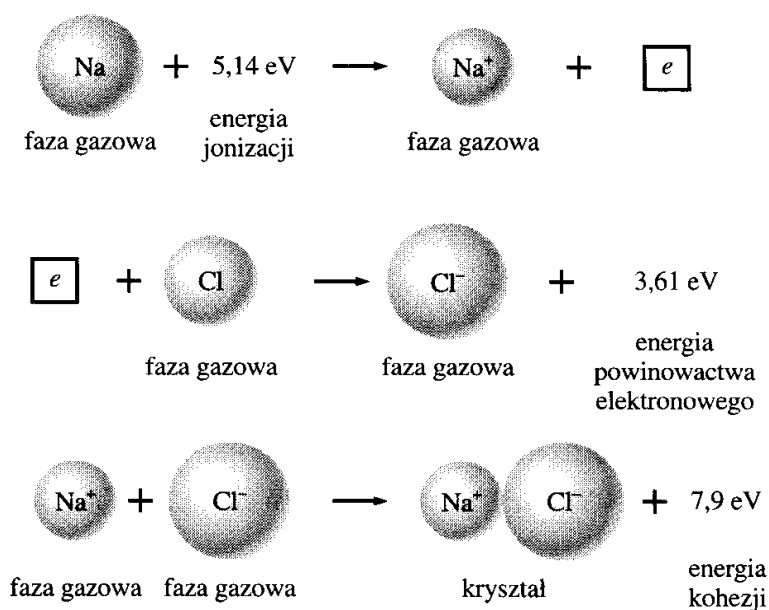
Wiązania chemiczne

Fizyczne właściwości ciał fazy skondensowanej w znacznym stopniu są uwarunkowane wiązaniami chemicznymi między tworzącymi ciało cząstkami. Rozróżniają pięć podstawowych typów wiązań chemicznych: jonowe (heteropolarne); kowalencyjne (homopolarne); metaliczne; van der Waalsa (molekularne albo cząteczkowe) i wodorowe. W rzeczywistych ciałach między sąsiednimi cząstkami często występują na ogół kilka rodzajów wiązań jednocześnie. Jednak zazwyczaj jedno z wiązań jest zdecydowanie dominujące, wskutek czego ciała stałe możemy podzielić na ciała jonowe, kowalencyjne, molekularne (cząteczkowe), metale i ciała z wiązaniami wodorowymi. Rozważmy szczegółowo dwa wiązania: jonowe i kowalencyjne.

Wiązania jonowe

Wiązania jonowe występują między dodatnie i ujemnie naładowanymi jonami. Mechanizm fizyczny powstawania jonów z elektrycznie obojętnych atomów łatwo zrozumieć

na przykładzie cząstki $NaCl$. Załóżmy, że atom Na ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$), który ma jeden elektron walencyjny ($3s^1$), znajdzie się w pobliżu atomu Cl ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$), który ma jedno puste miejsce do całkowitego wypełnienia powłoki elektronowej $3p$. Energia jonizacji atomu sodu wynosi 5,14 eV (rys.1.5). Natomiast jeżeli atom chloru przyłączy do siebie elektron, to okazuje się, że powstały ujemny jon (anion) Cl^- ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$) ma energię mniejszą niż elektrycznie obojętny atom Cl o 3,31 eV (rys.1.5). Ta energia, która zostaje wydzielona w procesie przyłączania przez dany atom elektronu nosi nazwę *powinowactwa elektronowego*. Między powstałymi w taki sposób parą jonów o przeciwnych ładunkach elektrycznych zachodzi przyciąganie elektrostatyczne, które obniża energię układu $Na^+ + Cl^-$ o 5,1 eV przy odległości między jonami równej 0,28 nm. A zatem powstała w taki sposób cząsteczka $NaCl$ ma energię, która o $5,1 + 3,71 - 5,14 = 3,67$ eV mniejsza niż energia dwóch obojętnych elektrycznie atomów sodu i chloru.



