

Eðlisfræði þéttefnis I:

Efnatengi

Kaflí 1

Jón Tómas Guðmundsson

tumi@hi.is

1. vika haust 2015

Þéttefnisfræði

- Eðlisfræði þéttefnis fjallar um það ástand efnis þegar mikill fjöldi atóma mynda efnatengi og þetta storkna heild
- Fjöldi atóma sem hér eiga í hlut er af stærðargráðunni 10^{23} cm^{-3}
- Til að öðlast skilning á þéttefni og eiginleikum þess verðum við fyrst að skilja tvennt
 - kraftana sem halda saman atómunum sem mynda þéttefni – efnatengi milli atóma
 - röðun atóma í þéttefni
- Binding milli atóma er afleiðing af raffræðilegum aðrætti og fráhrindingu
- Styrkur og gerð tengja ákvarðast af uppbyggingu atómanna sem í hlut eiga

Samloðunarorka

- Samloðunarorka (e. cohesive energy) er orkan sem þörf er á til að flytja frumeind eða sameind í óendanlega fjarlægð frá þéttefninu
- Dæmigerð gildi á samloðunarorku eru:
 - 0.1 eV fyrir sameindir
 - 1 eV fyrir málma
 - 10 eV fyrir jóníska eða samgilda kristalla
- Tengjum í þéttefni er gjarnan lýst með víxverkunarmætti
- Víxlverkunarmættið samanstendur oft af bæði aðdráttar- og fráhrindiþáttum

Samloðunarorka

- Oftast er hægt að flokka tengin:
 - **Jónatengi** sem koma til vegna flutnings rafeindar frá rafjávæðri frumeind til rafneikvæðrar frumeindar
 - **Samgild tengi** sem koma til þegar einni eða fleiri rafeindum er deilt á milli næstu frumeinda granna
 - **Málmtengi** koma til þegar einskona gildisrafeindir eru óstaðbundnar innan þéttefnisins
 - **Van der Waals** tengi stafa af skammtaflökki í tvípólsvægi frumeinda og sameinda

Lotukerfið

- Fyrst skoðum við uppbyggingu lotukerfisins
- Við höfum $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p, 4d, 4f, \dots$ ástönd, þar sem talan er aðalskammtatalan, n , og bókstafirnir s, p, d, f svara til brautar hverfiþunga rafeindanna ($l = 0, 1, 2, 3, \dots$)
- Mættið sem sérhver rafeind sér, ræðst af áhrifum allra hinna rafeindanna, og þeim er lýst sem samfelldri fastri hleðsludreifingu sem, að einhverju leyti, skýlir fyrir mætti kjarnans
- Til viðbótar aðalskammtatöluna n og brautarhverfiþungan l , er segulspunatalan m , sem getur tekið $(2l + 1)$ gildi $-l$ til l
- Samkvæmt einsetulögmáli Pauli getur sérhvert ástand verið settið af tveimur rafeindum með andstæða spuna

Lotukerfið

1s (2) H, He	4s (2) K, Ca	5p (6) In → Xe
2s (2) Li, Be	3d (10) Transition metals Sc → Zn	6s (2) Cs, Ba
2p (6) B → Ne	4p (6) Ga → Kr	4f (14) Rare earths Ce → Lu
3s (2) Na, Mg	5s (2) Rb, Sr	5d (10) Transition metals La → Hg
3p (6) Al → Ar	4d (10) Transition metals Y → Cd	6p (6) Tl → Rn

Frá Ibach and Lüth (2009)

- Uppbygging lotukerfisins – byggir á því hvernig rafeindahvelin eru fyllt
- Til vinstri í hverjum dálki er það rafeindahvel sem verið er að fylla
- Í sviga er heildar fjöldi rafeinda sem er leyfður á viðkomandi hveli

Lotukerfið

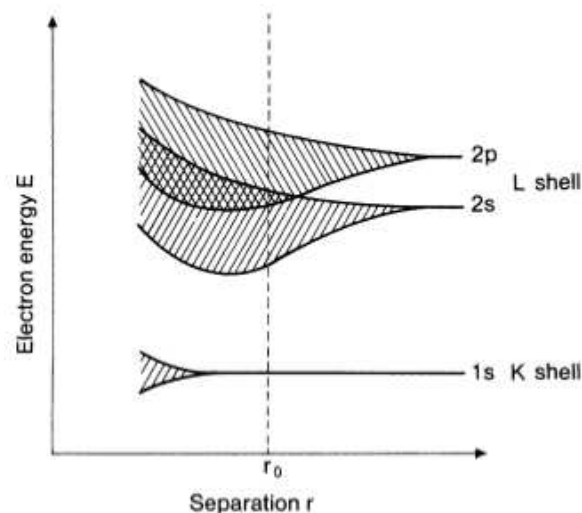
1 <i>s</i> (2) H, He	4 <i>s</i> (2) K, Ca	5 <i>p</i> (6) In → Xe
2 <i>s</i> (2) Li, Be	3 <i>d</i> (10) Transition metals Sc → Zn	6 <i>s</i> (2) Cs, Ba
2 <i>p</i> (6) B → Ne	4 <i>p</i> (6) Ga → Kr	4 <i>f</i> (14) Rare earths Ce → Lu
3 <i>s</i> (2) Na, Mg	5 <i>s</i> (2) Rb, Sr	5 <i>d</i> (10) Transition metals La → Hg
3 <i>p</i> (6) Al → Ar	4 <i>d</i> (10) Transition metals Y → Cd	6 <i>p</i> (6) Tl → Rn

Frá Ibach and Lüth (2009)

- Út frá uppbyggingu vetnisatómsins myndum við vænta þess að eftir að 3*p* ástöndin eru orðin full, að næsta ástand væri 3*d*
- Sú er þó ekki raunin því að eftir að 3*p*-ástöndin eru fyllt eru það næst 4*s*-ástöndin sem eru fyllt
- Fylling 3*d*-ástanda leiðir til **hliðar málma** (e. transition metals) (3*d*-málma)
- Einnig má finna 4*d*- og 5*d*-hliðar málma

- Fylling f -ástanda leiðir svo til rare earths

Lotukerfið



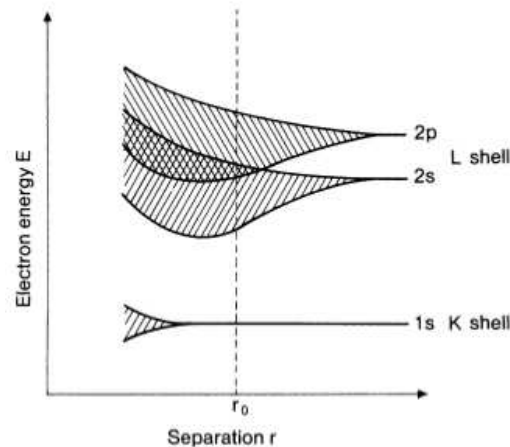
Frá Ibach and Lüth (2009)

- Þegar nokkur atóm sem upphaflega eru einangruð eru færð í nálægð við hvert annað leiðir það til þess að orkuástönd þeirra splittast upp
- Þegar mikill fjöldi atóma á í hlut, eins og á sér stað í raunverulegu þéttfni, myndast orkuborðar

Lotukerfið

- Breidd orkuborðans ræðst af skörun bylgjufallanna sem í hlut eiga
- Fyrir djúp orkuástönd er þessi breikkun lítil, og atómin halda hvelum sínum jafnvel í þéttefninu
- Fyrir hærri ástönd er breikkunin svo mikil að $s-$, $p-$ og ef fyrir hendi $d-$ ástöndin renna saman í einn borða
- Rafeindirnar í efsta borðanum eru síðan ábyrgar fyrir efnatengjum milli atóma og þess vegna er talað um gildisborða
- Efnatengi eiga sér stað vegna þess að orka rafeinda minnkar vegna breikkunar borðans

Lotukerfið



Frá Ibach and Lüth (2009)

- Þrátt fyrir fráhrindikraft milli kjarna atómanna veldur þessi orkuminnkun rafeindanna lækkun í heildar orku sem fall af fjarlægð milli kjarna þar til jafnvægi er náð – þ. e. minnst heildar orka við r_0
- Gerð efnatengis ræðst fyrst og fremst af því hve mikil skörun er á milli bylgjufalla rafeindanna sem í hlut eiga

Samgild tengi

- Stundum er skörun bylgjufallanna að mestu bundin við næstu granna og þá ræðst skörunin og þar með styrkur tengjanna af fjarlægðinni milli næstu granna og horninu á milli þeirra – þetta eru **samgild tengi**
- Það má þess vegna leiða helstu eiginleika samgildra tengja út frá skammtaefnafræði sameinda
- Hamiltonian fyrir sameindina samanstendur af hreyfiorku rafeindarinnar og Coulomb víxlverkun milli allra agna

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} - \frac{Z'e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} + \frac{ZZ'e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

Samgild tengi

- Viðeigandi sameindar líkindasvæði fyrir rafeindina er lausn á Schrödinger jöfnunni

$$\mathcal{H}\psi_{\text{mo}} = E\psi_{\text{mo}}$$

- Jafnvel í þessu einfalda tilfalli þarf að nota nálgunarlausn. Væntigildi fyrir orku grunnástands má reikna út frá þessari nálgunarlausn

$$E' = \frac{\int \psi^* \mathcal{H} \psi d\mathbf{r}}{\int \psi^* \psi d\mathbf{r}}$$

- Þessa nálgunarlausn má rita sem línulega smantekt ástanda fyrir tvö aðskilin atóm

$$\psi = c_A \psi_A + c_B \psi_B$$

þar sem bylgjuföllin og stuðlarnir eru rauntölur

Samgild tengi

- Ritum

$$S = \int \psi_A \psi_B d\mathbf{r}$$

$$H_{AA} = \int \psi_A \mathcal{H} \psi_A d\mathbf{r}$$

$$H_{AB} = \int \psi_A \mathcal{H} \psi_B d\mathbf{r}$$

og finnum E'

$$E' = \frac{c_A^2 H_{AA} + c_B^2 H_{BB} + 2c_A c_B H_{AB}}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S}$$

og finnum síðan minnsta gildi á E' svo að

$$\frac{\partial E'}{\partial c_A} = \frac{\partial E'}{\partial c_B} = 0$$

Samgild tengi

- Þetta leiðir til

$$c_A(H_{AA} - E') + c_B(H_{AB} - E'S) = 0$$

$$c_A(H_{AB} - E'S) + c_B(H_{BB} - E') = 0$$

- Lausnin er fundin með skilyrðinu þegar ákveðan er núll þ. e.

$$(H_{AA} - E')(H_{BB} - E') - (H_{AB} - E'S)^2 = 0$$

- Til einföldunar gerum við ráð fyrir sameind með tvo eins kjarna, þannig að $H_{AA} = H_{BB}$ þá er

