

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

Tomasz Kazimierczuk

Zakład Fizyki Ciała Stałego
Instytut Fizyki Doświadczalnej
Wydział Fizyki
Uniwersytet Warszawski

- Wykład

dr hab. Tomasz Kazimierczuk

Środa, 9:15-11:00

- Ćwiczenia

dr hab. Wojciech Pacuski, prof. UW

Środa, 13:15-15:00

Organizacja zajęć, warunki zaliczenia

- **Wykład** - obecność nie jest obowiązkowa, ale **wiedza z wykładu – tak**
- **Ćwiczenia** - **obecność obowiązkowa** – w postaci teoriiomnogościowej sumy osób nadsyłających rozwiązania oraz obecnych przy omawianiu

Warunki zaliczenia

- Dwa kolokwia, na każdym – 3 zadania po 3 pkt:
 $2 \times 3 \times 3$ pkt. = **18 pkt.**
- Ogólna aktywność w trakcie ćwiczeń (w tym – zadania rozwiązywane na ćwiczeniach) **4 pkt.**
- Zaliczenie ćwiczeń: **minimum 10 pkt.** oraz nie więcej niż 2 nieusprawiedliwione nieobecności.
- Egzamin pisemny (test + 3 zadania po 5 pkt.) (22,5+15) = **37,5 pkt.**
- **Razem** **59,5 pkt.**
- Egzamin ustny
- Ostateczny wynik zależy od wszystkich powyższych elementów
 - $\approx 52,5$ pkt $\rightarrow 5$
 - $\approx 47,5$ pkt $\rightarrow 4+$
 - $\approx 42,5$ pkt $\rightarrow 4$
 - $\approx 37,5$ pkt $\rightarrow 3+$
 - $\approx 32,5$ pkt $\rightarrow 3$

Warunki zaliczenia

- Osoby, które nie zaliczyły ćwiczeń w normalnym trybie - mogą uzyskać zaliczenie przystępując do egzaminu pisemnego w 1. terminie.
Warunek zaliczenia ćwiczeń: uzyskanie 22,5 pkt./37,5 pkt. z egzaminu (+ obecność na ćwiczeniach).
- Osoby, które w ten sposób zaliczą ćwiczenia, są dopuszczone do egzaminu ustnego w sesji normalnej.
- Do egzaminu pisemnego w sesji poprawkowej dopuszczeni są wszyscy.
- Osoby, które wcześniej nie zaliczyły ćwiczeń będą dopuszczone do poprawkowego egzaminu ustnego pod warunkiem uzyskania z części pisemnej minimum 22,5 pkt./37,5 pkt. (+ obecność na ćwiczeniach).

Kolokwia, egzaminy pisemne

- Podczas testów egzaminacyjnych nie można korzystać z żadnych notatek
- Na częściach zadaniowych egzaminów pisemnych i na kolokwiach można korzystać z **własnoręcznie napisanych** notatek (maksimum 3 strony A4).

Terminy

- Kolokwia: 6 maja, godz. 9:00 – 12:00
3 czerwca, godz. 9:00 – 12:00
- Egzamin pisemny: 24 czerwca, godz. 9:00 – 13:00
- Egzamin ustny: ??? (będzie umawiany indywidualnie)
- Egzamin poprawkowy – do ustalenia

Powyższe terminy mogą ulec zmianie!

Literatura

- Ch. Kittel, „Wstęp do fizyki ciała stałego”, PWN 1999
- H. Ibach, H. Lüth, „Solid state physics”, 4th edition, Springer 2009
- P.Y. Yu, M. Cardona, „Fundamentals of Semiconductors”, 3rd edition, Springer 2001
- K. Sierański, M. Kubisa, J. Szatkowski, J. Misiewicz, „Półprzewodniki i struktury półprzewodnikowe”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej 2002
- N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, „Fizyka Ciała Stałego”, PWN 1986

Literatura, c.d.

- P.W. Atkins, „Chemia Fizyczna”, PWN 2001
- J. Ginter, “Wstęp do fizyki atomu, cząsteczki i ciała stałego”, PWN 1979
- J. M. Ziman – „Wstęp do teorii ciała stałego” PWN, 1977
- W.A. Harrison, „Teoria ciała stałego”, PWN 1976
- i inne . . .

Materiały na www.fuw.edu.pl

- dr hab. P. Fita, dr hab. J. Szczytko – WdOiFMS:
<http://www.fuw.edu.pl/wiki/WdOiFMS>
- prof. R. Stępniewski – WMDFMSiO:
<http://www.fuw.edu.pl/~stepniew>
- prof. R. Stępniewski - skrypt do wykładu „Podstawy Fizyki Półprzewodników”:
<http://www.fuw.edu.pl/~stepniew/PFP.pdf>
- Strona niniejszego wykładu:
<http://www.fuw.edu.pl/~tkaz/teaching/fms2024>

Kondensacja

- Substancja niekondensująca?

Kondensacja

- Substancja niekondensująca

→ gaz doskonały cząstek klasycznych

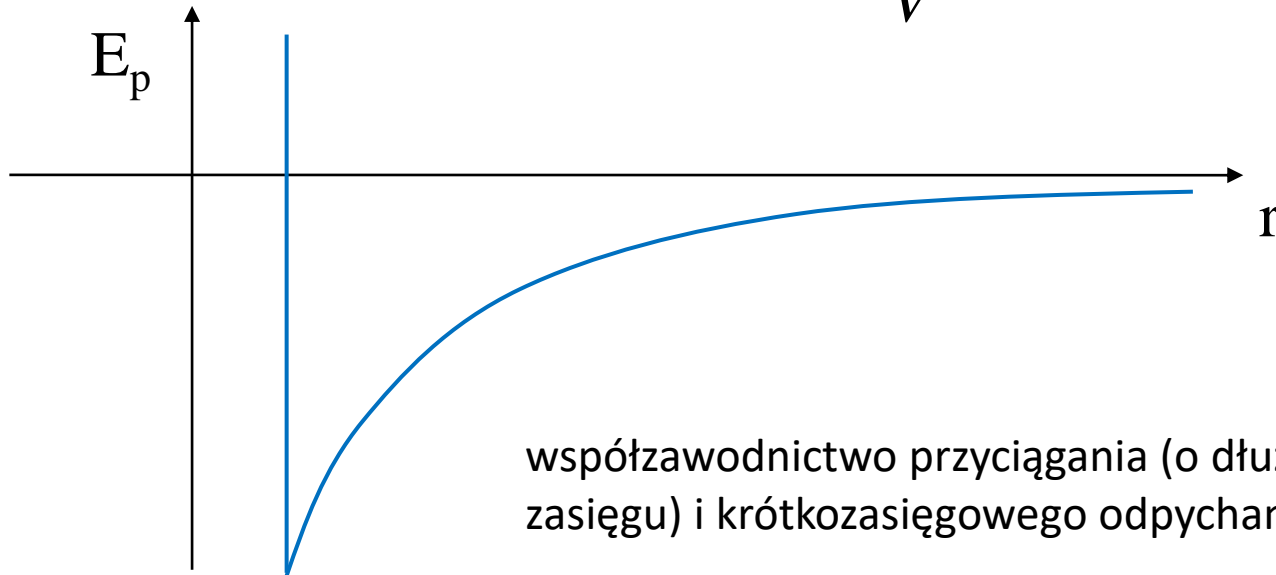
- brak oddziaływań między cząstkami
- brak korelacji kwantowych (takich, jakie wynikają ze stosowania statystyk kwantowych odpowiednio dla bozonów i fermionów)
- energia wewnętrzna – tylko „energia kinetyczna” (cząstki są swobodne, energia wewnętrzna nie zależy od odległości między nimi, a więc od objętości)

$$U = nC_V T + U_0$$

Kondensacja

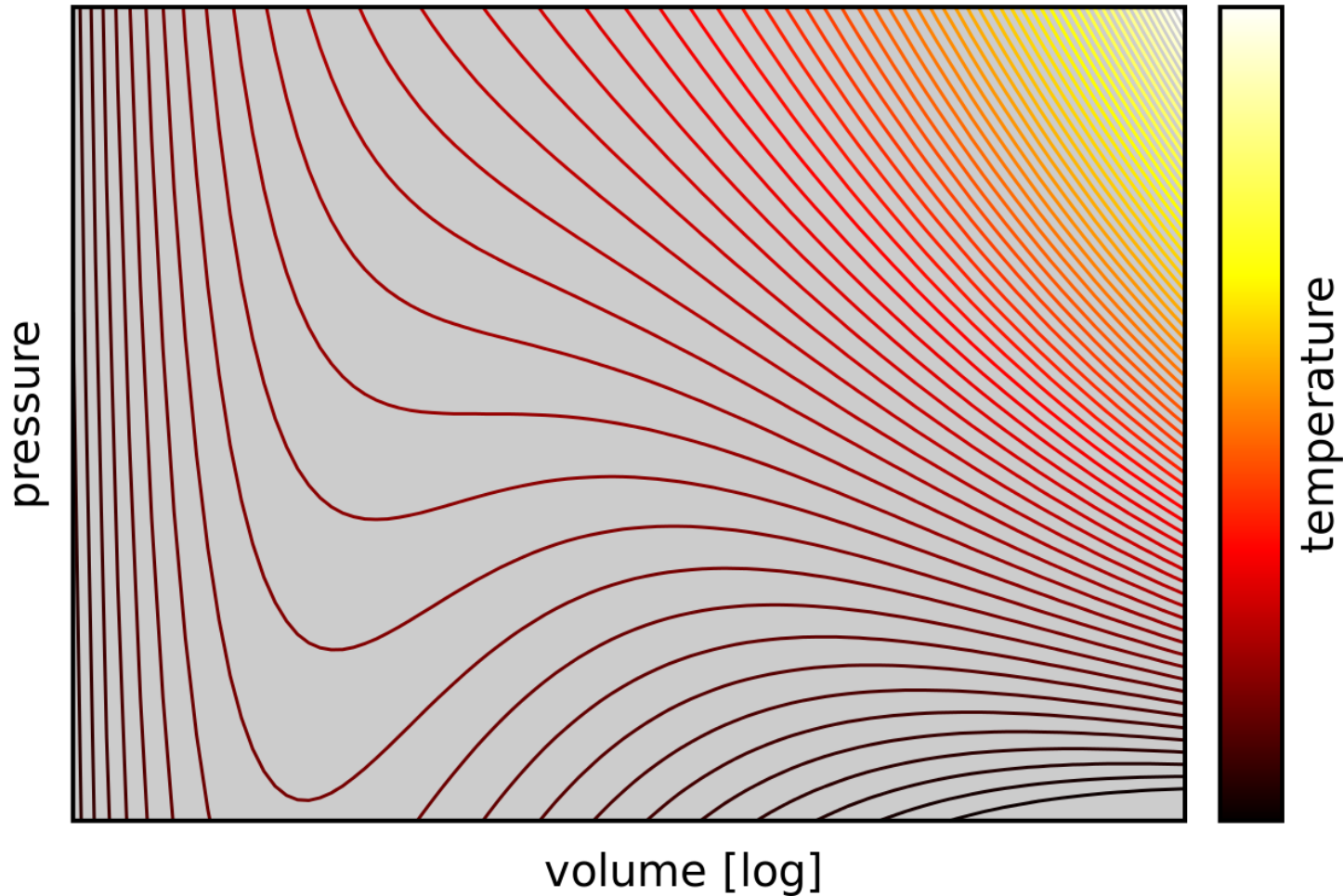
Przykład substancji kondensującej – gaz van der Waalsa

- Równanie stanu $\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$
- Energia wewnętrzna $U = nC_V T - \frac{n^2 a}{V} + U_0 = E_{kin} + E_{pot}$



Gaz van der Waalsa

Van der Waals Isotherms

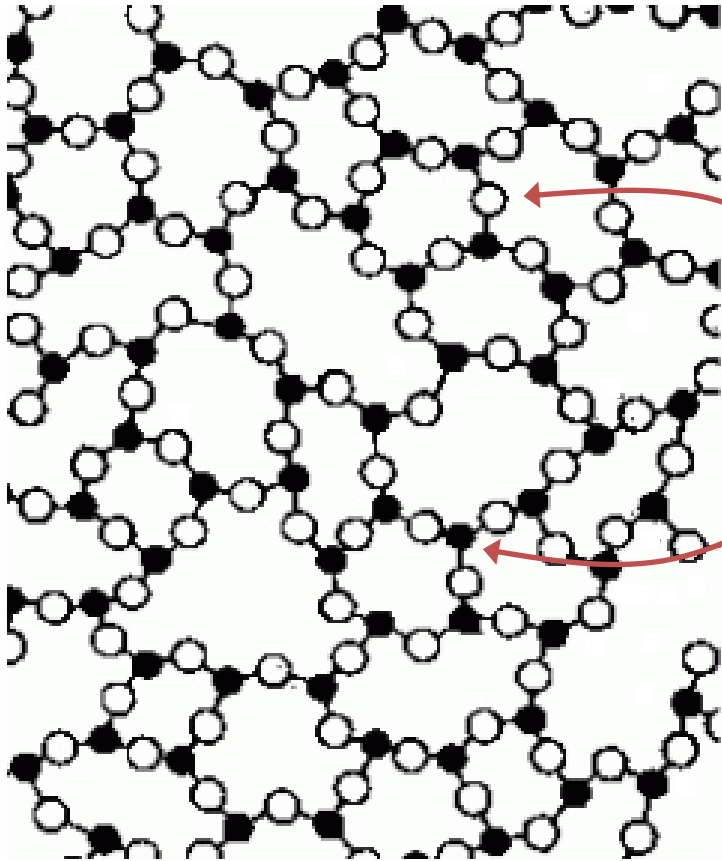


Kondensacja

- ***Materia skondensowana*** – tym terminem najczęściej określamy materię pozostającą w stanie, w którym średnie odległości między cząsteczkami są tego samego rzędu co rozmiary cząsteczek i w związku z tym oddziaływania międzycząsteczkowe stają się na tyle silne, że (w odpowiednio niskiej temperaturze!) energia potencjalna może przeważać nad kinetyczną. Ma to miejsce np. w przypadku cieczy czy ciała stałego.
- ***Kondensacja*** – możliwa jest też dla cząstek słabo lub w ogóle nie oddziałujących ze sobą – np. kondensacja Bosego-Einsteina (makroskopowe obsadzenie kwantowego stanu podstawowego dla bozonów) może zachodzić także dla nieoddziałujących cząstek. Wtedy bozony muszą się znajdować w odległościach wzajemnych niewielkich w porównaniu z tzw. długością koherencji funkcji falowej opisującej ich stan.

- ***Kondensacja*** – co najmniej bliski porządek (ciecze, ciała stałe amorficzne, szkła) lub także daleki porządek (ciała krystaliczne)

Dwuwymiarowy odpowiednik Al_2O_3

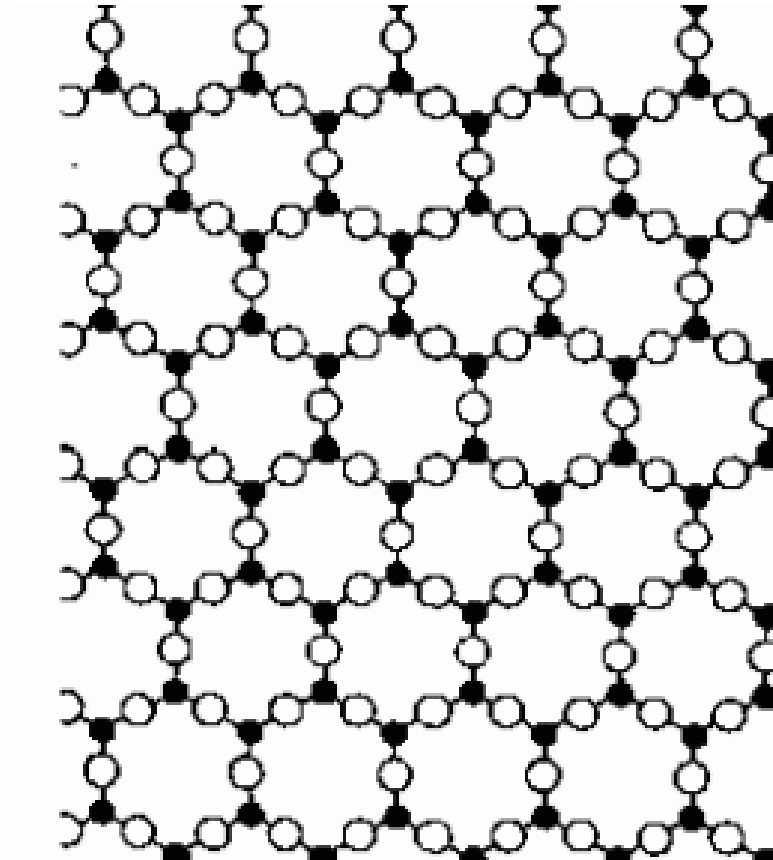


Bliski porządek

- ciała bezpostaciowe (amorficzne), ciecze przechłodzone
- każdy „biały” atom ma 2 czarnych sąsiadów
- każdy „czarny” atom ma 3 białych sąsiadów
- brak symetrii translacyjnej

R. Stępniewski, Współczesne metody doświadczalne fizyki materii skondensowanej i optyki

Dwuwymiarowy odpowiednik Al_2O_3



Daleki porządek - kryształ

Symetria translacyjna

R. Stępniewski, Współczesne metody doświadczalne fizyki materii skondensowanej i optyki

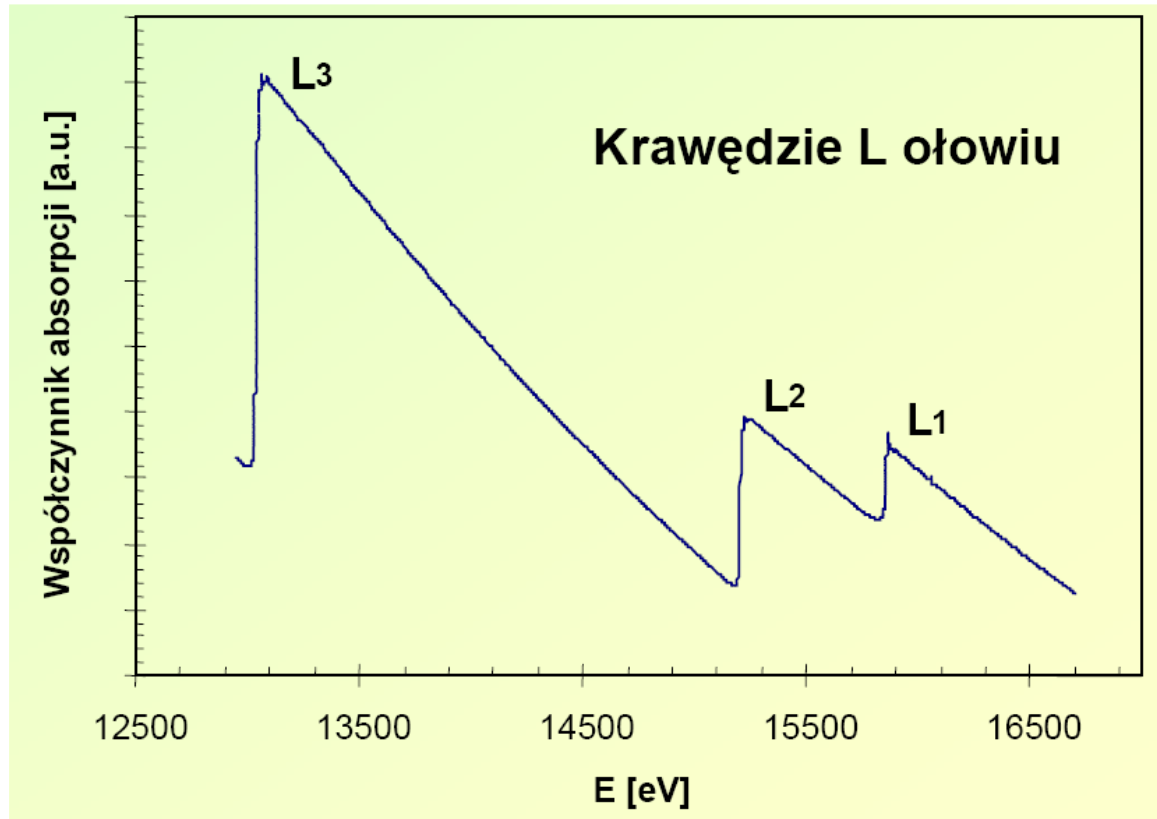
Badania bliskiego porządku

Badania dalekiego porządku – metody dyfrakcyjne
(patrz wykład:

R. Stępniewski, Współczesne metody doświadczalne fizyki materii skondensowanej i optyki)

Badania bliskiego porządku – np. metody EXAFS
(Extended X-ray Absorption Fine Structure) oraz
XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure)

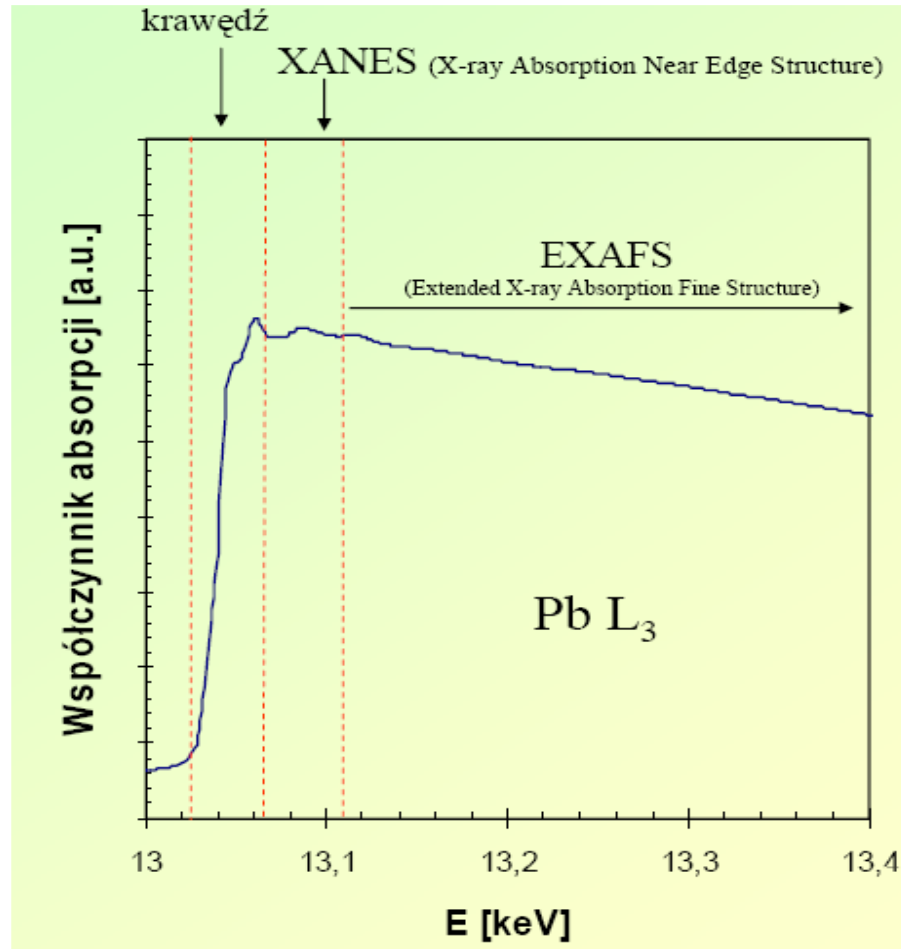
Badania bliskiego porządku - XANES



$$n = 2 \Rightarrow L: L_1 (2s_{1/2}), L_2 (2p_{1/2}), L_3 (2p_{3/2})$$

dr inż. Agnieszka Witkowska, dr hab. inż. Jarosław Rybicki,
Politechnika Gdańska, Wydział FTiMS, Katedra Fizyki Ciała Stałego,
http://mif.duo.netstrefa.pl/badstruk_files/EXAFS.pdf

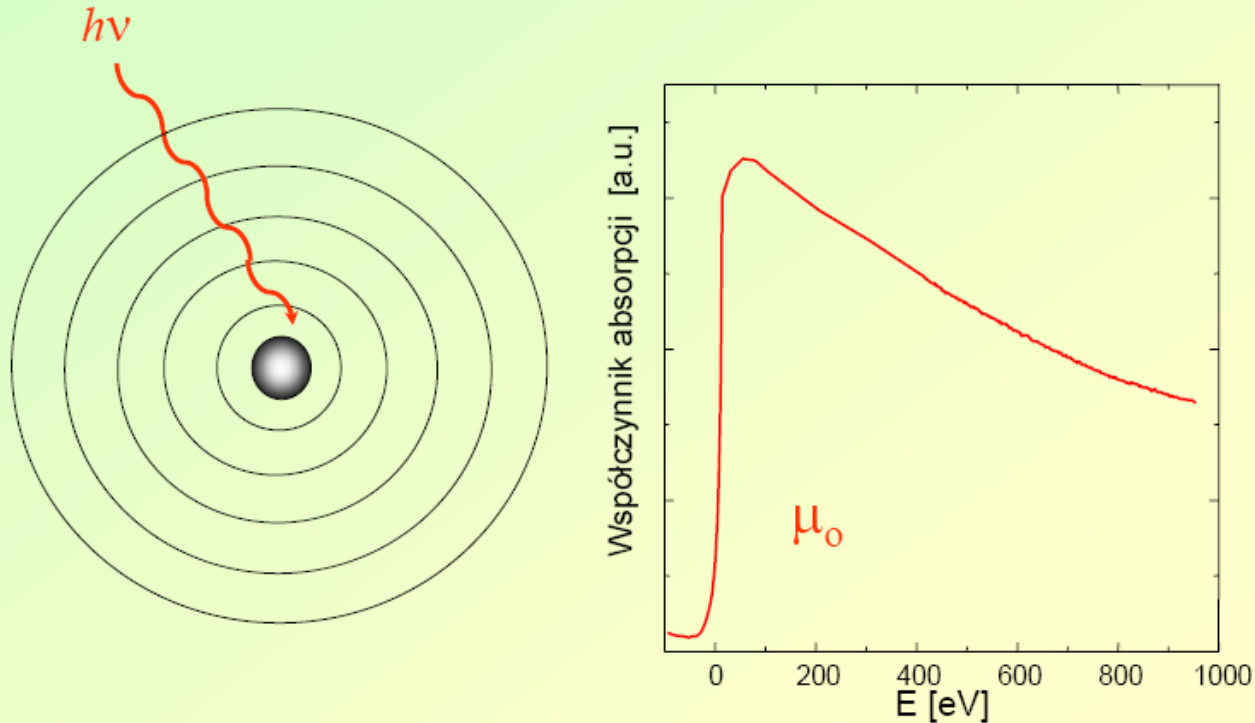
Badania bliskiego porządku - EXAFS



dr inż. Agnieszka Witkowska, dr hab. inż. Jarosław Rybicki,
Politechnika Gdańska, Wydział FTiMS, Katedra Fizyki Ciała Stałego,
http://mif.duo.netstrefa.pl/badstruk_files/EXAFS.pdf

Badania bliskiego porządku - EXAFS

EXAFS – idea zjawiska

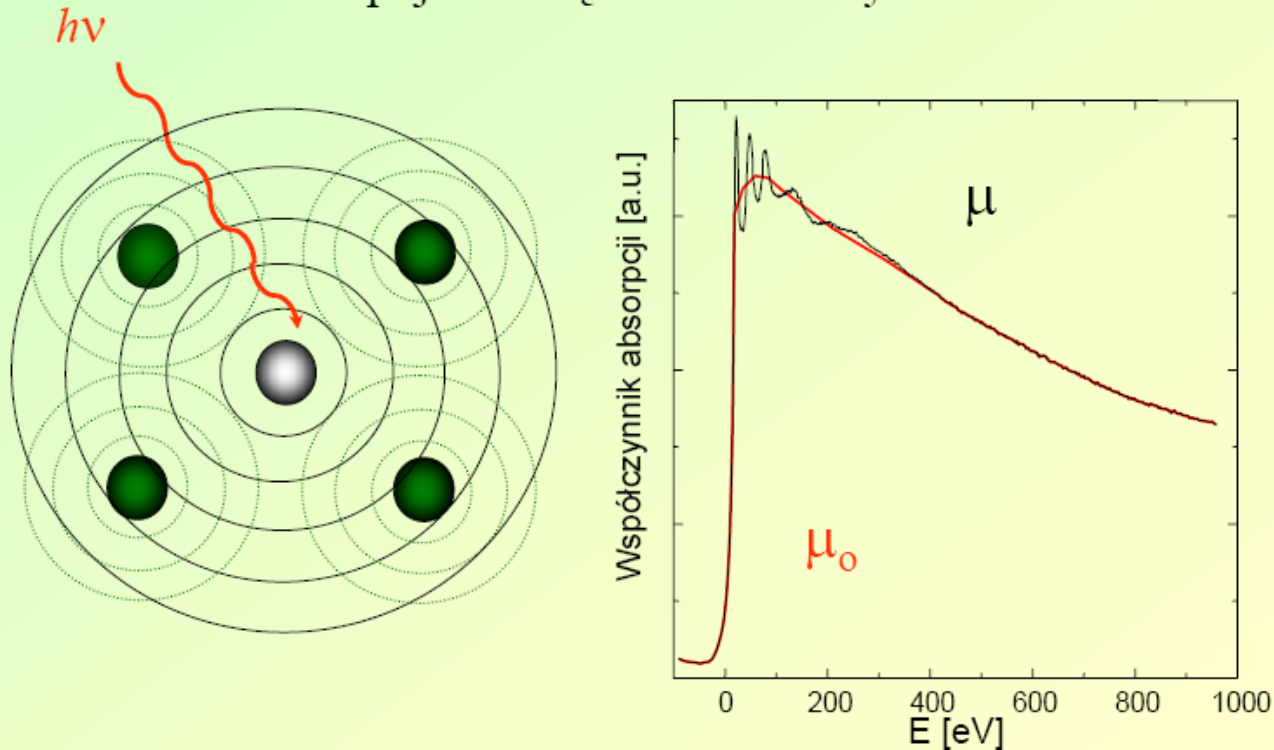


dr inż. Agnieszka Witkowska, dr hab. inż. Jarosław Rybicki,
Politechnika Gdańska, Wydział FTiMS, Katedra Fizyki Ciała Stałego,
http://mif.duo.netstrefa.pl/badstruk_files/EXAFS.pdf

Badania bliskiego porządku - EXAFS

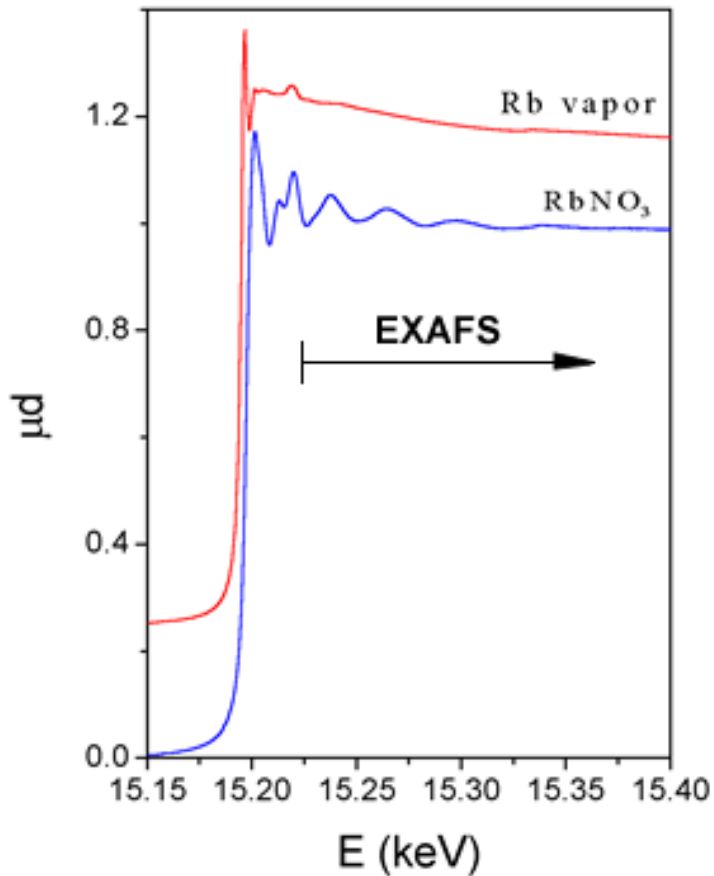
EXAFS – idea zjawiska

EXAFS nie pojawia się dla izolowanych atomów



dr inż. Agnieszka Witkowska, dr hab. inż. Jarosław Rybicki,
Politechnika Gdańska, Wydział FTiMS, Katedra Fizyki Ciała Stałego,
http://mif.duo.netstrefa.pl/badstruk_files/EXAFS.pdf

Badania bliskiego porządku - EXAFS



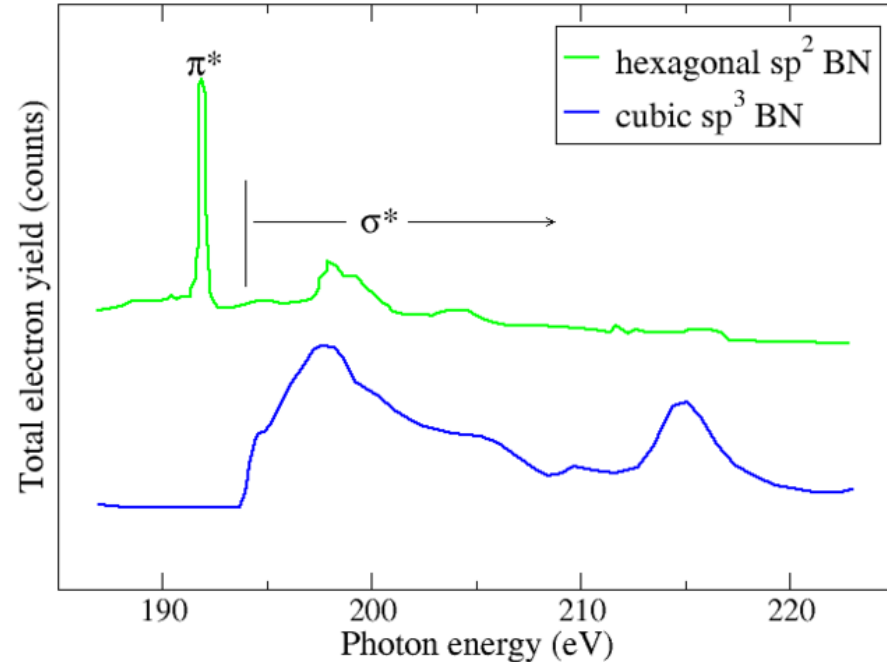
Research Group for X-ray Absorption Spectroscopy
ESRF, Grenoble

<http://www.p-ng.si/~arcon/xas/exafs/exafs.htm>

X-ray absorption spectra of RbNO₃ water solution and rubidium vapour in the energy range of Rb K-edge.

Badania bliskiego porządku - EXAFS

Na osi pionowej – natężenie prądu neutralizującego jako miara absorpcji



<http://en.wikipedia.org/wiki/XANES>

Normal-incidence boron 1s X-ray absorption spectra for two types of BN powder. The cubic phase shows only σ -bonding while the hexagonal phase shows both π and σ bonding.

