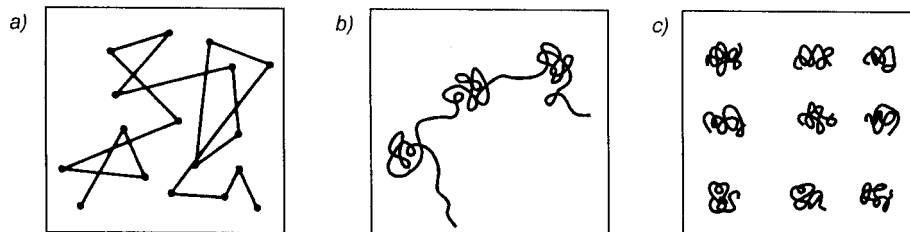


Wykład 1

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 fazie 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 którym został umieszczony.



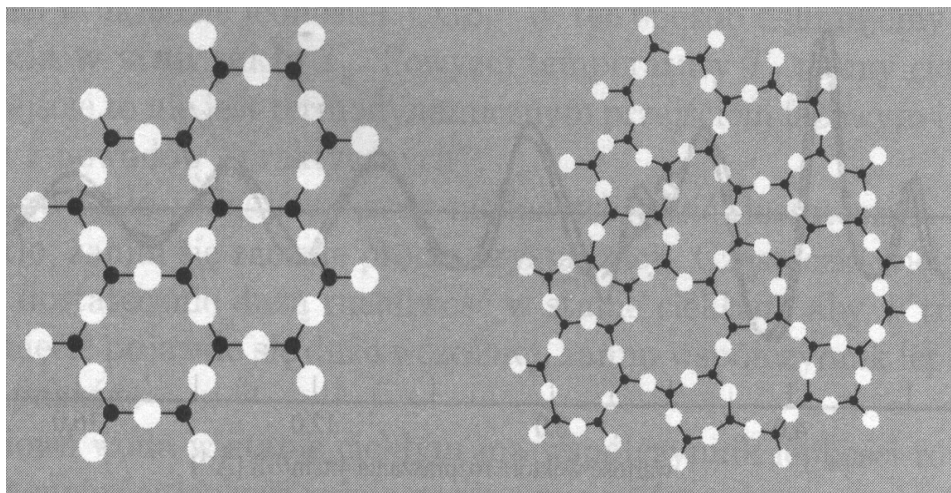
Rys.1.1. Trajektorie cząsteczek w gazie (a), cieczy (b) i ciele stałym (c)

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

- Ciecze są to równowagowe, izotropowe, nieuporządkowane przestrzennie ciała przyjmujące kształt naczynia, w jakim się znajdują. Ciecze, podobnie jak ciała stałe, są mało ściśliwe. Ta własność cieczy 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 są to kwazirównowagowe (kwazi od łacińskiego słowa quasi, które w połączeniu z innymi wyrazami oznacza: jak gdyby, jakoby, rzekomo), izotropowe,

nieuporządkowane przestrzennie ciała stałe posiadające właściwości sprężyste ciał stałych. Wskutek tego w szkłe mogą rozchodzić się tak podłużne, jak 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 są to równowagowe, anizotropowe, uporządkowane przestrzennie ciała stałe. Kryształy powstają wskutek procesu, który nosi nazwę *krystalizacji*. Ten proces polega na tym, że w cieczy, oziębionej do określonej temperatury, pojawiają się tzw. centra krystalizacji - drobne kryształki, czyli obszary uporządkowanych i trwale związanych ze sobą cząstek. W warunkach umożliwiających swobodny wzrost, przy dalszym oziębianiu cieczy centra krystalizacji rozrastają się w kryształy, tj. w trójwymiarowe okresowe ułożenia atomów, lub grup atomów. Cząstki (atomy, jony

lub molekule), 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 są to 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 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 osobno wyróżniają: *piroelektryki*, *ferroelektryki* i *piezoelektryki*.

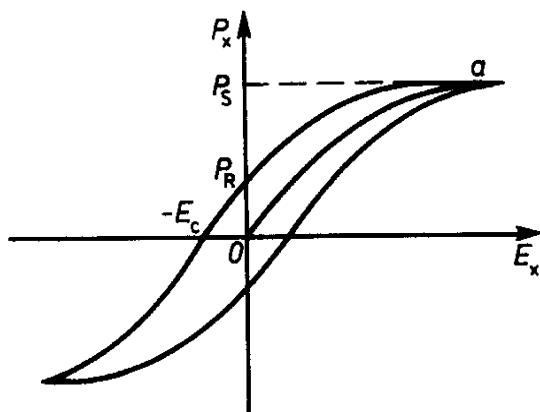
Piroelektryki są to kryształy które posiadają niezerową polaryzację elektryczną (makroskopowy moment dipolowy \vec{P}) nawet w zerowym polu elektrycznym. Zmiany

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 są to 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*. 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 ($\sum_j \vec{P}_j = 0$).



