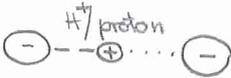
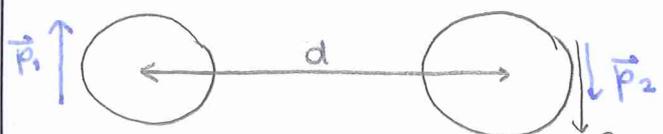


Kemijske vezi

- ① VAN DER WAALSOVA VEZ
 Molekulska vez, med sabo veže nevtralne atome/molekule.
 Gradniki: nevtralni atomi, molekule (kristali izlahtrnih plinov)
 (šibka vez)
- ② IONSKA VEZ 
 Gradniki: ioni razpoljenih lupin (alkalni halogenidi); izolatorji
- ③ KOVALENTNA VEZ 
 Prekrivanje valovnih funkcij sosednih atomov
 (močne, uomerjene vezi)
- ④ KOVINSKA VEZ  ioni + prevodni elektroni
 (vez ni uomerjena)
- ⑤ VODIKOVA VEZ 
 voda, biološki sistemi
 (šibka vez)

MOLEKULSKI KRISTALI

Fluktuacijska vez: van der Waals



$$E_1 \propto \frac{p_1^2}{d^3}$$

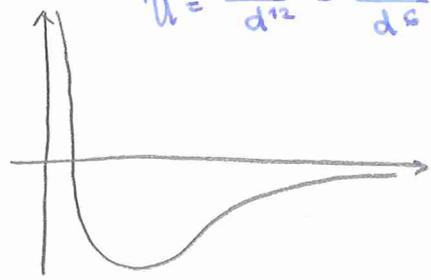
$$p_2 = \xi E_2$$

$$U = -\vec{p}_2 \cdot \vec{E}_1 = -\xi E_1^2 \propto -\xi \frac{p_1^2}{d^6} \longrightarrow U \propto -\frac{1}{d^6}$$

$\langle p_i^2 \rangle \neq 0$: klasično : $\langle p_i^2 \rangle \propto k_B T$
 kvantno : $\langle p_i^2 \rangle > 0$

Udvojne sile : $U_{dvoj} \propto e^{-\pi/\pi_0}$
Utrajne sile : $U_{traj} \propto d^{-n} (d^{-12})$

Leonard-Jones
 $U = \frac{a}{d^{12}} - \frac{b}{d^6}$



Enačba plinov:

$$pV = nRT$$

vpliv trde
medice

↳ Van der Waals: $(p + \frac{a}{V^2})(V - b) = nRT$

nebuje ti. Van der Waalsova sila } vpliv
⇒ negativni tlak } ~ $\frac{a}{r^6}$ } fluktuacijske
sile

Primeri v TS:

• kristali lahkih plinov (razen He, ki ne kristalizira)

$U = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{d}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{d}\right)^6 \right]$ ← na 2at. molekulo
nezavna en. min.?

$$U' = 0 \quad 12 \frac{\sigma^{12}}{d^{13}} - 6 \frac{\sigma^6}{d^7} = 0$$

$$d_{min} = \sqrt[6]{2} \cdot \sigma \approx \sigma$$

	Ne	Ar	Kr	Xe
ϵ (eV)	$3 \cdot 10^{-3}$			$2 \cdot 10^{-2}$
d (Å)	2,8	→ se veča		4,1

↳ kamorili smo kvantne vplive kinetično energijo
tako je pa v kristalu?

Vzamemo mrežo ki ima max. št. najbližjih sosedov

max št. n. sosedov = 12 → tesno zložena mreža
(fcc, h.c.p)



$$U_{ef.} = -8,6 N \epsilon$$

ko ohladimo dobimo kristal,
vendar to NIŠO več "KROGLICE"

• kristali diatomnih molekul: $N_2, O_2, CO, Cl_2 \dots$



→ sile med njimi imenujemo
sterične sile (oblika)

IONSKI KRISTALI

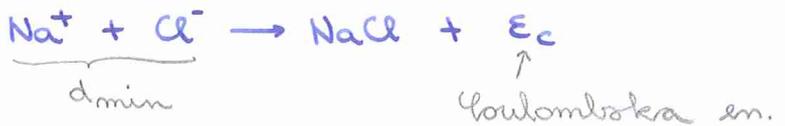
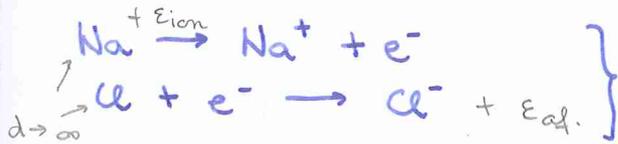
tipičen primer: alkalni halogenidi (I + VII. sk.)

II + VI

III + V.

