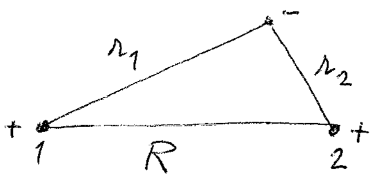
7. Kovalentná väzba

A) Molekula H_2^+

ukážeme, že energia ako funkcia vzdialenosti R má minimum pre konečné R $\longrightarrow$ chemická väzba!



• adiabatická aproximácia: fixné protóny, hýbe sa iba elektrón

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{q^2}{r_1} - \frac{q^2}{r_2} + \frac{q^2}{R} \qquad q^2 = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}$$

• variačná vlnová funkcia:

$$\psi_\pm(r) = \psi(r_1) \pm \psi(r_2) \qquad \text{kde} \quad \psi(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a}$$

je vlnová funkcia zákl. stavu atómu vodíka $\rightarrow$ energia ε_0

• Počítajme $\varepsilon_\pm(R) = \int d^3r\, \psi_\pm^*(r) H \psi_\pm(r) \Big/ \int d^3r\, |\psi_\pm(r)|^2$

$$\int d^3r\, |\psi_\pm(r)|^2 = \int d^3r\, \left(\psi^*(r_1) \pm \psi^*(r_2)\right)\left(\psi(r_1) \pm \psi(r_2)\right)$$

$$\boxed{\int d^3r\, |\psi_\pm(r)|^2 = 2(1 \pm S)} \qquad \text{kde} \quad \boxed{S = \int d^3r\, \psi^*(r_1)\psi(r_2)}$$

Ďalej

$$\langle \psi(r_1) | H | \psi(r_1) \rangle = \varepsilon_0 + \frac{q^2}{R} - P \qquad \boxed{P = \int d^3r\, |\psi(r_1)|^2 \frac{q^2}{r_2}}$$

$$\langle \psi(r_2) | H | \psi(r_2) \rangle = \varepsilon_0 + \frac{q^2}{R} - P$$

$$\langle \psi(r_2)|H|\psi(r_1)\rangle = \left(\varepsilon_0 + \frac{q^2}{R}\right) S - Q = \langle \psi(r_1)|H|\psi(r_2)\rangle$$

kde $\boxed{Q = \int d^3r\, \psi^*(r_2)\, \frac{q^2}{r_2}\, \psi(r_1)}$

Odtiaľ $\boxed{\varepsilon_\pm(R) = \varepsilon_0 + \frac{q^2}{R} - \frac{P \pm Q}{1 \pm S}}$ $(*)$

Uvažujme najprv $R \gg a$. Potom $P \approx \frac{q^2}{R}$, $Q \sim \frac{q^2}{a} S$

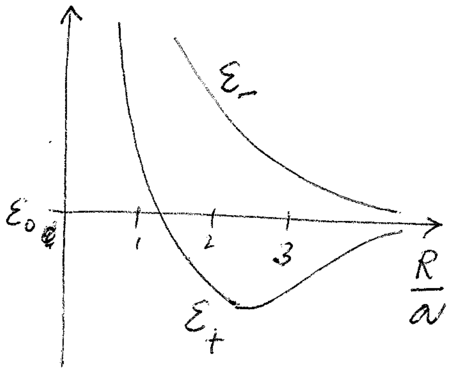
$$\longrightarrow \quad \frac{P \pm Q}{1 \pm S} \sim \frac{q^2}{R}\, \frac{1 \pm \frac{SR}{a}}{1 \pm S}$$