Rys.1.3. Pętla histerezy

Zależność polaryzacji kryształu od natężenia zewnętrznego pola elektrycznego jest przedstawiona na rys.1.3. Ma ona kształt pętli nazywanej *pętlą histerezy*. Przyłożone zewnętrzne pole elektryczne powoduje, że ze wzrostem natężenia pola elektrycznego \vec{E} zaczyna rosnać 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 nierównoległą 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 zeru, 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 są to kryształy, w których występuje 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 elektrycznego pola z zewnątrz 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)*.

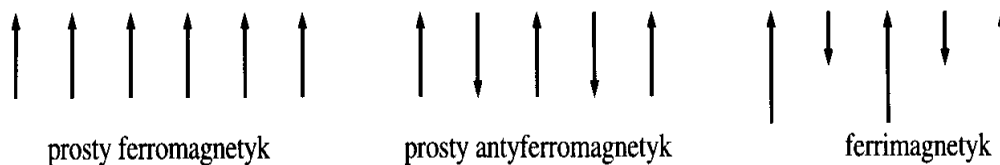
Diamagnetyki są to substancje, które w zewnętrznym polu magnetycznym o indukcji \vec{B} uzyskują indukowane namagnesowanie \vec{J} skierowane przeciwnie do \vec{B} . Innymi słowy podatność magnetyczna diamagnetyków jest ujemna. Diamagnetyki są odpychane przez magnes. Właściwości diamagnetyczne posiadają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

Paramagnetyki są to 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 są to 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).

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).



Rys.1.4. Różne typy uporządkowania magnetycznego

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 kilka) „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

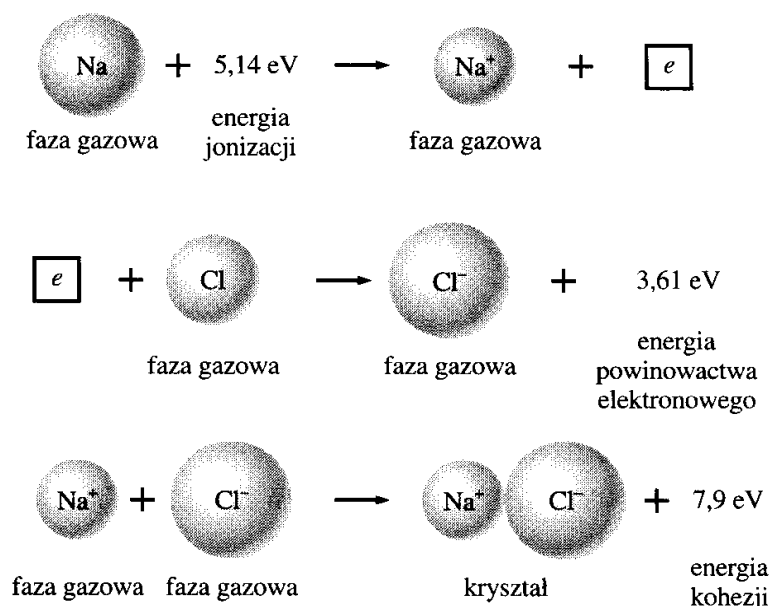
rozszczepia się na dwa promienie, które rozchodzą się w kryształach w różnych kierunkach z różnymi prędkościami. Ciało stałe różni się względem zmian swoich właściwości optycznych w zewnętrznym polu elektrycznym (efekt elektrooptyczny) oraz pod wpływem przyłożonego z zewnątrz naprężenia mechanicznego (efekt elasto-optyczny).

Wiązania jonowe

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 występuje 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 najpierw wiązanie jonowe.

Wiązania jonowe występują między dodatnio i ujemnie naładowanymi jonami. Mechanizm fizyczny powstawania jonów z elektrycznie obojętnych atomów łatwo zrozumieć na przykładzie cząstki chlorku sodu $NaCl$. Załóżmy, że atom sodu Na ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$), który ma jeden elektron walencyjny ($3s^1$), znajdzie się w pobliżu atomu chloru 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 3,61 eV (rys. 1.5). Ta energia, która zostaje wydzielona w procesie przyłączania przez dany atom elektronu nosi nazwę *powinowactwa elektronowego*. Między powstałą w taki sposób parą jonów o przeciwnych ładunkach elektrycznych zachodzi przyciąganie elektrostatyczne, które obniża energię układu $Na^+ + Cl^-$ o 7,9 eV przy odległości między jonami równej 0,28 nm. A zatem powstała w taki sposób cząsteczka $NaCl$ ma energię, która o $7,9 - 5,14 + 3,61 = 6,37$ eV mniejsza niż energia dwóch obojętnych elektrycznie atomów sodu i chloru. Ta energia, która nazywa się *energiją wiązania* jest ujemną energią, ponieważ do rozdzielenia 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