Rys.1.5. Schemat tworzenia wiązania jonowego

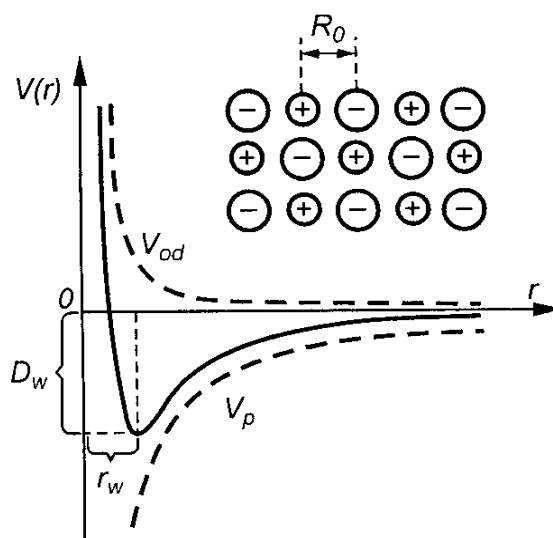
Ta energia, która nazywa się *energiją wiązania* jest ujemną energią, ponieważ do rozdzielania cząsteczki $NaCl$ na elektrycznie obojętne atomy Na i Cl należy dostarczyć energii z zewnątrz. Gdy odległość między jonami przeciwnych znaków zmniejsza się, powłoki elektronowe jonów zaczynają na siebie zachodzić, co powoduje, że między kationem i anionem zaczyna działać siła odpychania. Niestety energii potencjalnej siły odpychania nie udaje się przedstawić w postaci wzoru podobnego do wzoru Coulomba

$$U_{prz} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q^+ Q^-}{r} \quad (1.2)$$

Tu Q^+, Q^- są odpowiednio ładunki kationu i anionu.

W tej sytuacji stosują różne wzory półempiryczne, zawierające stałe, które wyznaczają doświadczalnie. Przykładami takich wzorów są wzory

$$U_{odp}(r) = \frac{A}{r^m} \quad (1.3)$$



Rys.1.6. Krzywa energii potencjalnej (linia ciągła) w przypadku wiązania jonowego

$$U_{odp}(r) = B \cdot \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right). \quad (1.4)$$

W tych wzorach A, m, B, ρ są stałymi empirycznymi. Wykresy funkcji $U_{prz}(r), U_{odp}(r)$ oraz sumarycznej energii potencjalnej $U(r) = U_{prz}(r) + U_{odp}(r)$ pokazane są na rys.1.6.

Z tych wykresów widać, że przy dużych odległościach dominuje przyciąganie między jonami, natomiast przy małych odległościach w grę wchodzi siły odpychania. Minimum funkcji $U(r) = U_{prz}(r) + U_{odp}(r)$ określa równowagową odległość między jonami dla której siła odpychająca (1.3) równoważy siłę przyciągającą (1.2).

Wiązania kowalencyjne

Wiązanie kowalencyjne, w odróżnieniu od wiązania jonowego, zachodzi między elektrycznie obojętnymi atomami. Wiązanie kowalencyjne jest zjawiskiem kwantowym i dla tego aby powstało wiązanie kowalencyjne między dwoma atomami, muszą być spełnione dwa warunki:

- odległości między atomami muszą być na tyle małe, żeby mogło nastąpić częściowo zachodzenie na siebie powłok elektronowych (rys.1.7),
- atomy między którymi powstaje wiązanie kowalencyjne muszą mieć po jednym nie sparowanemu elektronu, które i tworzą wiązanie kowalencyjne.

Własności wiązania kowalencyjnego rozważmy na przykładzie najprostszej molekuly H_2 utworzonej z dwóch atomów wodoru. Rozwiązaniem równania Schrödingera dla cząsteczki wodoru H_2 zajmowali się Heitler i London w 1927 roku. Chociaż w tym przypadku ściśle analityczne rozwiązanie równania Schrödingera nie jest możliwe (mamy zagadnienie 4 ciał: dwa jądra (protony a i b) i dwa elektrony (1,2)) Heitler i London otrzymali następujący wzór na przybliżoną energię cząsteczki wodoru

$$E_{\pm} = \frac{H_{11} \pm H_{12}}{1 \pm S}, \quad (1.5)$$

gdzie

$$H_{11} \equiv \iint \psi_a^*(1)\psi_b^*(2)\hat{H}\psi_a(1)\psi_b(2)dV_1dV_2, \quad (1.6)$$

$$H_{12} \equiv \iint \psi_a^*(1)\psi_b^*(2)\hat{H}\psi_a(2)\psi_b(1)dV_1dV_2, \quad (1.7)$$

$$S \equiv \iint \psi_a^*(1)\psi_b^*(2)\psi_a(2)\psi_b(1)dV_1dV_2 . \quad (1.8)$$

