

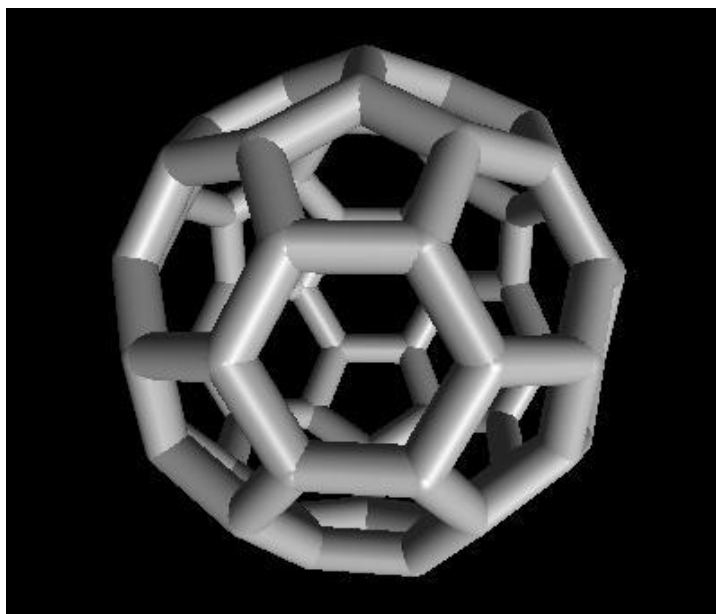


MENA1001; Materialer, energi og nanoteknologi - Kap. 5

Bindinger, forbindelser, løsninger

Truls Norby
Kjemisk institutt/
Senter for Materialvitenskap
og Nanoteknologi (SMN)
Universitetet i Oslo
Forskningsparken
Gaustadalleen 21
N-0349 Oslo

truls.norby@kjemi.uio.no



Molekylorbitaler

Forenklede modeller:

Lewis

Kovalent, metallisk
og ionisk binding

Energibetraktninger for
ioniske stoffer

Forbindelser

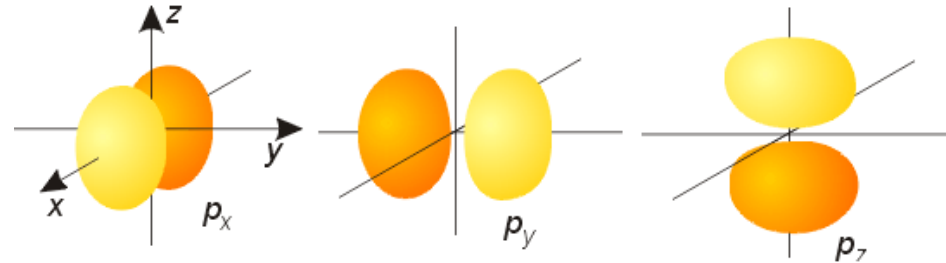
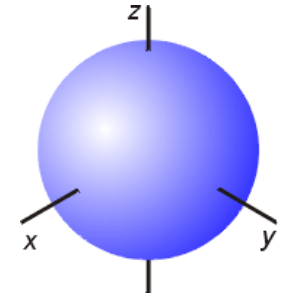
Løsninger

Fasediagram

Repetisjon

Kvantetall og orbitaler

- Bølgefunksjonen spesifisert ved kvantetall:
- n : hovedkvantetallet
 - avstand; $n = 1, 2, 3, \dots$
 - skall: K, L, M, ...
- l : bikvantetallet
 - vinkelmoment (form); $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$
 - subskall: s, p, d, f, g
- m_l : magnetisk kvantetall
 - orientering (retning); $m_l = -l, \dots, 0, \dots, l$
 - Orbitaler
 - 1 s-orbital
 - 3 p-orbitaler
 - 5 d-orbitaler
 - 7 f-orbitaler
- m_s spinnkvantetallet
 - $+1/2$ "spinn opp"
 - $-1/2$ "spinn ned"



Hovedkvantetall, n (elektron skall)	Bikvantetall, l	Orbitalbetegnelse (subskall)	Magnetisk kvantetall, m_l	Antall orbitaler	Spinnkvantetall, s_i	Maksimalt antall elektroner	
1 (K)	0	1s	0	1	$\pm \frac{1}{2}$	2	
2 (L)	0	2s	0	1 } 4	$\pm \frac{1}{2}$	2 } 8	
	1	2p	-1, 0, +1		3 } 4		$\pm \frac{1}{2}$
3 (M)	0	3s	0	1 } 9	$\pm \frac{1}{2}$	2 } 18	
	1	3p	-1, 0, +1		3 } 9		$\pm \frac{1}{2}$
	2	3d	-2, -1, 0, +1, +2		5 } 9		$\pm \frac{1}{2}$
4 (N)	0	4s	0	1 } 16	$\pm \frac{1}{2}$	2 } 32	
	1	4p	-1, 0, +1		3 } 16		$\pm \frac{1}{2}$
	2	4d	-2, -1, 0, +1, +2		5 } 16		$\pm \frac{1}{2}$
	3	4f	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3		7 } 16		$\pm \frac{1}{2}$

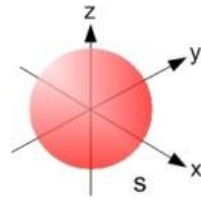
Repetisjon

Atom orbitaler (repetisjon)

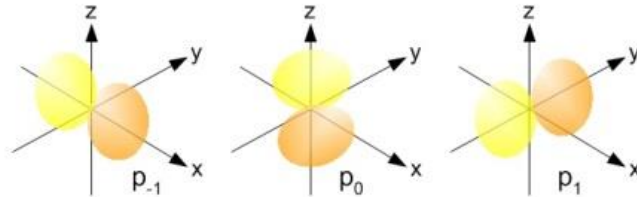
l : bikvantetallet

vinkelmoment (form); $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$

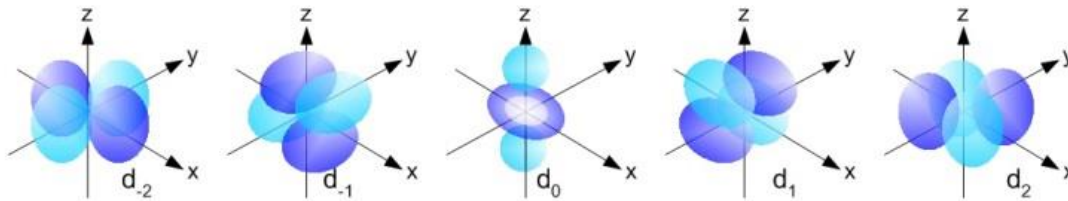
$l=0$; s



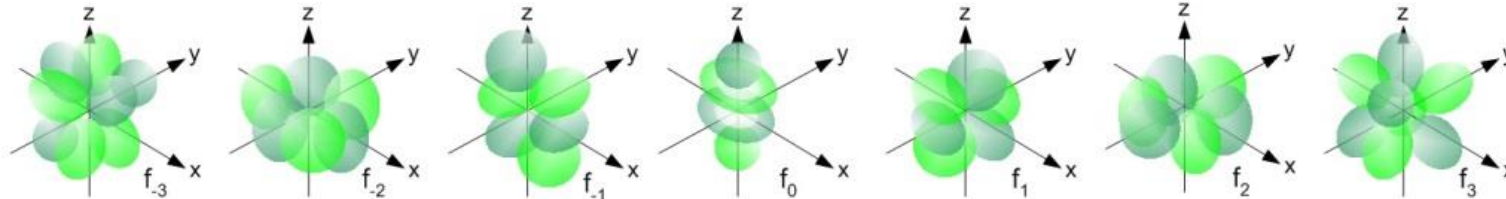
$l=1$; p



$l=2$; d



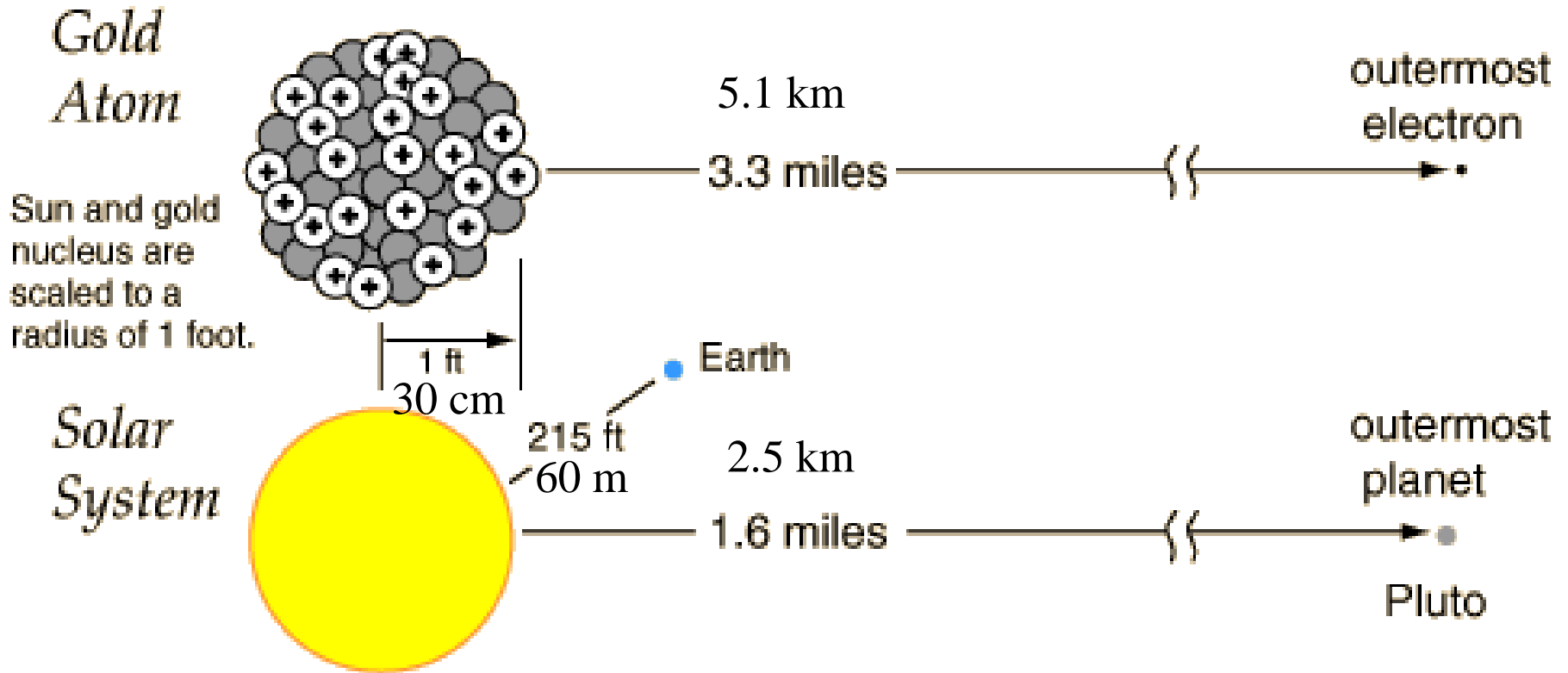
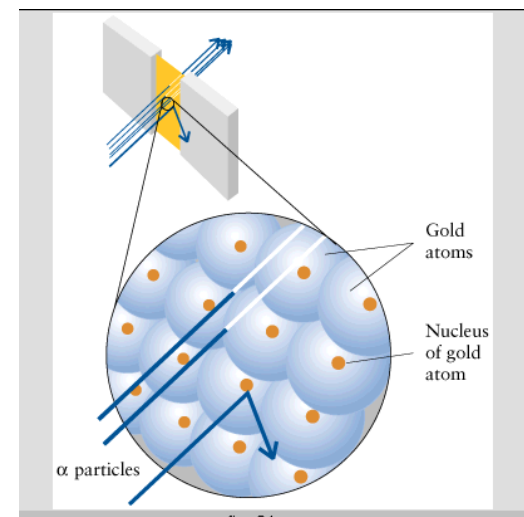
$l=3$; f



Atomenes indre struktur

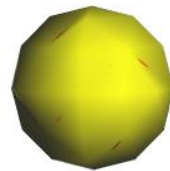
En veldig liten men tung positiv kjerne.

Sørrelsen på atomkjerner er ca $1 \cdot 10^{-15}$ m



Atom orbitaler; eksempel oksygen.

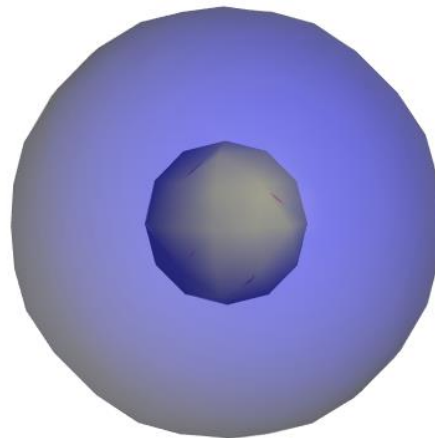
1s



Atom orbitaler; eksempel oksygen.

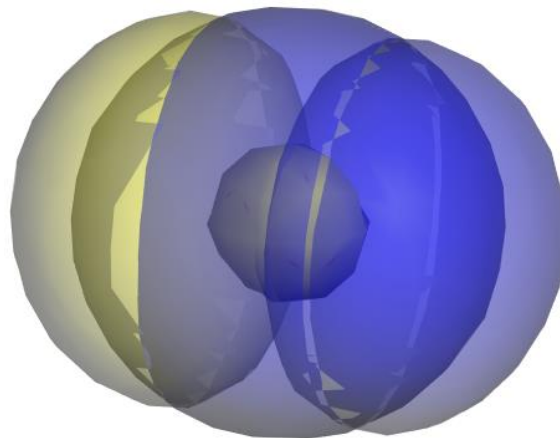
1s

2s

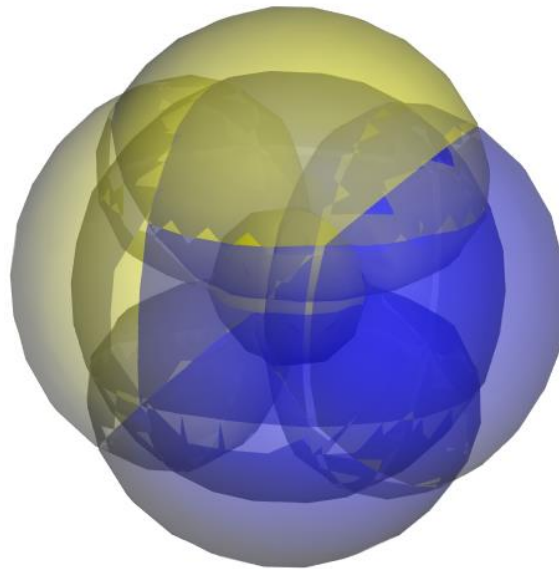


Atom orbitaler; eksempel oksygen.

1s
2s
2p_x



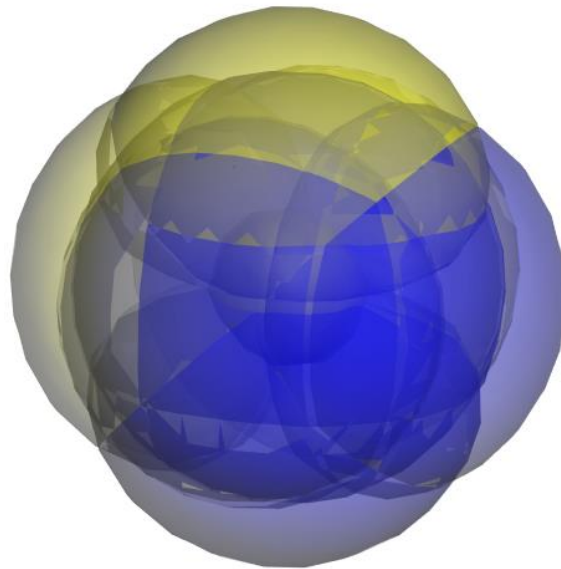
Atom orbitaler; eksempel oksygen.



1s
2s
2p_x
2p_y



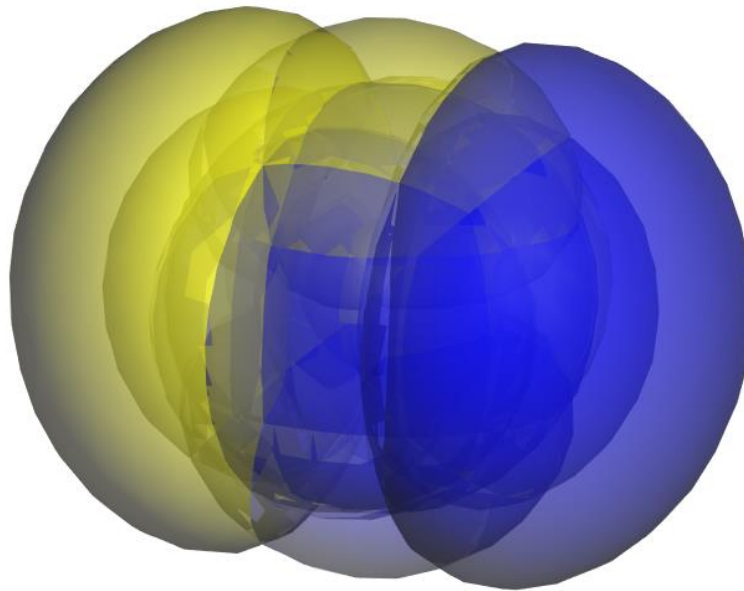
Atom orbitaler; eksempel oksygen.



1s
2s
2p_x
2p_y
2p_z HOMO



Atom orbitaler; eksempel oksygen.



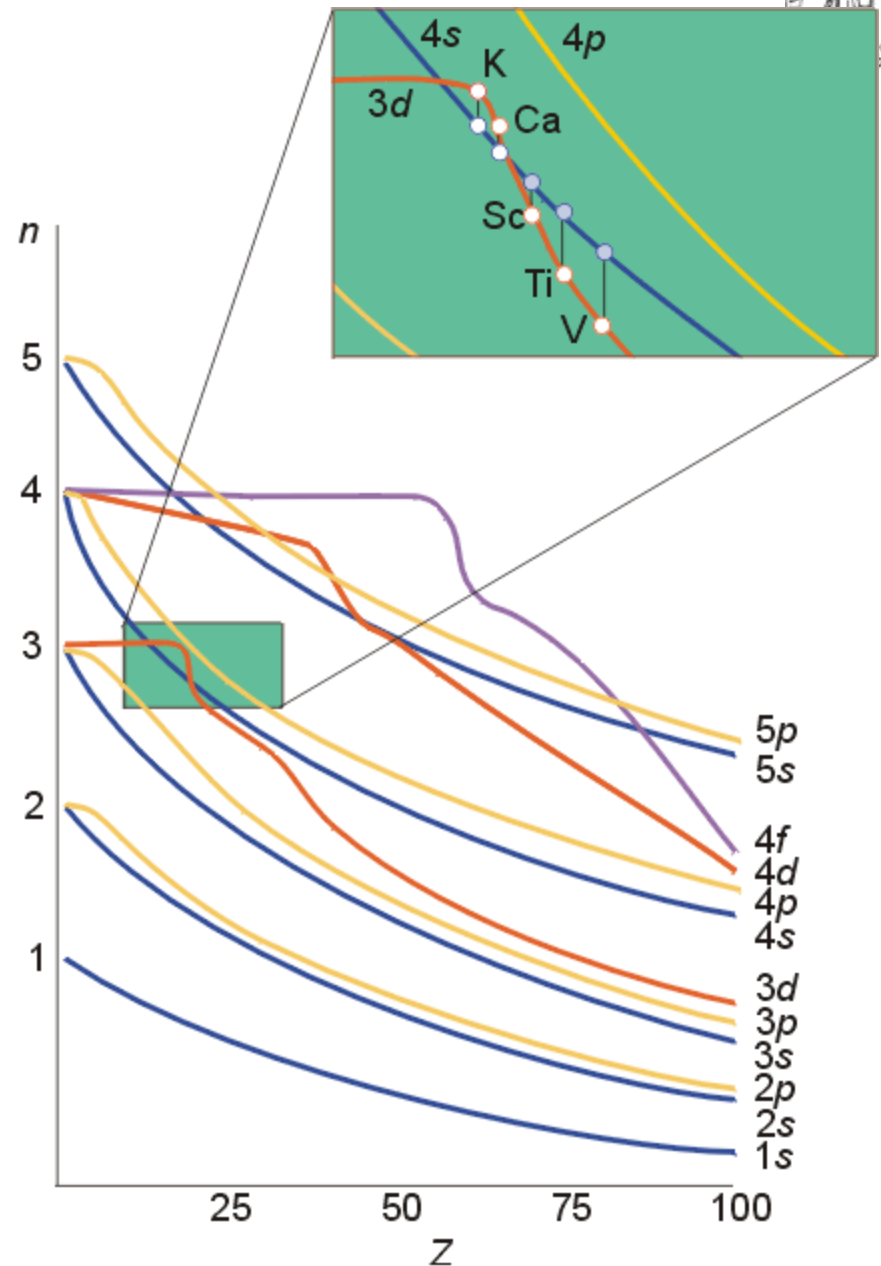
1s
2s
2p_x
2p_y
2p_z HOMO
LUMO

Høyeste fylte orbital
Laveste tomme orbital

Orbital-energies

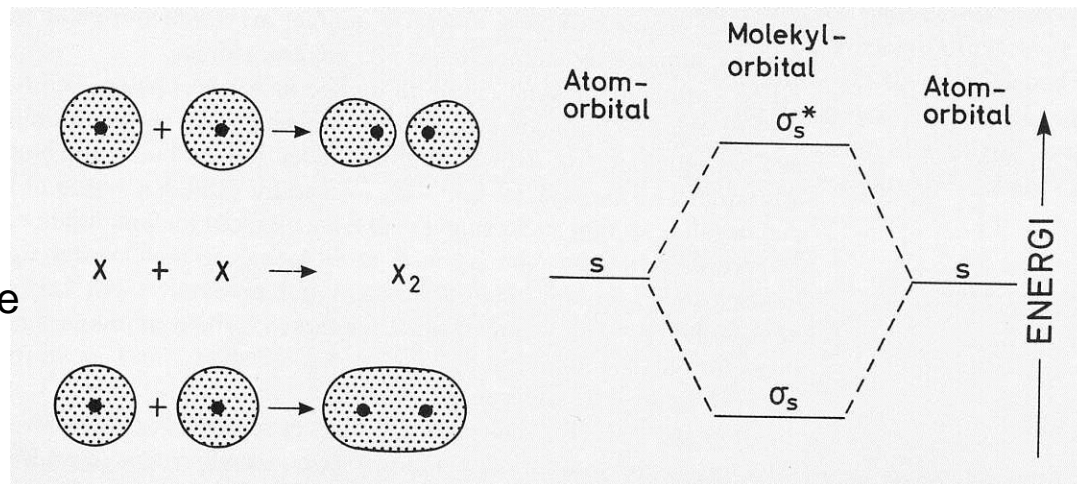
- Kvalitativt bilde av orbitalenergies for fler-elektron-atomer

Fulle og halvfulle skall er stabile.