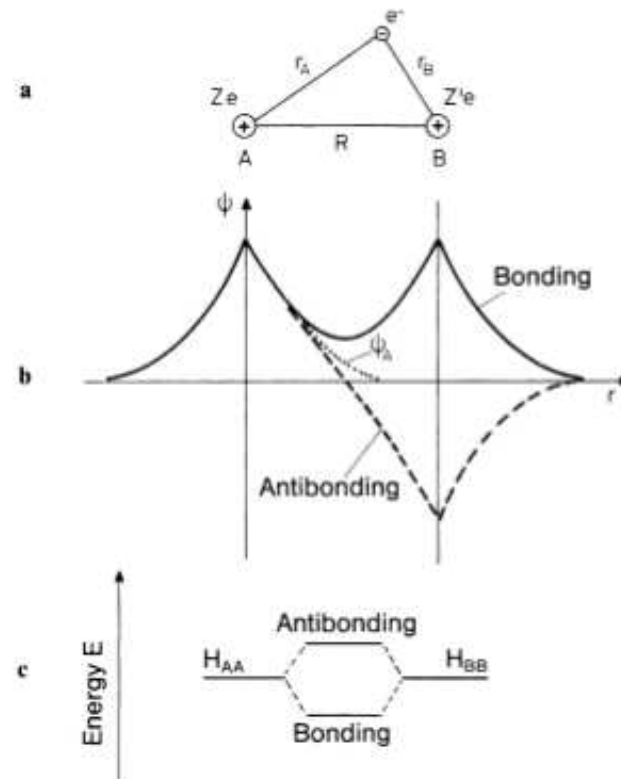
$$E_{\pm} \leq E'_{\pm} = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S}$$

- Þegar kjarnarnir tveir eru óendanlega langt hvor frá öðrum er $S = 0$ og þegar þeir hafa sömu staðsetningu er $S = 1$

Samgild tengi

- Út frá ofangreindri jöfnu sést að skörun bylgjufallanna ψ_A og ψ_B leiðir til klofnunar upphaflegra orkustiga $H_{AA} = H_{BB}$ í hærra og lægra orkustig fyrir sameindina
- Hærra orkustigið er þekkt sem antibonding og það lægra sem bonding
- Í sameindinni situr rafeindin í þessu lægra ástandi og þar með er heildar orkan lægri
- Þessi skerðing samsvarar til bindiorku samgildu tengjanna

Samgild tengi



Frá Ibach and Lüth (2009)

- Einfaldasta líkanið fyrir samgild tengi – H_2^+ -sameindajónin

Samgild tengi

- Af framangreindu sést að aðeins hlutfyllt hvel atóma, þau sem hafa minna en tvær rafeindir, geta tekið þátt í samgildum tengjum
- Þar sem líkindasvæði sameindar (e. bonding molecular orbital) getur aðeins haft tvær rafeindir (einsetulögmál Pauli leyfir aðeins tvo andstæða spuna) verða allar viðbótar rafeindir að sitja í hærri ástöndum, sem vinnur á móti orkuávinningnum
- Fyrir tvíatóma sameind þegar framlagið frá hvoru bylgjufalli er lagt saman $\psi_{\text{mo}} = \psi_{\text{A}} + \psi_{\text{B}}$ verður aukning í hleðsluþéttleika rafeinda milli kjarnanna
- Antibonding samantektin $\psi_{\text{mo}} = \psi_{\text{A}} - \psi_{\text{B}}$ veldur því hins vegar að hleðsluþéttleikinn milli kjarnanna fellur

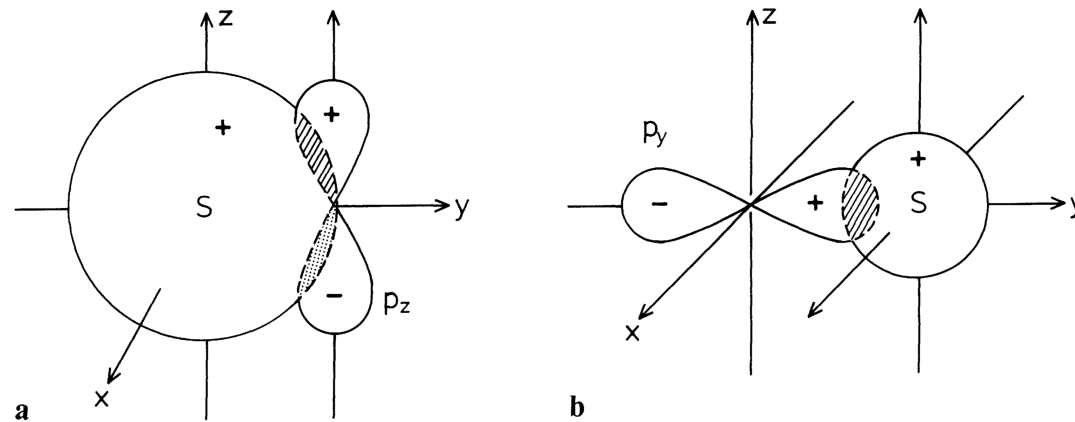
Samgild tengi

- Við sjáum að samgild tengi hafa í för með sér uppsöfnun hleðslu á milli atómanna sem mynda sameindina eða þéttfnið sem í hlut á
- Þetta veldur því að samgild tengi eru mjög stefnuháð sem er sér í lagi kemur fram í samgildum kristöllum eins og demanti (C), Si og Ge og tetrahedral coordination
- Ef við skoðum þessi tetrahedral tengi í demanti nánar sjáum við að rafeinda configuration er $1s^2, 2s^2, 2p^2$ og við myndum ætla að kolefnisatómið myndi aðeins taka þátt í tveimur samgildum tengjum (sem svarar til tveggja $2p$ brauta sem hvor um sig er setin af einni rafeind)

Samgild tengi

- Raunin er hins vegar sú að það verður meiri lækkun í heildarorku ef fjórar brautir skarast
- Ein rafeind frá $2s$ brautinni er þá örvuð upp í tóma $2p$ braut
- Sérhver $2p$ -brautanna sem og ein $2s$ braut hafa eina rafeind hver og allar geta þær því tekið þátt í samgildum tengjum
- Þessar nýju sameindabrautir eru nefndar sp^3 hybrids
- Orkuaukningin sem fæst fram er meiri en sem nemur orkunni sem þarf til að örva rafeind frá $2s$ upp í $2p$