We wzorach (1.6) i (1.7) \hat{H} jest operatorem energii (hamiltonianem) złożonym z energii kinetycznej elektronów; energii kulombowskiego odpychania dwóch elektronów i energii kulombowskiego przyciągania elektronów i jąder. Funkcje falowe ψ_a i ψ_b są odpowiednio rozwiązaniami równań Schrödingera dwóch atomów wodoru (atomu a i atomu b) znajdujących się na dużej (nieskończonej) odległości od siebie. Funkcje te są identyczne, ale są centrowane odpowiednio na protonie a i na protonie b . $\psi_a(1)$ oznacza, że w stanie opisywanym przez funkcję falową ψ_a znajduje się elektron 1. Natomiast $\psi_a(2)$ oznacza, że w tym stanie znajduje się elektron 2.

Całka H_{11} nosi nazwę *całki kulombowskiej*, ponieważ określa ona energię oddziaływania kulombowskiego między elektronami i jądrami cząsteczki H_2 . Całką H_{12} nosi nazwę *całki wymiany*, ponieważ wartość tej całki jest tym większa, im większe jest nakładanie się na siebie elektronowych chmur sąsiednich atomów. Przy nakładaniu się na siebie elektronowych funkcji falowych ψ_a i ψ_b elektrony 1 i 2 mogą przechodzić ze stanu ψ_a do stanu ψ_b i odwrotnie. Zachodzi jakby wymiana elektronami dwóch atomów wodoru tworzących cząsteczkę H_2 . Całka S nazywa się *całką nakrywania*, gdyż wartość tej całki, tak samo jak wartość całki wymiany zależy od stopnia nakładania się na siebie funkcji falowych atomów a i b .

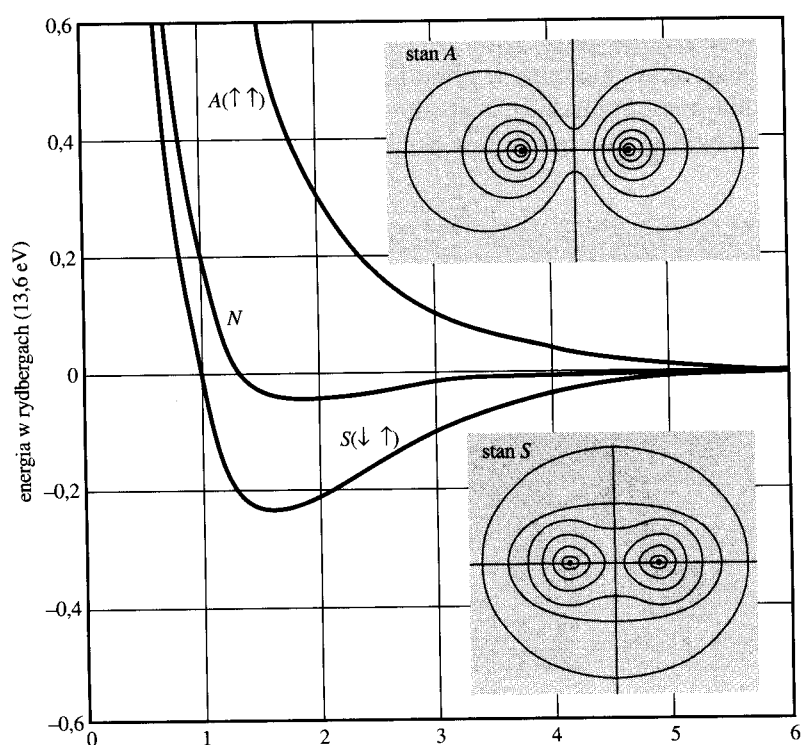
Znak + we wzorze (1.5) odnosi się do stanu S opisywanego przez funkcję falową

$$\Psi_S(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} [\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)] . \quad (1.9)$$

Znak - we wzorze (1.5) odnosi się do stanu A opisywanego przez funkcję falową

$$\Psi_A(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} [\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)] . \quad (1.10)$$

Wszystkie całki występujące we wzorze (1.5) można obliczyć w funkcji odległości między atomami, jeżeli wziąć jako funkcję ψ_a i ψ_b podstawowe funkcje atomów wodoru $\psi(1s)$. Wynik takich obliczeń jest przedstawiony na rys.1.7.



