

**Eðlisfræði þéttefnis I:**

# **Efnatengi**

**Kaflí 1**

**Jón Tómas Guðmundsson**

**tumi@hi.is**

**1. vika haust 2014**

## 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

## 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

---

- 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

---

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

# Lotukerfið

**Periodic Table of the Elements**

**Legend:**

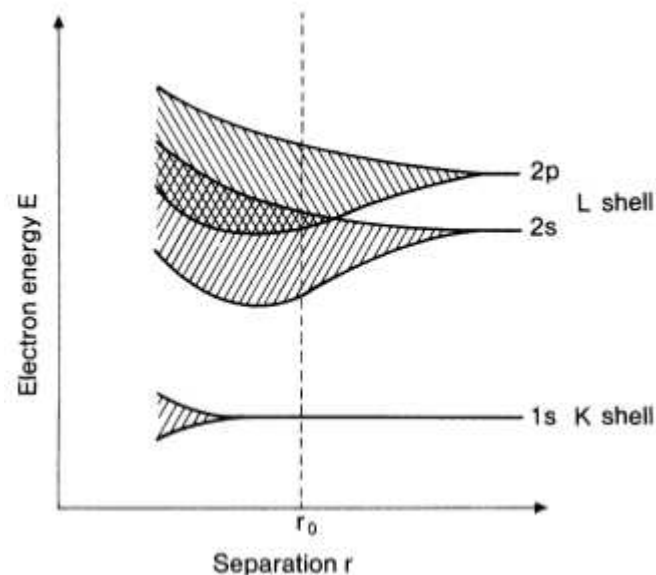
- Group notation: I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII, XVIII
- Metals: Blue
- Transition Elements: Yellow
- Radioactive: Red
- Nonmetals: Green
- Lanthanide Series: Light Blue
- Synthetic: Light Purple
- Noble Gases: Orange
- Actinide Series: Dark Blue

**Callout for Oxygen (O):**

- Atomic Number: 8
- Symbol: O
- Name: Oxygen
- Atomic Mass: 15.9994
- Period: 2

- Ástæðan fyrir þessu fráviki er að rafeindir á *s*-hvelinu hafa einhverjar líkur á vera innan kjarnans og þar með minnkar áhrif skýlingar vegna þeirra. Rafeindir á *s*-hveli hafa lægri orku.

# Lotukerfið



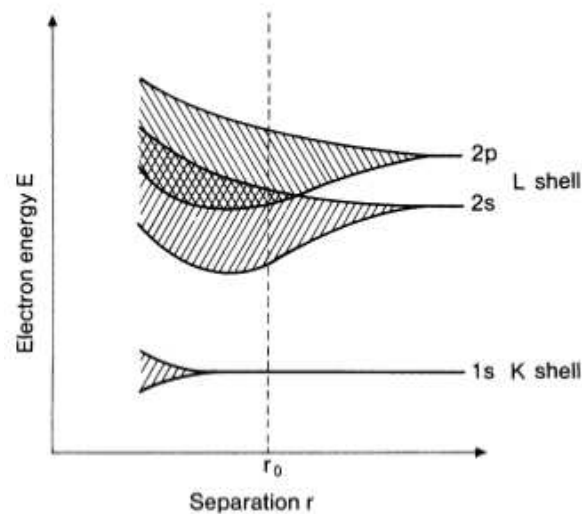
- Þegar nokkur atóm sem upphaflega eru einangruð eru færð í nálægð við hvert annað leiðir það til þess að orkuástand þeirra splittast upp
- Þegar mikill fjöldi atóma á í hlut, eins og á sér stað í raunverulegu þéttefni, myndast orkuborðar

