

„Fizyka materii skondensowanej i struktur półprzewodnikowych” (1101-4FS22)

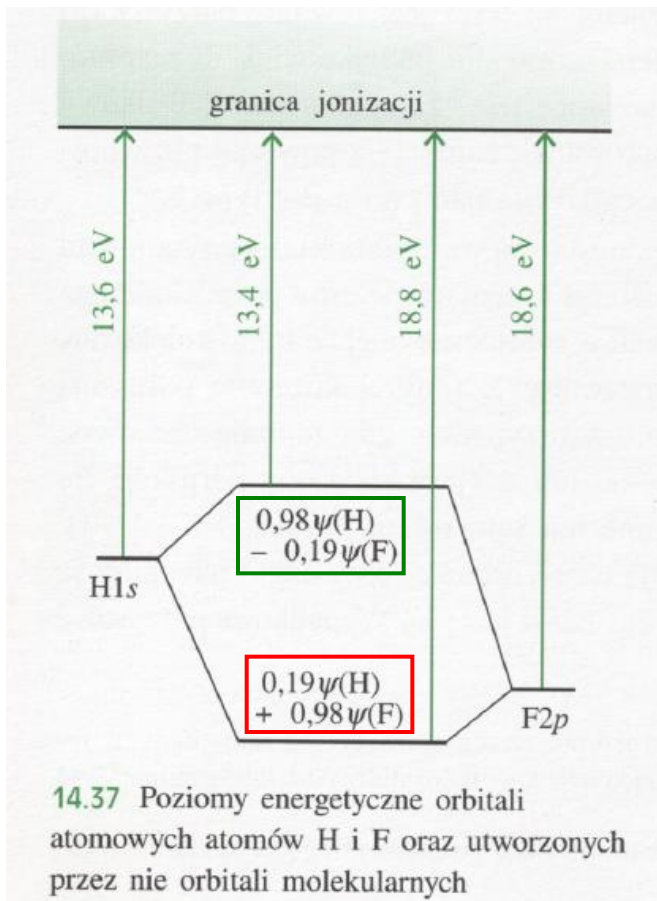
Tomasz Kazimierczuk

Zakład Fizyki Ciała Stałego
Instytut Fizyki Doświadczalnej
Wydział Fizyki
Uniwersytet Warszawski

Wiązanie spolaryzowane – cząsteczka HF

Znowu: kombinacja liniowa orbitali atomowych (tzw. metoda LCAO-MO)

