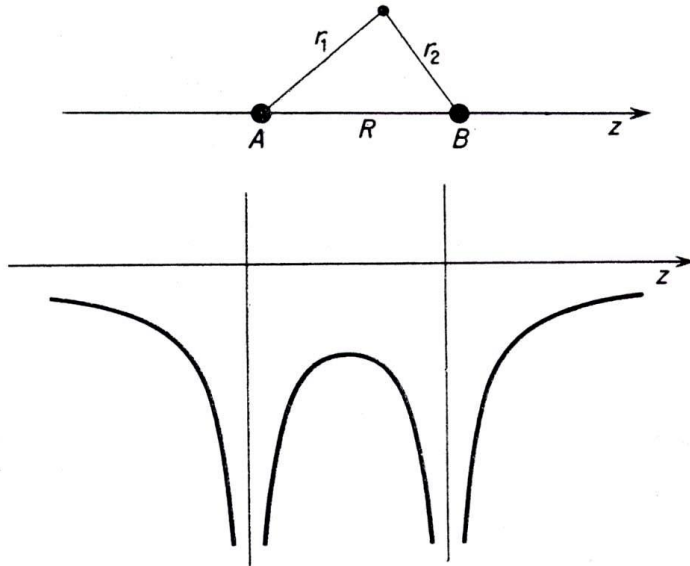


# „Fizyka materii skondensowanej i struktur półprzewodnikowych” (1101-4FS22)

Tomasz Kazimierczuk

Zakład Fizyki Ciała Stałego  
Instytut Fizyki Doświadczalnej  
Wydział Fizyki  
Uniwersytet Warszawski

# Wiązanie kowalencyjne – cząsteczka $H_2^+$



Jeden elektron, ale 2 jądra (A i B):

Hamiltonian:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m_0} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

*J. Ginter, „Wstęp do fizyki atomu, cząsteczki i ciała stałego”*

***przybliżenie statyczne – jądra nieruchome***



***R traktujemy jako parametr, energię całkowitą liczymy jako funkcję R***

# Wiązanie kowalencyjne – cząsteczka $H_2^+$

Poszukujemy przybliżonego rozwiązania w postaci *liniowej kombinacji orbitali atomowych* (tzw. metoda LCAO-MO)

Ze względu na to, że cząsteczka jest homojądrowa, współczynniki kombinacji liniowej obu funkcji atomowych będą miały te same moduły:

$$\Psi_{\pm} = a(\psi_{1s}^A \pm \psi_{1s}^B)$$

Energie, oszacowane od góry:

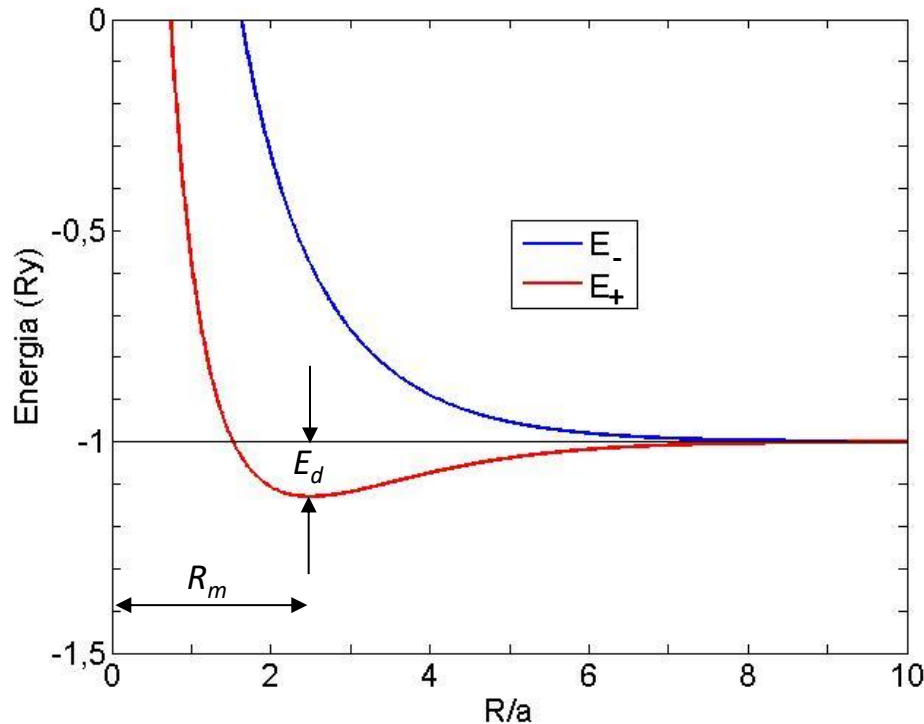
$$E_{\pm} \leq \frac{\langle \Psi_{\pm} | \hat{H} | \Psi_{\pm} \rangle}{\langle \Psi_{\pm} | \Psi_{\pm} \rangle} = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S}$$

