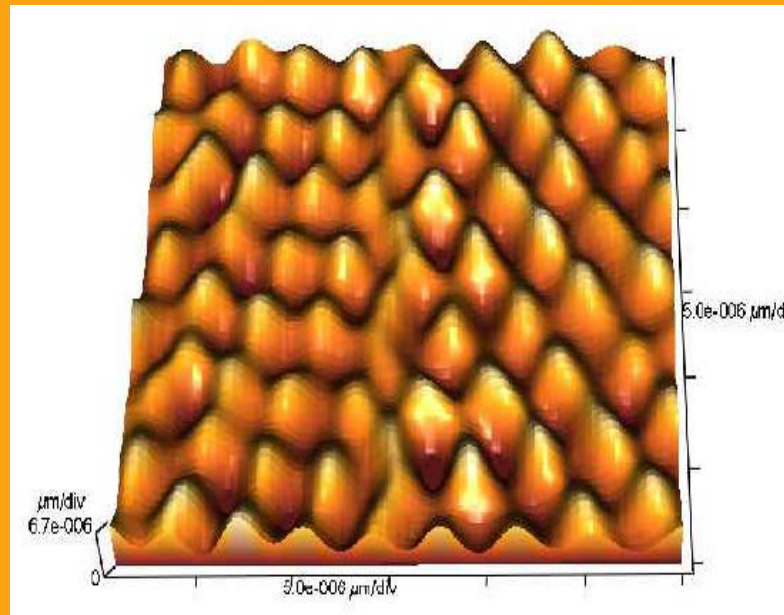


# MATERIALFYSIK VT 2014

## 2. Materials bindning

### 2.1 Grundämnen och enskilda atomers struktur

[mest Callister Ch. 2, Mitchell Ch. 2; också egen forskning]





# 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

- Orsak: kärnfysikalisk nukleosyntes – viktig del av kärnfysiken



## 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 så mycket som metall

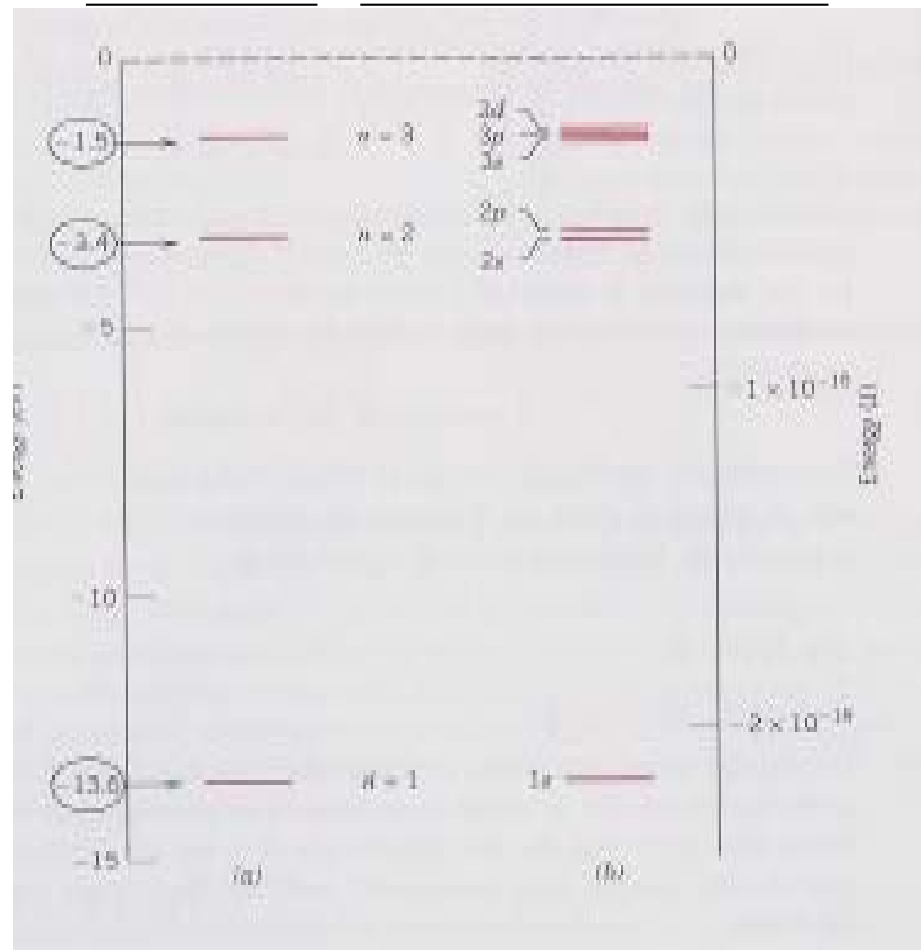


# Atomers struktur: Bohrs atommodell och den kvantmekaniska modellen

(Snabb repetition av kursen i Materiens struktur / Atomers och molekylers struktur)

- 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    Full kvantmekanisk modell

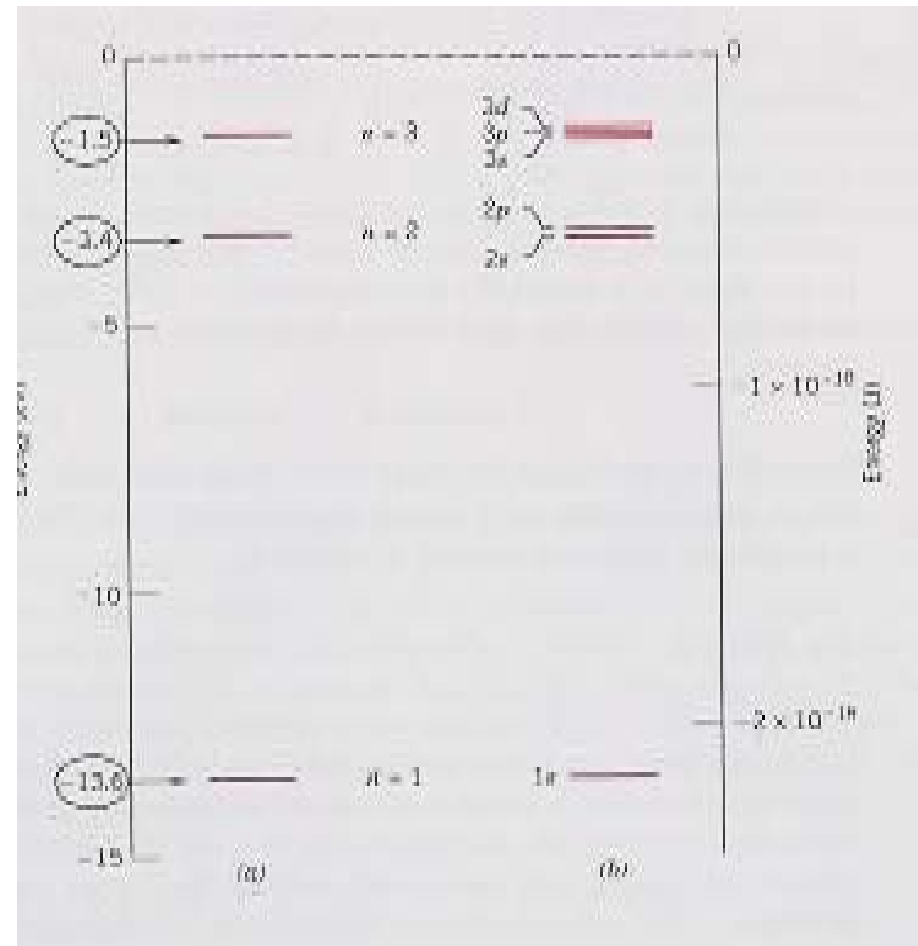


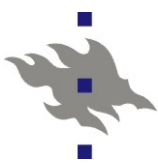


# Atomers struktur: Bohrs atommodell och den kvantmekaniska modellen

- 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, ...

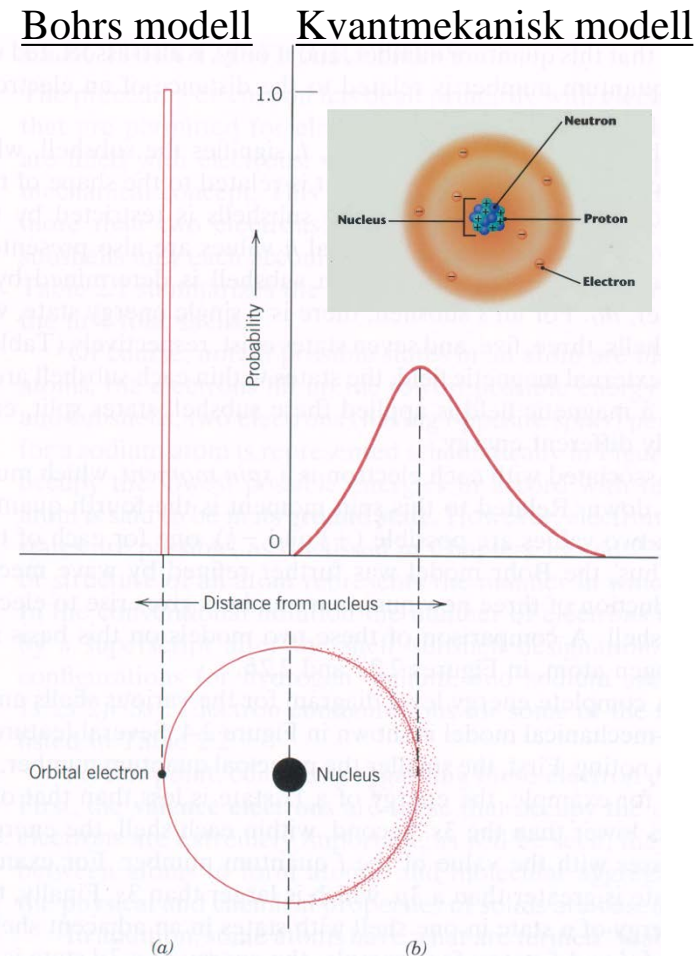
Bohrs modell    Kvantmekanisk modell





# 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 ett väldefinierat mest sannolikt avstånd från atomkärnan  $r$ , motsvarar Bohrs banradie