Rys.1.7. Energia cząsteczki H_2 . Odległość między atomami jest liczona w jednostkach $a = 0,53 \text{ \AA}$

Z wykresów, przedstawionych na rys.1.7 wynika, że stanowi S odpowiada krzywa, która wykazuje minimum, charakterystyczny dla każdego wiązania chemicznego. Głębokość tego minimum jest miarą energii wiązania molekuly H_2 . Krzywa, odpowiadająca stanowi A nie wykazuje żadnego minimum, wobec tego w stanie A nie może powstać długo trwała cząsteczka H_2 . Dla stanu S , jak widać z rys.1.7, gęstość ładunku ujemnego między jądrami atomów wodoru jest znacznie większa niż poza tym obszarem. Właśnie nadmiar ładunku ujemnego między protonami (jądrami atomów wodoru) w stanie S powodują, że zachodzi "przyciąganie" dodatnie naładowanych protonów. W stanie równowagi siła wiązania

kowalencyjnego kompensuje siłę odpychania Coulomba dwóch protonów. Dla stanu A gęstość ładunku ujemnego między jądrami atomów wodoru jest znacznie mniejsze niż poza tym obszarem. A zatem, tym przypadku wiązanie chemiczne między dwoma atomami wodoru nie powstaje.

Elektrony, jak wiadomo, posiadają własny moment pędu – spin $I = 1/2\hbar$. Zatem całkowita funkcja falowa układu dwóch elektronów w cząsteczce wodoru musi być iloczynem czynnika przestrzennego $\Psi_{A,S}(1,2)$ i czynnika spinowego $\sigma(1,2)$

$$\Phi(1,2) = \Psi(1,2) \cdot \sigma(1,2) . \quad (1.11)$$

Zgodnie z zasadą Pauliego całkowita funkcja układu dwóch elektronów (fermionów) powinna być antysymetryczna względem permutacja (zamiany) dwóch elektronów, czyli przy zamianie elektronu 1 na elektron 2, a elektronu 2 na elektron 1 musi zachodzić

$$\Phi(1,2) = -\Phi(2,1) . \quad (1.12)$$

Ze wzorów (1.9) wynika, że funkcja $\Psi_S(1,2)$ jest symetryczna względem zamiany przestrzennych współrzędnych dwóch elektronów ($1 \rightarrow 2$ i $2 \rightarrow 1$), a zatem funkcja spinowa $\sigma(1,2)$ musi być antysymetryczna względem permutacji spinów dwóch elektronów. Można wykazać, że funkcję $\sigma_A(1,2)$ symbolicznie można zapisać w postaci

$$\sigma_A(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left((\uparrow_1 \downarrow_2) - (\downarrow_1 \uparrow_2) \right) . \quad (1.13)$$

Tu $(\uparrow_1 \downarrow_2)$ oznacza, że spin pierwszego elektronu jest zorientowany „do góry”, a spin drugiego elektronu jest zorientowany „w dół”.

Natomiast ze wzoru (1.10) wynika, że funkcja $\Psi_A(1,2)$ jest antysymetryczna względem zamiany przestrzennych współrzędnych dwóch elektronów ($1 \rightarrow 2$ i $2 \rightarrow 1$), a zatem funkcja spinowa $\sigma(1,2)$ musi być symetryczna względem permutacji spinów dwóch elektronów. Można wykazać, że z czterech możliwych orientacji spinów dwóch elektronów $(\uparrow_1 \uparrow_2), (\uparrow_1 \downarrow_2), (\downarrow_1 \uparrow_2), (\downarrow_1 \downarrow_2)$ symetrycznemu stanowi spinowemu odpowiadają trzy funkcje $\sigma_S(1,2)$, które symbolicznie można zapisać w postaci