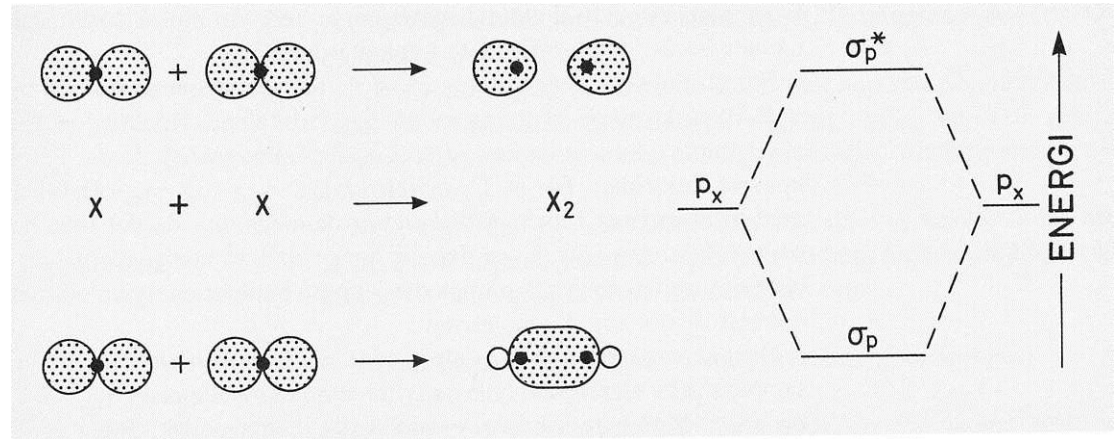
Molekylorbitaler

- Hvis to atomer er svært nær hverandre må hvert elektron forholde seg til begge kjerner og alle andre elektroner:
- Atomorbitalene blir til **molekylorbitaler (MO)**
 - Tilnærmedelse: Lineær kombinasjon av atomorbitaler (LCAO)
- Vi får like mange molekylorbitaler som summen av atomorbitalene
- Bindende og antibindende(*)
- Bindende orbitaler har høy sannsynlighet mellom atomkjernene
- Eksempel: $s + s$

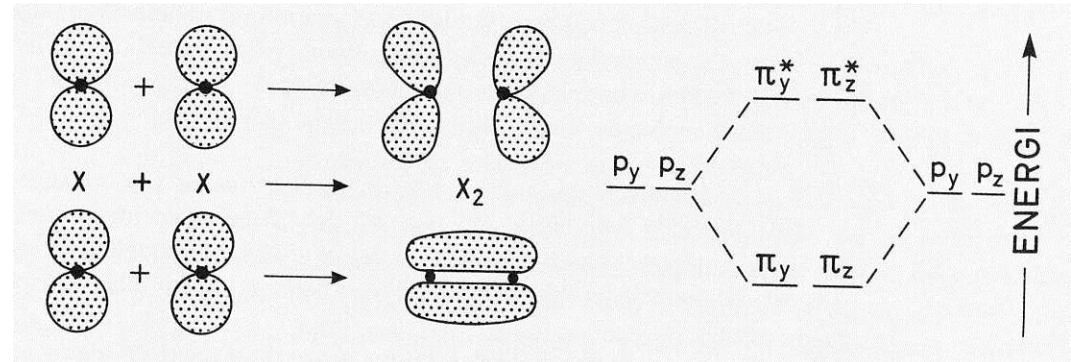


Molekylorbitaler

- Eksempel: $p_z + p_z$
 - (i figuren kalt p_x)



- Eksempel: $p_y + p_y$



Molekylorbitaler

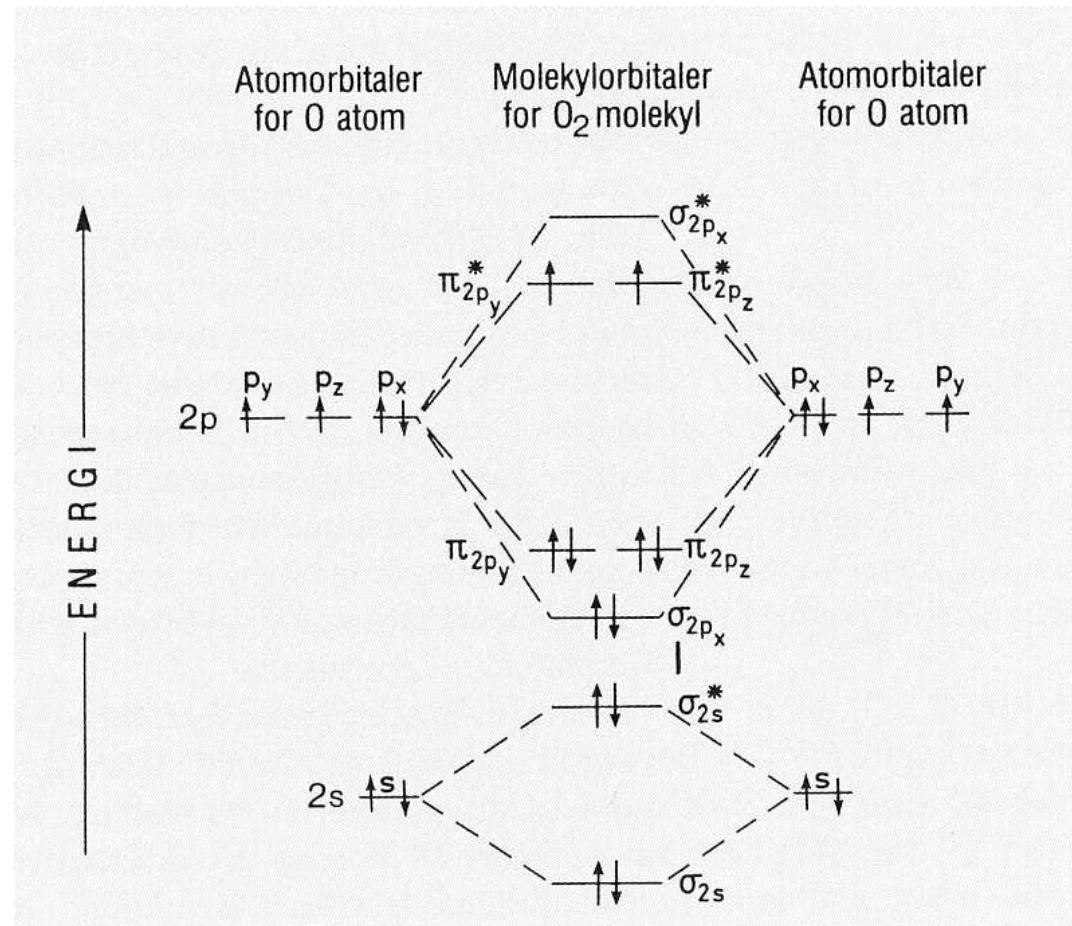
- Hvis elektronene kan fylle molekylorbitalene med lavere energi, da har vi en **binding: Molekylet er stabilt.**

- Eksempel: O_2 $O=O$

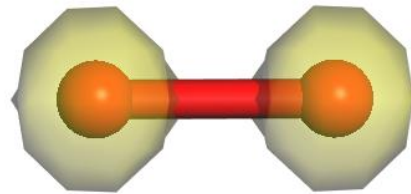
4 elektronpar der energien har sunket (bindende).

2 elektronpar der energien har steget (antibindende)

Bindingsorden = $4 - 2 = 2$



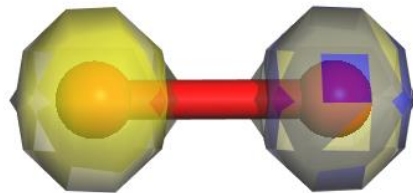
Molekylorbitaler, O₂



σ_{1s}



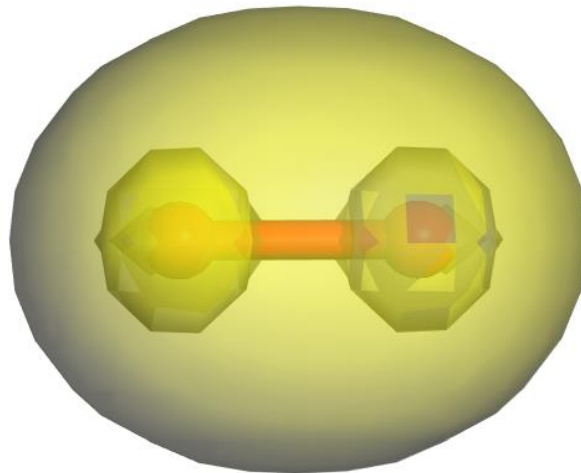
Molekylorbitaler, O₂



σ_{1s}^*
 σ_{1s}



Molekylorbitaler, O₂



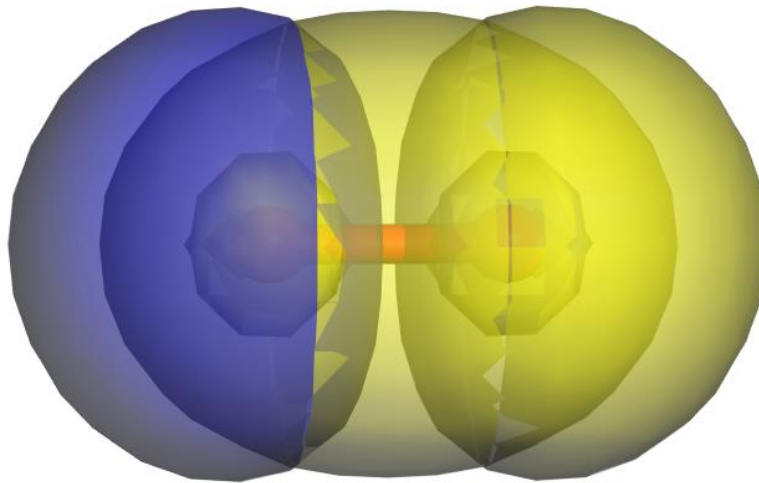
σ_{2s}

σ_{1s}^*

σ_{1s}



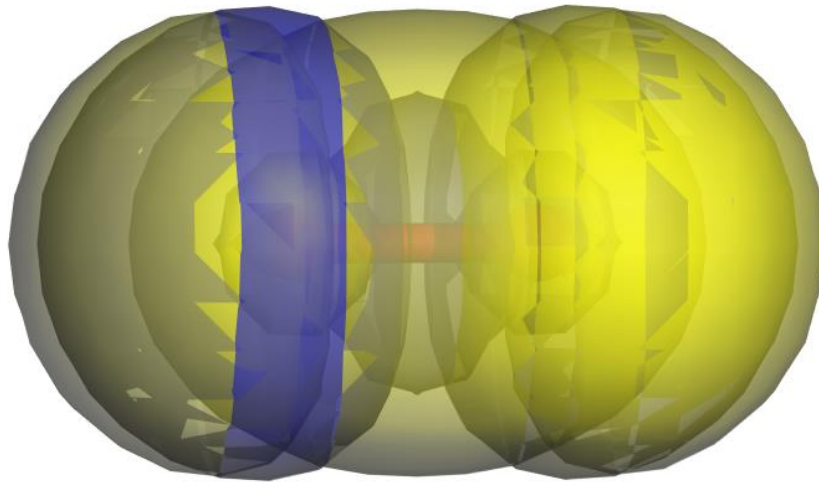
Molekylorbitaler, O₂



σ_{2s}^*
 σ_{2s}
 σ_{1s}^*
 σ_{1s}



Molekylorbitaler, O₂



σ_{2p}

σ_{2s}^*

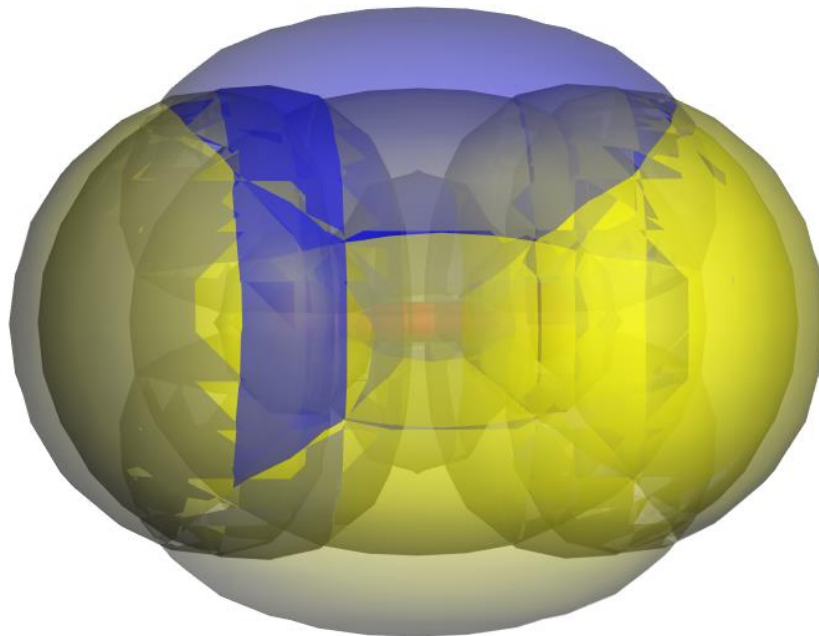
σ_{2s}

σ_{1s}^*

σ_{1s}



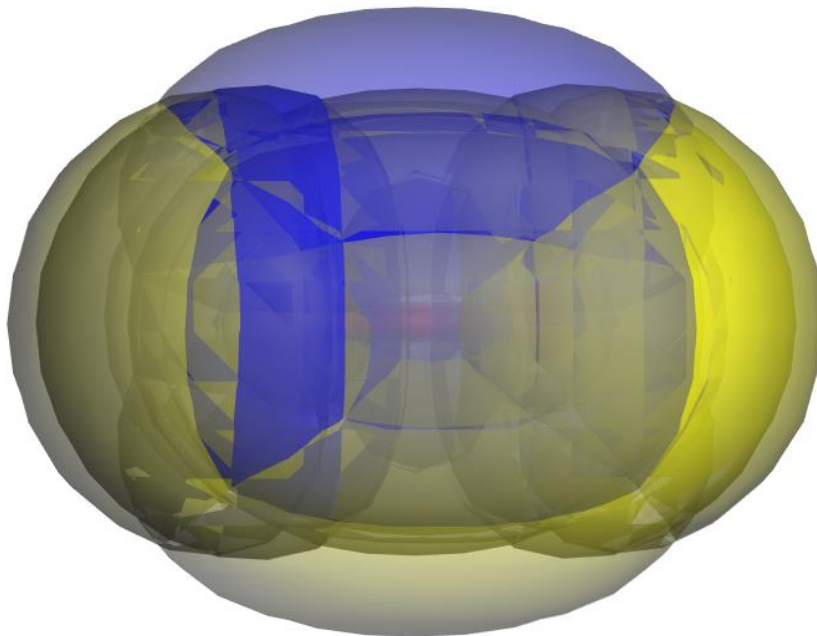
Molekylorbitaler, O₂



π_{2p}
 σ_{2p}
 σ_{2s}^*
 σ_{2s}
 σ_{1s}^*
 σ_{1s}



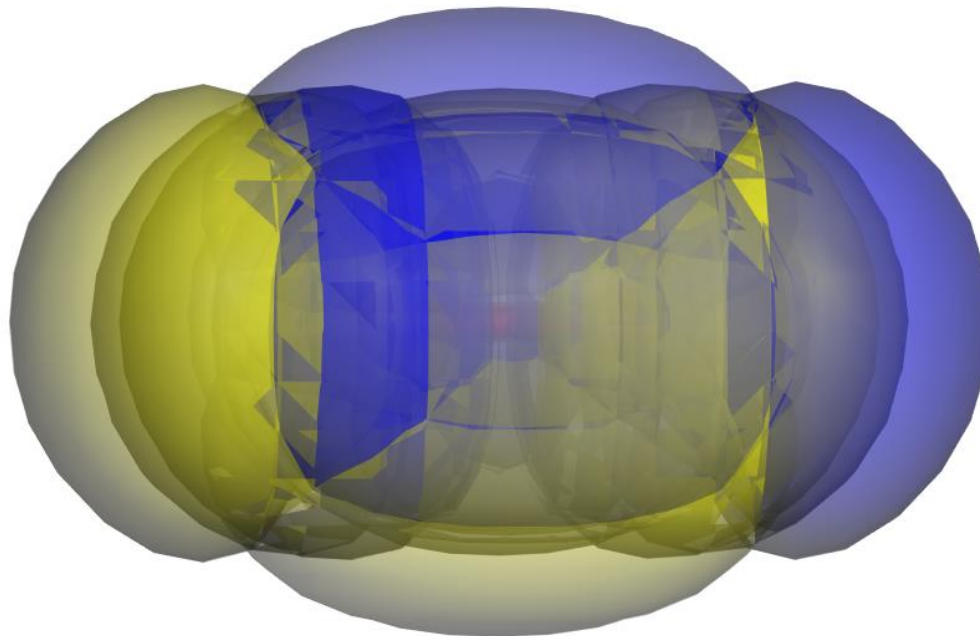
Molekylorbitaler, O₂



π_{2py}
 σ_{2p}
 σ_{2s}^*
 σ_{2s}
 σ_{1s}^*
 σ_{1s}



Molekylorbitaler, O₂



$\sigma_{2p_x}^*$

π_{2p_y}

σ_{2p}

σ_{2s}^*

σ_{2s}

σ_{1s}^*

σ_{1s}

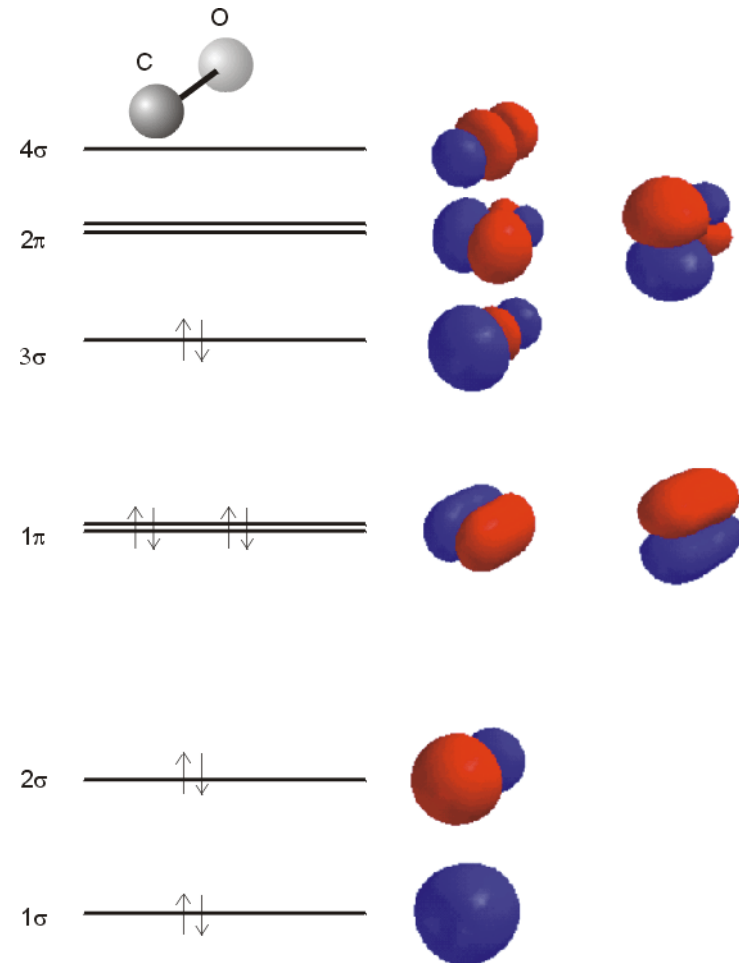


Molekylorbitaler (MO)

- Eksempel: Karbonmonoksid CO



- Molekylorbitalene som tar hensyn til alle elektronene gir det fulle og hele bilde av bindingene
- **MO RULER !**
- Men de er kompliserte å beregne; vi klarer det bare med stor datakraft og bare for de enkleste systemene.
- Vi trenger *forenklede modeller* og *tilnærmelser*.