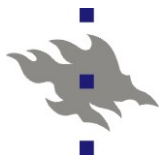


# Atomers struktur: den kvantmekaniska modellen

- Delnivåerna  $l$  är vidare indelade i underdelar  $m_l$ 
  - $m_l = -l, \dots, 0, \dots, +l$
- Varje  $n \ l \ m_l$  – tillstånd kan dessutom ha två spintillstånd  $s = -1/2$  och  $+1/2$ ; alla 4 kvanttal är alltså  $n \ l \ m_l \ s$
- 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

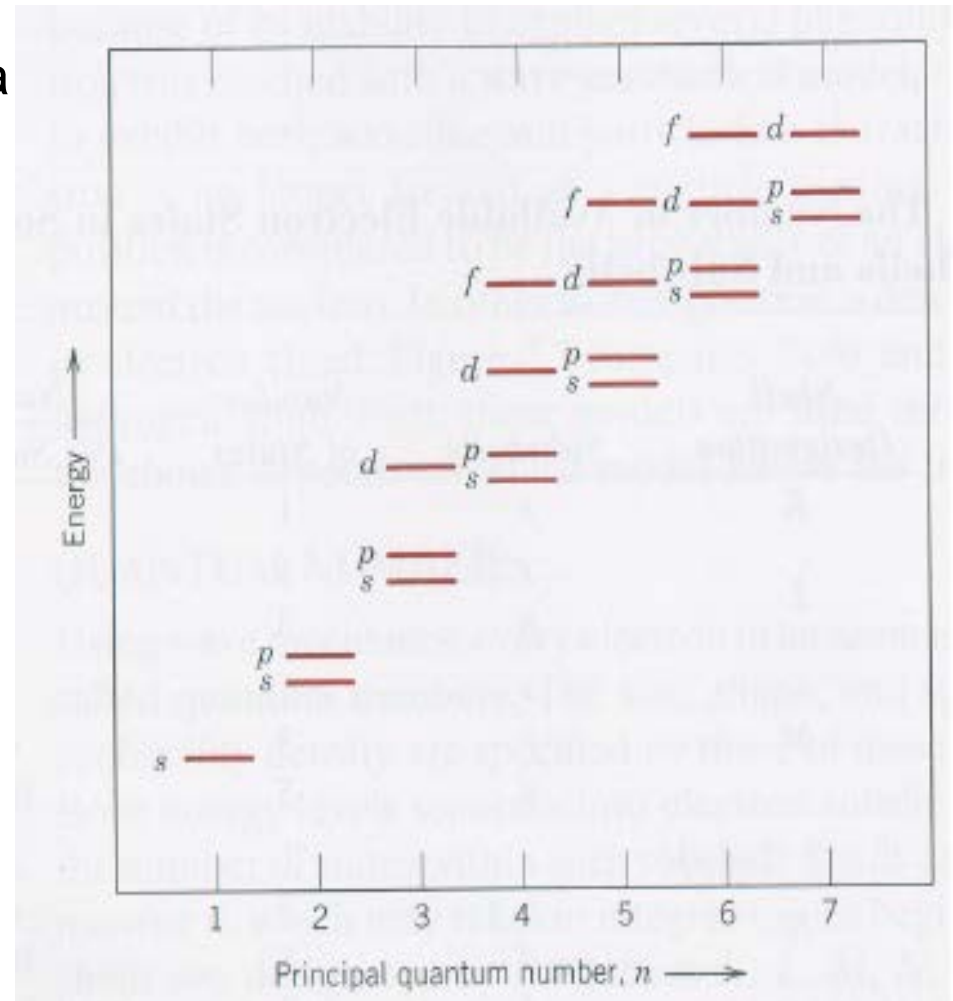
**Table 2.1** The Number of Available Electron States in Some of the Electron Shells and Subshells

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	
		<i>d</i>	5	10	
3	<i>M</i>	<i>s</i>	1	2	18
		<i>p</i>	3	6	
		<i>d</i>	5	10	
		<i>f</i>	7	14	
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 skalerna 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



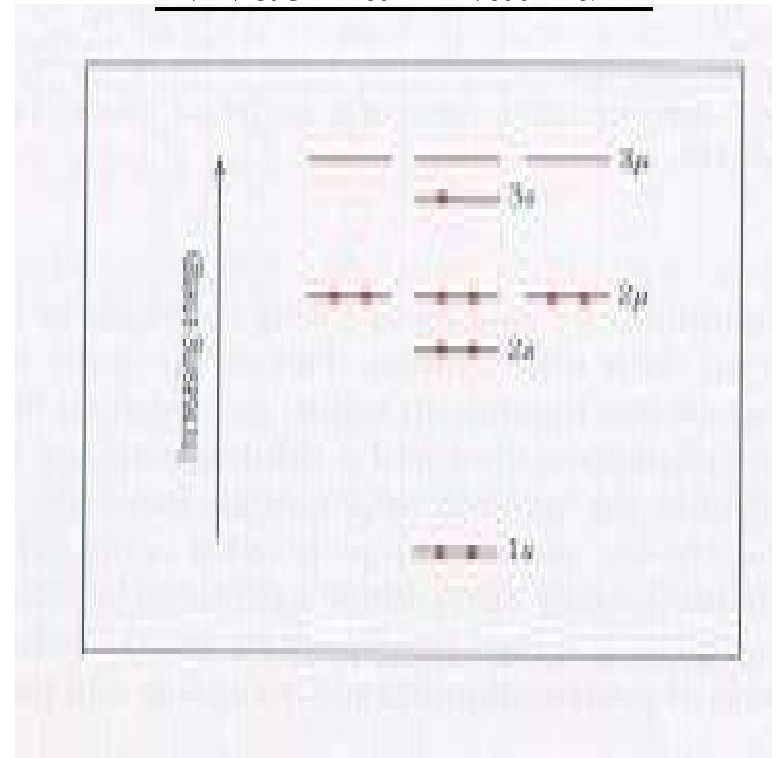




## Fyllda skal mm.

- 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

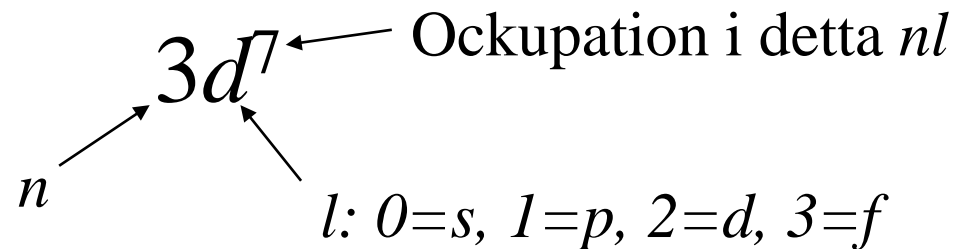
## Nivåerna i Natrium



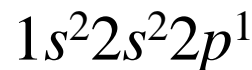


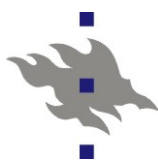
## Notation för elektronkonfiguration

- 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. bor B med 2 stycken  $n=1$ ,  $l=0$  elektroner, 2 stycken  $n=2$ ,  $l=1$  och 1 stycke  $n=2$ ,  $l=1$ -elektron kan därmed betecknas



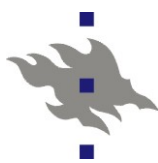


# Elektronkonfigurationer hos grundämnen

**Table 2.2** A Listing of the Expected Electron Configurations for Some of the Common Elements<sup>a</sup>

<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



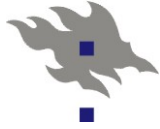
# Elektronkonfigurationer hos grundämnen

- 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**

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

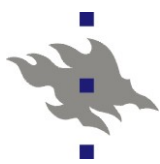
Metaller

Ädelgaser

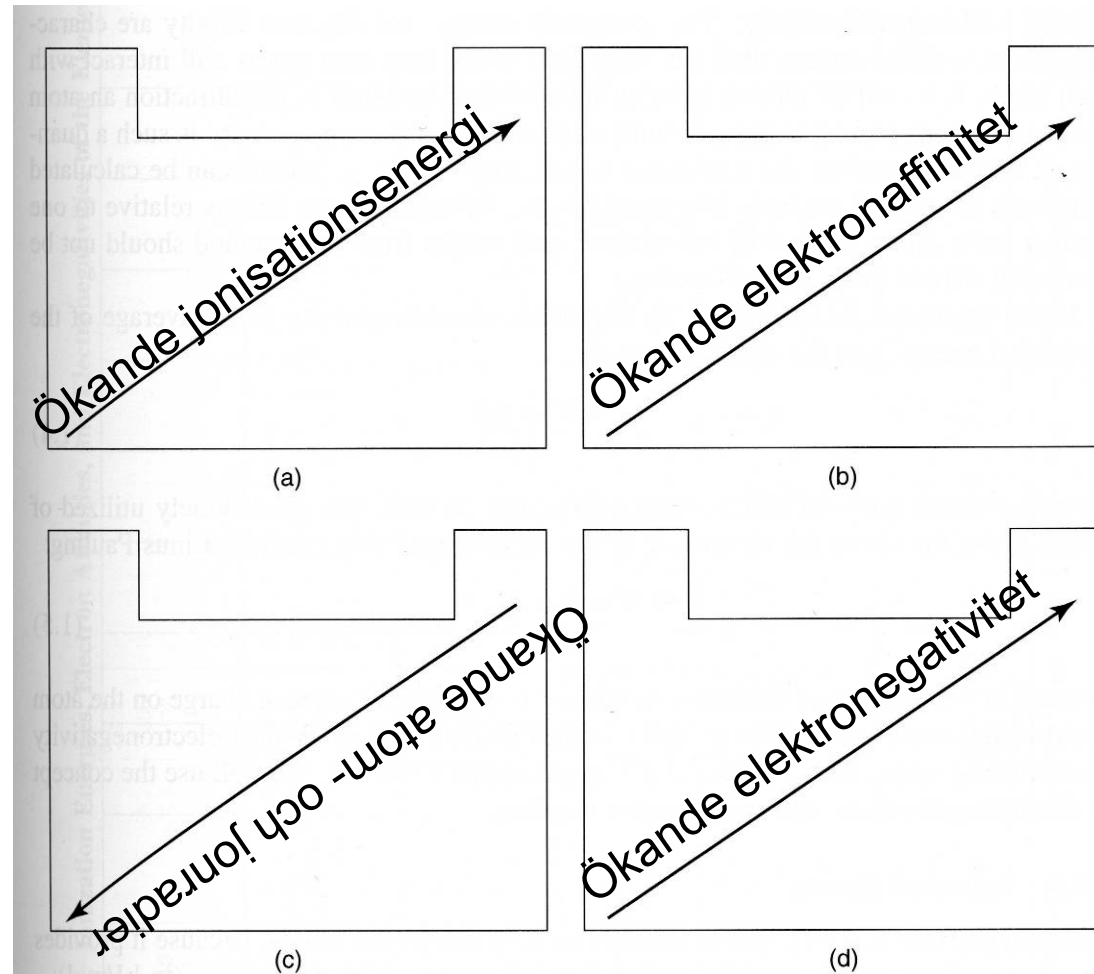
The periodic table is color-coded and annotated as follows:

- Metaller:** Indicated by a blue outline, covering elements from H to Fr, and the lanthanide and actinide series.
- Intermediära grundämnen:** Indicated by cyan text and a cyan outline, covering elements from Al to At.
- Ickemetaller:** Indicated by green text and a green outline, covering elements from B to Xe.
- Ädelgaser:** Indicated by green text and a green outline, covering elements He, Ne, Ar, Kr, Xe, and Rn.

H	Intermediära grundämnen																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.  $n$  är kvanttalet som beskrevs ovan.

- 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

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



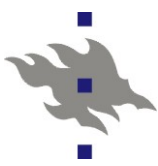
- Teckenkonventionen är i allmänhet den att  $EA$  är positiv om energi frigörs då en atom blir en negativ jon (anjon)
- $EA$  kan definieras både positivt och negativt
  - För neutrala grundämnen är den i regel positiv
    - Teckenkonventionen är lite kontroversiell
- P.g.a. att svagt fyllda skal kan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

[också Atkins sid. 391 och Wikipedia]

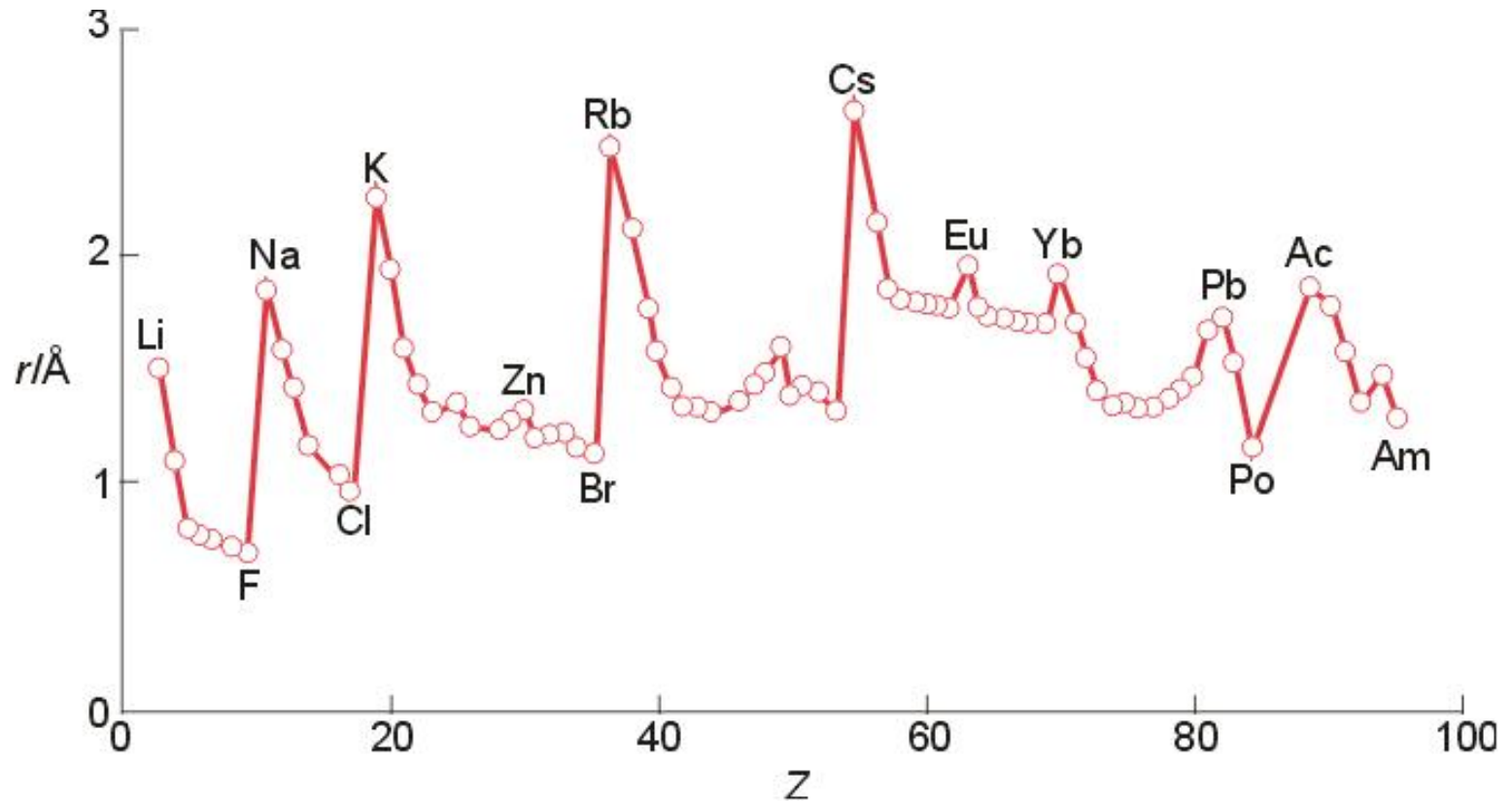


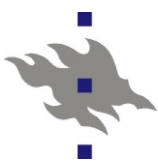
# Centrala atomära storheter: atom- och jonradier

- Man kan också tala om 'storleken' för atomer i form av atom- och jonradier
  - Dessa är dock inte exakt väldefinierade storhet, för elektronsannolikhetsdistributionen sträcks i princip ut till  $\infty$
- I gasform kan de förstås t.ex. som ett effektivt kollisionstvärsnitt för atomer/joner
- I allmänhet är storleken
  - 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

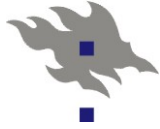




## Centrala atomära storheter: elektronegativitet

- Medan de tidigare storheterna var rent atomära, är (den redan ovan nämnda) **elektronegativiteten**  $\chi$  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 1 H 2.1																0 2 He -	
	IIA											IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	
3 Li 1.0	4 Be 1.5											5 B 2.0	6 C 2.5	7 N 3.0	8 O 3.5	9 F 4.0	10 Ne -
11 Na 0.9	12 Mg 1.2						VIII					13 Al 1.5	14 Si 1.8	15 P 2.1	16 S 2.5	17 Cl 3.0	18 Ar -
19 K 0.8	20 Ca 1.0	21 Sc 1.3	22 Ti 1.5	23 V 1.6	24 Cr 1.6	25 Mn 1.5	26 Fe 1.8	27 Co 1.8	28 Ni 1.8	29 Cu 1.9	30 Zn 1.6	31 Ga 1.6	32 Ge 1.8	33 As 2.0	34 Se 2.4	35 Br 2.8	36 Kr -
37 Rb 0.8	38 Sr 1.0	39 Y 1.2	40 Zr 1.4	41 Nb 1.6	42 Mo 1.8	43 Tc 1.9	44 Ru 2.2	45 Rh 2.2	46 Pd 2.2	47 Ag 1.9	48 Cd 1.7	49 In 1.7	50 Sn 1.8	51 Sb 1.9	52 Te 2.1	53 I 2.5	54 Xe -
55 Cs 0.7	56 Ba 0.9	57-71 La-Lu 1.1-1.2	72 Hf 1.3	73 Ta 1.5	74 W 1.7	75 Re 1.9	76 Os 2.2	77 Ir 2.2	78 Pt 2.2	79 Au 2.4	80 Hg 1.9	81 Tl 1.8	82 Pb 1.8	83 Bi 1.9	84 Po 2.0	85 At 2.2	86 Rn -
87 Fr 0.7	88 Ra 0.9	89-102 Ac-No 1.1-1.7															

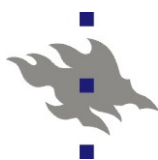


## 2.4. Bindningar mellan atomer

- För att åstadkomma ett fast ämne (som ju 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  $E_{pot}(r)$  – **interatomär potential**
- Derivatans 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)