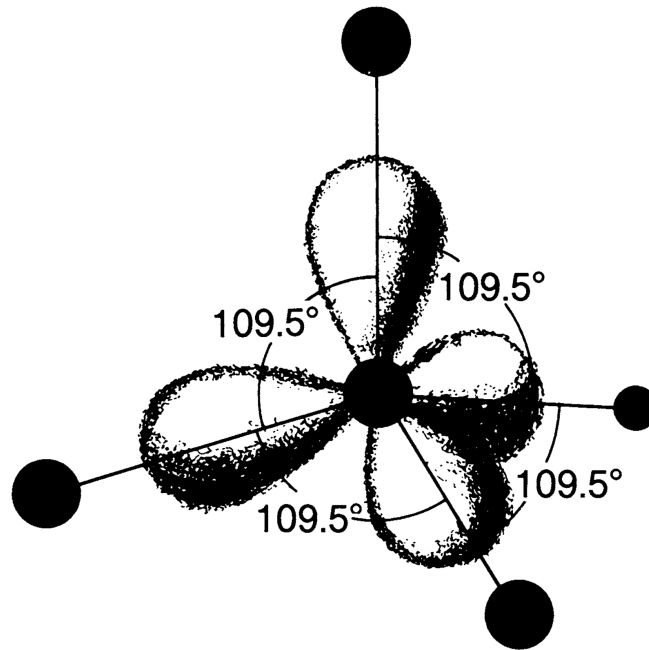
Samgild tengi



Frá Ibach and Lüth (2009)

- Sjá má á myndinni að fyrir tiltekna brautir (s, p, d, \dots) að sumar stefnur ýta undir skörunina en aðrar ekki
- Skörun s - og p -bylgjufalla vetnis
- Skörunin (a) eyðist vegna mismunandi formerkja p -bylgjufallsins og (b) eyðist ekki

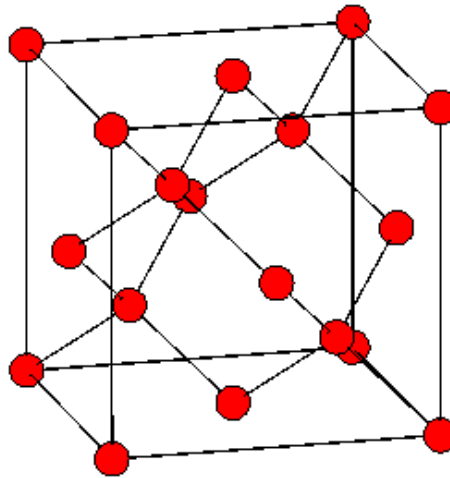
Samgild tengi



Frá Ibach and Lüth (2009)

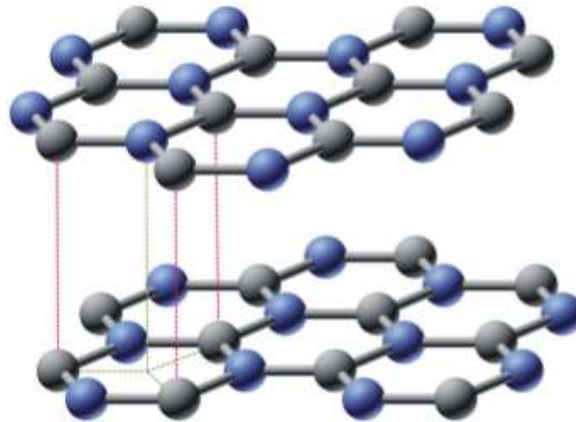
- Tetrahedral configuration næstu granna í C, Si, Ge, and a-Sn
- sp³ hybrid orbitals

Samgild tengi



- Þegar kol atómum er raðað í demant grind hefur sérhvert atóm fjóra næstu granna sem hvert um sig er í horni tetrahedron
- Þá er öllum aðgengilegum rafeindum deilt með næsta granna – sem leiðir til þess að gildisborðinn er full setinn
- Næsti orkuborði (antibonding) er ofar í orku sem nemur orkugeilinni