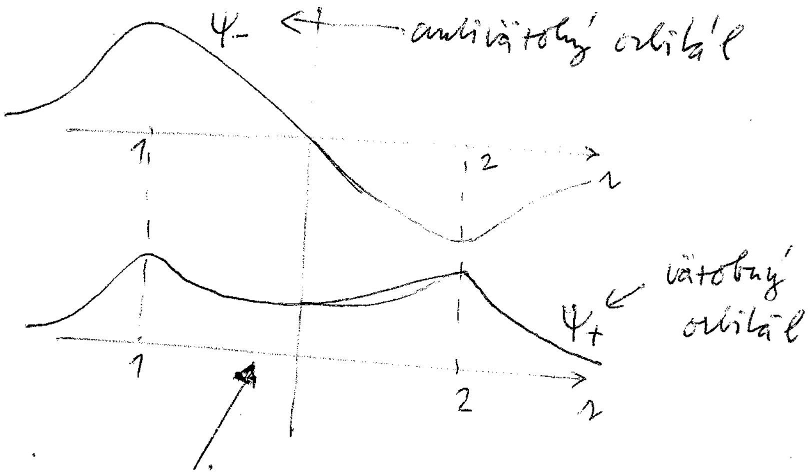
predpokladajme $S \ll \frac{SR}{a} \ll 1$

↳ lebo S je exponenciálne malé

$$\longrightarrow \quad \frac{P \pm Q}{1 \pm S} \sim \frac{q^2}{R} \pm \frac{S q^2}{a} \longrightarrow \boxed{\varepsilon_\pm(R) \sim \varepsilon_0 \mp \frac{S q^2}{a}}$$

Teda energia klesne pre väzbovú funkciu $\psi_+(r) = \psi(r_1) + \psi(r_2)$.





elektrón delokalizovaný medzi H^+ iónmi → zníženie energie

$\delta = \frac{R}{a}$; integrály pre atóm vodíka:

$$P = \frac{q^2}{R}\left[1 - (1+\delta)e^{-2\delta}\right]$$

$$Q = \frac{q^2}{a}(1+\delta)e^{-\delta}$$

$$S = \left(1 + \delta + \frac{\delta^2}{3}\right)e^{-\delta}$$

← možno nájsť elementárnym integrovaním v eliptických súradniciach (viď Pišút) (ξ, η, φ) kde $\xi = r_1 + r_2$, $\eta = r_1 - r_2$

B) Molekula H_2

obidva elektróny obsadia väzbový orbitál

väzbová energia $= 2\left[\varepsilon_+(R)-\varepsilon_0\right] +$ Coulombovské odpudzovanie elektrónov < 0

Kvalitatívny argument:

$$H = H_{kin} + V_{ei} + V_{ee} + V_{ii}$$

i = ióny
e = elektróny

$$\varepsilon(R) = \varepsilon'(R) + \frac{q^2}{R}$$

• vzdialenosti $R > 2a$: $\varepsilon(R) \approx 2\varepsilon_0 \rightarrow \varepsilon'(R) = 2\varepsilon_0 - \frac{q^2}{R}$

• $R \to 0$: $\varepsilon'(R) = \varepsilon_1$ = energia zákl. stavu atómu He

He: oba elektróny v tom istom atomárnom orbitáli, spiny = ↑↓

$R \lesssim 2a$: —〃— molekulovom (väzbovom) —〃—

hrubý odhad $\varepsilon'(R)$ pre $R < 2a$:

e^-

$$\varepsilon'(R) = \varepsilon_1 + \frac{R}{2a}\left(2\varepsilon_0 - \frac{q^2}{2a} - \varepsilon_1\right)$$ → lineárna interpolácia

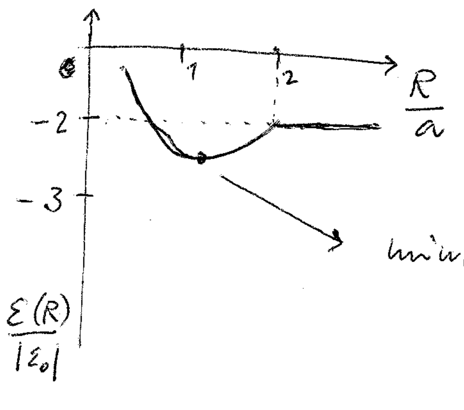
celková energia

$R<2a$: $\varepsilon(R) = \varepsilon_1 + \frac{R}{2a}\left(2\varepsilon_0 - \frac{q^2}{2a} - \varepsilon_1\right) + \frac{q^2}{R} = -5.7|\varepsilon_0| + 2.7|\varepsilon_0|\frac{R}{2a} + \frac{q^2}{R}$