Rys.1.5. Schemat tworzenia wiązania jonowego

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

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

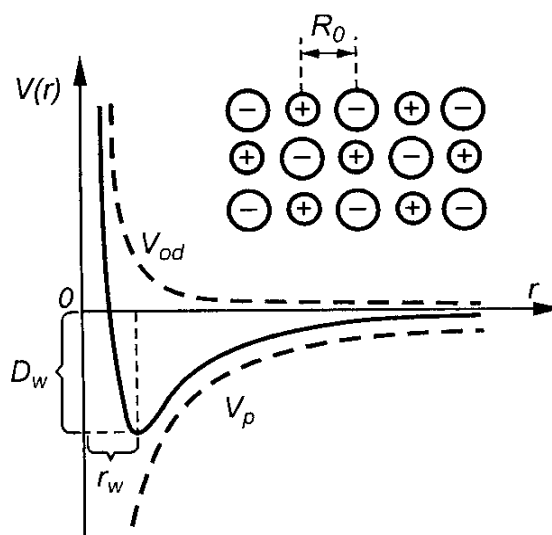
W tej sytuacji stosują różne wzory półempiryczne, zawierające stałe, które wyznaczają doświadczalnie. Przykładami takich wzorów są wzory

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

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

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).



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

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.

1.2. Rozważmy kryształ zawierający 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 jonem jako $r_{ij} \equiv p_{ij}R$, gdzie R - określa odległość między najbliższymi sąsiadami, to uwzględniając oddziaływania odpychające (1.4) tylko między najbliższymi sąsiadami dla energii potencjalnej kryształu możemy zapisać

$$U = N \cdot \left(zB \cdot \exp\left(-\frac{R}{\rho}\right) - \alpha \frac{q^2}{4\pi \epsilon_0 \cdot R} \right). \quad (1.5)$$

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

$$\alpha = \sum_j \frac{(\pm 1)}{p_{ij}}, \quad (1.6)$$

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 $\alpha = 2 \cdot \ln 2$. *Wskazówka:* Skorzystać ze wzoru

$$1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots = \ln 2.$$

1.3. 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

$$U_{\text{calc}} = - \frac{2Nq^2 \ln 2}{4\pi \epsilon_0 R_0} \cdot \left(1 - \frac{1}{m}\right). \quad (1.7)$$

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

$$R_0^2 \cdot \exp\left(-\frac{R_0}{\rho}\right) = \alpha \cdot \frac{\rho \cdot q^2}{4\pi \epsilon_0 z \cdot B}. \quad (1.8)$$

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

$$U_{\text{calc}} = - \frac{N\alpha q^2}{4\pi \epsilon_0 R_0} \cdot \left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right). \quad (1.9)$$

Tu odległość R_0 określa wzór (1.8).

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

$$U(r) = -4\epsilon \cdot \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} \right], \quad (1.10)$$

gdzie ϵ i σ są stałymi empirycznymi.

Korzystając ze wzoru (1.10) obliczyć równowagową odległość i równowagową energię pary atomów.

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

$$U_{calc}(r) = -2N\varepsilon \cdot \left[\beta \cdot \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 - \gamma \cdot \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} \right], \quad (1.11)$$

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

Korzystając ze wzoru (1.11) znaleźć równowagową odległość R_0 między sąsiednimi atomami i odpowiadającą tej odległości całkowitą energię kryształu.

1.8. 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.

Biorąc pod uwagę, że średnia energia kinetyczna elektronu w metalach wynosi

$$\frac{E_{kin}}{N} = \frac{3^{5/3} \pi^{4/3} \hbar^2}{10m} \cdot n^{2/3}, \quad (1.12)$$

gdzie $n = N/V$ - koncentracja elektronów, udowodnić, że energia (1.12) jest proporcjonalna do $(1/R^2)$, gdzie $2R$ - odległość między jonami.

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

$$U_{Cul} = -\alpha^* \frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0} \frac{N}{R}, \quad (1.13)$$

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

Całkowita energia kryształu metalicznego wynosi

$$U_{cal}(R) = U_{Cul}(R) + E_{kin}(R), \quad (1.14)$$

gdzie U_{Cul} - energia kulombowskiego przyciągania (1.13), a E_{kin} - dodatnia energia kinetyczna elektronów (1.12).

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

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

Korzystając z rozwiązania zadania 1.8 znaleźć równowagową odległość $2R_0$ między sąsiednimi kationami i odpowiadającą tej odległości całkowitą energię kryształu.

1.10. 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 wypełniona elektronami mniej niż w połowie, najniższą energię ma poziom o najmniejszej wartości J ($J = |L - S|$). Natomiast jeżeli wypełnienie 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 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$).