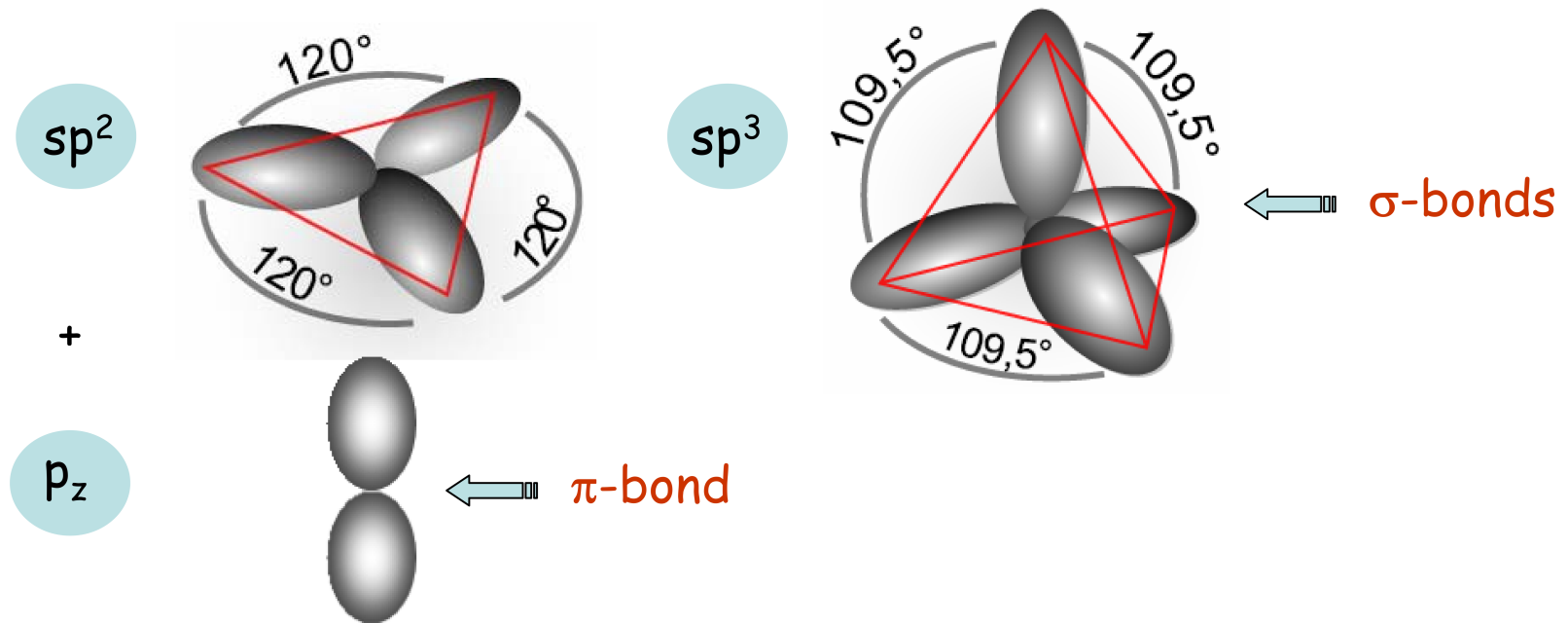
Samgild tengi



Frá Novoselov (2011)

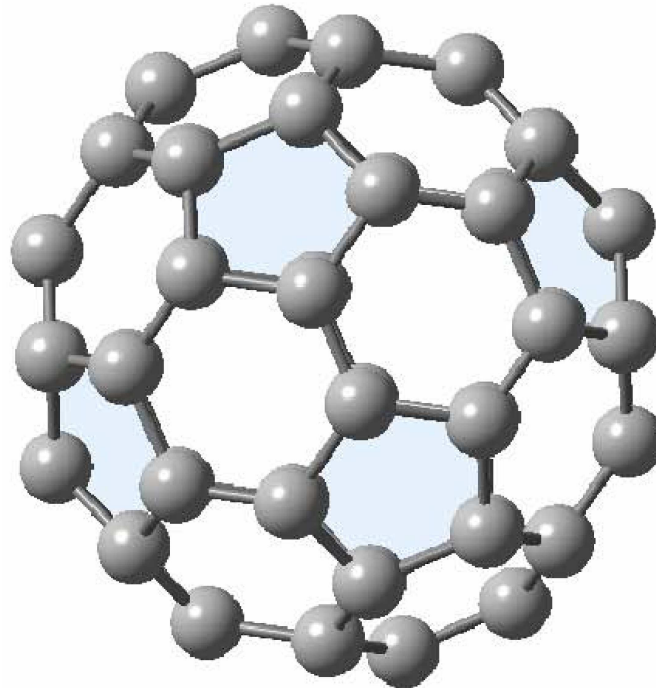
- Kol geta einnig myndað flatar blandaðar brautir með einni $2s$ braut og tveimur $2p$ brautum
- Þessi samsetning leiðir til flatrar 120° stjörnu sem er nefnd sp^2
- Bindingin milli þessara tengja er samgild en á milli laga eru van der Waals tengi sem eru tiltölulega veik

Samgild tengi



- Kolatómið myndar tvær gerðir af tengjum sp^2 og sp^3

Samgild tengi



- Áhugaverður strúktur sem byggir á sp^2 brautum eru fullerenes þar sem sá þekktasti er C_{60}

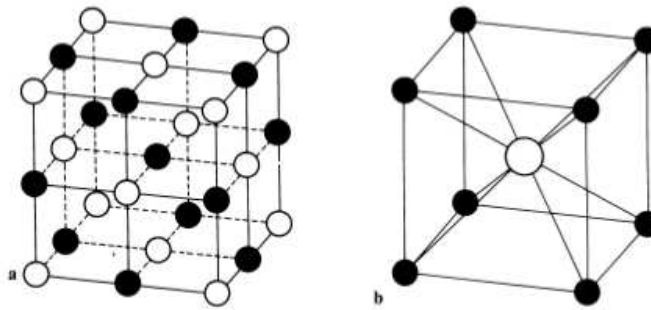
Samgild tengi

- Þéttefni með samgildum tengjum má einnig framkalla úr tveimur mismunandi frumefnum
- Dæmi um það er bór nítríð þar sem $B(2s^2, 2p^1)$ og $N(2s^2, 2p^3)$ bindast í demantgrind
- Hvert bór atóm hefur þá fjögur nituratóm sem næstu nágranna
- Vegna þess að frumeindirnar eru ólíkar hafa þau einhverja jóníska eiginleika að auki

Jónatengi

- Jónunarorkan I er skilgreind sem orkan sem þarf til að fjarlægja rafeind frá hlutlausu atómi
- Rafeindasækni A er orkuaukningin þegar auka rafeind er bætt við hlutlaust atóm
- **Jónatengi** myndast þegar atóm með tiltölulega lága jónunarorku er sameinað atómi með háa rafeindasækni
- Sem dæmi er samsetning natríum og klórs
- Jónunarorka natríums er 5.14 eV og rafeindasækni klórs 3.71 eV
- Þannig að til þess að flytja eina rafeind frá natríum til klórs þarf orku útgjöld upp á 1.43 eV

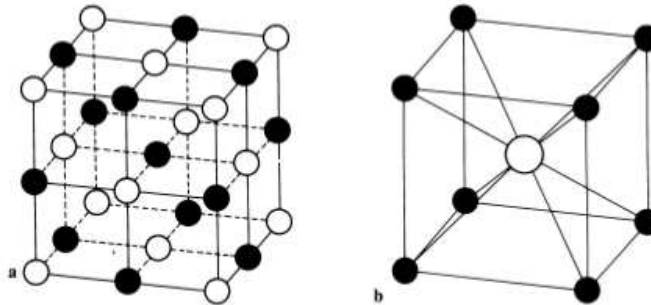
Jónatengi



Frá Ibach and Lüth (2009)

- Aðdrátturinn mill tveggja jóna leiðir til orkuaukningar sem eykst þegar kjarnarnir nálgast hvor annan
- Þessi aðdráttur svarar til 4.51 eV sem leiðir til heildar orkuaukningar upp á 3.08 eV
- Natríum og klór mynda því tvíatóma sameind með jónískum eiginleikum

Jónatengi



Frá Ibach and Lüth (2009)

- Til vinstri er NaCl og til hægri CsCl
- Sérhvert klór atóm hefur natrín atóm sem næstu granna
- Strúktúrin er ákvarðaður þannig að plássið nýtist sem best fyrir tiltekin radía jóna og að Coulomb aðdráttarkrafturinn milli andhverft hlaðinna jóna sé stærri en fráhrindikrafturinn milli jóna af sömu hleðslu.

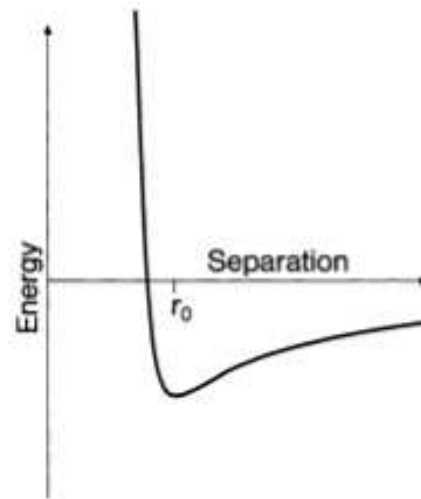
Jónatengi

- Framlag fráhrindikraftsins til heildar orkunnar þarf að finna með skammtareikningum en framlag aðdráttarkraftsins er hægt að reikna með því að leggja saman framlagið frá Coulomb mættinu frá hverri jón
- Mættisorkan milli tveggja hlaðinna jóna i og j sem eru aðskilin með r_{ij} er rituð

$$\varphi_{ij} = \pm \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{B}{r_{ij}^n}$$

og síðari liðurinn lýsir fráhrindingunni milli rafeindaskýjanna tveggja

Jónatengi



Frá Ibach and Lüth (2009)

- Dæmigerð stöðuorka sem fall af fjarlægð milli jóna
- Mættisorkan vegna allra jóna j við jón i er gefin með

$$\varphi_i = \sum_{i \neq j} \varphi_{ij}$$

Jónatengi

- Ef r er aðskilnaður næstu granna má rita

$$r_{ij} = r p_{ij}$$

þar sem p_{ij} ræðst af kristallagerðinni

- Ef kristallurinn samanstendur af N jónapörum, þá er heildar stöðuorkan

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

Jónatengi

- Fyrir sérhverja mögulega kristallagerð er skilgreind stærðin

$$A = \sum_{i \neq j} \frac{\pm 1}{p_{ij}}$$

sem er þekkt sem **fasti Madelung**

- Fyrir NaCl er $A = 1.748$ og fyrir CsCl $A = 1.763$
- Dæmigerðar bindiorkur eru:
 - NaCl 7.95 eV fyrir hvert jónapar
 - NaI 7.10 eV fyrir hvert jónapar
 - KrBr 6.92 eV fyrir hvert jónapar

⇒ Dæmi 1.1.

⇒ Dæmi 1.2.

Jónatengi

- Í jónískum kristalli getur rafeind ekki ferðast auðveldlega nema að tiltölulega há orka komi til (~ 10 eV)
- Þéttfni með jónatengjum er þess vegna einangrari
- Ef veilur eru í kristallinum geta hins vegar jónirnar sjálfar ferðast um við há hitastig og þá er talað um jónaleiðni
- Jónatengi og samgild tengi eru tvö jaðartilvik og samgild tengi geta bara átt sér stað í kristalli sem samanstendur af einni gerð atóma
- Oftast eru tengin blanda af þessum tveimur gerðum tengja

Jónatengi

H						
2.1						
Li	Be	B	C	N	O	F
1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0
K	Ca	Sc	Ge	As	Se	Br
0.8	1.0	1.3	1.8	2.0	2.4	2.8
Rb	Sr	Y	Sn	Sb	Te	I
0.8	1.0	1.3	1.8	1.9	2.1	2.5

Frá Ibach and Lüth (2009)

- Mælikvarði á jóníska eiginleika tengja er rafneikvæðnin, sem var innleidd af Pauling, og er skilgreind sem

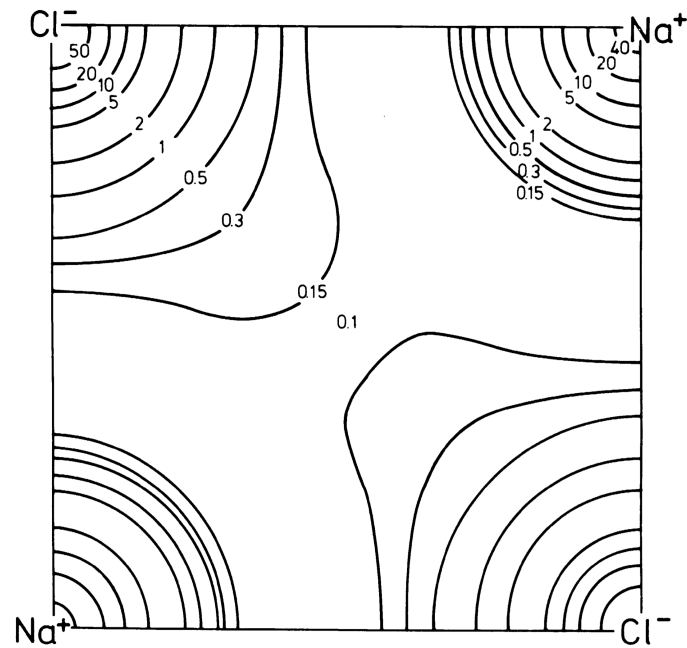
$$X = 0.184(I + A)$$

- Því hærri sem jónunarorka og rafeindasækni atóms er því meiri er tilhneigingin til að draga rafeindir til sín