$R>2a$: $\varepsilon(R) = 2\varepsilon_0 = -2|\varepsilon_0|$

$$\varepsilon_0 = -\frac{q^2}{2a}$$

$$\varepsilon_1 = 5.7\,\varepsilon_0$$



minimum: $\boxed{\frac{R_{min}}{a} \approx 1{,}22 \qquad \frac{\varepsilon(R_{min})}{|\varepsilon_0|} \approx -2{,}41}$

c) Hybridizácia sp^3

kremík = $[Ne]\, 3s^2 3p^2$ $\longrightarrow$ naivne môže tvoriť 2 väzby

energeticky výhodnejšie:

4 orbitály $|s\rangle \ldots \varepsilon_s$

(ortogonálne) $|x\rangle, |y\rangle, |z\rangle \ldots \varepsilon_p$ $\Big\} \longrightarrow$

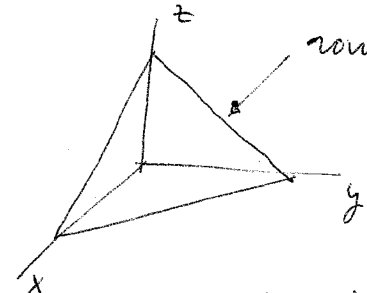
$$|1\rangle = \tfrac{1}{2}\left(|s\rangle + |x\rangle + |y\rangle + |z\rangle\right)$$
$$|2\rangle = \tfrac{1}{2}\left(|s\rangle + |x\rangle - |y\rangle - |z\rangle\right)$$
$$|3\rangle = \tfrac{1}{2}\left(|s\rangle - |x\rangle + |y\rangle - |z\rangle\right)$$
$$|4\rangle = \tfrac{1}{2}\left(|s\rangle - |x\rangle - |y\rangle + |z\rangle\right)$$

ortogonálny systém

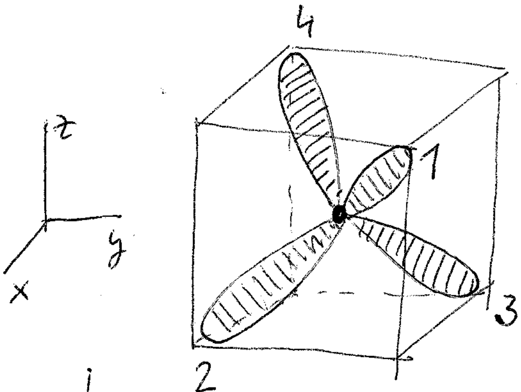
$\langle 1|H|1\rangle = \frac{1}{4}(\varepsilon_s + 3\varepsilon_p)$, atď.

$\psi_x(\bar{r}) \sim \frac{x}{r} e^{-r/a}$, atď.

Preto $\psi_1(\bar{r}) \sim \left(1 + \frac{x+y+z}{r}\right) e^{-r}$ $\longrightarrow$ orbitál v smere $(1,1,1)$



v nej je $|\psi_1|^2$ maximálne pre $x=y=z$, lebo vtedy r je minimálne



OBR. 1

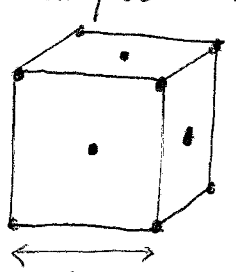
Ak v smeroch 1, 2, 3, 4 další atómy Si, potom 4 väzby / 1 atóm!

$\downarrow$

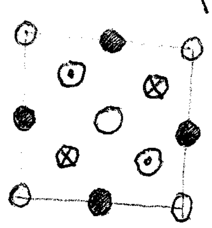
silná smerová kovalentná väzba!