H: $1s^1$ F: $1s^2 2s^2 2p^5$



$$\Psi_{HF} = c_H \psi_H + c_F \psi_F$$

Stan wiążący: $|c_F| > |c_H|$
zbudowany głównie z orbitalu F

Stan antywiązący: $|c_H| > |c_F|$
zbudowany głównie z orbitalu H

W wiązaniu ładunek ujemny przesunięty w stronę F

P.W. Atkins, Chemia fizyczna

Skale elektroujemności

Skala Mullikena

$$\chi = 0,187(E_i + E_{ea}) + 0,17$$

gdzie E_i – energia jonizacji [eV],

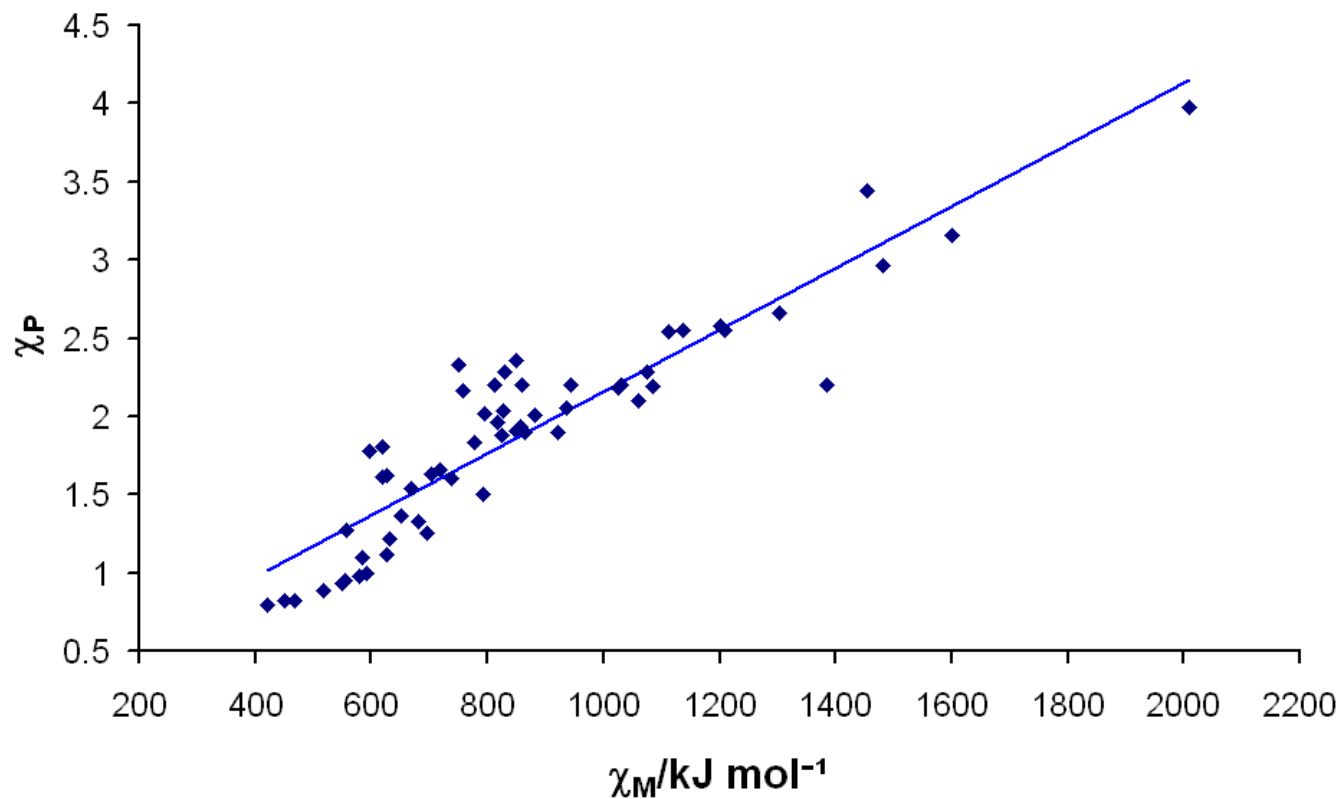
zaś E_{ea} – powinowactwo elektronowe [eV] (zysk energetyczny z dołączenia dodatkowego elektronu i utworzenia jonu X^-)

Skala Paulinga

$$|\chi_A - \chi_B| = (eV)^{-1/2} \sqrt{E_d(AB) - [E_d(AA) + E_d(BB)] / 2}$$

gdzie $E_d(AB)$, $E_d(AA)$ i $E_d(BB)$ – energie dysocjacji odpowiednich wiązań [eV]

Skale elektroujemności



https://en.wikipedia.org/wiki/Electronegativity#/media/File:Pauling_and_Mullikan_electronegativities.png

Skale elektroujemności

H 2.20																	He
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.6	Mo 2.16	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.1	I 2.66	Xe 2.6
Cs 0.79	Ba 0.89	*	Hf 1.3	Ta 1.5	W 2.36	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.20	Pt 2.28	Au 2.54	Hg 2.00	Tl 1.62	Pb 2.33	Bi 2.02	Po 2.0	At 2.2	Rn
Fr 0.7	Ra 0.9	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo

http://www.newworldencyclopedia.org/entry/Pauling_scale

Jonowość wiązania

Im większa różnica elektroujemności atomów tworzących wiązanie, tym większa **jonowość wiązania**

- Jeśli $|\chi_A - \chi_B|$ jest większe niż 1.7, to wiązanie jest traktowane jako **jonowe**
- Dla $|\chi_A - \chi_B|$ zawartego między 1.7 i 0.4 – **kowalencyjne spolaryzowane**
- Dla $|\chi_A - \chi_B|$ mniejszego od 0.4 – **kowalencyjne**.

REVIEWS OF MODERN PHYSICS

VOLUME 42, NUMBER 3

JULY 1970

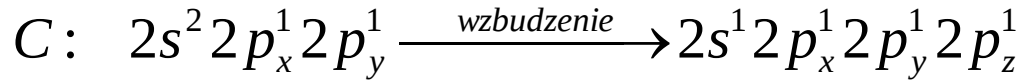
Ionicity of the Chemical Bond in Crystals

J. C. PHILLIPS

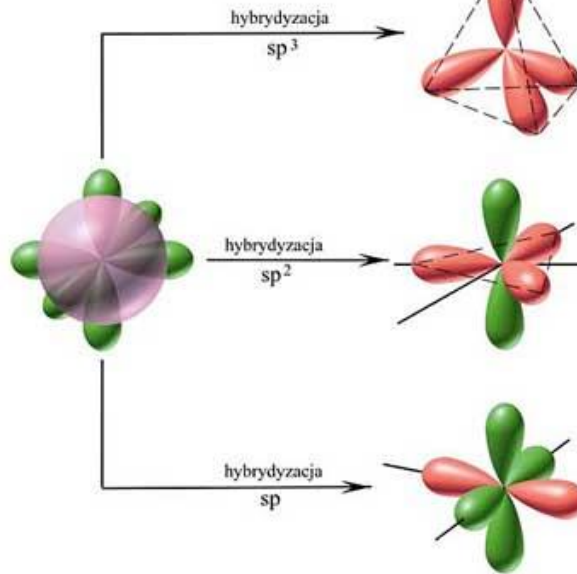
Bell Telephone Laboratories, Incorporated

Murray Hill, New Jersey 07974

Kierunkowość wiązań, hybrydyzacja



s, p_x, p_y, p_z
($n=2$)

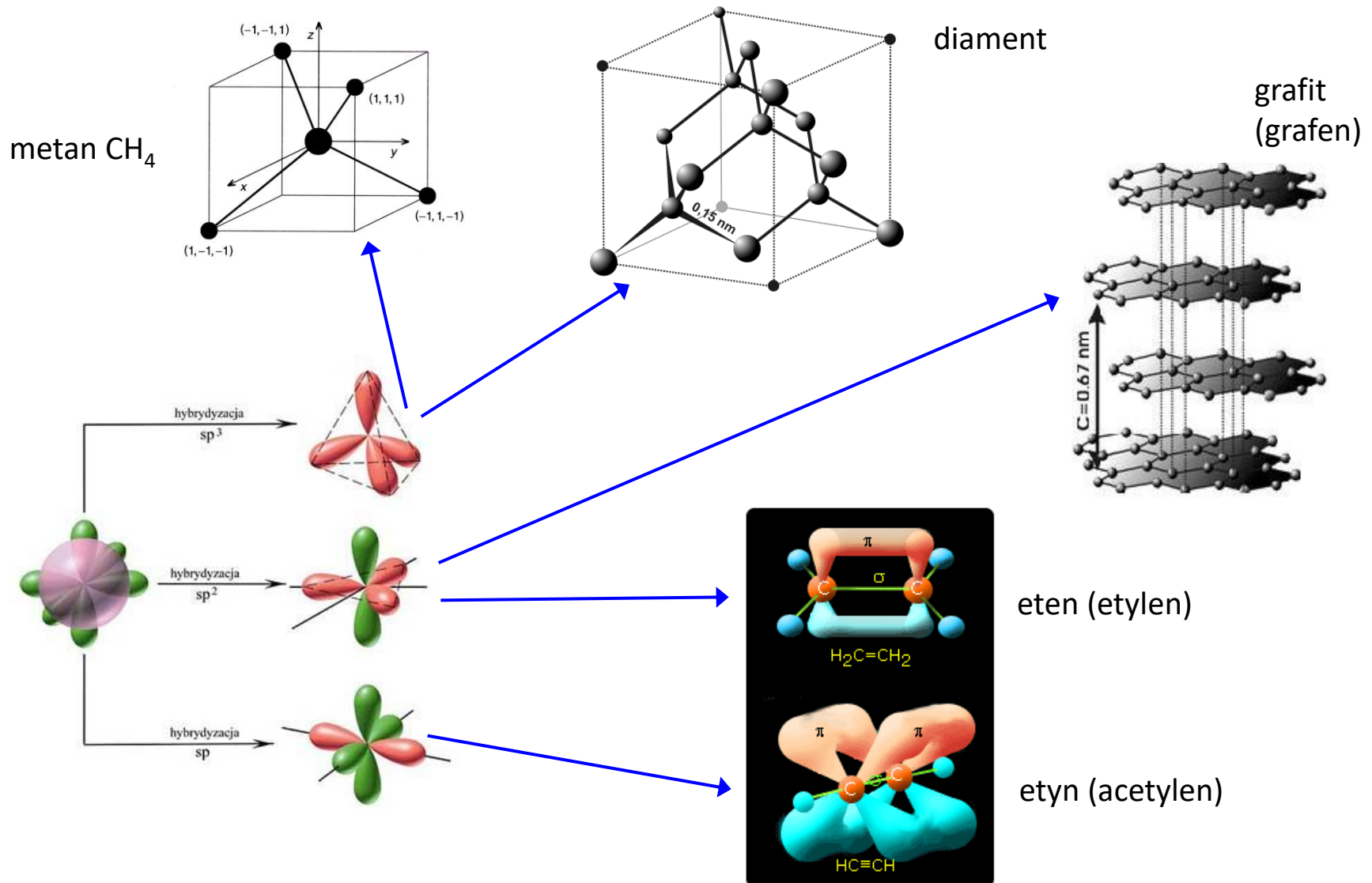


$$\begin{cases} h_1 = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z) \\ h_2 = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z) \\ h_3 = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z) \\ h_4 = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z) \end{cases}$$

$$\begin{cases} h_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x - \frac{1}{\sqrt{6}}p_z \\ h_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}s + \frac{1}{\sqrt{2}}p_x - \frac{1}{\sqrt{6}}p_z \\ h_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}s + \frac{2}{\sqrt{6}}p_z \\ p_y \end{cases}$$

$$\begin{cases} h_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s + p_z) \\ h_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s - p_z) \\ p_x \\ p_y \end{cases}$$

Kierunkowość wiązań, hybrydyzacja



Kryształy jonowe

Nie wszystkie struktury krystaliczne są możliwe. Istotne jest zmaksymalizowanie członu przyciągającego :

- powinna być jak największa liczba jonów przeciwnego znaku otaczających dany jon (duża liczba koordynacyjna)
- jony tego samego znaku powinny być jak najdalej od siebie

Kryształy jonowe

Zasadniczy wkład do energii wiązania kryształów jonowych daje oddziaływanie elektrostatyczne, zwane energią Madelunga:

$$U(r) = N \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \sum_{i \neq j} \frac{\pm 1}{p_{ij}} + \frac{B}{r^n} \sum_{i \neq j} \frac{1}{p_{ij}^n} \right)$$

- r – odległość pomiędzy najbliższymi sąsiadami
- rp_{ij} – odległość pomiędzy parą jonów i oraz j
- B oraz n – parametry potencjału odpychającego ($n = 6 - 12$)
- $A = \sum_{i \neq j} \frac{\pm 1}{p_{ij}}$ – stała Madelunga (dla struktury NaCl: $A = 1,748$, dla CsCl: $A = 1,763$)

Kłopoty z sumowaniem szeregu Madelunga w 3D

Kryształy jonowe

<i>Związki jonowe</i>	<i>Związki kowalencyjne</i>
dość silne wiązanie	silne wiązanie
izolatory	półprzewodniki lub izolatory
wiele ze związków jonowych rozpuszcza się w rozpuszczalnikach polarnych (woda), a nie rozpuszcza się w niepolarnych	wiele ze związków kowalencyjnych rozpuszcza się w rozpuszczalnikach niepolarnych, a nie rozpuszcza się w wodzie
wiązania są bezkierunkowe	wiązania kierunkowe (np. zhybrydyzowane)
ładunek skupiony na jonach	ładunek w obszarach pomiędzy atomami tworzącymi wiązanie

Wiązanie metaliczne

W metalach:

- Bardzo istotny wkład do energii całkowitej wnoszą elektrony swobodne
- Są one zdelokalizowane na cały obszar metalu i „neutralizują” dodatnio naładowane rdzenie atomowe. Delokalizacja oznacza obniżenie energii kinetycznej (a więc i całkowitej)
- Im więcej elektronów – tym lepiej (silniejsze wiązanie)
- Metale krystalizują preferencyjnie w strukturach gęsto upakowanych (fcc, hcp, bcc), wiązanie jest nieukierunkowane
- Jony metalu mogą dość łatwo przemieszczać się pod wpływem siły zewnętrznej – ruch i przemieszczanie się dyslokacji – plastyczność.

Wiązanie metaliczne

- W metalach alkalicznych delokalizowane mogą być tylko elektrony z ostatniej powłoki ns . W takich metalach łatwo zmienić długość wiązania (duża ściśliwość)
- W metalach z dalszych kolumn układu okresowego do wiązania dają istotny wkład głębsze powłoki (w szczególności w metalach przejściowych i ziemiach rzadkich niezamknięte powłoki d i f). W takich metalach znacznie trudniej zmienić długość wiązania (mała ściśliwość)
- W metalach wiązania są najczęściej niezbyt silne, ale są też metale o silnym wiązaniu – np. wolfram

Wiązanie van der Waalsa

Siły van der Waalsa:

- oddziaływanie pomiędzy dipolami trwałymi (oddziaływanie Keesoma)
- oddziaływanie pomiędzy dipolem trwałym i indukowanym (oddziaływanie Debye'a)
- oddziaływanie Londona – siły dyspersyjne Londona (oddziaływanie pomiędzy dipolami indukowanymi)

Odpowiedzialne za możliwość skroplenia i zestalania gazów szlachetnych (oddziaływanie Londona)

Wiązanie van der Waalsa

Potencjał Lennarda-Jonesa:

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

Energia potencjalna kryształu N atomów:

$$U_{tot}(r) = 2N\epsilon \left[\sum_{i \neq j} \left(\frac{\sigma}{p_{ij}r} \right)^{12} - \sum_{i \neq j} \left(\frac{\sigma}{p_{ij}r} \right)^6 \right]$$