Badania bliskiego porządku

Metody te są lokalną sondą strukturalną. Pozwalają na:

1. selektywne badanie otoczenia wybranego rodzaju atomów (!)
2. wyznaczenie funkcji korelacji par atomów
(prawdopodobieństwa znalezienia kolejnego atomu w funkcji odległości od atomu centralnego – tzw. fotoabsorbera)
3. liczby sąsiadów w kolejnych strefach koordynacyjnych
4. ustalenie parametrów lokalnego otoczenia domieszki

Szeroki zakres zastosowań – molekuly, kryształy, szkła, ciecze, układy biologiczne

Krystalizacja Wignera

Kondensacja zachodzi, jeśli *energia potencjalna przeważa nad kinetyczną* (odpowiednio niska temperatura)

Krystalizacja Wignera: spontaniczne porządkowanie swobodnych ładunków w sieć (w 2D – sieć trójkątna), minimalizujące kulombowskie oddziaływanie odpychające

PHYSICAL REVIEW B **79**, 045406 (2009)



Addition spectra of Wigner islands of electrons on superfluid helium

Emmanuel Rousseau,^{*} Dmitri Ponarin,[†] Likourgos Hristakos,[‡] Olivier Avenel, Eric Varoquaux, and Yuri Mukharsky
Service de Physique de l'État Condensé Centre de Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette cedex, France

J Low Temp Phys (2007) 148: 193–197 - szczegóły konstrukcyjne

Krystalizacja Wignera

PHYSICAL REVIEW B **79**, 045406 (2009)

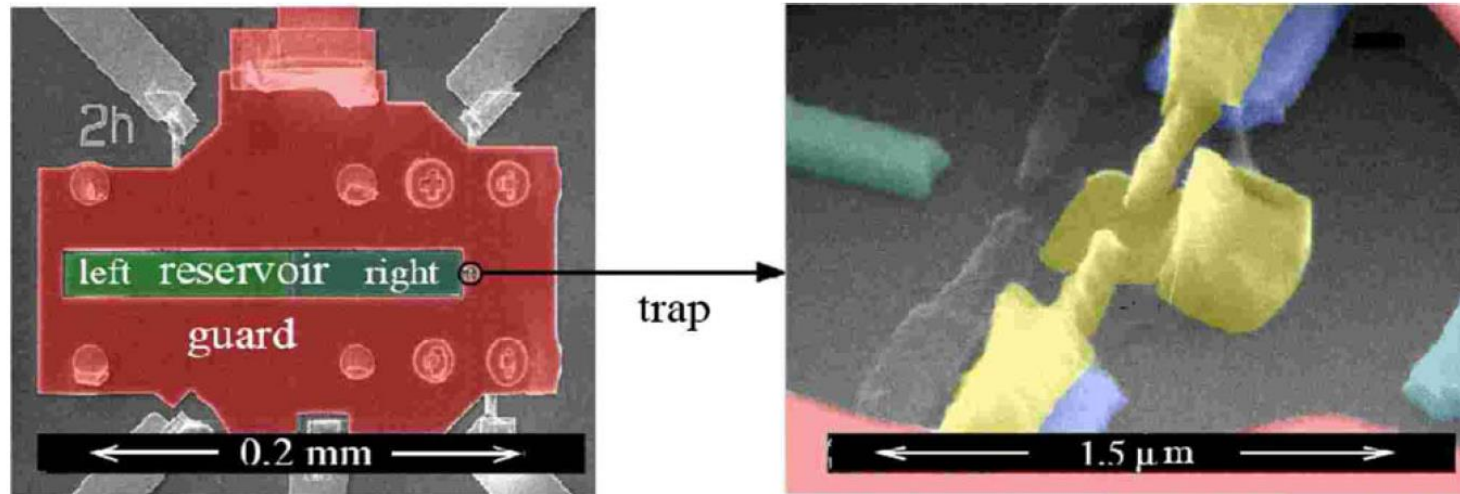
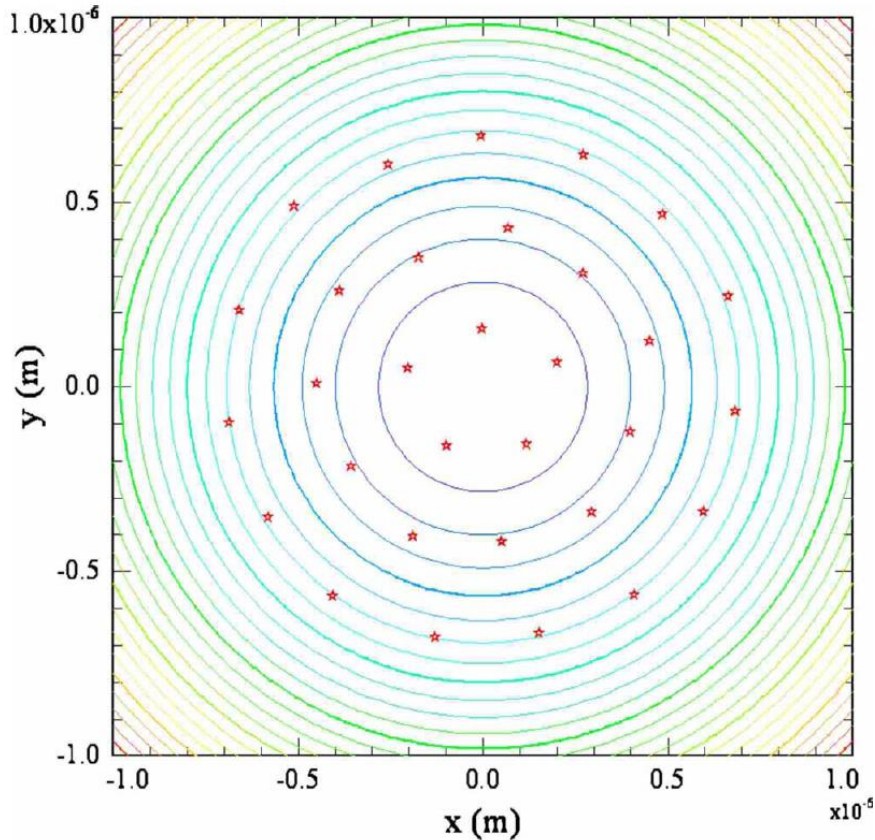


FIG. 2. (Color online) Scanning electron microscopy (SEM) picture of the complete microfabricated device (left) and magnified view of the electron trap (right).

Temperaturey milikelwinowe !!!

Krystalizacja Wignera



$$H = \sum_{i=1}^N \left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} + \frac{m_e \omega_0^2}{2} r_i^2 \right\} + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

FIG. 11. (Color online) Wigner molecule in a parabolic trap with 31 electrons. Lines represent potential contours; the minimum of the parabola is centered on (0,0). Stars represent the electrons. The ground-state configuration is the configuration (5,11,15) as in Kong *et al.* (Ref. 46).

Wiązanie kowalencyjne

Wiązania kowalencyjne (ewentualnie spolaryzowane) tworzą:

1. pierwiastki niemetaliczne z wyjątkiem gazów szlachetnych (np. C, Si, Ge ...)
2. cząsteczki chemiczne (np. N₂, Cl₂, H₂ ...)
3. związki złożone z różnych pierwiastków, ale mających podobną elektroujemność (np. GaAs, SiC ...)

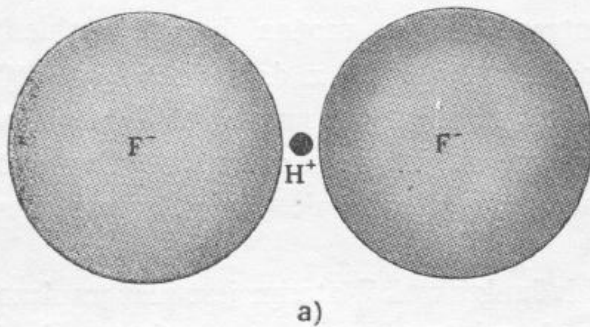
Wiązanie jonowe

Duża różnica elektroujemności atomów – może tworzyć się **wiązanie jonowe**. W takiej sytuacji przeniesienie elektronu/elektronów z jednego atomu na drugi (jonizacja pierwszego, przyłączenie do drugiego) może w bilansie strat i zysków energetycznych (energia jonizacji – powinowactwo elektronowe) dać stabilność i powstanie wiązanie. Powstają jony o zamkniętych powłokach elektronowych.

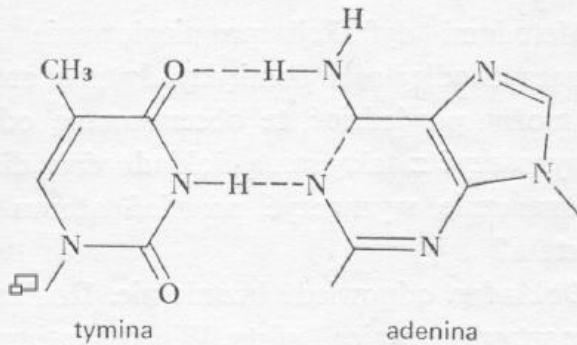
Można z dobrym przybliżeniem założyć, że transfer ładunku pomiędzy obu wiążącymi się obiektami wynosi e lub całkowitą wielokrotność e .