Štruktúra diamantu:

1) body 1, 2, 3, 4 vytvoria kubickú fcc mriežku



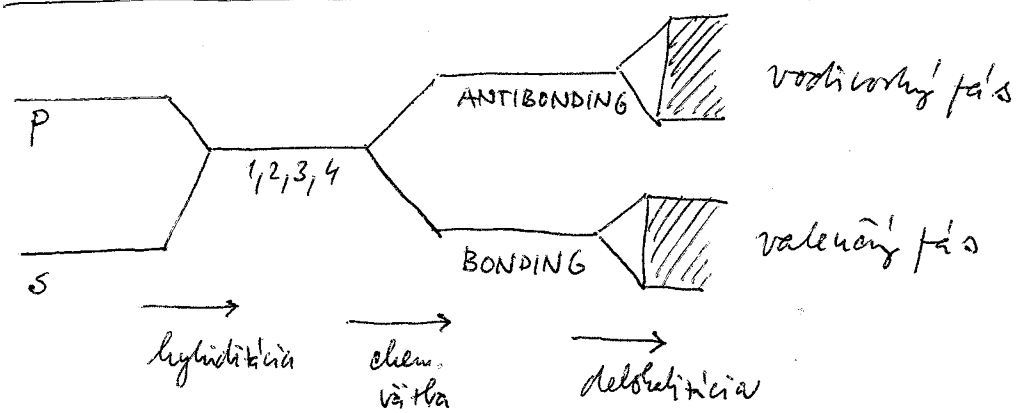
2) ku každému mriežkovému bodu fcc mriežky existuje partner posunutý o vektor $\left(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4}\right)$



○ = výška 0 | ⊗ = výška $a/4$

● = výška $a/2$ | ⊙ = výška $3a/4$

D) Pásová štruktúra kremíka – valenčný pás



element. bunka = 2 atómy Si, na každý pripadajú 4 väzby
každá väzba započítaná 2×

→ v element. bunke sú 4 väzbové orbitály, označme ich 1,2,3,4 (podobne ako hybridizované orbitály, viď obr. 1)

stredy orbitálov typu $\underline{i}$ nech sú $\vec{R}_i$

Definujme
$$|\vec{k}\, i\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_i} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} |\vec{R}_i\rangle$$

Hľadajme riešenie SchR v tvare $|\psi\rangle = \sum_{i=1}^{4} c_i |\vec{k}\, i\rangle$

Dostaneme
$$\boxed{H_{ij} c_j = \varepsilon c_i} \qquad (D1)$$

kde
$$H_{ij} = \langle \vec{k}\, i | H | \vec{k}\, j\rangle = \frac{1}{N} \sum_{R_i} \sum_{R_j} e^{i k\cdot(R_j - R_i)} \langle \vec{R}_i | H | \vec{R}_j \rangle$$

ak $i = j$ → $\langle \vec{R}_i | H | \vec{R}_i \rangle = \varepsilon_B$ (= energia väzbového orbitálu)

ak $i \neq j$ → $\langle \vec{R}_i | H | \vec{R}_j \rangle = \begin{cases} -\frac{t}{2} \to \text{ak väzbové orbitály majú spoločný koncový bod} \\ 0 \to \text{inde} \end{cases}$

Teda

$i = j$ → $H_{ij} = \varepsilon_B$

$i \neq j$ → $H_{ij} = -\frac{t}{2} \sum_{\vec{h}_{ij}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{h}_{ij}}$; $\vec{h}_{ij}$ = vzdialenosť susediacich orbitálov typu i, j

Z obrázku 1 vyplýva:

$\vec{h}_{12} = \pm \frac{a}{4}(0,1,1)$	$\vec{h}_{23} = \pm \frac{a}{4}(1,-1,0)$
$\vec{h}_{13} = \pm \frac{a}{4}(1,0,1)$	$\vec{h}_{24} = \pm \frac{a}{4}(1,0,-1)$
$\vec{h}_{14} = \pm \frac{a}{4}(1,1,0)$	$\vec{h}_{34} = \pm \frac{a}{4}(0,1,-1)$