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

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

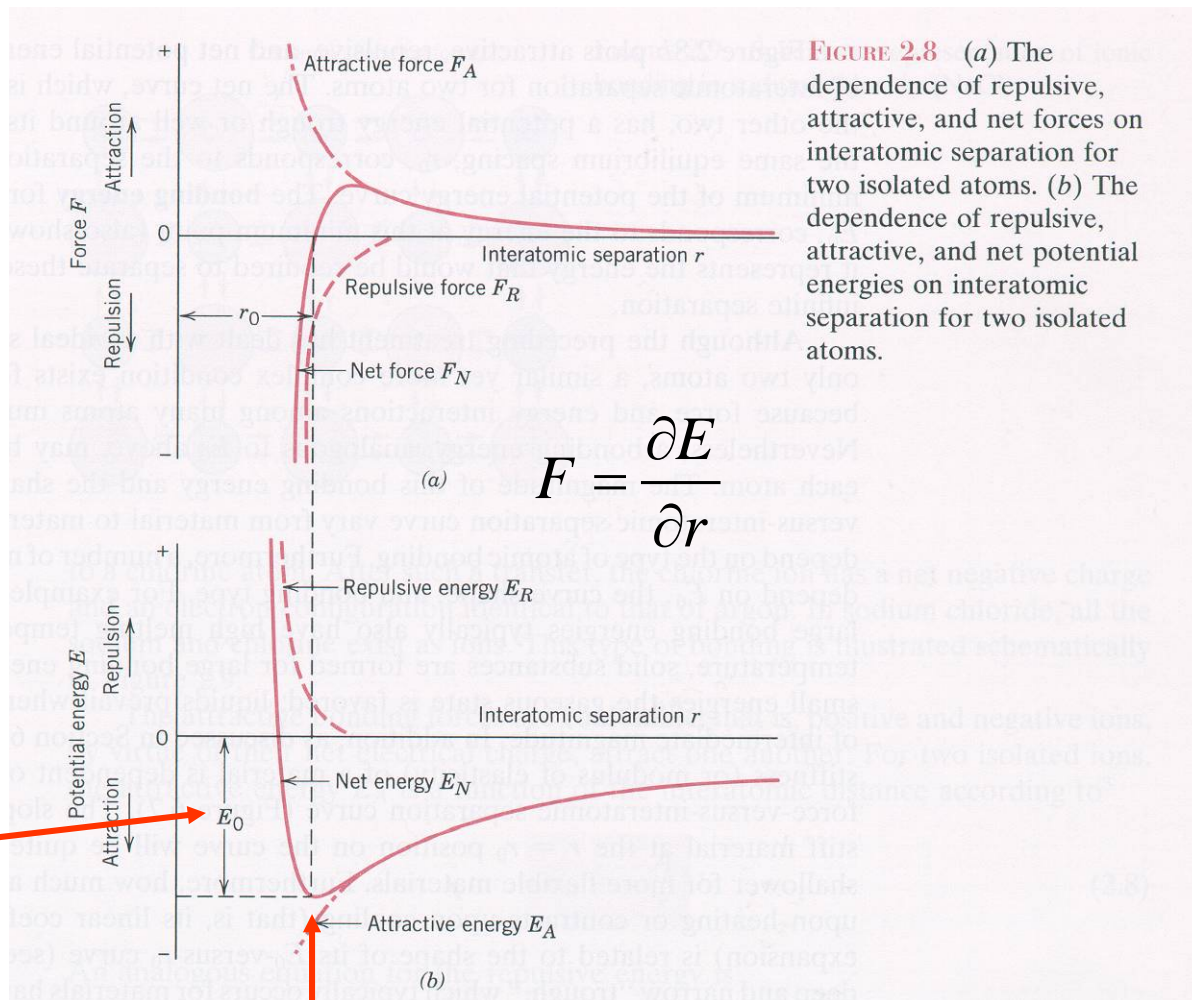


# De olika delarna av potentialenergin

**Kraft**

**Potentialenergi**

Bindningsenergin mellan atomer =  
**bindnings-dissociations-energin**



**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.

$$F = -\frac{\partial E}{\partial r}$$

Jämviktsavståndet ( $F_{TOT}=0$ )



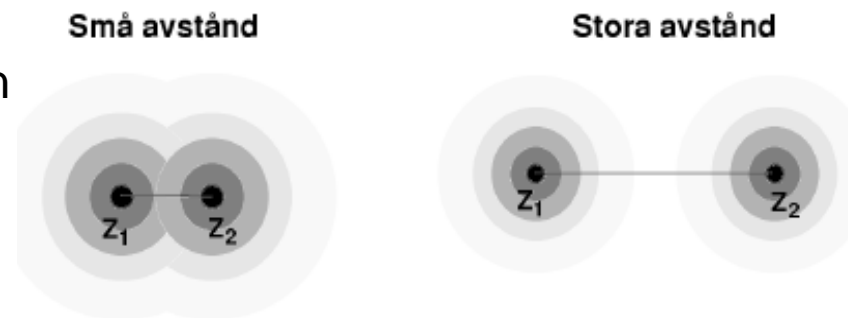


# Den rent repulsiva delen av interatomära potentialer

[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

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





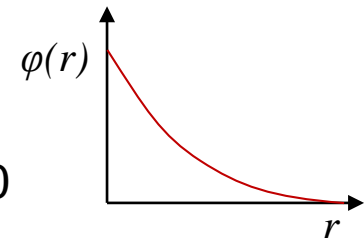
## Den rent repulsiva delen

- Vid litet större avstånd börjar kärnorna skärmass 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  $\sim 10$  eV/atompar



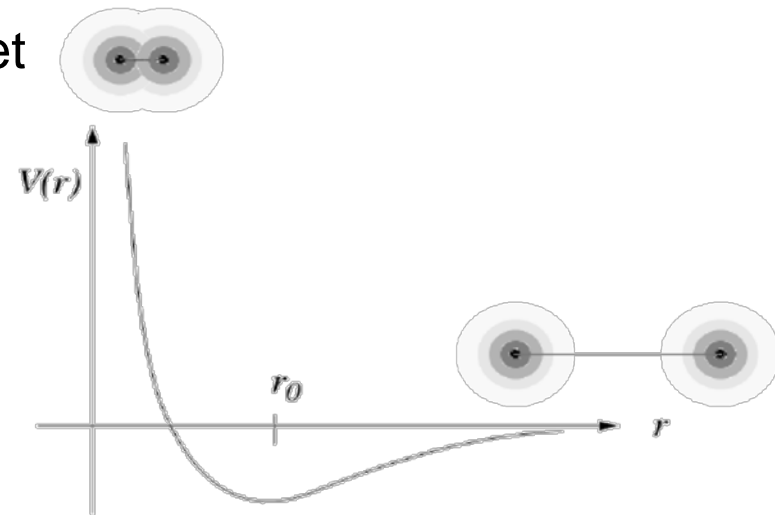


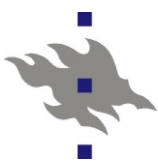
## Växelverkan vid oändligt avstånd

- Vid mycket långa avstånd blir växelverkan naturligtvis alltid förr eller senare 0 då elektronerna inte överhuvudtaget överlappar med varandra
- För joner med laddning  $q_i$  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 i 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 atomer 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.2 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
- Begreppen **van der Waals-bindning** eller **fysikalisk bindning** används ofta till att beskriva *alla* typer av svaga bindningar
  - Men enligt den ursprungliga härledningen skulle "van der Waals" avse bindningstyp S.4 – **dethär är igen ett ställe för begreppsförvirring**
- I varje fall avser begreppen **London-växelverkan** eller **London-dispersion växelverkan** eller **dispersionsväxelverkan** bara typ S.4

# Exempel på typiska styrkor (kemisynvinkel)

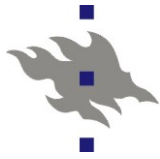


1 kJ/mol = 0.0103... eV/molekyl =>  
tumregel 1 kJ/mol  $\approx$  1/100 eV/molekyl

Martin S. Silberberg, *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*, 2<sup>nd</sup> 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
<b>Intramolecular</b>				
Ionic		Cation–anion	400–4000	NaCl
Covalent		Nuclei–shared e <sup>-</sup> pair	150–1100	H–H
Metallic		Cations–delocalized electrons	75–1000	Fe
<b>Intermolecular</b>				
Ion-dipole		Ion charge–dipole charge	40–600	Na <sup>+</sup> ...
H bond		Polar bond to H–dipole charge (high EN of N, O, F)	10–40	
Dipole-dipole		Dipole charges	5–25	I–Cl...I–Cl
Ion-induced dipole		Ion charge–polarizable e <sup>-</sup> cloud	3–15	Fe <sup>2+</sup> ...O <sub>2</sub>
Dipole-induced dipole		Dipole charge–polarizable e <sup>-</sup> cloud	2–10	H–Cl...Cl–Cl
Dispersion (London)		Polarizable e <sup>-</sup> clouds	0.05–40	F–F...F–F



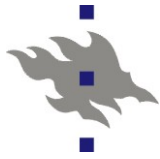
# Kohesionsenergi för ett rent grundämne

- Oberoende av bindningstyp, kan man för ett fast ämne eller en vätska  $A$  som har  $N_A$  atomer av typ  $A$  alltid definiera dess **kohesionsenergi**  $E_{coh}$  som

$$E_{coh} = \frac{E_{solid} - N_A E_A}{N_A}$$

där  $E_A$  är den enskilda atomernas energi

- Notera att här finns två möjliga, båda korrekta, definitioner på de atomära energierna  $E_A$ :
  - 1. De atomära energierna är noll för en ensam atom i vakuum
    - Typisk definition för klassiska modeller
  - 2. De atomära energierna för en ensam atom innehåller attraktionsenergin mellan elektronerna och kärnan i vakuum
    - Typiskt för kvantmekaniska elektronstrukturberäkningar
    - Då är dessa energier stora för tunga atomer, keV eller så



# Kohesionsenergi för en legering/kompound

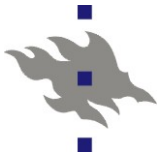
- Oberoende av bindningstyp, kan man för ett fast ämne eller en vätska med komponenterna  $A$  och  $B$  som har  $N_A$  atomer av typ  $A$ ,  $N_B$  atomer av typ  $B$  mm. alltid definiera dess **kohesionsenergi**  $E_{coh}$  som

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

där  $E_A$  och  $E_B$  är de enskilda atomernas energi

- Notera att här gäller de två möjliga definitionerna på de atomära energierna  $E_A$  och  $E_B$
- Utvidgningen för 3, 4, mm. grundämnen system är uppenbar
- För joniska system används också **gitterenergi** som är samma grundidé, men jämfört med joner av samma laddning som i gittret, istället för atomer
- **Kohesion** är alltså ett mått på hur starkt ämnet är bundet
- Potentialenergin/atom vid 0 K =  $-E_{coh}$  (utan den kvantmekaniska nollpunktsvibrationsenergin som kan vara  $\sim 0.1$  eV)





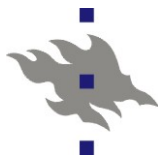
# Grundämnenas kohesionsenergier

[Kittel 3.1]

