

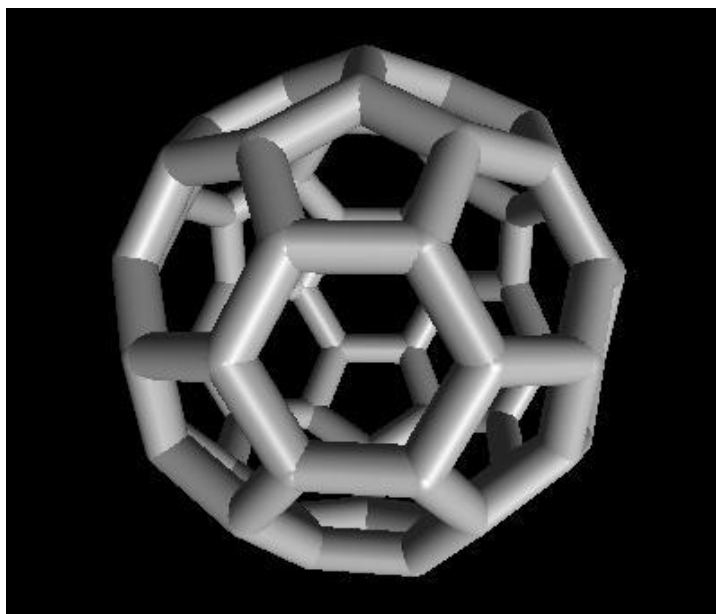


MENA1001; Materialer, energi og nanoteknologi - Kap. 5

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

Nano

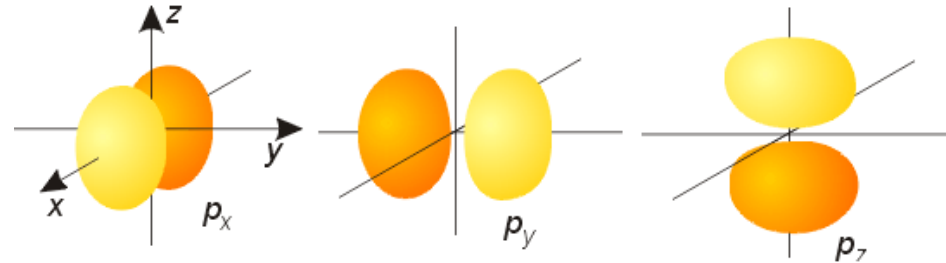
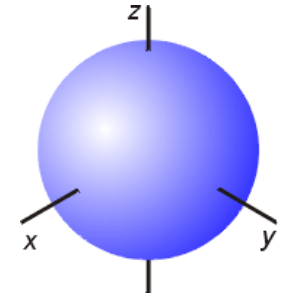
Organisk kjemi

Tilstandsdiagram

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"



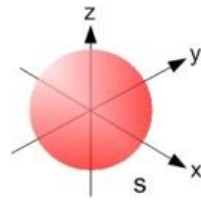
Hovedkvantetall, n (elektron skall)	Bikvantetall, l	Orbitalbetegnelse (subskall)	Magnetisk kvantetall, m_l	Antall orbitaler	Spinnkvantetall, s_i	Maksimalt antall elektroner	
1 (K)	0	1s	0	1	$\pm \frac{1}{2}$	2	
2 (L)	0	2s	0	1 } 4	$\pm \frac{1}{2}$	2 } 8	
	1	2p	-1, 0, +1		3 } 4		$\pm \frac{1}{2}$
3 (M)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



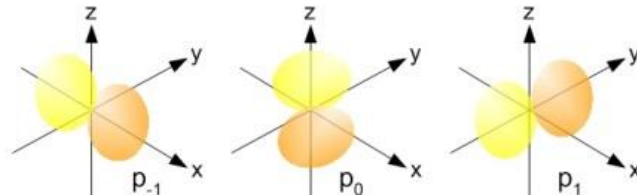
l : birkvantetallet

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

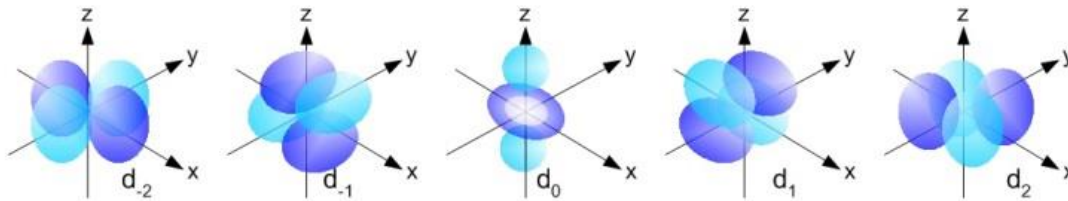
$l=0$; s



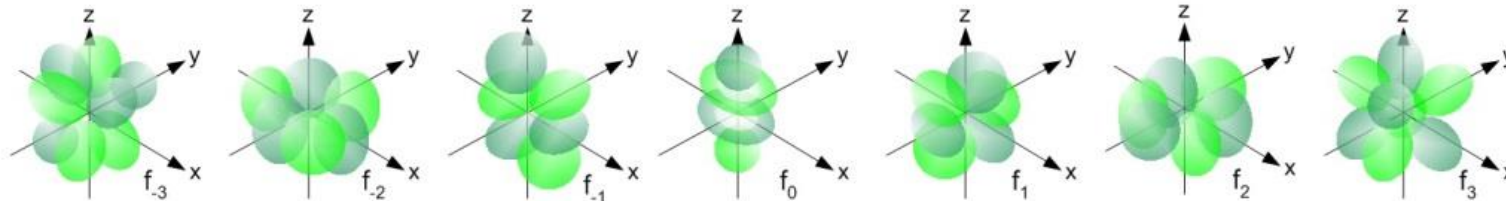
$l=1$; p



$l=2$; d



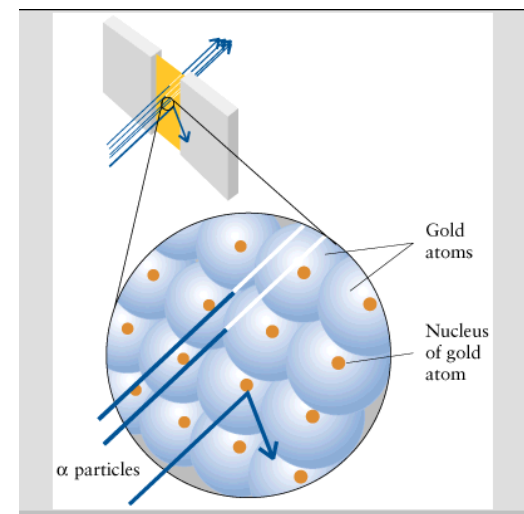
$l=3$; f



Atomenes indre struktur

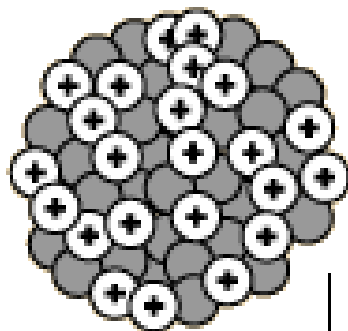
En veldig liten, men tung positiv kjerne.

Størrelsen på atomkjerne er ca 10^{-15} m



Gold Atom

Sun and gold nucleus are scaled to a radius of 1 m.

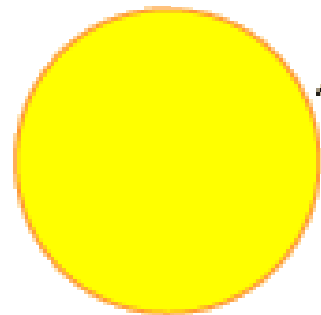


5.1 km

outermost electron

Earth

Solar System



60 m

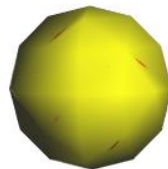
2.5 km

outermost planet

Pluto

Atomorbitaler; eksempel oksygen.

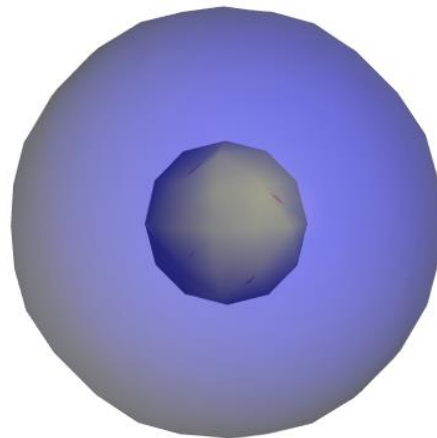
1s



Atomorbitaler; eksempel oksygen.

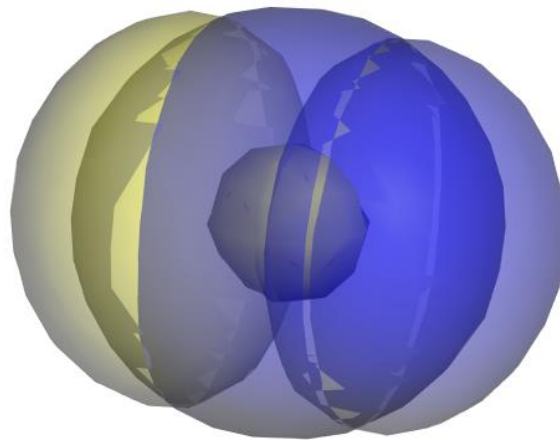
1s

2s

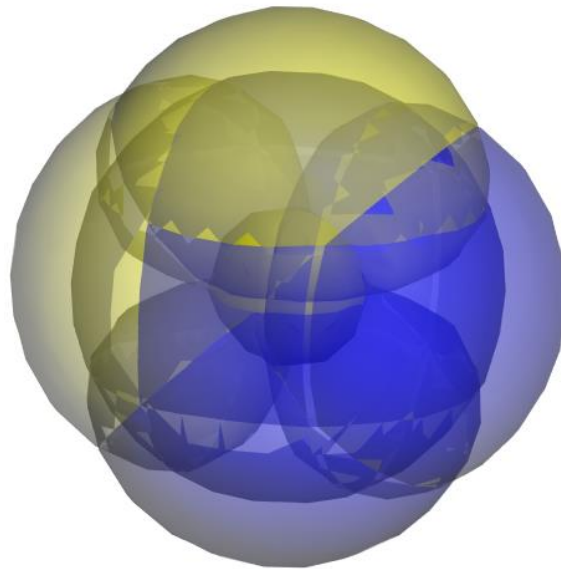


Atomorbitaler; eksempel oksygen.

1s
2s
2p_x



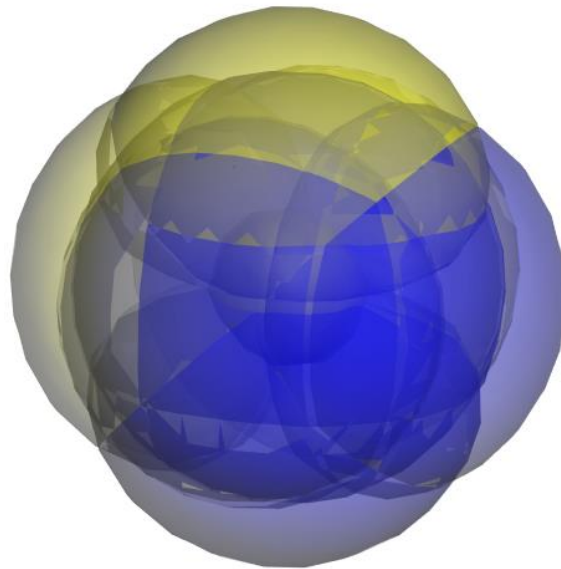
Atomorbitaler; eksempel oksygen.