↓ proti kovalentni vezi

NaCl



$E_{ion} = 5,14 \text{ eV}$

$E_{af.} = 3,61 \text{ eV}$

$E_c = 5,1 \text{ eV (molekula)} \quad d_0 = 2,8 \text{ \AA}$

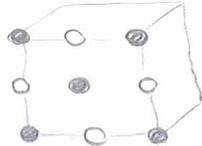
$E_c = 7,9 \text{ eV (kristal)}$ ← kristal ima več sosedov

Nezarna energija?

$$\frac{\Delta E_v}{N_{molek}} = E_c + E_{af.} - E_{ion} = 6,4 \text{ eV} \quad \leftarrow \text{nezarna en. na molekulo v kristalu}$$

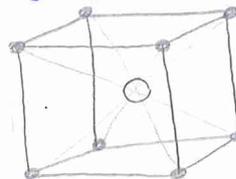
Struktura:

NaCl:



fcc + baza
fcc + baza

CsCl:



sc + baza

Strukturi sta razl. zaradi razl. radijev ionov. (r_{A1}, r_H)

Coulombska energija?

ves čar računamo na molekulo

$$u = u_{odr} + u_{coul} = \frac{q}{N}$$

privale ← maloj pos. vrste ionov

$\text{Na}^+ \rightarrow Z_1 = 1$
 $\text{Cl}^- \rightarrow Z_2 = 1$

$$u_{coul} = \sum_{i \neq j} \frac{\pm e^2 Z_1 Z_2}{\epsilon_0 r_{ij}}$$

$$u_{coul} = - \frac{e^2 Z}{\epsilon_0 d} \alpha$$

ostane neka konstanta = znač. kristala (Madelungova)
izrazimo 'sebe'

vzamemo kar razdalja do najbližjih sosedov

MADELUNGOVA KONST.:

$$\alpha = \sum' \frac{\pm 1}{p_{ij}}$$

$p_{ij} = \frac{r_{ij}}{d}$

Račun α :

↳ 1D:

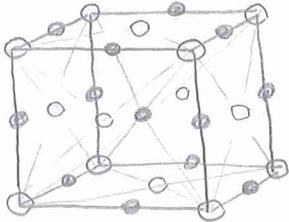


simetrično levo-desno

$$\alpha = 2 \left[1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} \dots \right] = 2 \ln 2$$

$$\ln(1+x) = \sum \pm \frac{x^n}{n} \quad \text{---} \quad x=1$$

↳ 3D:



→ pristop:
seštevanje po nevtralnih lupinah

$$1 - \frac{6}{2} + \frac{12}{4} - \frac{8}{8} = 0$$

$$\alpha = \frac{6}{2 \cdot 1} - \frac{12}{4\sqrt{2}} - \frac{8}{8\sqrt{3}} = 1,45$$

→ hitro konvergentna metoda (Ewaldova sumacija)

$$\alpha = 1,7476 \quad (\text{NaCl})$$

$$\alpha = 1,7627 \quad (\text{CsCl})$$

KOVALENTNI KRISTALI

- prekrivanje valovnih funkcij
- najmočnejša in usmerjena
- metode kvantne kemije

a) lokalen popis kemijske vezi

- točen (ab-initio) račun več atomov (ionov)
- upoštevanje vseh orbital (elektronov) v atomih
- ↳ variacijsko reševanje Schrödingerjeve enačbe

prednost: + natančna vezavna en.,
+ lokalne lastnosti

slabost: - skalabilnost,
- omejena velikost

(J. Pople; Gaussovi paketi)
(nobelova 1998)

b) račun elektronskih parov

- predvsem za trdne snovi/kristale
- zanemarimo Coulombski odboj, ki pa ga lahko "nadomestimo" s teorijo gostotnih funkcionalov (DFT):

dela s neodvisnimi e^-

prednost: + skalabilnost (linearno s št. molekul)
+ hitro ugotovimo elektronske lastnosti
(prevodnik, izolator)

slabost: - izračunana vezavna energija ni zelo
(ker je Coulombski odboj dodan natančno
maknadno) (nobelova 1998 - W. Kohn)

Primer: vez v vodikcu

- Linus Pauling: Chemical Bond
- ↓
- pred vojno sodeloval s Oppenheimerjem
- dobil 2 nobelovi (kem., mir)
- en od kačetrnikov kvantne kem. vezi

NEPOLARNA KOVALENTNA VEZ

primer: H_2

račnemo $\approx H_2^+$:



↳ obravnavamo $1e^-$ v privlačnem potencialu dveh p^+

Hamiltonian:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

→ en. odboja med p^+ -oma
lahko kar pristajemo
na koncu

$$H\psi = E\psi$$

↳ problem najlažje rešimo Variacijsko

$|\psi\rangle = \sum_{\alpha} u_{\alpha} |\varphi_{\alpha}\rangle$ ← izberemo bazo ne nujno ortogonalnih funkcij

$$E = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \min.$$

minimiziramo: (vezani ekstrem)

$$\delta E \langle \psi | \psi \rangle \rightarrow F = \langle \psi | H | \psi \rangle - \lambda \langle \psi | \psi \rangle = \min.$$

Ud kje to pride?

$$\delta E = \frac{\delta \langle \psi | H | \psi \rangle}{\delta \langle \psi | \psi \rangle} - \frac{\delta \langle \psi | \psi \rangle \langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle^2} = E$$

$$\langle \psi | \psi \rangle = \sum_{\alpha, \beta} u_{\alpha}^* u_{\beta} \langle \varphi_{\alpha} | \varphi_{\beta} \rangle \rightarrow S_{\alpha\beta} \rightarrow \text{prekrivni integrali}$$

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = \sum_{\alpha, \beta} u_{\alpha}^* u_{\beta} \langle \varphi_{\alpha} | H | \varphi_{\beta} \rangle \rightarrow H_{\alpha\beta} \rightarrow \text{matrični el.}$$

$$F = \sum_{\alpha, \beta} u_{\alpha}^* u_{\beta} (H_{\alpha\beta}) - \lambda \sum_{\alpha, \beta} u_{\alpha}^* u_{\beta} S_{\alpha\beta} = \min.$$

$$\frac{\partial F}{\partial u_{\alpha}^*} = 0 \quad \sum H_{\alpha\beta} u_{\beta} - \lambda \sum S_{\alpha\beta} u_{\beta} = 0$$

$$\underline{H} \underline{u} = \lambda \underline{S} \underline{u}$$

matrični el. E_0 - λ prekrivni int.

$$|\underline{H} - \lambda \underline{S}| = 0$$

↳ kadevo se da rešit matemčno

↳ bi lahko vzeli $|\varphi_1\rangle$ kot da je e^- okrog 1. in $|\varphi_2\rangle$ kot da je okrog 2.



→ vzamemo 2 funkciji; ustrezata s-orbitalama posameznih atomov

$$\varphi_i(\vec{r}) = \varphi(\vec{r} - \vec{R}_i) \rightarrow \text{funkciji sta enaki, le obkrog različnih centrov}$$

$$|\psi\rangle = u_1|\varphi_1\rangle + u_2|\varphi_2\rangle$$

$$\langle\varphi_1|H|\varphi_1\rangle = \epsilon_1 \text{ en. } e^- \text{ v } s\text{-stanju}$$

$$\langle\varphi_1|H|\varphi_1\rangle = \langle\varphi_2|H|\varphi_2\rangle = \epsilon_2 = \epsilon_1 = \underline{\underline{\epsilon}}$$

$$\langle\varphi_1|H|\varphi_2\rangle = \langle\varphi_2|H|\varphi_1\rangle = -t \quad (t > 0, \text{ ti. KOVALENTNA ENERGIJA})$$

(podobno približku tesne vezi)

$$\langle\varphi_1|\varphi_1\rangle = S_{11} = 1 = S_{22} \quad (\text{če so } |\varphi_i\rangle \text{ normirane})$$

$$S_{12} = \langle\varphi_1|\varphi_2\rangle = S$$

$S < 1$ ($\neq 0$ ker $|\varphi_i\rangle$ niso ortogonalne)
 $S \ll 1$? ← upamno da

$$\rightarrow \|H - \lambda S\| = 0$$

$$\begin{vmatrix} \epsilon - \lambda & -t - \lambda S \\ -t - \lambda S & \epsilon - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

$$(\epsilon - \lambda)^2 - (t + \lambda S)^2 = 0$$

$$\epsilon - \lambda = \pm (t + \lambda S)$$

$$\oplus \lambda_1 = \frac{\epsilon - t}{1 + S} \sim \epsilon - t \quad (\text{če je } S \ll 1)$$