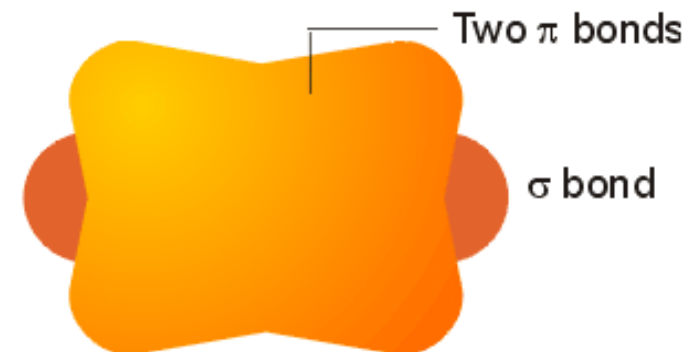
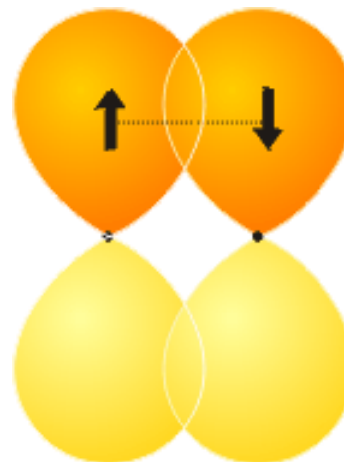
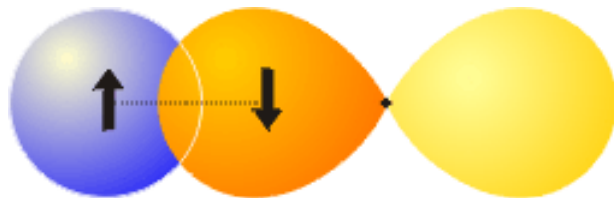
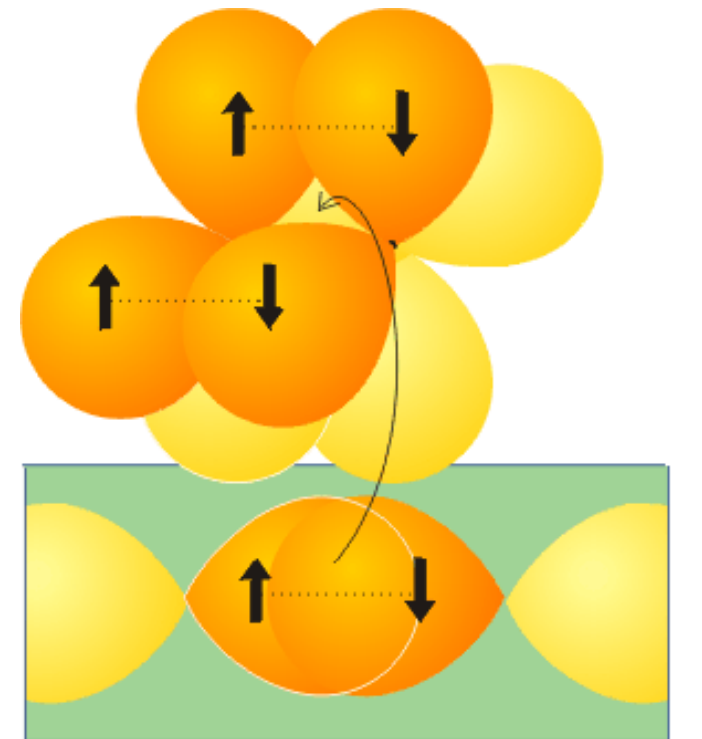


Figur fra Shriver and Atkins: Inorganic Chemistry

NFF – Ny Forenkling Følger - ☺

Valensbindingsmodellen (VB)

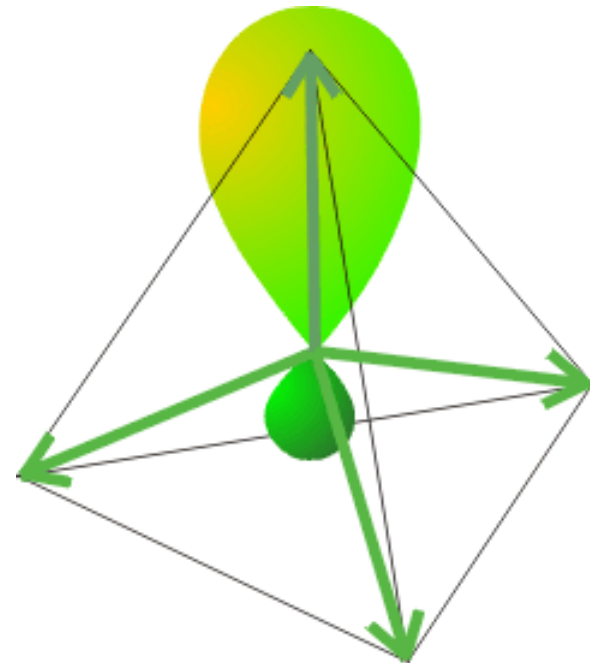
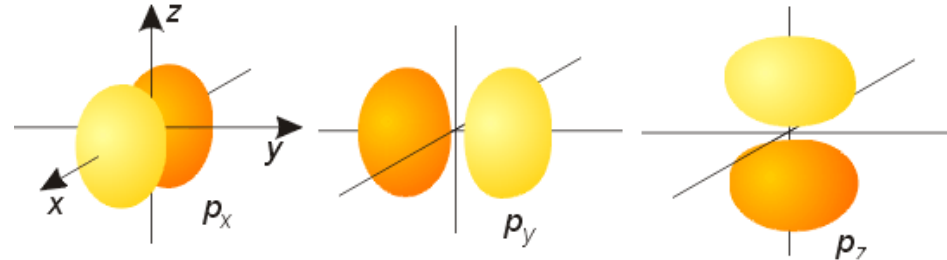
- Vi kan lage nye molekylorbitaler mellom to eller flere atomer ved lineære kombinasjoner av atomorbitaler
- VB-modellen: "Vi trenger bare ta med de *bindende* valenselektronene"
- De er bindende ved konstruktiv overlapp
- σ -bindinger ($s+s$, $s+p_x$, p_x+p_x)
- π -bindinger (p_y+p_y , p_z+p_z)



Figurer fra Shriver and Atkins: Inorganic Chemistry

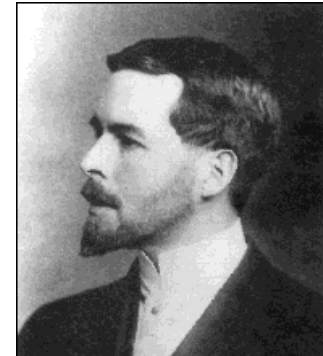
Hybridisering (?)

- VB kan ikke forklare tetraedrisk CH_4 , fordi p-orbitalene er ortogonale.
 - Vi lager derfor en lineær kombinasjon av s- og p-orbitaler; sp^3 ; tetraedrisk symmetri
 - Vi kan ta med d-orbitaler for å få flere enn 4 retninger, eks. d^2sp^3
 - Men: MO som tar med også H sine elektroner gir uten videre korrekt geometri!
- MO RULER!**
- VB og hybridisering er forenklede modeller



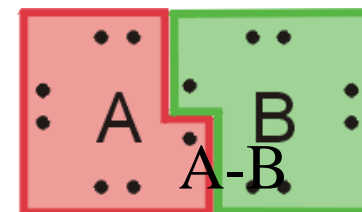
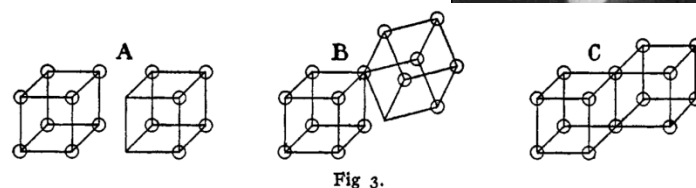
Figurer fra Shriver and Atkins: Inorganic Chemistry

Oktettregelen og Lewisstrukturer

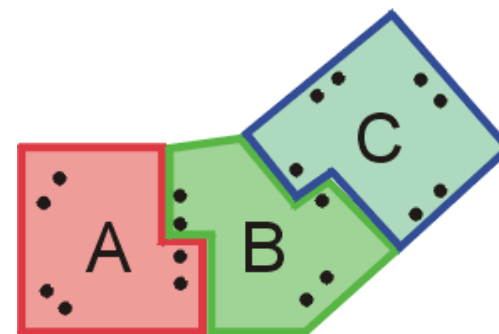


Lewis, G. N. (1916), "The Atom and the Molecule", *J. Am. Chem. Soc.*, **38** (4): 762–85,

- Oktettregelen: Et fullt ytre skall ($2+6=8$ elektroner) gir stor stabilitet.
- Mange forbindelser er stabile nettopp fordi atomene får full oktett ved å dele elektronpar.
- Det delte elektronparet kalles et *bindende elektronpar*. Vi kan ha ett, to eller tre slike bindinger mellom to atomer.
- Andre elektronpar kalles frie elektronpar.
- Lewis-strukturer er et verktøy for å visualisere disse forhold.
- Rent kovalent modell: Deler elektroner ideelt.



(a)



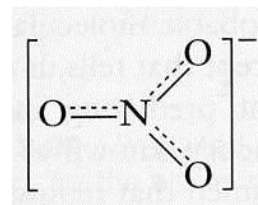
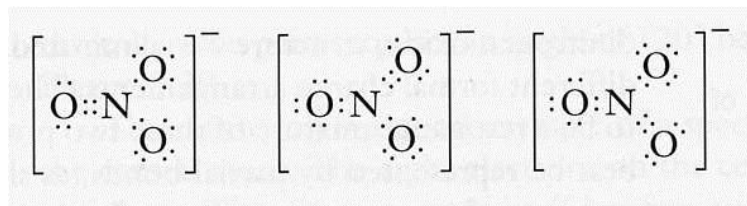
(b)



Figur fra Shriver and Atkins: Inorganic Chemistry

Resonans

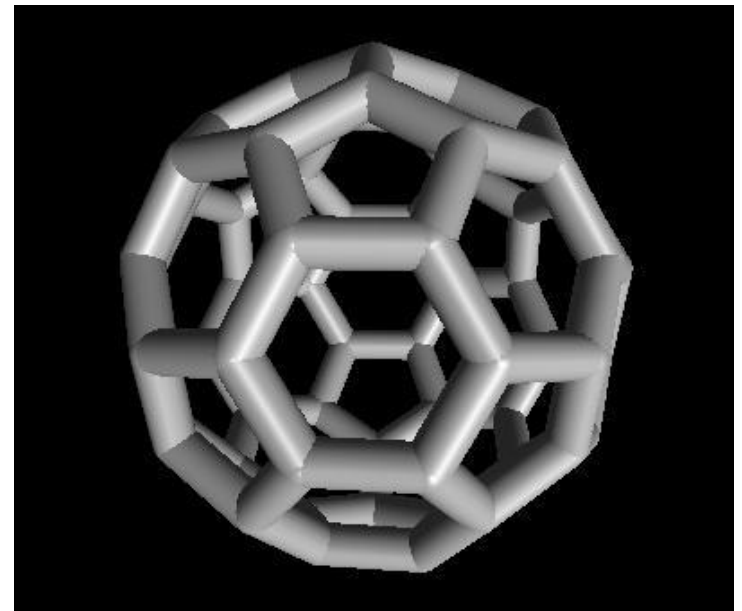
- Molekyler med resonansformer ofte stabile
- I Lewis-formalisme: Flere mulige arrangementer
- Delokaliserte elektroner; resonanshybrider
- I MO: Store orbitaler som dekker hele molekylet;
- Elektron-"lim"



Kovalent binding

("molekylenes binding" – krefter *i* molekyler)

- Tilsvarer Lewisstrukturens modell
- Deling av bindende elektronpar
- **Meget sterke bindinger i molekylerne** pga stor konstruktiv (bindende) overlapp av orbitaler
- Retningsbestemte
- Grunnstoffmolekyler og forbindelser med mange valenselektroner og liten forskjell i elektronegativitet
 - H-H, O=O, N≡N
 - P₄, S₈, C₆₀
 - C_{diamant}
- **Svake bindinger mellom molekylerne**

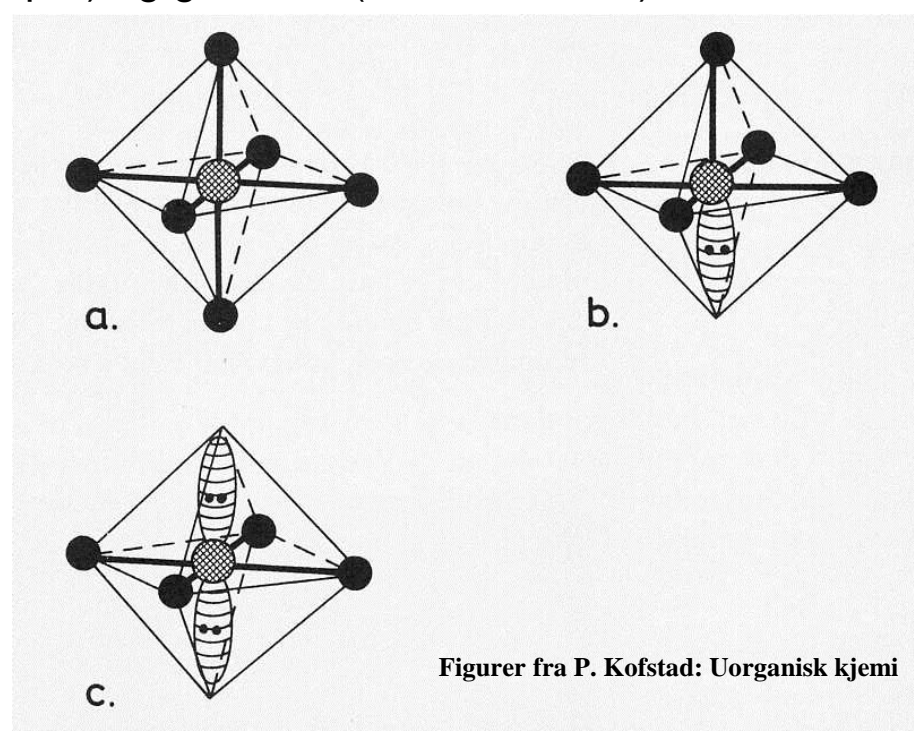
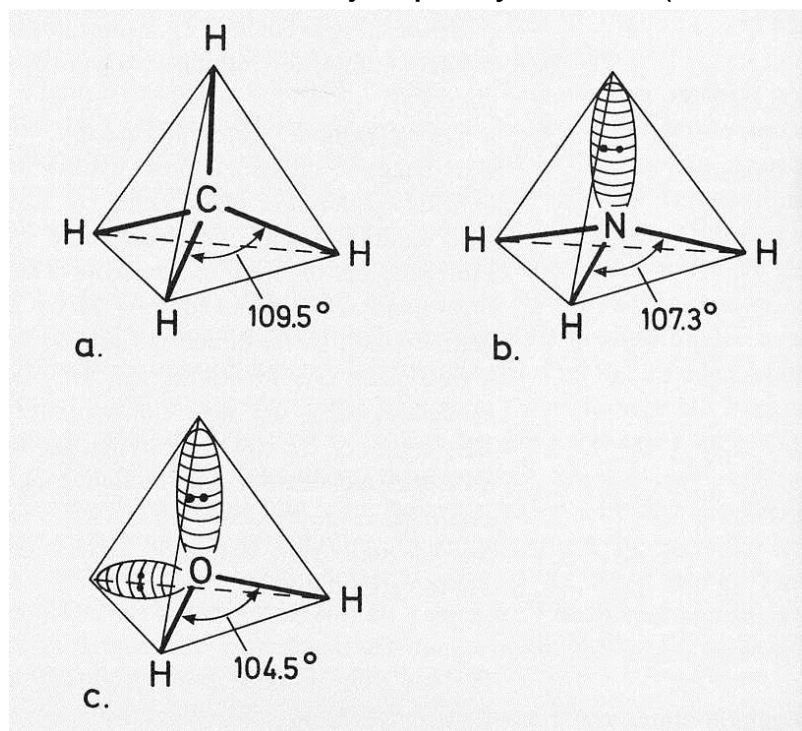


- Symmetri, geometri (retninger) for mange molekyler kan finnes ved Valence Shell Electron Pair Repulsion (VSEPR)-modellen (som også er en forenkling):

Alle elektronpar frastøter hverandre og spriker mest mulig fra hverandre i rommet.

Frie elektronpar er mer frastøtende enn bindende.

Husk forskjell på symmetri (alle elektronpar) og geometri (bare bindende)



Figurer fra P. Kofstad: Uorganisk kjemi

To enkle effekter av størrelse

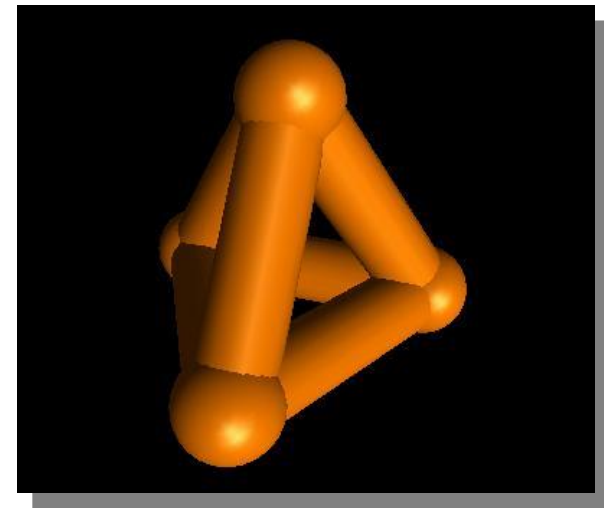
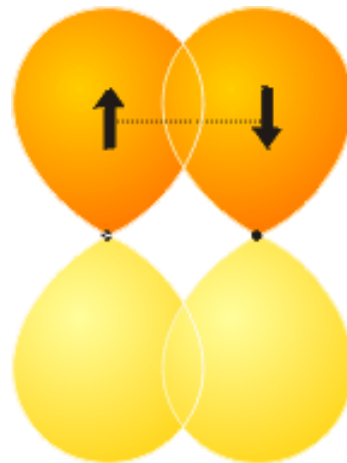
- Sterisk hindring:
 - Små sentralatomer kan ikke omgis av for mange atomer.
 - Eks.: PCl_5 ok, men NCl_5 ustabil.

- Dobbelt- og trippelbindinger for små atomer, men oftest bare enkeltbindinger for store atomer:

Store atomer forhindrer overlapp for p_x - og p_y -orbitaler

$\text{O}=\text{O}$ men S_8

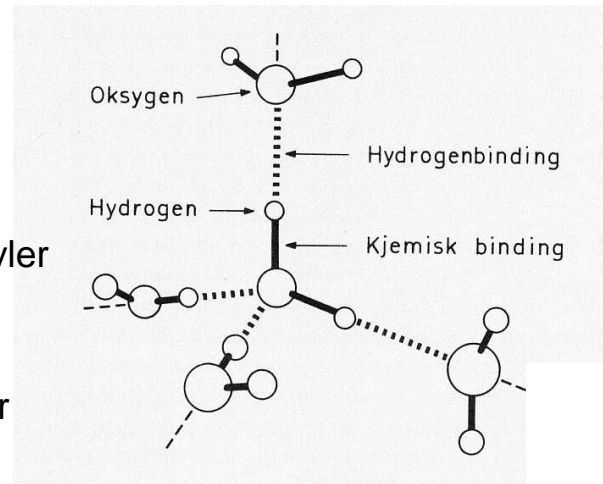
$\text{N}\equiv\text{N}$ men P_4



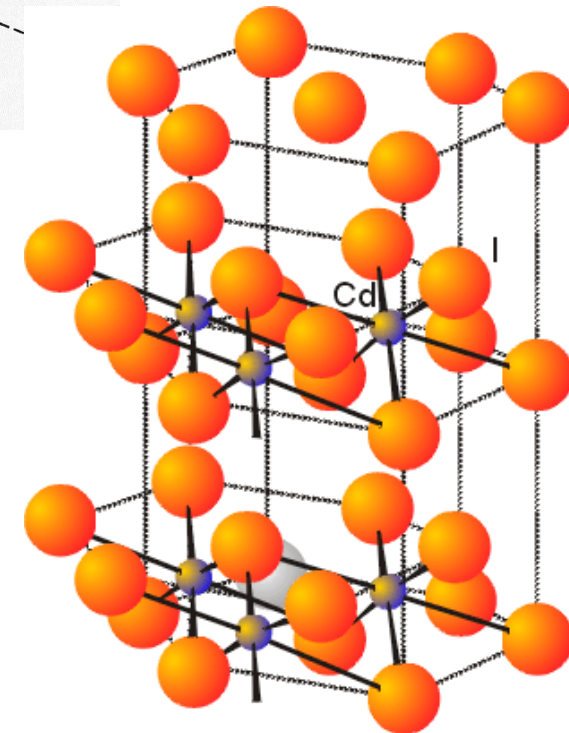
Figurer fra Shriver and Atkins: Inorganic Chemistry og <http://www.webelements.com>

Krefter mellom molekyler

- Permanente dipolmoment
 - Polare kovalente bindinger
 - Forskjellig elektronegativitet
 - Elektrostatiske krefter mellom molekyler
 - For hydrogen ($H-XH$) kalles dette **hydrogenbinding**.
 - Høyere smeltepunkt og kokepunkt for mer polare molekyler.