$$\sigma_S(\sum S_i = 1) = (\uparrow_1 \uparrow_2) ,$$

$$\sigma_s(\sum S_i = 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left((\uparrow_1 \downarrow_2) + (\downarrow_1 \uparrow_2) \right), \quad (1.14)$$

$$\sigma_s(\sum S_i = -1) = (\downarrow_1 \downarrow_2).$$

Z powyższych rozważań wynika, że wiązanie kowalencyjne między dwoma atomami powstaje w wyniku utworzenia się kolektywizowanej pary elektronów o przeciwnie skierowanych spinach. Warto też podkreślić, że wiązanie kowalencyjne cechuje silna kierunkowość wiązania, ponieważ wiązanie będzie tym mocniejsze większe jest nakładanie się na siebie elektronowych chmur sąsiednich atomów.

Zadania do Wykładu 1.1

1. Korzystając ze wzorów (1.2) i (1.3) znaleźć równowagową odległość w parze anion - kation. Obliczyć energię potencjalną dla równowagowej odległości.

2. Rozważmy kryształ zawierającego N kationów A^+ i N anionów B^- (przykładem takiego kryształu jest kryształ chlorku sodu $NaCl$ - sól kuchenna). Jeśli oznaczymy odległość między i -ym i j -ym jonami jako $r_{ij} \equiv p_{ij}R$, gdzie R - określa odległość między najbliższymi sąsiadami, to uwzględniając oddziaływania odpychające (1.3) tylko między najbliższymi sąsiadami dla energii potencjalnej kryształu możemy zapisać

$$U = N \cdot \left(zB \cdot \exp\left(-\frac{R}{\rho}\right) - \alpha \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot R} \right). \quad (1.15)$$

Tu z jest liczbą najbliższych sąsiadów dowolnego jonu, natomiast parametr α

$$\alpha = \sum_j \frac{(\pm 1)}{p_{ij}}, \quad (1.16)$$

nosi nazwę *stałej Madelunga* i zależy jedynie od geometrii budowy kryształu.

Wykazać, że stała Madelunga dla łańcuchu jonów o ładunkach na przemian dodatnich i ujemnych, oddalonych od siebie o R wynosi $\alpha = 2 \cdot \ln 2$.

3. Zakładając, że energia potencjalna odpychania między najbliższymi sąsiadami ma postać (1.3) udowodnić, że dla odległości między jonami odpowiadającej stanowi równowagi całkowita energia liniowego układu $2N$ jonów o ładunku równym na przemian $\pm q$ wynosi

$$U_{calc} = -\frac{2Nq^2 \ln 2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \cdot \left(1 - \frac{1}{m} \right). \quad (1.17)$$

4. Udowodnić, że dla kryształu złożonego z $2N$ jonów równowagową odległość między najbliższymi sąsiadami R_0 określa równanie

$$R_0^2 \cdot \exp\left(-\frac{R_0}{\rho}\right) = \alpha \cdot \frac{\rho \cdot q^2}{4\pi\epsilon_0 z \cdot B} \quad (1.18)$$

5. Udowodnić, że całkowita energia kryształu złożonego z $2N$ jonów znajdujących się w stanie równowagi wynosi

$$U_{\text{całk}} = -\frac{N\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \cdot \left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right) \quad (1.19)$$

Tu odległość R_0 określa wzór (1.18).

6. Wiązania van der Waalsa to są wiązania które powstają między elektrycznymi momentami dipolowymi cząstek. Dla pary atomów odległych od siebie o r , energia potencjalna oddziaływania dwóch momentów elektrycznych dipolowych może być opisana wzorem Lenarda-Jonesa

$$U(r) = -4\epsilon \cdot \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} \right], \quad (1.20)$$

gdzie ϵ i σ są stałymi empirycznymi.

Korzystając ze wzoru (1.20) obliczyć równowagową odległość i równowagową energię pary atomów.

7. Jeżeli oznaczyć odległość między najbliższymi atomami jako R , to całkowitą energię kryształu z wiązaniami van der Waalsa możemy zapisać w postaci

$$U_{\text{całk}}(r) = -2N\epsilon \cdot \left[\beta \cdot \left(\frac{\sigma}{R}\right)^6 - \gamma \cdot \left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} \right], \quad (1.21)$$

gdzie N jest liczbą atomów w kryształ, a parametry β i γ zależą wyłącznie od geometrii budowy kryształu.