$$\ominus \lambda_2 = \frac{\epsilon + t}{1 - S} \sim \epsilon + t$$

$S \ll 1$

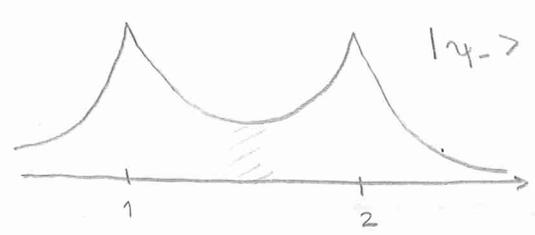
$$\lambda_1 \sim \epsilon - t = E_-$$

$$\lambda_2 \sim \epsilon + t = E_+$$

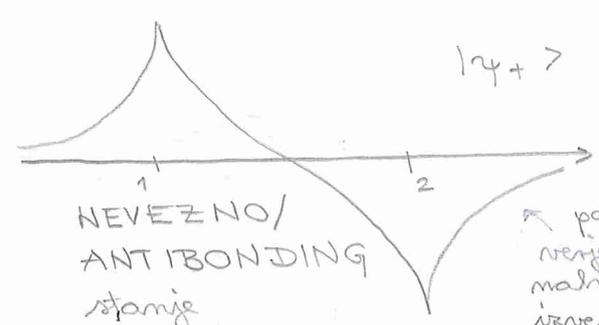
$$E_- \doteq 1$$

$$E_- \doteq \epsilon - t \rightarrow |\psi_-\rangle \doteq \frac{1}{\sqrt{2}} (|\varphi_1\rangle + |\varphi_2\rangle)$$

$$E_+ \doteq \epsilon + t \rightarrow |\psi_+\rangle \doteq \frac{1}{\sqrt{2}} (|\varphi_1\rangle - |\varphi_2\rangle)$$



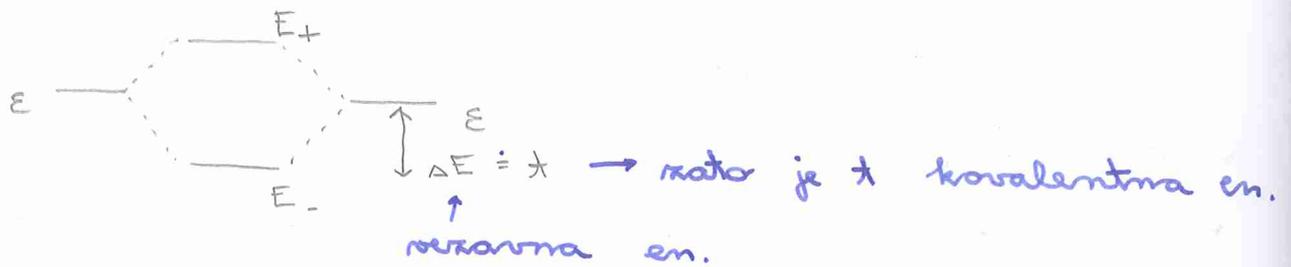
BONDING / VEZNO stanje
 (verjetnost, da se nahaja med 1 in 2 se poveča)



NEVEZNO / ANTIBONDING stanje

↑ poveča se verjetnost, da nahajanje izven območja med 1 in 2

Če je razdalja med 1 in 2 zelo velika imamo e^- bodisi na 1. bodisi na 2. en. e^- .
 Ko ju približamo se stanje razcepi:



POLARNA KOVALENTNA VEZ

- različna atoma
- $\epsilon_1 \neq \epsilon_2$, prekrivalni int. t je enake

$$\begin{vmatrix} \epsilon_1 - \lambda & -t - \lambda S \\ -t - \lambda S & \epsilon_2 - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

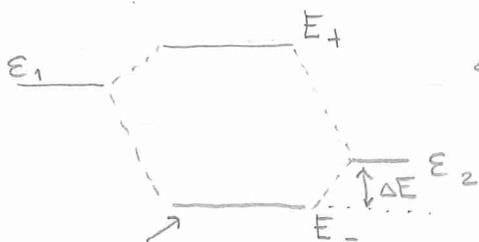
$$(\lambda - \epsilon_1)(\lambda - \epsilon_2) = (t + \lambda S)^2$$

Če $S \ll 1$, $S \sim 0 \rightarrow$ zanemarimo

$$\lambda^2 - (\epsilon_1 + \epsilon_2)\lambda - t^2 = 0$$

$$\lambda_{1,2} = \frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{2} \pm \sqrt{\frac{(\epsilon_1 + \epsilon_2)^2}{4} + t^2} = \bar{\epsilon} \pm \sqrt{V^2 + t^2}$$

$$V = \frac{(\epsilon_1 + \epsilon_2)^2 - 4(\epsilon_1 \epsilon_2 + t^2)}{2(\epsilon_1 + \epsilon_2)}$$



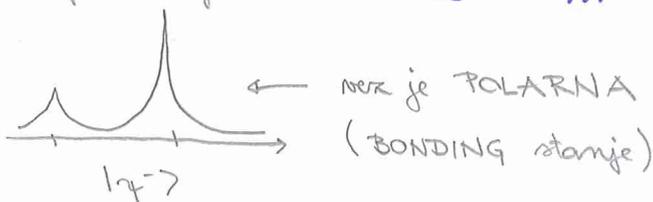
(vedno se zg. stanje
 višja, spodnje pa nižja)