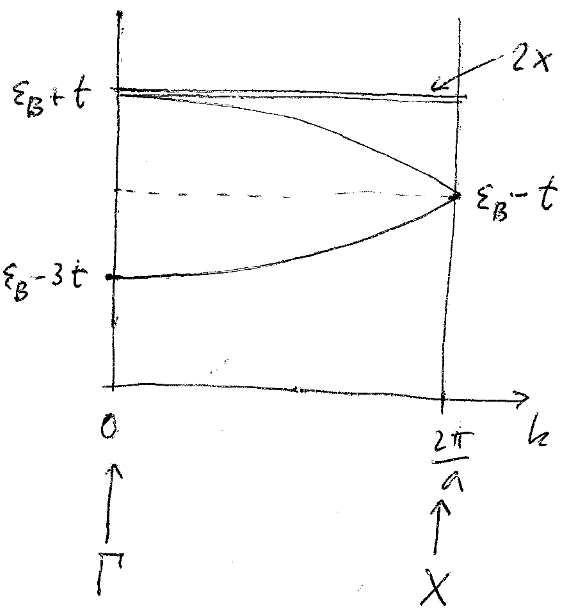
Potom rovnica D1 vyzerá takto

$$
\begin{array}{c|cccc|}
 & 1 & 2 & 3 & 4 \\
\hline
1 & \varepsilon_B & -t\cos\frac{(k_y+k_z)a}{4} & -t\cos\frac{(k_x+k_z)a}{4} & -t\cos\frac{(k_x+k_y)a}{4} \\
2 & h.c. & \varepsilon_B & -t\cos\frac{(k_x-k_y)a}{4} & -t\cos\frac{(k_x-k_z)a}{4} \\
3 & h.c. & h.c. & \varepsilon_B & -t\cos\frac{(k_y-k_z)a}{4} \\
4 & h.c. & h.c. & h.c. & \varepsilon_B \\
\hline
\end{array}
\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = \varepsilon(\vec{k}) \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix}
$$

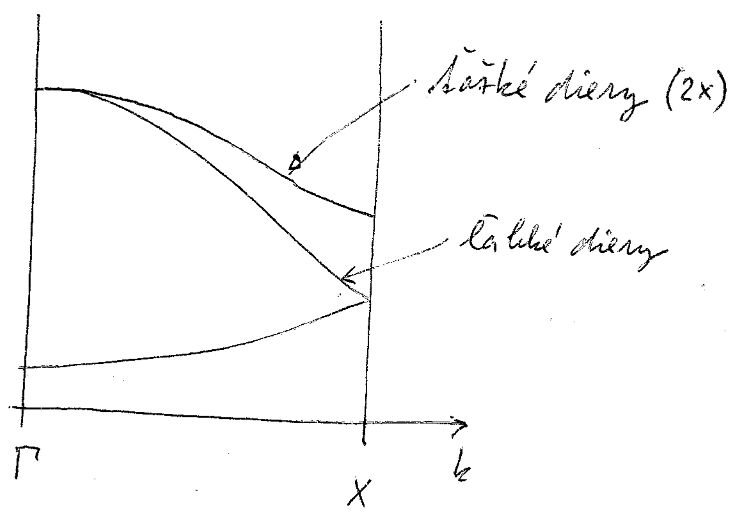
v smere $\vec{k} = (k,0,0)$ dostávame

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \rightarrow \varepsilon(k) = \varepsilon_B - t - 2t\cos\frac{ka}{4}$$

$$\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} \rightarrow \varepsilon(k) = \varepsilon_B + t \qquad \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix} \rightarrow \varepsilon(k) = \varepsilon_B - t + 2t\cos\frac{ka}{4}$$



náš model



realita

• V bode Γ máme: $\varepsilon_B - 3t \dots |\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_i \sum_{\bar R_i} |\bar R_i\rangle \propto \sum_{\bar R} |s(\vec R)\rangle$

sume cez všetky body Si mriežky

Použili sme $|s\rangle = \frac{1}{2}\left(|1\rangle + |2\rangle + |3\rangle + |4\rangle\right)$

Podobne $\begin{pmatrix}1\\-1\\0\\0\end{pmatrix}, \begin{pmatrix}0\\0\\1\\-1\end{pmatrix} \to |\psi\rangle \sim \sum_R \left(|y(\vec R)\rangle \pm |z(\vec R)\rangle\right)$

$\begin{pmatrix}1\\1\\-1\\-1\end{pmatrix} \to |\psi\rangle \sim \sum_R |x(R)\rangle$