Wiązania – podsumowanie

Table 11.4 Types of Crystals and General Properties

Type of Crystal	Force(s) Holding the Units Together	General Properties	Examples
Ionic	Electrostatic attraction	Hard, brittle, high melting point, poor conductor of heat and electricity	NaCl, LiF, MgO, CaCO ₃
Covalent	Covalent bond	Hard, high melting point, poor conductor of heat and electricity	C (diamond), [†] SiO ₂ (quartz)
Molecular*	Dispersion forces, dipole-dipole forces, hydrogen bonds	Soft, low melting point, poor conductor of heat and electricity	Ar, CO ₂ , I ₂ , H ₂ O, C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (sucrose)
Metallic	Metallic bond	Soft to hard, low to high melting point, good conductor of heat and electricity	All metallic elements; for example, Na, Mg, Fe, Cu

* Included in this category are crystals made up of individual atoms.

[†] Diamond is a good thermal conductor.

Wiązania – podsumowanie

<i>Bonding Type</i>	<i>Substance</i>	<i>Bonding Energy</i>		<i>Melting Temperature</i> (°C)
		<i>kJ/mol</i> (<i>kcal/mol</i>)	<i>eV/Atom,</i> <i>Ion, Molecule</i>	
Ionic	NaCl	640 (153)	3.3	801
	MgO	1000 (239)	5.2	2800
Covalent	Si	450 (108)	4.7	1410
	C (diamond)	713 (170)	7.4	>3550
Metallic	Hg	68 (16)	0.7	−39
	Al	324 (77)	3.4	660
	Fe	406 (97)	4.2	1538
	W	849 (203)	8.8	3410
van der Waals	Ar	7.7 (1.8)	0.08	−189
	Cl ₂	31 (7.4)	0.32	−101
Hydrogen	NH ₃	35 (8.4)	0.36	−78
	H ₂ O	51 (12.2)	0.52	0

Wiązania – podsumowanie

Rodzaj wiązania	Substancja	Moduł ściśliwości $\kappa = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$ [GPa]
kowalencyjne	C (diament)	
	Si	
metaliczne	W	
	Cu	
	Li	
	Na	
jonowe	NaF	
	NaCl	
	NaBr	
	NaJ	
wodorowe	H ₂ O (kryształ molekularny)	
van der Waalsa	hel stały	
	neon stały	
	wodór stały	

Elektrony jako cząstki relatywistyczne

Czy możemy (w szczególności w ciałach stałych) traktować elektrony jako cząstki nierelatywistyczne?

Obliczmy wartość oczekiwaną *energii kinetycznej* elektronu na stanie wodoropodobnym i porównajmy z jego *energiją spoczynkową*

$$E_n = -Ry \cdot \frac{Z^2}{n^2} = -\frac{m_0 e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \cdot \frac{Z^2}{n^2} = -\frac{m_0 c^2}{2} \cdot \alpha^2 \cdot \frac{Z^2}{n^2}$$

gdzie Ry – Rydberg:

$$Ry = \frac{m_0 e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_B} = \frac{m_0 c^2}{2} \cdot \alpha^2$$

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_0 e^2}$$

– promień Bohra

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137,036}$$

– stała struktury subtelnej

Elektrony jako cząstki relatywistyczne

Porównajmy energię kinetyczną elektronu Bohra z jego energią spoczynkową:

$$\langle E_k \rangle = Ry \cdot \frac{Z^2}{n^2} = \frac{m_0 c^2}{2} \cdot \alpha^2 \cdot \frac{Z^2}{n^2} = |E_n|$$
$$\eta = \frac{\langle E_k \rangle}{m_0 c^2} = \frac{|E_n|}{m_0 c^2} = \frac{\alpha^2 Z^2}{2n^2}$$

Weźmy: $Z = 92$ (uran), $n = 1$, $|E_1| = 115,2 \text{ keV}$
(doświadczalna krawędź K $\sim 115,6 \text{ keV}$)

$$\eta = 0,23$$

$Z = 14$ (krzem), $n = 1$, $|E_1| = 2,67 \text{ keV}$
(doświadczalna krawędź K $\sim 1,8 \text{ keV}$)

$$\eta = 0,0052$$

Elektrony jako cząstki relatywistyczne

Wniosek:

Poprawki relatywistyczne mogą być istotne, ale tylko dla *ciężkich pierwiastków*, a przede wszystkim – dla *wewnętrznych powłok elektronowych*.

Dla powłok zewnętrznych:

1. n^2 w mianowniku
2. ekranowanie przez powłoki wewnętrzne zmniejsza lokalizację, a więc zmniejsza energię kinetyczną ($Z_{\text{eff}} < Z$)

Jednak:

Poprawki relatywistyczne *znoszą degenerację pewnych stanów* i to może być istotne niezależnie od wielkości samych poprawek

Elektrony jako cząstki relatywistyczne

Wyjście poza przybliżenie nierelatywistyczne (z uwzględnieniem spinu, z równania Diraca, rozwinięcie z dokładnością do członów $\sim \alpha^2$):

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m_0} + V$$

– człon nierelatywistyczny

$$\hat{H}_{rel} = -\frac{\hat{p}^4}{8m_0^3 c^2}$$

– poprawka związana z niekwadratową zależnością energii kinetycznej od pędu

$$\hat{H}_D = -\frac{\hbar^2}{8m_0^2 c^2} \nabla^2 V$$

– tzw. człon Darwina

Poprawki relatywistyczne – spin orbita

$$\hat{H}_{so} = \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} \hat{\sigma}(\nabla V \times \hat{p}) \quad - \text{oddziaływanie spin-orbita}$$

gdzie $\hat{\sigma}$ – wektor macierzy Pauliego:

$$\hat{\sigma} = \left(\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \right)$$

Poprawki relatywistyczne – spin orbita

Ćwiczenia!

Rozszczepienie stanów o różnym j ($j = l \pm \frac{1}{2}$) dla $l \neq 0$:

$$\Delta_{SO} = Ry \cdot \frac{Z^4 \alpha^2}{n^3} \cdot \frac{1}{l(l+1)} = |E_n| \cdot \frac{Z^2 \alpha^2}{n} \cdot \frac{1}{l(l+1)}$$

Poprawki relatywistyczne – spin orbita

J. F. Harrison

Michigan State University 11/2/2006

Każdy z tych jonów posiada tylko jeden elektron – układ wodoropodobny

Element	$\Delta E (cm^{-1})$	Z^4	$\Delta E / Z^4$
He^+	5.8434	16	0.3652
Li^{+2}	29.58	81	0.3652
Be^{+3}	93.5	256	0.3652
B^{+4}	228.3	625	0.3653
C^{+5}	473.3	1296	0.3652
N^{+6}	876.9	2401	0.3652
O^{+7}	1496	4096	0.3652

$n = 2$

http://www.cem.msu.edu/~cem987/spin_orbit.pdf

Poprawki relatywistyczne – spin orbita

Układy wieloelektronowe – wpływ ekranowania:

Table 2

Spin-orbit coupling constants for transition metal atoms (in Ry)

Atom	Orbital	DHF ^a	DFT ^b	Expt. ^c
Cr $Z_{Cr} = 24$	2p	0.4321	0.4446	0.5488
	3p	0.0537	0.0546	0.0734
	3d	0.0024	0.0036	0.0020
Au $Z_{Au} = 79$	2p	90.0977	90.4748	88.9339
	3p	20.1543	19.9507	19.8448
	3d	2.5749	2.5682	2.4989
	4p	4.8939	4.8251	4.7236
	4d	0.5553	0.5382	0.5321
	4f	0.0842	0.0836	0.0777
	5p	0.8405	0.8563	0.8329
	5d	0.0518	0.0548	0.0447



Journal of Molecular Structure (Theochem) 361 (1996) 15–19



Spin-orbit coupling constants of transition metal atoms and ions in density functional theory

M. Vijayakumar¹, M.S. Gopinathan*

Department of Chemistry, Indian Institute of Technology, Madras-600 036, India

Received 3 April 1995; accepted 7 April 1995

$$\left(\frac{Z_{Au}}{Z_{Cr}} \right)^4 \approx 117$$

$$\frac{\Delta_{SOAu}(2p)}{\Delta_{SOCr}(2p)} \approx 162$$

$$\frac{\Delta_{SOAu}(3d)}{\Delta_{SOCr}(3d)} \approx$$

Poprawki relatywistyczne – spin orbita

Układy wieloelektronowe – wpływ ekranowania:

Table 2

Spin-orbit coupling constants for transition metal atoms (in Ry)

Atom	Orbital	DHF ^a	DFT ^b	Expt. ^c
Cr $Z_{Cr} = 24$	2p	0.4321	0.4446	0.5488
	3p	0.0537	0.0546	0.0734
	3d	0.0024	0.0036	0.0020
Au $Z_{Au} = 79$	2p	90.0977	90.4748	88.9339
	3p	20.1543	19.9507	19.8448
	3d	2.5749	2.5682	2.4989
	4p	4.8939	4.8251	4.7236
	4d	0.5553	0.5382	0.5321
	4f	0.0842	0.0836	0.0777
	5p	0.8405	0.8563	0.8329
	5d	0.0518	0.0548	0.0447