$\Delta E < t$ (zaradi polarnosti)

e^- se večinsko
 nahaja na
 sp. stanju

$$V = \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{2}$$

... POLARNA ENERGIJA



Definiramo lahko polarnost:

$$\alpha_p = \frac{V}{\sqrt{V^2 + t^2}} \quad \text{polarnost vezi}$$

in kovalentnost vezi.

$$\alpha_c = \frac{t}{\sqrt{V^2 + t^2}} \quad \text{kovalentnost vezi}$$

Večelektronska stanja - vez

H_2 , na $2e^-$:

$$[N=2] \quad H = \text{Hel}(1) + \text{Hel}(2) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

Zagotoviti je treba PAULIJEVO NAČELO (e^- ne moreta biti v istem stanju).

$$\bar{\Psi}(1,2) = \Phi(\sigma_1, \sigma_2) \chi(1,2) = -\bar{\Psi}(2,1)$$

(v tem primeru lahko val. f. pišemo kot produkt krajavnega in spinskega dela)

(to velja, ker je H neodvisen od spina)

① $\chi(1,2) = \chi(2,1) : \quad \begin{matrix} \leftarrow \text{skupen spin} \\ s=1 \text{ triplet} \end{matrix}$

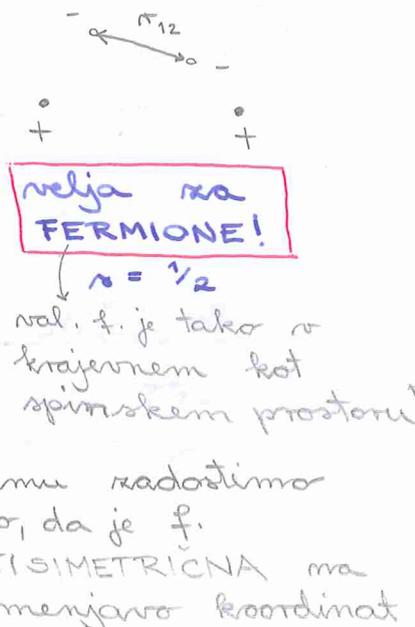
$$\Phi(\sigma_1, \sigma_2) = -\Phi(\sigma_2, \sigma_1)$$

② $\chi(1,2) = -\chi(2,1) : \quad s=0 \text{ singlet}$

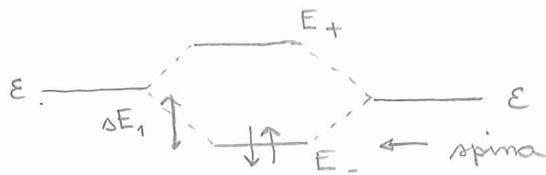
$$\Phi(\sigma_1, \sigma_2) = \Phi(\sigma_2, \sigma_1)$$

V tem primeru se da pokazati, da ima simetrična f. Φ nižjo en. (Vstajajo teoremi, da je f. brez vzlovov nižje)

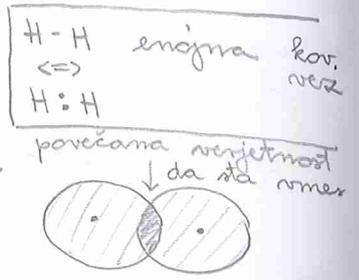
Uložnih je več pristopov. ↵



PRISTOP MOLEKULSKIH ORBITAL - MO



← nasičena kem. kovalentna vez
← spina asimetrična



$\Phi^{MO} = \psi_-(1) \psi_-(2)$ ← simetrična na ravninjsko koordinat x

(↳ zanemarili smo Coulombski odboj med e^-)
(vsaj v 1. redu)

$\Delta E = \frac{2\Delta E_1}{\text{brez odboja}} - \epsilon_{odt} = 2\alpha - \epsilon_{odt}$
odboj zmanjšuje vezavno en.

Princip največjega prekrivanja (maximum overlap):
Doseči skušamo čim večje prekrivanje valovnih ψ .
večje prekrivanje \Rightarrow močnejša vez

Posplošitev: teorija elektronskih pasov v kristalih,
DFT (density function theory, W. Kohn) pravilno
opelje še Coulombski odboj (račne & rešitvami na $1e^-$)

PRIBLIŽEK HEITLERA IN LONDONA - valenčna vez

$\Phi^{MO} = \frac{1}{2} (\psi_1(\vec{r}_1) + \psi_2(\vec{r}_1)) (\psi_1(\vec{r}_2) + \psi_2(\vec{r}_2))$ ← isto je na linearno kombinacijo

$\Phi^{MO} = \frac{1}{2} (\alpha [\psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) + \psi_2(\vec{r}_1) \psi_1(\vec{r}_2)] + \beta [\psi_2(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) + \psi_1(\vec{r}_1) \psi_1(\vec{r}_2)])$
↑ e^- na razl. at. ↑ e^- na istem at.