Wiązanie wodorowe

Wiązanie wodorowe (energia około 0,1 eV) powstaje tylko pomiędzy atomami o największej elektroujemności – np. F ($c = 3,98$), O ($c = 3,44$), N ($c = 3,04$) i ma charakter wiązania jonowego. Odpowiada ono za konformację białek, wiązanie pomiędzy obu niciami DNA, wiązanie pomiędzy cząsteczkami wody.

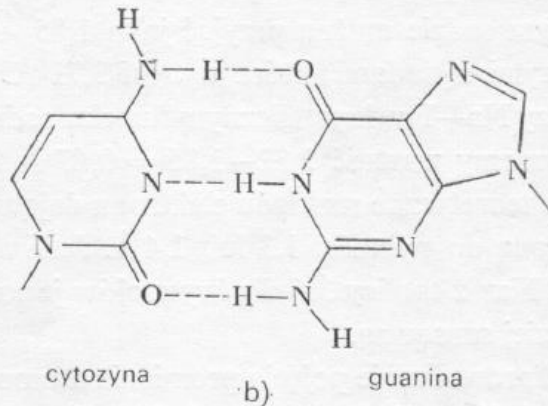


a)



tymina

adenina

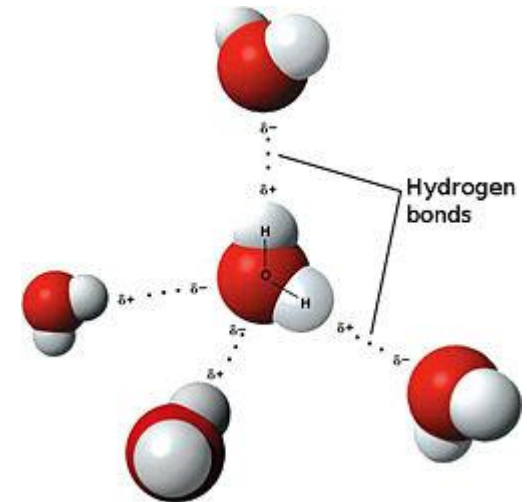


cytozyna

b)

guanina

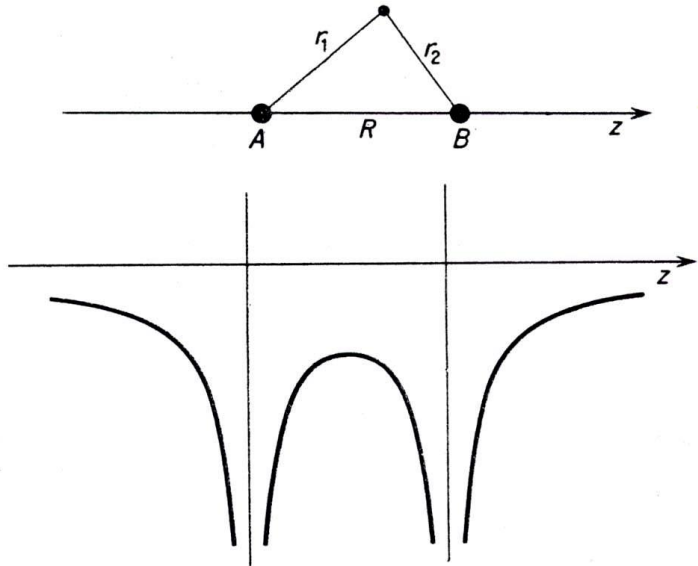
Rys. 3.14. a) Jon dwufluorku wodoru HF_2^- istnieje dzięki wiązaniu wodorowemu. Rysunek przedstawia graniczny model wiązania, graniczny w tym sensie, że przedstawiony proton nie ma elektronów. b) Wiązania wodorowe pomiędzy cząsteczkami organicznymi składowymi DNA. (Wg F. H. C. Cricka i J. D. Watsona.)



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

Ch. Kittel, Wstęp do fizyki ciała stałego

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:

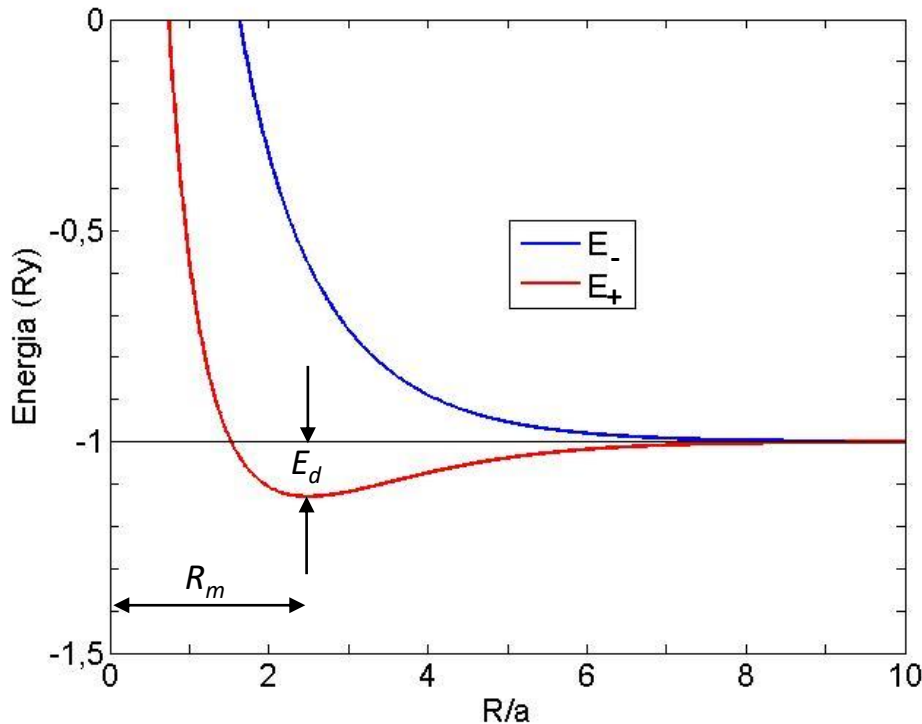
$$E_{\pm} \leq \frac{\langle \Psi_{\pm} | \hat{H} | \Psi_{\pm} \rangle}{\langle \Psi_{\pm} | \Psi_{\pm} \rangle} = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S}$$

Odpowiednie elementy macierzowe są do obliczenia numerycznie:

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

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)

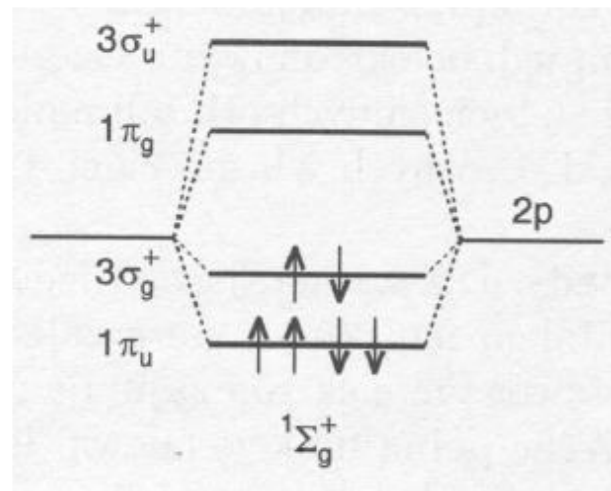
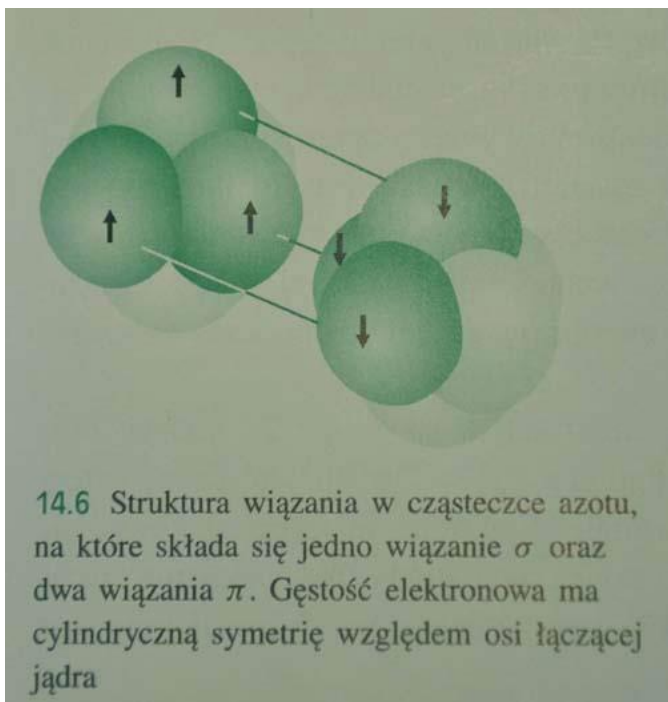
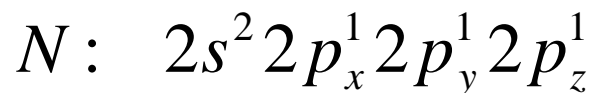
$R_m = 130$ pm

Doświadczenie:

$E_d = 2,6$ eV

$R_m = 106$ pm

Wiązanie kowalencyjne – cząsteczka N₂



P. Kowalczyk, Fizyka cząsteczek
PWN 2000

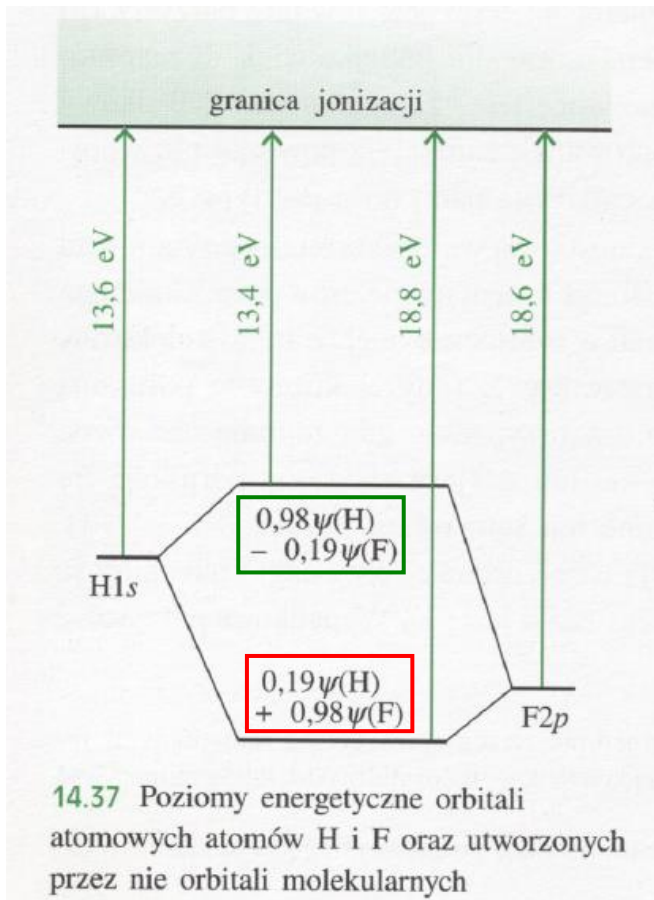
potrójne wiązanie kowalencyjne (bardzo silne !)

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],

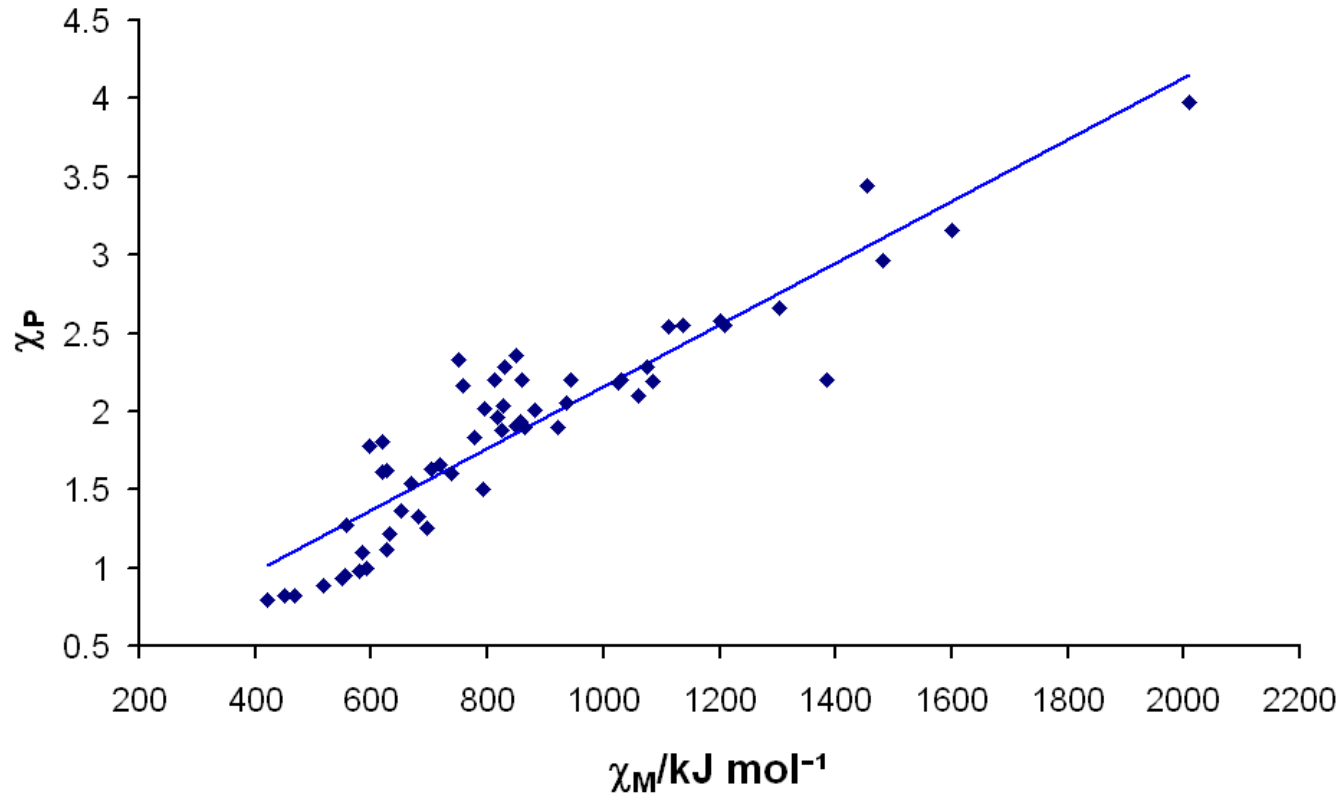
zaś E_{ea} – powinowactwo elektronowe [eV] (zysk energetyczny z dołączenia dodatkowego elektronu i utworzenia jonu X^-)

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

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

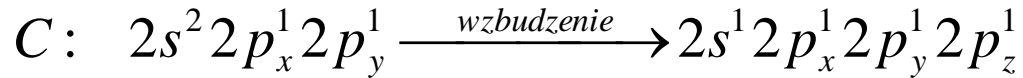
Ionicity of the Chemical Bond in Crystals

J. C. PHILLIPS

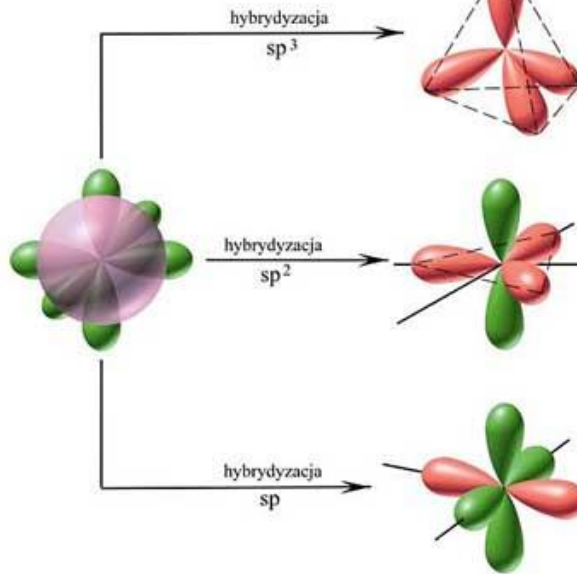
Bell Telephone Laboratories, Incorporated

Murray Hill, New Jersey 07974

Kierunkowość wiązań, hybrydyzacja



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

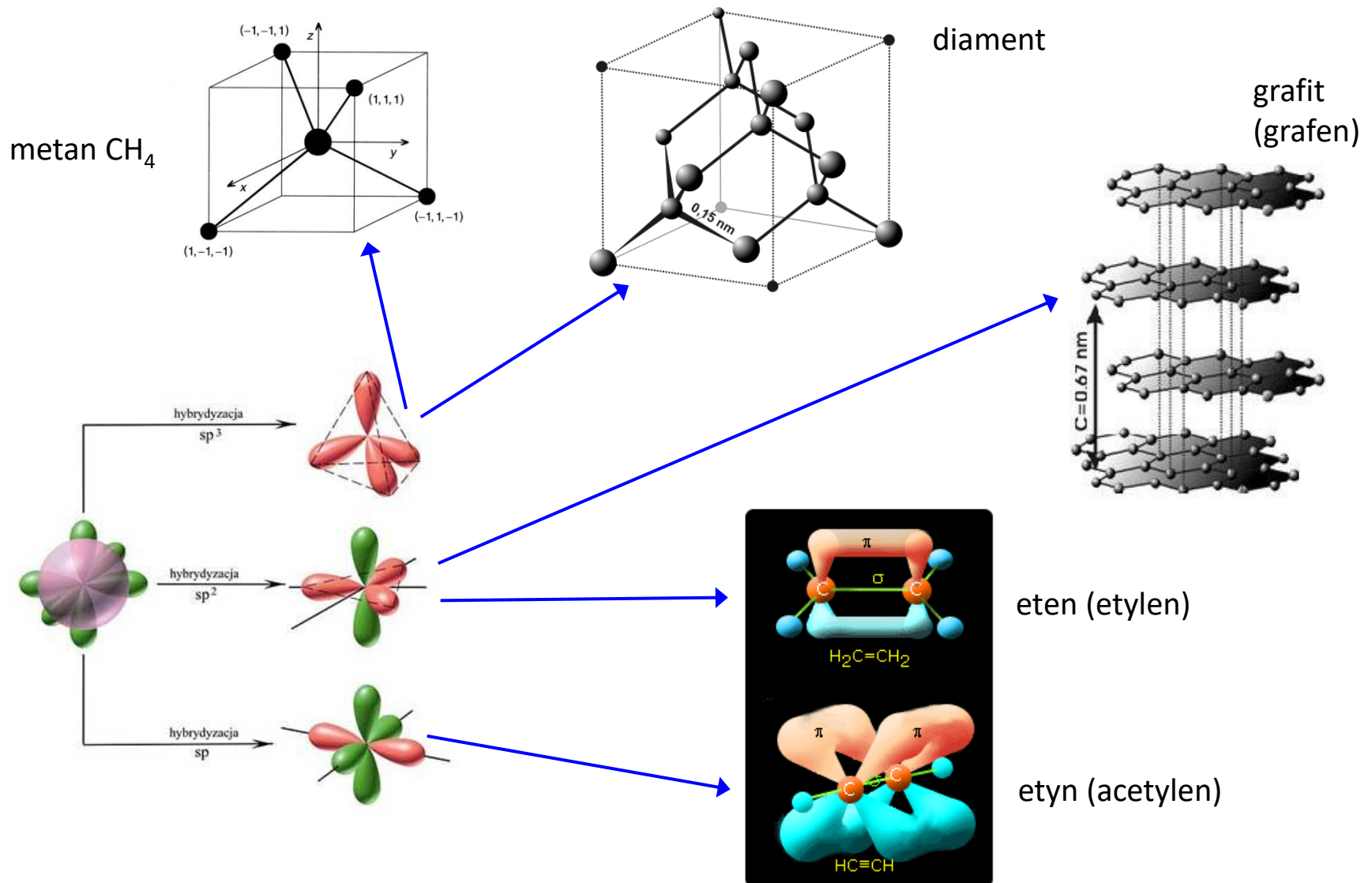


$$\begin{cases} h_1 = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z) \\ h_2 = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z) \\ h_3 = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z) \\ h_4 = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z) \end{cases}$$

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

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

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:

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

Energia potencjalna kryształu N atomów:

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

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:

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

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_0 e^2} \quad \text{– promień Bohra}$$

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137,036} \quad \text{– stała struktury subtelnej}$$

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), $n = 1$, $|E_1| = 115,2$ keV
(doświadczalna krawędź K $\sim 115,6$ keV)

$$\eta = 0,23$$

$Z = 14$ (krzem), $n = 1$, $|E_1| = 2,67$ keV
(doświadczalna krawędź K $\sim 1,8$ 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 $\sim \alpha^2$):

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m_0} + V \quad - \text{człon nierelatywistyczny}$$

$$\hat{H}_{rel} = -\frac{\hat{p}^4}{8m_0^3 c^2} \quad - \text{poprawka związana z niekwadratową zależnością energii kinetycznej od pędu}$$

$$\hat{H}_D = -\frac{\hbar^2}{8m_0^2 c^2} \nabla^2 V \quad - \text{tzw. człon Darwina}$$

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

THEO
CHEM

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

M. Vijayakumar¹, M.S. Gopinathan*

¹Department 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*

¹Department 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

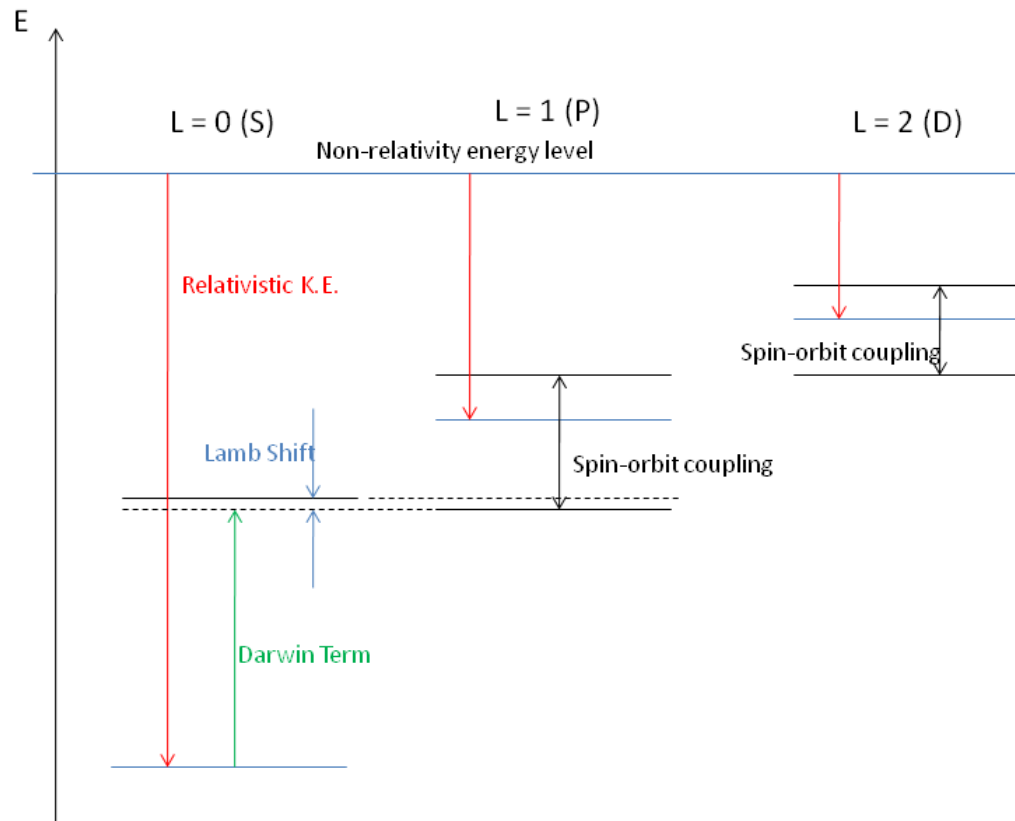
Ćwiczenia!

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

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

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”

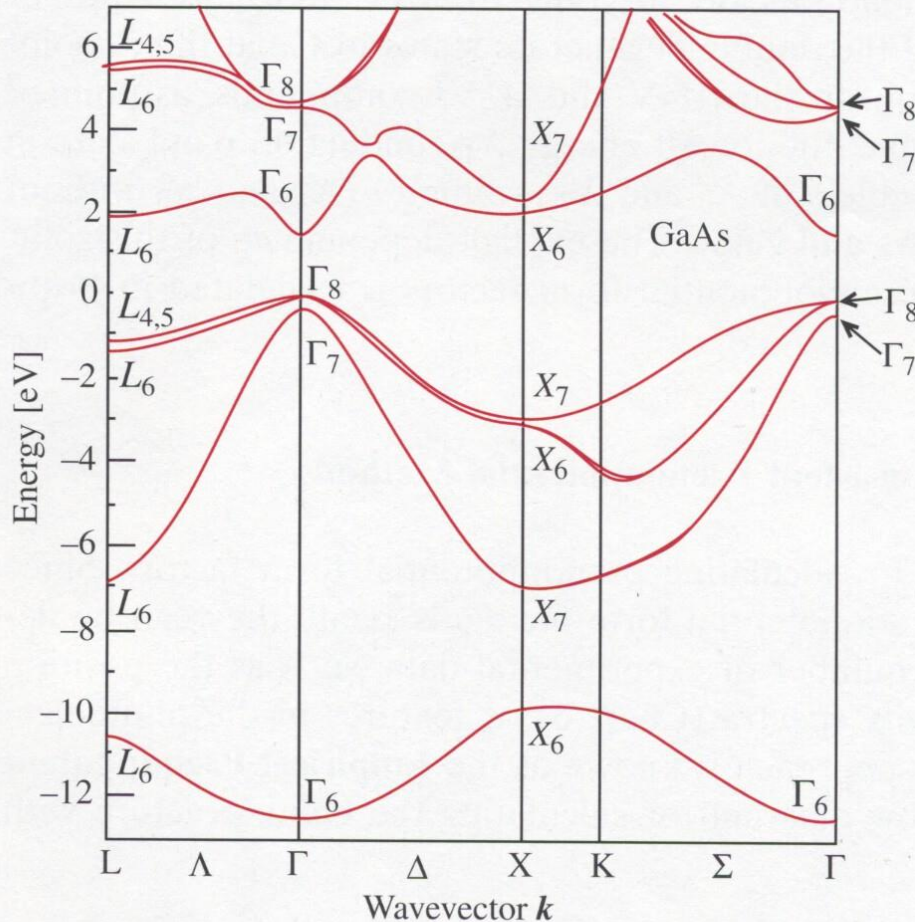


Fig. 2.14. Electronic band structure of GaAs calculated by the pseudopotential technique. The energy scale and notation (double group) are similar to those for Fig. 2.13 [Ref. 2.8, p. 103]

Spin-orbita

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