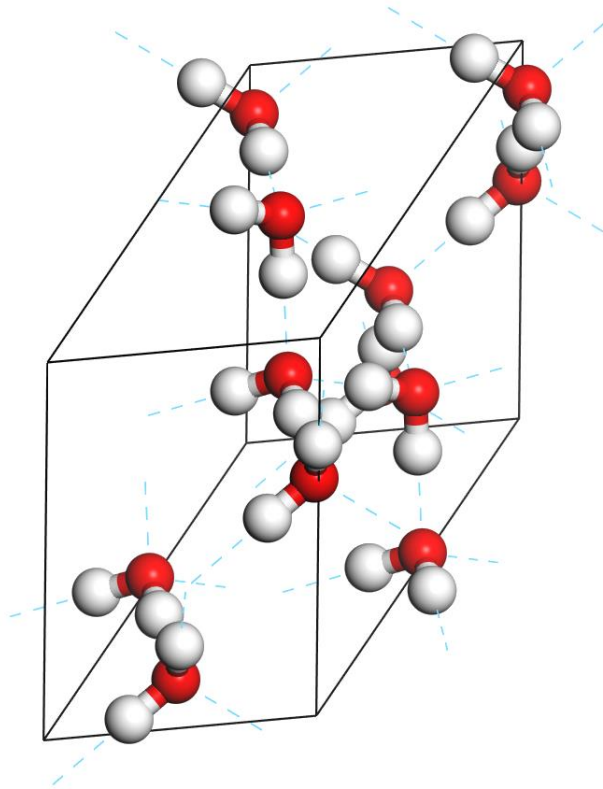
- Induserte dipoler
 - Vibrasjoner fører til instantane dipoler
 - Elektroner vs kjerne, ioner vs ioner
 - Netto tiltrekkende kraft
 - Kalles:
Londonkrefter, dispersjonskrefter
van der Waalske bindinger



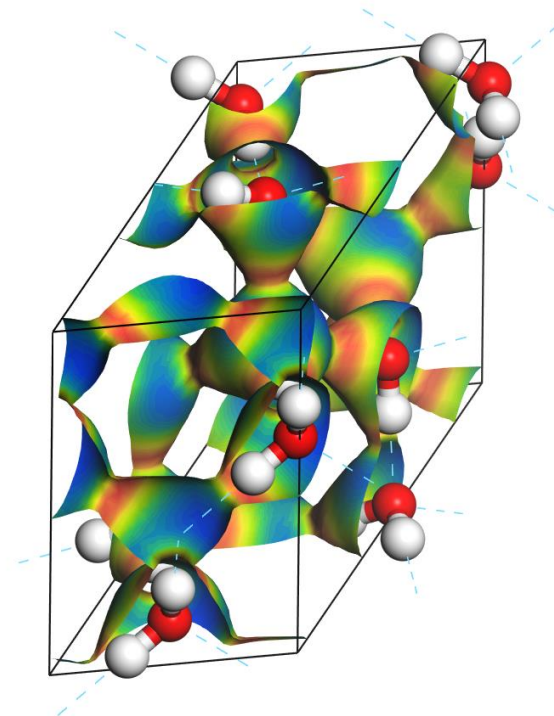
Figurer fra P. Kofstad: Uorganisk kjemi og Shriver and Atkins: Inorganic Chemistry

Hydrogenbinding

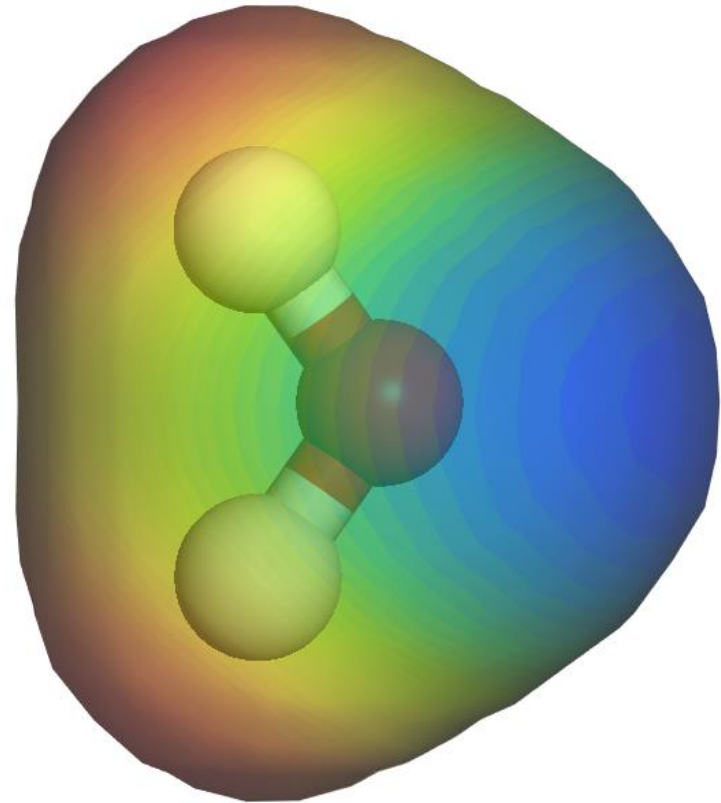
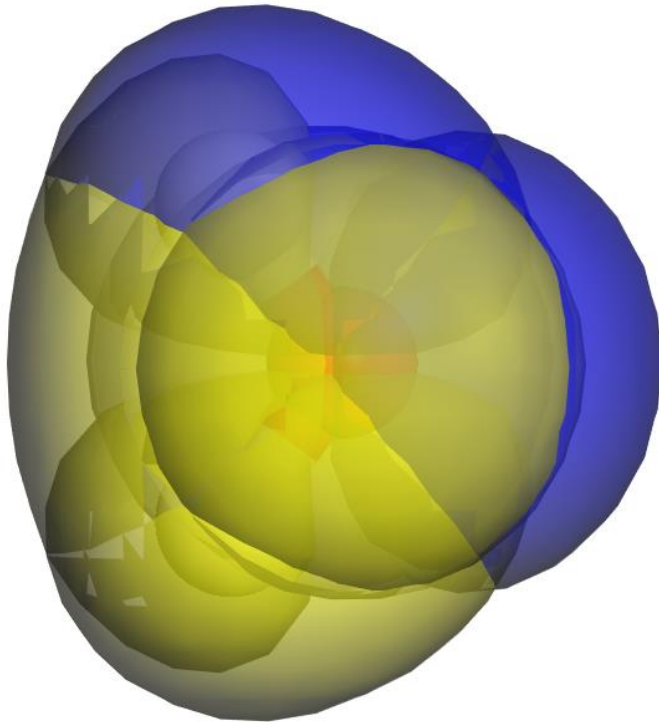
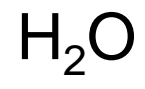
Is heksagonal struktur



Elektrontetthet

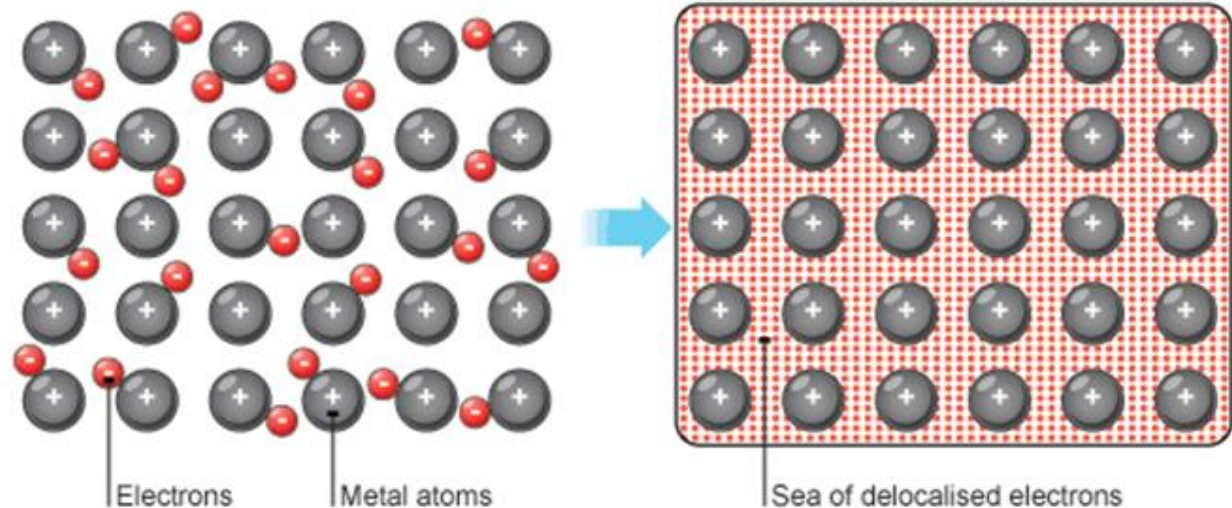


Elektrontetthet med
ladningsfordeling



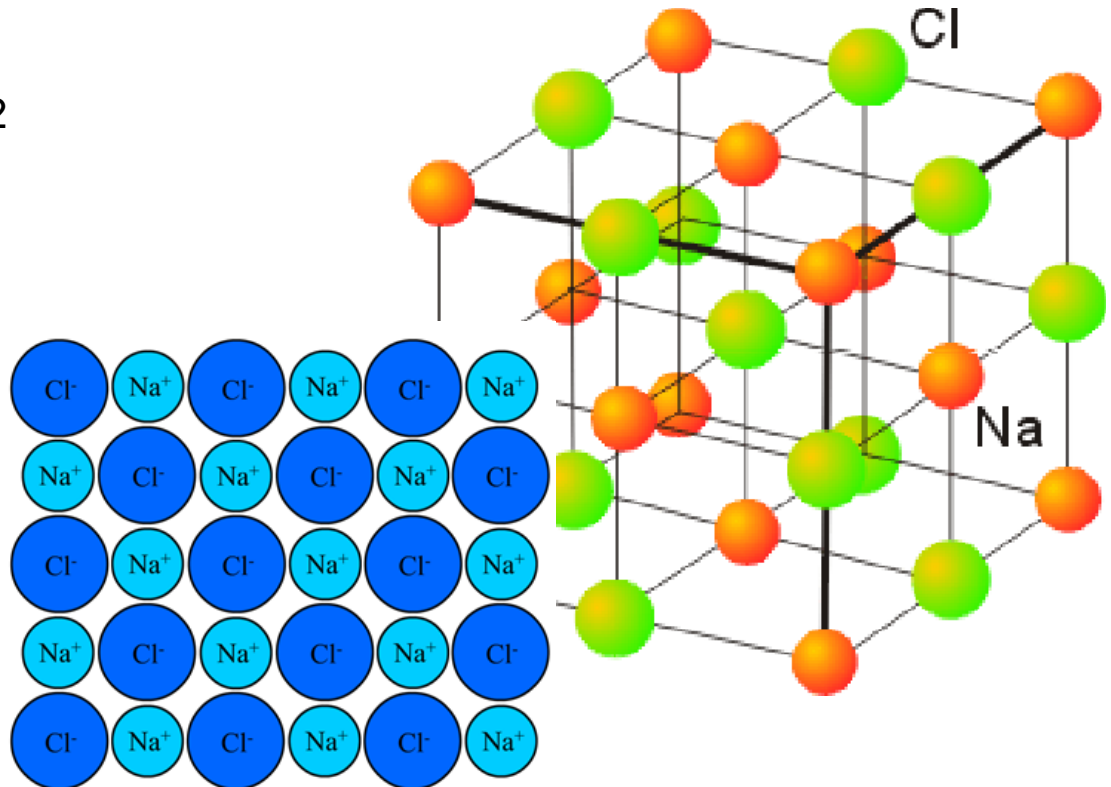
Metallisk binding ("metallenes binding")

- Ikke nok valenselektroner til å fylle oktetter
- Deler elektroner med flest mulig andre; elektron-sjø
- Ekvivalent med resonans-modellen
- Ikke rettede bindinger
- Kulepakking
- Høye koordinasjonstall
- Leder strøm
- Smibare
- Metallisk glans



Ionisk binding ("saltenes binding")

- Ikke dele, men *fordele* elektroner for å oppnå full oktett
- Forskjell i elektronegativitet > 2
- Ladede kuler
- Elektrostatiske krefter
- Sprø, ikke-ledende
 - elektronene bundet
 - men ioneledere når smeltet
- lav koordinasjon
 - store anioner
- lav tetthet
- "Salter"
- Grupper kan være kationer og anioner;
 - NH_4^+ , NO_3^- ; $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$

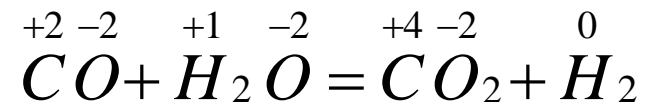


Figur fra Shriver and Atkins: Inorganic Chemistry

Viktig!

Formelle oksidasjonstall

- Tillegges grunnstoffene i et sett regler for forbindelser mellom ulike grunnstoffer. Tar hensyn til elektronegativitet og antall valenselektroner:
 - Fluor har alltid formelt oksidasjonstall -1
 - Oksygen har oksidasjonstall **-2**, -1 eller $-\frac{1}{2}$, unntatt i forbindelse med fluor.
 - Hydrogen har oksidasjonstall +1 eller -1.
 - Andre grunnstoffer har oksidasjonstall som gis av antall valenselektroner og ønsket om å oppnå full oktett i ytre skall, **samt av forskjell i elektronegativitet.**
 - Summen av oksidasjonstall skal være lik netto ladning for molekylet/ionet.
- Eksempel, vann-skift-reaksjonen:



Øvelse

Eks. 5-1. Bruk reglene for å sette formelle oksidasjonstall på grunnstoffene i LiF, LiH, SiC, H₂O₂, CO₂, Cr₂O₃, CaSO₄, Cl⁻, NO₃⁻. Foreslå også navn.

Løsning: Li(+1)F(-1) litiumfluorid, Li(+1)H(-1) litiumhydrid, Si(+4)C(-4) silisiumkarbid, H(+1)₂O(-1)₂ hydrogenperoksid, C(+4)O(-2)₂ karbondioksid, Cr(+3)₂O(-2)₃ kromoksid, Ca(+2)S(+6)O(-2)₄ kalsiumsulfat, Cl(-1)⁻ kloridion, N(+5)O(-2)₃⁻ nitration

Øv. 5-1. Bruk reglene for å sette formelle oksidasjonstall på grunnstoffene i MgF₂, CaH₂, MgO₂, CO, V₂O₅, SrTiO₃, OH⁻, NH₄⁺. Foreslå også navn.

Gitterenergi for ioniske stoffer

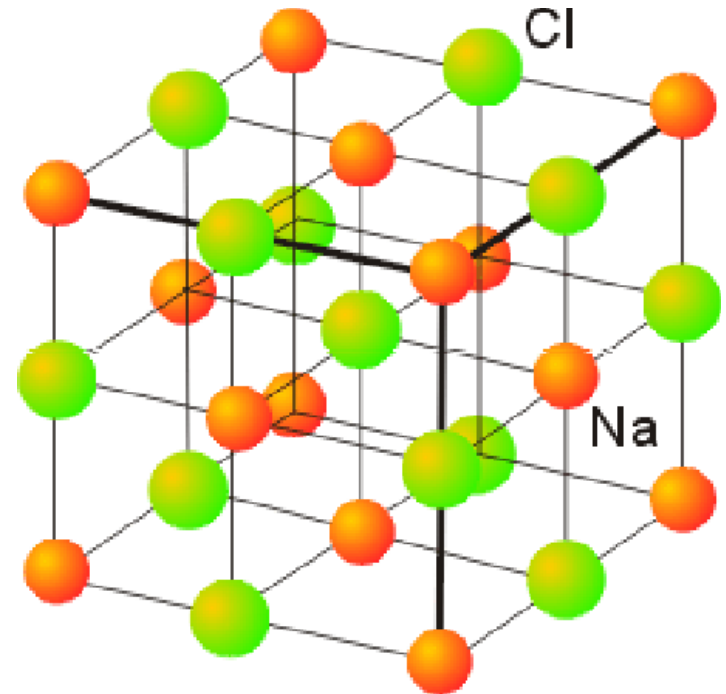
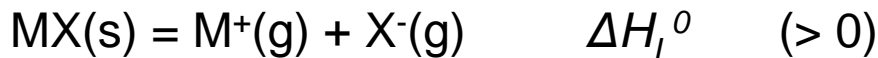
Hvilket gitter er mest stabilt?

Mest negativ ΔG^0 for følgende:



$M^+(g) + X^-(g)$ er felles referansepunkt for flere strukturer.

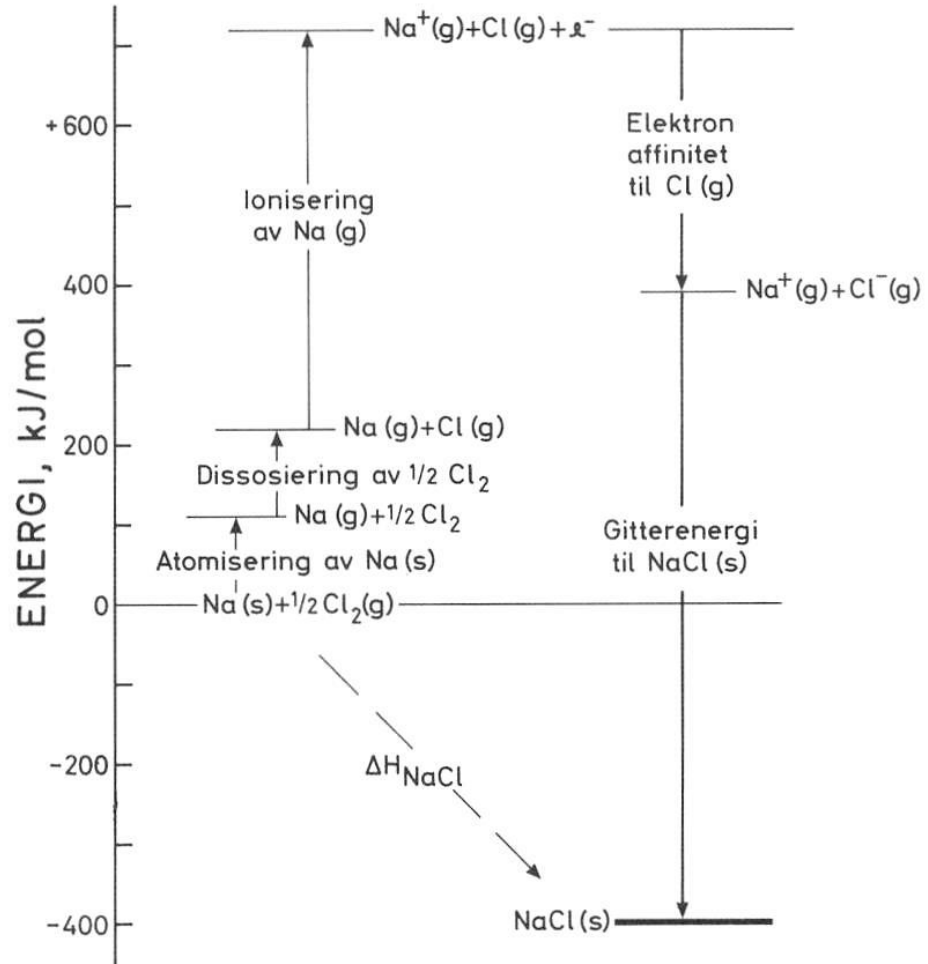
Gitterentalpi er mer vanlig å bruke, og angis ofte for den omvendte prosessen:



Figur fra Shriver and Atkins: Inorganic Chemistry

Termodynamisk modell – Born-Haber-syklus

$\text{Na(s)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{NaCl(s)}$	$\Delta_f H^0$
Atomisering (sublimasjon) av Na(s)	+109 kJ/mol
Dissosiering av $\frac{1}{2}$ mol $\text{Cl}_2(\text{g})$ $\frac{1}{2} * 242 \text{ kJ/mol} =$	+121 kJ/mol
Ionisering av Na(g)	+495 kJ/mol
Elektronopptak av Cl(g)	-349 kJ/mol
Gitterentalpi for NaCl(s)	-786 kJ/mol
Målt dannelsesentalpi for NaCl(s) fra grunnstoffene	-410 kJ/mol



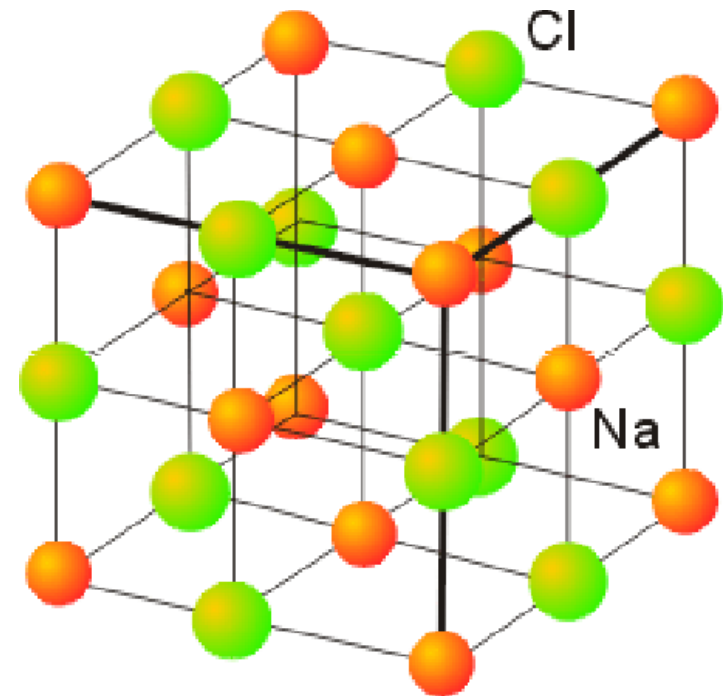
Figur fra P. Kofstad: Uorganisk kjemi

Teoretisk estimat av gitterenergi for ioniske krystaller

Elektrostatisk potensiell energi for et par ioner A, B med ladning z_A, z_B

$$E_{AB} = \frac{k_e(z_A e)(z_B e)}{r_{AB}} = \frac{z_A z_B k_e e^2}{r_{AB}}$$

Total energi for hele krystallen får vi ved å summere over alle par.



Figur fra Shriver and Atkins: Inorganic Chemistry

Eksempel: 1-dimensjonal streng

$$E_{AB} = \frac{z_A z_B k_e e^2}{r_{AB}}$$

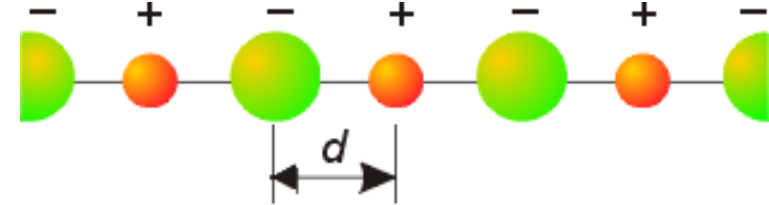
Avstand d . Ladninger $z_A = +z$ og $z_B = -z$.

For ett ions interaksjon med alle andre :

$$E_{s,ion} = -\frac{2z^2 k_e e^2}{d} + \frac{2z^2 k_e e^2}{2d} - \frac{2z^2 k_e e^2}{3d} + \dots$$

$$E_{s,ion} = -\frac{2z^2 k_e e^2}{d} \left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \dots \right) = -\frac{2z^2 k_e e^2}{d} \ln 2 = -k_e e^2 \frac{z^2}{d} 2 \ln 2$$

eller, generelt, $E_E = N_A k_e e^2 \frac{z_C z_A}{d} A$



Figur fra Shriver and Atkins: Inorganic Chemistry

A = Madelungkonstanten

1-dimensjonal streng: $A = 1,386$

NaCl-strukturen: $A = 1,748$

Gitterenergi, forts.

Tiltrekkende elektrostatiske energi :

$$E_E = N_A k_e e^2 \frac{z_C z_A}{d} A$$

Frastøtende elektrostatiske energi :

$$E_R = +N_A C' e^{-d/d^*}$$

der C' er en konstant og d^* er relatert kompressibiliteten.

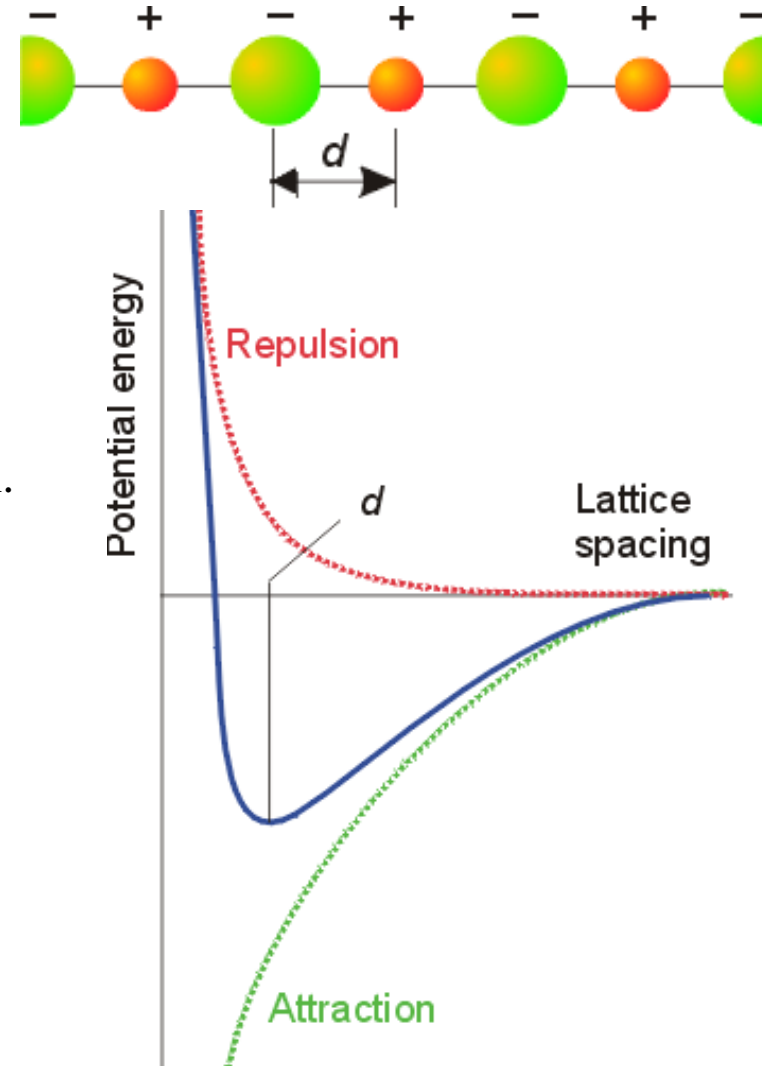
Total potensiell energi :

$$E_L = E_E + E_R = N_A k_e e^2 \frac{z_C z_A}{d} A + N_A C' e^{-d/d^*}$$

Likevekts - avstanden d_{eq} er gitt ved $\frac{dE_L}{dd} = 0$

og resultatet innsatt i E gir Born - Mayer - ligningen :

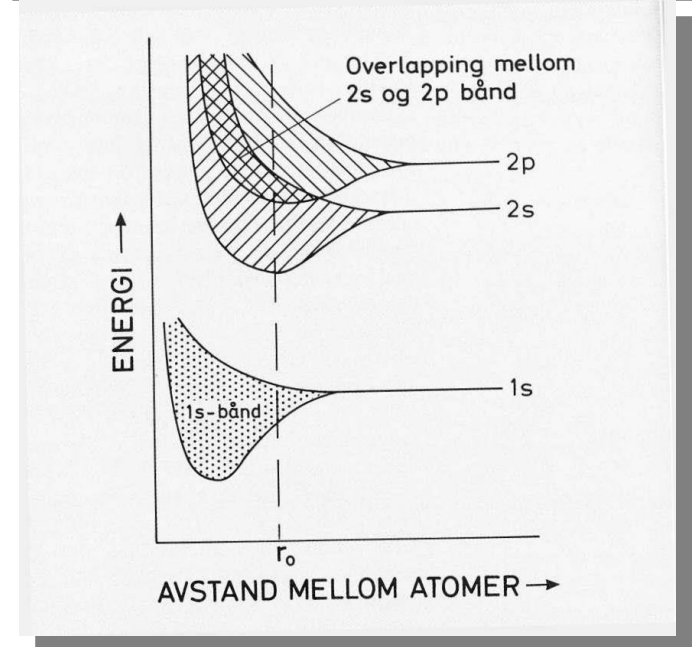
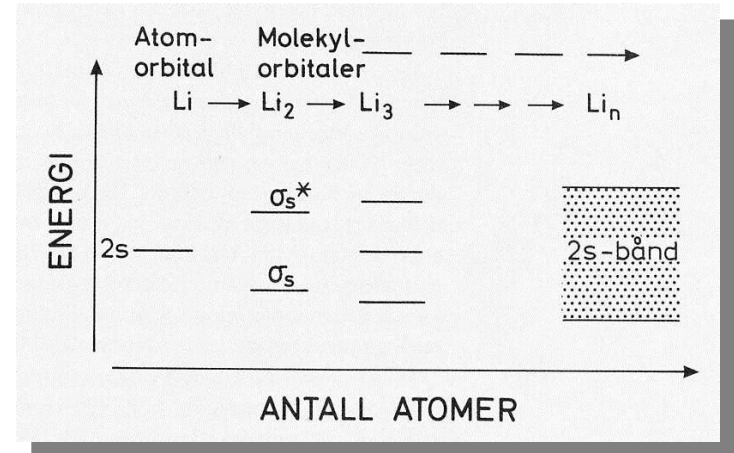
$$E_L = N_A k_e e^2 \frac{z_C z_A}{d_{eq}} \left(1 - \frac{d^*}{d_{eq}} \right) A$$



Figurer fra Shriver and Atkins: Inorganic Chemistry

Molekylorbitaler i faste stoffer; metaller

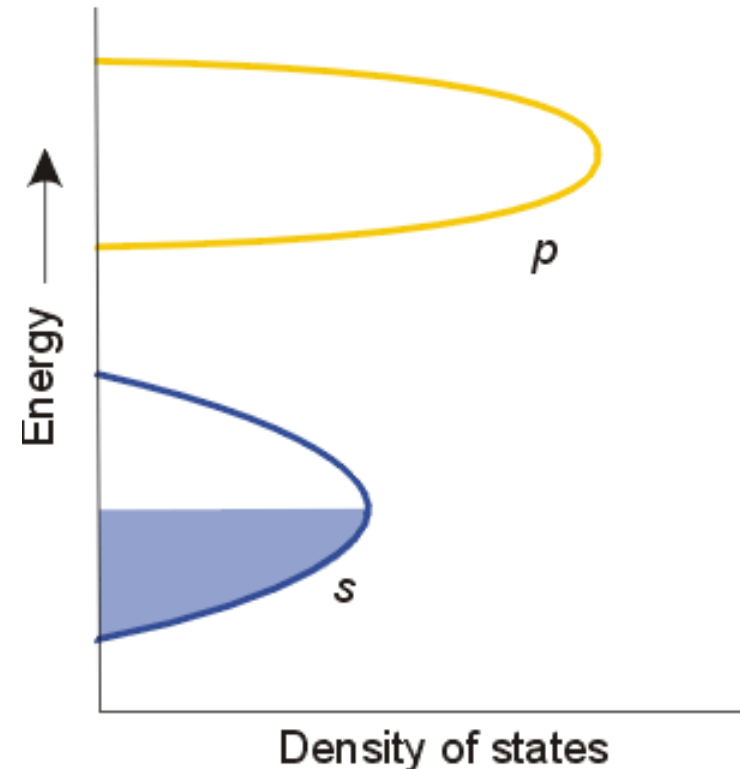
- Antall molekylorbitaler er lik antall atomorbitaler.
 - Forskjellig energi (eller kvantetall)
 - Dannelse av bånd
- Metaller (eks. Li og Be):
 - Overlapp mellom s og p ved likevektsavstand
 - Få valenselektroner – bare delvis fylling; metalliske egenskaper



Figurer fra P. Kofstad: Uorganisk kjemi

Tetthet av energier

- Tetthet av energier (Density Of States, DOS) er en mer komplisert funksjon av energien enn et "bånd" gir inntrykk av.
- Dersom et bånd er mindre enn halvfyllt får vi n-ledning (elektron-"gass")
- Dersom et bånd er mer enn halvfyllt får vi p-ledning ("hull-gass")

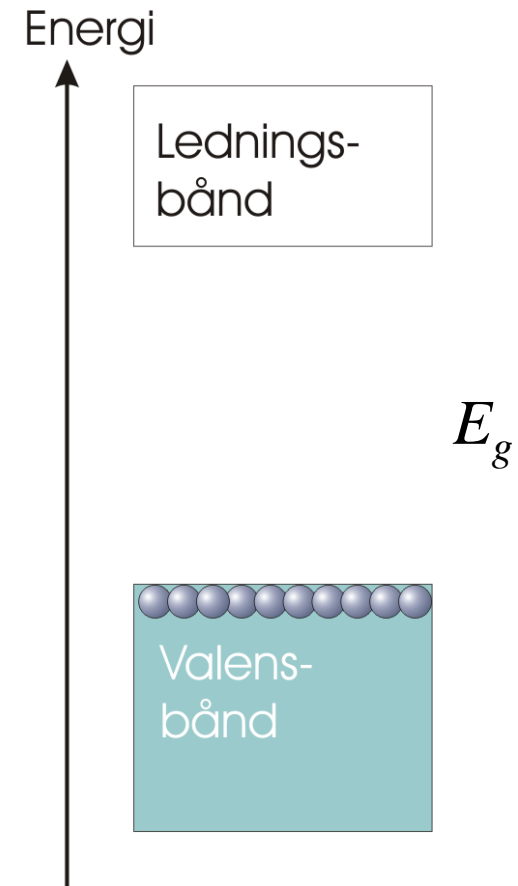


Figur fra Shriver and Atkins: Inorganic Chemistry

For ordens skyld: p'en i p-ledning har ikke noe med p-orbitaler å gjøre.....

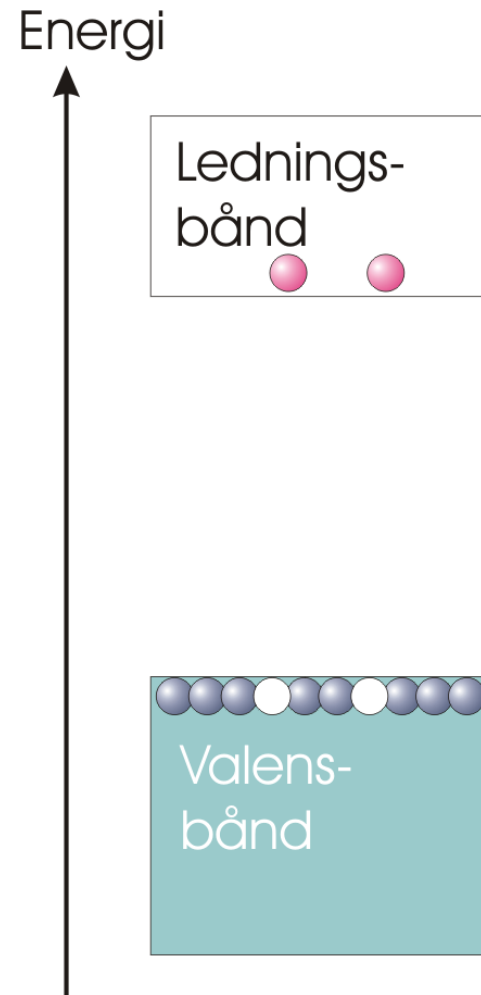
Valens- og ledningsbånd; båndgap

- Molekylorbitalene i faste stoffer danner bånd og forbudte "gap" i energinivåene
- Elektronrike grunnstoffer tenderer til å fylle bånd (tilsvarende fulle skall/oktett)
- Øverste fylte bånd kalles valensbåndet
- Nederste tomme bånd kalles ledningsbåndet
- Avstanden mellom de to kalles båndgapet, E_g



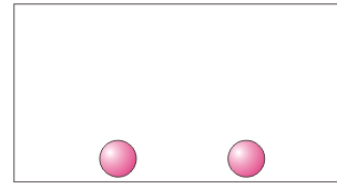
Halvledere og isolatorer

- I ledningsbåndet kan elektroner få ekstra energi og bevege seg fritt.
- I et fullt valensbånd kan elektroner ikke bevege seg – derimot kan et hull bevege seg.
- $T=0$: Ingen ledningselektroner eller hull. Isolator.
- $T>0$: Entropi fører til fordeling av elektroner på valens- og ledningsbåndene: Halvleder.
- Avhenger av T og E_g



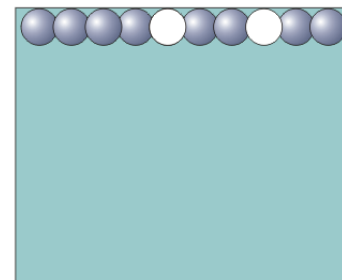
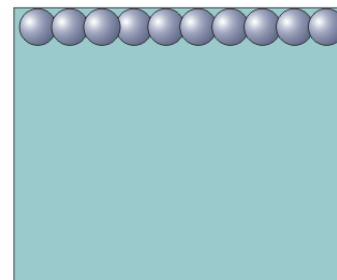
Doping

- Elektronrike fremmede species (dopanter) som holder dårlig på elektronene introduserer elektronnivåer med høyere energi enn vertskapets egne: vi får *donomivåer* høyt i båndgapet.



- Kan ved $T > 0$ lett donere elektroner til ledningsbåndet: n-leder

- Elektronfattige fremmede species som ønsker elektroner introduserer tomme elektronnivåer: vi får *akseptomivåer* lavt i båndgapet.



- Kan ved $T > 0$ lett akseptere elektroner fra ledningsbåndet: p-leder

Nanoteknologi – litt historie

- 29. desember 1959:
Richard P. Feynman (1918-1988):

Foredrag for American Physical Society:

"There's plenty of room at the bottom – an invitation to enter a new field of physics".



se for eksempel.

<http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>

- De neste 20 årene skjedde det imidlertid lite...

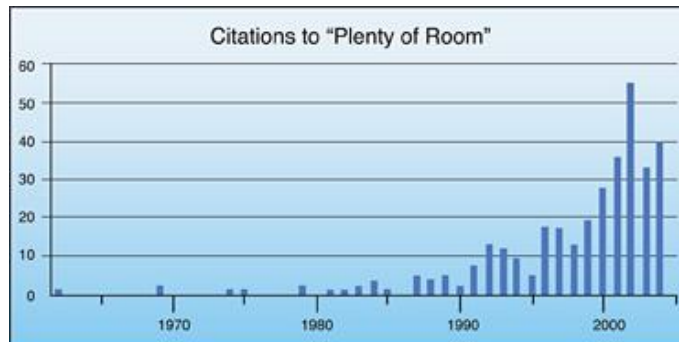


Figure by Chris Toumey

(Hvorfor?)

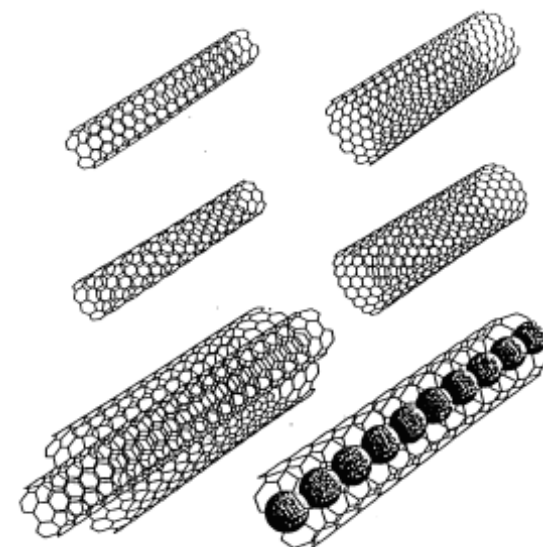
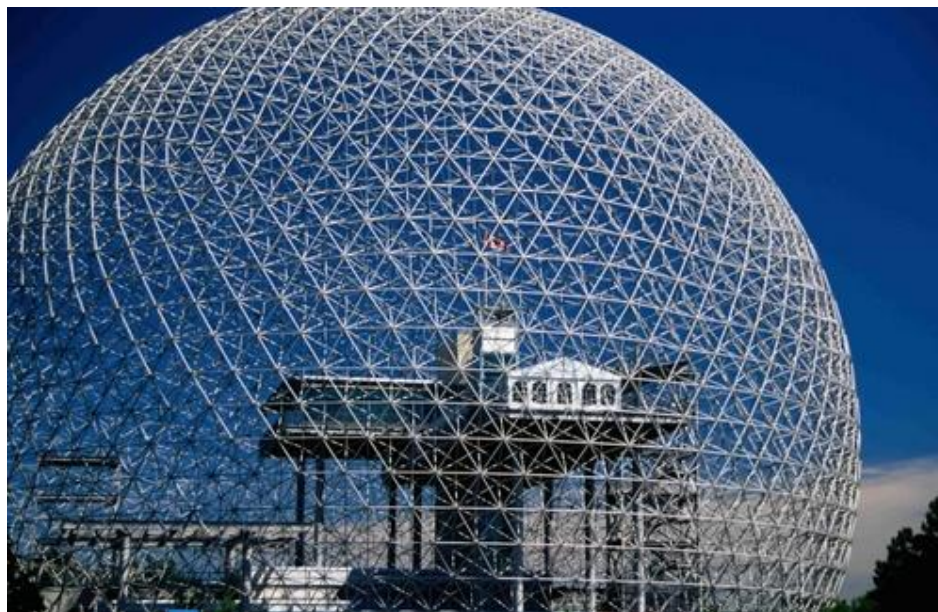
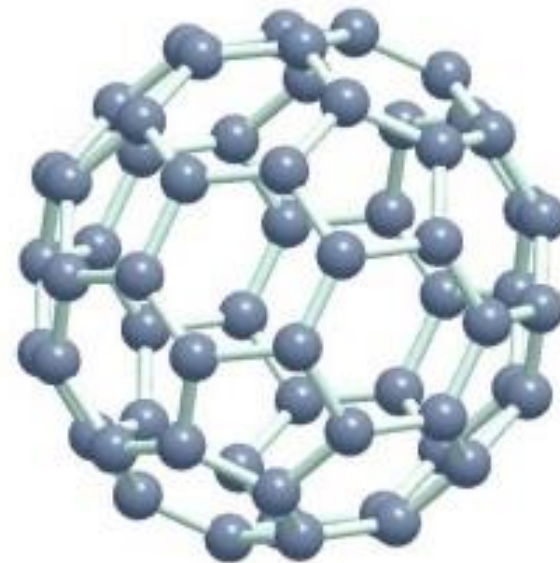
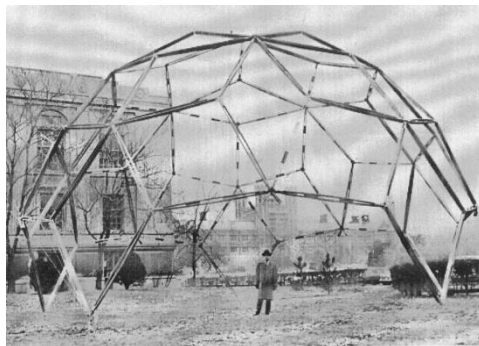
..., men så oppdaget vi en ny form for karbon..

...og en ny måte for å se og manipulere atomer og molekyler på overflater

C_{60} -molekylet (1985) og karbon-nanorør

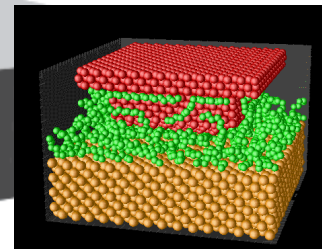
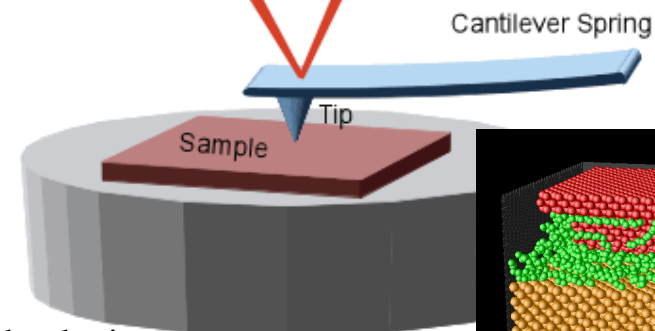
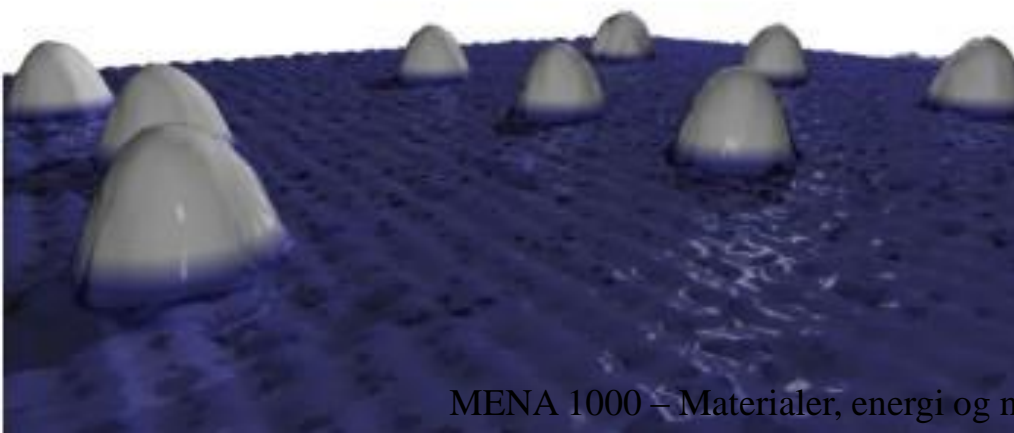
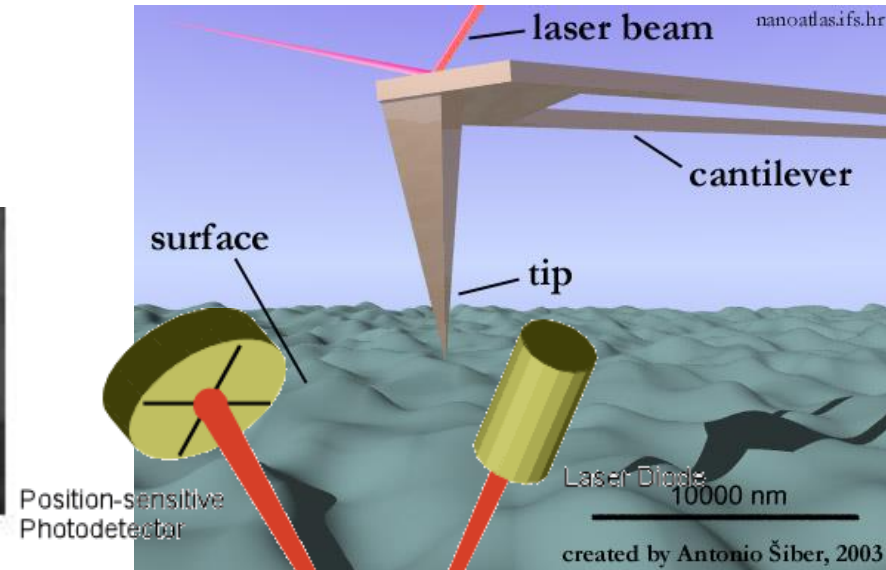
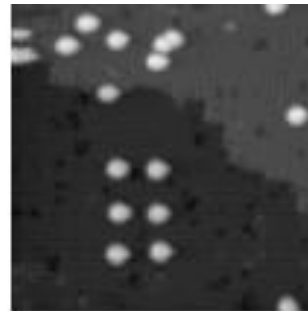
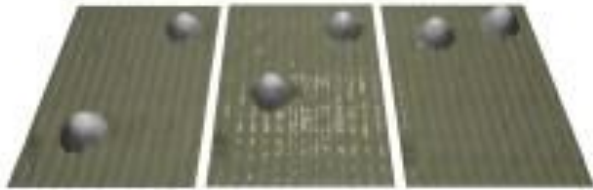


- R. Buckminster Fuller
- Buckminster-fullerene
- “Fotballmolekylet”
- Fullerener
- Fullerider
- Karbon-nanorør



Sveip-probe-mikroskopene (SPM, 1981)

- En superspiss nål sveiper over overflaten til et materiale
- Sveip-tunnelerings-mikroskopet (STM): Tunnel-strøm av elektroner til overflaten
- Atomic force microscope (AFM): Nåla avbøyes av kraften fra atomene i overflaten





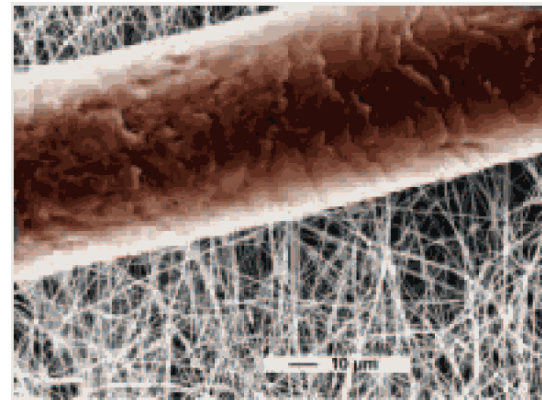
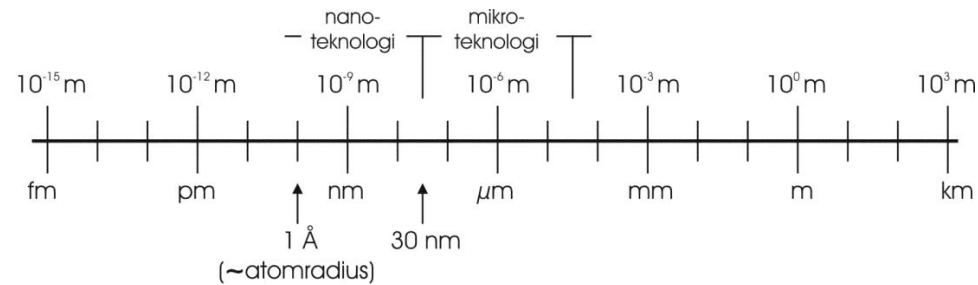
Nano

Dimensjoner og definisjoner

Nanoteknologi – dimensjoner og noen definisjoner



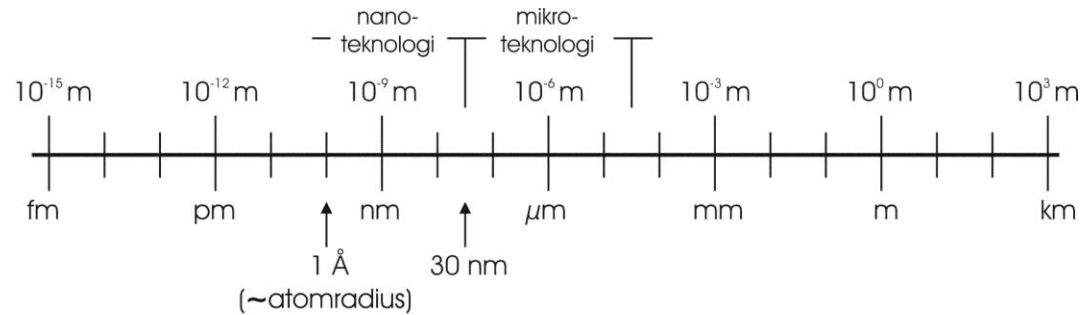
- Nanos (gresk) = ”dverg”
- $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 10 \text{ \AA}$
- **Nanoteknologi omfatter strukturer på $< 30 \text{ nm}$ (ca. 100 atomer)**
- Andre sier at nanoteknologi omfatter strukturer på 1-100 nm
- Nanometerskalaen er skalaen naturen bruker til sine konstruksjoner
 - bio, mineral, biomineralsk



Nanoteknologi – dimensjoner og noen definisjoner

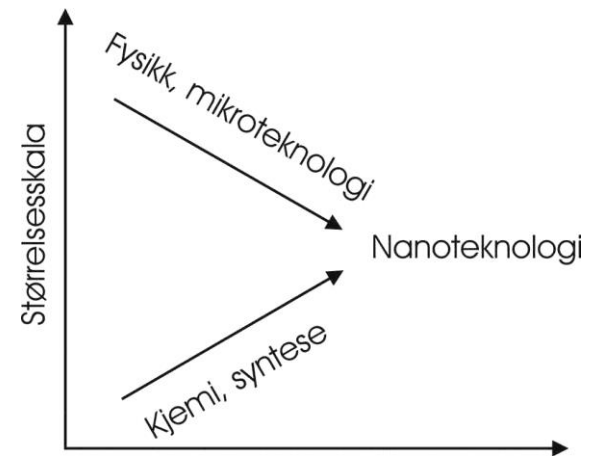


- Fysikk:
 - Minskende dimensjoner mot nanoteknologi
 - Top-down



- Kjemi:
 - Økende dimensjoner mot nanoteknologi
 - Bottom-up

- **Nanoteknologi er krysningpunktet (i dimensjon) mellom fysikk og kjemi**



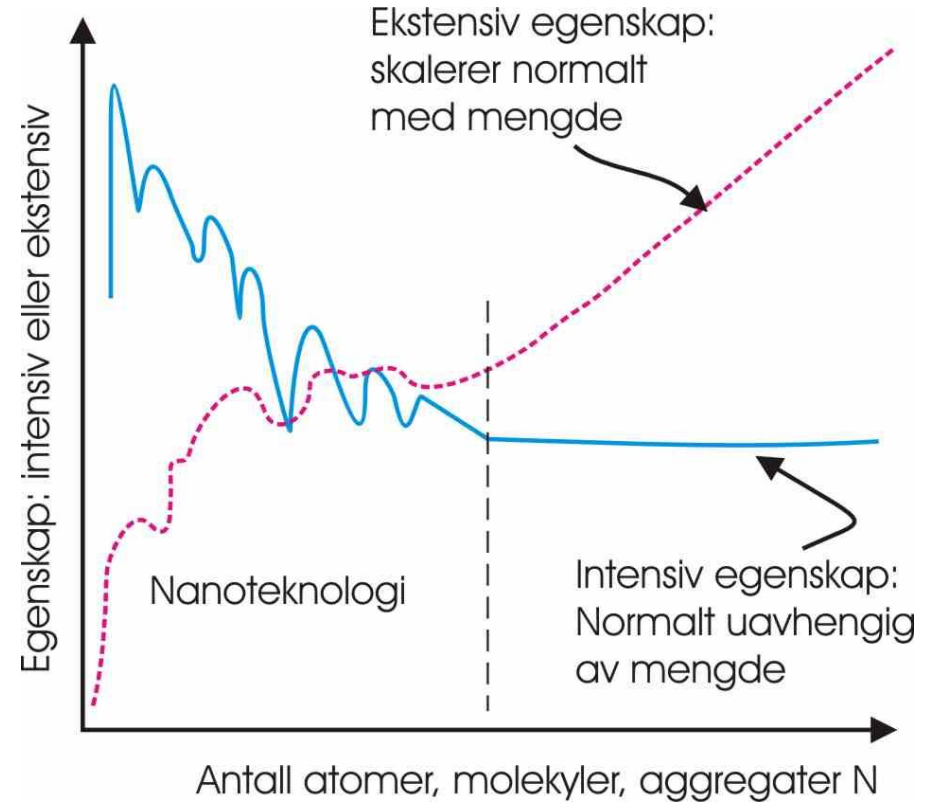
”Konvergerende teknologier”

Nanoteknologi – definisjoner forts.

- **Nanoteknologi: Når liten størrelse endrer materialets egenskaper, ikke forutsigbart utfra fysikkens lover.**

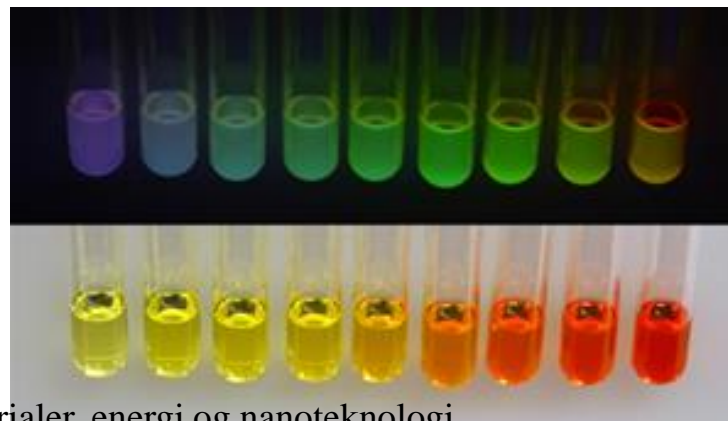
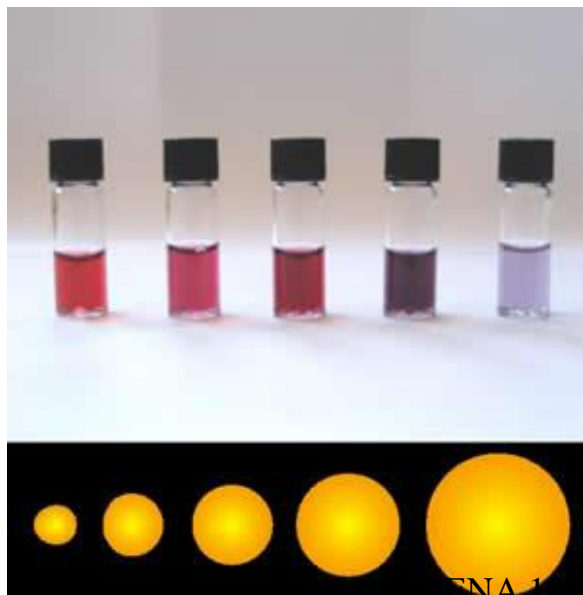
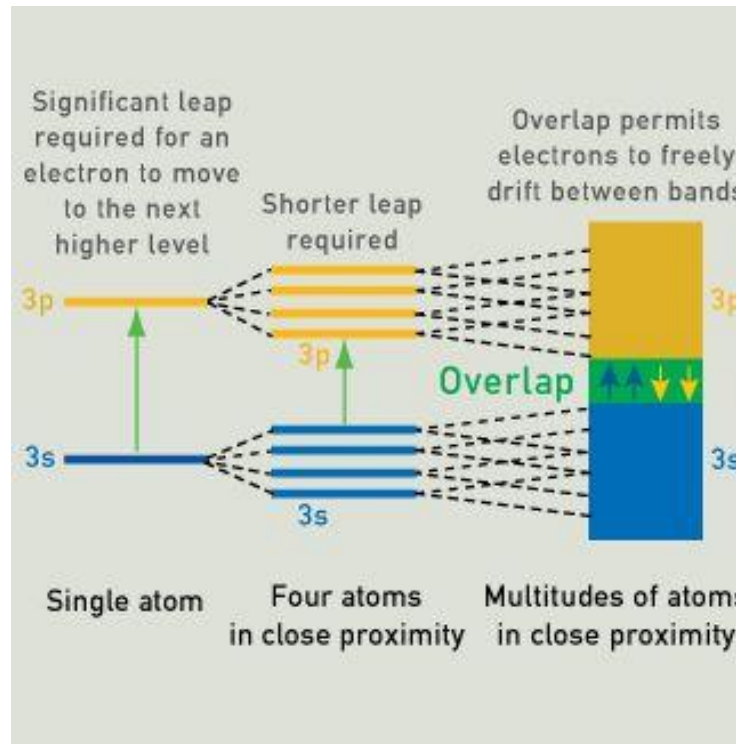
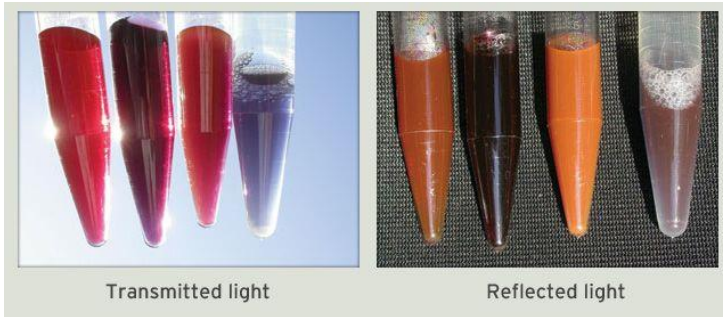
- Intensiv egenskap: Ikke konstant
- Ekstensiv egenskap: Ikke lineær med størrelse, volum

- To hovedbidragsytere:
 - Overflater blir dominerende
 - Kvantifisering av energi



Ikke alt som er gull skinner

Nye egenskaper i gull nanopartikler og clustre



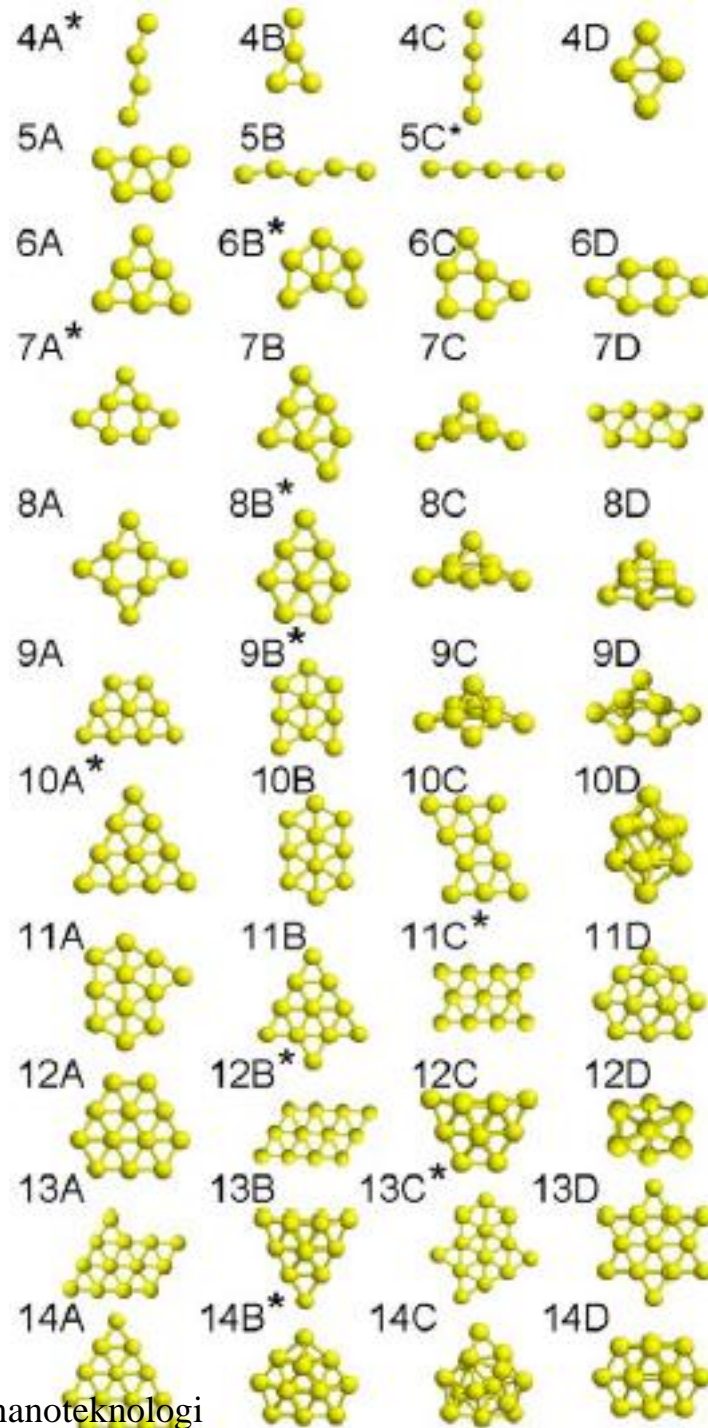
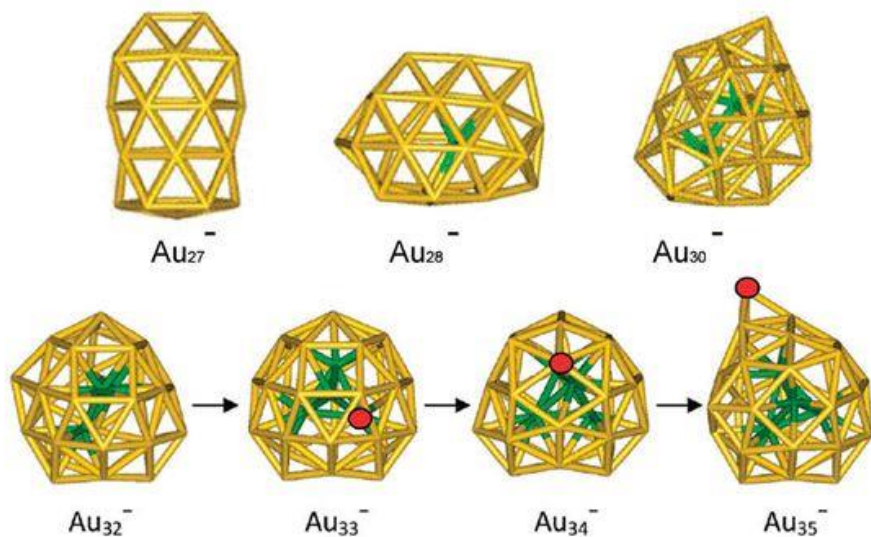
Gull nanoclustre



- Hvordan minimalisere energien?



- Gull er inert. Men nanopartikler av gull er gode katalysatorer!