Ube vrsti čl. imata razl. fizikalni pomen.

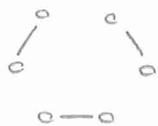
Če upoštevamo e^- odboj, mora biti verjetnost za prvo vrsto členov večji od 2. vrste. $|\alpha| > |\beta|$

$\Phi^{HL} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) + \psi_1(\vec{r}_2) \psi_2(\vec{r}_1)]$ → valenčna vez
↑
↑ nadajeval $s=0$ (L. Pauling)

V približku Heitlera in Londona upoštevamo velike odboj med e^- , zato so st. kjer se e^- nahajata na istem at. zanemarljivo malo verjetna.

Valenčne vezi se ne da posplošiti na produkt enodelčnih funkcij.

Posplošitev na več delcev se zakomplicira.



← kombiniramo obe možnosti ...

→ ab initio metode (na clustre atomov); J. Pople

Do sedaj smo računali H_2 kjer smo imeli le 2e.
Kaj pa če je elektronov več?

↳ Dvoatomne molekule

• homopolarna vez (2 elektrona e^-):

$Li_2, Be_2, B_2, C_2, N_2, O_2, F_2$
($1s^2$) $2s^1, 2s^2, 2s^2 2p^1, 2s^2 2p^2, 2s^2 2p^3, 2s^2 2p^4, 2s^2 2p^5$

Vsi imajo razpolnjeno ($1s^2$) lupino, polni se 2s

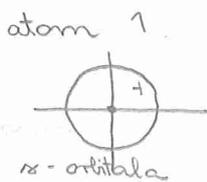
π vezi sodelujejo 2s in 2p orbitale.

2s ima nižjo en. od 2p, ker je jedro **ZASENČENO**

p ima višjo en. od s, nič se ji

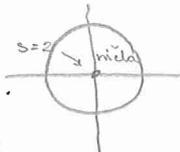
PROMOCIJSKA ENERGIJA

Račun MO



matrični elementi med njima

atom 2

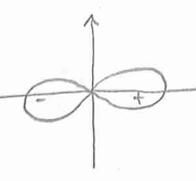
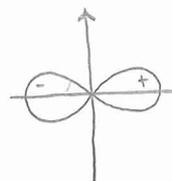


$V_{ss\sigma}$

$V_{sp\sigma}$

$-V_{sp\sigma}$

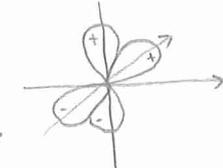
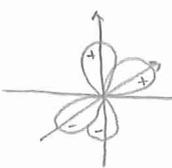
$V_{pp\sigma}$



σ_u, σ_g

σ -stanja

2s² je neugodna za vez, če 1 dvigneš v 2p se lahko vežeš ampak plačaš promocijsko energijo



$V_{pp\pi}$

π_u, π_g

π -stanja

gerade = SODA ungerade = LHA

od σ in π stanja NI matričnih elementov.

Poznamo σ_u, σ_g in π_u, π_g .

↑ vezi s tem se pojavi spravljanje hibridizacije. Je ugodneje, da $1e^-$ promoviramo in lahko tvorimo kem. vezi ali je bolje, da oba ostaneva v $2s$?

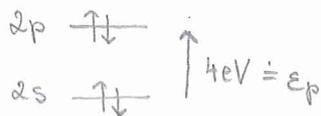
Hibridizacija

Češen primer je ogljik.

↑ atomskem stanju: $(1s^2) \underline{2s^2} 2p^2$

C bi bil divalentem

brez hibridizacije ta 2 ne bi mogla sodelovati v vezi, kar pa ni res

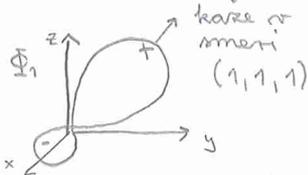


↓ hibridizacija sp^3

$2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$

hibridizirane molekulske orbitale:

$$|\Phi_1\rangle = \frac{1}{2} [1s\rangle + |p_x\rangle + |p_y\rangle + |p_z\rangle]$$

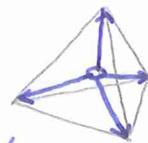


$$|\Phi_2\rangle = \frac{1}{2} [1s\rangle - |p_x\rangle - |p_y\rangle + |p_z\rangle]$$

$$|\Phi_4\rangle =$$

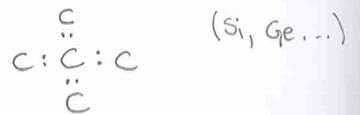
Φ_i kažejo v smerih telesnih diagonal

TETRAEDRSKA koordinacija

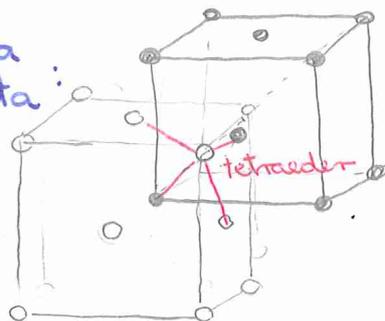


(diamant)

