

0 Chemická vazba

0.1 Délka van der Waalovy vazby v Ar

Zadání: Určete rovnovážnou vzdálenost nejbližších sousedů v tuhém argonu. Meziatomový potenciál se dobře aproximuje Lennard-Jonesovým potenciálem ve tvaru

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

a pro argon platí $\sigma = 3.405 \text{ \AA}$. Argon krystalizuje v kubické plošně centrované mřížce (fcc). (Kittel, 3. kapitola).

Řešení: Celková energie krystalu je

$$U_{\text{tot}}(R) = 2N\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} s_{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 s_6 \right],$$

kde R je vzdálenost nejbližších sousedů. Pro fcc mřížku je $s_{12} = 12.13188$, $s_6 = 14.45392$. Derivací dostaneme minimum pro $R = 1.0902 \times \sigma$. Tabulková hodnota vzdálenosti je 3.7554 \AA (Brož, Valouch).

0.2 Madelungova konstanta lineárního řetízku

Zadání: Určete Madelungovu konstantu α jednorozměrného iontového krystalu. V lineárním řetízku se střídají kladně a záporně nabití ionty a vzdálenost sousedních iontů je R .

Řešení: Viz Kittel 3. kapitola. Součet je

$$\alpha = 2 \left[1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots \right]$$
$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots$$
$$\alpha = 2 \ln 2.$$

0.3 Teplotní roztažnost anharmonického potenciálu

Zadání: Určete střední vzdálenost mezi atomy v závislosti na teplotě je-li meziatomový potenciál aproximován v okolí minima Taylorovým rozvojem do třetího řádu:

$$U(x) = U_0 + cx^2 - gx^3,$$

kde $x = R - R_0$ je rozdíl meziatomové vzdálenosti od rovnovážné polohy. Pravděpodobnostní rozdělení meziatomových vzdáleností předpokládejte Boltzmannovo.

Řešení: (Kittel, str. 120) Střední odchylka se spočte jako integrál

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x \exp(-U(x)/kT) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-U(x)/kT) dx}.$$

Exponenciální funkci v integrálu nahradíme následujícím rozvojem:

$$\exp(-\beta U(x)) = \exp(-\beta U_0) \exp(-\beta cx^2) \exp(\beta gx^3) = \exp(-\beta U_0) \exp(-\beta cx^2) [1 + \beta gx^3],$$

kde $\beta = \frac{1}{kT}$. Integrály v čitateli a jmenovateli najdeme spočtené v tabulkách (Bartsch)

$$\int_{-\infty}^{\infty} x \exp(-U(x)/kT) dx = \exp(-\beta U_0) \frac{3}{4} \sqrt{\pi} \frac{g}{c^{5/2} \beta^{3/2}}.$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-U(x)/kT) dx = \exp(-\beta U_0) \sqrt{\pi} \frac{1}{c^{1/2} \beta^{1/2}}.$$

Podělením integrálů dostaneme výsledek

$$\langle x \rangle = \frac{3}{4} \frac{g}{c^2} \frac{1}{\beta} = \frac{3}{4} \frac{g}{c^2} kT,$$

který nám dává lineární závislost meziatomové vzdálenosti na teplotě.