

# ENERGIJE KRISTALNE REŠETKE


# Energija kristalne rešetke


- Svi kristalni materijali mogu se podeliti u sedam kristalografskih sistema na bazi simetrije njihovih struktura. Mada je ova podela značajna, ona uzima u obzir samo geometrijsku simetriju.
- Klasifikacija čvrstih materijala može da se izvrši i na bazi njihovih **fizičkih svojstava** koja u osnovi zavise od konfiguracije **valentnih elektrona**.
- U najvećem broju slučajeva **čvrsto telo** možemo predstaviti kao da je sastavljeno od **jona** (atomska jezgro + elektroni koji su tako jako vezani za jezgro da se njihova konfiguracija ne može promeniti u čvrstom stanju) i **valentnih elektrona** (onih elektrona čija se elektronska konfiguracija u čvrstom stanju znatno razlikuje od konfiguracije u izolovanom atomu).

# Energija kristalne rešetke

Valentni elektroni učestvuju u formiranju hemijske veze, pa kristalne materijale prema tipu veze možemo podeliti na:

1. **Kovalentni kristali** (kovalentna veza)
2. **Metalni kristali** (metalna veza)
3. **Jonski kristali** (jonska veza)
4. **Molekularni kristali i kristali inertnih gasova** (van der Waals-ova veza)

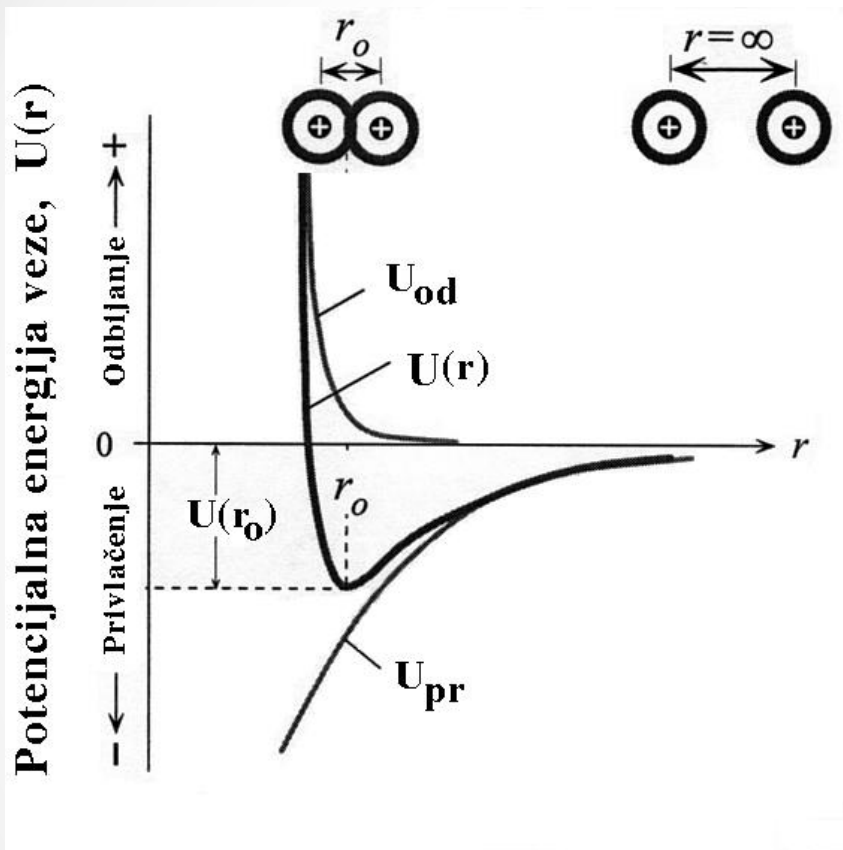
**Energija veze kristala**,  energija koja se oslobađa pri stvaranju kristala polazeći od izgrađivača koji su beskonačno udaljeni jedan od drugoga. Ova energija ima znak (-) jer se energija oslobađa.

**Energija kristalne rešetke**  energija koju treba dovesti kristalu da bi se razgradio na izgrađivače i ovi udaljili na beskonačno rastojanje tako da među njima ne postoji interakcija.