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



## Exempel på material med olika bindningstyp

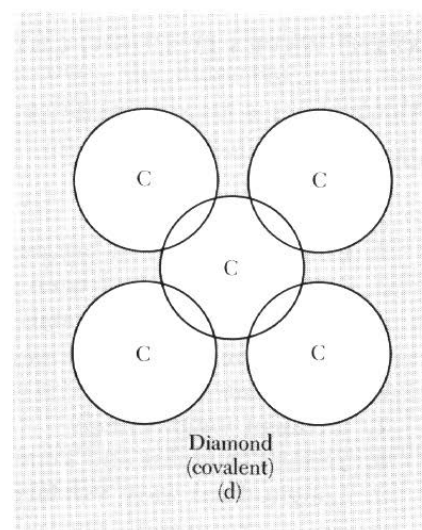
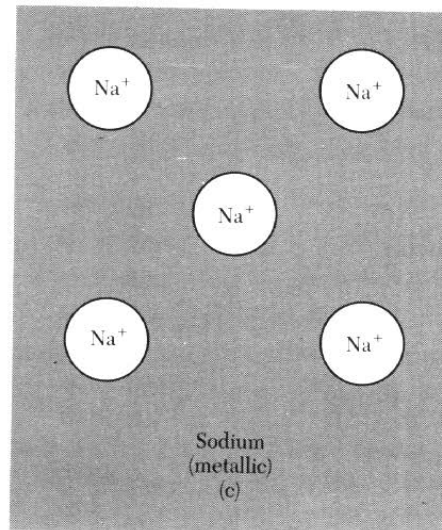
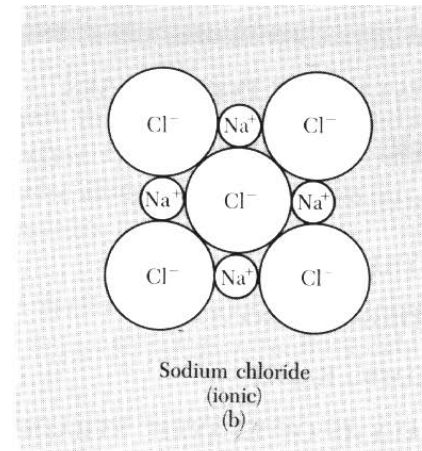
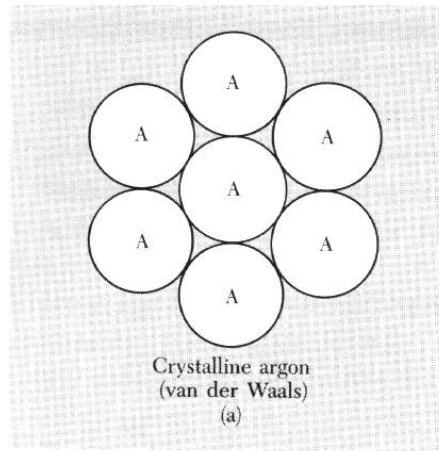
**Table 1.5 Examples of Substances with Different Types of Interatomic Bonding**

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 <sub>2</sub>	2591	1360	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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 <sub>4</sub>	10	-184	
	Kr	12	-157	
	Cl <sub>2</sub>	31	-103	
Hydrogen bonding	HF	29	-92	Higher melting point than van der Waals bonding, tendency to form groups of many molecules
	H <sub>2</sub> O	50	0	



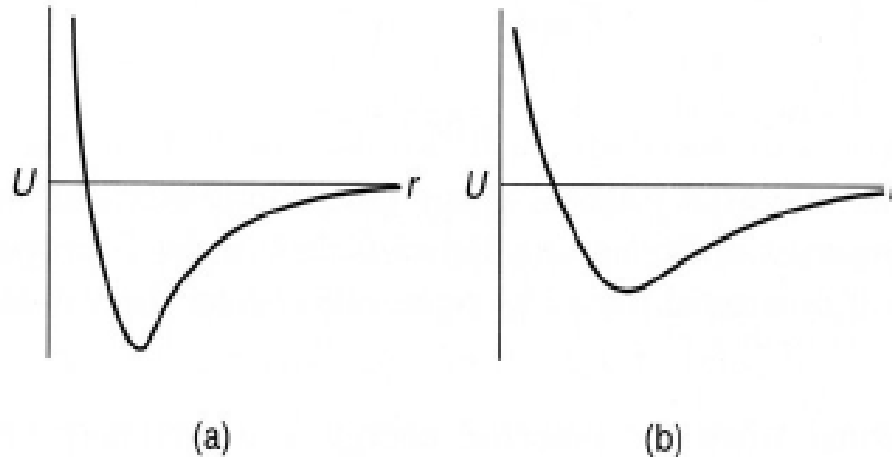
# Enkel översikt över relationen mellan elektronmoln och bindningstyp

[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 andra (elastisk model) och tredje derivatan (värmeutvidgning) av energin:

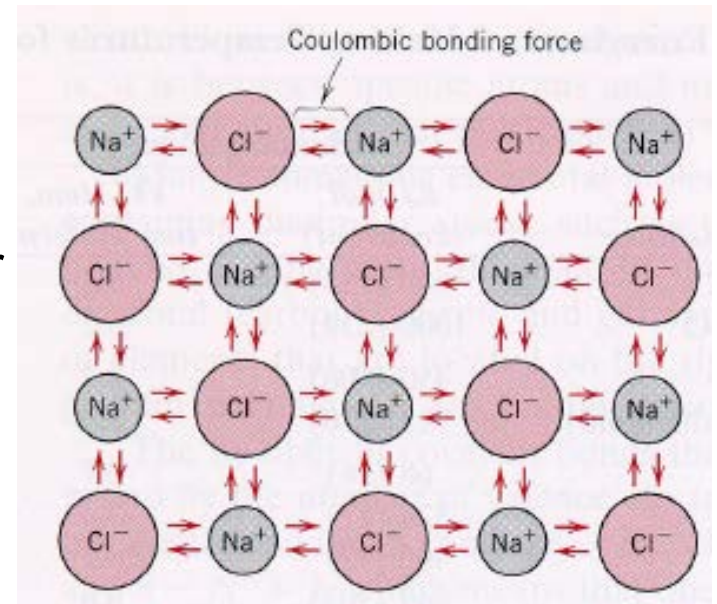
$$\left. \frac{\partial^2 E}{\partial r^2} \right|_{r=\text{jämviktsavståndet } r_{\min}}$$

$$\left. \frac{\partial^3 E}{\partial r^3} \right|_{r=\text{jämviktsavståndet } r_{\min}}$$



## P.1. Jonbindning

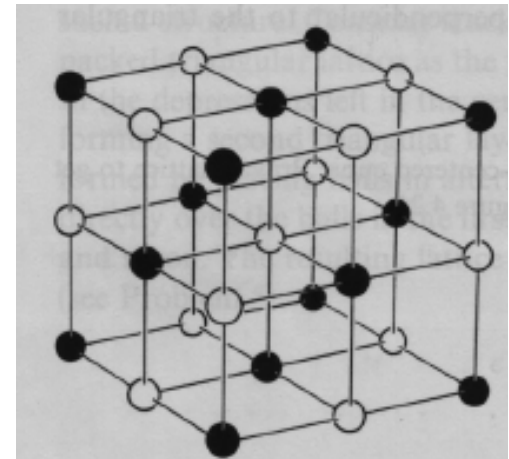
- Jonbindningen är den enklaste bindningstypen att förstå
- I en jonbindning är orsaken till den attraktiva kraften den elektrostatiska (Coulombiska) växelverkan mellan positiva och negativa joner (anjoner resp. katjoner)
- Den bildas typiskt då man bildar en komound av svagt och starkt elektronegativa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





## Jonbindning: NaCl

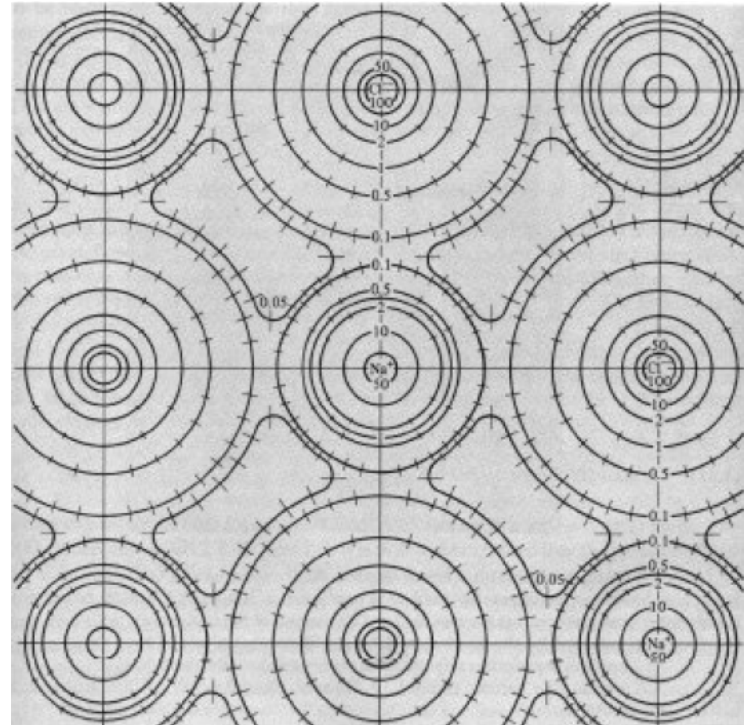
- Na är starkt elektropositiv (avger gärna elektron), medan Cl är starkt elektronegativ (tar gärna emot elektron)
  - Paulingskalan: Na 0.9, Cl 3.0
- Därmed med att helt enkelt arrangera atomerna i ett 3D-mönster med alternerande Na och Cl-atomer åstadkommer man stark bindning
  - Det visar sig bli det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





## Jonbindning: 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  $\pm 1$
- 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  $\pm 1$ )

- Bidraget  $\Delta E_{ions}$  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  $EA$ !)