1s
2s
2p_x
2p_y



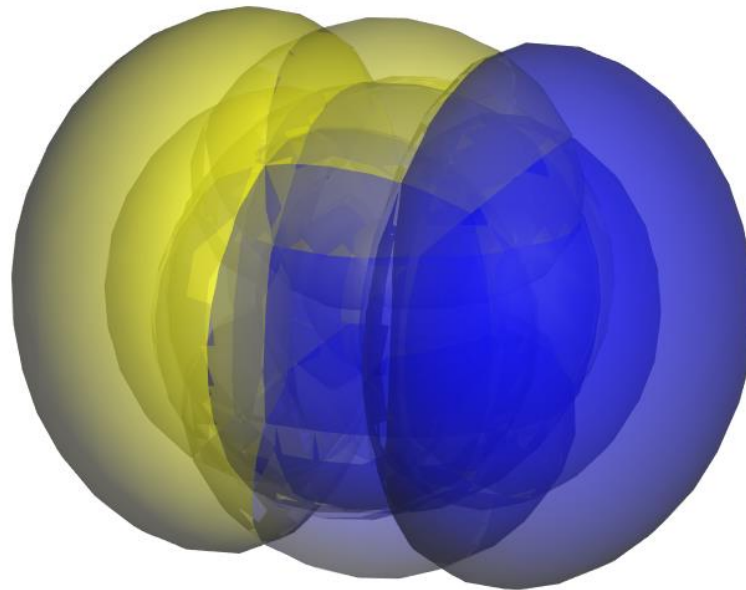
Atomorbitaler; eksempel oksygen.



1s
2s
2p_x
2p_y
2p_z HOMO



Atomorbitaler; eksempel oksygen.



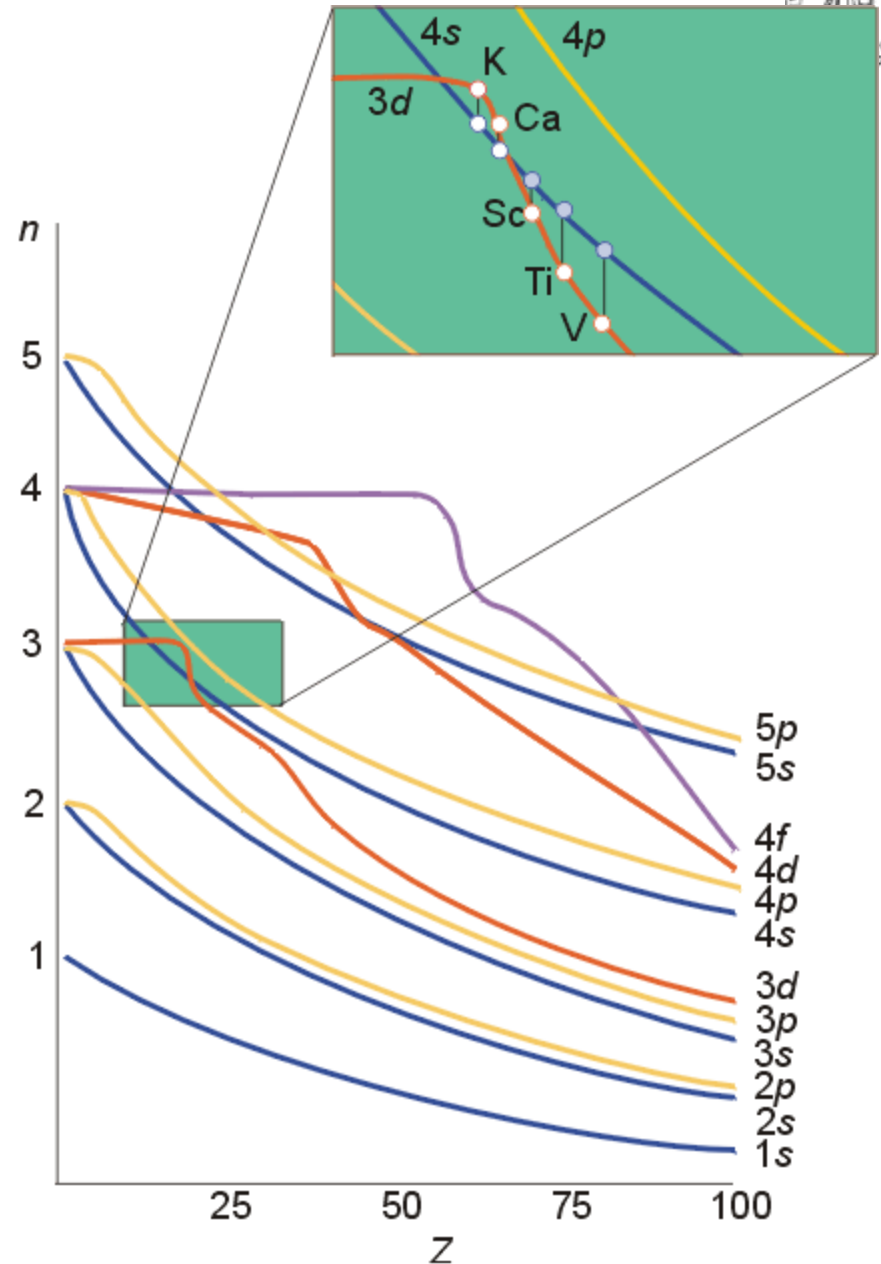
1s
2s
2p_x
2p_y
2p_z HOMO
LUMO

Høyeste fylte orbital
Laveste tomme orbital

Orbitalenergier

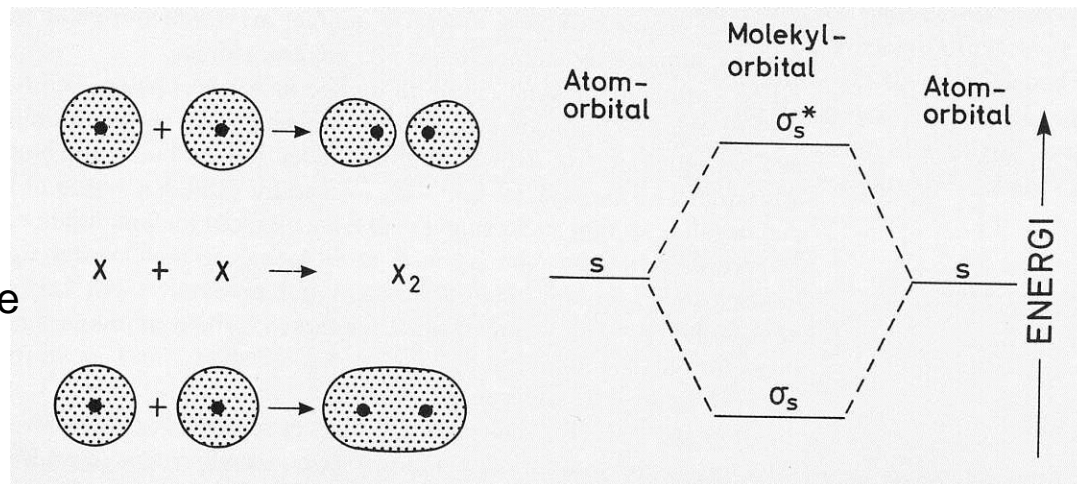
- Kvalitativt bilde av orbitalenergier for fler-elektron-atomer

Fulle og halvfulle skall er stabile.



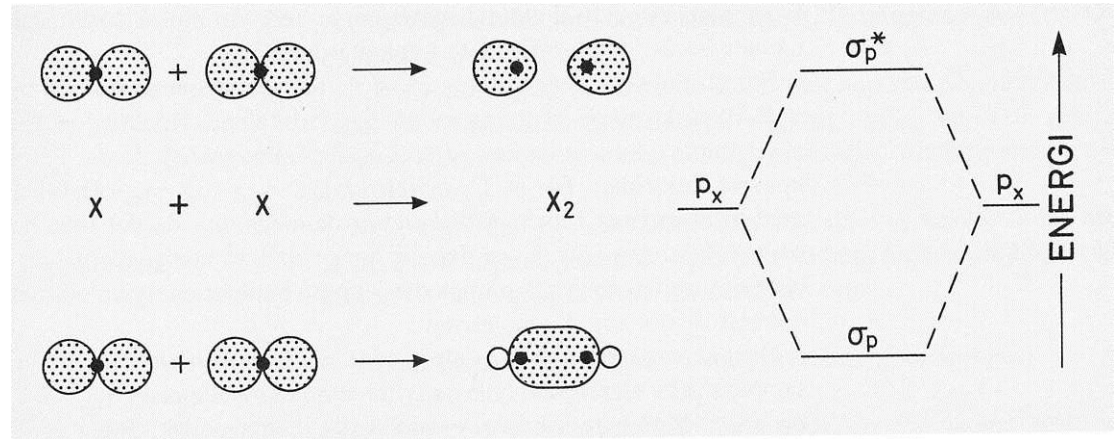
Molekylorbitaler

- Hvis to atomer er svært nær hverandre må hvert elektron forholde seg til begge kjerner og alle andre elektroner:
- Atomorbitalene blir til **molekylorbitaler (MO)**
 - Tilnærme: 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: $s + s$