Energija kristalne rešetke brojno je jednaka razlici između ukupne energije kristalnog čvrstog stanja i energije izgrađivača beskonačno udaljenih jedan od drugoga na  $T=0K$ .

Ima pozitivnu vrednost (+), što znači da se energija dovodi sistemu kakav je kristal.

## Potencialna energija veze izmedju dva izgradjivača:



$$U(r) = U_{pr} + U_{od} = -\frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n}$$

- Prvi sabirak u jednačini odnosi se na smanjenje potencijalne energije usled delovanja **elektrostatičkih sila privlačenja** između izgrađivača.
- Drugi sabirak odnosi se na povećanje potencijalne energije usled **delovanja elektrostatičkih sila odbijanja**.

# Energija jonskih kristala

$$U_{ij} = -\frac{z_1 \cdot z_2 \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{b}{r_{ij}^n}$$

$$U_i = U_{priv} + U_{odb} = -\frac{Ae^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{B}{r^n}$$

*energija privlačenja*                      *energija odbijanja*

$$A = \sum_{j \neq i} \pm \frac{1}{\alpha_{ij}} \quad \text{Madelungova konstanta} \quad B = b \sum_{j \neq i} \alpha_{ij}^{-n} \quad \text{Bornova konstanta}$$

- Dovodjenjem jona ili atoma do stanja kada oni formiraju kristal dolazi do smanjenja ukupne potencijalne energije privlačenja jona (atoma) tako da ova energija ima negativan predznak.
- Potencijalna energija odbijanja ima znak (+) jer ona dovodi do povećanja ukupne potencijalne energije zbog preklapanja spoljašnjih elektronskih orbitala.

## Energija kristalne rešetke

$$U(r) = NU_i = -N \left( \frac{Ae^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{B}{r^n} \right) \quad B = \frac{Ae^2 r_0^{n-1}}{4\pi\epsilon_0 n}$$

$$U_{kr}(r_0) = N \frac{Ae^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left( 1 - \frac{1}{n} \right) \quad [\text{kJ/m}^3].$$

$$U_{kr}(r_0) = N_A \frac{Ae^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left( 1 - \frac{1}{n} \right) \quad [\text{kJ/mol}]$$

# Energija kristalne rešetke

- **Energija kristalne rešetke zavisi od veličine jona.**

Ukoliko je veličina katjona veća energija rešetke će biti manja.

Energija rešetke LiCl → - 833 kJ/mol

Energija rešetke NaCl → -787 kJ/mol

**Jon Na je veći od jona Li**

Ukoliko je veličina anjona veća energija rešetke će biti manja.

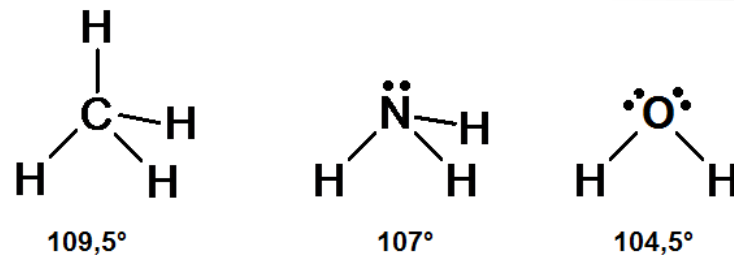
Energija rešetke NaF → - 895 kJ/mol

Energija rešetke NaCl → -787 kJ/mol

**Jon Cl je veći od jona F**

# Energija kovalentnih kristala

- U kovalentnim kristalima kao što su Ge, Si, dijamant, energija veze ostvaruje se stvaranjem zajedničkog elektronskog para između atoma.
- Atom ima onoliko kovalentnih veza koliko ima valentnih elektrona. Za kovalentnu vezu se kaže da je zasićena veza. Kada atomi grade veći broj kovalentnih veza energija veze zavisi od njihove orijentacije. Za kovalentnu vezu se kaže da je **usmerena**.
- **Minimalna energija** se postiže kada su kovalentne veze usmerene ka rogļevima pravilnog tetraedra. U slučaju elementarnih kovalentnih kristala (Si, Ge, C) zajednički par elektrona podjednako pripada i jednom i drugom atomu. Kod jedinjenja sa kovalentnom vezom (GaAs) zajednički elektronski par je pomeren ka atomu čija je elektronegativnost veća (ka atomu Ga).