Jónatengi

- Þegar tvö atóm tengjast er það sem hefur hærri rafneikvæðni forskautsjón (e. anion)
- Mismunur í rafneikvæðni þessara tveggja atóma er mælikvarði á jóníska eiginleika tengisins

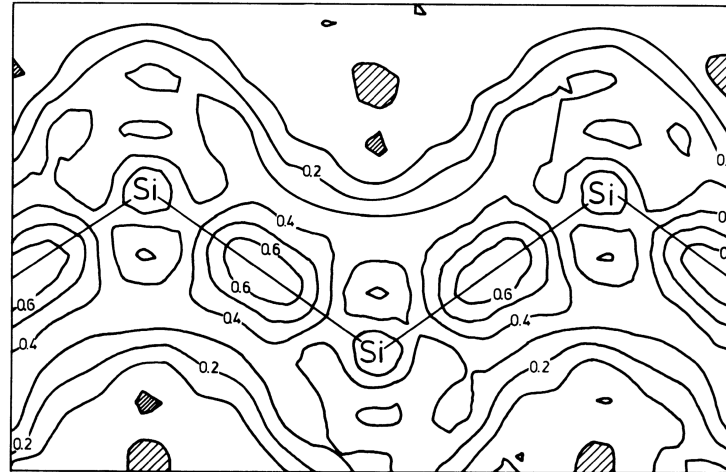
Jónatengi



Frá Ibach and Lüth (2009)

- Þéttleiki gildisrafeinda í dæmigerðum jónakristalli (NaCl)
- Rafeindirnar halda sig að mestu umhverfis jónirnar

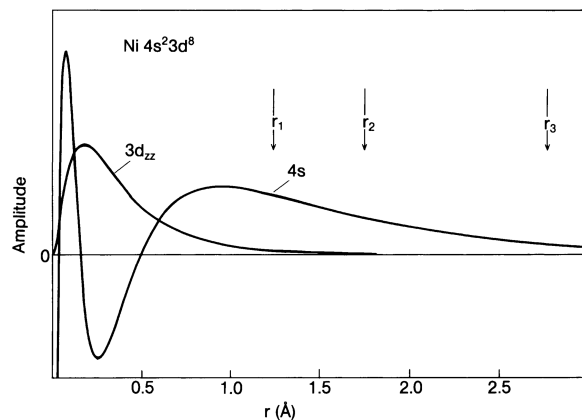
Jónatengi



Frá Ibach and Lüth (2009)

- Þéttleiki gildisrafeinda í dæmigerðum kristalli með samgildum tengjum (Si)
- Rafeindirnar eru á tengjunum á milli atómanna

Málmtenngi



Frá Ibach and Lüth (2009)

- Í málmtenngjum eru bylgjuföll rafeindanna mjög dreifð og meira dreifð en sem nemur fjarlægðinni á milli næstu atóma
- Myndin sýnir $3d_{zz}$ og $4s$ bylgjuföllin fyrir nikkell
- $4s$ bylgjufallið hefur talsverðan styrk jafnvel hálfleiðina að þriðja næsta granna

Málmtenngi

- Margir grannar eru þess vegna flæktir í tengin
- Tengin eru því ekki stefnuháð
- d -rafeindir í hliðar málmum eru meira staðbundnar en s -rafeindir – og leggja því meira til bindingarinnar
- Gildisborðinn í málmum samanstendur af ytri s -, p -, og stundum d -rafeindum, og er ekki full setinn
- Málmur hafa því háa rafleiðni, sem og varmaleiðni

Vetnistengi

- Vetnistengi er þegar vetnisatóm tengist við tvö atóm
- Þegar vetnisatóm tekur þátt í samgildum tengjum með rafneikvæðu atómi, eins og t. d. súrefni, er rafeindin nánast staðsett á því atómi
- Róteindin hefur því aðdráttarkraft sem getur verkað á annað neikvætt hlaðið atóm
- Bindiorkan er um 0.1 eV á hvert tengi

van der Waals tengi

- van der Waals tengi eru alltaf til staðar
- Þau skipta hins vegar bara máli þegar önnur tengi eru ekki möguleg t. d. milli átóma með lokuð hvel
- Þau koma til vegna flökts í hleðslu innan atómsins
- Tvípóllinn sem við það myndast leiðir til aðdráttarkrafts
- Dæmigerður bindiradíi í van der Waals tengjum er umtalsvert lengri en í efnatengjum
- Aðdráttarmættið milli átóma sem víxlverka aðeins með van der Waals kröftum gengur eins og

$$\propto \frac{1}{r^6}$$

þar sem r er fjarlægð milli átóma (eða sameinda)

van der Waals tengi

- Þegar þessi fjarlægð minnkar kemur fram fráhrinding þegar rafeindaský atómanna byrja aða skarast
- Þetta er vegna einsetulögmáls Pauli
- Þessum fráhrindikrafti má lýsa með lið á forminu $\propto 1/r^{12}$ eða með kennilengd
- Heildar orkuna má þess vegna rita

$$E = -\frac{A}{r^6} + B \exp\left(\frac{-r}{\rho}\right)$$

van der Waals tengi

- Sameind með tvíþólsvægið p veldur rafsviði

$$E \propto \frac{p}{r^3}$$

- Þetta veldur tvíþól

$$p_{\text{in}} \propto \alpha E \propto \frac{\alpha p}{r^3}$$

á annarri sameind í fjarlægðinni r þar sem α er skautunarhæfni (e. polarizability)