Odpowiednie elementy macierzowe są do obliczenia analitycznie:

$$H_{AA} = H_{BB} = \langle \psi_{1s}^A | \hat{H} | \psi_{1s}^A \rangle \quad H_{AB} = \langle \psi_{1s}^A | \hat{H} | \psi_{1s}^B \rangle \quad S = \langle \psi_{1s}^A | \psi_{1s}^B \rangle$$

# Wiązanie kowalencyjne – cząsteczka $H_2^+$

Obliczona energia obu stanów w funkcji odległości między jądrami:



Z modelu LCAO-MO:

$E_d = 1,77$  eV (energia dysocjacji)

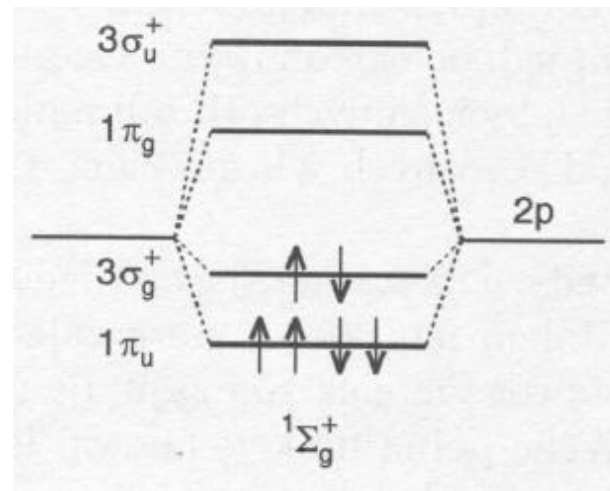
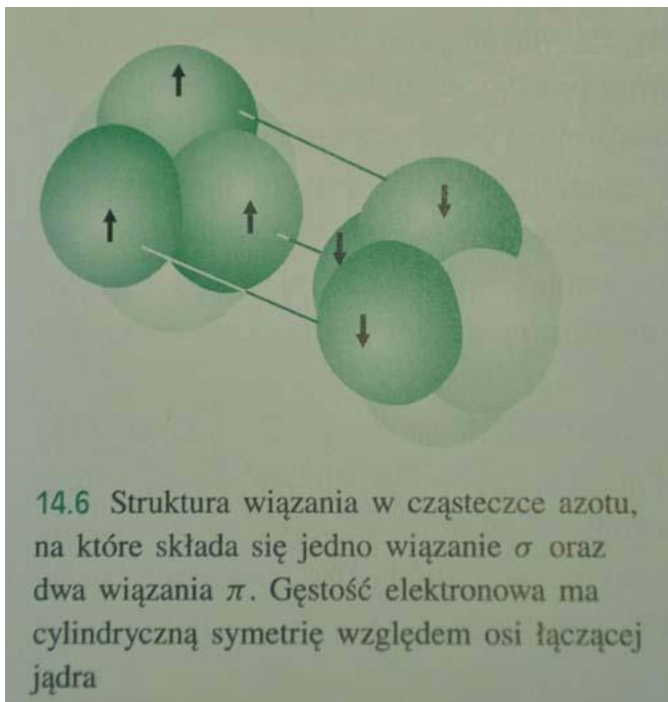
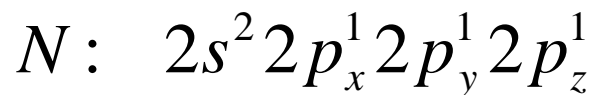
$R_m = 130$  pm