Probing the Structural Evolution of Medium-Sized Gold Clusters: Au_n^- ($n = 27$ to 35)

N. Shao, W. Huang, Y. Gao, L. M. Wang, X. Li, L. S. Wang, and X. C. Zeng

J. Am. Chem. Soc. **132**, 6596-6605 (2010)

MENAP1000 – Materialer, energi og nanoteknologi

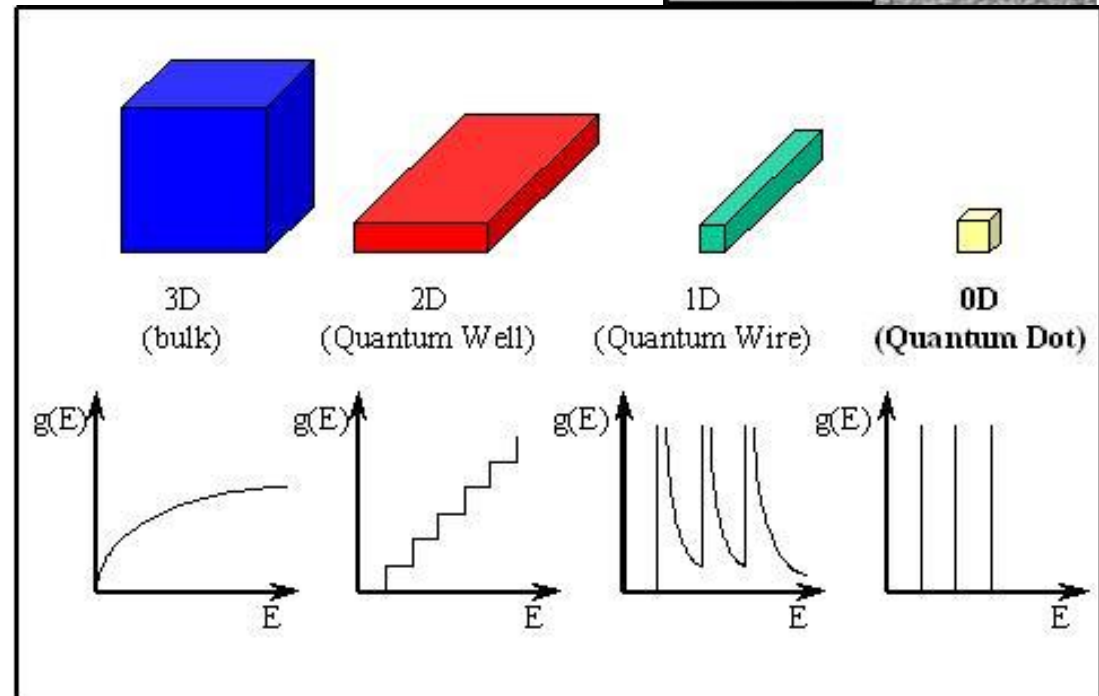
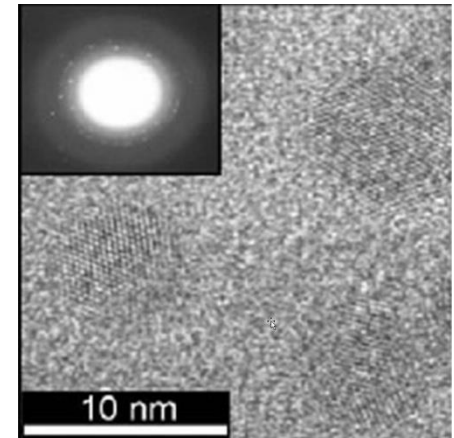
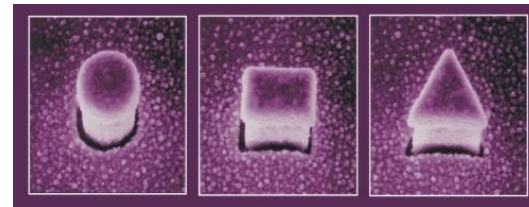
Kvanteprikker og qubits

- Elektronenes energier blir kvantisert i små dimensjoner

jfr. atomenes eller molekylene orbitaler

- Et elektron i en kvanteprikk kan for eksempel innta "lav" eller en eller flere "høye" tilstander

- Denne informasjonen kalles en *qubit*



Figur: Imperial College

Grunnstoffene – bindinger og egenskaper



Atomære

He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn

Molekylære; diatomære:

H₂ (H-H)

F₂, Cl₂, Br₂, I₂ (F-F osv.)

O₂, S₂ (O=O osv.)

N₂ (N≡N)

Molekylære; polyedre

O₃, S₈, Se₈

P₄

C₆₀

Molekylære; kjeder

S_n

(P₄)_n (rødt)

Makromolekylære

C(diamant)

Molekylære; lag

P(sort)

C(grafitt)

Halvmetaller

B, Si, Ge, As, Se

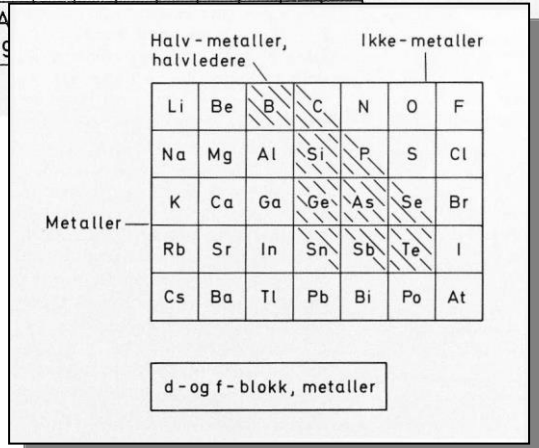
Metaller

.....Al, Ga, Sn, Sb,

1																	18				
H 1																	He 2				
Li 3	Be 4															B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
Na 11	Mg 12															Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
K 19	Ca 20															Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
Rb 37	Sr 38															In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
Cs 55	Ba 56															Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
Fr 87	Ra 88																				

3d	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30
4d	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48
5d	La 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80
6d	Ac 89									

4f	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
5f	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103



Figurer fra P. Kofstad: Uorganisk kjemi



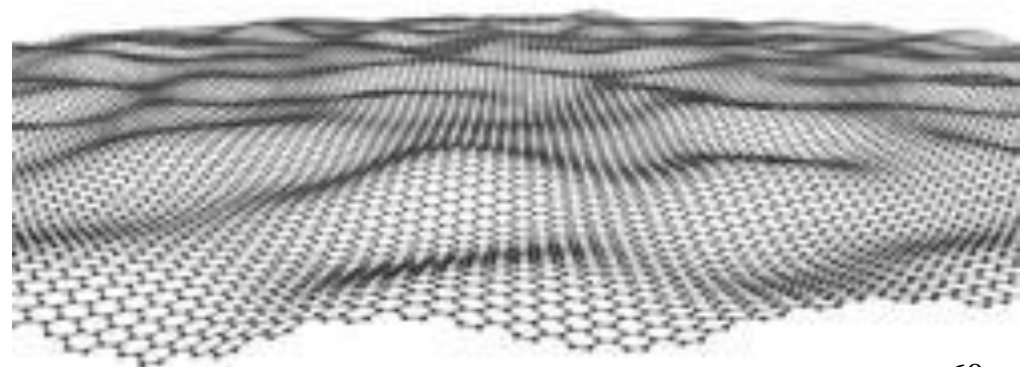
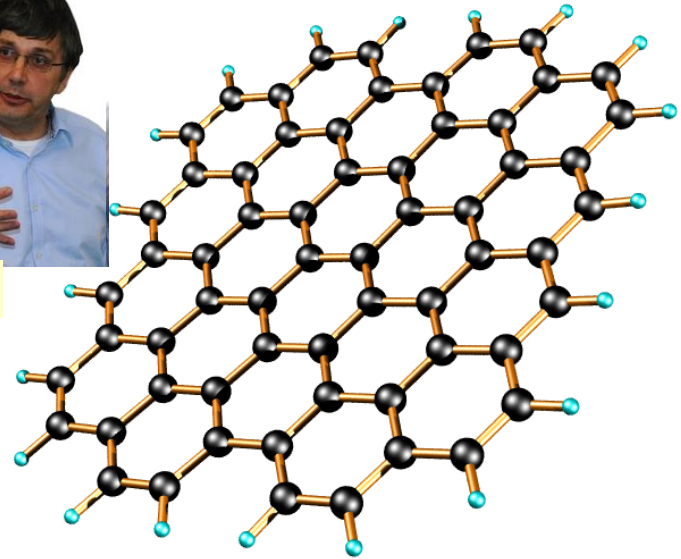
Nanomaterialer av karbon

Grafen (graphene)

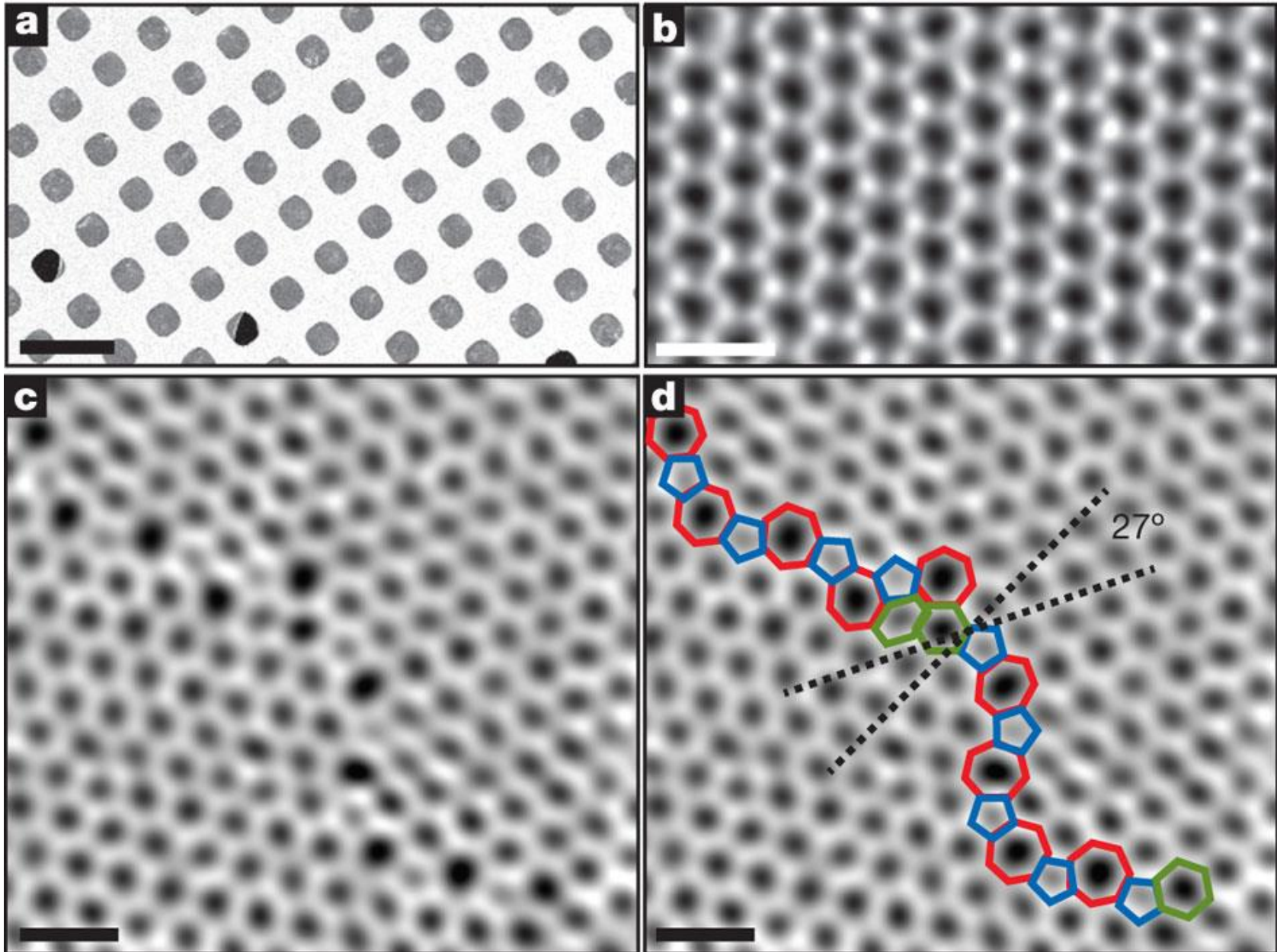
- Grafen (graphene) er enkelt-ark av grafitt (C)
- Grafenoksid “oppdaget” av Brodie, 1859
- Enkeltark av grafitt (grafen) observert på metalloverfater i 1962.
- Rene enkelt-ark karakterisert først i 2004 (Geim *et al.*)
- Ikke stabile i seg selv
- Stabiliseres av
 - terminerende O og/eller H
 - Bølgestrukturer



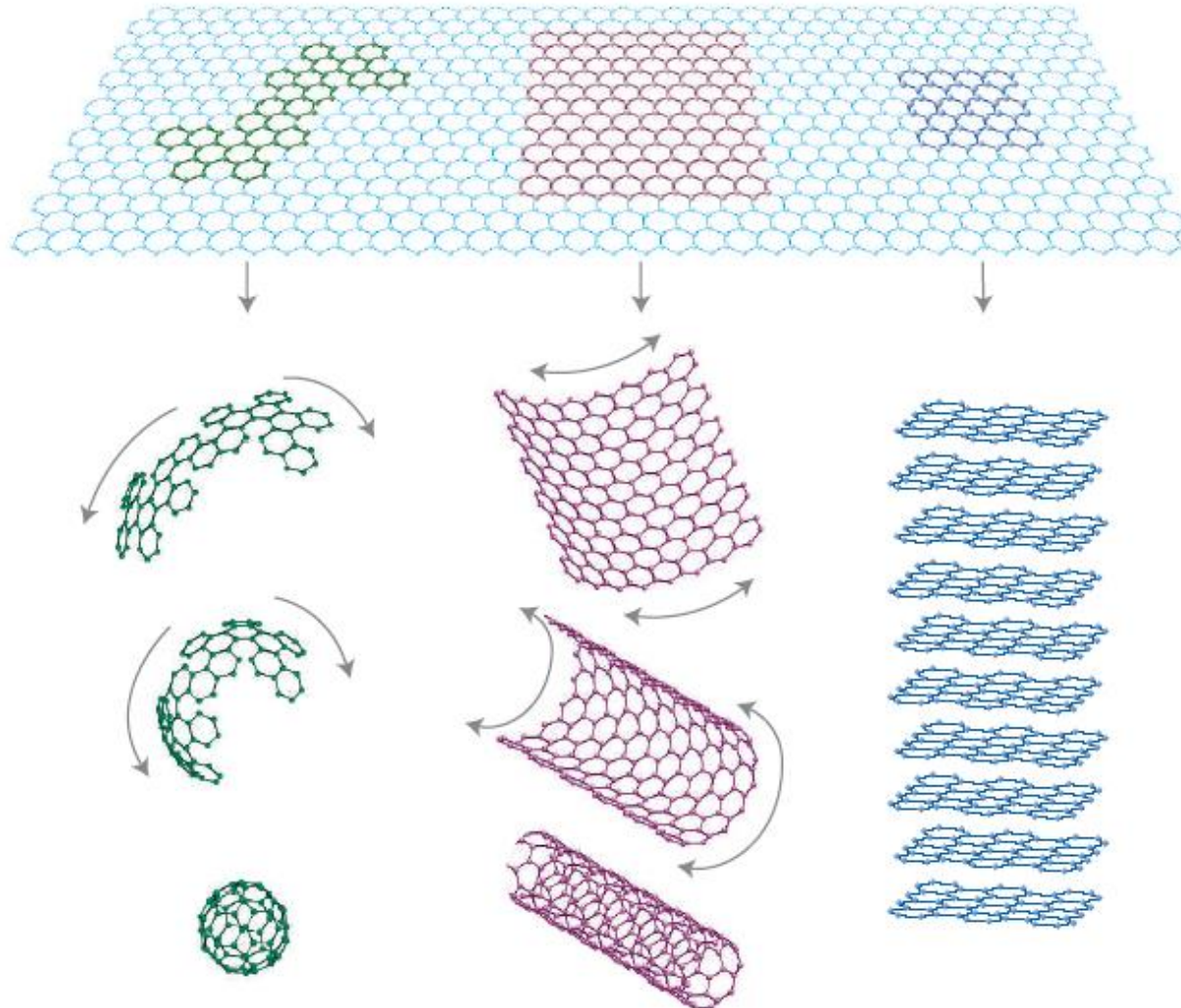
Novoselov & Geim



Grafen avbildet med SPM

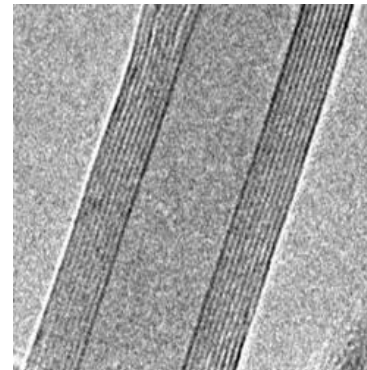
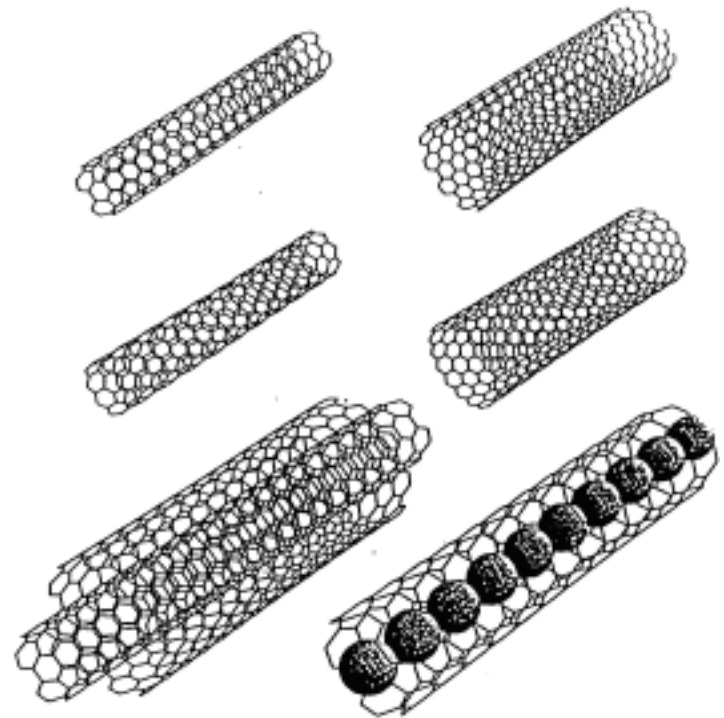


Grafen og andre karbon-nanostrukturer



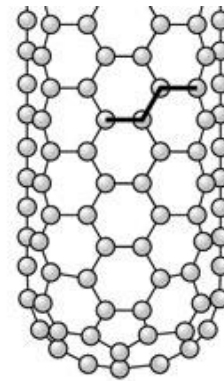
Karbon-nanorør (carbon nanotubes, CNTs)

- Single walled carbon nanotubes
SWCN, SWNT, SWCNT
- Multi-walled carbon nanotubes
MWCN, MWNT, MWCNT

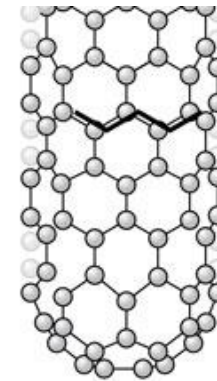


SWCN karbon-nanorør

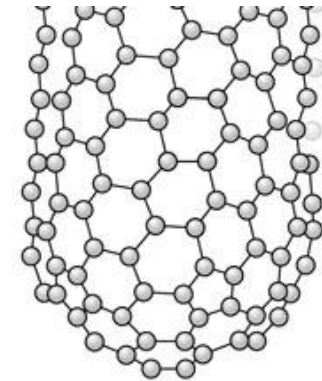
- Sterkere enn stål!
- Retning på rør vs struktur (a_1, a_2):
- (n,n) («lenestol») ofte metallisk
- $(n,0)$ («sikksakk») ofte halvledende
- $(n,m \neq n)$ («kiral»)
- Kan dopes og funksjonaliseres



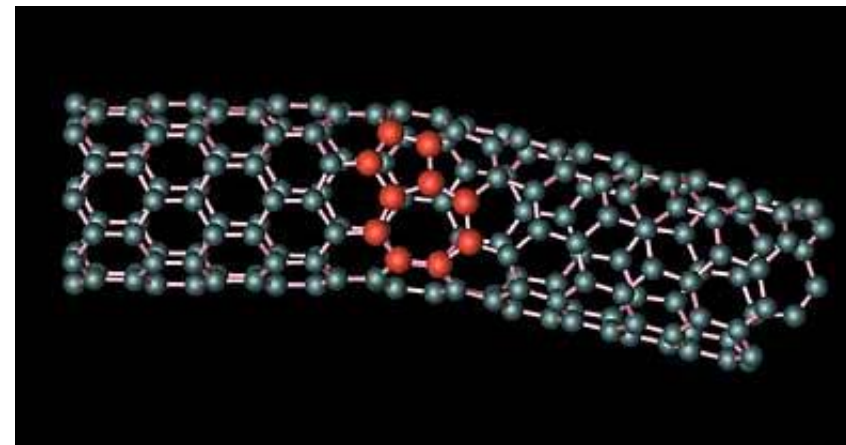
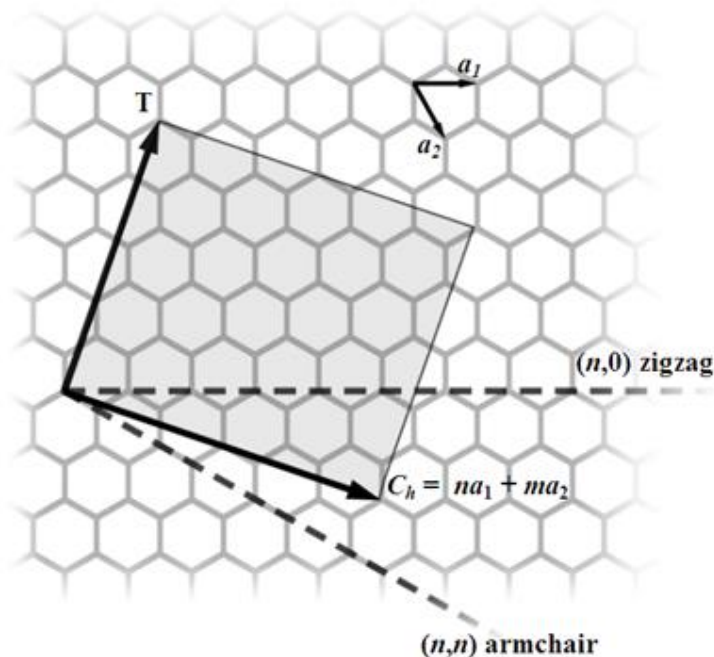
Armchair