- Þessir tveir tvíþólar víxlverka, hvor um sig er tvíþóll í rafsviði
- Víxlverkunin er aðdráttur

van der Waals tengi

- Ein lýsing á Van der Waals fyrir eðalgös er Lennard og Jones mættið

$$U(R) = \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]$$

þar sem σ og ϵ eru stærðir háðar þeim ögnum sem í hlut eiga

- Við sjáum að

$$\frac{\partial U(R)}{\partial R} = 0$$

gefur $\sigma = R_0$, sem er jafnvægisstaðan og

$$U(R_0) = -\epsilon$$

er víxlverkunar orkan í jafnvægi

van der Waals tengi

- Heildarorka i -tu frumeindarinnar í sviði allra annara frumeinda í kristallinum

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

þar sem R er núna vegalengdin milli næstu granna og $p_{ij}R$ er vegalengdin til allra annarra frumeinda en i -ta

- Heildar orkan er síðan fundin með því að leggja saman liðina U_i fyrir N frumeindir sem gefur

$$U(R) = \frac{1}{2} N \epsilon \left[\sum_{j \neq i} \left(\frac{\sigma}{p_{ij}R} \right)^{12} - 2 \sum_{j \neq i} \left(\frac{\sigma}{p_{ij}R} \right)^6 \right]$$

van der Waals tengi

- Eðalgös kristallast í fcc grind og

$$U(R) = \frac{1}{2}N\epsilon \left[A_{12} \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - 2A_6 \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]$$

þar sem

$$A_{12} = \sum_{j \neq i} \left(\frac{1}{p_{ij}} \right)^{12} = 12 + \frac{6}{(\sqrt{2})^{12}} + \frac{24}{(\sqrt{3})^{12}} + \dots = 12.13$$

$$A_6 = \sum_{j \neq i} \left(\frac{1}{p_{ij}} \right)^6 = 12 + \frac{6}{(\sqrt{2})^6} + \frac{24}{(\sqrt{3})^6} + \dots = 14.45$$

- Jafnvægissfjarlægðin milli næstu granna verður ekki alveg σ og ϵ breytist einnig vegna p_{ij} stuðlanna

van der Waals tengi

- Skilyrðið $\partial U(R)/(\partial R) = 0$ leiðir til

$$R_0 = \left(\frac{A_{12}}{A_6} \right)^{\frac{1}{6}} \sigma = 0.971\sigma$$

og víxlverkunarorkan við jafnvægi er

$$U(R_0) = -\frac{1}{2}N\epsilon \frac{A_6^2}{A_{12}} = -8.61N\epsilon$$

- Þrýstingur er breyting á heildarorku við breytingu á rúmmáli eða

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$$

van der Waals tengi

- Samþjöppun er þá

$$B_0 = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_T$$

- fcc grind hefur rúmmálið

$$V = \frac{R^3 N}{\sqrt{2}}$$

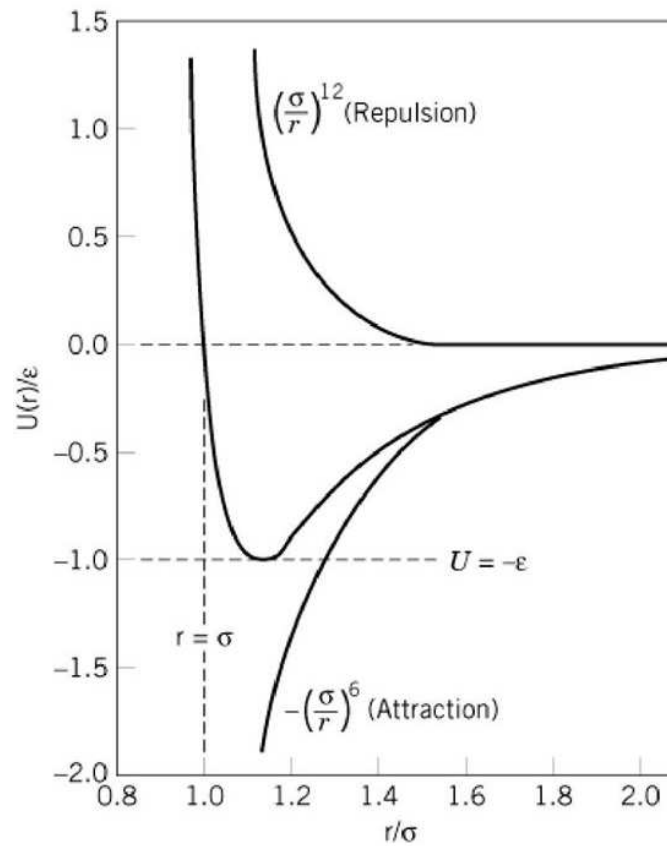
ritað sem fall af fjarlægð næstu granna R eða

$$B_0 = 4\sqrt{2} \frac{\epsilon}{\sigma^3} A_6 \left(\frac{A_6}{A_{12}} \right)^{\frac{3}{2}} = 106.3 \frac{\epsilon}{\sigma^3}$$

⇒ Dæmi 1.3.

⇒ Dæmi 1.4.

van der Waals tengi



Frekari upplýsingar

- Þessi kafli er að mestu byggður á kafla 1 hjá Ibach and Lüth (2009) og að einhverju leyti á kafla 1.1. hjá Blakemore (1985) og kafla 1.7. hjá Iadonisi et al. (2014). Sambærilega en ítarlegri umfjöllun má einnig finna í kafla 20 í Ashcroft and Mermin (1976).

Heimildir

Ashcroft, N. W. and N. D. Mermin (1976). *Solid State Physics*. Philadelphia: Holt, Rinehart and Winston.

Blakemore, J. S. (1985). *Solid-State Physics* (2 ed.). Cambridge: Cambridge University Press.

Iadonisi, G., G. Cantele, and M. L. Chiofalo (2014). *Introduction to Solid State Physics and Crystalline Nanostructures*. UNITEXT for Physics. Springer Verlag.

Ibach, H. and H. Lüth (2009). *Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science* (4 ed.). Berlin Heidelberg: Springer Verlag.

Novoselov, K. S. (2011). Nobel lecture: Graphene: Materials in the flatland. *Reviews of Modern Physics* 83, 837–849.