مسائل فصل سوم

۱- انرژی جنبشی نقطه صفر عبارت است از:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2$$

طبق فرض مسأله: $\frac{\lambda}{2} = L$ لذا $\lambda = 2L$

$$\Rightarrow E = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{2\pi}{2L}\right)^2 = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2$$

۲- با توجه به رابطه ۱۱ فصل ۳ انرژی پتانسیل کل یا انرژی چسبندگی در گازهای بی‌اثر از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$U_{کل} = \frac{1}{2} N (4\epsilon)\left[\sum_j{}' \left(\frac{\delta}{P_{ij} R}\right)^{12} - \sum_j{}' \left(\frac{\delta}{P_{ij} R}\right)^{6}\right]$$

برای ساختارهای bcc:

$$\sum_j P_{ij}^{-12} = 9,11418 \qquad \sum_j P_{ij}^{-6} = 12,2533$$

لذا:

$$U^{bcc}(R) = 2N\epsilon\left[9,11418\left(\frac{\delta}{R}\right)^{12} - 12,2533\left(\frac{\delta}{R}\right)^{6}\right] \quad *$$

در حالت تعادل:

$$\left(\frac{\partial U^{bcc}}{\partial R}\right)_{R=R_0} = 0 \Rightarrow 2N\epsilon\left[-12 \times 9,11418\left(\frac{\delta^{12} R^{-13}}{R^{12}}\right) + 6 \times 12,2533\left(\frac{\delta^{6} R^{-7}}{R^{6}}\right)\right]_{R=R_0} = 0$$

$$\Rightarrow \left(\frac{R_0}{\delta}\right)^6 = 1,6488 \rightarrow \left(\frac{\delta}{R_0}\right)^6 = \frac{1}{1,6488}$$

با جایگذاری مقدار فوق در *:

$$U^{bcc}(R_0) = 2N\epsilon(-6,118)$$

SALEH

Scanned by CamScanner

از رابطه ۱۵، انرژی چسبندگی در ساختار fcc:

$$U^{fcc}_{(R)} = 2Ne\left[12,132\left(\frac{\delta}{R}\right)^{12} - 14,454\left(\frac{\delta}{R}\right)^{6}\right]$$

با توجه به $\left(\frac{\partial U}{\partial R}\right)_{R_0} = 0$ در حالت تعادل، فاصله تعادلی و انرژی چسبندگی با عملیاتی مشابه حالت bcc:

$$\left(\frac{R_0}{\delta}\right)^6 = 1,769 \Rightarrow U^{fcc}_{(R_0)} = 2Ne(-4,605)$$

لذا

$$\frac{U^{bcc}_{(R_0)}}{U^{fcc}_{(R_0)}} = 0,954$$

انرژی ساختار fcc منفی تر است بنابراین پایدارتر است (نسبت به ساختار bcc)

۳- از مساله ۲، انرژی چسبندگی ساختار fcc در حالت تعادل:

$$U^{fcc}_{(R_0)} = 2Ne(-4,305) = 2(6,02\times10^{23})(5\times10^{-16})(-4,605)$$
$$= -25,9\times10^{9}\ erg/mol \qquad (1erg = 10^{-7}\ j)$$
$$= -25,9\times10^{2}\ j/mol = -2,59\ Kj/mol$$

$$|U^{fcc}_{(R_0)}| = 2,59\ Kj/mol$$

مقدار محاسبه شده فوق به مراتب بیش تر از انرژی چسبندگی مشاهده شده (۰/۷۵۱ Kj/mol) است. البته با در نظر گرفتن تصحیح های کوانتومی، انرژی چسبندگی کاهش چشمگیری خواهد داشت.