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



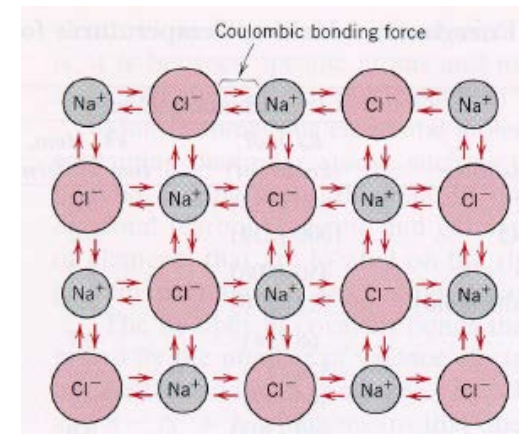


# Jonbindningen matematiskt i en kristall

- 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 i en (över)förenklad matematisk bild konvergerar den inte nödvändigtvis alls:
    - Antal grannar ökar som  $4\pi r^2 dr$ , potentialen minskar som  $1/r$   
=> potentialen skulle gå mot oändligt ↔ vansinnigt





## 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* specifik gitterstruktur är summan  $V_A$  fullständigt definierad av närmaste grannavståndet  $r_{nn}$ 
  - För alla längre atomavstånd är  $V_A$  någon geometrisk konstant gånger detta värde
  - 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  $\alpha$  är **Madelungs konstant**. Alltså är  $V_A \propto 1/r_{nn}$

- Här är några exempelvärden på den

Kristallstruktur	Madelungs konstant $\alpha$
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**)

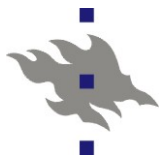
$$V^{\text{rep}} = \lambda e^{-r/\rho}$$

- 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  $\lambda$  och  $\rho$  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.

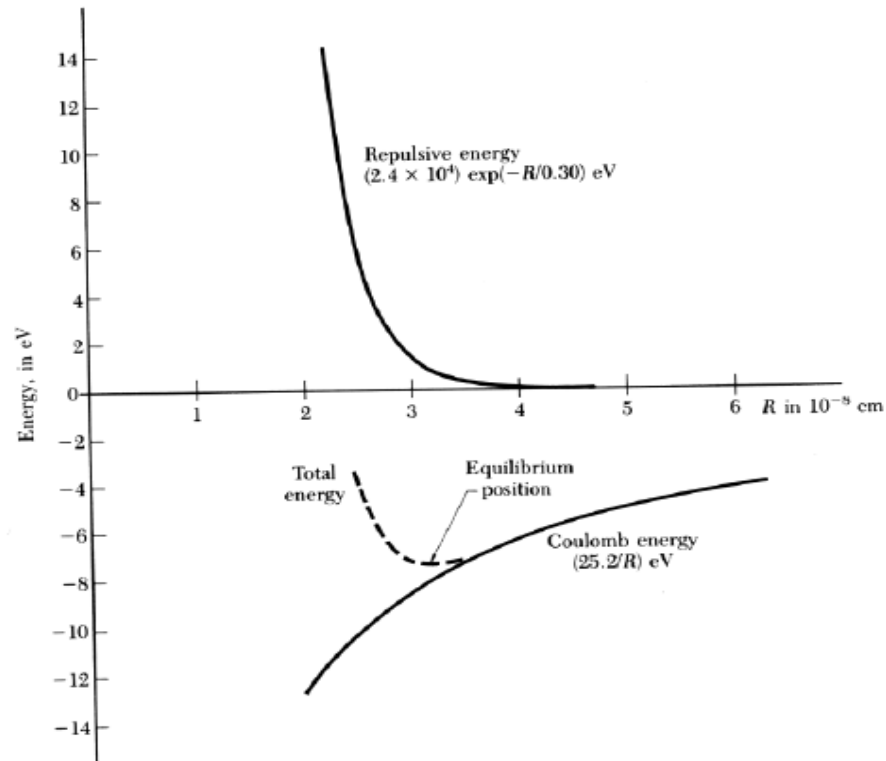
	Nearest-neighbor separation $R_0$ , in Å	Bulk modulus $B$ , in $10^{11}$ dyn/cm <sup>2</sup> or $10^{10}$ N/m <sup>2</sup>	Repulsive energy parameter $z\lambda$ , in $10^{-8}$ erg	Repulsive range parameter $\rho$ , in Å	Lattice energy compared to free ions, in kcal/mol	
					Experimental	Calculated
LiF	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

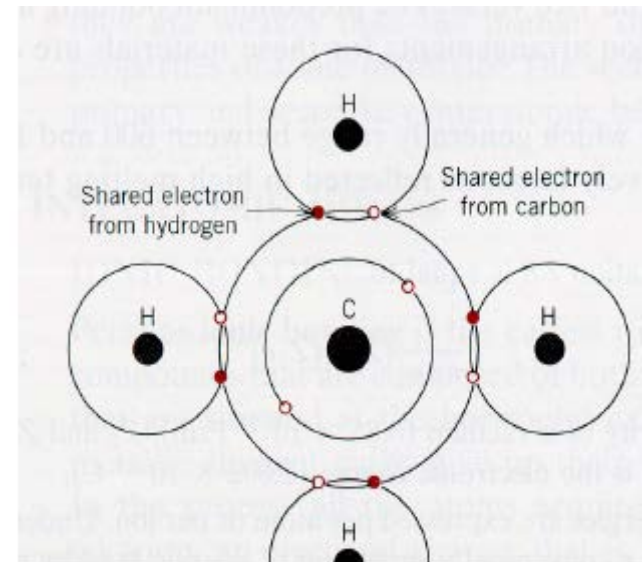
- Och för att repetera, här är hela formen för växelverkan med dessa ekvationer:





## P.2. Kovalenta bindningar

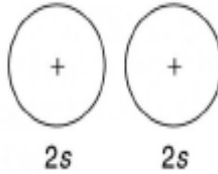
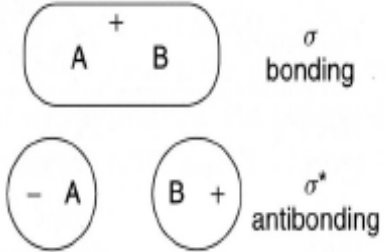
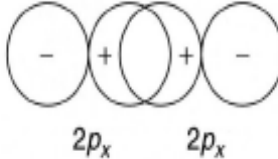
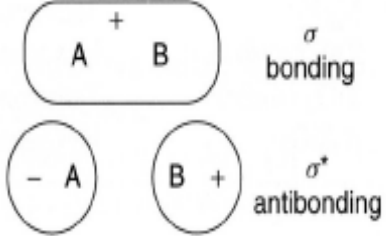
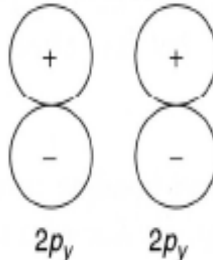
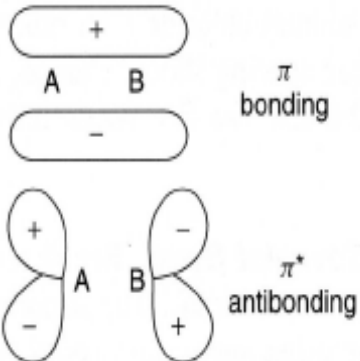
- Grunden till hur kovalenta bindningar bildas kräver insikt i grundläggande kvantmekanik
- Som ovan redan nämndes är det fördelaktigt för elektroner att bilda par (av motsatta spin)
- Detta gör att atomer med ickefyllda yttre skal gärna bildar par med elektroner i andra atomer
- Dessa par kan ha en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

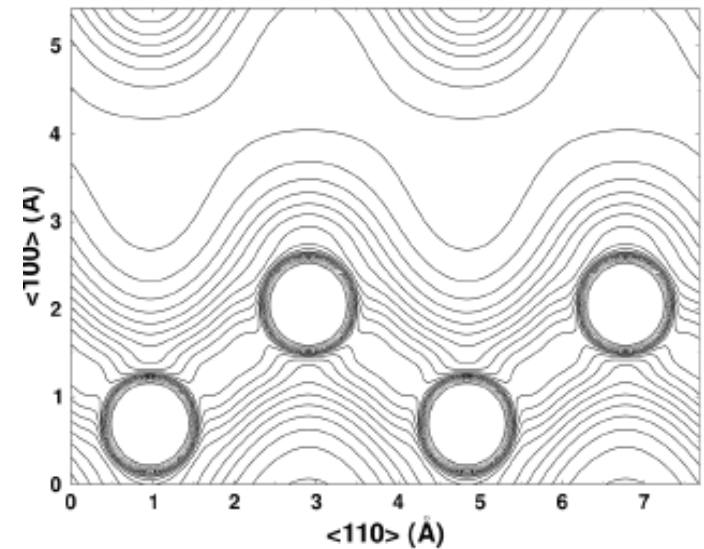
Atomic orbitals	Molecular orbitals
(a) 	
(b) 	
(c) 	





# 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

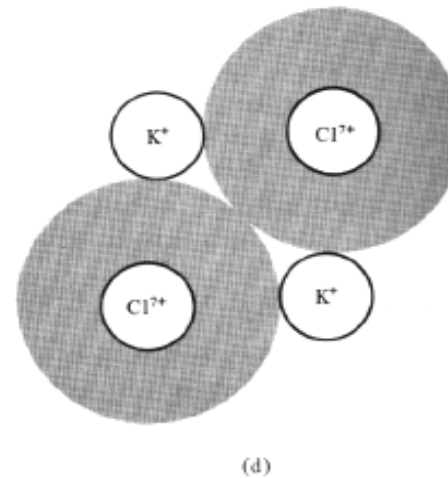
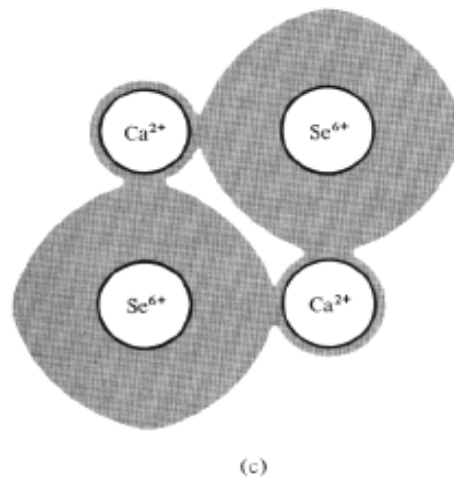
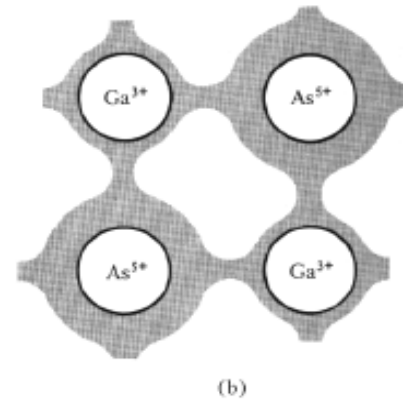
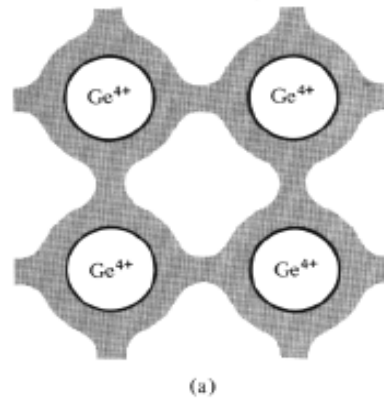


