

**Eðlisfræði þéttefnis I:**

# **Efnatengi**

**Kaflí 1**

**Jón Tómas Guðmundsson**

**tumi@hi.is**

**1. vika haust 2016**

## 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  $10^{23} \text{ cm}^{-3}$
- 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

---

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)

- Út frá uppbyggingu vetnisatómsins myndum við vænta þess að eftir að  $3p$  ástöndin eru orðin full, að næsta ástand væri  $3d$
- Sú er þó ekki raunin því að eftir að  $3p$ -ástöndin eru fyllt eru það næst  $4s$ -ástöndin sem eru fyllt

# 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

---

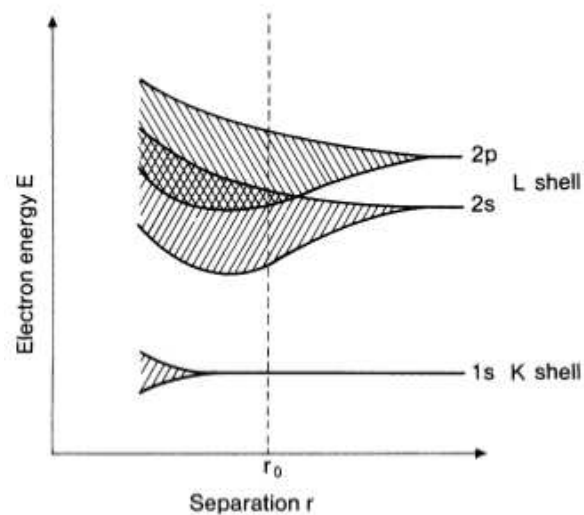
Frá Ibach and Lüth (2009)

- Fylling  $3d$ -ástanda leiðir til **hliðar málma** (e. transition metals) ( $3d$ -málma)
- Einnig má finna  $4d$ - og  $5d$ -hliðar málma
- Fylling  $f$ -ástanda leiðir svo til **rare earths**





# Lotukerfið



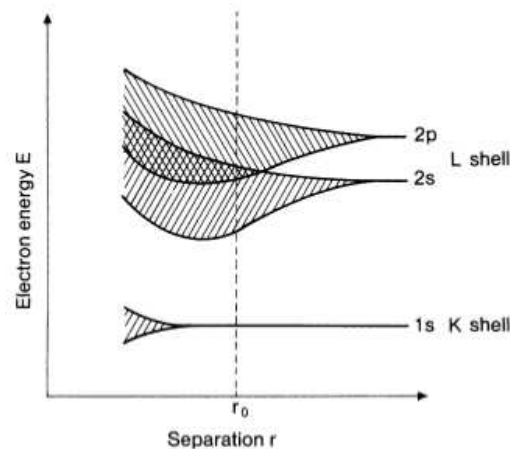
Frá Ibach and Lüth (2009)

- 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 breikkunnar 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

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

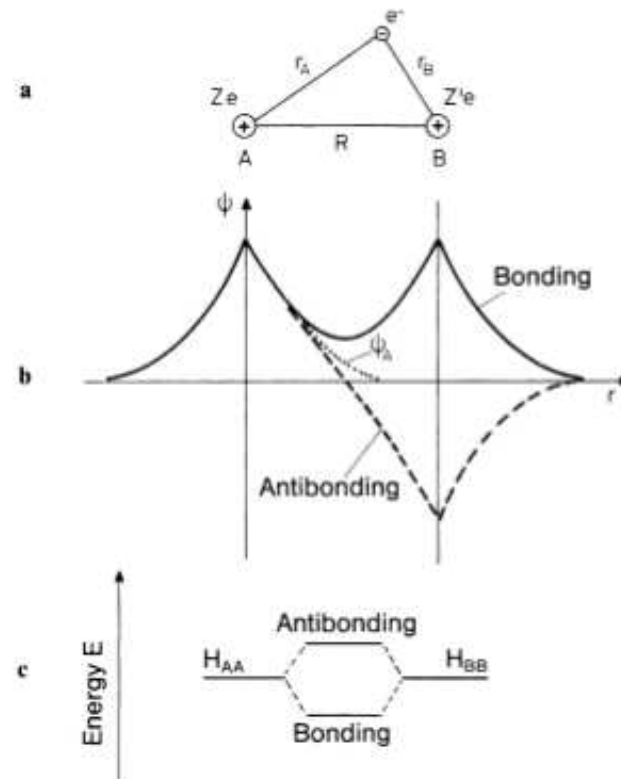
- Þegar kjarnarnir tveir eru óendanlega langt hvor frá öðrum er  $S = 0$  og þegar þeir hafa sömu staðsetningu er  $S = 1$



## Samgild tengi

- Út frá ofangreindri jöfnu sést að skörun bylgjufallanna  $\psi_A$  og  $\psi_B$  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

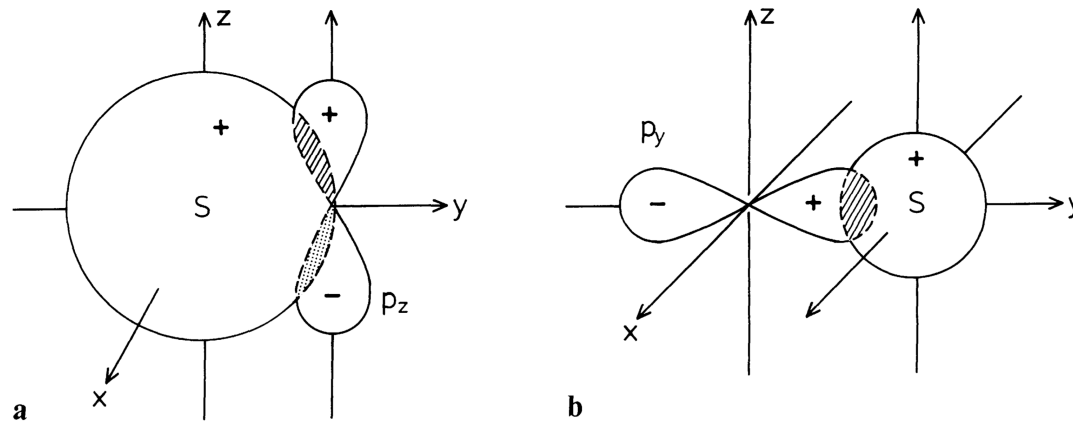
## Samgild tengi

- Við sjáum að samgild tengi hafa í för með sér uppsöfnun hleðslu á milli atómanna sem mynda sameindina eða þéttefnið 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  $2p$

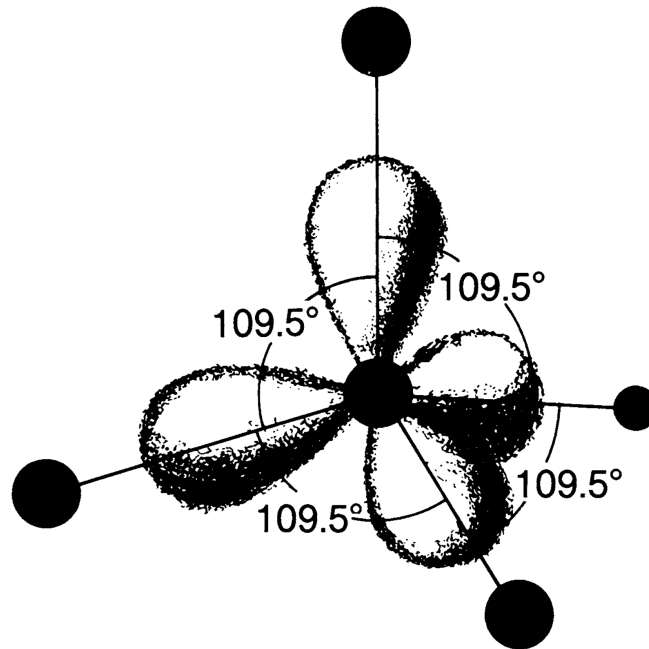
# Samgild tengi



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

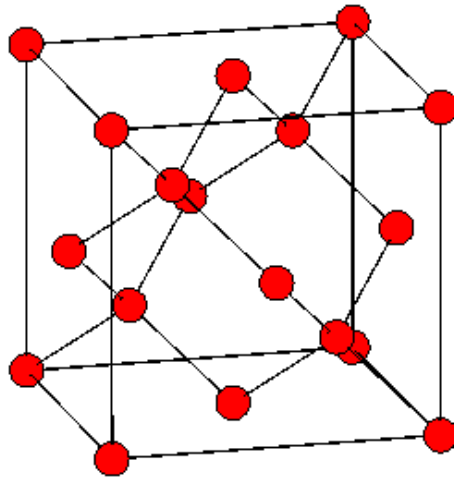
## Samgild tengi



Frá Ibach and Lüth (2009)

- Tetrahedral configuration næstu granna í C, Si, Ge, and a-Sn
- sp<sup>3</sup> hybrid orbitals

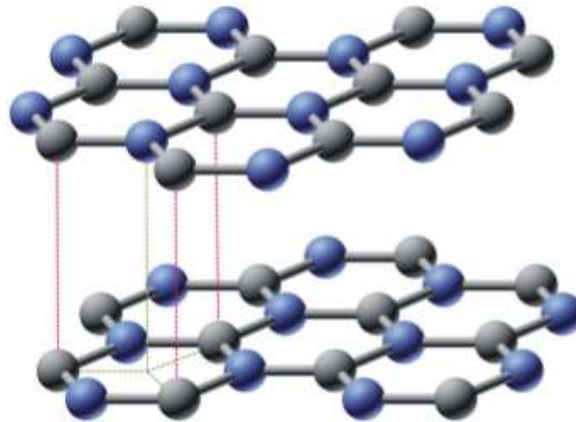
## Samgild tengi



- 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



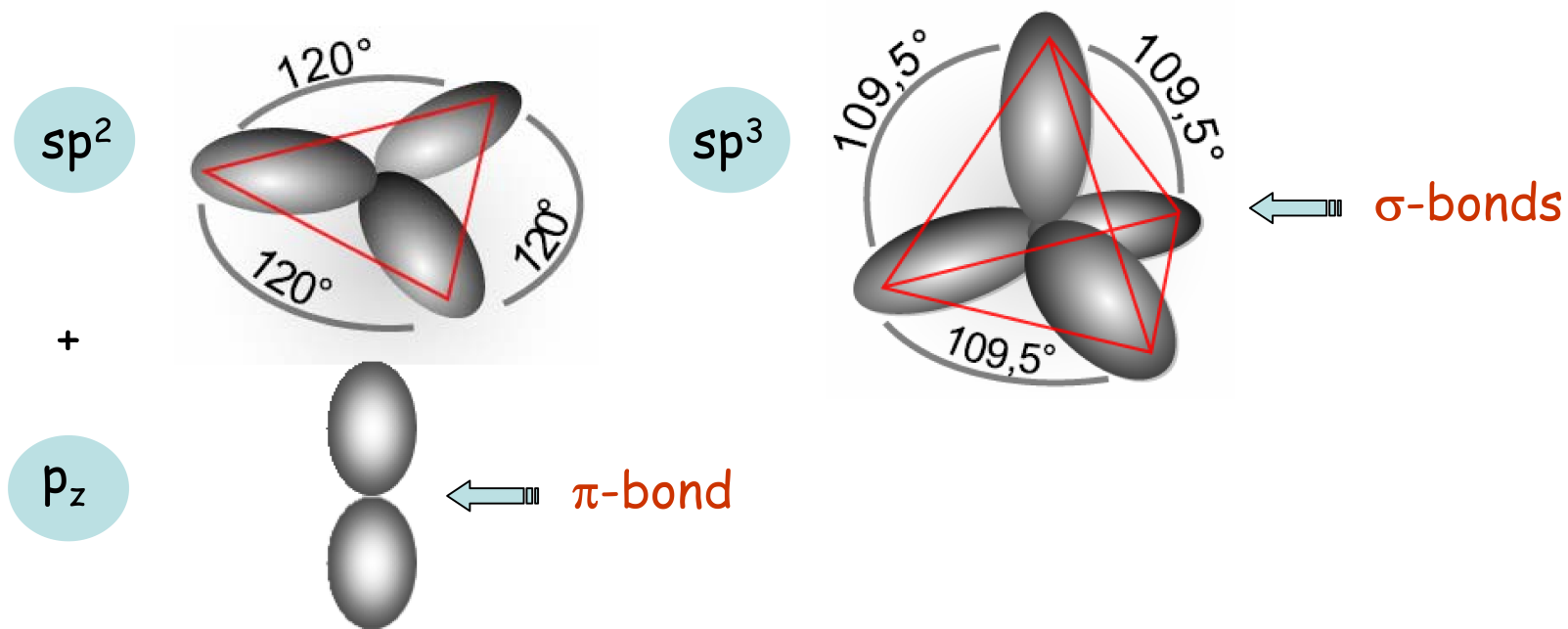
## Samgild tengi



Frá Novoselov (2011)

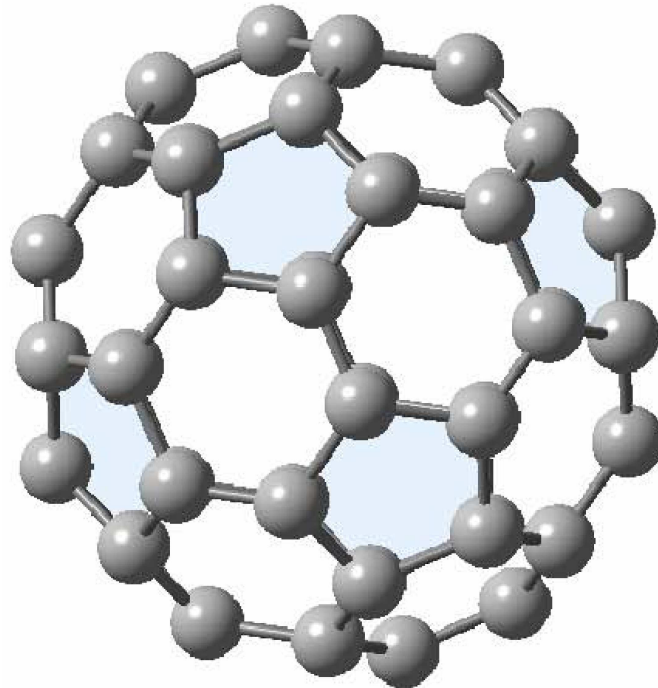
- Kol geta einnig myndað flatar blandaðar brautir með einni  $2s$  braut og tveimur  $2p$  brautum
- Þessi samsetning leiðir til flatrar  $120^\circ$  stjörnu sem er nefnd  $sp^2$
- Bindingin milli þessara tengja er samgild en á milli laga eru van der Waals tengi sem eru tiltölulega veik

# 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  $C_{60}$

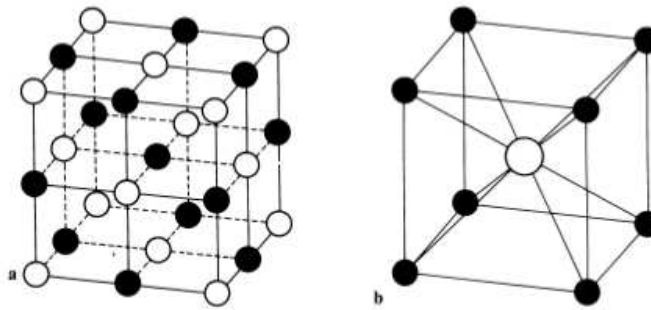
## Samgild tengi

- Þéttfni 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

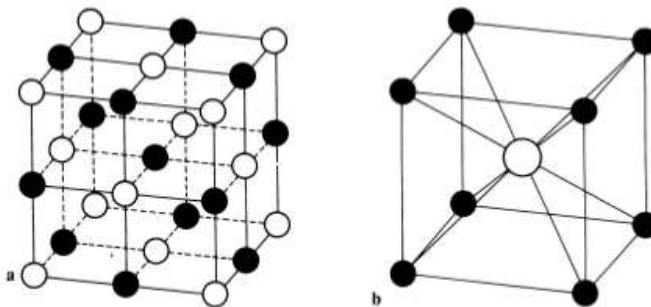
# Jónatengi



Frá Ibach and Lüth (2009)

- Aðdrátturinn milli 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

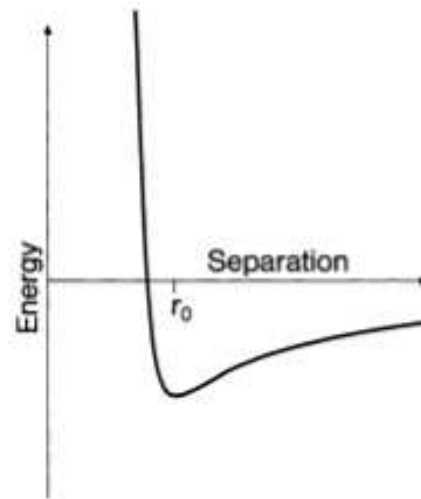
- Framlag fráhrindikraftsins til heildar orkunnar þarf að finna með skammtareikningum en framlag aðdráttarkraftsins er hægt að reikna með því að leggja saman framlagið frá Coulomb mættinu frá hverri jón
- Mættisorkan milli tveggja hlaðinna jóna  $i$  og  $j$  sem eru aðskilin með  $r_{ij}$  er rituð

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

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 ( $\sim 10$  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

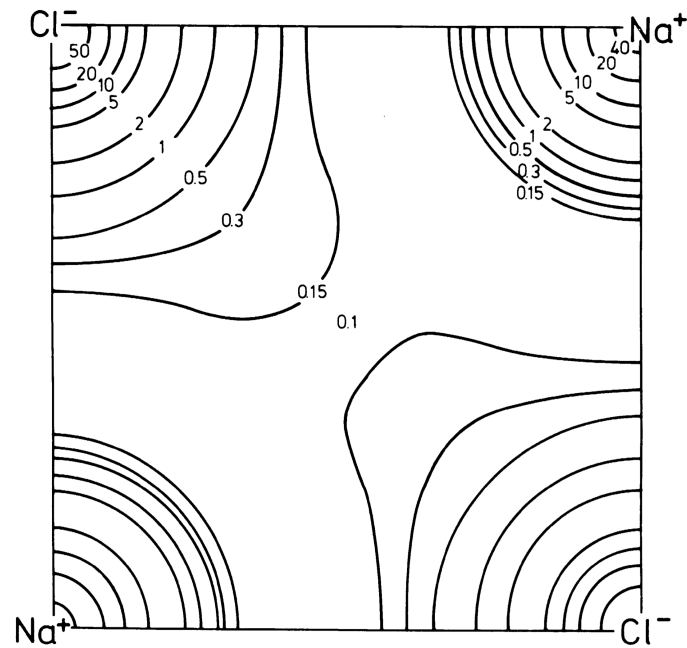
$$X = 0.184(I + A)$$

- 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

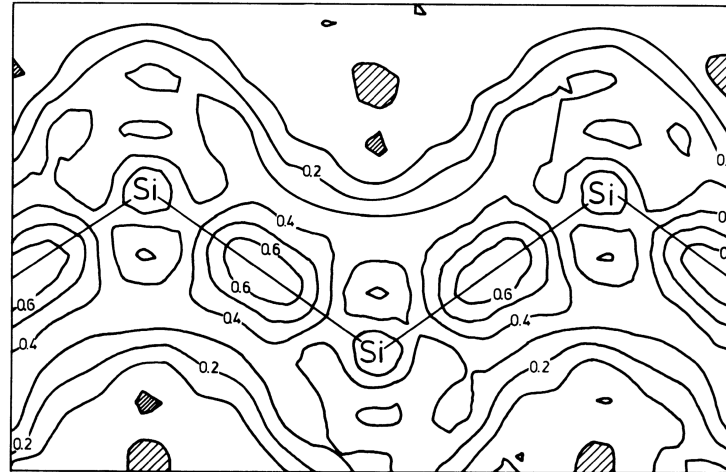
# Jónatengi



Frá Ibach and Lüth (2009)

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

# Jónatengi

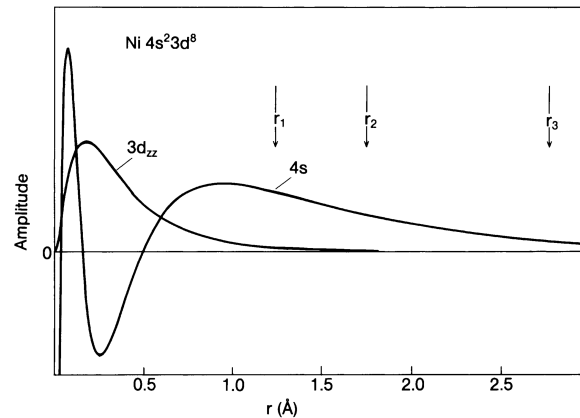


Frá Ibach and Lüth (2009)

- 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
- Bindiorðkan 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
- Tvíþóllinn 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  $\alpha$  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 – Jones mættið

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

þar sem  $\sigma$  og  $\epsilon$  eru stærðir háðar þeim ögnum sem í hlut eiga

- Við sjáum að

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

gefur  $R_0 \approx 2^{1/6}\sigma$ , 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

$$U_i = 4\epsilon \left[ \sum_{j \neq i} \left( \frac{\sigma}{p_{ij}R} \right)^{12} - \sum_{j \neq i} \left( \frac{\sigma}{p_{ij}R} \right)^6 \right]$$

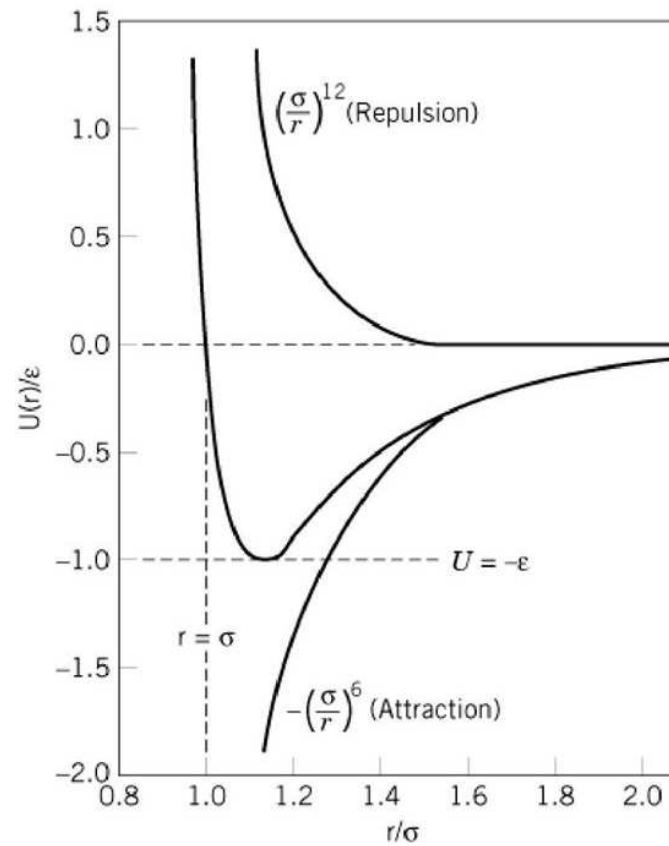
þar sem  $R$  er núna vegalengdin milli næstu granna og  $p_{ij}R$  er vegalengdin til allra annarra frumeinda en  $i$ -ta

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

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



# van der Waals tengi



## van der Waals tengi

- Eðalgös kristallast í fcc grind og

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

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  $\sigma$  og  $\epsilon$  breytist einnig vegna  $p_{ij}$  stuðlanna

## van der Waals tengi

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

$$R_0 = \left( \frac{2A_{12}}{A_6} \right)^{\frac{1}{6}} \sigma = 1.09\sigma$$

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

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

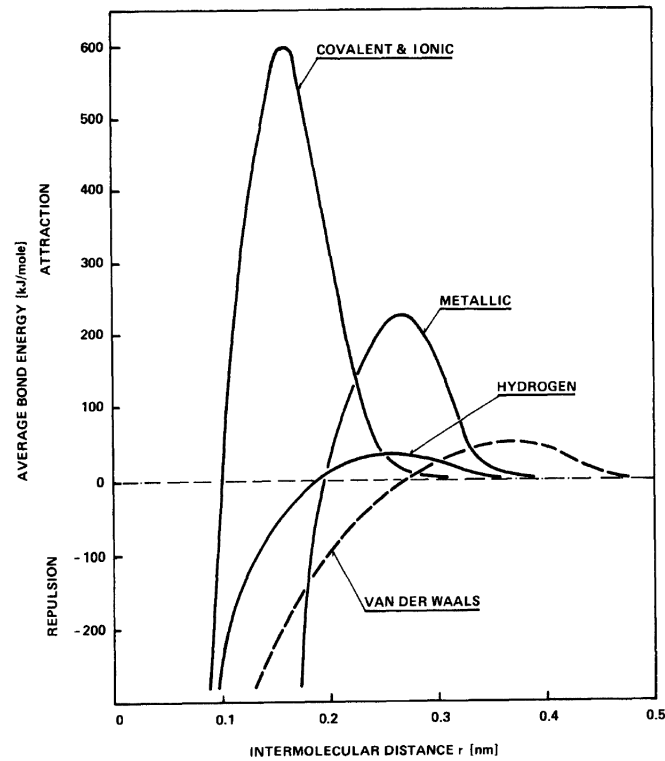
ritað sem fall af fjarlægð næstu granna  $R$  eða

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

⇒ Dæmi 1.3.

⇒ Dæmi 1.4.

# van der Waals tengi



Gutowski (1991)

- Styrkur og drægni hinna ýmsu krafta

## 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 köflum 5 – 7 hjá Simon (2013) og kafla 20 hjá Ashcroft and Mermin (1976). Nýleg yfirlitsgrein Meunier et al. (2016) fjallar um  $sp^2$ -kolefnistengi og eiginleika slíkra efna.

## 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.

Gutowski, W. (1991). Thermodynamics of adhesion. In L.-H. Lee (Ed.), *Fundamentals of Adhesion*, pp. 87–135. New York: Plenum 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.

Meunier, V., A. G. Souza Filho, E. B. Barros, and M. S. Dresselhaus (2016). Physical properties of low-dimensional  $sp^2$ -based carbon nanostructures. *Reviews of Modern Physics* 88(2), 025005.

Novoselov, K. S. (2011). Nobel lecture: Graphene: Materials in the flatland. *Reviews of Modern Physics* 83(3), 837–849.

Simon, S. H. (2013). *The Oxford Solid State Basics*. Oxford: Oxford University Press.