Journal of Molecular Structure (Theochem) 361 (1996) 15–19

THEO
CHEM

Spin-orbit coupling constants of transition metal atoms and ions in density functional theory

M. Vijayakumar¹, M.S. Gopinathan*

Department of Chemistry, Indian Institute of Technology, Madras-600 036, India

Received 3 April 1995; accepted 7 April 1995

$$\left(\frac{Z_{Au}}{Z_{Cr}}\right)^4 \approx 117$$

$$\frac{\Delta_{SOAu}(2p)}{\Delta_{SOCr}(2p)} \approx 162$$

$$\frac{\Delta_{SOAu}(3d)}{\Delta_{SOCr}(3d)} \approx 1250$$

Poprawki relatywistyczne – całość

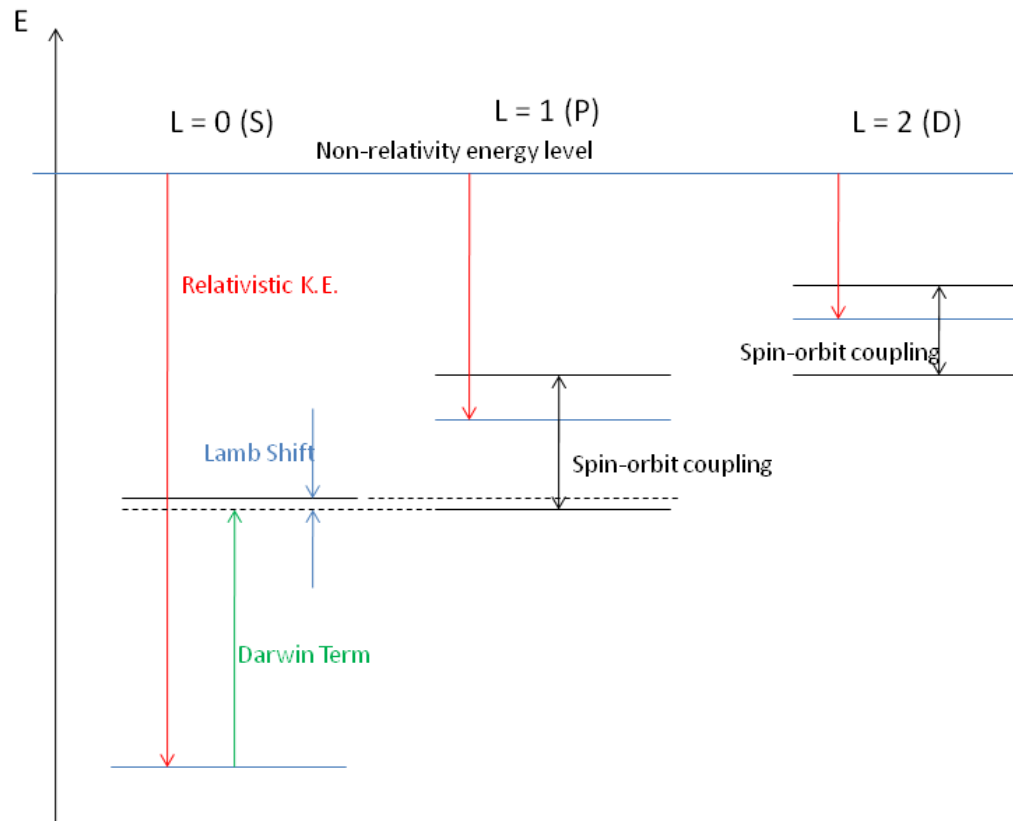
Ćwiczenia!

$$\Delta E = \Delta E_{rel} + \Delta E_D + \Delta E_{SO} =$$

$$Ry \cdot \frac{Z^4 \alpha^2}{n^3} \cdot \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{j+1/2} \right) = |E_n| \cdot \frac{Z^2 \alpha^2}{n} \cdot \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{j+1/2} \right) < 0$$

Pojawiające się rozszczepienie – struktura subtelna

Poprawki relatywistyczne – całość



http://en.wikipedia.org/wiki/Fine_structure

Spin-orbita - półprzewodniki

P.Y. Yu, M. Cardona, „Fundamentals of Semiconductors”

	A	B	$ C ^2$	Δ_0 [eV]	m_{hh}/m_0		m_{lh}/m_0		m_{so}/m_0	
					exp	th	exp	th	exp	th
C ^b	-2.5	0.2	4.6	0.013 ^a		0.66 ^e		0.29 ^e		0.39 ^b
Si ^c	-4.28	-0.68	24	0.044	0.54	0.50	0.15	0.15	0.23	0.24
Ge	-13.38	-8.5	173	0.295	0.34	0.43	0.043	0.041	0.095	0.1
SiC ^c	-2.8	-1.016	5.8	0.014		0.6		0.25		0.36
GaN ^d	-5.05	-1.2	34	0.017		0.5 ^e		0.13 ^e		0.2
GaP ^e	-4.05	-0.98	16	0.08	0.57	0.51	0.18	0.16		0.25
GaAs	-6.9	-4.4	43	0.341	0.53	0.73	0.08	0.08	0.15	0.17
GaSb	-13.3	-8.8	230	0.75	0.8	0.98	0.05	0.04		0.15
InP ^e	-5.15	-1.9	21	0.11	0.58	0.44	0.12	0.11	0.12	0.2
InAs	-20.4	-16.6	167	0.38	0.4	0.4	0.026	0.026	0.14	0.10
InSb	-36.41	-32.5	43	0.81	0.42	0.48	0.016	0.013		0.12
ZnS	-2.54	-1.5		0.07						
ZnSe	-2.75	-1.0	7.5	0.43		1.09		0.145		
ZnTe	-3.8	-1.44	14.0	0.93						
CdTe	-4.14	-2.18	30.3	0.92						

Spin-orbita - półprzewodniki

P.Y. Yu, M. Cardona, „Fundamentals of Semiconductors”

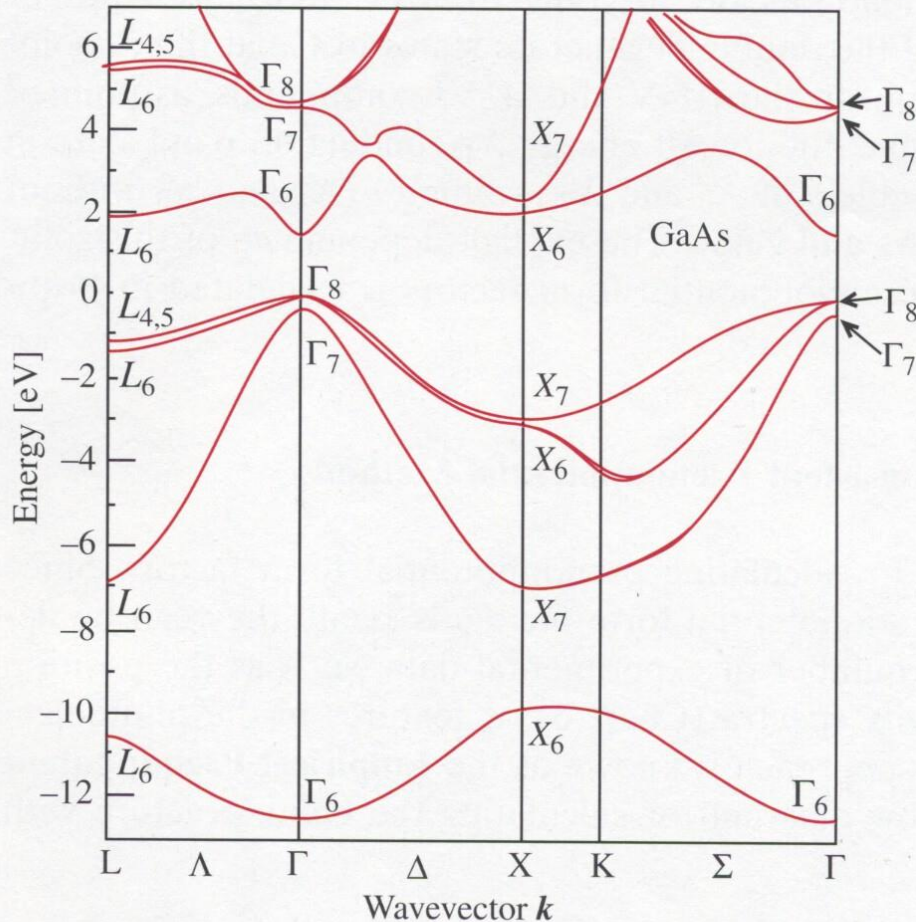


Fig. 2.14. Electronic band structure of GaAs calculated by the pseudopotential technique. The energy scale and notation (double group) are similar to those for Fig. 2.13 [Ref. 2.8, p. 103]

Spin-orbita

1. Mieszanie spinowych i orbitalnych stopni swobody
2. Możliwość wpływania na spinowe stopnie swobody „za pośrednictwem” stopni orbitalnych – mechanizmy relaksacji spinowej