[Sillanpää, Nordlund et al, PRB 62 (2000) 3109]



# Hybridisering

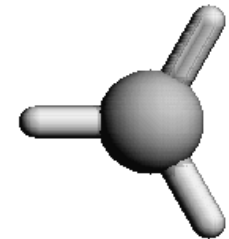
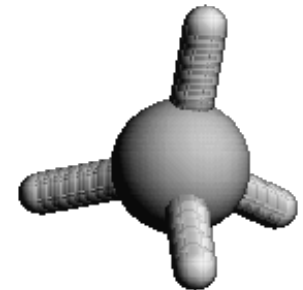
- Mera allmänt, övergång från kovalenta till joniska material:





## 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,  $109.47^\circ$  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!
  - $120^\circ$  mellan alla
- $sp$  – hybridisering: 4 yttre elektroner, 2-4 övriga, i en linje i samma plan





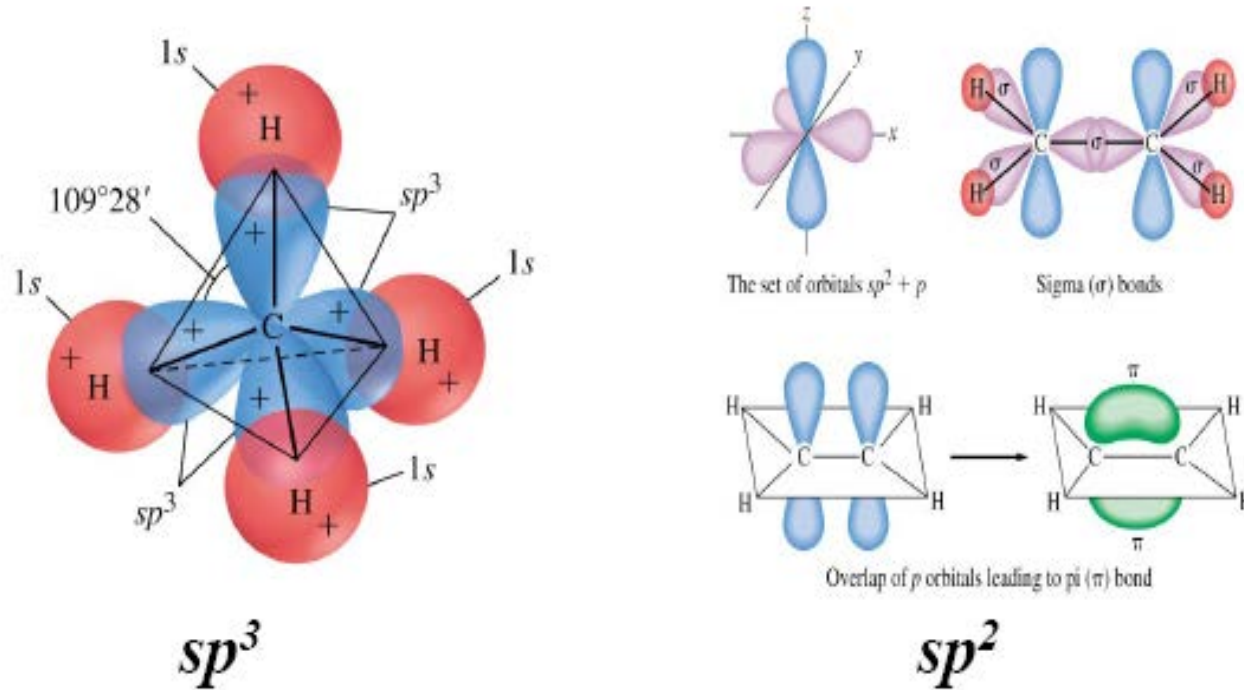
## Hybridisering: namnen

- 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-orbitalerna i xy-planet, måste den alltså vara planar



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

- $sp^2$  innehåller både  $\sigma$  och  $\pi$ -bindningar

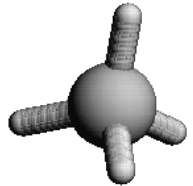
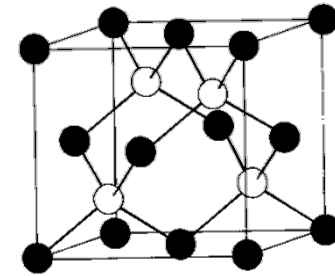




# Hybridisering: $sp^3$ , $sp^2$ , $sp$ : exempel

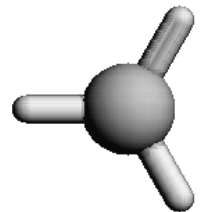
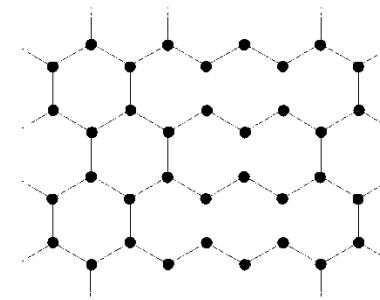
## ■ $sp^3$ :

- 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
- Grafen-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”  $\theta_0$
- Kovalenta bindningar kan vara extremt starka
  - 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, "dinglande bindning"
  - 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



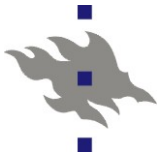


## Kovalent bindningens repulsiva del

- 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

# Kovalenta bindningar:

## Tersoff-Abell form



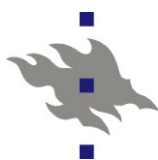
- Trots att en helt entydig form inte existerar, ger den s.k. Tersoff-Abell formen (även känd som Brenner-formen) en ganska bra beskrivning av många egenskaper i kovalent bundna ämnen i en ganska enkel funktionsform:

$$V_i = \sum_{\text{grannar}} \left[ V_{\text{repulsiv}}(r_{ij}) + b_{ijk}(Z_i)V_{\text{attraktiv}}(r_{ij}) \right]; b_{ijk} \propto \frac{1}{\sqrt{Z_i}}$$

som ger energin för en centralatom  $i$  omgiven av  $Z_i$  stycken närmaste grannar  $j$  ( $Z_i$  kallas också **koordinationstalet** för en atom)

- Termen  $b_{ijk}$  modulerar alltså styrkan av en atom-atom bindning, så att den är svagare med ökande antal grannar
  - Detta kommer från Linus Paulings teori för kemisk bindning, och stämmer överlag också väl ihop med experiment
  - För en bra beskrivning krävs också att  $b_{ijk}$  beror på vinkeln mellan de två bindningarna från atom  $i$  till två grannar  $j$  och  $k$

[Källor för denna sida: D. W. Brenner. *physica status solidi (b)*, 217:23, 2000.; K. Albe, K. Nordlund, and R. S. Averback, *Phys. Rev. B*, 65:195124, 2002]



# Kovalenta vs. joniska bindningar

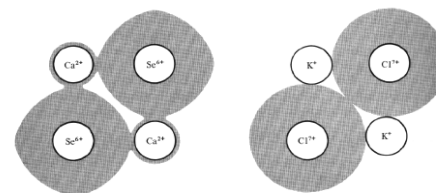
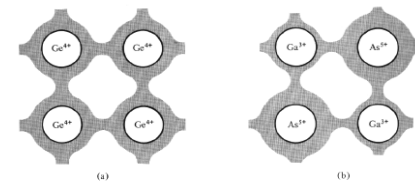
- Som ovan redan antydde, kan alla tänkbara mellanformer av kovalent och jonisk bindning existera

- 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  $\chi_A$  [Callister]:

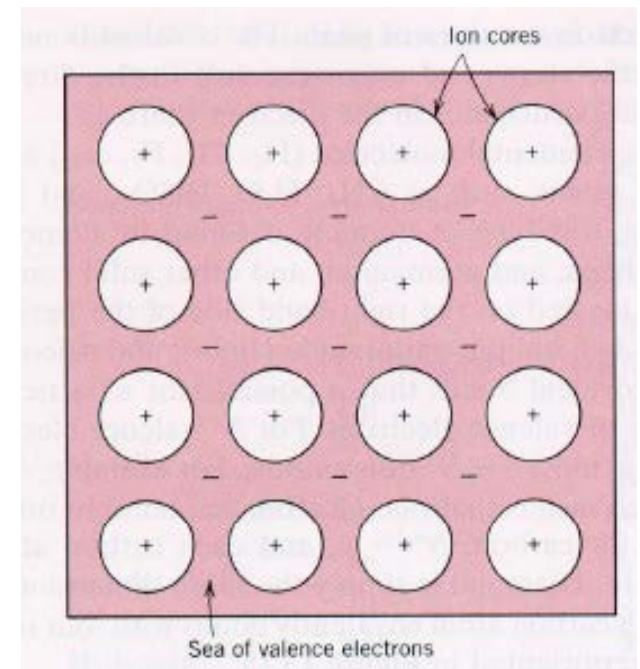
$$\% \text{ jonisitet} = \left[ 1 - e^{-0.25(\chi_A - \chi_B)^2} \right] \times 100$$