↓ najmočnejša vez sploh



Struktura diamanta:



Boznamo še sp^2, sp, sd^2, \dots

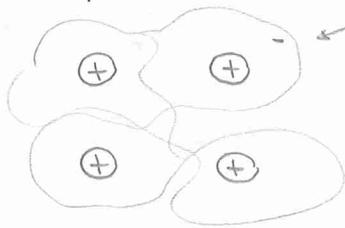
hibridizacijo.

[Harrison: Electronic structure ...]

USMERJENA VEZ.

KOVINSKA VEZ

→ imeti moramo prevodne elektrone



(skoraj) prosti e^- → včinoma jih prispevajo s in p orbitale
(ker so povsod so + ioni senčeni, njihov potencial je sivek in hitro pada)

→ vez NI usmerjena

→ vezava: - kinetična en.

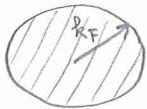
+ Coulombska energija (privlak in odboj)

→ modela sta di, Na

→ dobre so še žlahtne kovine: Cu, Au, Ag (max prostih e^- na celico)

a) KINETIČNA ENERGIJA: elektronski plin (fermijev plin)

• v k-prostoru so stanja nasledena do k_F



$$E_{kin} = N_e \overbrace{E_{kin}}^{ist. e^-}$$

$$E_{kin} = \frac{3}{5} E_F = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$$

↑
povprečna en. na delec

izračunamo iz volumna, ki pripada $1 e^-$

Učinkajno vpeljemo brezdimenzijski radij $\tilde{r}_S = \frac{r_S}{a_B} \leftarrow$ Bohrov radij

$$E_{kin} = \frac{30,1}{r_S^2} \frac{eV}{\text{elektron}}$$

$$\frac{N_e}{V} = \frac{3}{4\pi r_S^3}$$

kovine: $2 < \tilde{r}_S < 6$
(manjši $\tilde{r}_S \leftrightarrow$ boljše kovine)

b) COULOMBSKI ČLEN / PRISPEVEK

- klasično (Hartree)

predstavljamo si točkaste + ione, okrog njih so e^- , ki so podani z gostoto - maboja ($n(\vec{r})$)



→ Hartree-Fockov približek klasični člen

$$\frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} E_{coul} = - \int d\vec{r} n(\vec{r}) \sum_{\vec{R}} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}|} \quad e^- \text{ to \u00fctijo kot privlak}$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} \frac{1}{|\vec{R} - \vec{R}'|} \quad \leftarrow \text{odboj med + ioni}$$

$$+ \frac{1}{2} \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

Za izračun se pogosto uporablja približek - model homogenega ozadja (jellium model):

↳ iz diskretnih + nabojev naredimo homogeno porazd. (kot da bi + naboje razmakali). $n_+(\vec{r}) \rightarrow n$

✓ Takem modelu bo ugodno, da so tudi e^- homogeno razmakani: $n(\vec{r}) \rightarrow n$

Zaradi nevtralnosti je $n = n_+$.

✓ tem modelu je $E_{\text{coul}} = 0$.

Če namesto tega vzamemo točkaste naboje in $n(\vec{r}) = n$ dobimo $E_{\text{coul}} < 0$.

Ta en. bo odvisna le od povprečne razdalje med ioni.

$$\frac{E_{\text{coul}}}{N_e} = - \frac{e^2 \alpha}{\epsilon_0 a_B} = - \frac{24,3}{\tilde{r}_s} \frac{\text{eV}}{\text{elektron}} \quad (\text{Hartreejev prispevek})$$



20.10. Energija vezi: ≠

$$E = E_{\text{kin}} + E_{\text{coul}} + E_{\text{ex}} \quad \leftarrow \text{exchange}$$

a) $E_{\text{kin}} = N_e \cdot \epsilon_{\text{kin}} \quad \epsilon_{\text{kin}} = \frac{30,1 \text{ eV}}{\tilde{r}_s^2 \text{ atom}} \quad \tilde{r}_0 = \frac{r_s}{a_B}$

b) Coulombski prispevek → **Hartree** (= klasično)

jellium: $n_+ = n \quad E_{\text{coul}} = 0$

točkasti ioni: (na bcc) $E_{\text{coul}} = -N_e \frac{24,3}{\tilde{r}_s} \frac{\text{eV}}{\text{atom}}$

c) **IZMENJALNI PRISPEVEK** → **(Fock)**

elektroni so fermioni: $\psi(\dots, i, \dots, j, \dots) = -\psi(\dots, j, \dots, i, \dots)$

(valovna f. je ANTISIMETRIČNA na razmenjavo katerikoli 2 delcev)

Slater: če želimo iz enodelčnih funkcij narediti večdelno, ki bo ustrezala Paulijevemu načelu bo ta kar determinanta matrike.