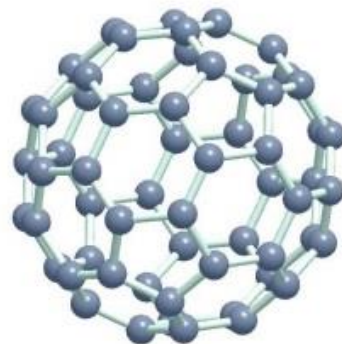
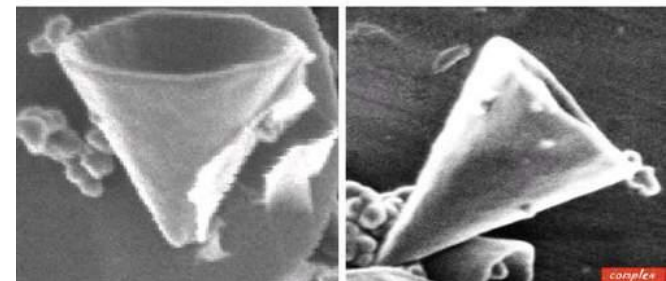
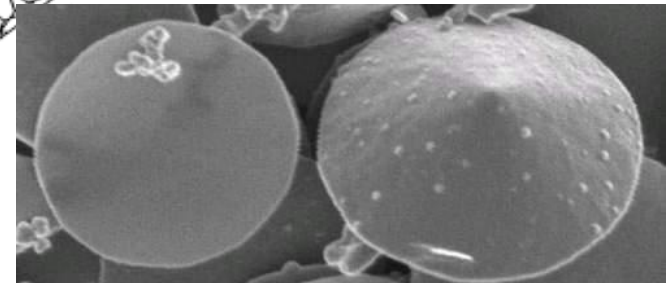
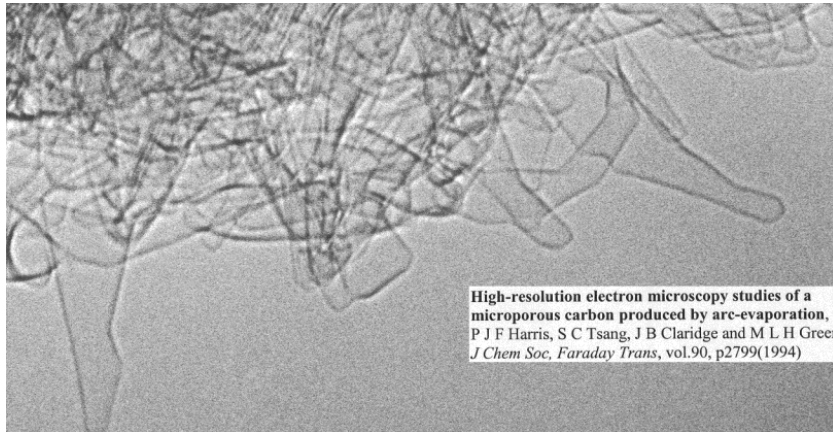
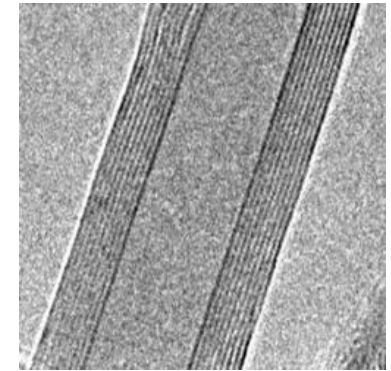
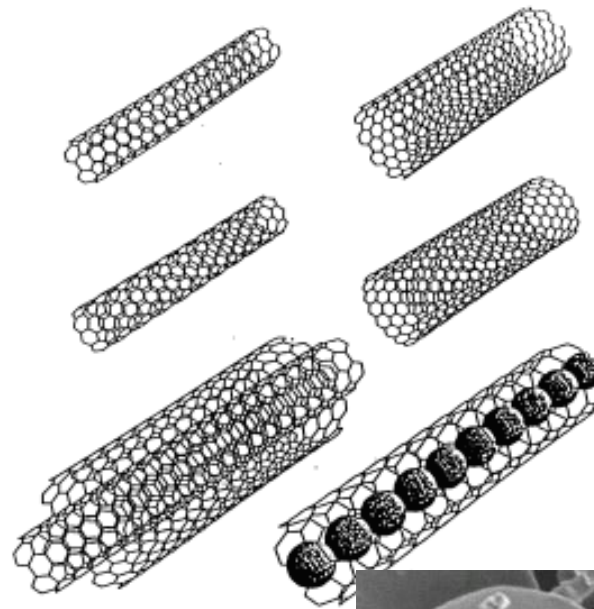
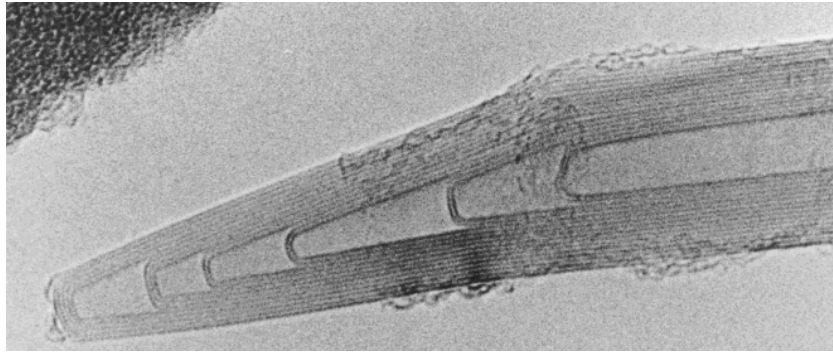
Zigzag



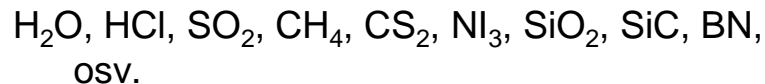
Chiral



Karbon-nanostrukturer; mange former



To ikke-metaller: Kovalent forbindelse



To metaller: Metallisk forbindelse

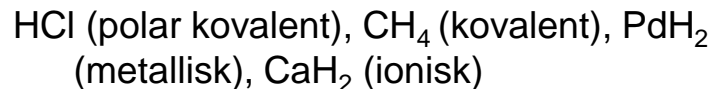


Metall og ikke-metall: Ionisk



Minkende forskjell i elektronegativitet gir minkende ionisk og økende kovalent karakter; TiB_2 , WC , $NiAs$, osv.

Hydrogen: Variabel rolle (metall/ikke-metall)



Høyere forbindelser: Komplisert, men grupper kan ofte ses på som kovalente internt og ioniske eksternt

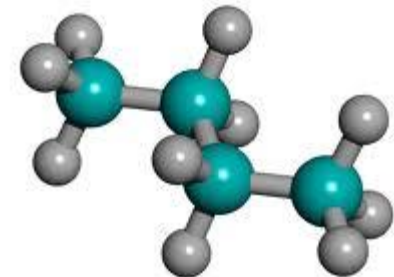
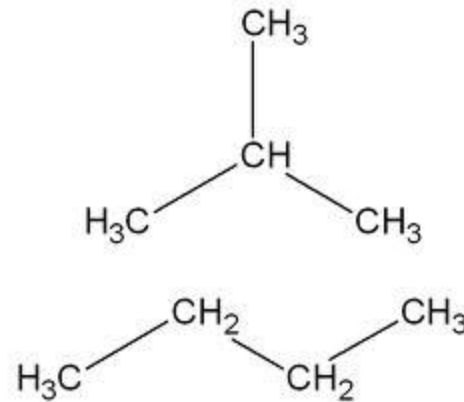


	1																		18	
1s	H 1	2																		He 2
2s	Li 3	Be 4																		Ne 10
3s	Na 11	Mg 12																		Ar 18
4s	K 19	Ca 20																		Kr 36
5s	Rb 37	Sr 38																		Xe 54
6s	Cs 55	Ba 56																		Rn 86
7s	Fr 87	Ra 88																		
			3	4	5	6	7	8	9	10	11	12								
3d	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30										
4d	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48										
5d	La 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80										
6d	Ac 89																			
			104	105	106	107														
4f	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71						
5f	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103						

Figur fra P. Kofstad: Uorganisk kjemi

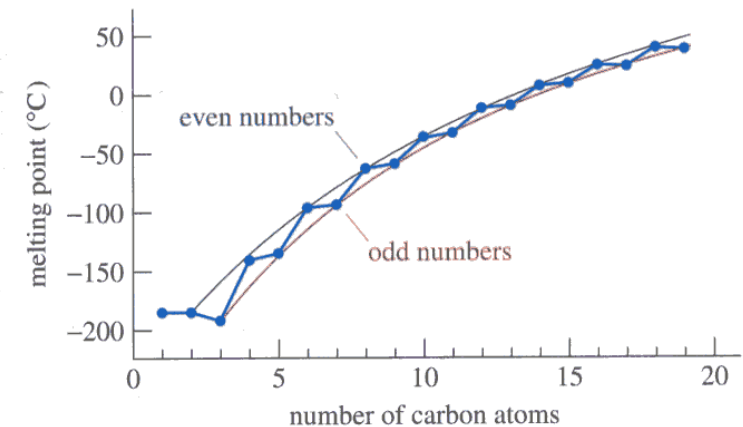
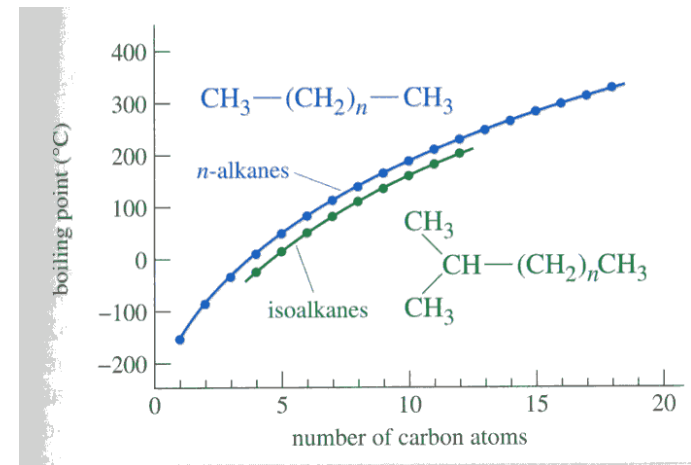
Organiske forbindelser

- Kovalente forbindelser med karbon, C
 - >30 millioner kjente organiske forbindelser
 - bare noen få, enkle karbonforbindelser regnes om uorganiske
 - karbonater CO_3^{2-} , karbider C^{4-} , cyanider CN^- , CO , CO_2
- De enkleste; hydrokarboner; alkaner
 - metan CH_4
 - etan C_2H_6
 - propan C_3H_8
 - butan C_4H_{10}
 - iso-butan
 - n-butan
 - ...
 - Generelt: $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$



Hydrokarboner

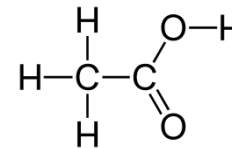
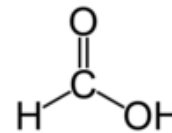
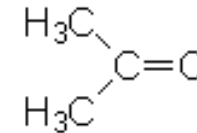
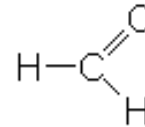
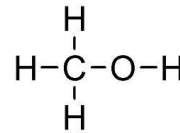
- Upolare – uløselige i vann
- Smelte- og kokepunkt øker med antall karbonatomer
- Hovedbestanddel i "olje og gass"
 - raffineres
 - fraksjonert destillasjon
 - cracking
 - dehydrogenering
 - ...
 - til asfalt...smøreoljer...paraffin, diesel, bensin...butan, propan, etan, metan
- Høyt energi-innhold



Andre organiske forbindelser

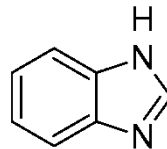
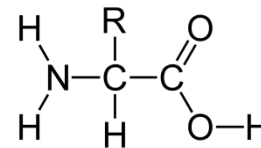
- med oxygen

- alkoholer -OH
- aldehyder -HC=O
- ketoner -CO-
- karboksylsyrer -COOH



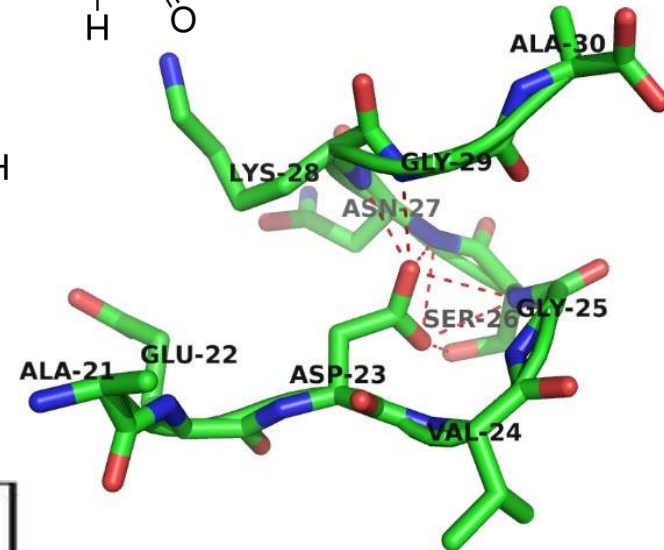
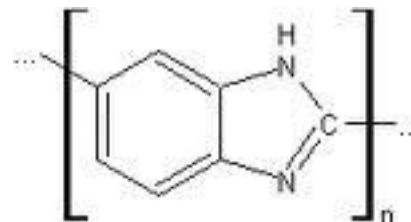
- med nitrogen

- aminosyrer; proteiner
- urea
- benzimidazol



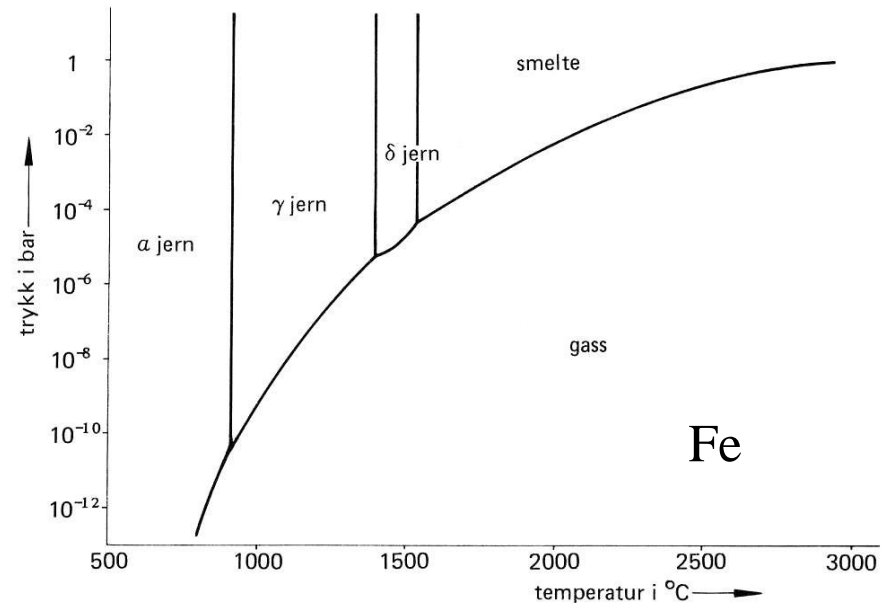
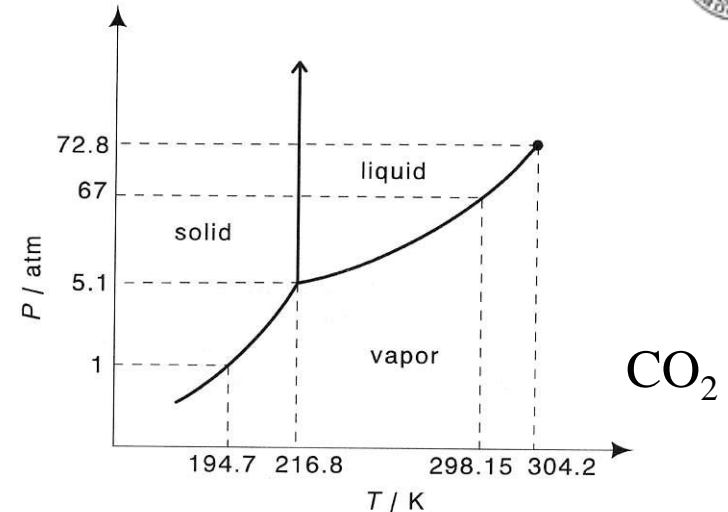
- polymerer

- polyetylen (PE)
- polypropylen (PP)
- polybenzimidazol (PBI)



Tilstandsdiagram

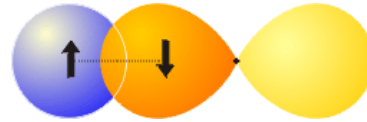
- Én komponent
 - Ett grunnstoff eller én forbindelse
 P vs T
 - Viser stabilitetsområder for forskjellige faser av komponenten
 - Et resultat av minimalisering av Gibbs energi for systemet
 - Høyere temperatur og lavere trykk: Mindre kondenserte faser
 - Trippelpunkt: Likevekt mellom fast stoff, væske og gass
 - Kritisk punkt; grense for forskjell mellom væske og gass. Over dette: Superkritisk.



Figurer fra M.A. White: Properties of Materials og A.A. Næss: Metalliske materialer

Oppsummering

Molekylorbitaler



Forenklede modeller:

VB, Lewis, VSEPR

Bindingstyper

Kovalent, Metallisk, Ionisk

Energibetraktninger for ioniske stoffer

Bånd og båndgap

Metaller, halvledere (&doping), isolatorer

Nano V&T. Nanomaterialer. Karbon.

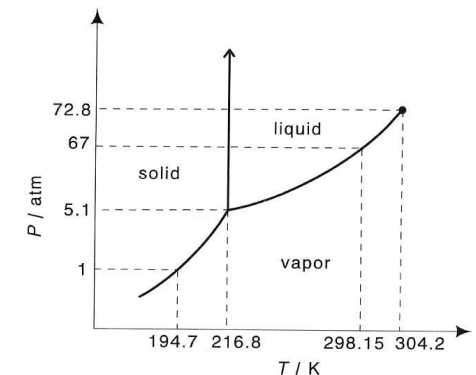
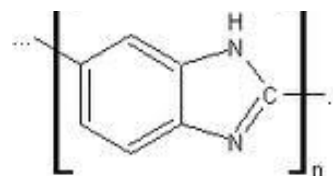
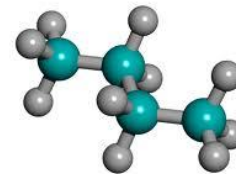
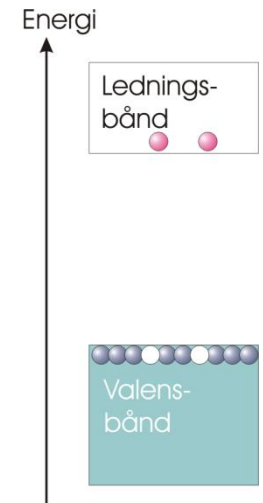
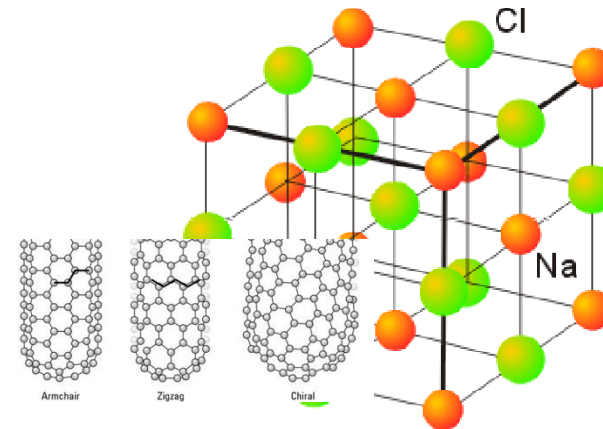
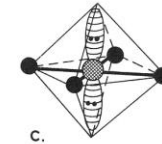
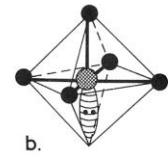
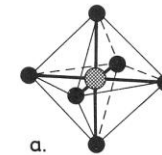
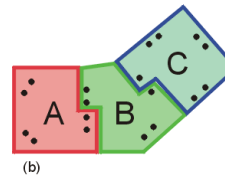
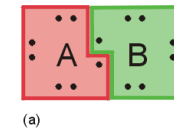
Forbindelser

Kovalente, ioniske, metalliske

Organiske forbindelser; stor gruppe

Polymerer

Tilstandsdiagram



Oppsummering – bindinger og forbindelser

<i>Type forbindelse</i>		<i>Aggregattilstand, mekaniske egenskaper</i>	<i>Typiske elektriske egenskaper</i>	<i>Andre typiske egenskaper</i>
Kovalente	Molekyler	Gasser, væsker, faste stoffer med lave smeltepunkt	Oftest isolerende	
	2-dim. sjikt	Myke, sjiktstrukturer, smøremidler		
	3-dim. nettverk	Svært harde	Isolatorer, halvledere	
Metalliske		Myke, duktile	Metalliske ledere	Metallisk glans
Ioniske		Harde, sprø	Isolatorer ved lav temperatur, ionisk ledning i smelte, løses i vann som ioner	Saltaktige