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



## P.3. Metalliska bindningar

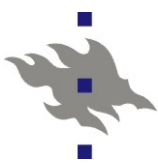
- Metaller avger som sagt lätt elektroner
  - De yttersta elektronerna **delokaliseras**: deras vågfunktion är mycket utspridd
- Därmed kan en metall anses vara positiva joner i en negativ elektrongas
  - "Fria elektrongasen"
  - Beter sig i vissa hänseenden som ett plasma





# 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 engelska "jelly".
  - På svenska alltså **sylvium** 😊
- 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

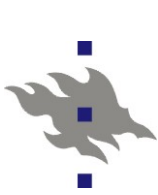
$$V_i(r) = \sum_j V_{\text{rep}}(r) - F \left[ \sum_j \rho_j(r) \right]$$

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 kvadratrotsfunktion, och man får helt enkelt

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

- Denna kvadratrotsfunktion är relaterad till kvadratroten i Tersoff-formalismen som nämndes ovan [D. Brenner, Phys. Rev. Lett., 63:1022]



## 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
- Järn är ett specialfall: färsk forskning visar att ung.  $\frac{1}{4}$  av dess bindningsenergi kommer i själva verket från magnetiska växelverkningsar [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*, 2<sup>nd</sup> Edition

**Table 12.2** Comparison of the Energies (Intramolecular) Forces and

Force	Model	Basis of Attraction
<b>Intramolecular</b>		
Ionic		Cation-anion
Covalent		Nuclei-shared e <sup>-</sup> pair
Metallic		Cations-delocal electrons
<b>Intermolecular</b>		
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-polarizable cloud
Dipole-induced dipole		Dipole charge-polarizable cloud
Dispersion (London)		Polarizable e <sup>-</sup> cloud



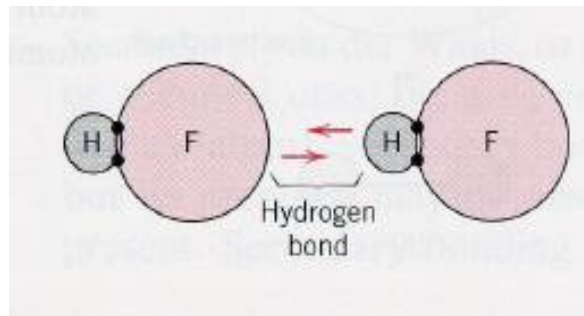
## S.1. Vätebindning

- 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 negativt laddad atom B
    - A kallas **bindnings-donor** och B **bindnings-acceptor**



## Exempel på vätebindning

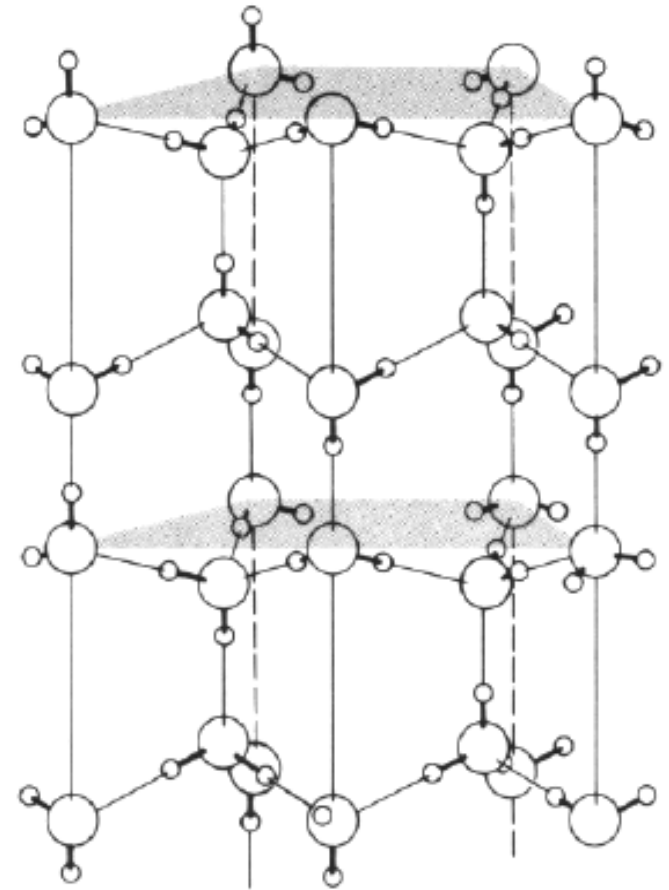
- Detta fungerar bara för väte för att den är så liten: förflyttningen av elektronmolnet motsvarar en stor laddningsdensitet
- I allmänhet förekommer vätebindningar starkast för O, N och F
- Ett enkelt fall: HF (vätefluorid):





## Exempel på vätebindning

- Mycket viktigare är vätebindningarna i vatten:
  - Syrena bildar två kovalenta bindningar och flera vätebindningar
  - Exakta antalet molekylngrannar för vatten i vätskeform fortfarande okänt, och forskas i intensivt fortfarande
    - Men antalet är nog nånstans kring  $\sim 3$





## S.2. Dipol-dipol- växelverknningar

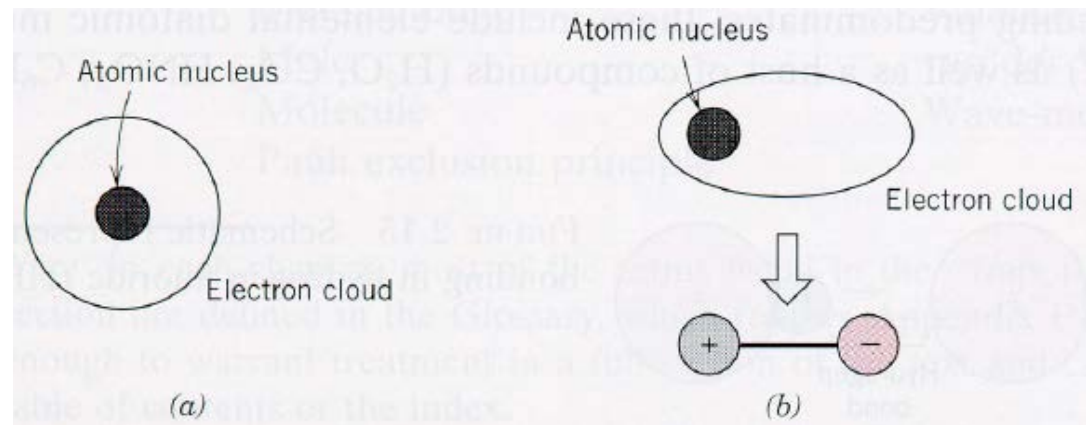
- Molekyler har ofta i sig permanenta elektriska dipoler
  - P.g.a. skillnader i elektronegativitet är detta mycket naturligt
- Dessa kommer att växelverka med den vanliga elektrostatiska växelverkan mellan elektriska dipoler:

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



## S.3. Dipol - inducerade- dipol-växelverknningar

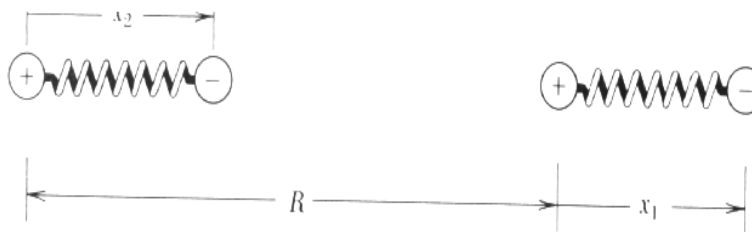
- Vid första omtanken borde växelverkan mellan en jon eller dipol och en neutral atom eller molekyl som helt saknar elektrisk laddning och multipolmoment vara noll
  - Men så är *inte* fallet!
- En permanent dipol kan nämligen inducera en polarisation i en närliggande neutral atom/molekyl (a)
  - Denna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

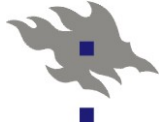




## S.4. Inducerade dipol-inducerade dipol-växelverknningar

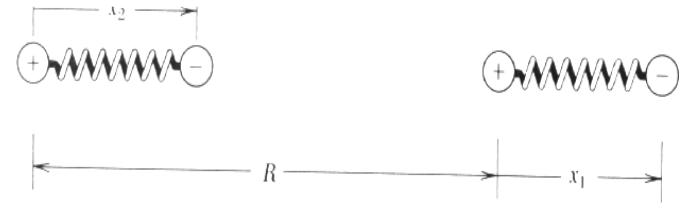
- Det som är ännu mera icke-intuitivt är att två helt neutrala och multipol-fria atomer eller molekyler kan växelverka
- Idéen är att, trots att atomerna i medeltal inte har något dipolmoment, är det dock sannolikt att vid varje bestämd tidpunkt  $t$  är elektronmolnet kring atomen inte exakt centrerad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





## S.4. 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  $\alpha$  är polarisabiliteten för atomen 2

- Energin fås nu med ekvationen för dipol-dipolväxelverkan:

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

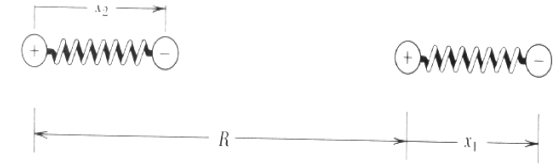




# Inducerade dipol- inducerade dipol- växelverknningar

- 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 oskillatorer
- P.g.a. sin inherenta 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 317.2	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)

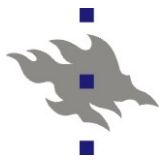
Table 3 Isothermal bulk moduli and compressibilities at room temperature

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/cm<sup>2</sup> or  $10^{11}$  N/m<sup>2</sup>  
Compressibility in units  $10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/dyn or  $10^{-11}$  m<sup>2</sup>/N

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



## 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 <sub>2</sub>	31 (7.4)	0.32	-101
Hydrogen	NH <sub>3</sub>	35 (8.4)	0.36	-78
	H <sub>2</sub> O	51 (12.2)	0.52	0