## 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 rafienda minnkar vegna breikkunar borðans



# Lotukerfið



- 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

- Viðeignadi 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

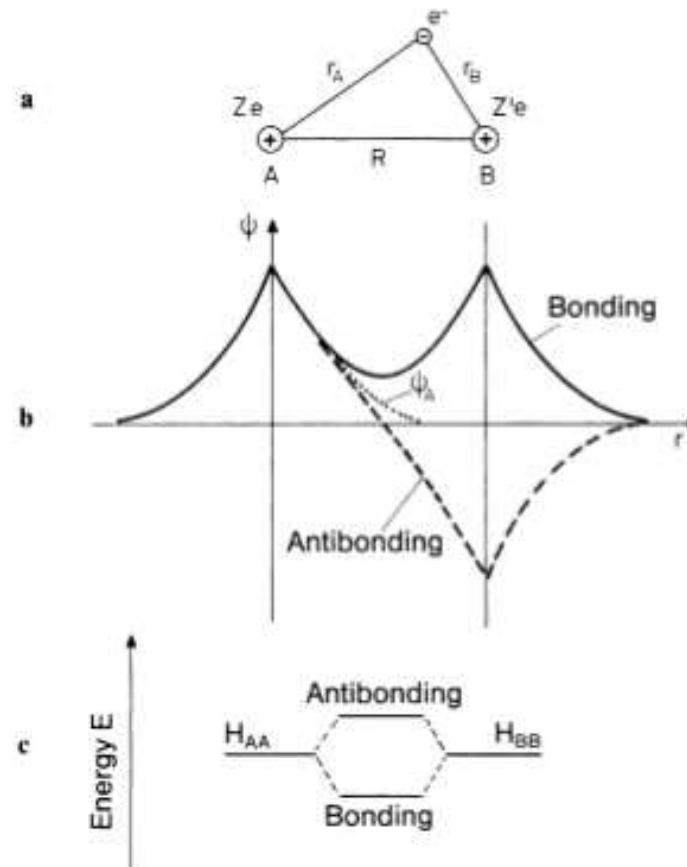
$$E_{\pm} \leq E'_{\pm} = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S}$$

- 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 sameindinn situr rafeindin í þessu lægra ástandi og þar með er heildar orkan lægri
- Þessi skerðing samsvarar til bindiorku samgildu tengjanna

# Samgild tengi



- 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



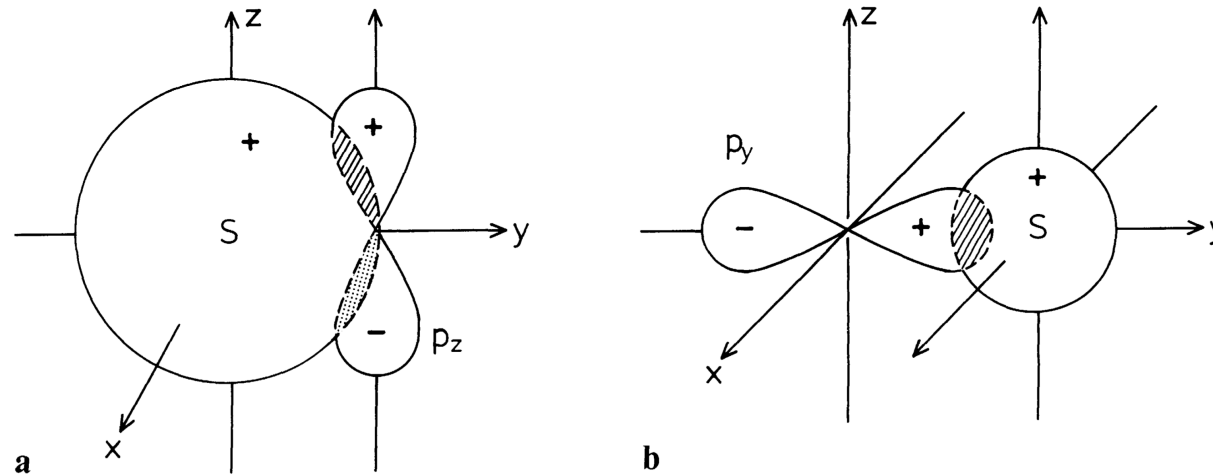
## Samgild tengi

- 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 þétt í tveimur samgildum tengjum (sem svarar til tveggja  $2p$  brauta sem hvor um sig er setin af einni rafeind)