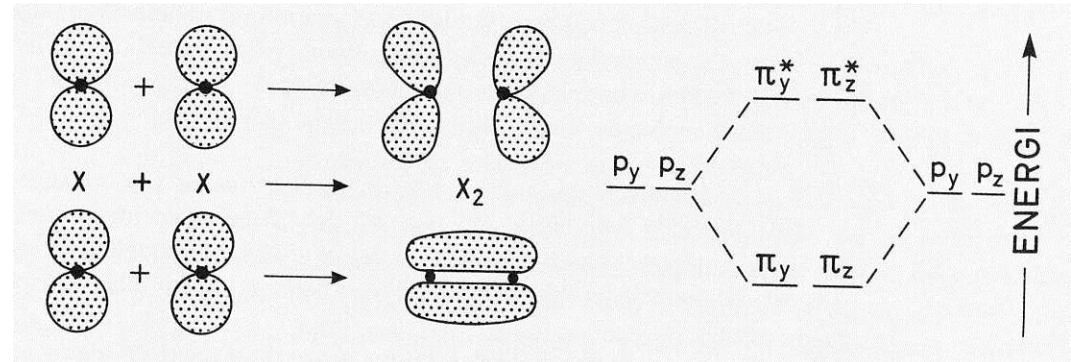


Molekylorbitaler

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



- Eksempel: $p_y + p_y$



Molekylorbitaler

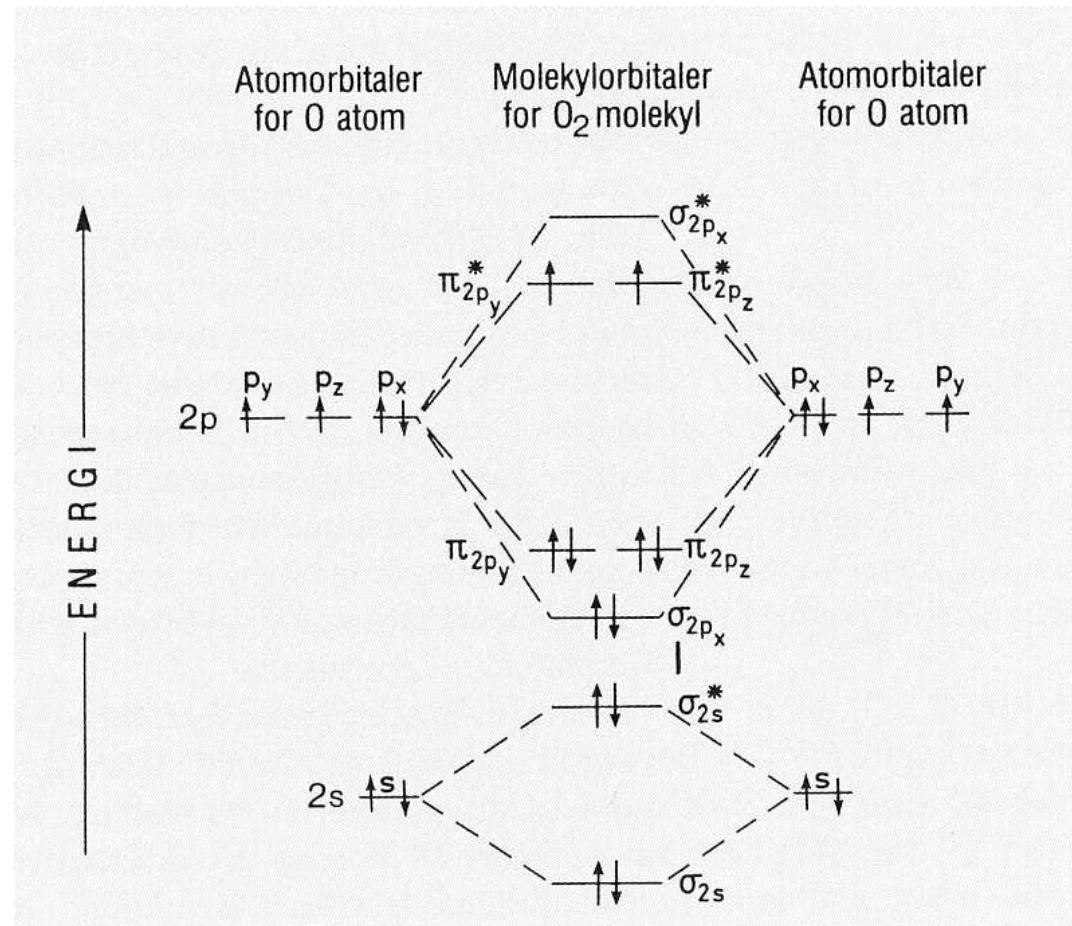
- Hvis elektronene kan fylle molekylorbitalene med lavere energi, da har vi en **binding: Molekylet er stabilt.**

- Eksempel: O_2 $O=O$

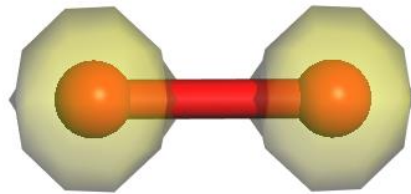
4 elektronpar der energien har sunket (bindende).

2 elektronpar der energien har steget (antibindende)

Bindingsorden = $4 - 2 = 2$



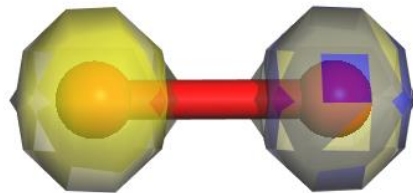
Molekylorbitaler, O₂



σ_{1s}



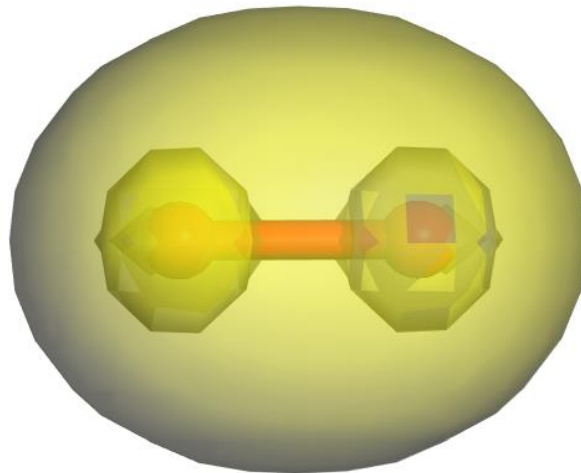
Molekylorbitaler, O₂



σ_{1s}^*
 σ_{1s}



Molekylorbitaler, O₂



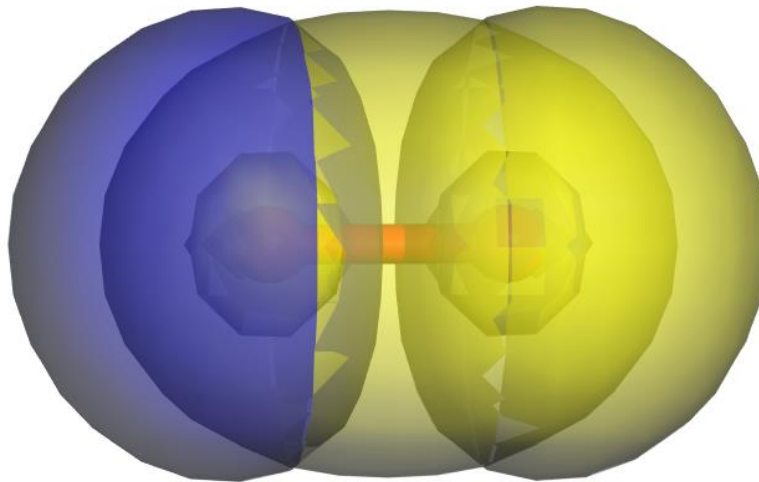
σ_{2s}

σ_{1s}^*

σ_{1s}



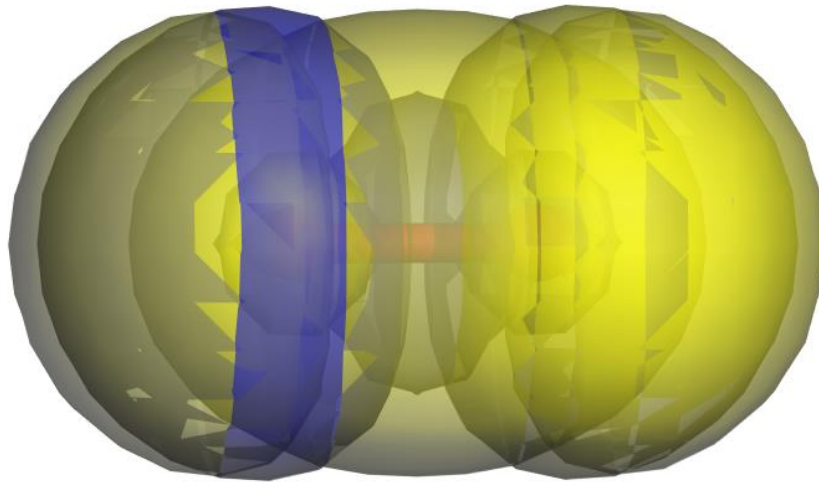
Molekylorbitaler, O₂



σ_{2s}^*
 σ_{2s}
 σ_{1s}^*
 σ_{1s}



Molekylorbitaler, O₂



σ_{2p}

σ_{2s}^*

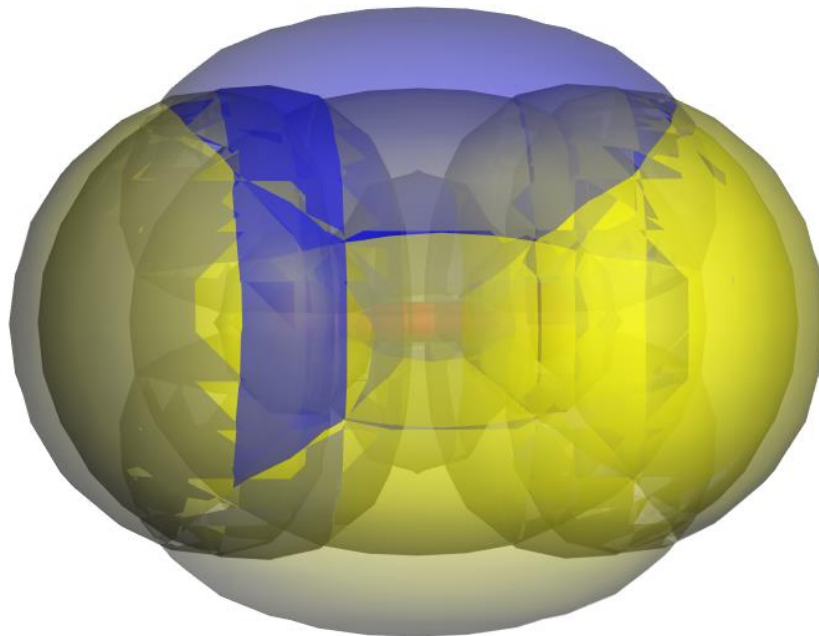
σ_{2s}

σ_{1s}^*

σ_{1s}



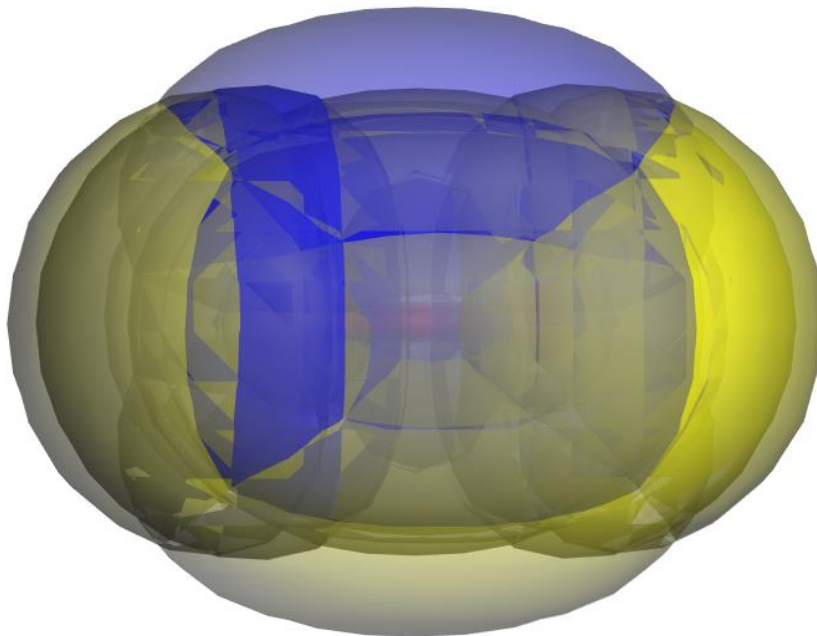
Molekylorbitaler, O₂



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



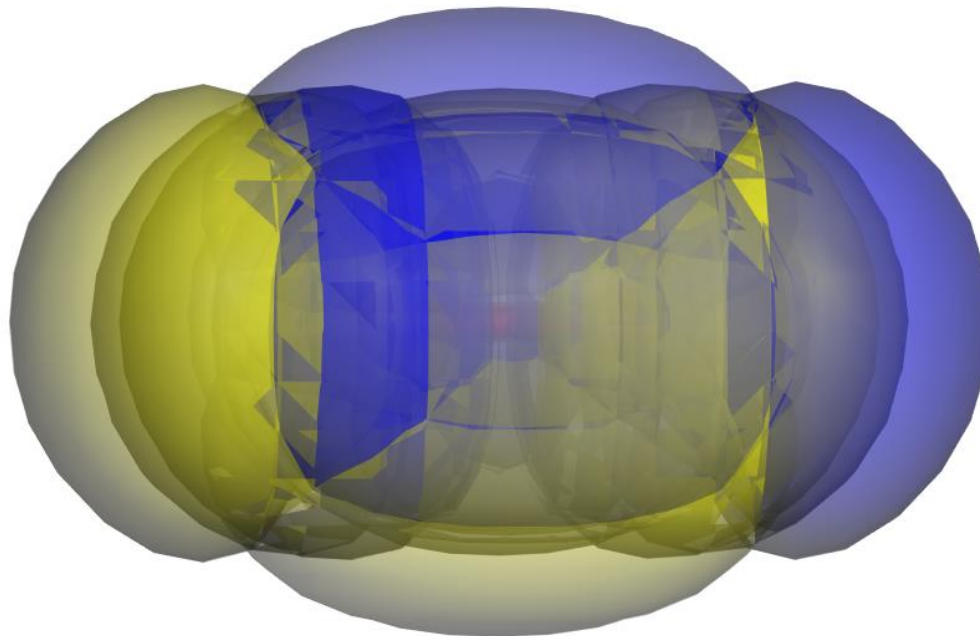
Molekylorbitaler, O₂



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}

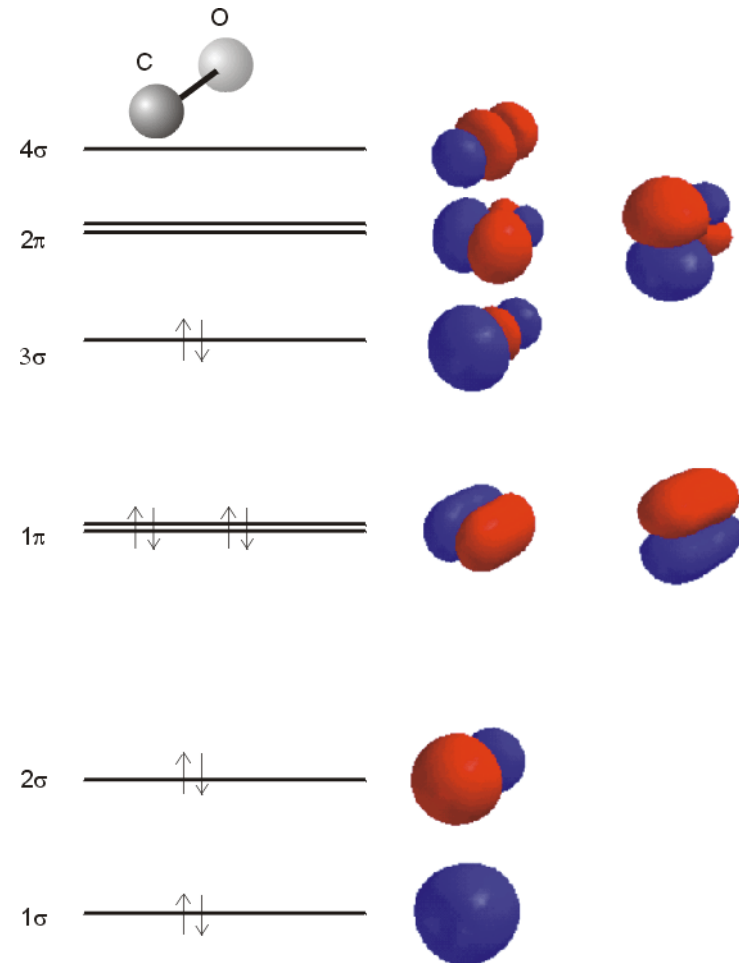


Molekylorbitaler (MO)

- 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*.

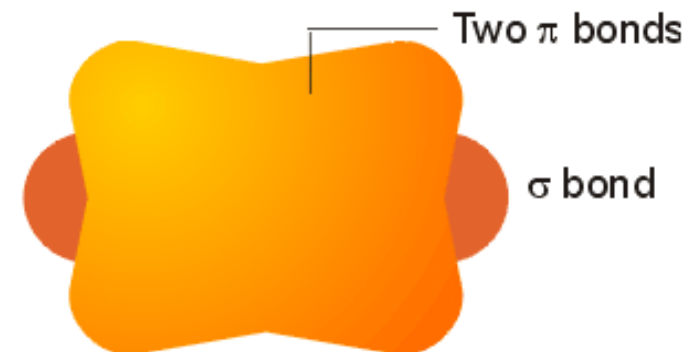
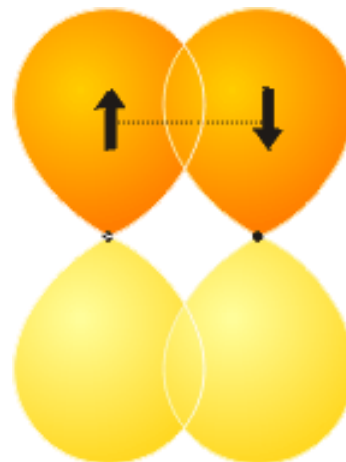
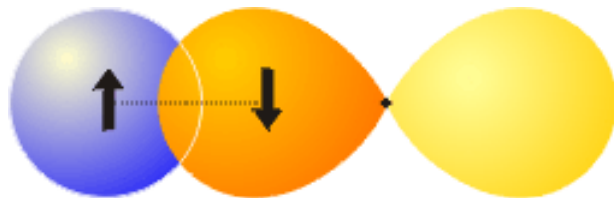
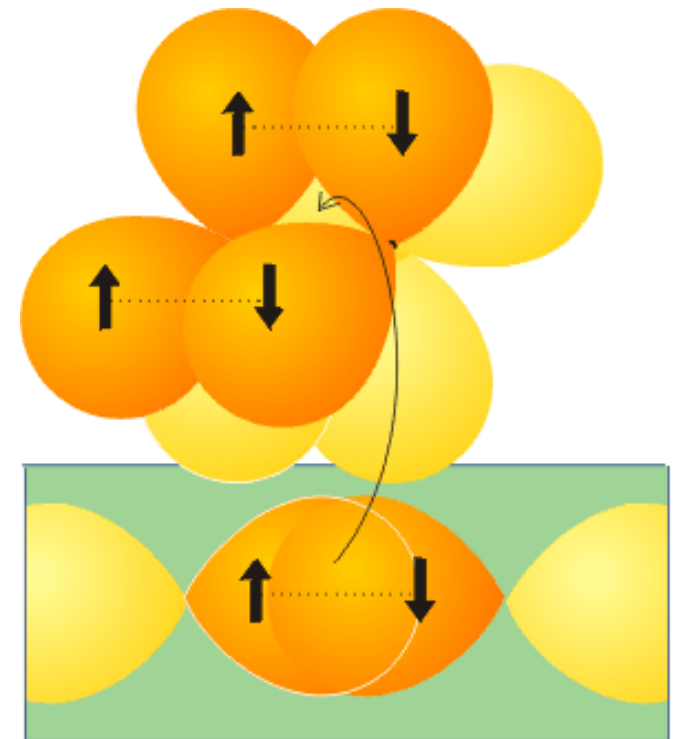


Figur fra Shriver and Atkins: Inorganic Chemistry

NFF – Ny Forenkling Følger - ☺

Valensbindingsmodellen (VB)

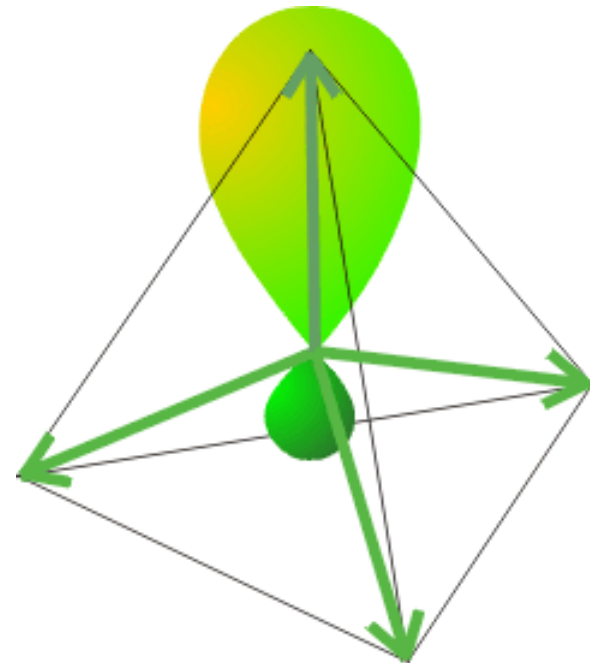
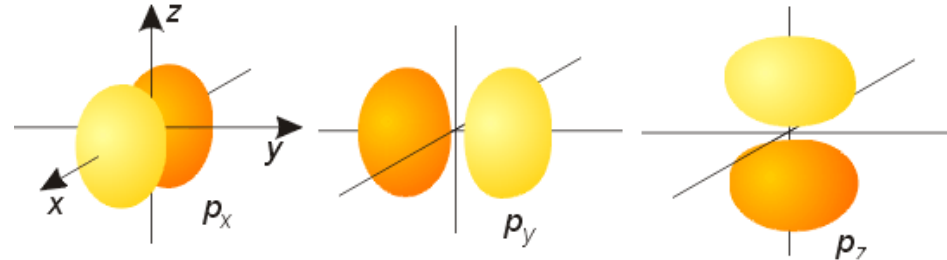
- Vi kan lage nye molekylorbitaler mellom to eller flere atomer ved lineære kombinasjoner av atomorbitaler
- VB-modellen: "Vi trenger bare ta med de *bindende* valenselektronene"
- De er bindende ved konstruktiv overlapp
- σ -bindinger ($s+s$, $s+p_x$, p_x+p_x)
- π -bindinger (p_y+p_y , p_z+p_z)



Figurer fra Shriver and Atkins: Inorganic Chemistry

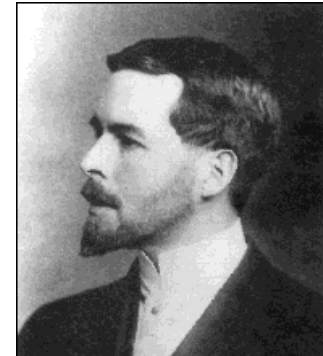
Hybridisering (?)

- 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



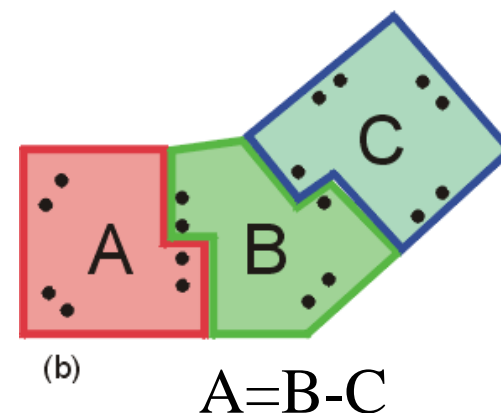
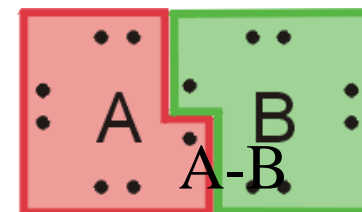
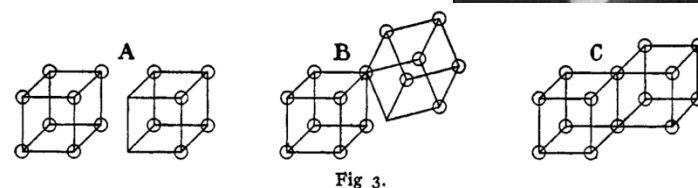
Figurer fra Shriver and Atkins: Inorganic Chemistry

Oktettregelen og Lewisstrukturer



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

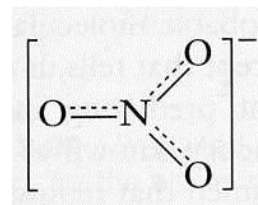
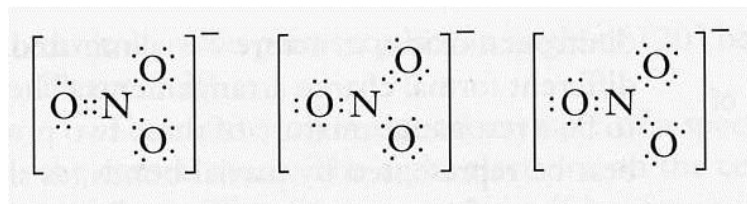
- Oktettregelen: Et fullt ytre skall ($2+6=8$ elektroner) gir stor stabilitet.
- Mange forbindelser er stabile nettopp fordi atomene får full oktett ved å dele elektronpar.
- Det delte elektronparet kalles et *bindende elektronpar*. Vi kan ha ett, to eller tre slike bindinger mellom to atomer.
- Andre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



Figur fra Shriver and Atkins: Inorganic Chemistry

Resonans

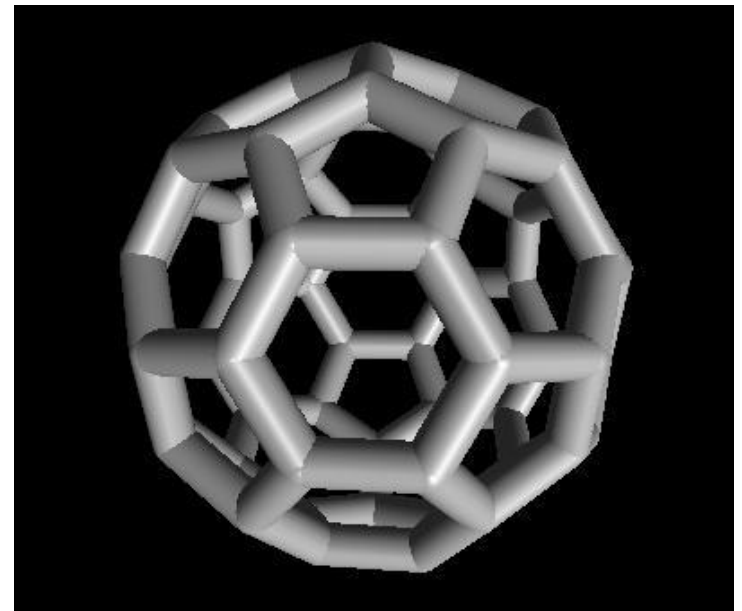
- Molekyler med resonansformer ofte stabile
- I Lewis-formalisme: Flere mulige arrangementer
- Delokaliserte elektroner; resonanshybrider
- I MO: Store orbitaler som dekker hele molekylet;
- Elektron-”lim”



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**

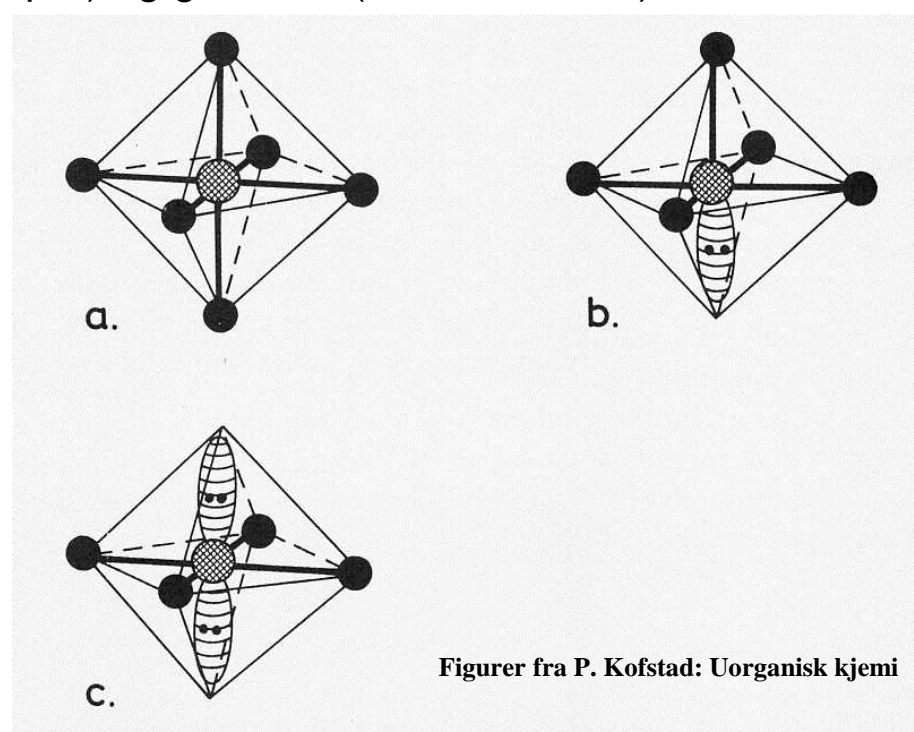
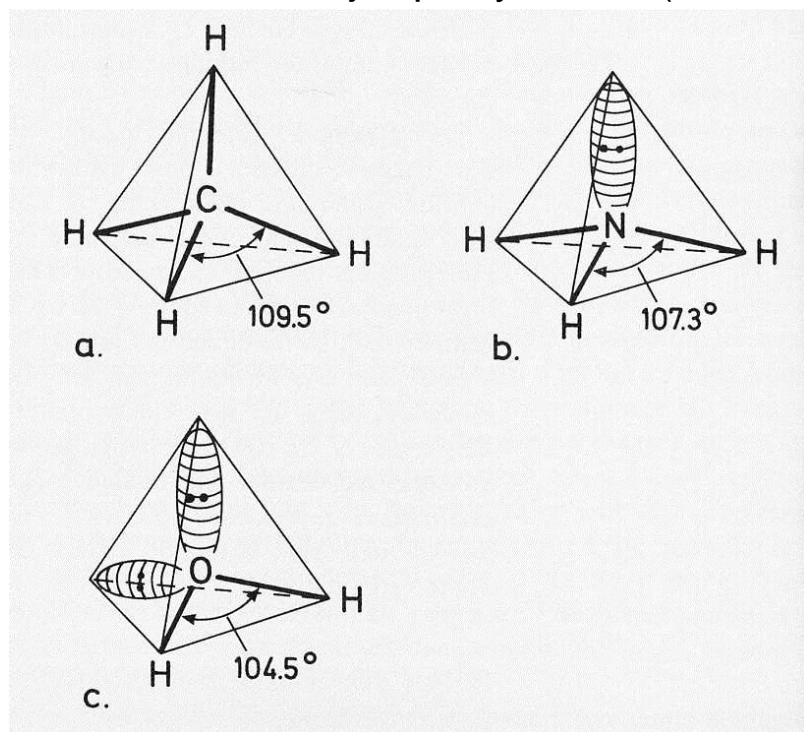


- Symmetri, geometri (retninger) for mange molekyler kan finnes ved Valence Shell Electron Pair Repulsion (VSEPR)-modellen (som også er en forenkling):

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

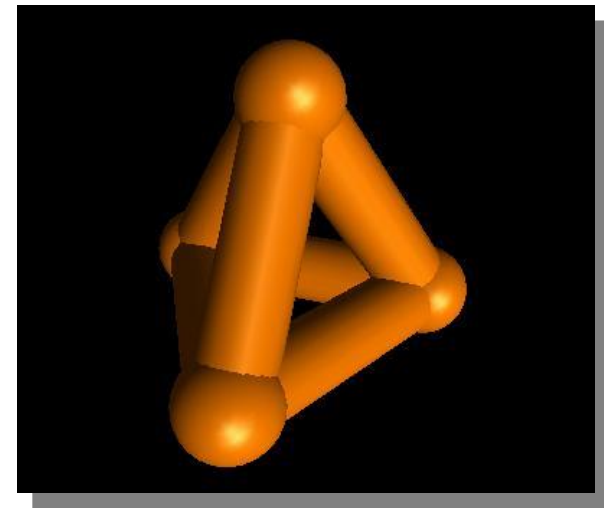
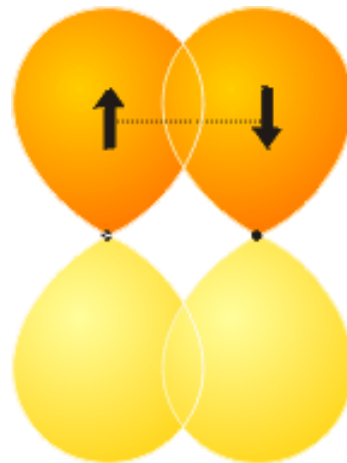
- Sterisk hindring:
 - Små sentralatomer kan ikke omgis av for mange atomer.
 - Eks.: PCl_5 ok, men NCl_5 ustabil.

- 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

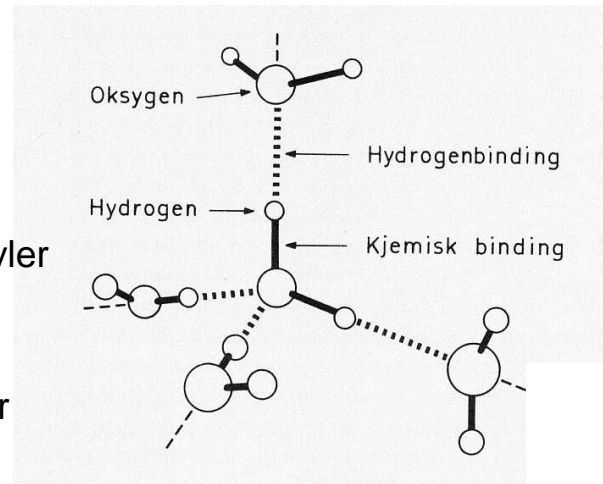
$\text{N}\equiv\text{N}$ men P_4



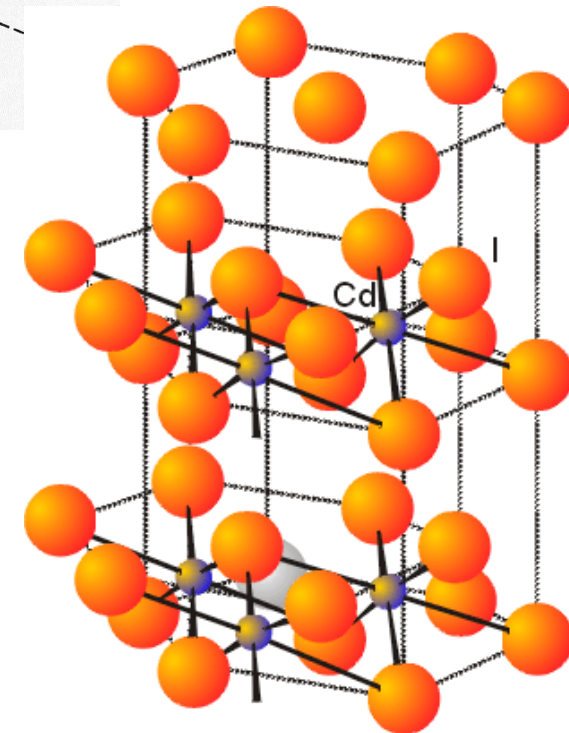
Figurer fra Shriver and Atkins: Inorganic Chemistry og <http://www.webelements.com>

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.



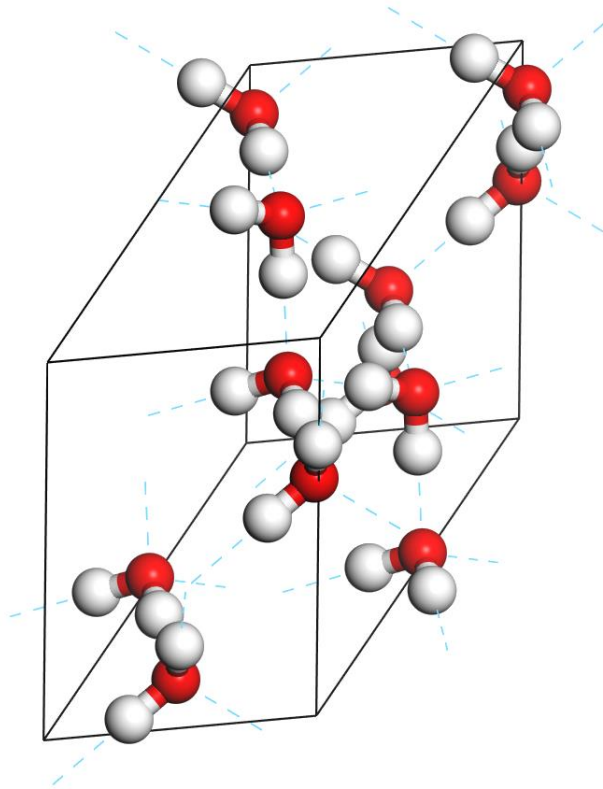
- Induserte dipoler
 - Vibrasjoner fører til instantane dipoler
 - Elektroner vs kjerne, ioner vs ioner
 - Netto tiltrekkende kraft
 - Kalles:
Londonkrefter, dispersjonskrefter
van der Waalske bindinger



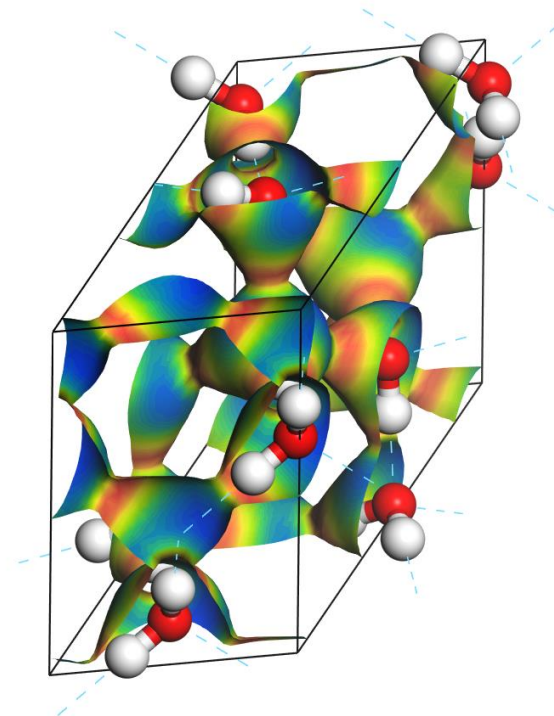
Figurer fra P. Kofstad: Uorganisk kjemi og Shriver and Atkins: Inorganic Chemistry

Hydrogenbinding

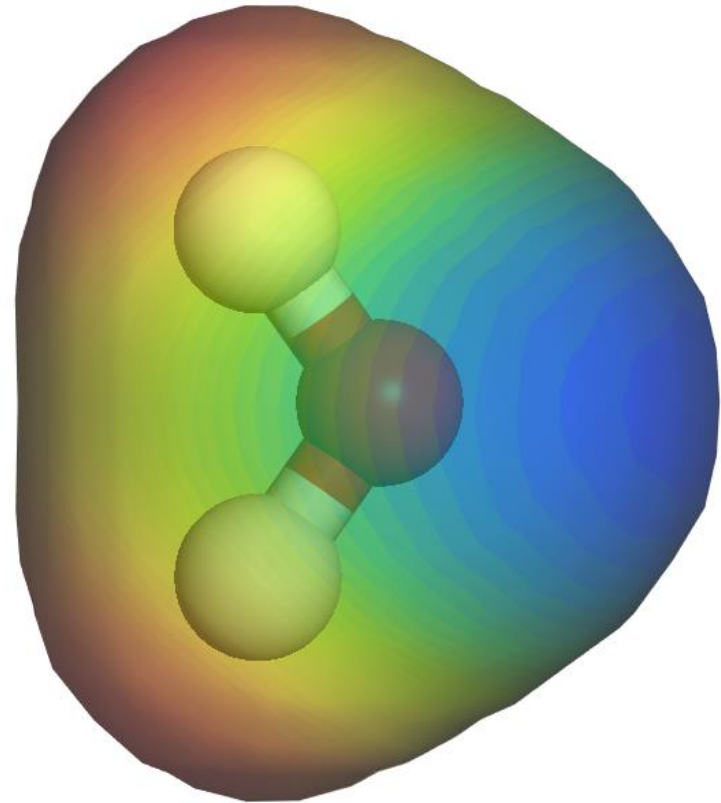
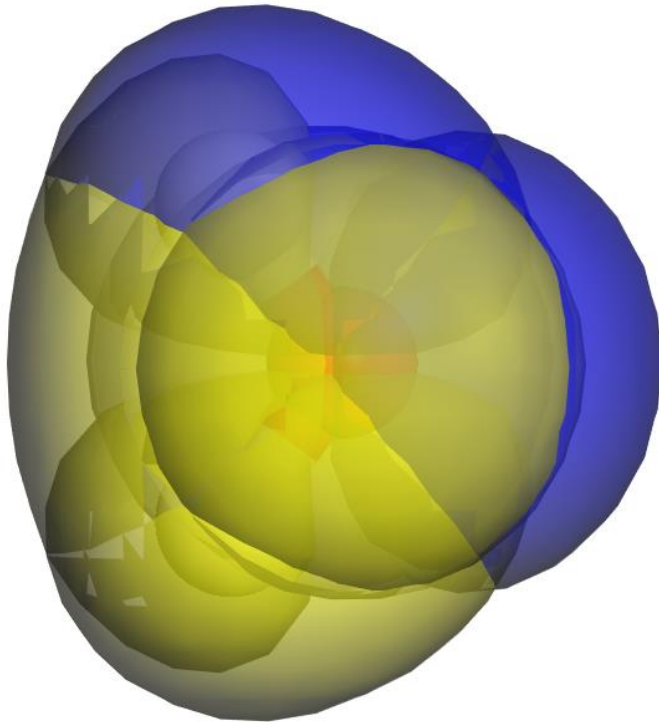
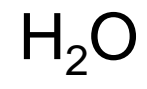
Is heksagonal struktur