$\tilde{\varphi}_i(\vec{r}, \sigma) = \varphi_i(\vec{r}) \chi_i(\sigma)$, $\chi(\sigma) = \begin{cases} |\uparrow\rangle \\ |\downarrow\rangle \end{cases}$
 enodelčne elektronske funkcije;
 ortonormirane

N elektronov: $i = 1, N$
 $j = 1, N$

$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}}$
 $\begin{matrix} \tilde{\varphi}_1(\vec{r}_1, \sigma_1), & \tilde{\varphi}_1(\vec{r}_2, \sigma_2), & \dots & \tilde{\varphi}_1(\vec{r}_N, \sigma_N) \\ \tilde{\varphi}_2(\vec{r}_1, \sigma_1), & & & \\ \vdots & & & \\ \tilde{\varphi}_N(\vec{r}_1, \sigma_1), & \dots & & \tilde{\varphi}_N(\vec{r}_N, \sigma_N) \end{matrix}$
 normalizacija N! členov

$\Rightarrow \bar{E} = E_{coul} + E_{ex} = \langle \psi | \hat{H}_0 | \psi \rangle$

$H_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i < j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ ← povezuje le 2 delca

$\bar{E} = \frac{1}{N!} \int \dots \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N [\tilde{\varphi}_1^*(\vec{r}_1, \sigma_1) \dots \tilde{\varphi}_N^*(\vec{r}_N, \sigma_N) + \dots] H_0 [\tilde{\varphi}_1(\vec{r}_1, \sigma_1) + \dots]$
 vsebujejo spin ostali členi

$\bar{E} = \frac{(N-2)!}{N!} \sum_{i < j} \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$
 ← izbrali smo 1 in 2; lahko ti bila katerakoli 2
 povezuje le 2 koordinati, ostali ostanejo med sabo ortonormirani $\Rightarrow \phi$

$[|\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 |\varphi_j(\vec{r}_2)|^2 - |\varphi_i^*(\vec{r}_1) \varphi_j^*(\vec{r}_2) \varphi_j(\vec{r}_1) \varphi_i(\vec{r}_2) \delta_{\sigma_1, \sigma_2}]$
 Hartreejev člen
 če spina nista enaka so prekrivalni int. ϕ

E_{ex} = izmeniplni člen (formalno se izmenjata delca)

$E_{ex} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \varphi_i^*(\vec{r}_1) \varphi_j^*(\vec{r}_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \varphi_i(\vec{r}_2) \varphi_j(\vec{r}_1) \delta_{\sigma_1, \sigma_2}$

jellium model: val. f. poznamo \rightarrow kar ravni valovi, $k \ll k_F$

$E_{ex} = \epsilon_{ex} \cdot N_e$

$\epsilon_{ex} = -12,5 \text{ eV} / \vec{r}_s \text{ / atom}$ (tudi če bi imeli homogeno) (zaradi dobimo pivlak)



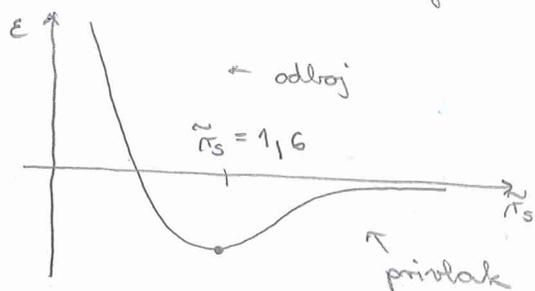
drugi njega ne želijo biti \uparrow & istim spinom

če želimo upoštevati še več: KORELACIJA (tudi razl. spini se odražajo, a to je veliko težje upoštevati)

Če pogledamo celotno en. se izkaže:

$$E = N_e \varepsilon(\tilde{r}_s)$$

funkcija \tilde{r}_s



kovine: $2 < \tilde{r}_s < 6$ ← HF približek ni več ok
 pojavijo se druga, ne več prevodna st.
 (Wignerjev kristal, ...)

manjši $\tilde{r}_s \Rightarrow$ relaktnejša kovina

(zlato, srebro, baker)

\Rightarrow imajo večjo prevodnost

\Rightarrow relat. velika gostota e^- , približek "smiselen"

Pravilno, da je $\tilde{r}_s > 1,6$:

- ioni niso točkasti (imajo nek radij)
- odloj ni čisto pravilen (Hartree-Fockov približek podcenjuje \tilde{r}_s)

•
•
•