## Samgild tengi

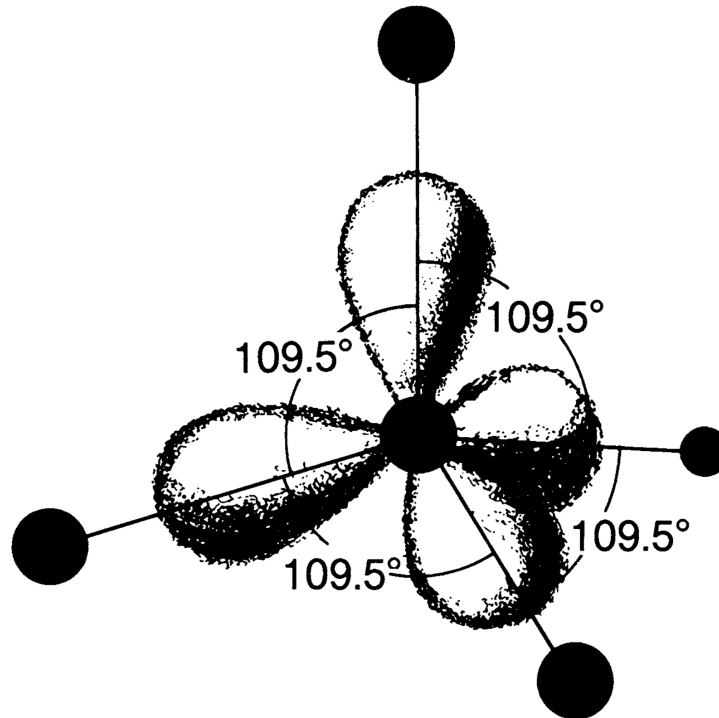
- Raunin er hins vegar sú að það verður meiri lækkun í heildarorku ef fjórar brautir skarast
- Ein rafeind frá  $2s$  brautinni er þá örvuð upp í tóma  $2p$  braut
- Sérhver  $2p$ -brautanna sem og ein  $2s$  braut hafa eina rafeind hver og allar geta þær því tekið þátt í samgildum tengjum
- Þessar nýju 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



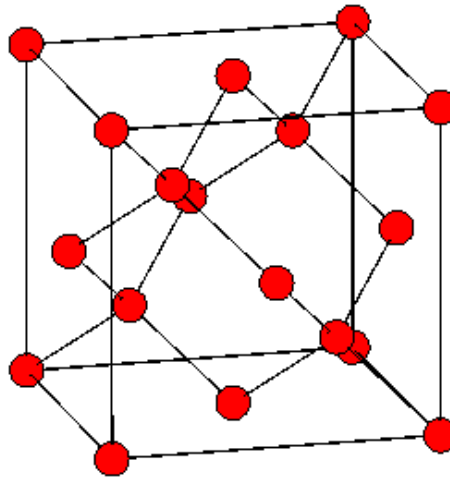
- Sjá má á myndinni að fyrir tiltekna brautir ( $s, p, d, \dots$ ) að sumar stefnur ýta undir skörunina en aðrar ekki
- Skörun  $s$ - og  $p$ -bylgjufalla vetnis
- Skörunin (a) eyðist vegna mismunandi formerkja  $p$ -bylgjufallsins og (b) eyðist ekki

## Samgild tengi



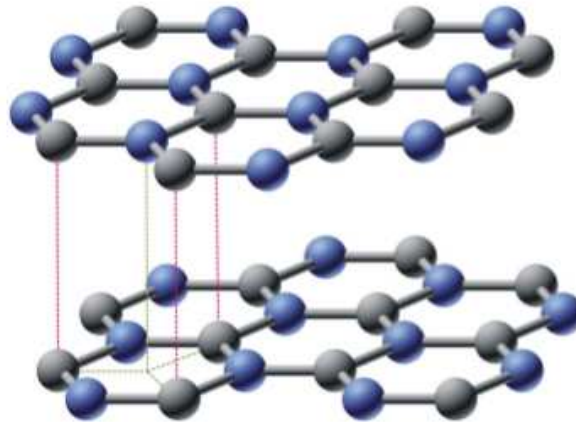
- Tetrahedral configuration næstu granna í C, Si, Ge, and a-Sn
- $sp^3$  hybrid orbitals

## 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

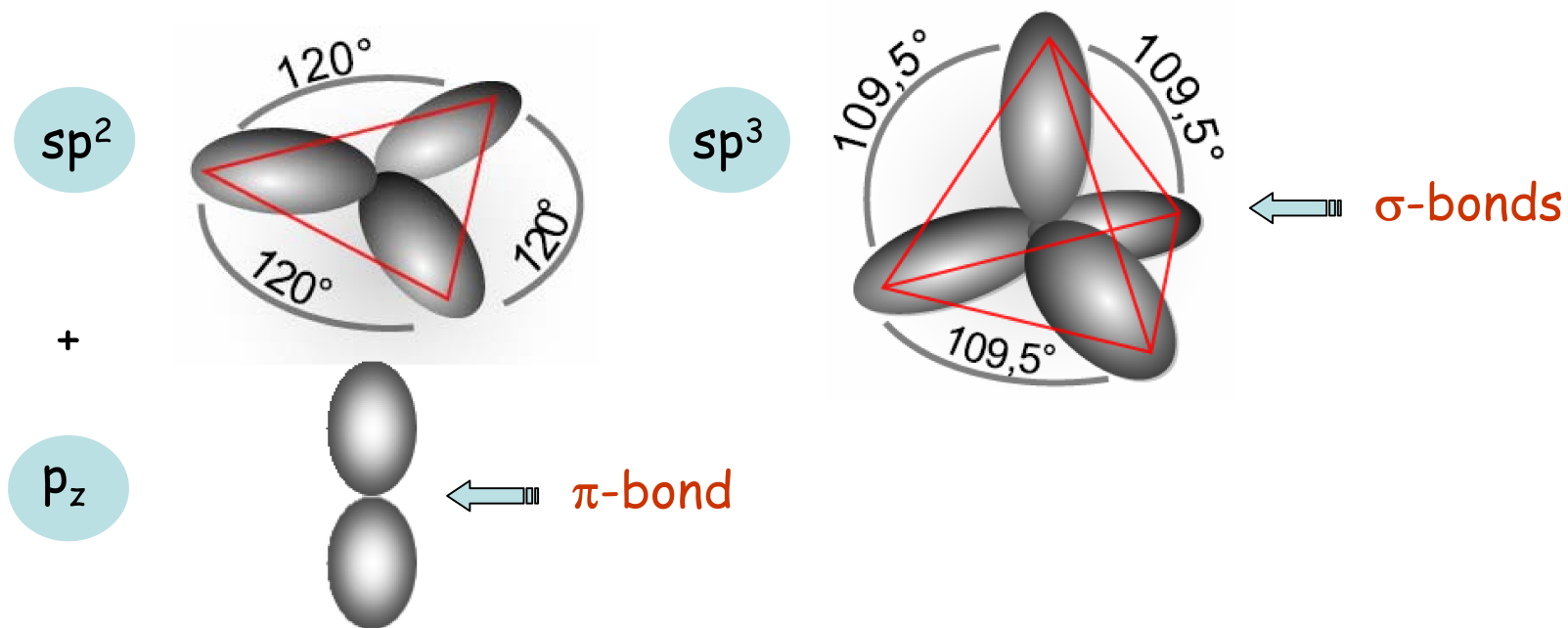
## Samgild tengi



Frá Novoselov (2011)

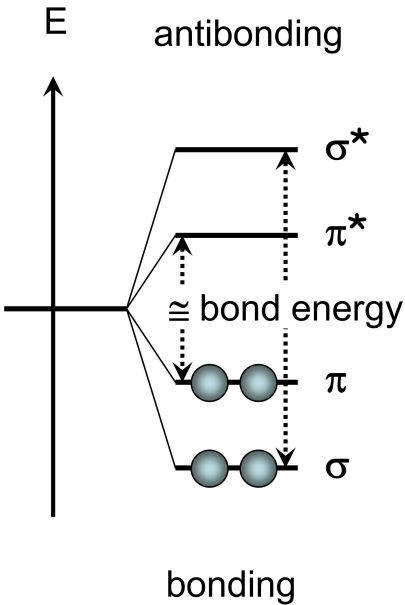
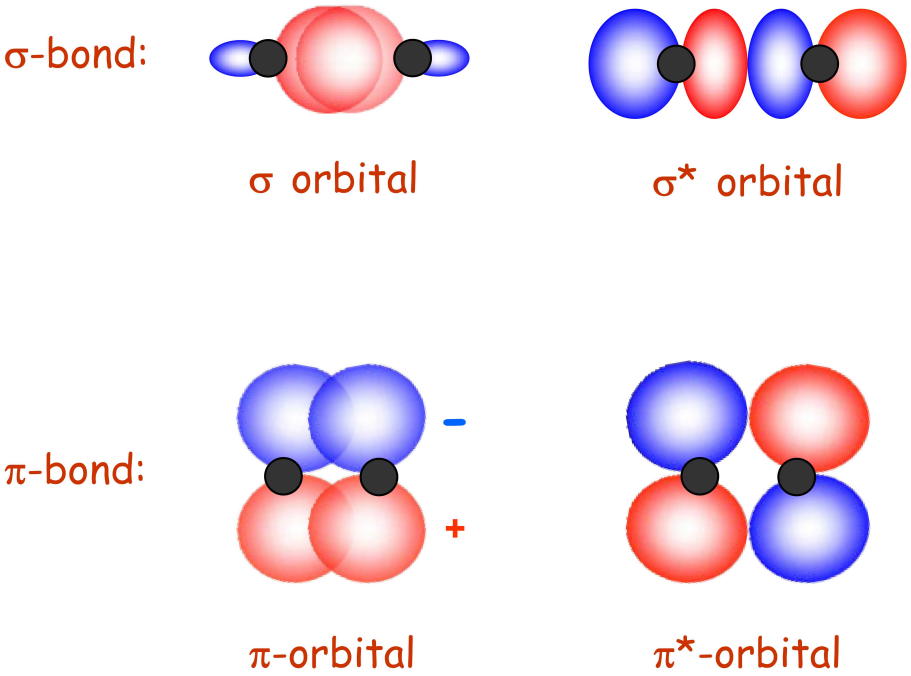
- Kol geta einnig myndað flatar blandaðar brautir með einni  $2s$  braut og tveimur  $2p$  brautum
- Þessi samsetning leiðir til flatrar  $120^\circ$  stjörnu sem er nefnd  $sp^2$
- Bindingin milli þessara tengja er samgild en á milli laga eru van der Waals tengi sem eru tiltölulega veik

## Samgild tengi



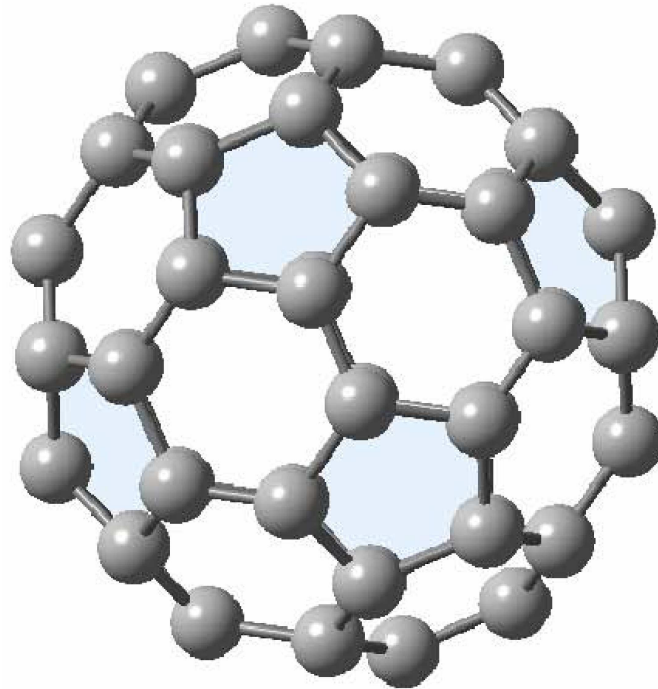
- Kolatómið myndar tvær gerðir af tengjum  $sp^2$  og  $sp^3$

# Samgild tengi





## Samgild tengi



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

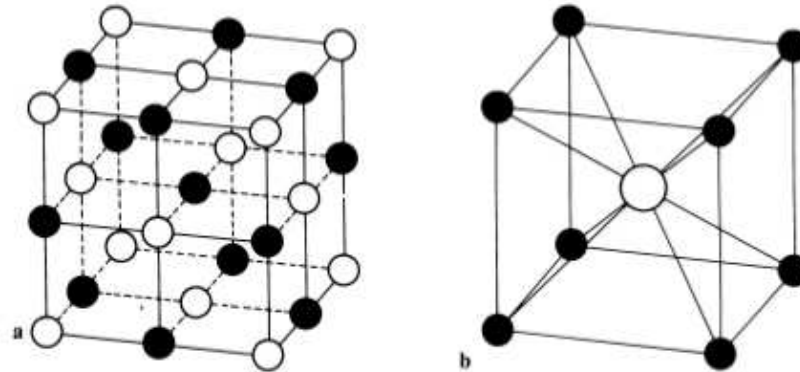
## Samgild tengi

- 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

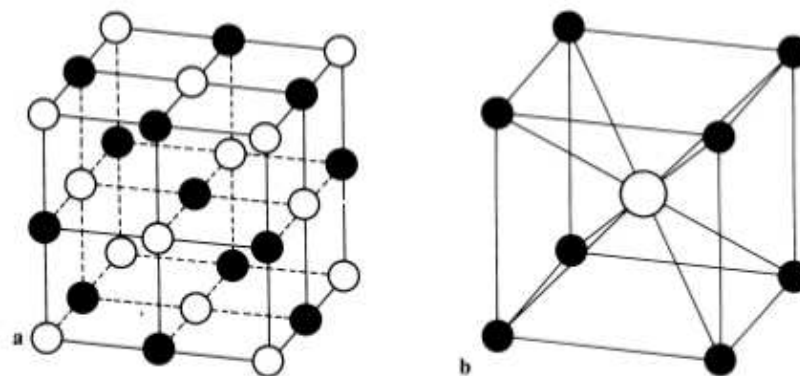
- Jónunarorkan  $I$  er skilgreind sem orkan sem þarf til að fjarlægja rafeind frá hlutlausu atómi
- Rafeindasækni  $A$  er orkuaukningin þegar auka rafeind er bætt við hlutlaust atóm
- **Jónatengi** myndast þegar atóm með tiltölulega lága jónunarorku er sameinað atómi með háa rafeindasækni
- Sem dæmi 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



- Aðdrátturinn mill tveggja jóna leiðri 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



- Til vinstri er NaCl og til hægri CsCl
- Sérhvert klór atóm hefur natrín atóm sem næstu granna
- Structurinn 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.

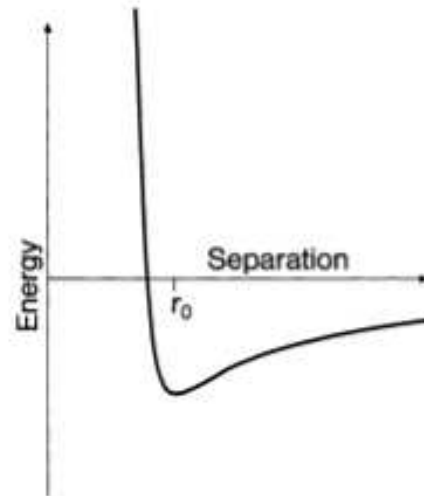
## Jónatengi

- 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



- 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

$$r_{ij} = rp_{ij}$$

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.

## 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

---

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

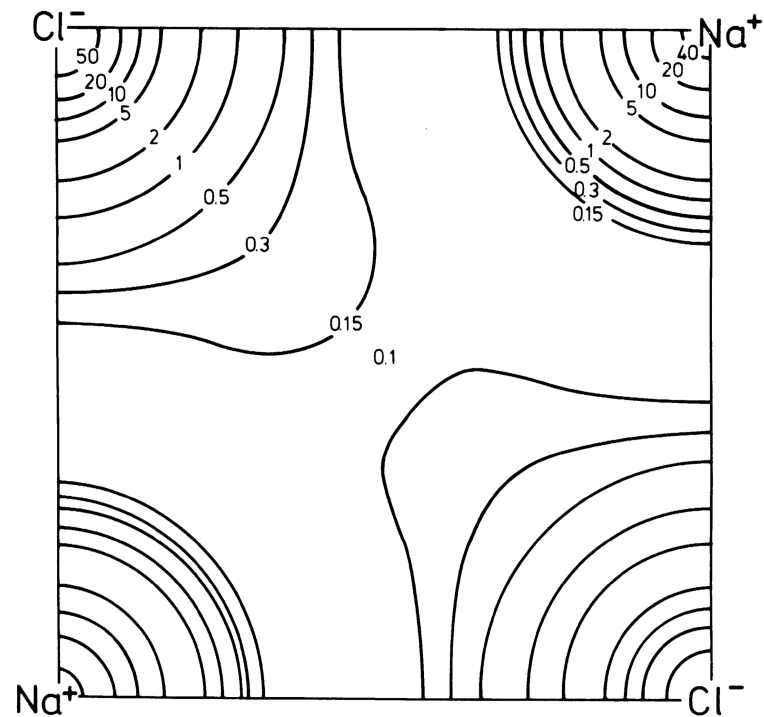
$$X = 0.184(I + A)$$

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

## Jónatengi

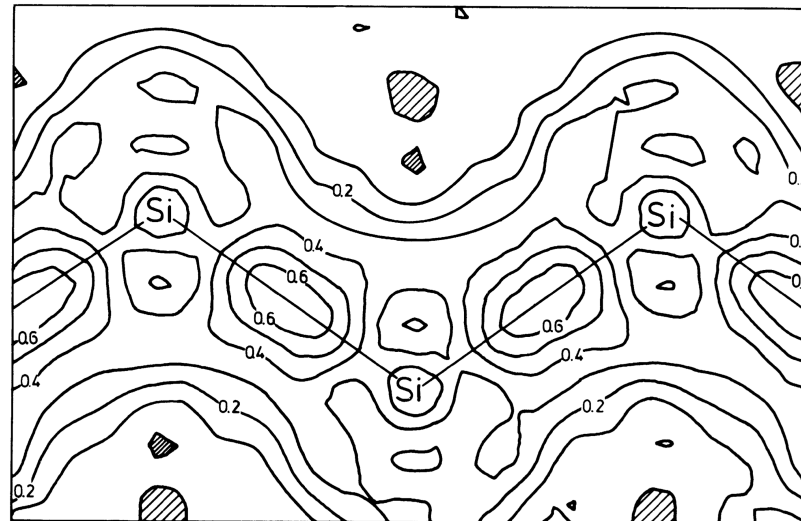
- Þegar tvö atóm tengjast er það sem hefur hærri rafneikvæðni forskautsjón (e. anion)
- Mismunur í rafneikvæðni þessara tveggja atóma er mælikvarði á jóníska eiginleika tengisins

# Jónatengi



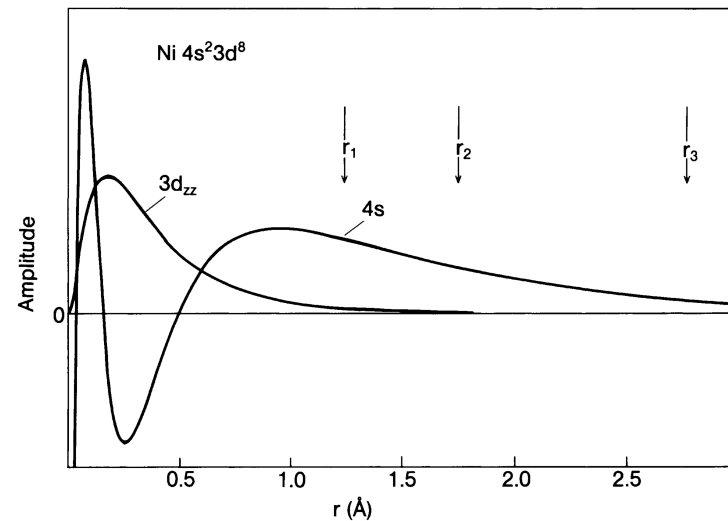
- Þéttleiki gildisrafeinda í dæmigerðum jónakristalli (NaCl)
- Rafeindirnar halda sig að mestu umhverfis jónirnar

# Jónatengi



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

# Málmtenngi



- 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 hálf leiðina að þriðja næsta granna

## Málmtenngi

- Margir grannar eru þess vegna flæktir í tengin
- Tengin eru því ekki stefnuháð
- $d$ -rafeindir í transition 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)

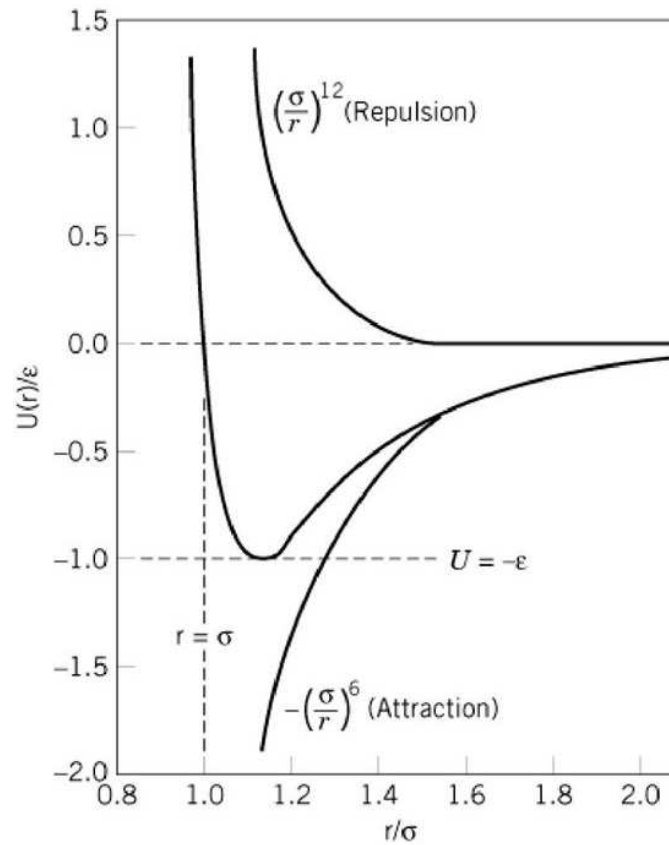
## van der Waals tengi

- 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

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

sem við sjáum á myndinni

# 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). Sambærilega 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.

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, Aug). Nobel lecture: Graphene: Materials in the flatland. *Reviews of Modern Physics* 83, 837–849.