Elektrontetthet

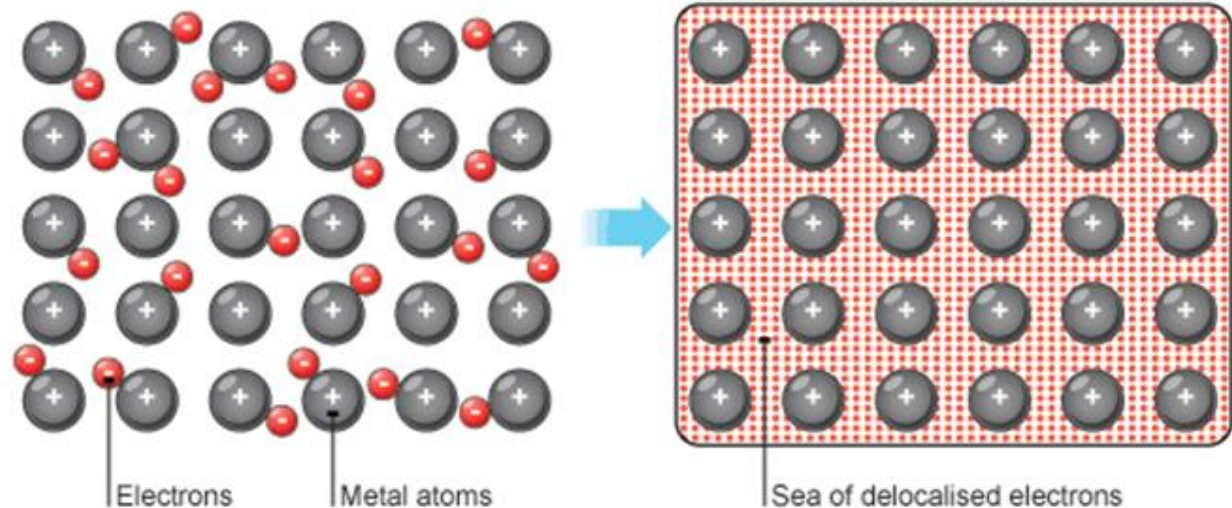


Elektrontetthet med
ladningsfordeling



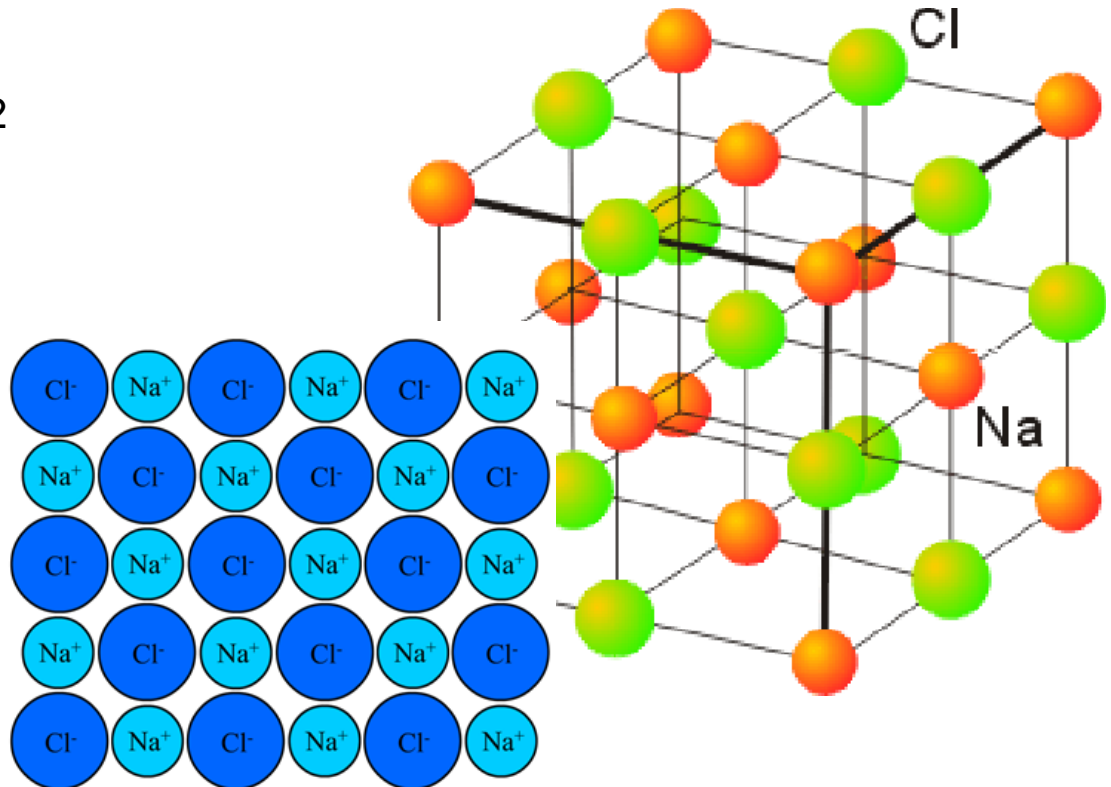
Metallisk binding ("metallenes binding")

- 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
- Ladete 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^- ; $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$

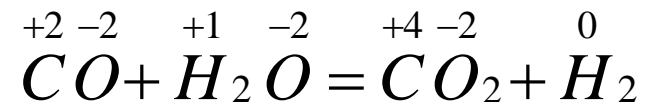


Figur fra Shriver and Atkins: Inorganic Chemistry

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

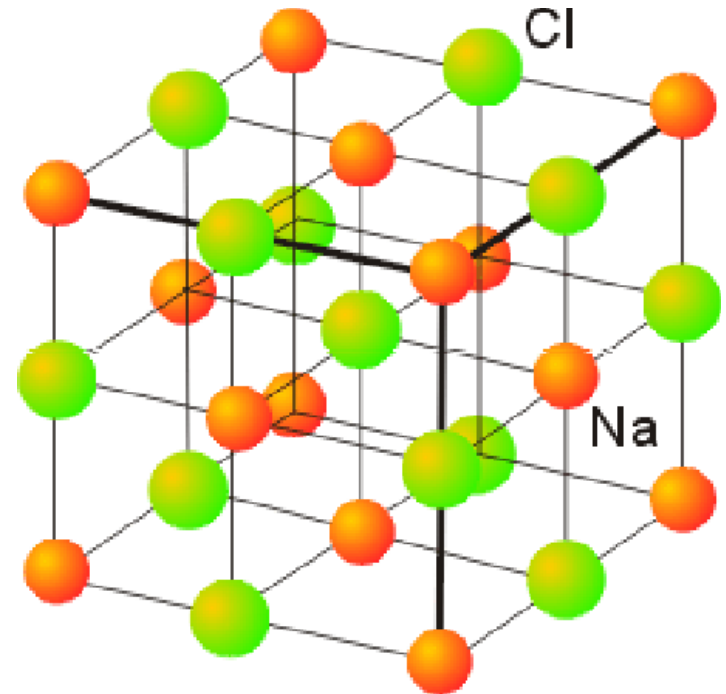
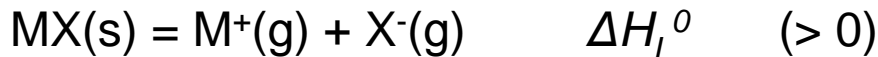
Hvilket gitter er mest stabilt?

Mest negativ ΔG^0 for følgende:



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

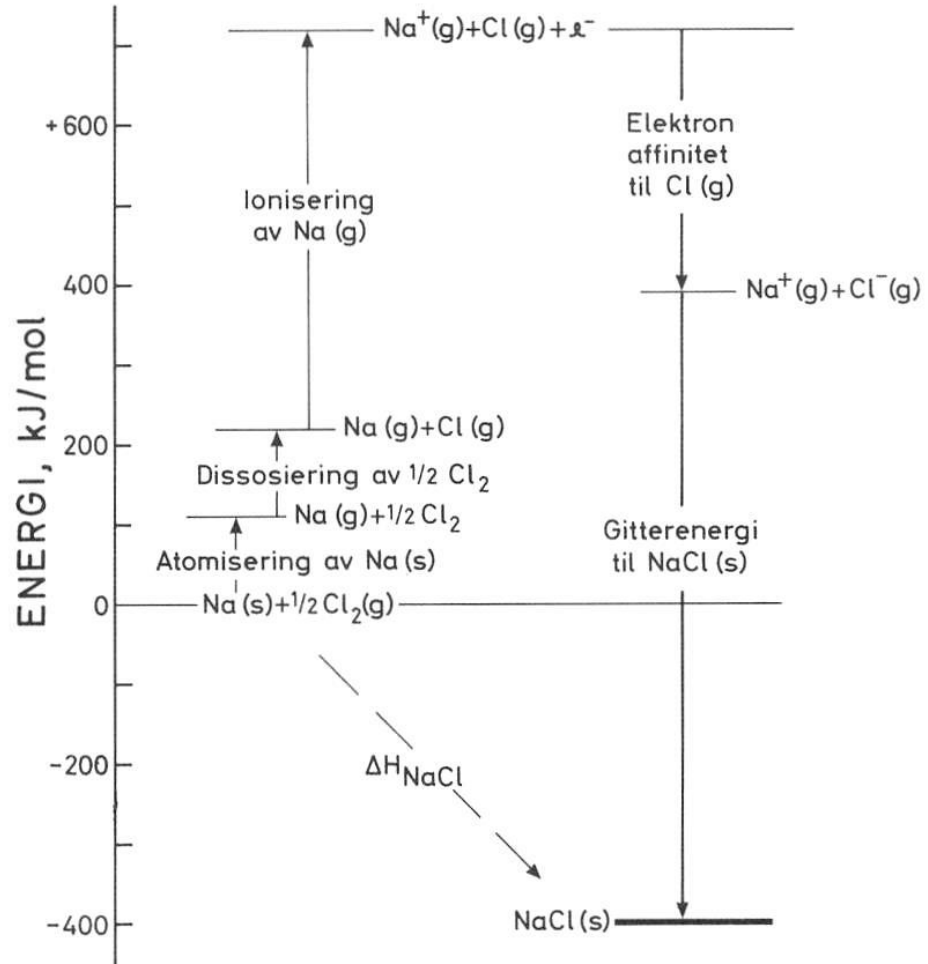
Gitterentalpi er mer vanlig å bruke, og angis ofte for den omvendte prosessen:



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



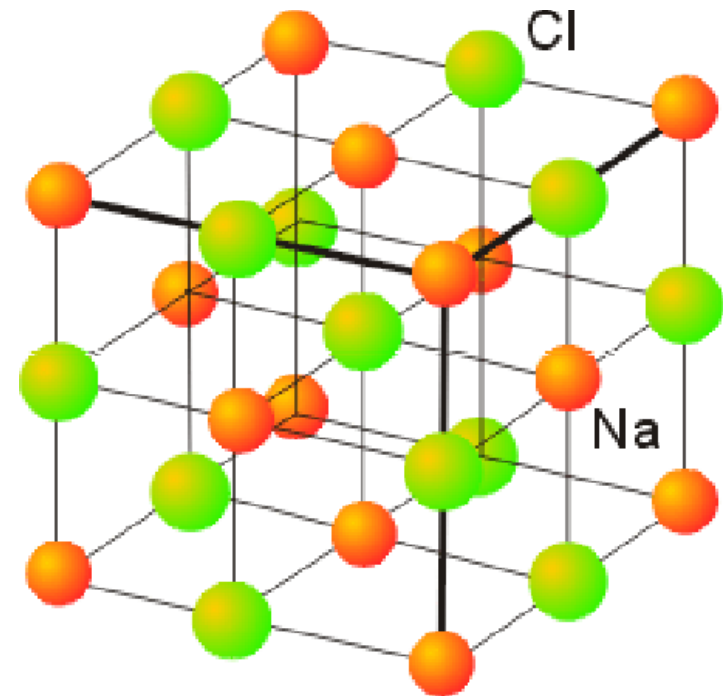
Figur fra P. Kofstad: Uorganisk kjemi

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

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

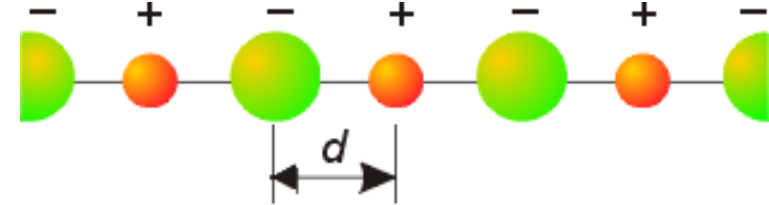
Avstand d . Ladninger $z_A = +z$ og $z_B = -z$.

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.