Korzystając ze wzoru (1.21) znaleźć równowagową odległość R_0 między sąsiednimi atomami i odpowiadającą tej odległości całkowitą energię kryształu.

8. Wiązanie metaliczne występują tylko w metalach, w których elektrony walencyjne atomów są zdelokalizowane i tworzą „płyn” (plazmę) elektronowy. Dodatnie naładowane kationy znajdują się w węzłach sieci krystalicznej, która jest zanurzona w płynie elektronowym. Między kationami działają odpychające siły kulombowskie. Ujemnie naładowany płyn elektronowy kompensuje siły odpychania, powodując stabilność całego układu. Na Wykładzie 9 wykazemy, że średnia energia kinetyczna elektronu w metalach wynosi

$$\frac{E_{kin}}{N} = \frac{3^{5/3} \pi^{4/3} \hbar^2}{10m} \cdot n^{2/3}, \quad (1.22)$$

gdzie $n = N/V$ - koncentracja elektronów.

Udowodnić, że energia (1.22) jest proporcjonalna do $(1/R^2)$, gdzie $2R$ - odległość międzyjonowa.

9. W przypadku metalu jednowartościowego energię potencjalną elektrostatycznego przyciągania kationów i ujemnie naładowanym „płynem” elektronowym można opisać wzorem

$$U_{Cul} = -\alpha^* \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{N}{R}, \quad (1.23)$$

gdzie α^* odgrywa rolę stałej Madelunga; N - liczba kationów (elektronów); $2R$ - odległość międzyjonowa.

Całkowita energia kryształu metalicznego wynosi

$$U_{cal}(R) = U_{Cul}(R) + E_{kin}(R), \quad (1.24)$$

gdzie U_{Cul} - energia kulombowskiego przyciągania (1.23), a E_{kin} - dodatnia energia kinetyczna elektronów (1.22).

Równowagową odległość $2R$ między kationami można obliczyć z warunku

$$\frac{d}{dR} \left(\frac{U_{cal}(R)}{N} \right) = 0.$$

Korzystając z rozwiązania zadania (8) znaleźć równowagową odległość $2R_0$ między sąsiednimi kationami i odpowiadającą tej odległości całkowitą energię kryształu.

10. W atomie wieloelektronowym, w przypadku sprzężenia Russela-Saundersa (sprzężenia $L-S$) kolejność termów atomowych wewnątrz danej konfiguracji elektronowej określają trzy reguły Hunda:

1. Najniższą energię wewnątrz konfiguracji elektronowej ma term o najniższej krotności $(2S+1)$.

2. Spośród termów atomowych o tej samej krotności najniższą energię ma term o najwyższej wartości L .

3. Jeżeli powłoka elektronowa jest zapełniona elektronami mniej niż w połowie, najniższą energię ma poziom o najmniejszej wartości J ($J = |L-S|$). Natomiast jeżeli zapełnienie powłoki wynosi więcej niż w połowie, najniższą energię ma poziom o najwyższej wartości J ($J = L+S$).

Stosując reguły Hunda znaleźć term podstawowy jonów: a) Fe^{3+} i Fe^{2+} (konfiguracja elektronowa atomu żelaza jest $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$); b) Mn^{2+} (konfiguracja elektronowa atomu manganu jest $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$).

11. Zgodnie z zasadą kierunkowości wiązania przy tworzeniu wiązania chemicznego atomy rozmieszczają się w przestrzeni w taki sposób aby przekrywanie powłok elektronowych atomów było maksymalnym. Zastosowanie tej zasady daje możliwość w sposób prosty znaleźć budowę przestrzenną molekuł.

Stosując tę metodę znaleźć przestrzenną budowę: a) molekuly wody H_2O , która jest zbudowana z atomu tlenu (konfiguracja elektronowa - $1s^2 2s^2 2p^4$) i dwóch atomów wodoru; b) molekuly amoniaku NH_3 , która jest zbudowana z atomu azotu (konfiguracja elektronowa - $1s^2 2s^2 2p^3$) i trzech atomów wodoru.