Doświadczenie:

$E_d = 2,6$  eV

$R_m = 106$  pm

# Wiązanie kowalencyjne – cząsteczka N<sub>2</sub>



P. Kowalczyk, Fizyka cząsteczek  
PWN 2000

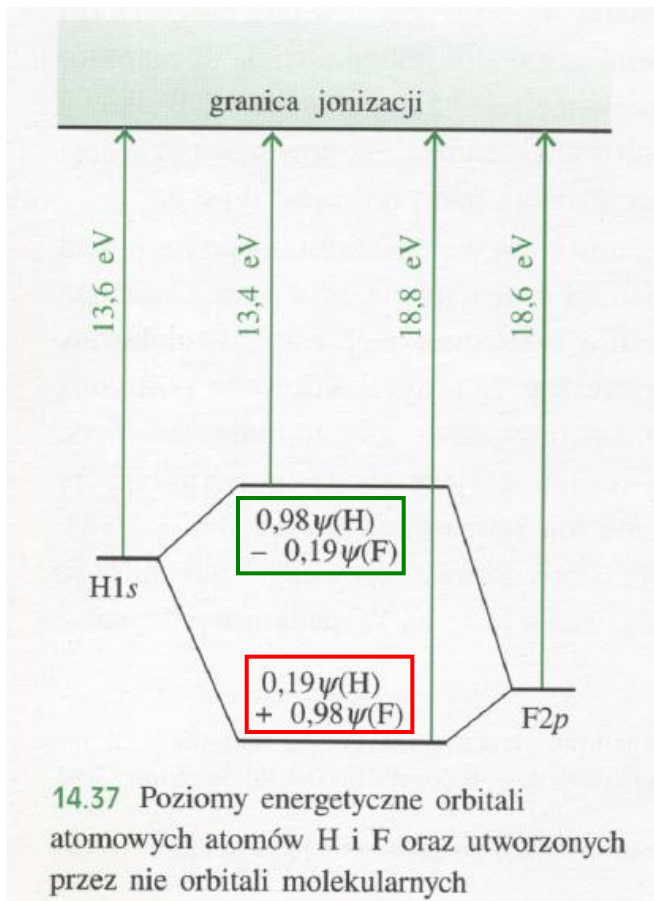
***potrójne wiązanie kowalencyjne (bardzo silne !)***