} stavy typu p majú energiu $\varepsilon_B + t$

<u>spin-orbitálna väzba</u> $H' = \lambda \vec L \cdot \vec S = \frac{\lambda}{2}\left(\vec J^2 - \vec L^2 - \vec S^2\right)$

atomárne p-stavy: 6x degenerované (so započítaním spinu); $L=1$, $S=\frac{1}{2}$

v prítomnosti väzby: $J = \frac{1}{2} \to \delta E = \frac{\lambda}{2}\left(\frac{3}{4} - 2 - \frac{3}{4}\right) = -\lambda$ ... 2 stavy

$\vec S^2 = S(S+1)$

$\vec L^2 = L(L+1)$

$\vec J^2 = J(J+1)$

$\underline{\delta E = -\lambda \dots 2x}$

$J = \frac{3}{2} \to \delta E = \frac{\lambda}{2}\left(\frac{15}{4} - 2 - \frac{3}{4}\right) = \frac{\lambda}{2}$ .. 4 stavy

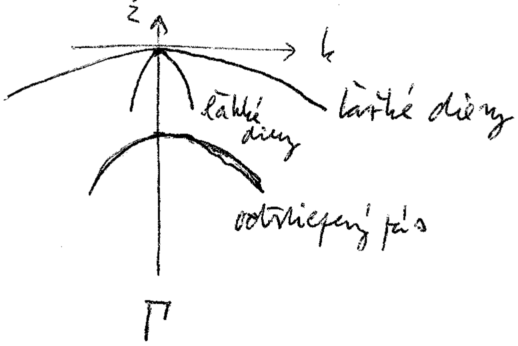
$\underline{\delta E = \frac{\lambda}{2} \dots 4x}$

Disperzný zákon blízko maxima valenčného pásu:

$\varepsilon_k = -\delta - Ak^2 \to$ spin-orbitálne odštiepené diery

$\varepsilon_k = -Ak^2 \pm \sqrt{B^2k^4 + C^2\left(k_x^2k_y^2 + k_y^2k_z^2 + k_z^2k_x^2\right)} \to$ ľahké a ťažké diery

každý 2x degenerovaný



$\boxed{\text{Kremík: } \delta = 0{,}044\,eV \quad A = 4{,}29,\; B = 0{,}68,\; C = 4{,}87 \text{ v jednotkách } \frac{\hbar^2}{2m}}$

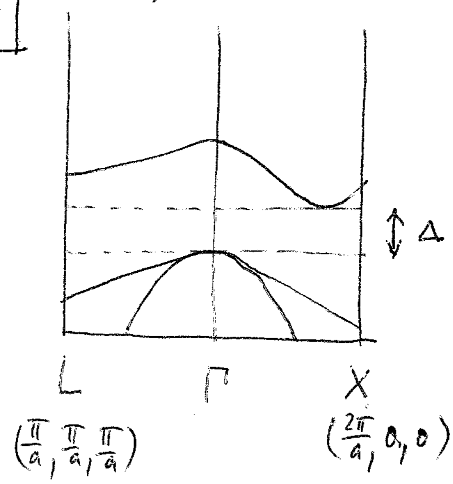
rozštiepenie δ rastie s atómovou hmotnosťou

napr. Ge: $\delta = 0{,}29\,eV$

E) Vodivostný pás – vzniká z antiväzobných orbitálov

$\to$ 4x, zaujíma nás najnižší

$\boxed{Si}$



(nepriamy)

zakázaný pás $\Delta = 1.14 eV$ $(T = 4K)$

6 minim vodivostného pásu

vo vzdialenosti $\approx \frac{8}{10}$ smerom k $(\frac{2\pi}{a}, 0, 0) = X$

spektrum v okolí minima

$$\boxed{\mathcal{E}(\vec{k}) \approx \mathcal{E}(k_0, 0, 0) + \frac{\hbar^2 (k_x - k_0)^2}{2 m_L} + \frac{\hbar^2 (k_y^2 + k_z^2)}{2 m_T}}$$

$$\boxed{\frac{m_L}{m} = 0.98 , \quad \frac{m_T}{m} = 0.19}$$

ekvienergetické plochy: