

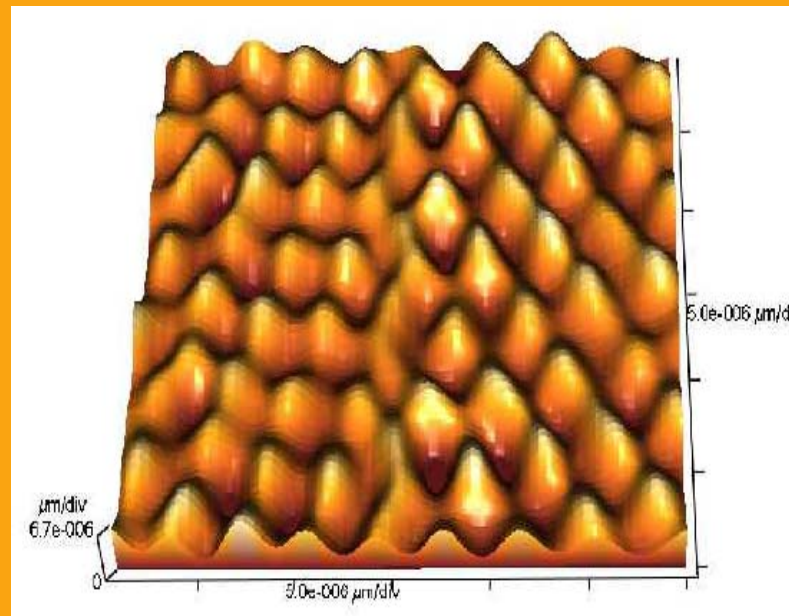


530117 MATERIALFYSIK VT 2007

2. Materials bindning

2.1 Grundämnen och enskilda atomers struktur

[mest Callister Ch. 2, Mitchell Ch. 2]





Grundämnen i universum

Table 1.1 Relative Abundance of Elements in the Universe

| Element | Relative Abundance (Si = 1) |
|----------------|-----------------------------|
| Hydrogen (H) | 12,000 |
| Helium (He) | 2,800 |
| Oxygen (O) | 16 |
| Nitrogen (N) | 8 |
| Carbon (C) | 3 |
| Iron (Fe) | 2.6 |
| Silicon (Si) | 1 |
| Magnesium (Mg) | 0.89 |
| Sulfur (S) | 0.33 |
| Nickel (Ni) | 0.21 |
| Aluminum (Al) | 0.09 |
| Calcium (Ca) | 0.07 |
| Sodium (Na) | 0.045 |
| Chlorine (Cl) | 0.025 |



Grundämnen i jordskorpan

Table 1.2 Relative Abundance of Selected Elements in the Earth's Crust

| Element | Relative Abundance (ppm) | Element | Relative Abundance (ppm) |
|----------------|--------------------------|-----------------|--------------------------|
| Oxygen (O) | 466,000 | Fluorine (F) | 300 |
| Silicon (Si) | 277,200 | Strontium (Sr) | 300 |
| Aluminum (Al) | 81,300 | Barium (Ba) | 250 |
| Iron (Fe) | 50,000 | Zirconium (Zr) | 220 |
| Calcium (Ca) | 36,300 | Chromium (Cr) | 200 |
| Sodium (Na) | 28,300 | Vanadium (V) | 150 |
| Potassium (K) | 25,900 | Zinc (Zn) | 132 |
| Magnesium (Mg) | 20,900 | Nickel (Ni) | 80 |
| Titanium (Ti) | 4,400 | Molybdenum (Mo) | 15 |
| Hydrogen (H) | 1,400 | Uranium (U) | 4 |
| Phosphorus (P) | 1,180 | Mercury (Hg) | 0.5 |
| Manganese (Mn) | 1,000 | Silver (Ag) | 0.1 |
| Sulfur (S) | 520 | Platinum (Pt) | 0.005 |
| Carbon (C) | 320 | Gold (Au) | 0.005 |
| Chlorine (Cl) | 314 | Helium (He) | 0.003 |

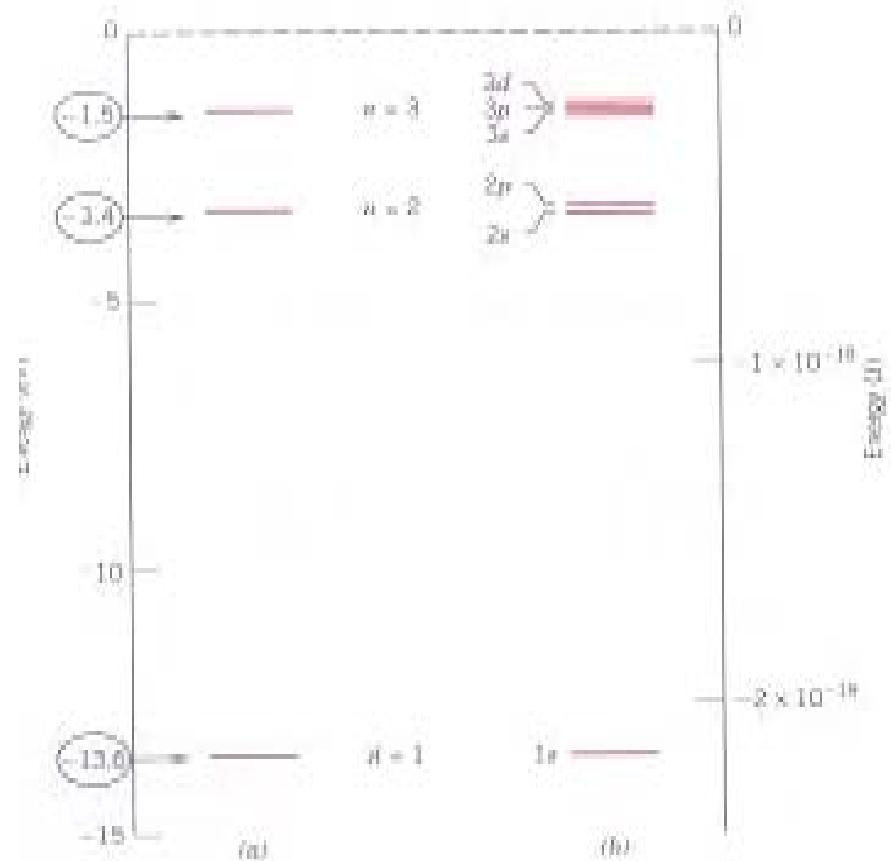
- Jämför ordningen av metaller med deras tillämpningar: t.ex. Ca och Na högt i listan men används inte såå mycket



Atomers struktur: Bohrs atommodell och den kvantmekaniska modellen

- Grunden till att förstå atomers struktur är Bohrs atommodell för H:
 - Bara vissa kvantiserade elektrontillstånd är möjliga
- Bohrs modell är givetvis fel, men ger korrekt grundide om diskreta elektronsskal med kvanttal n

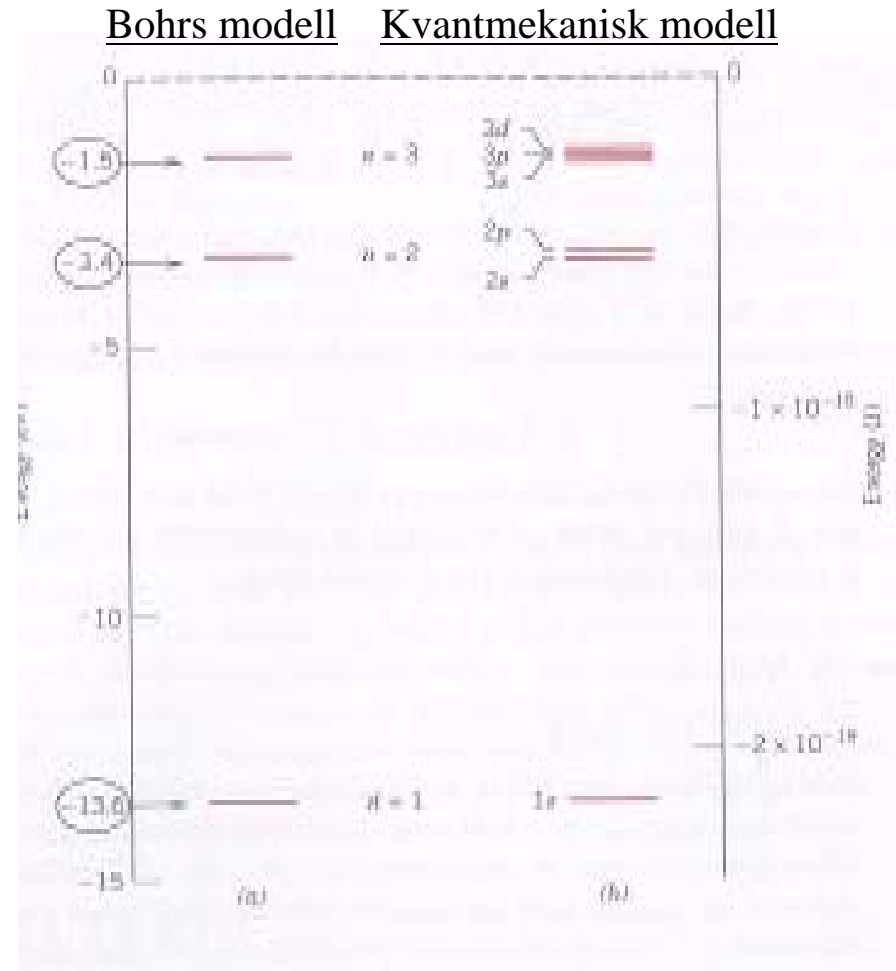
Bohrs modell Kvantmekanisk modell





Atomers struktur: Bohrs atommodell och den kvantmekaniska modellen

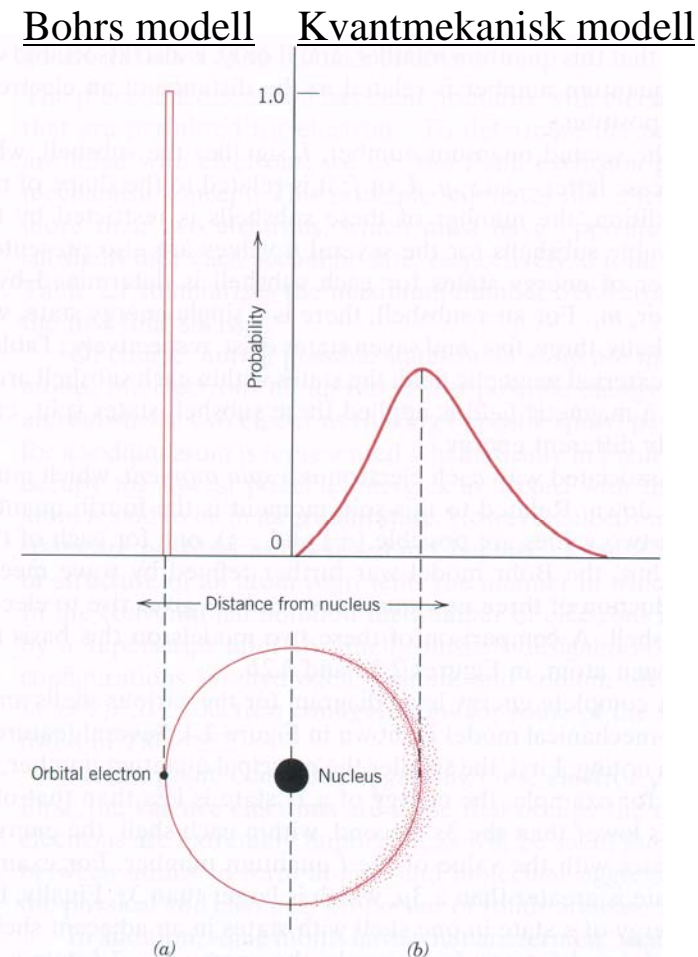
- Den korrekta kvantmekaniska modellen för strukturen hos H fås genom att lösa Schrödingers ekvation
- Säger att huvud-quanttalen n är vidare indelade i delnivåer l
 - n betecknas med heltal 1, 2, 3, 4, ...
 - l betecknas med bokstäver s, p, d, f, ...





Elektroner är sannolikhetsstillstånd

- Kvantmekaniken förklarar också att elektronerna inte egentligen är punktlika objekt, utan en sannolikhetsdistribution
- T.ex. i väteatomen är det s.k. skalet egentligen en sannolikhetsdistribution från 0 till oändligt
 - Men med en väldefinierad mest sannolikt avstånd från atomkärnan r , motsvarar Bohrs banradie





Atomers struktur: den kvantmekaniska modellen

- Delnivåerna l är vidare indelade i underdelar m_l
 - $m_l = -l, \dots, 0, \dots, +l$
- Varje n / m_l – tillstånd kan dessutom ha två spintillstånd $s = -1/2$ och $+1/2$; alla 4 kvanttal är alltså n / m_l / s
- Paulis exklusionsprincip säger att en kvantnivå kan innehålla exakt en *fermion*
 - Elektroner är fermioner
- P.g.a. detta har varje nivå n en begränsad möjlig elektronockupation

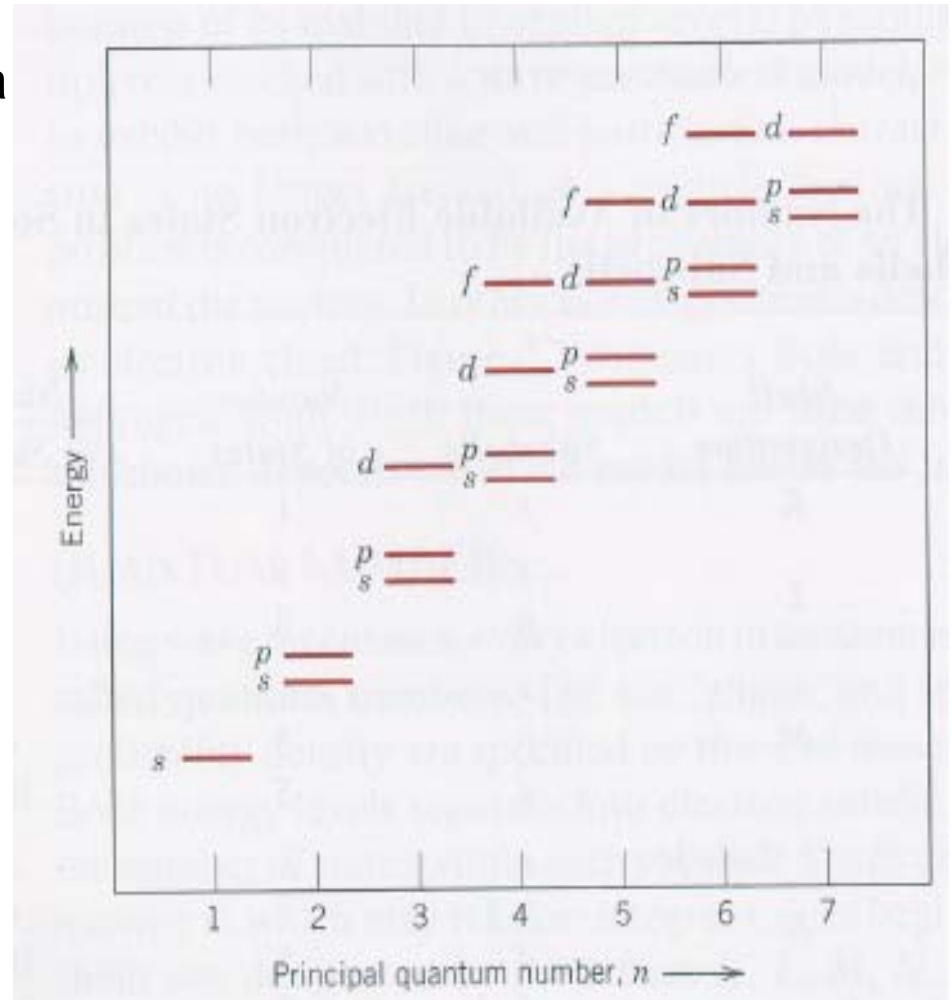
Table 2.1 The Number of Available Electron States in Some of the Electron Shells and Subshells

| Principal Quantum Number n | Shell Designation | Subshells | Number of States | Number of Electrons | |
|------------------------------|-------------------|-----------|------------------|---------------------|-----------|
| | | | | Per Subshell | Per Shell |
| 1 | <i>K</i> | <i>s</i> | 1 | 2 | 2 |
| 2 | <i>L</i> | <i>s</i> | 1 | 2 | 8 |
| | | <i>p</i> | 3 | 6 | |
| 3 | <i>M</i> | <i>s</i> | 1 | 2 | 18 |
| | | <i>p</i> | 3 | 6 | |
| | | <i>d</i> | 5 | 10 | |
| 4 | <i>N</i> | <i>s</i> | 1 | 2 | 32 |
| | | <i>p</i> | 3 | 6 | |
| | | <i>d</i> | 5 | 10 | |
| | | <i>f</i> | 7 | 14 | |



Kvantnivåernas energier

- Som funktion av kvanttalen n och l ser energinivåerna ut på ungefär följande sätt
- Då antalet elektroner ökas, fylls skalena i ordning efter dessa energier
 - Hund's regler bestämmer spin-ordningen, men det är inte så viktigt för materialfysik
 - Variationer förekommer för höga n och närliggande nivåer

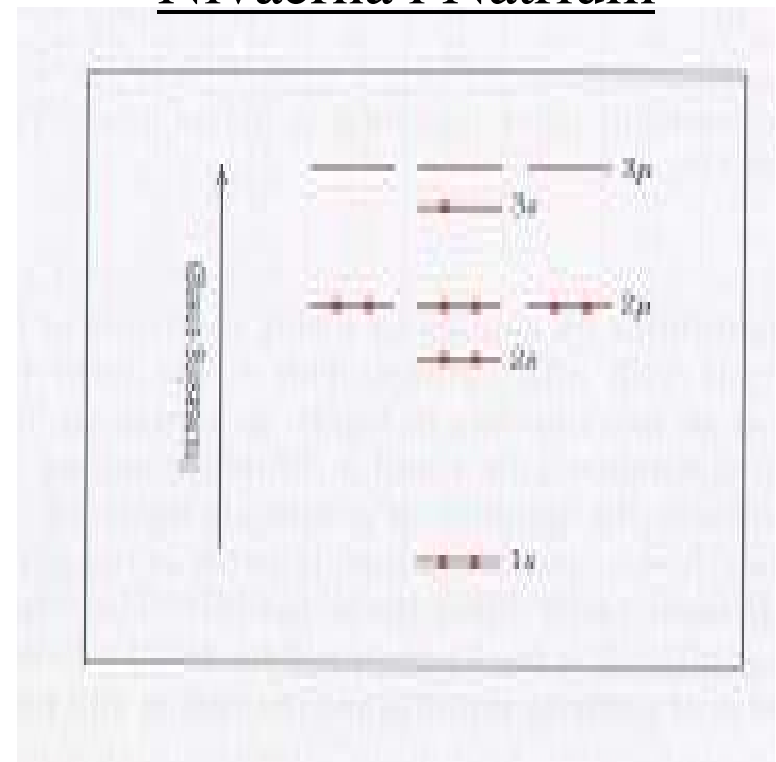




Fyllda skal mm.

- Fyllda n -skal är mycket stabila => ädelgaser är nästan ickereaktiva
- Elektroner ensamt i ett n -skal exciteras lätt
 - Alkalimetaller
- Ett enda tomrum i ett n -skal fylls lätt
 - Halogener
- P.g.a. spinparning är elektronpar i samma nl -nivå energetiskt fördelaktiga

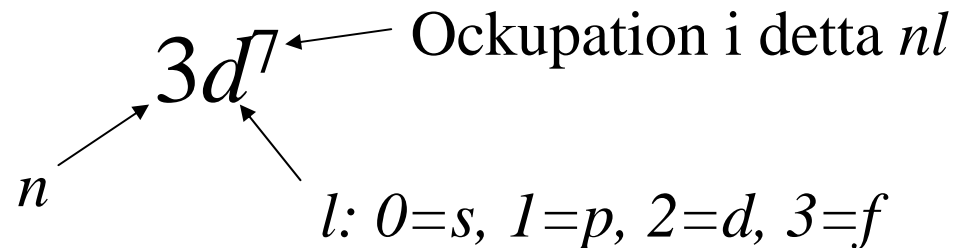
Nivåerna i Natrium



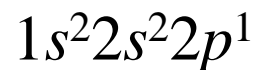


Notation för elektronkonfiguration

- Enskilda atomers elektronkonfiguration brukar betecknas med följande notation
- Varje nl -par och dess ockupation betecknas med notation av typen:



- En ockupation av flera nivåer är sedan en lista av dessa efter varann. T.ex. B med 2 $n=1, l=0$ elektroner, 2 $n=2, l=1$ och 1 $n=2, l=1$ -elektron kan därmed betecknas





Elektronkonfigurationer hos grundämnen

Table 2.2 A Listing of the Expected Electron Configurations for Some of the Common Elements^a

| <i>Element</i> | <i>Symbol</i> | <i>Atomic Number</i> | <i>Electron Configuration</i> |
|----------------|---------------|----------------------|-------------------------------|
| Hydrogen | H | 1 | $1s^1$ |
| Helium | He | 2 | $1s^2$ |
| Lithium | Li | 3 | $1s^2 2s^1$ |
| Beryllium | Be | 4 | $1s^2 2s^2$ |
| Boron | B | 5 | $1s^2 2s^2 2p^1$ |
| Carbon | C | 6 | $1s^2 2s^2 2p^2$ |
| Nitrogen | N | 7 | $1s^2 2s^2 2p^3$ |
| Oxygen | O | 8 | $1s^2 2s^2 2p^4$ |
| Fluorine | F | 9 | $1s^2 2s^2 2p^5$ |
| Neon | Ne | 10 | $1s^2 2s^2 2p^6$ |
| Sodium | Na | 11 | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ |
| Magnesium | Mg | 12 | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ |
| Aluminum | Al | 13 | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ |

- OBS: detta gäller alltså uttryckligen för enskilda fria atomer!
 - Fasta ämnen behandlas lite senare
- OBS 2: I verkligheten är partiella ockupationer möjliga, speciellt då energinivåerna är nära varandra



Elektronkonfigurationer hos grundämnen

- P.g.a. att ett fyllt skal inte mera ofylls, kan alla elektronkonfigurationer sammanfattas t.ex. på följande sätt:

Table 1.3 Electronic Structure and Melting Points of the Elements

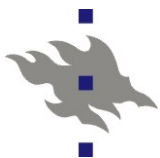
| | | es = electronic structure aw = atomic weight (average including isotopes) mp = melting point, °C (sublimation temperatures enclosed in parentheses). | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|--------------------------------------|--|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------|
| es | 1 H 1s ¹ | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 He 1s ² | 4.003 |
| aw | 1.008 | | | | | | | | | | | | | | | | | | — |
| mp | -259 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| es | 3 Li He2s ¹ | 4 Be He2s ² | | | | | | | | | | | 5 B Be2p ¹ | 6 C Be2p ² | 7 N Be2p ³ | 8 O Be2p ⁴ | 9 F Be2p ⁵ | 10 Ne Be2p ⁶ | |
| aw | 6.94 | 9.012 | | | | | | | | | | | 10.81 | 12.01 | 14.006 | 15.999 | 18.998 | 20.18 | |
| mp | 180.5 | 1289 | | | | | | | | | | | ~2103 | (3836) | -210.0 | -218.8 | -219.7 | -249 | |
| es | 11 Na Ne3s ¹ | 12 Mg Ne3s ² | | | | | | | | | | | 13 Al Mg3p ¹ | 14 Si Mg3p ² | 15 P Mg3p ³ | 16 S Mg3p ⁴ | 17 Cl Mg3p ⁵ | 18 Ar Mg3p ⁶ | |
| aw | 22.99 | 24.30 | | | | | | | | | | | 26.98 | 28.09 | 30.974 | 32.06 | 35.45 | 39.95 | |
| mp | 97.8 | 649 | | | | | | | | | | | 660.4 | 1414 | 44.1 | 112.8 | -101.0 | -189 | |
| es | 19 K Ar4s ¹ | 20 Ca Ar4s ² | 21 Sc Ca3d ¹ | 22 Ti Ca3d ² | 23 V Ca3d ³ | 24 Cr K3d ⁵ | 25 Mn Ca3d ⁵ | 26 Fe Ca3d ⁶ | 27 Co Ca3d ⁷ | 28 Ni Ca3d ⁸ | 29 Cu K3d ¹⁰ | 30 Zn Ca3d ¹⁰ | 31 Ga Ca4p ¹ | 32 Ge Ca4p ² | 33 As Ca4p ³ | 34 Se Ca4p ⁴ | 35 Br Ca4p ⁵ | 36 Kr Ca4p ⁶ | |
| aw | 39.10 | 40.08 | 44.96 | 47.9 | 50.94 | 51.9 | 54.93 | 55.85 | 58.93 | 58.71 | 63.55 | 65.37 | 69.72 | 72.59 | 74.92 | 78.96 | 79.90 | 83.80 | |
| mp | 63.2 | 840 | 1541 | 1672 | 1929 | 1863 | 1246 | 1538 | 1494 | 1455 | 1084.5 | 419.6 | 29.8 | 938.3 | (603) | 221 | -7.2 | -157 | |
| es | 37 Rb Kr5s ¹ | 38 Sr Kr5s ² | 39 Y Sr4d ¹ | 40 Zr Sr4d ² | 41 Nb Rb4d ⁴ | 42 Mo Rb4d ⁵ | 43 Tc Rb4d ⁶ | 44 Ru Rb4d ⁷ | 45 Rh Rb4d ⁸ | 46 Pd Kr4d ¹⁰ | 47 Ag Rb4d ¹⁰ | 48 Cd Sr4d ¹⁰ | 49 In Sr5p ¹ | 50 Sn Sr5p ² | 51 Sb Sr5p ³ | 52 Te Sr5p ⁴ | 53 I Sr5p ⁵ | 54 Xe Sr5p ⁶ | |
| aw | 85.47 | 87.62 | 88.91 | 91.22 | 92.91 | 95.94 | 98.91 | 101.7 | 102.9 | 106.4 | 107.87 | 112.4 | 114.8 | 118.7 | 121.8 | 127.6 | 126.9 | 131.3 | |
| mp | 39.5 | 769 | 1528 | 1865 | 2471 | 2623 | 2204 | 2254 | 1963 | 1554 | 961.9 | 321.1 | 156.6 | 232.0 | 630.7 | 449.6 | 113.6 | -112 | |
| es | 55 Cs Xe6s ¹ | 56 Ba Xe6s ² | 57 La Ba5d ¹ | 72 Hf Ba5d ² | 73 Ta Ba5d ³ | 74 W Ba5d ⁴ | 75 Re Ba5d ⁵ | 76 Os Ba5d ⁶ | 77 Ir Xe5d ⁹ | 78 Pt Cs5d ⁹ | 79 Au Cs5d ¹⁰ | 80 Hg Ba5d ¹⁰ | 81 Tl Ba6p ¹ | 82 Pb Ba6p ² | 83 Bi Ba6p ³ | 84 Po Ba6p ⁴ | 85 At Ba6p ⁵ | 86 Rn Ba6p ⁶ | |
| aw | 132.9 | 137.3 | 138.9 | 178.5 | 180.9 | 183.9 | 186.2 | 190.2 | 192.2 | 195.1 | 196.97 | 200.6 | 204.4 | 207.2 | 208.9 | 210 | 210 | 222 | |
| mp | 28.4 | 729 | 921 | 2231 | 3020 | 3387 | 3186 | 3033 | 2447 | 1772 | 1064.4 | -38.9 | 304 | 327.5 | 271.4 | 254 | — | -71 | |

Source: Ralls, Courtney, Wulff, Introduction to Materials Science and Engineering, Wiley, 1976.



2.2. Trender i det periodiska systemet

- Elektronkonfigurationerna leder till det periodiska systemet samt vissa allmänna trender i den
- Grundämnen med bara några elektroner i yttersta n-skalet kan relativt lätt avge dem åt andra atomer
 - Dessa kallar ***elektropositiva***
 - De bildar i regel metaller
- Motsatsen är ***elektronegativa*** ämnen som gärna vill ta emot elektroner
- Beträktelse av elektronstrukturerna i det periodiska systemet indikerar att bara grundämnen i övre högra hörnet av systemet har fyllda eller nästan fyllda skal (är elektronegativa)
 - Därmed förväntas bara de vara ickemetaller
 - Detta stämmer givetvis...



Det periodiska systemet

- Den verkliga bilden är följande

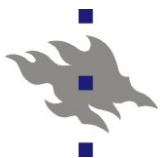
Metaller

Ädelgaser

Intermediära grundämnen

Ickemetaller

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|--|--|-----|
| H | | | | | | | | | | | | | | | | | | | He |
| Li | Be | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | | | Ne |
| Na | Mg | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | | | | Ar |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | | | Kr |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | | | Xe |
| Cs | Ba | La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | | | Rn |
| Fr | Ra | Ac | Rf | Db | Sg | Bh | Hs | Mt | Ds | 111 | 112 | 113 | 114 | 115 | 116 | | | | 118 |
| | | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | | | | |
| | | Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr | | | | |



Trender i det periodiska systemet

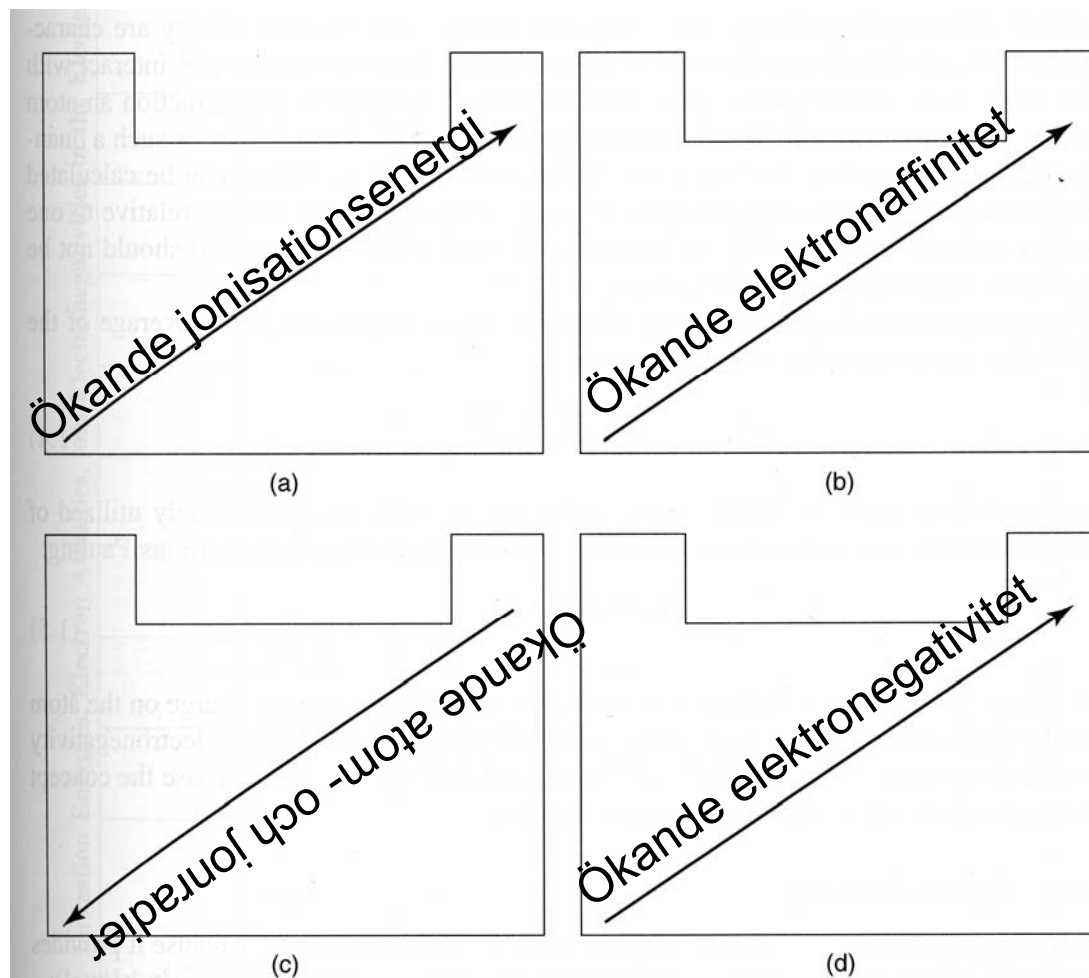


Figure 1.2 Some important trends in the periodic table for (a) ionization energy, (b) electron affinity, (c) atomic and ionic radii, and (d) electronegativity. Increasing values are in the direction of the arrow.



2.3. Centrala atomära storheter: jonisationsenergi

- Med (första) **jonisationsenergin** IE menas den energi som krävs för att åstadkomma följande 'reaktion':



- Som enklast kan denna uppskattas ur Bohrs atommodell som

$$IE = \frac{13.6Z^2}{n^2}$$

i enheter av eV

- P.g.a. att svagt fyllda skal kan lätt avge elektroner och beroendet på $1/n^2$ ökar detta mot upp och höger i periodiska systemet



Centrala atomära storheter: elektronaffinitet

[också Atkins sid. 391 och Wikipedia]

- Med elektronaffiniteten EA menas energiförändringen som krävs för att åstadkomma följande 'reaktion':



- Teckenkonventionen är i allmänhet den att EA är positiv om energi frigörs då en atom blir en negativ jon (anjon)
- EA kan vara både positiv och negativ
 - För neutrala grundämnen är den i regel positiv
 - Detta är lite kontroversiellt
- P.g.a. att svagt fyllda skal kan lätt avge elektroner ökar detta mot upp och höger i periodiska systemet

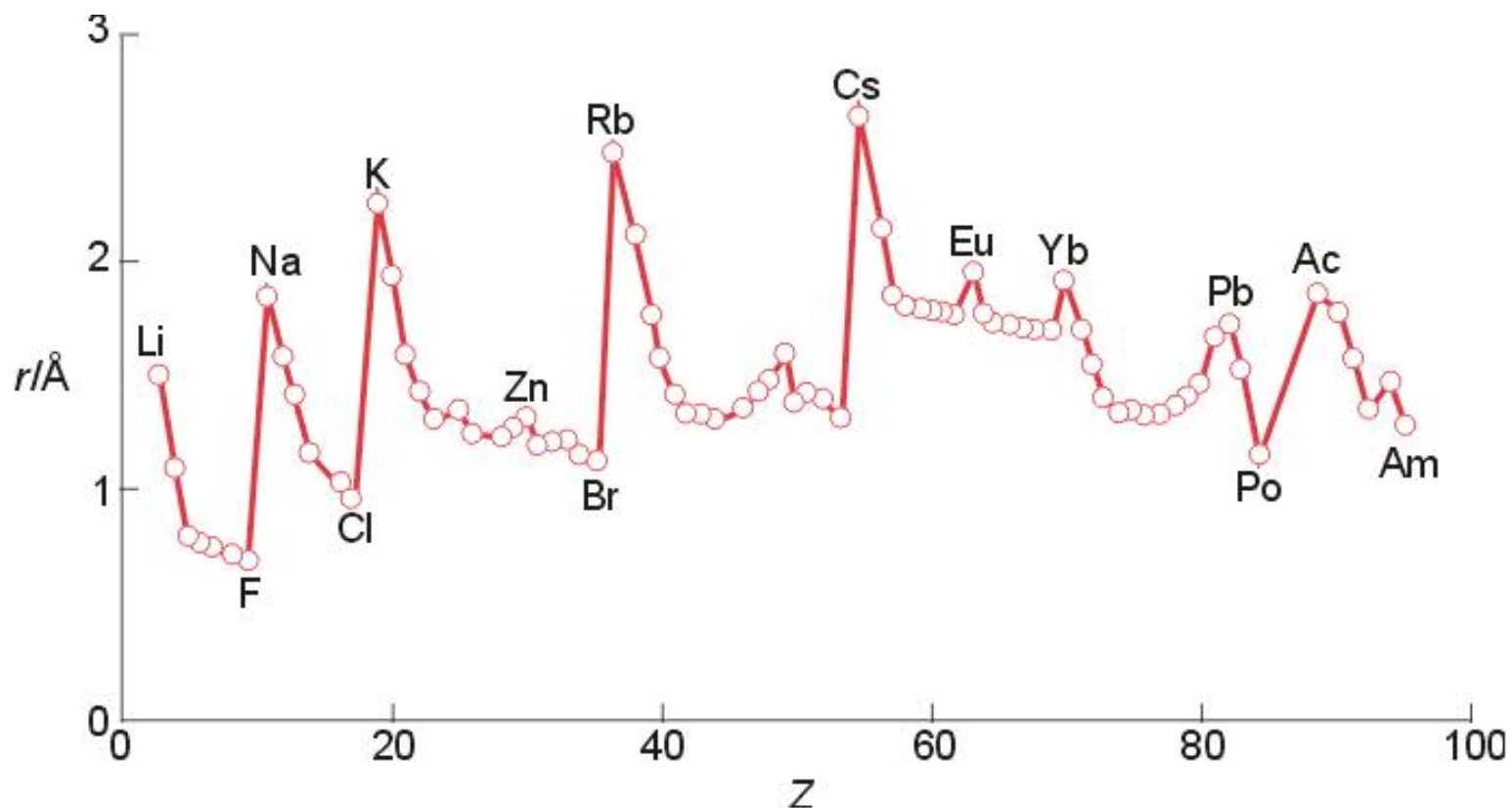


Centrala atomära storheter: atom- och jonradier

- Man kan också tala om 'storleken' för atomer i form av atom- och jonradier
 - Dessa är dock inte exakt väldefinierade storhet, för elektronsannolikhetsdistributionen sträcks ju i princip till ∞
- I gasform kan de förstås t.ex. som en effektiv kollisionstvärsnitt för atomer/joner
- I allmänhet är
positiva joner < neutral atom < negativ jon
(tänk på elektron-elektron-repulsionen)
- P.g.a. att alkalimetaller har svagt bundna yttersta elektroner ökar detta mot ner och vänster i periodiska systemet
- I molekyler och fasta ämnen är ofta den s.k. **kovalenta radien** som härleds från hur mycket volym en atom tar i ett bundet tillstånd ofta nyttigare än atomradierna
 - Men inte heller den är en exakt väldefinierad storhet



Variationen av atomradien med grundämne





Centrala atomära storheter: elektronegativitet

- Medan de tidigare storheterna var rent atomära, är (den redan ovan nämnda) **elektronegativiteten** χ definierad som ett mått på hur lätt en atom avger en elektron till en annan
 - Därmed är det inherent ett mått på hur atomer kan bilda joniska bindningar
- Låg elektronegativitet: atomen ger gärna bort elektroner
- Hög elektronegativitet: atomen tar gärna emot elektroner
- Det är dock inte en exakt väldefinierad storhet, utan det förekommer olika *elektronegativitetsskalor*
- T.ex. Mullikens enkla skala:

$$\chi = \frac{IE + EA}{2}$$



Centrala atomära storheter: elektronegativitet

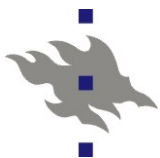
- Den mest kända och använda skalan är (fortfarande) Linus Pauling's skala som ger

$$\chi = \frac{0.31(n + 1 \pm c)}{r} + 0.5$$

där n är antalet valenselektroner, c är en valensladdning och r är den kovalenta radien

- Mullikens och Paulings skalor följer de facto varandra relativt väl, med ett samband [Atkins s. 428]

$$\chi_P = 1.35\sqrt{\chi_M} - 1.37$$



Elektronegativiteter enligt Paulings skala

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----|-----|---------|-----|-----|-----|-------|------|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|------|----|
| IA | | | | | | | | | | | | | IIIA | IVA | VA | VIA | VIIA | 0 |
| 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 |
| H | | | | | | | | | | | | | | | | | | He |
| 2.1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | IIA | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 | 4 | | | | | | | | | | | | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| Li | Be | | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne |
| 1.0 | 1.5 | | | | | | | | | | | | 2.0 | 2.5 | 3.0 | 3.5 | 4.0 | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 11 | 12 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Na | Mg | | | | | | | | | | | | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
| 0.9 | 1.2 | | | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| | | IIIB | IVB | VB | VIB | VIIIB | VIII | | | IB | IIB | | | | | | | |
| | | | | | | | 26 | 27 | 28 | | | | | | | | | |
| 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | 31 | 32 | 33 | 34 | 35 | 36 | |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.9 | 1.6 | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr | |
| 0.8 | 1.0 | 1.3 | 1.5 | 1.6 | 1.6 | 1.5 | | | | | | 1.6 | 1.8 | 2.0 | 2.4 | 2.8 | - | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 37 | 38 | 39 | 40 | 41 | 42 | 43 | 44 | 45 | 46 | 47 | 48 | 49 | 50 | 51 | 52 | 53 | 54 | |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe | |
| 0.8 | 1.0 | 1.2 | 1.4 | 1.6 | 1.8 | 1.9 | 2.2 | 2.2 | 2.2 | 1.9 | 1.7 | 1.7 | 1.8 | 1.9 | 2.1 | 2.5 | - | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 55 | 56 | 57-71 | 72 | 73 | 74 | 75 | 76 | 77 | 78 | 79 | 80 | 81 | 82 | 83 | 84 | 85 | 86 | |
| Cs | Ba | La-Lu | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn | |
| 0.7 | 0.9 | 1.1-1.2 | 1.3 | 1.5 | 1.7 | 1.9 | 2.2 | 2.2 | 2.2 | 2.4 | 1.9 | 1.8 | 1.8 | 1.9 | 2.0 | 2.2 | - | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 87 | 88 | 89-102 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Fr | Ra | Ac-No | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0.7 | 0.9 | 1.1-1.7 | | | | | | | | | | | | | | | | |



2.4. Bindningar mellan atomer

- För att åstadkomma ett fast ämne (som är poängen för en kurs i materialfysik) måste atomerna givetvis vara bundna vid varandra
- Växelverkan mellan två atomer kan alltid formellt skrivas som en potentialenergifunktion $E_{pot}(r)$
- Derivatn av denna potential med avseende på r ger kraften som verkar mellan atomerna
- Potentialen och kraften kan skrivas som en summa av attraktiva och repulsiva komponenter (som härrör sig från olika underliggande växelverkningar)

$$E_{TOT} = E_A + E_R$$

$$F_{TOT} = F_A + F_R$$



De olika delarna av potentialenergin

Kraft

Potentialenergi

Bindningsenergin mellan atomer = *bindningsdissociationsenergin*

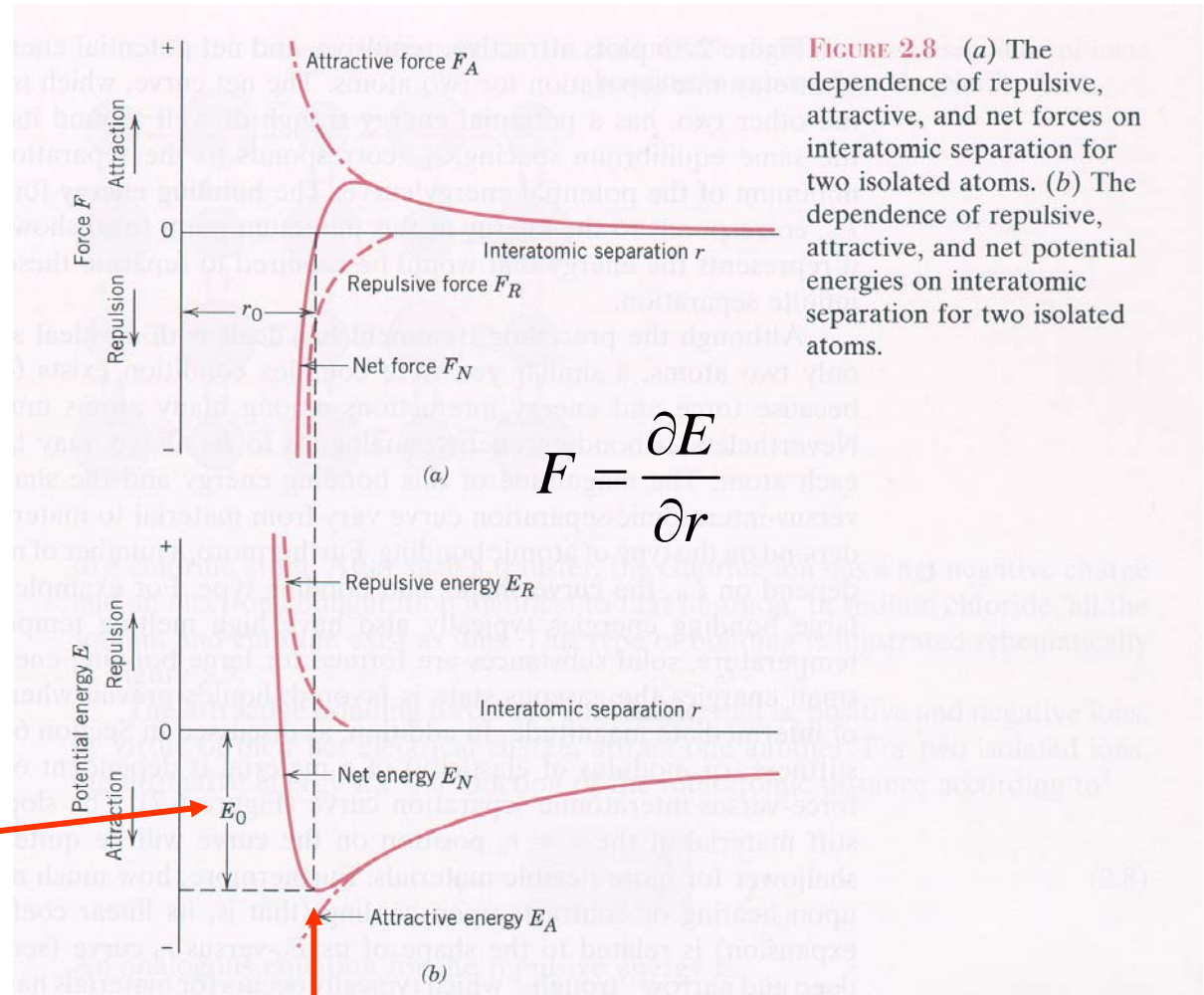
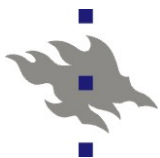


FIGURE 2.8 (a) The dependence of repulsive, attractive, and net forces on interatomic separation for two isolated atoms. (b) The dependence of repulsive, attractive, and net potential energies on interatomic separation for two isolated atoms.

Jämviktsavståndet ($F_{TOT}=0$)

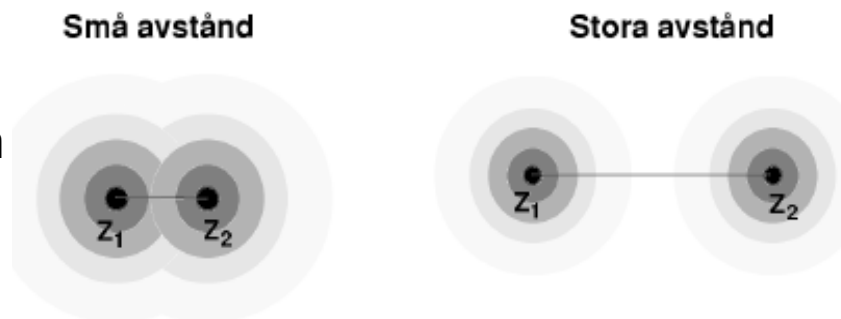


Den rent repulsiva delen

[för utförligare behandling se Ziegler, Biersack, Littmark, The stopping and range of ions in matter]

- Vi ser först på växelverkningens form på avstånd \ll jämviktsavståndet
 - Där är det generella beteendet samma för alla materialtyper
- Vid stora avstånd (jämvikt) avskärmar elektronerna de positivt laddade atomkärnorna nästan helt från varandra
- Men vid extremt små avstånd är avskärmningen nästan obefintlig
 - Då är växelverkan en ren Coulomb-växelverkan mellan positiva kärnor

$$V^{Coulomb}(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r}$$





Den rent repulsiva delen

- Vid litet större avstånd börjar kärnorna skärmars av från varandra av elektronmolnet
- Men vid dessa avstånd förekommer andra repulsiva växelverkningsdelar:
 - Elektron-elektron-repulsionen mellan negativa elektroner
 - Pauli-repulsionen p.g.a. elektroner i samma kvanttilstånd nära varandra
- Men trots att 3 växelverkningsstyper förekommer, visar det sig att funktionellt kan man sammanfatta den högenergetiska växelverknningen bra i formen

$$V^{\text{Screened-Coulomb}}(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \varphi(r)$$

där funktionen $\varphi(r)$ är en funktion som går från 1 mot 0

- Denna form fungerar ner till energier kring ~ 10 eV/atompar

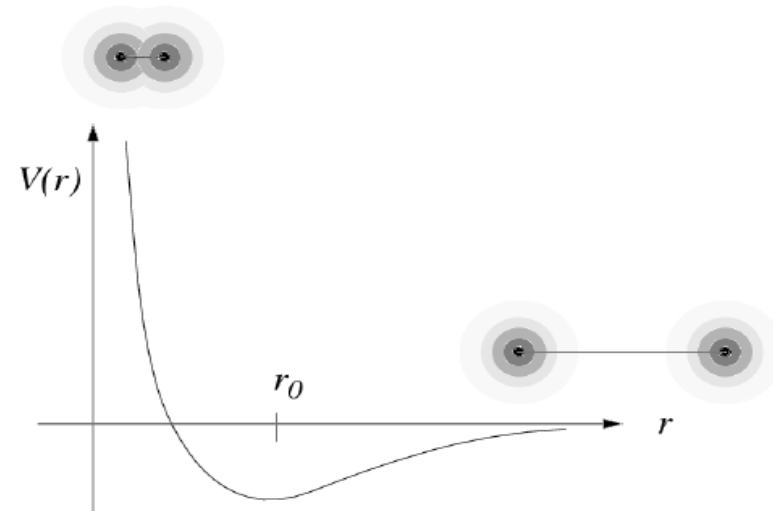


Växelverkan vid oändligt avstånd

- Vid mycket långa avstånd blir växelverkan naturligtvis alltid för eller senare 0 då elektronerna inte överhuvudtaget överlappar med varandra
- För joner med laddning q går växelverkan ganska långsamt mot 0 som

$$V^{Coulomb}(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2 e^2}{r}$$

- I alla övriga fall går den funktionellt snabbare mot noll





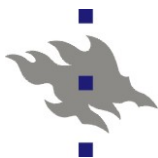
Orsaker till bindning: primära bindningstyper

- Den rent repulsiva delen är av relevans bara i kärn- och jonstrålsfysik, och gränsen då växelverkan går mot noll i gasers fysik och kemi
 - Och alltså inte så relevanta för denna kurs
- Utgångspunkten för att förstå materialfysik är att förstå orsaken till att de är bundna, alltså varifrån den *attraktiva* kraften kommer
- Man kan skilja på 3 olika huvudtyper för stark bindning. Dessa kallas emellanåt ***primära bindningstyper*** [t.ex. i Callister]:
 - P.1 Jonbindning
 - P.1 Kovalent bindning
 - P.3 Metallisk bindning
- Begreppet "kemisk bindning" är orsak till konfusion:
 - emellanåt avser man med det alla dessa 3 bindningstyper, emellanåt bara kovalenta



Orsaker till bindning: sekundära bindningstyper

- Dessutom kan man skilja på flera olika typer av svagare, **sekundära bindningstyper**:
 - S.1 Vätebindning (kan ibland vara nästan lika stark som primära)
 - S.2 Dipol-dipol-växelverknningar
 - S.3 Dipol – inducerade dipolväxelverknningar
 - S.4 Inducerade dipol-inducerade dipol-växelverknningar
- Begreppena **van der Waals-bindning** eller **fysikalisk bindning** används ofta till att beskriva alla typer av svaga bindningar
 - Men enligt den ursprungliga härledning skulle van der Waals avse bindningstyp S.4
- I varje fall avser begreppen **London-växelverkan** eller **London dispersion växelverkan** eller **dispersionsväxelverkan** bara typ S.4



Exempel på typiska styrkor (kemisyvinkel)

Martin S. Silberberg, *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*, 2nd Edition. Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

Table 12.2 Comparison of the Energies Associated with Bonding (Intramolecular) Forces and Intermolecular Forces

| Force | Model | Basis of Attraction | Energy (kJ/mol) | Example |
|-----------------------|-------|--|-----------------|---|
| Intramolecular | | | | |
| Ionic | | Cation–anion | 400–4000 | NaCl |
| Covalent | | Nuclei–shared e ⁻ pair | 150–1100 | H–H |
| Metallic | | Cations–delocalized electrons | 75–1000 | Fe |
| Intermolecular | | | | |
| Ion-dipole | | Ion charge–dipole charge | 40–600 | Na ⁺ ·····O ⁻ H |
| H bond | | Polar bond to H–dipole charge (high EN of N, O, F) | 10–40 | $\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}-\text{H}\cdots\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}-\text{H} \\ \qquad \qquad \\ \text{H} \qquad \qquad \text{H} \end{array}$ |
| Dipole-dipole | | Dipole charges | 5–25 | I–Cl·····I–Cl |
| Ion-induced dipole | | Ion charge–polarizable e ⁻ cloud | 3–15 | Fe ²⁺ ·····O ₂ |
| Dipole-induced dipole | | Dipole charge–polarizable e ⁻ cloud | 2–10 | H–Cl·····Cl–Cl |
| Dispersion (London) | | Polarizable e ⁻ clouds | 0.05–40 | F–F·····F–F |



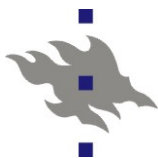
Kohesionsenergi

- Oberoende av bindningstyp, kan man för ett fast ämne eller en vätska med komponenterna A och B som har N_A atomer av typ A , N_B atomer av typ B mm. alltid definiera dess kohesionsenergi E_{coh} som

$$E_{coh} = \frac{E_{solid} - (N_A E_A + N_B E_B)}{N_A + N_B}$$

där E_A och E_B är de fria atomernas energi i deras grundtillstånd

- Utvidgningen för 3, 4, mm. grundämnen system är uppenbar
- För joniska system används också **gitterenergi** som är samma grundide men jämfört med joner istället för atomer
- Kohesion är alltså ett mått på hur starkt ämnet är bundet
- Potentialenergin/atom vid 0 K = - E_{coh}



Grundämnenas kohesionsenergi

[Kittel 3.1]

Table 1 Cohesive energies

Energy required to form separated neutral atoms in their ground electronic state from the solid at 0 K at 1 atm. The data were supplied by Prof. Leo Brewer in units kcal per mole, revised to May 4, 1977, after LBL Report 3720 Rev.

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------------------|----------------------------|---|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Li 158. 1.63 37.7 | Be 320. 3.32 76.5 | | | | | | | | | | | B 561 5.81 134 | C 711. 7.37 170. | N 474. 4.92 113.4 | O 251. 2.60 60.03 | F 81.0 0.84 19.37 | Ne 1.92 0.020 0.46 |
| Na 107. 1.113 25.67 | Mg 145. 1.51 34.7 | ←————— kJ/mol —————→ ←————— eV/atom —————→ ←————— kcal/mol —————→ | | | | | | | | | | Al 327. 3.39 78.1 | Si 446. 4.63 106.7 | P 331. 3.43 79.16 | S 275. 2.85 65.75 | Cl 135. 1.40 32.2 | Ar 7.74 0.080 1.85 |
| K 90.1 0.934 21.54 | Ca 178. 1.84 42.5 | Sc 376 3.90 89.9 | Ti 468. 4.85 111.8 | V 512. 5.31 122.4 | Cr 395. 4.10 94.5 | Mn 282. 2.92 67.4 | Fe 413. 4.28 98.7 | Co 424. 4.39 101.3 | Ni 428. 4.44 102.4 | Cu 336. 3.49 80.4 | Zn 130 1.35 31.04 | Ga 271. 2.81 64.8 | Ge 372. 3.85 88.8 | As 285.3 2.96 68.2 | Se 237 2.46 56.7 | Br 118. 1.22 28.18 | Kr 11.2 0.116 2.68 |
| Rb 82.2 0.852 19.64 | Sr 166. 1.72 39.7 | Y 422. 4.37 100.8 | Zr 603. 6.25 144.2 | Nb 730. 7.57 174.5 | Mo 658. 6.82 157.2 | Tc 661. 6.85 158. | Ru 650. 6.74 155.4 | Rh 554. 5.75 132.5 | Pd 376. 3.89 89.8 | Ag 284. 2.95 68.0 | Cd 112. 1.16 26.73 | In 243. 2.52 58.1 | Sn 303. 3.14 72.4 | Sb 265. 2.75 63.4 | Te 211 2.19 50.34 | I 107. 1.11 25.62 | Xe 15.9 0.16 3.80 |
| Cs 77.6 0.804 18.54 | Ba 183. 1.90 43.7 | La 431. 4.47 103.1 | Hf 621. 6.44 148.4 | Ta 782. 8.10 186.9 | W 859. 8.90 205.2 | Re 775. 8.03 185.2 | Os 788. 8.17 188.4 | Ir 670. 6.94 160.1 | Pt 564. 5.84 134.7 | Au 368. 3.81 87.96 | Hg 65. 0.67 15.5 | Tl 182. 1.88 43.4 | Pb 196. 2.03 46.78 | Bi 210. 2.18 50.2 | Po 144. 1.50 34.5 | At | Rn 19.5 0.202 4.66 |
| Fr 160. 1.66 38.2 | Ra 410. 4.25 98. | Ac | Ce 417. 4.32 99.7 | Pr 357. 3.70 85.3 | Nd 328. 3.40 78.5 | Pm | Sm 206. 2.14 49.3 | Eu 179. 1.86 42.8 | Gd 400. 4.14 95.5 | Tb 391. 4.05 93.4 | Dy 294. 3.04 70.2 | Ho 302. 3.14 72.3 | Er 317. 3.29 75.8 | Tm 233 2.42 55.8 | Yb 154. 1.60 37.1 | Lu 428. 4.43 102.2 | |
| | | | Th 598. 6.20 142.9 | Pa | U 536. 5.55 128. | Np 456 4.73 109. | Pu 347. 3.60 83.0 | Am 264. 2.73 63. | Cm 385 3.99 92.1 | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr | |



Exempel på material med olika bindningstyp

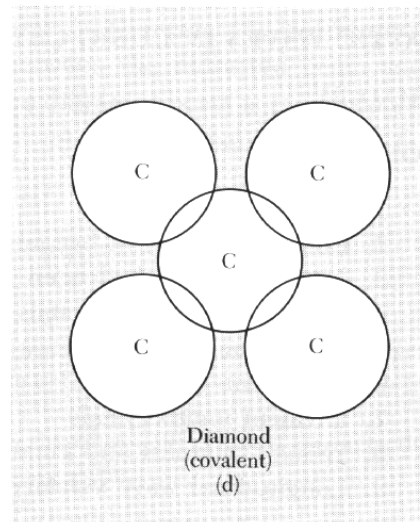
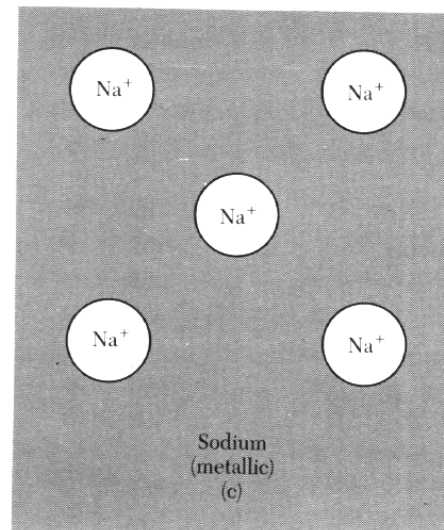
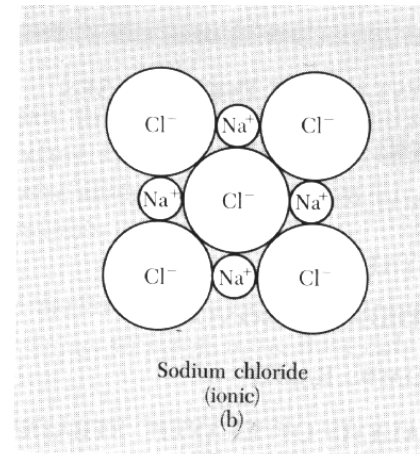
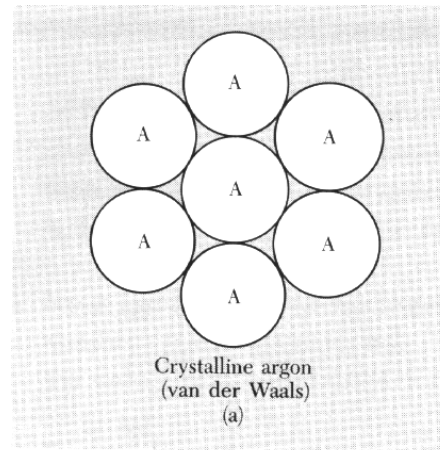
Table 1.5 Examples of Substances with Different Types of Interatomic Bonding

| Type of Bond | Substance | Bond Energy, kJ/mol | Melting Point, (°C) | Characteristics |
|------------------|--------------------------------|---------------------|---------------------|--|
| Ionic | CaCl | 651 | 646 | Low electrical conductivity, transparent, brittle, high melting point |
| | NaCl | 768 | 801 | |
| | LiF | 1008 | 870 | |
| | CuF ₂ | 2591 | 1360 | |
| | Al ₂ O ₃ | 15,192 | 3500 | |
| Covalent | Ge | 315 | 958 | Low electrical conductivity, very hard, very high melting point |
| | GaAs | ~315 | 1238 | |
| | Si | 353 | 1420 | |
| | SiC | 1188 | 2600 | |
| | Diamond | 714 | 3550 | |
| Metallic | Na | 109 | 97.5 | High electrical and thermal conductivity, easily deformable, opaque |
| | Al | 311 | 660 | |
| | Cu | 340 | 1083 | |
| | Fe | 407 | 1535 | |
| | W | 844 | 3370 | |
| van der Waals | Ne | 2.5 | -248.7 | Weak binding, low melting and boiling points, very compressible |
| | Ar | 7.6 | -189.4 | |
| | CH ₄ | 10 | -184 | |
| | Kr | 12 | -157 | |
| | Cl ₂ | 31 | -103 | |
| Hydrogen bonding | HF | 29 | -92 | Higher melting point than van der Waals bonding, tendency to form groups of many molecules |
| | H ₂ O | 50 | 0 | |



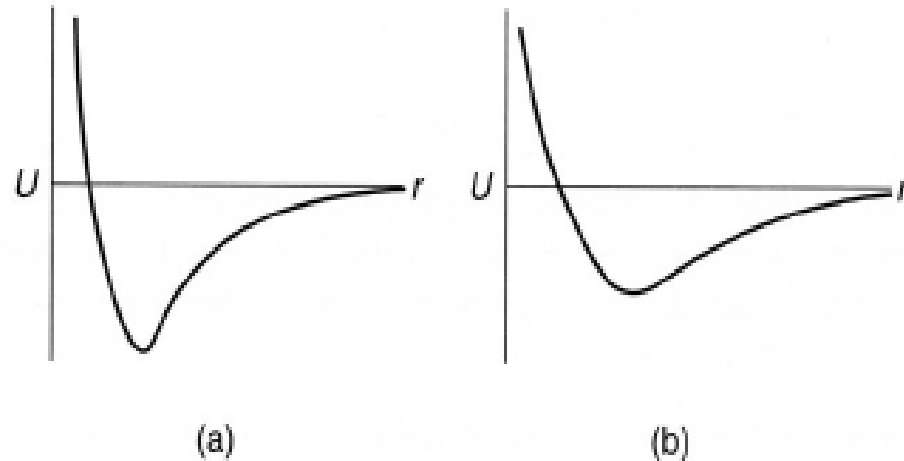
Enkel översikt över relationen mellan elektronmoln och bindningstyp

[Kittel 3.1]





Potentialgropens form och materialegenskaper



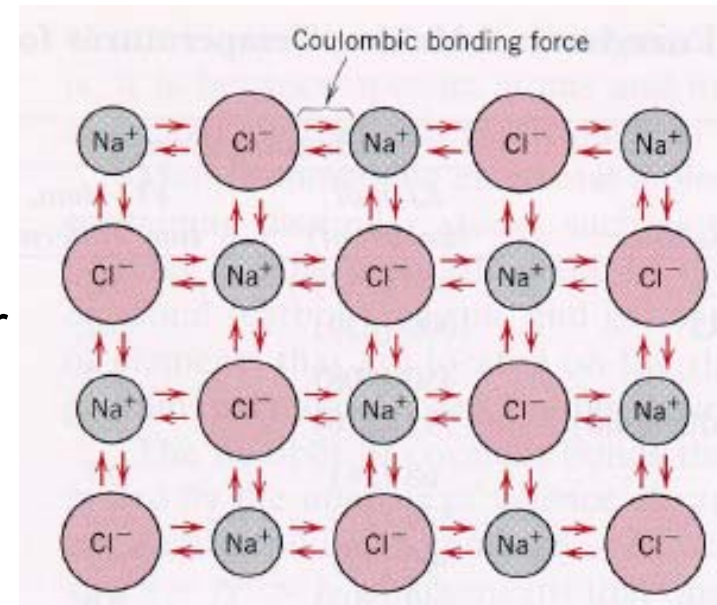
- a: djupare, brantare potentialgrop: hög smältpunkt, hög elastisk modul, låg värmeutvidgningsoefficient
- b: vice versa
- Notera: de två senare storheterna beror på

$$F = \frac{\partial^2 E}{\partial r^2}$$



P.1. Jonbindning

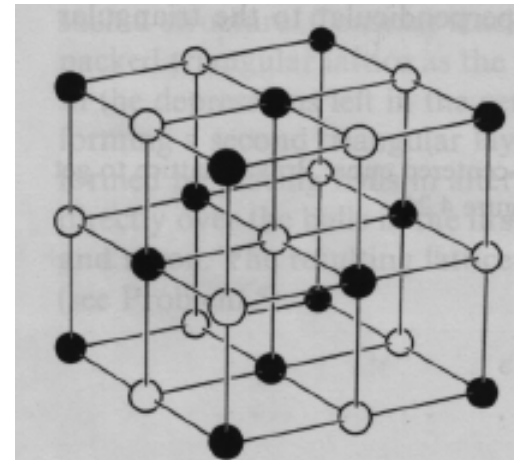
- Jonbindningen är den enklaste bindningstypen att förstå
- I en jonbindning är orsaken till den attraktiva kraftern den elektrostatiska (Coulombiska) växelverkan mellan positiva och negativa joner (anjoner resp. katjoner)
- Den bildas typiskt då man bildar en komppound av svagt och starkt elektronegativa ämnen
 - Vänstra och högra sidan av periodiska systemet
- Prototypexempel: NaCl





Jonbindning: NaCl

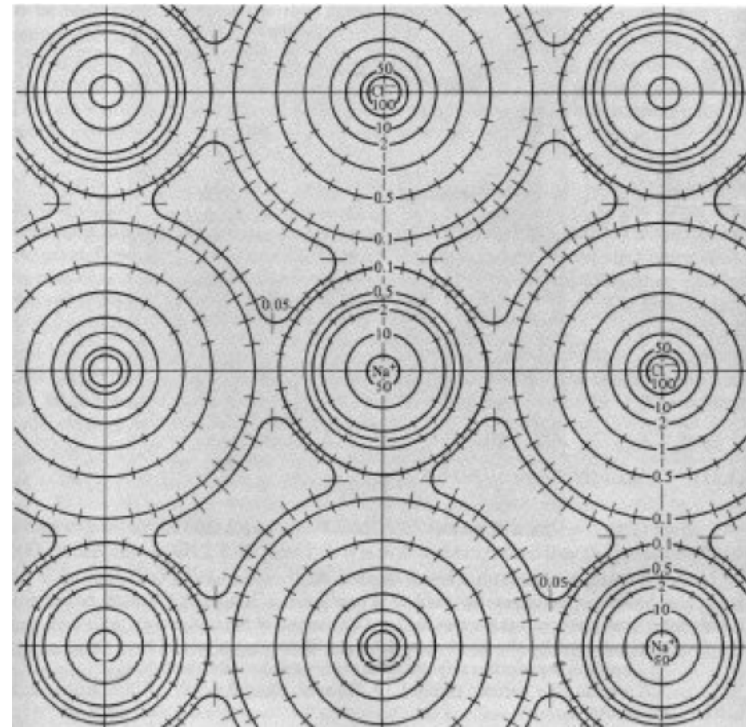
- Na är starkt elektropositiv (avger gärna elektron), medan Cl är starkt elektronegativ (tar gärna emot elektron)
 - Paulingskalan: Na 0.9, Cl 3.0
- Därmed med att helt enkelt arrangera atomerna i ett 3D-mönster med alternerande Na och Cl-atomer åstadkommer man stark bindning
 - Det visar sig bli det enklaste tänkbara mönstret, ett enkelt kubiskt gitter med alternerande Na och Cl-atomer
- Na har väsentligen laddning +1, Cl laddning -1





Jonbinding: NaCl

- Men det är viktigt att förstå att laddningen per atom inte måste vara ett heltal
 - I fallet Na och Cl är bindningen faktiskt s.g.s. helt jonisk, dvs. laddningarna är mycket nära ± 1
- Elektrondensiteterna illustreras i bilden till vänster
 - "isodensitetskonturer"
 - Mycket nära sfäriska
- Men NaCl tas upp i läroböcker just för att den är nästan ideal!
- I de flesta andra material är jonisationen partiell, ett ickeheltal!





Jonbindningen matematiskt för ett atompar

- Den totala energin för ett par av atomer i NaCl

$$V_2(r) = V_R(r) + V_A(r) + \Delta E_{ions}$$

- Här är alltså igen V_R den repulsiva delen och V_A den attraktiva
- Nu är alltså den attraktiva delen

$$V_A(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2 e^2}{r}$$

där q är de atomära laddningarna (i NaCl ± 1)

- Bidraget ΔE_{ions} avser energin som krävs för att skapa jonerna.

Den fås för positiva joner (Na) från jonisationsenergin IE , och för negativa från elektronaffiniteten EA . Den blir (notera tecknet på

$EA!$)

$$\Delta E_{ions} = IE_{Na} + EA_{Cl} = 498 - 354 = 144 \text{ kJ/mol}$$

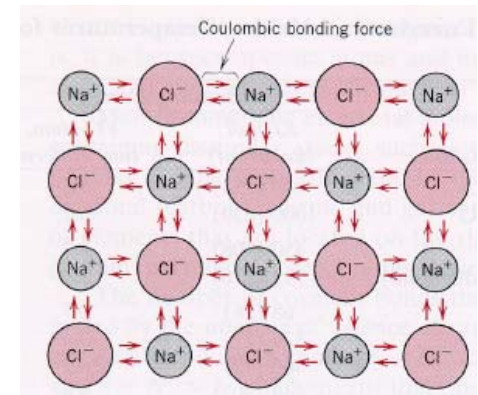


Jonbindningen matematiskt i en kristall

- I en kristall måste man för att få totala energin summera över alla atompar:

$$V_{TOT} = \sum_i \sum_j V_R(r_{ij}) + V_A(r_{ij})$$

- Den repulsiva termen avtar snabbt med avståndet, och kan i själva verket ofta begränsas till närmaste grannar
- Men den attraktiva termen avtar *inte* snabbt.
 - I själva verket rent matematiskt konvergerar den inte nödvändigtvis alls:
 - Antal grannar ökar som $4\pi r^2 dr$, potentialen minskar som $1/r$





Jonbindningen: Madelung-summering

- Men det som gör att summan ändå konvergerar är att positiva och negativa bidrag alternerar
 - Första termen +-, andra ++, tredje +-, osv...
- Därmed med att arrangera termerna lämpligt får man ett ändligt svar
- Summan

$$V_A = \sum_{i,j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}}$$

kallas gittersumma ("lattice sum"). Att utföra den kallas

Madelung-summering

- Ett numeriskt effektivt sätt att göra det, som kan tom. användas utan datorer, är s.k. ***Ewald-summering***
- Nuförtiden är det naturligtvis s.g.s. trivialt att skriva ett datorprogram som gör summan explicit med rå datorkraft



Jonbindningen: Madelung-summering

- Men med lite omtanke inser man att för en given gitterstruktur är summan fullständigt definierad av närmaste grannavståndet r_{nn}
 - För alla längre atomavstånd är någon geometrisk konstant gånger detta värde (exempel ges för enkelt kvadratisk gitter)
- Därmed kan hela gittersumman för V_A skrivas som

$$V^{\text{Coul}} = -\alpha \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{nn}}$$

där α är **Madelungs konstant**. Alltså är $V_A \propto 1/r_{nn}$

- Här är några exempelvärden på den

| Kristallstruktur | Madelungs konstant α |
|-----------------------|-----------------------------|
| Natriumklorid (NaCl) | 1.747565 |
| Cesiumklorid (CsCl) | 1.762675 |
| Zinkblende (ZnS/GaAs) | 1.6381 |



Jonbindningen: Attraktiv + repulsiv term

- Den repulsiva delen kan i lågenergi-området skrivas som första approximation i formen (s.k. **Born-Mayer-potential**)

$$V^{\text{rep}} = \lambda e^{-r/\rho}$$

- Då blir alltså ekvationen för den totala energin i en kristall med N atomer

$$V^{\text{tot}} = N \left(z\lambda e^{-r_{nn}/\rho} - \alpha \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{nn}} \right)$$

där z är antalet närmaste grannar och den repulsiva delen begränsas till de närmaste grannarna

- Parametrarna λ och ρ har ingen entydig fysikalisk motivation, utan måste anpassas till experimentellt data



Jonbindningen: data

- Alltså med bara 2 anpassbara parametrar kan man beskriva hela energetiken för jonkristaller

Table 7 Properties of alkali halide crystals with the NaCl structure

All values (except those in brackets) at room temperature and atmospheric pressure, with no correction for changes in R_0 and U from absolute zero. Values in brackets at absolute zero temperature and zero pressure, from private communication by L. Brewer.

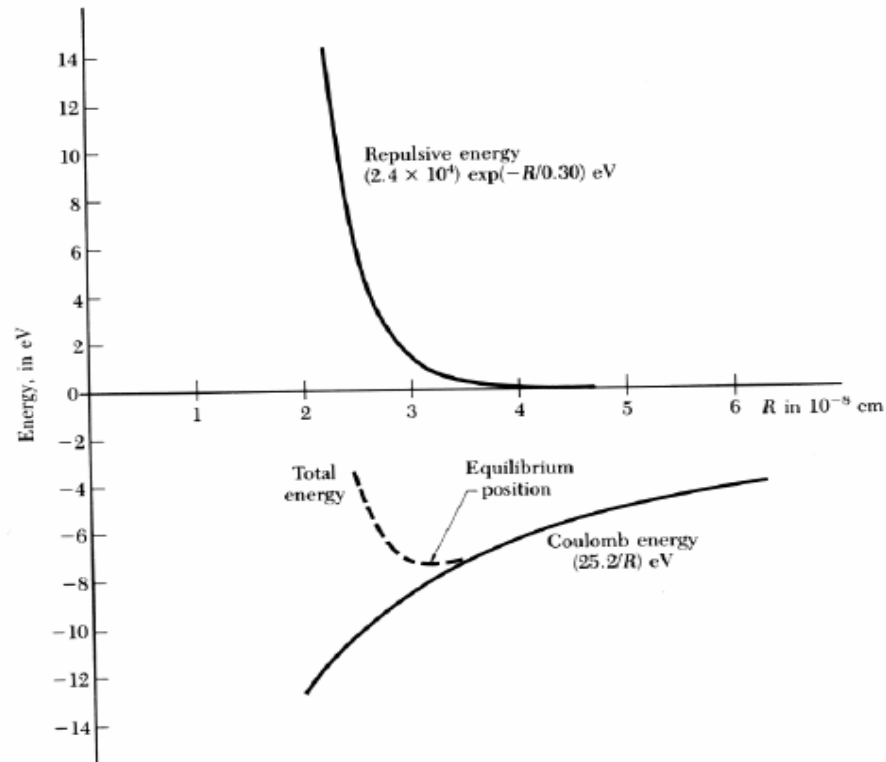
| | Nearest-neighbor separation R_0 , in Å | Bulk modulus B , in 10^{11} dyn/cm ² or 10^{10} N/m ² | Repulsive energy parameter $z\lambda$, in 10^{-8} erg | Repulsive range parameter ρ , in Å | Lattice energy compared to free ions, in kcal/mol | |
|------|--|---|--|---|---|------------|
| | | | | | Experimental | Calculated |
| LiF | 2.014 | 6.71 | 0.296 | 0.291 | 242.3[246.8] | 242.2 |
| LiCl | 2.570 | 2.98 | 0.490 | 0.330 | 198.9[201.8] | 192.9 |
| LiBr | 2.751 | 2.38 | 0.591 | 0.340 | 189.8 | 181.0 |
| LiI | 3.000 | (1.71) | 0.599 | 0.366 | 177.7 | 166.1 |
| NaF | 2.317 | 4.65 | 0.641 | 0.290 | 214.4[217.9] | 215.2 |
| NaCl | 2.820 | 2.40 | 1.05 | 0.321 | 182.6[185.3] | 178.6 |
| NaBr | 2.989 | 1.99 | 1.33 | 0.328 | 173.6[174.3] | 169.2 |
| NaI | 3.237 | 1.51 | 1.58 | 0.345 | 163.2[162.3] | 156.6 |
| KF | 2.674 | 3.05 | 1.31 | 0.298 | 189.8[194.5] | 189.1 |
| KCl | 3.147 | 1.74 | 2.05 | 0.326 | 165.8[169.5] | 161.6 |
| KBr | 3.298 | 1.48 | 2.30 | 0.336 | 158.5[159.3] | 154.5 |
| KI | 3.533 | 1.17 | 2.85 | 0.348 | 149.9[151.1] | 144.5 |
| RbF | 2.815 | 2.62 | 1.78 | 0.301 | 181.4 | 180.4 |
| RbCl | 3.291 | 1.56 | 3.19 | 0.323 | 159.3 | 155.4 |
| RbBr | 3.445 | 1.30 | 3.03 | 0.338 | 152.6 | 148.3 |
| RbI | 3.671 | 1.06 | 3.99 | 0.348 | 144.9 | 139.6 |

Data from various tables by M. P. Tosi, Solid state physics 16, 1 (1964).



Jonbindningen: formen

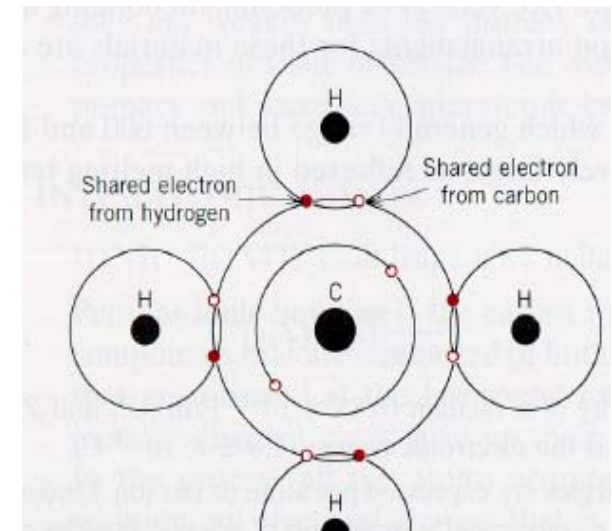
- Och för att repetera, här är hela formen för växelverkan med dessa ekvationer:





P.2. Kovalenta bindningar

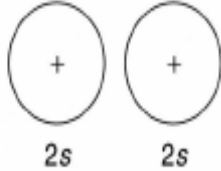
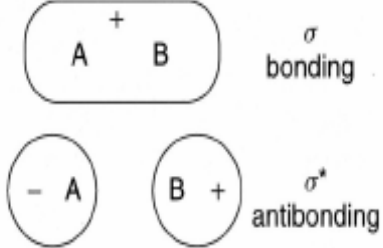
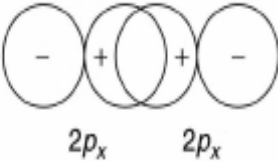
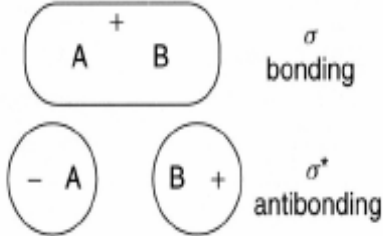
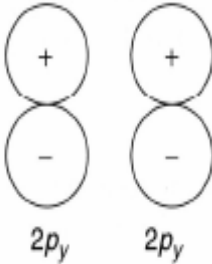
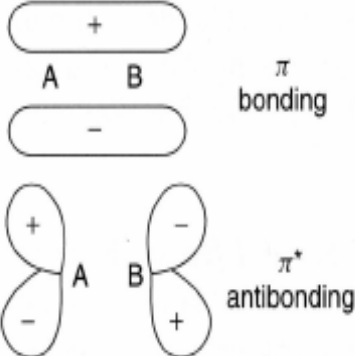
- Grunden till hur kovalenta bindningar bildas kräver insikt i grundläggande kvantmekanik
- Som ovan redan nämndes är det fördelaktigt för elektroner att bilda par (av motsatta spin)
- Detta gör att atomer med ickefyllda yttre skal gärna bildar par med elektroner i andra atomer
- Dessa par kan ha en mycket stark bindningsenergi





Hybridisering

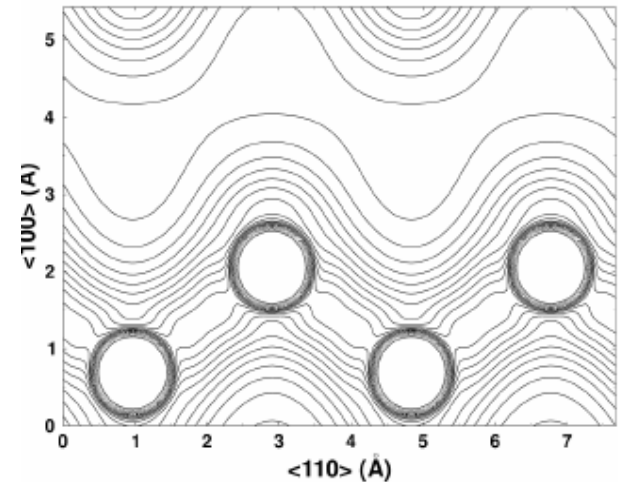
- De möjliga elektronvågfunktionerna som kan bildas då atomer slås samman kan vara mycket komplicerade, och olika från fria atomers elektronsstruktur. De sammansatta vågfunktionerna kallas **hybridiserade**
 - Exempel på möjliga bundna och ickebundna orbitaler som kan bildas av enkla atomära orbitaler

| Atomic orbitals | Molecular orbitals |
|---|---|
| (a)  $2s$ $2s$ |  σ bonding σ^* antibonding |
| (b)  $2p_x$ $2p_x$ |  σ bonding σ^* antibonding |
| (c)  $2p_y$ $2p_y$ |  π bonding π^* antibonding |

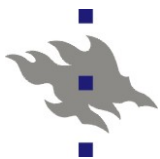


Hybridisering

- Karakteristiskt är alltid att 'bindningen' karakteriseras av ett område i rymden med högre elektrondensitet
- Exempel: isodensitetskonturer i Si (modell anpassad till experiment)
 - Det är uppenbart att densiteten inte är sfäriskt symmetrisk

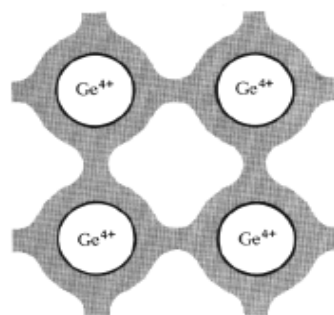


[Sillanpää et al, PRB 62 (2000) 3109]

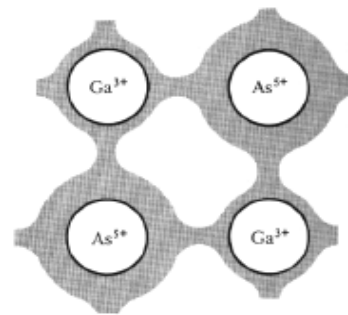


Hybridisering

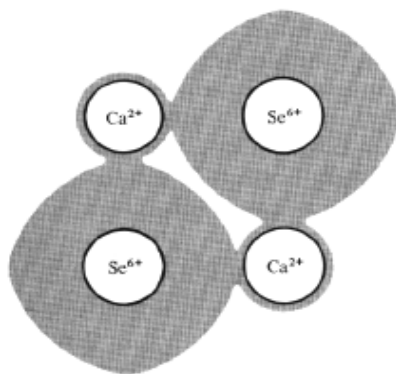
- Mera allmänt, övergång från kovalenta till joniska material:



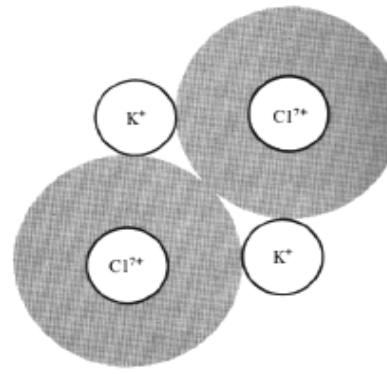
(a)



(b)



(c)

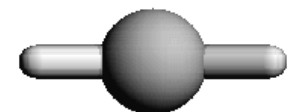
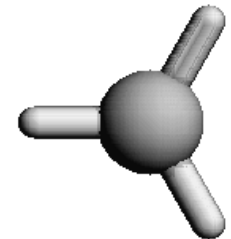
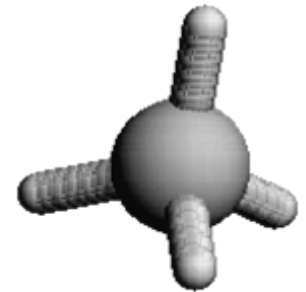


(d)



Hybridisering: sp^3 , sp^2 , sp

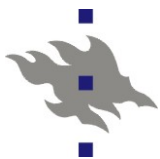
- De på många sätt viktigaste hybridiseringarna är de som bildas då yttre s- och p-elektroner i skal 2 eller 3 blandas
- Med sp^3 – hybridisering menas en elektronstruktur där 4 yttre elektroner i en atom hybridiseras med 4 elektroner i 4 grannatomer
 - Bindningarna (elektrondensiteten) är så långt från varandra som möjligt
 - Tetraeder, 109.47° mellan alla
- Med sp^2 – hybridisering menas en elektronstruktur där 4 yttre elektroner i en atom hybridiseras med 3-4 elektroner i 3 grannatomer
 - Bindningarna alla i samma plan!
 - 120° mellan alla
- sp – hybridisering: 4 yttre elektroner, 2-4 övriga, i en linje i samma plan





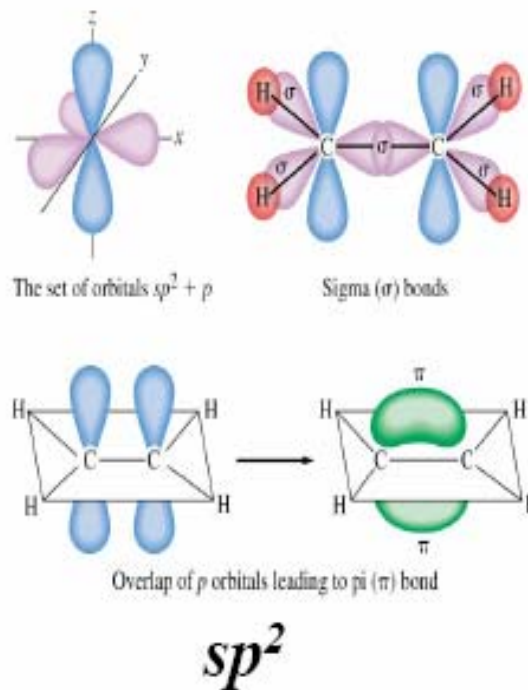
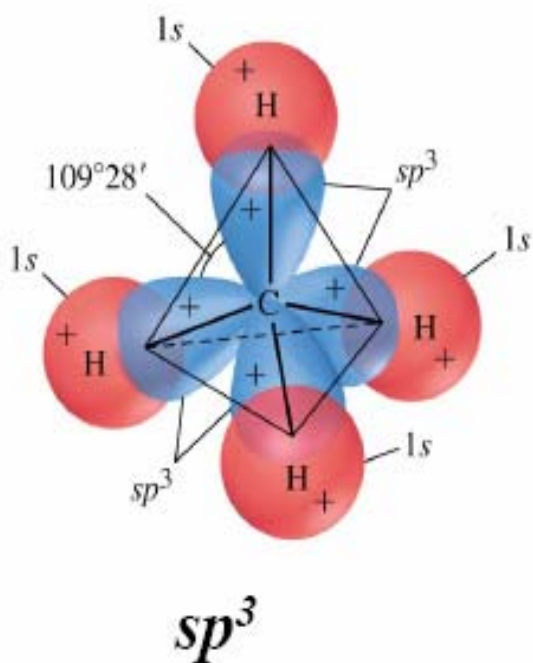
Hybridisering: namnen

- T.ex. sp^3 – hybridiseringen bildas för C av att den ena 2s och de tre 2p-orbitalerna (p_x , p_y och p_z) kombineras till en blandad orbital
 - Namnet kommer helt enkelt från att man räknar hur många orbitaler som kombinerats
- sp^2 – hybridiseringen bildas för C av att den ena 2s och två 2p-orbitalerna (p_x och p_y) kombineras till en blandad orbital
 - Namnet kommer igen helt enkelt från att man räknar hur många orbitaler som kombinerats
 - Då sp^2 kombinerar p-orbitalen i xy-planet, måste den alltså vara planär



Hybridisering: sp^3 , sp^2 , vackrare bild

- sp^2 innehåller både σ och π -bindningar

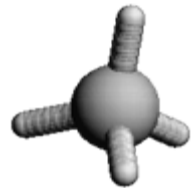
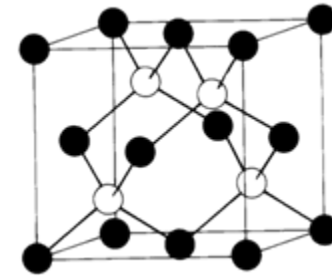




Hybridisering: sp^3 , sp^2 , sp : exempel

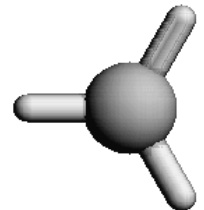
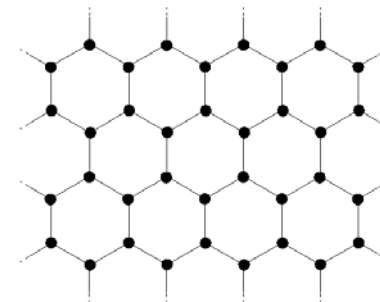
■ sp^3 :

- Metan-molekyl CH_4
- Diamant-strukturer: C, Si, Ge
- Zinblendestrukturer: GaAs, ZnS, ...
 - Notera: $3+5$ yttre elektroner = $4+4$
- Wurtzit-strukturer: GaN, ZnO, ...



■ sp^2

- Etylen-molekyl C_2H_4
- Grafit-bulkstruktur
- "Grafin"-plan (Eng. *graphene*)



■ sp

- Asetylen-molekyl C_2H_2
- Sällan viktig i materialfysik...



Egenskaper för kovalenta bindningar

- Hybridiseringen orsakas alltså av att elektronvågfunktioner kan energetiskt fördelaktigt kombineras på vissa sätt
- Detta innebär att kovalenta bindningar har ett *starkt vinkelberoende*: varje hybridisering har en väldefinierad vinkel som är energetiskt mest fördelaktig
 - ”Jämviktswinkel” θ_0
- Kovalenta bindningar kan vara extremt starka
 - Eller svaga...
 - T.ex. sp^2 -bindning för C i grafit: $E_{coh} = -7,4$ eV/atom, 2 atomer/bindning, 3 bindningar/atom => 1 C-C-bindning har energin 4.9 eV/bindning
- De har mycket kort räckvidd
 - P.g.a. att atomära elektronmolnen måste överlappa för hybridisering, och de avtar ~ exponentiellt



Enkel, dubbel, trippelbindning, "dangling bond"

- Begreppen enkel-, dubbel- och trippelbindning används ofta för att beskriva kovalenta bindningars typ
 - Avser antalet elektronpar som bildar bindningen
- Men begreppen är i någon mån missvisande:
 - I kvantmekaniken är alla blandningar av elektrondensitet möjliga
 - T.ex. grafit-bindningen kan omöjligt karakteriseras enligt dessa
 - Ändå emellanåt nyttigt tankesätt
- Ett liknande begrepp är "dangling bond":
 - En "ensam elektron" utan par
 - Hellre t.ex. en atom vars bindningsomgivning av någon orsak är energetiskt ofördelaktig och därmed gärna bildar en bindning (exempel: **diamant-yta med en saknad H**)
 - Inte heller väldefinierat begrepp, men ofta nyttigt tankesätt



Kovalent bindningens repulsiva del

- I motsats till jonbindningar, kan man inte säga att den kovalenta bindningens attraktiva och repulsiva del orsakas av olika fenomen
- Den kovalenta bindningen i sig självt har en väldefinierad jämviktsavstånd
- För mycket små avstånd gäller fortfarande de olika orsakerna för högenergirepulsion som listades tidigare
- I motsats till de joniska bindningarna kan man inte med några enkla argument härleda sig till en entydig funktionsform för kovalenta bindningar
 - Flera olika fenomenologiska eller kvantmekaniskt motiverade former existerar

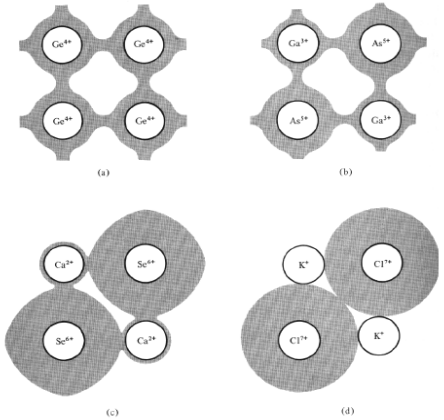


Kovalenta vs. joniska bindningar

- Som ovan redan antydde, kan alla tänkbara mellanformer av kovalent och jonisk bindning existera

- Detta hänger ihop med elektronegativiteten:

- Lika elektronegativitet => helt kovalent
 - Grundämnen, ämnen "nära" varandra
- Mycket olika => Nästan helt jonisk



- För att karakterisera detta finns flera olika "jonisitetsskalor" (eng. ionicity scale) – detta är inte heller exakt väldefinierat...
- En enkel sådan är om ämne A har högre χ_A [Callister]:

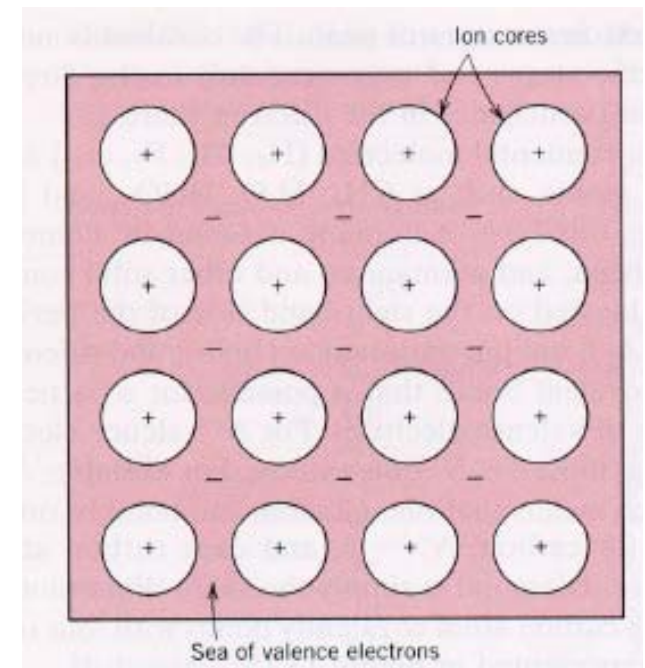
$$\% \text{ jonisitet} = \left[1 - e^{-0.25(\chi_A - \chi_B)^2} \right] \times 100$$

- Exempel: Ga-N: $\chi_{Ga, Pauling} = 1.6$, $\chi_{N, Pauling} = 3.0$ => %jon. = 40%



P.3. Metalliska bindningar

- Metaller avger som sagt lätt elektroner
 - De yttersta elektronerna **delokaliseras**: deras vågfunktion är mycket utspridd
- Därmed kan en metall anses vara positiva joner i en negativ elektrongas
 - "Fria elektrongasen"
 - Beter sig i vissa hänseenden som ett plasma





Metalliska bindningar: jellium

- Metaller bindning kan kvalitativt förstås som om man tänker sig att elektronerna är ett sorts negativt laddad lim, **jellium**, i vilken man placerar de positivt laddade metalljonerna.
 - Jodå, ordet "jellium" kommer från "jelly".
 - På svenska alltså **syltium**
- Det förekommer en attraktiv växelverkan mellan metalljonerna och jelliumen, en inbäddningsenergi för varje jon som sätts i jelliumet
 - Om metalljonerna kommer mycket nära varann, uppstår naturligtvis igen en repulsion.
- Det existerar många kraftmodeller i metaller som baserar sig på denna idé. Gemensamt kan de kallas "Effectiv Medium Theory" (EMT)
 - mycket av den här modellens teori utvecklades för övrigt i Finland [Puska, Nieminen, Manninen, Phys. Rev. B 24 (1981) 3037 mm.]
 - Emellanåt kallas väsentligen samma idé "Embedded Atom Method"



Metalliska bindningar: funktionsform

- En sådan växelverkan kan skrivas i formen

$$V_i(r) = \sum_j V_{\text{rep}}(r) - F \left[\sum_j \rho_j(r) \right]$$

där $V_{\text{rep}}(r)$ är en rent repulsiv växelverkan, $\rho(r)$ en elektrondensitet, och $F(\rho)$ en funktion av elektrondensitet som ger inbäddningsenergin

- Om man bara betraktar första ordningens växelverkningar hos elektronerna kan man visa att F är en kvadratrots, och man får helt enkelt

$$V_i(r) = \sum_j V_{\text{rep}}(r) - a \sqrt{\sum_j \rho_j(r)}$$



Egenskaper hos metalliska bindningar

- Såsom de motiverades ovan, har de metalliska bindningarna inget vinkelberoende
 - Detta stämmer i verkligheten mycket bra för ädelmetaller (Cu, Ag, Au) och många andra metaller med FCC-struktur
 - Men t.ex. metaller med BCC-struktur har ett visst vinkelberoende i sina växelverkningar
 - Kan anses som blandad metallisk och kovalent bindning
- Då inget (eller bara lite) vinkelberoende finns, tenderar metallatomer att packa sig mycket tätt
- Metallisk bindning kan vara mycket stark:
 - T.ex. W: $E_{coh} = -8,9$ eV/atom



Egenskaper hos metalliska bindningar

- Att tala om en enskild metallbindning är oftast inte väl motiverat!
- P.g.a. skillnaden mellan ledande elektroner och joner talar man ofta för metaller om
 - Bundna: inre eller kärn-elektroner ("core electrons")
 - Fria: valens-elektroner
- Fe är ett specialfall: färsk forskning visar att ung. $\frac{1}{4}$ av dess bindningsenergi kommer i själva verket från magnetiska växelverkningar [Dudarev, Derlet, J. Phys.: Condens. Matter 17 (2005) 1]
 - Resten sedan 'konventionell' metallisk bindning



S. Sekundära bindningstyper

- Definitionen på sekundära bindningstyper är lite flytande
- I kemin skiljer man ofta jon-dipol-bindningar i egen kategori
- Men ganska långt kan dessa anses vara ett specialfall av jonisk bindning, så vi gör inte detta nu

Martin S. Silberberg, *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*, 2nd Edition

Table 12.2 Comparison of the Energies (Intramolecular) Forces and Basis of Attraction

| Force | Model | Basis of Attraction |
|-----------------------|-------|------------------------------------|
| Intramolecular | | |
| Ionic | | Cation–anion |
| Covalent | | Nuclei–shared e ⁻ pair |
| Metallic | | Cations–delocal electrons |
| Intermolecular | | |
| Ion–dipole | | Ion charge–dipole |
| H bond | | Polar bond to H– (high EN of N, O) |
| Dipole–dipole | | Dipole charges |
| Ion–induced dipole | | Ion charge–polar cloud |
| Dipole–induced dipole | | Dipole charge–polar cloud |
| Dispersion (London) | | Polarizable e ⁻ cloud |



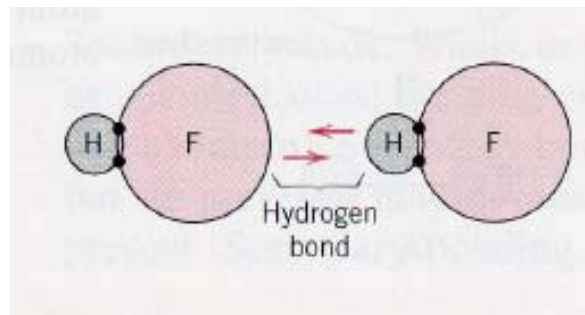
S.1. Vätebindning

- Vätebindningen är den klart svåraste bindningen att förstå
 - Den baserar sig egentligen på det att protonen är så lätt att den kan bete sig som en kvantmekanisk vågfunktion istället för en punktlig partikel
 - Vanlig tidsberoende kvantmekanik räcker inte till att beskriva detta
- Men kvalitativt kan den förstås ung. på följande sätt:
 - En väteatom H kan avge en del av sin elektron till ett starkt elektronegativt atom A
 - Då blir väteatomen H delvis positivt laddad
 - Nu kan en vätebindning bildas till en annan närliggande positivt laddad atom B
 - A kallas **bindnings-donor** och B **bindnings-acceptor**



Exempel på vätebindning

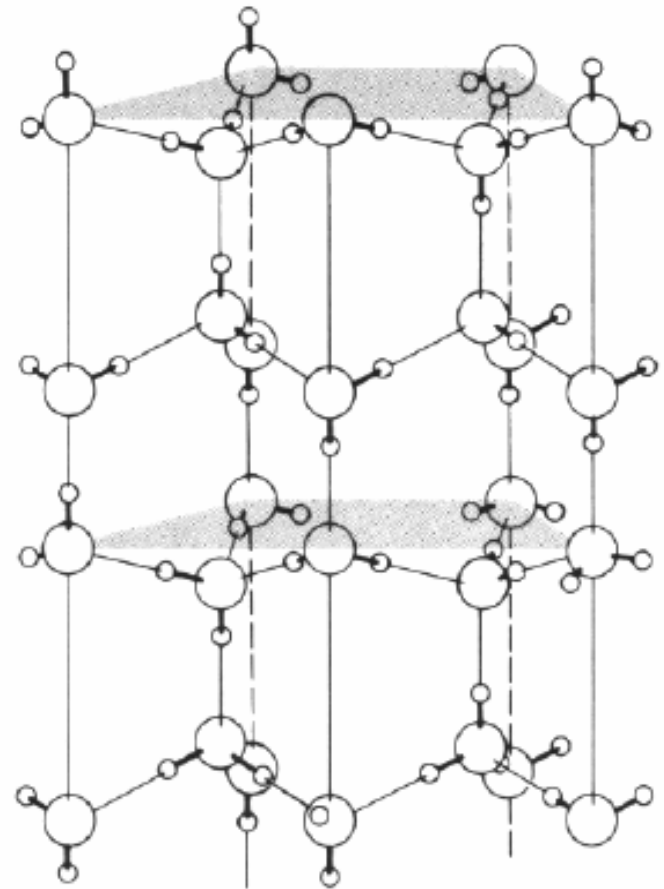
- Detta fungerar bara för väte för att den är så liten: förflyttningen av elektronmolnet motsvarar en stor laddningsdensitet
- I allmänhet förekommer vätebindningar starkast för O, N och F
- Ett enkelt fall: HF (vätefluorid):





Exempel på vätebindning

- Mycket viktigare är vätebindningarna i vatten:
 - Syrena bildar två kovalenta bindningar och flera vätebindningar
 - Exakta antalet för vatten i vätskeform fortfarande okänt, och forskar i intensivt just nu!





S.2. Dipol-dipol-växelverknningar

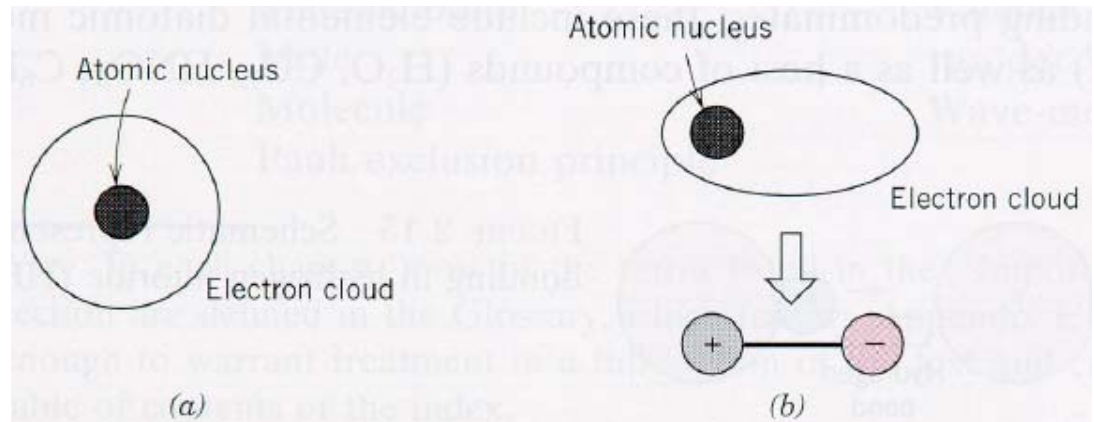
- Molekyler har ofta i sig permanenta elektriska dipoler
 - P.g.a. skillnader i elektronegativitet är detta mycket naturligt
- Dessa kommer att växelverka med den vanliga elektrostatiska växelverkan mellan elektriska dipoler:

$$\mathbf{p}_1 \uparrow \quad E = \frac{\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2 - 3(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}_1)(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}_2)}{r^3} \quad \uparrow \mathbf{p}_2$$



S.3. Dipol - inducerade-dipol-växelverknningar

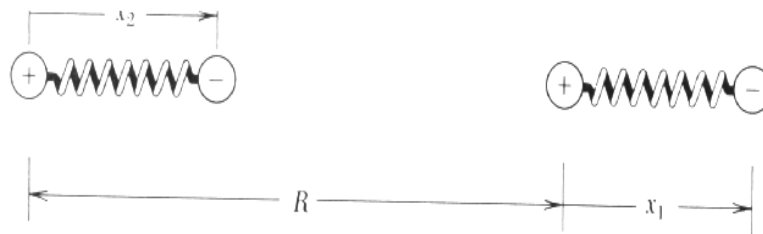
- Vid första omtanken borde växelverkan mellan en jon eller dipol och en neutral atom eller molekyl som helt saknar elektrisk laddning och multipolmoment vara noll
 - Men så är *inte* fallet!
- En permanent dipol kan nämligen inducera en polarisation i en närliggande neutral atom/molekyl (a)
 - Denna växelverkan är svagare än S.2.

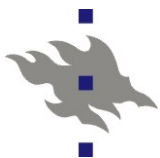




S.4. Inducerade dipol-inducerade dipol- växelverknningar

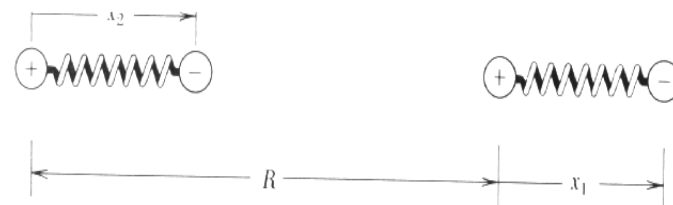
- Det som är ännu mera icke-intuitivt är att två helt neutrala och multipol-fria atomer eller molekyler kan växelverka
- Idéen är att, trots att atomerna i medeltal inte har något dipolmoment, är det dock sannolikt att vid varje bestämd tidpunkt t är elektronmolnet kring atomen inte exakt centrerad vid atomkärnan (mycket nära nog givetvis)!





Inducerade dipol-inducerade dipol-växelverknningar

- Då kommer atomen 1 att ha ett dipolmoment \mathbf{p}_1 och ett elfält proportionellt mot p_1/r^3 .



- Detta elfält kommer nu att *inducera* ett dipolmoment för atomen 2 som är proportionell mot fältet:

$$p_2 = \alpha E \sim \frac{\alpha p_1}{r^3}$$

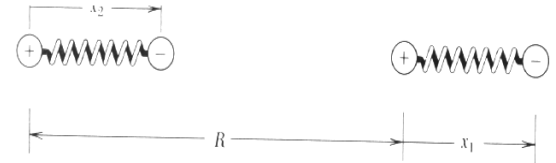
där α är polarisabiliteten för atomen 2

- Energin fås nu med ekvationen för dipol-dipolväxelverkan:

$$E = \frac{\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2 - 3(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}_1)(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}_2)}{r^3}$$



Inducerade dipol-inducerade dipol-växelverknningar



- Nu fås för energins beroende av r :

$$E = \frac{p_1 p_2 - 3p_1 p_2}{r^3} = -2 \frac{p_1 p_2}{r^3} \sim -2 \frac{\alpha p_1^2}{r^6}$$

- Detta säger alltså att växelverkan avtar som $-1/r^6$ med avståndet, mycket snabbt
 - Samma resultat kan också fås genom att lösa Schrödingers ekvation för två kvantmekaniska oscillatorer
- P.g.a. sin inherent natur är denna växelverkan mycket svag
- Denna växelverkan kallas **van der Waals-bindning** eller ***London-växelverkan*** eller ***London-dispersion växelverkan*** eller ***dispersionsväxelverkan***
 - Kom dock ihåg tvetydigheterna som nämndes tidigare



Lennard-Jones-potentialen

- Termen $-1/r^6$ är givetvis rent attraktiv
- Oftast adderar man en repulsiv del av samma potensform.
- Potensen 12 råkar ofta fungera ganska bra, och då fås den klassiska Lennard-Jones potentialen:

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

- Om exponenten inte är 12, kan man kalla potentialen t.ex. LJ 6-9 potential för exponent 9 på den repulsiva delen
- Lennard-Jones-potentialen fungerar extremt bra för ädelgaser: man kan härleda dess parametrar i gasfas och förutspå den fasta ädelgasens egenskaper till några % noggrannhet!



Lennard-Jones-potentialen

- Men speciellt i molekylmekanik och biofysiken används LJ-potentialen för ett otal andra bindningar, tom. kovalenta bindningar, trots att det inte finns någon bra fysikalisk/kemisk motivation till att göra så



2.5. Trender i bindningen

- Vi jämför nu några materials egenskaper med varandra.
 - På basen av diskussionen om bindning kan vi nu förstå en del trender i bindningarna



Grundämnen: smältpunkter

Table 2 Melting points, in K.
(After R. H. Lamoreaux, LBL Report 4995)

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--|
| Li 453.7 | Be 1562 | | | | | | | | | | | B 2365 | C | N 63.15 | O 54.36 | F 53.48 | Ne 24.56 | |
| Na 371.0 | Mg 922 | | | | | | | | | | | Al 933.5 | Si 1687 | P 317.7 | S 388.4 | Cl 172.2 | Ar 83.81 | |
| K 336.3 | Ca 1113 | Sc 1814 | Ti 1946 | V 2202 | Cr 2133 | Mn 1520 | Fe 1811 | Co 1770 | Ni 1728 | Cu 1358 | Zn 692.7 | Ga 302.9 | Ge 1211 | As 1089 | Se 494 | Br 265.9 | Kr 115.8 | |
| Rb 312.6 | Sr 1042 | Y 1801 | Zr 2128 | Nb 2750 | Mo 2895 | Tc 2477 | Ru 2527 | Rh 2236 | Pd 1827 | Ag 1235 | Cd 594.3 | In 429.8 | Sn 505.1 | Sb 903.9 | Te 722.7 | I 386.7 | Xe 161.4 | |
| Cs 301.6 | Ba 1002 | La 1194 | Hf 2504 | Ta 3293 | W 3695 | Re 3459 | Os 3306 | Ir 2720 | Pt 2045 | Au 1338 | Hg 234.3 | Tl 577 | Pb 600.7 | Bi 544.6 | Po 527 | At | Rn | |
| Fr | Ra 973 | Ac 1324 | Ce 1072 | Pr 1205 | Nd 1290 | Pm | Sm 1346 | Eu 1091 | Gd 1587 | Tb 1632 | Dy 1684 | Ho 1745 | Er 1797 | Tm 1820 | Yb 1098 | Lu 1938 | | |
| | | | Th 2031 | Pa 1848 | U 1406 | Np 910 | Pu 913 | Am 1449 | Cm 1613 | Bk 1562 | Cf | Es | Fm | Md | No | Lw | | |

■ T.ex. C, Si höga, metaller höga, ädelgaser låga



Grundämnen: bulkmodul (elastisk hårdhet)

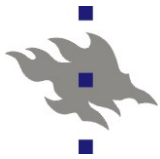
Table 3 Isothermal bulk moduli and compressibilities at room temperature

After K. Gschneidner, Jr., Solid state physics **16**, 275–426 (1964); several data are from F. Birch, in *Handbook of physical constants*, Geological Society of America Memoir **97**, 107–173 (1966). Original references should be consulted when values are needed for research purposes. Values in parentheses are estimates. Letters in parentheses refer to the crystal form. Letters in brackets refer to the temperature:

[a] = 77 K; [b] = 273 K; [c] = 1 K; [d] = 4 K; [e] = 81 K.

Bulk modulus in units 10^{12} dyn/cm² or 10^{11} N/m²
Compressibility in units 10^{-12} cm²/dyn or 10^{-11} m²/N

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------------------|------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------|-------------------------------|
| H [d] 0.002 500 | | | | | | | | | | | | | | | | | He [d] 0.00 1168 | | | | |
| Li 0.116 8.62 | Be 1.003 0.997 | | | | | | | | | | | | | | | B 1.78 0.562 | C [d] 4.43 0.226 | N [e] 0.012 80 | O | F | Ne [d] 0.010 100 |
| Na 0.068 14.7 | Mg 0.354 2.82 | | | | | | | | | | | | | | | Al 0.722 1.385 | Si 0.988 1.012 | P (b) 0.304 3.29 | S (r) 0.178 5.62 | Cl | Ar (a) 0.013 79 |
| K 0.032 31. | Ca 0.152 6.58 | Sc 0.435 2.30 | Ti 1.051 0.951 | V 1.619 0.618 | Cr 1.901 0.526 | Mn 0.596 1.68 | Fe 1.683 0.594 | Co 1.914 0.522 | Ni 1.86 0.538 | Cu 1.37 0.73 | Zn 0.598 1.67 | Ga (b) 0.569 1.76 | Ge 0.772 1.29 | As 0.394 2.54 | Se 0.091 11.0 | Br | Kr (a) 0.018 56 | | | | |
| Rb 0.031 32. | Sr 0.116 8.62 | Y 0.366 2.73 | Zr 0.833 1.20 | Nb 1.702 0.587 | Mo 2.725 0.366 | Tc (2.97) (0.34) | Ru 3.208 0.311 | Rh 2.704 0.369 | Pd 1.808 0.553 | Ag 1.007 0.993 | Cd 0.467 2.14 | In 0.411 2.43 | Sn (g) 1.11 0.901 | Sb 0.383 2.61 | Te 0.230 4.35 | I | Xe | | | | |
| Cs 0.020 50. | Ba 0.103 9.97 | La 0.243 4.12 | Hf 1.09 0.92 | Ta 2.00 0.50 | W 3.232 0.309 | Re 3.72 0.269 | Os (4.18) (0.24) | Ir 3.55 0.282 | Pt 2.783 0.359 | Au 1.732 0.577 | Hg (c) 0.382 2.60 | Tl 0.359 2.79 | Pb 0.430 2.33 | Bi 0.315 3.17 | Po (0.26) (3.8) | At | Rn | | | | |
| Fr (0.020) (50.) | Ra (0.132) (7.6) | Ac (0.25) (4.) | Ce (γ) 0.239 4.18 | Pr 0.306 3.27 | Nd 0.327 3.06 | Pm (0.35) (2.85) | Sm 0.294 3.40 | Eu 0.147 6.80 | Gd 0.383 2.61 | Tb 0.399 2.51 | Dy 0.384 2.60 | Ho 0.397 2.52 | Er 0.411 2.43 | Tm 0.397 2.52 | Yb 0.133 7.52 | Lu 0.411 2.43 | | | | | |
| | | | Th 0.543 1.84 | Pa (0.76) (1.3) | U 0.987 1.01 | Np (0.68) (1.5) | Pu 0.54 1.9 | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr | | | | | |



Legeringar: diverse

Table 2.3 Bonding Energies and Melting Temperatures for Various Substances

| <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 |