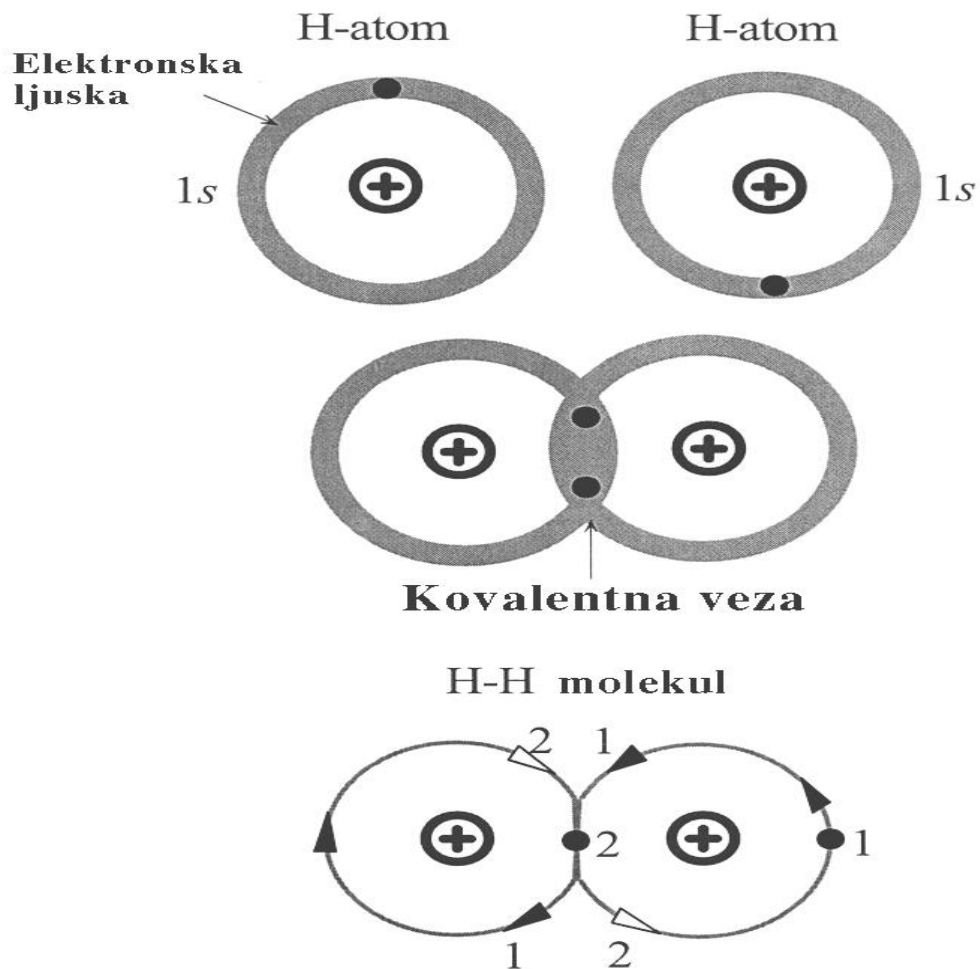
- **Energija kovalentne veze** može da se izracuna na bazi kvantne mehanike koristeći Šredingerovu (Schrödinger) jednačinu:

$$\nabla^2 \Psi + \frac{2m}{\hbar^2} (U_T - U_p) \Psi = 0$$



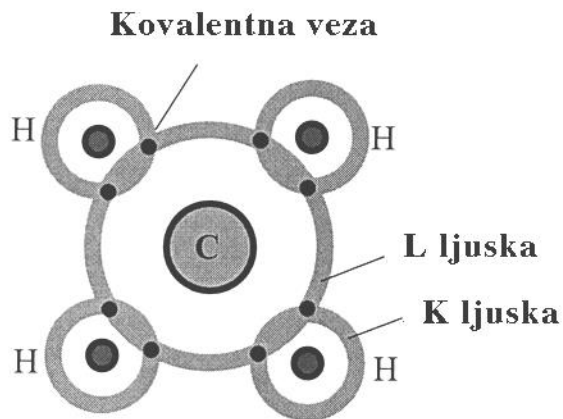
# Kovalentni kristali

Kovalentna veza formira se između atoma visoke elektronegativnosti.

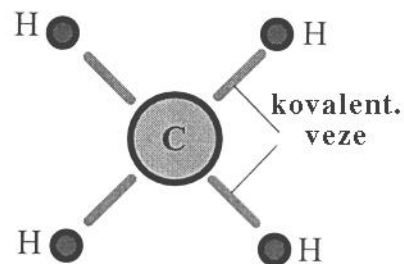


Kovalentna veza je prisutna u molekulima koje su sastavljene najčešće od istih atoma (najčešće hlora, fosfora, kristali dijamanta, silicijuma, germanijuma, selena, sumpora).

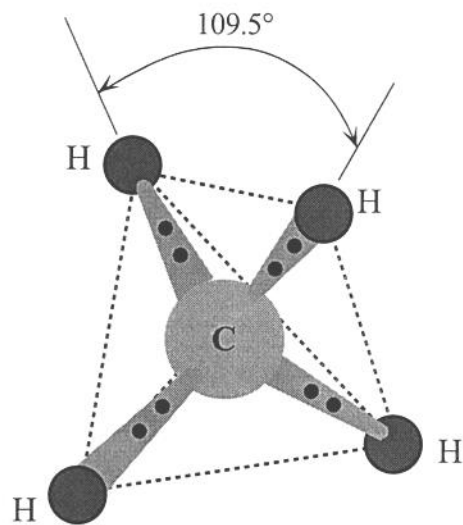
Kovalentna veza je, također, prisutna u neorganskim spojevima između elemenata III i V grupe periodnog sistema elemenata (GaAs) i skoro svim organskim jedinjenjima



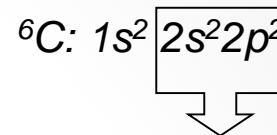
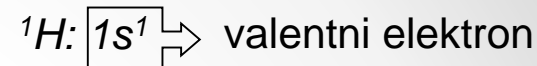
(a)



(b)



(c)



valentni elektroni

- (a) Kovalentna veza u metanu  $\text{CH}_4$  uključuje četiri atoma H koji uparuju elektrone sa jednim C atomom. Četiri kovalentne veze su identične.
- (b) Šematski prikaz veza.
- (c) U tri dimenzije, zbog simetrije, veze su usmerene ka rogljevima tetraedra.

# Kovalentni kristali

## Osobine kovalentnih kristala

1. Najjača veza  $\Rightarrow$  velika vrednost energije  $\Rightarrow$   
 $\Rightarrow$  visoka temperatura topljenja i velika tvrdoća
2. Stroga usmerenost veza  $\Rightarrow$  veliki moduo elastičnosti  $\Rightarrow$   
 $\Rightarrow$  velika krtost kristala
3. Elektroni su raspodeljeni između 2 atoma  $\Rightarrow$  električna provodnost  
mala termička provodnost srednja

# Energija metalnih kristala

- Metalna veza se javlja kod metala I, II, III, grupe periodnog sistema koji uglavnom kristališu u PCK i ZCK kubnom sistemu, koje odlikuje veća gustina pakovanja, a samim tim i veća gustina materijala.
- Metalna veza se javlja između identičnih atoma ali se može ostvariti i između različitih atoma. Nije vezana za određeni pravac.
- Model metalne kristalne rešetke pretpostavlja postojanje jona u čvorovima rešetke i kvazislobodnog gasa elektrona u polju Kulonovih elektrostatičkih sila. Za valentne elektrone u metalima se kaže da su delokalizovani elektroni.
- Energija kristalne rešetke metala se na osnovu Hartri-Fokovog (Hartree–Fock) metoda može napisati kao:

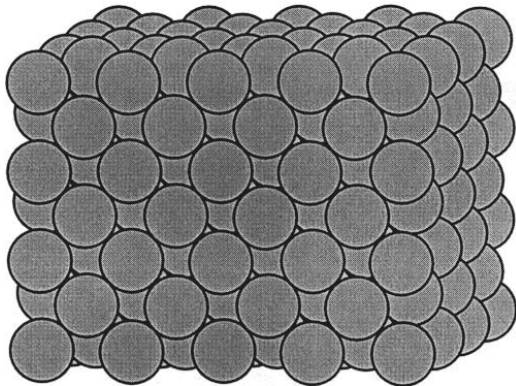
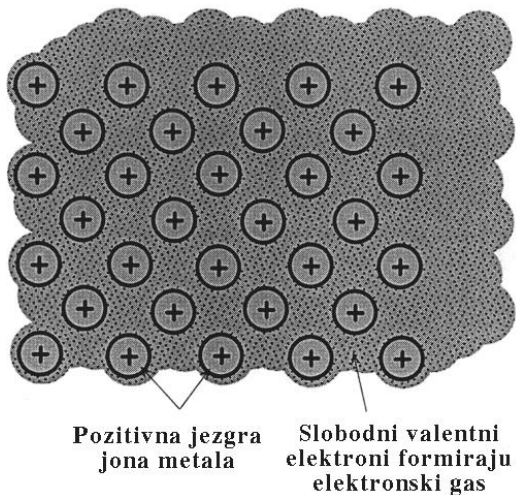
$$U_{kr} = U_1 + U_2 + U_3$$

gde je:

- $U_1$  –energija individualnih elektrona u potencijalnom polju kristalne rešetke i izračunava se na osnovu Šredingerove jednačine,
- $U_2$  - energija međudejstva elektrona električne provodljivosti i
- $U_3$  - energija uzajamnog dejstva razmene.

# Metalni kristali

Metalna veza formira se izmedju atoma niske elektronegativnosti.

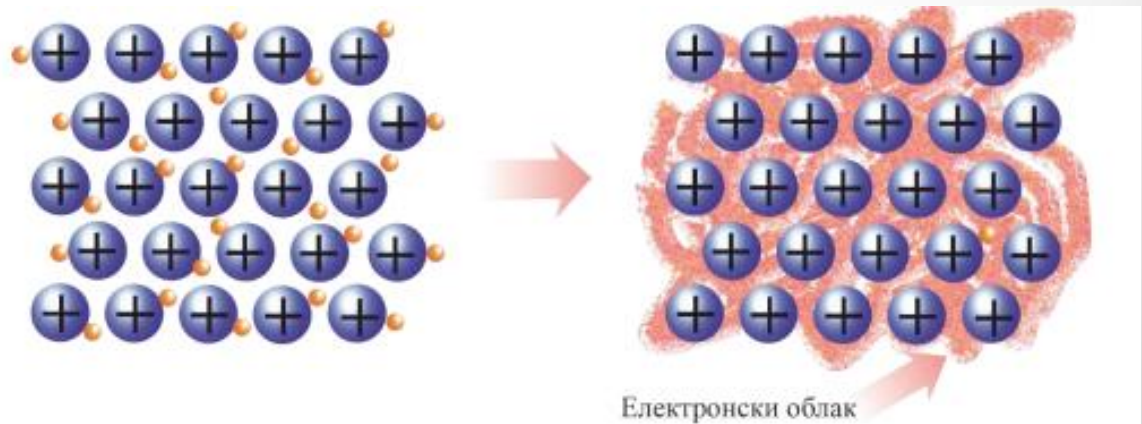


Metalna veza je izrazito prisutna u čvrstim elementima I, II i III grupe periodnog sistema elemenata -tj. metalima.

Atomi većine metala imaju manje od četiri valentna elektrona (obično 3). Lako gube valentne elektrone, čak i na sobnoj temperaturi, i postaju katjoni (+).

Privlačna sila između slobodnih elektrona i pozitivnih jona je dovoljno velika da elektroni ne idu u slobodni prostor izvan metala, već stvaraju elektronski oblak u prostoru između jona.

*Atomi metala imaju mali broj valetnih elektrona. Elektroni su delokalizovani (slobodni); formiraju elektronski oblak ostavljajući pozitivne jone u čvorovima rešetke.*



# Metalni kristali

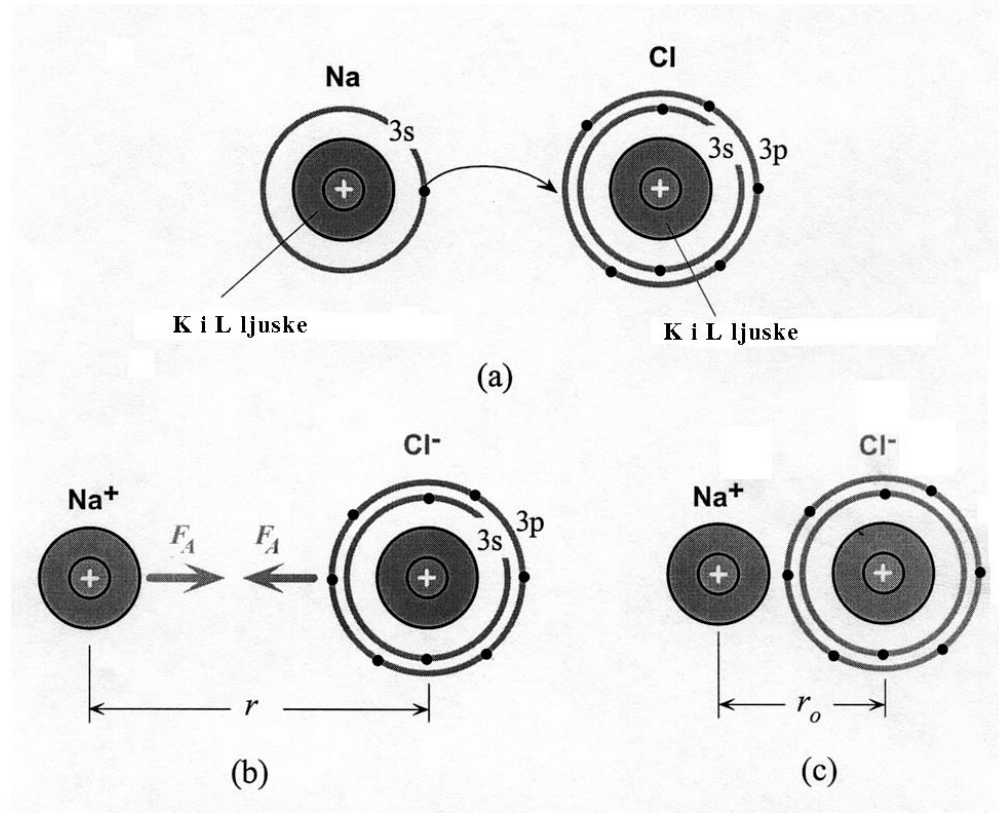
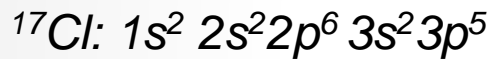
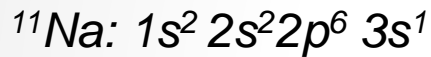
## Osobine metalnih kristala

1. Jaka veza (slabija od kovalentne i jonske)  $\Rightarrow$   
 $\Rightarrow$  srednja temperatura topljenja
2. Neusmerenost veze  $\Rightarrow$  mali moduo elastičnosti  $\Rightarrow$   
 $\Rightarrow$  velika plastičnost
3. Elektroni su raspodeljeni izmedju svih atoma  $\Rightarrow$   
 $\Rightarrow$  električna provodnost velika  
 $\Rightarrow$  termička provodnost velika



# Jonski kristali

Jonska veza formira se između atoma različite elektronegativnosti (jedan atom niske, drugi visoke elektronegativnosti).



Formiranje jonske veze između Na i Cl atoma u NaCl. Privlačenje jona je pod dejstvom Kulonovih elektrostatičkih sila.

# Jonski kristali

## Osobine jonskih kristala

1. Jaka veza (nešto slabija od kovalentne)  $\Rightarrow$  velika energija  $\Rightarrow$   
 $\Rightarrow$  visoka temperatura topljenja i velika  
tvrdoća
2. Neusmerenost veza  $\Rightarrow$  veći moduo elastičnosti  $\Rightarrow$   
 $\Rightarrow$  mogućnost sečenja
3. Elektroni su unutar rigidno pozicioniranih jona  $\Rightarrow$   
 $\Rightarrow$  električna provodnost mala  
termička provodnost manja nego kod metanih  
i kovalentnih kristala



# Energija molekularnih kristala

- Za molekularne kristale kao i za kristale inertnih gasova u kojima valentni elektroni ne učestvuju u formiranju veze, a slaba potencijalna energija privlačenja potiče od formiranja fluktuirajućih dipolnih momenata, za energiju veze može se napisati da je :

$$U = -\frac{2p_1p_2}{4\pi\epsilon_0r^3} + \frac{B}{r^{12}}$$

zamenom sa  $p_2 = \frac{2\alpha p_1}{r^3}$  dobija se:

$$U = -\frac{4p_1^2\alpha}{4\pi\epsilon_0r^6} + \frac{B}{r^{12}}$$

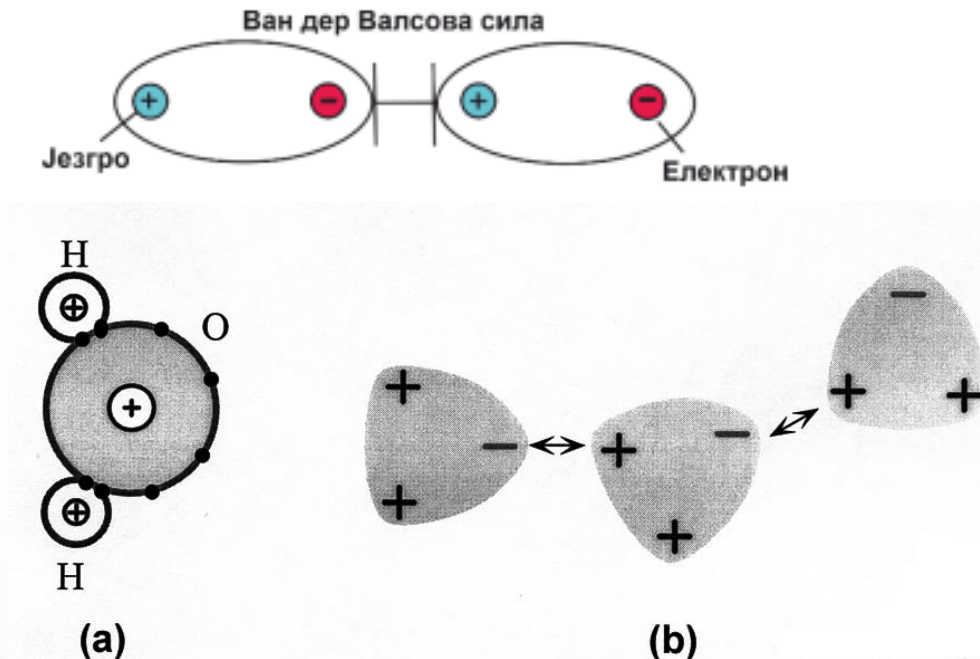
gde je  $p$ - fluktuirajući dipolni moment molekula ili atoma inertnog gasa,  
 $\alpha$ - polarizabilnost materijala,  $B$ - konstanta.

Potencijalna energija veze u slučaju molekularnih kristala naziva se Lenard-Jonesov (Lennard-Jones) potencijal. Za  $N$  molekula (atoma) kristala može se napisati:

$$U_{kp} = \frac{1}{2} N \sum U$$

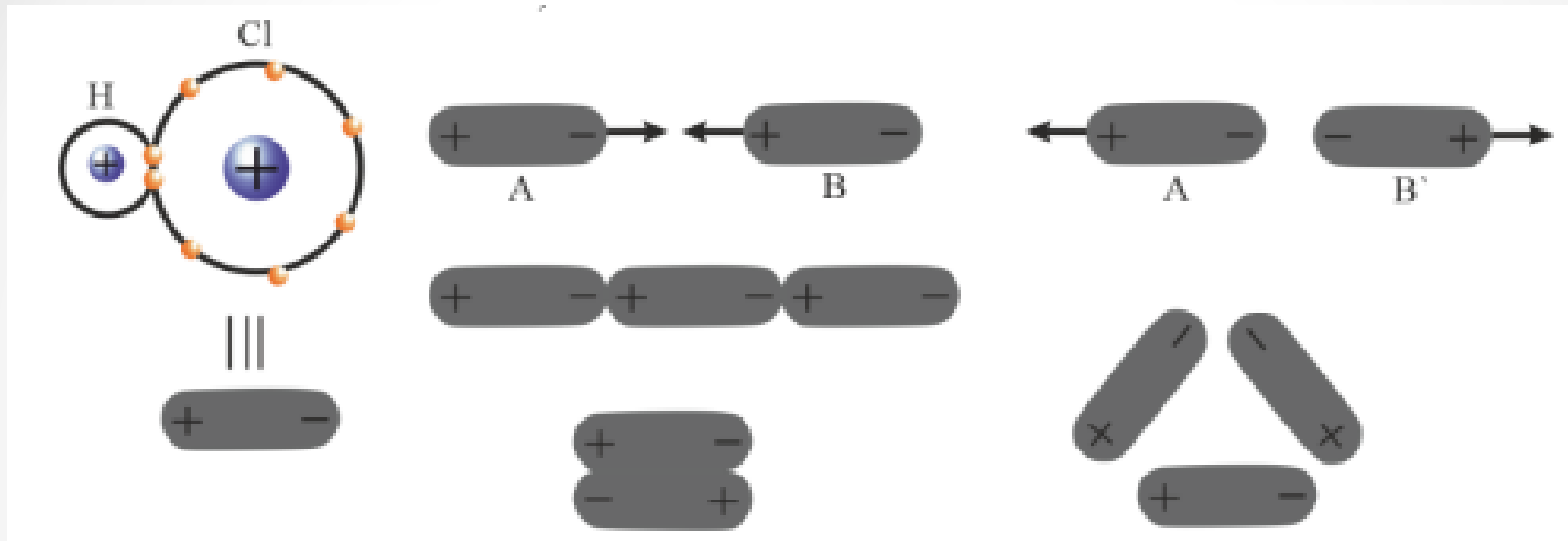
# Molekularni kristali

**Van der Waals-ove veze** prisutne su u molekularnim kristalima i kristalima inertnih gasova. U **molekularnim kristalima** posledica su elektrostatičkog privlačenja polarnih molekula (poseduju stalne dipolne momente).



(a) Polarni molekul  $H_2O$  ima stalan dipolni momenat.

(b) Elektrostatičko privlačenje različitih dipolnih momenata  $H_2O$  dovodi do stvaranja van der Waals-ovih veza



*Polarni molekul HCl (sa kovalentnom vezom izmedju atoma H i Cl) poseduje stalan dipolni momenat.*

*Dipoli mogu da se privlače ili odbijaju zavisno od njihove relativne orijentacije*

*Pogodno orijentisani dipoli se elektrostatički privlače i formiraju van der Waals-ove veze*

## Osobine molekularnih kristala

Kristali sa ovim tipom veze imaju karakteristična svojstva.

1. Slaba veza  $\Rightarrow$  niska tačka topljenja.
2. Mala tvrdoća  $\Rightarrow$  mali modul elastičnosti  $\Rightarrow$  veliki koeficijent termičkog širenja.
3. Lako rastezanje usled povišene temperature.
4. Električna provodnost veoma mala  $\Rightarrow$  termička provodnost veoma mala.

# Jangov modul elastičnosti

- Od energije kristalne rešetke zavise osobine kristala: koeficijent termičkog širenja, Young-ov moduo elastičnosti, kompresibilnost.
- Jangov modul elastičnosti ( $Y$ ) čvrstih materijala odnosi se na sposobnost ovih materijala da se elastično deformišu pod dejstvom spoljašnje sile.
- Ukoliko je veći modul elastičnosti utoliko treba veća sila da se kristal elastično deformiše.

Modul elastičnosti dat je izrazom:  $Y = \frac{\sigma}{\epsilon}$

gde je  $\sigma$  naprezanje na smicanje ( $V/m^2$ ), a  $\epsilon$  deformacija ( $\partial l/l$ )

• Pri delovanju spoljašnje sile ( $F$ ) dolazi do povećanja rastojanja između jona (atoma) u kristalnoj rešetki tako da deformacija ( $\partial l/l$ ) odgovara deformaciji ( $\partial r/r$ ).

• Sila  $F$  predstavlja prvi izvod potencijalne energije veze  $\left( F = \frac{dU}{dr} \right)$  pa se može napisati da je modul elastičnosti:

$$Y = \frac{1}{r} \left[ \frac{d^2 U_{(r)}}{dr^2} \right]_{i=r_0}$$