Scanned by CamScanner

۴ – با توجه به جدول ۵ :

$Na + 5,14eV \rightarrow Na^+ + e$ یا $Na \rightarrow Na^+ + e - 5,14eV$

و با توجه به فرض مساله در مورد الکترون خواهی سدیم

$Na + e \rightarrow Na^- + 0,78eV$ یا $Na + e - 0,78 \rightarrow Na^-$

با استفاده از رابطه ۲۴ انرژی کل شبکه یونی در حالت تعادلی به ازای ۲N یون (N_{Na^+} و N_{Na^-} مولکول N)

$$U_{کل} = -\frac{N\alpha q^2}{R_0}\left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right)$$

لذا انرژی به ازای هر جفت یون سدیم با ساختار NaCl یا Na^+ در جایگاه Na^- و Na^- در جایگاه Na^+ عبارت است از :

$$u = \frac{U_{کل}}{N} = \frac{-\alpha e^2}{R_0}\left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right)$$

بنا به اطلاعات فصل اول Na دارای ساختار bcc با ثابت شبکه $a = 4,225\,\text{Å}$ است، از این رو فاصله نزدیکترین همسایه‌ها در Na فلزی $R = \frac{\sqrt{3}}{2}a = 4,44\,\text{Å}$ خواهد بود. همچنین از داده‌های جدول ۷ در خصوص ساختار NaCl داریم :

$d = 1,74756$ ، $\rho = 0,32\,\text{Å}$

با جایگذاری در u :

$$u = -\frac{(1,74756)(4,80\times10^{-10})^2}{3,44\times10^{-8}}\left(1 - \frac{0,32}{3,44}\right)erg = -7,21\,eV$$

توجه: $e = 4,8\times10^{-10}\,esu$ ، $1esu = 1gr^{\frac{1}{2}}cm^{\frac{3}{2}}s^{-1}$

بنابراین انرژی چسبندگی زوج Na^+Na^- در بلور فرضی برابر است با:

$E = (5,14 - 0,78) - 7,21 = -1,85\,eV$

این انرژی مربوط به یک جفت یون است یعنی سدیم مجزا است پس برای یک اتم :

$E = -0,925\,eV$

SALEH

Scanned by CamScanner

با توجه به جدول ۱ انرژی چسبندگی مشاهده شده برای سدیم فلزی معمولی ۱/۱۱۳ ev می باشد (این مقدار در جدول با علامت مثبت نوشته شده است ولی در واقع چون مبین انرژی چسبندگی است منفی است)

نسبت انرژی این دو ساختار:

$$\frac{E_{Na}(Na^+Na^-)}{E_{Na}(metal)} = \frac{-0.925\ ev}{-1.113\ ev} = 0.831$$

بنابراین سدیم در حالت بلور فلزی پایدارتر از حالت بلور یونی است.

۵ – رابطه ۲۰:

$$U_{کل} = N\left(\frac{A}{R^n} - \frac{\alpha q^2}{R}\right) \qquad z\lambda e^{-R/\rho}$$

در رساله فرض شده است که به جای جمله دافعی اول عبارت $\frac{A}{R^n}$ قرار گیرد لذا:

$$U(R) = N\left(\frac{A}{R^n} - \frac{\alpha q^2}{R}\right) \quad * \qquad \alpha = 2\ln 2$$

در حالت تعادلی:

$$\left.\frac{\partial U}{\partial R}\right|_{R=R_0} = 0 \Rightarrow N\left(-\frac{nA}{R_0^{n+1}} + \frac{\alpha q^2}{R_0^2}\right) = 0$$

$$\rightarrow R_0^{n-1} = \frac{nA}{\alpha q^2} \rightarrow R_0^n = \frac{nA}{\alpha q^2} R_0$$

با جایگذاری در * انرژی در حالت تعادلی عبارت خواهد بود با:

$$U(R) = N\left(\frac{A}{\frac{nA}{\alpha q^2}R_0} - \frac{\alpha q^2}{R_0}\right) = \frac{N\alpha q^2}{R_0}\left(\frac{1}{n} - 1\right)$$

$\alpha = 2\ln 2$

لذا:

$$U(R) = -\frac{N 2\ln 2\, q^2}{R_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

SALEH

قسمت ب الزامی

Scanned by CamScanner