P.W. Atkins, Chemia fizyczna

***energia dysocjacji cząsteczki  $E_d = 9,8 \text{ eV}$   
długość wiązania  $d = 0,11 \text{ nm}$***

# Wiązanie spolaryzowane – cząsteczka HF

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



$$\Psi_{HF} = c_H \Psi_H + c_F \Psi_F$$

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],

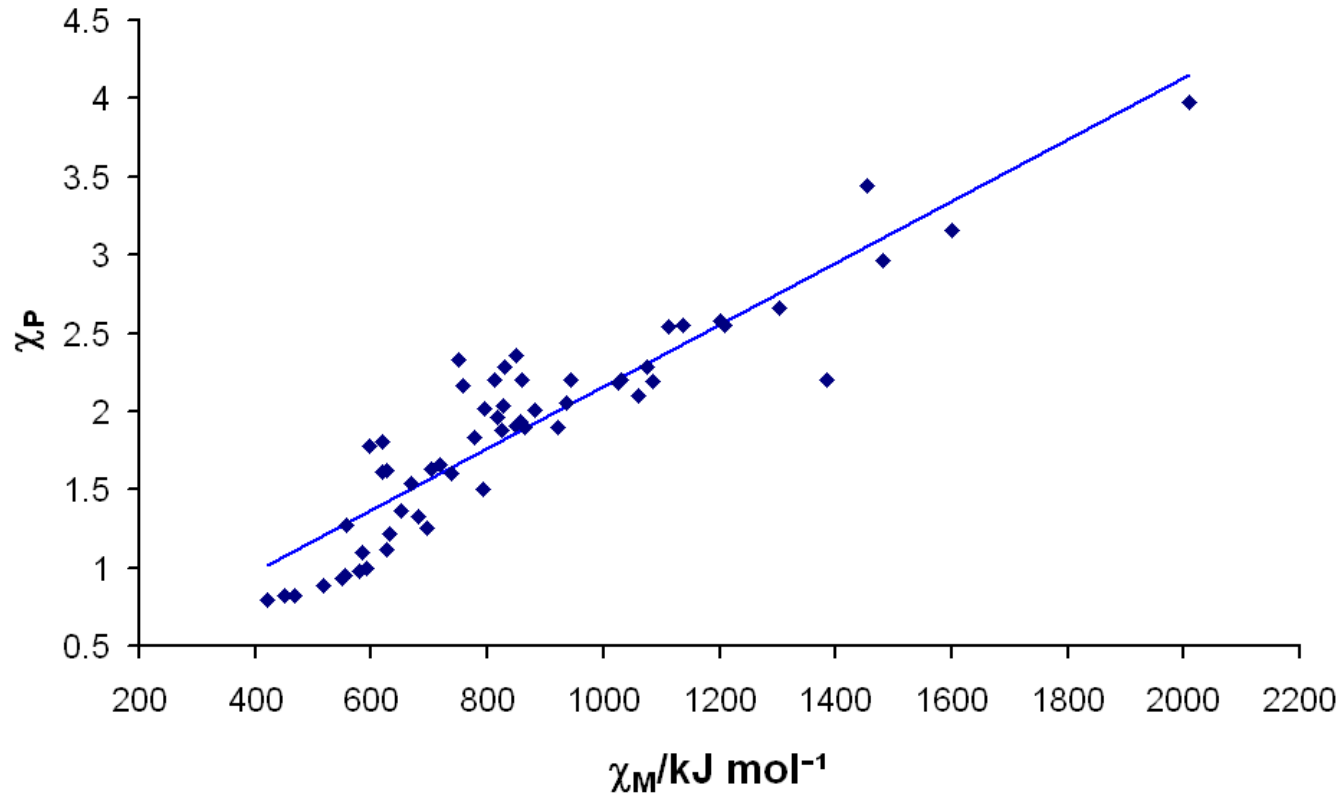
zaś  $E_{ea}$  – powinowactwo elektronowe [eV] (zysk energetyczny z dołączenia dodatkowego elektronu i utworzenia jonu  $X^-$ )

## *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](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](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

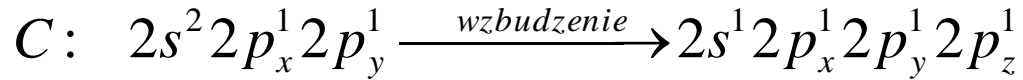
## Ionicity of the Chemical Bond in Crystals

J. C. PHILLIPS

*Bell Telephone Laboratories, Incorporated*

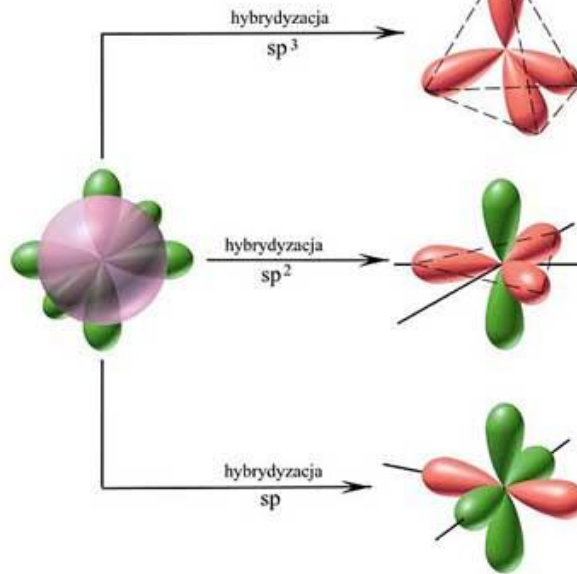
*Murray Hill, New Jersey 07974*

# Kierunkowość wiązań, hybrydyzacja



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

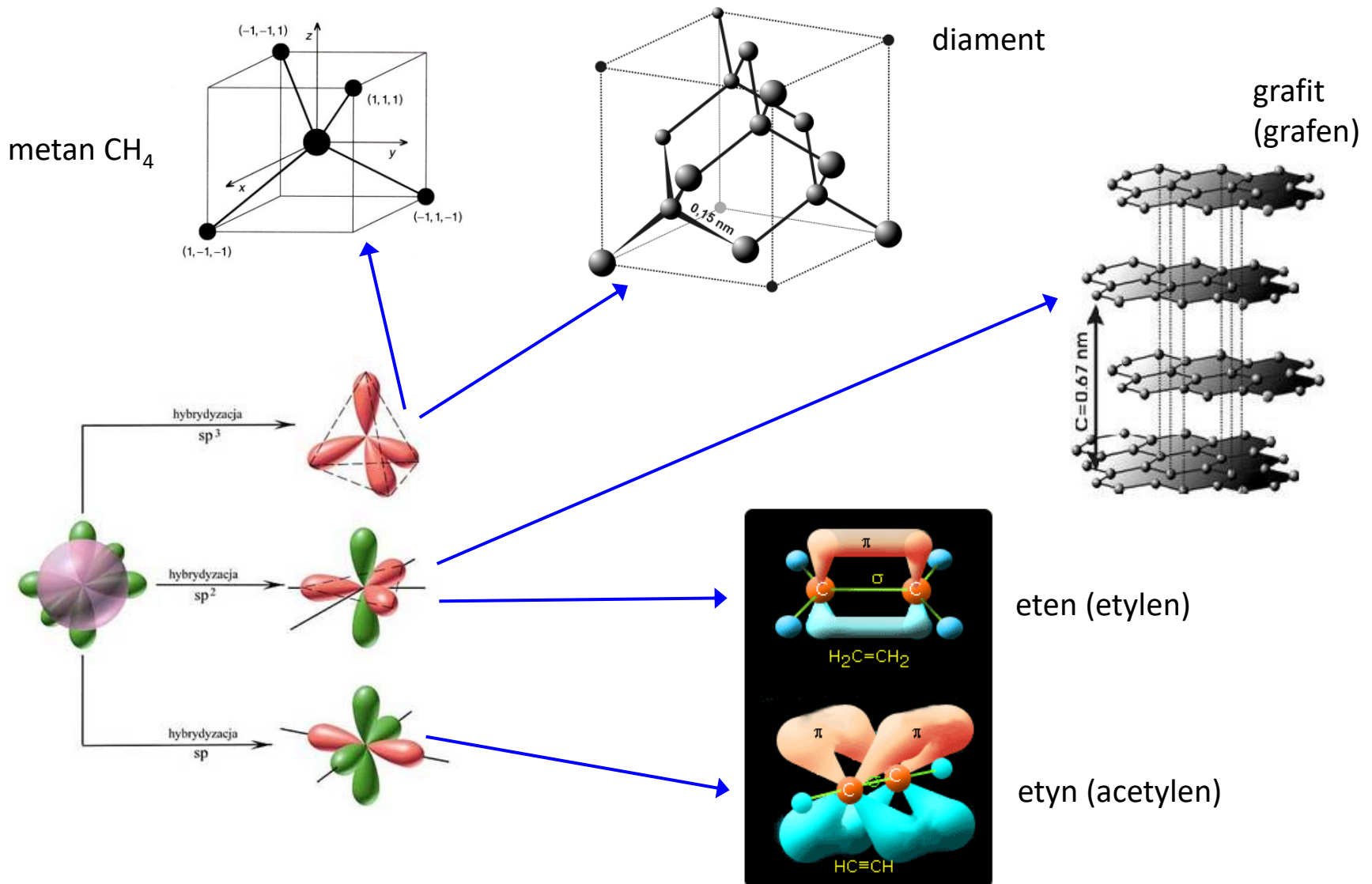
$s, p_x, p_y, p_z$   
( $n=2$ )



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

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

# 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