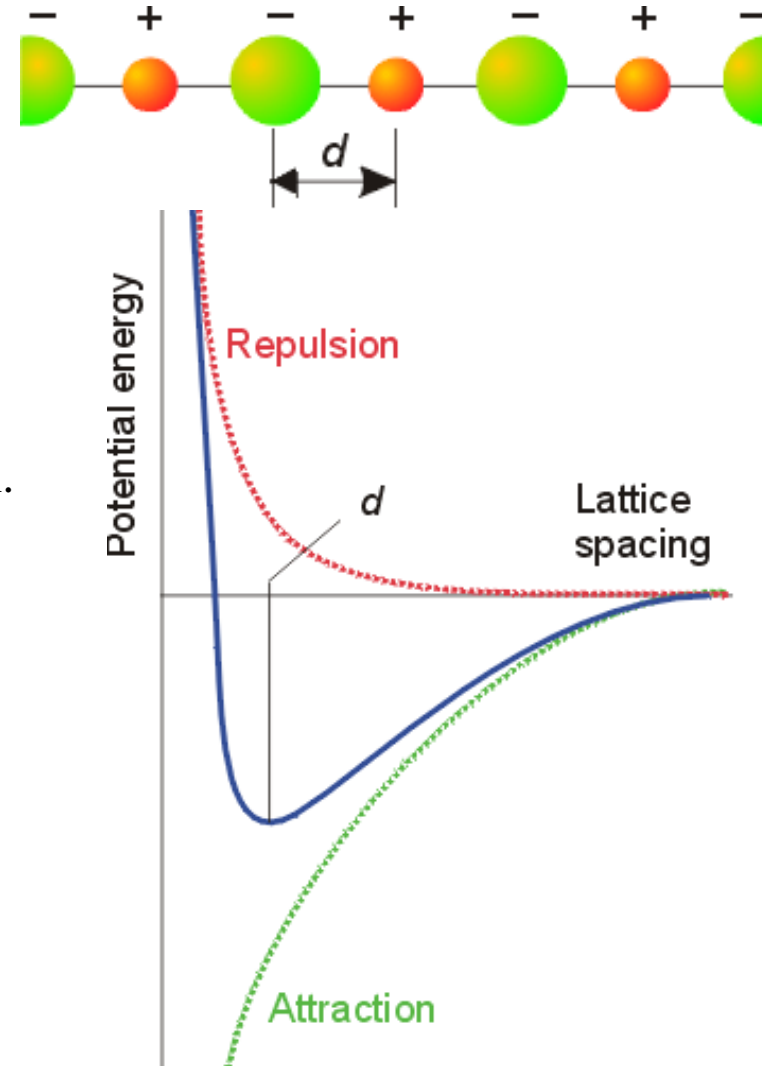
Total potensiell energi :

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

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

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

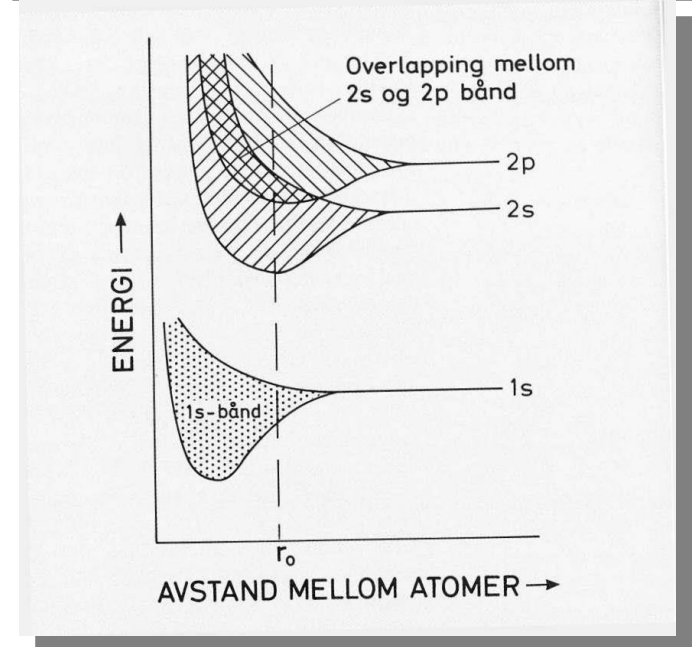
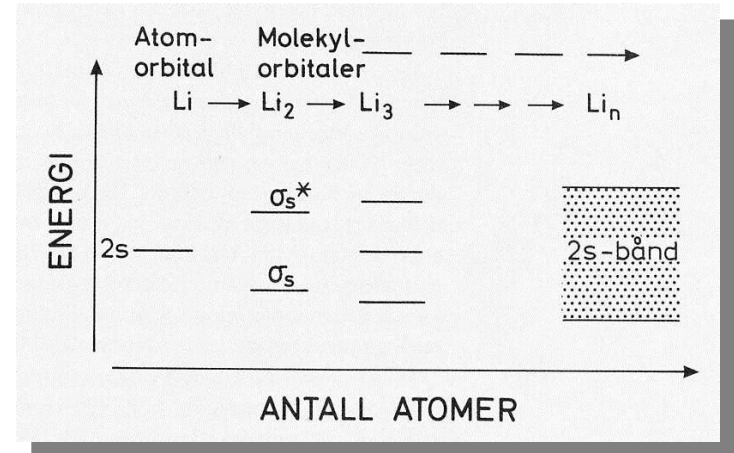
$$E_L = N_A k_e e^2 \frac{z_C z_A}{d_{eq}} \left(1 - \frac{d^*}{d_{eq}} \right) A$$



Figurer fra Shriver and Atkins: Inorganic Chemistry

Molekylorbitaler i faste stoffer; metaller

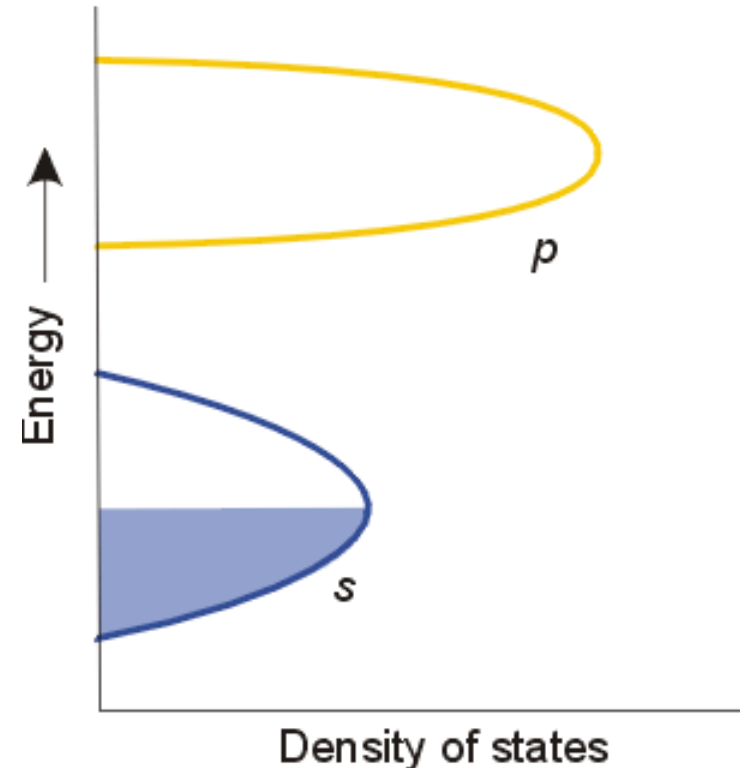
- Antall molekylorbitaler er lik antall atomorbitaler.
 - Forskjellig energi (eller kvantetall)
 - Dannelse av bånd
- Metaller (eks. Li og Be):
 - Overlapp mellom s og p ved likevektsavstand
 - Få valenselektroner – bare delvis fylling; metalliske egenskaper



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")

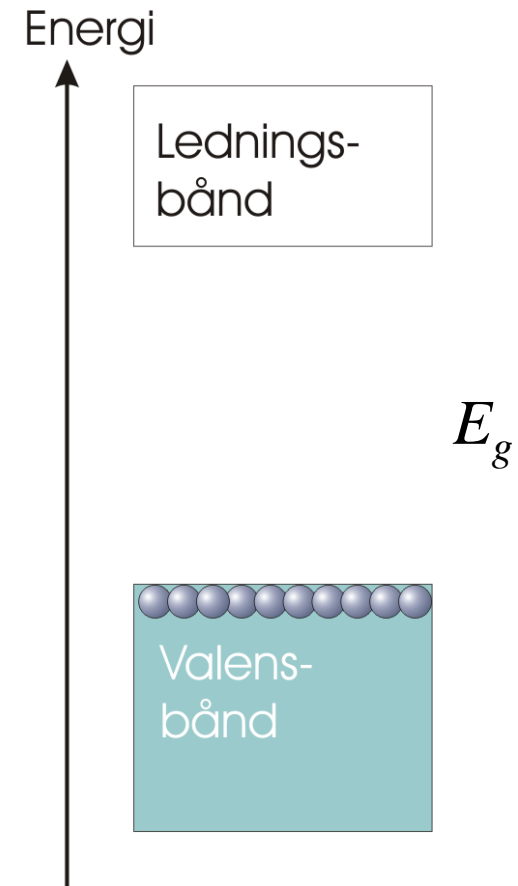


Figur fra Shriver and Atkins: Inorganic Chemistry

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

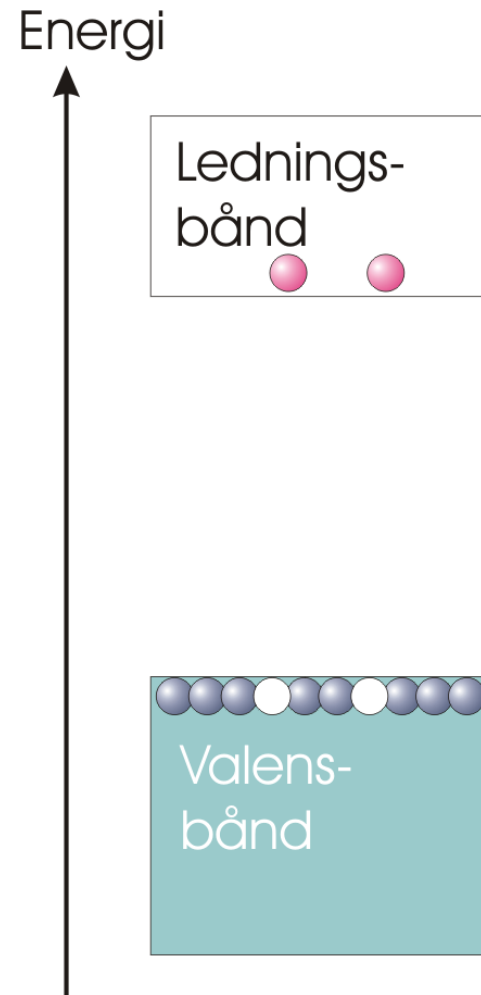
Valens- og ledningsbånd; båndgap

- 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



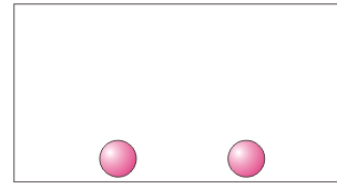
Halvledere og isolatorer

- 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



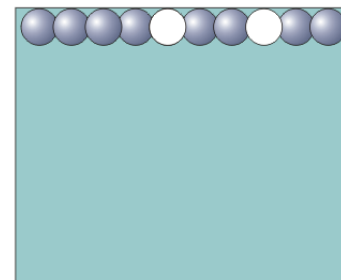
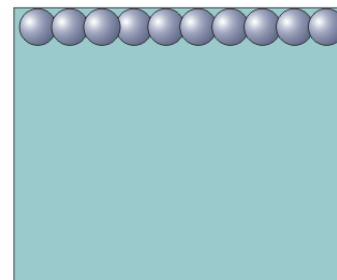
Doping

- 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...

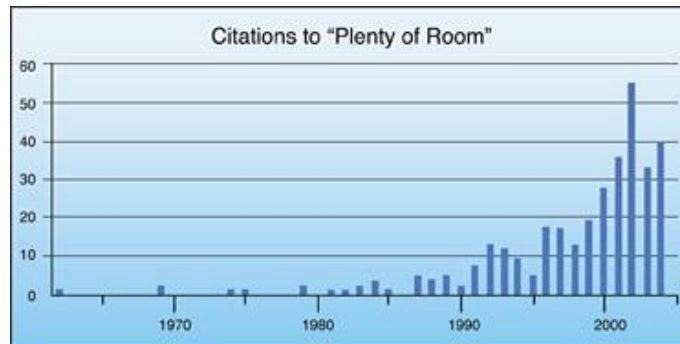


Figure by Chris Toumey

(Hvorfor?)

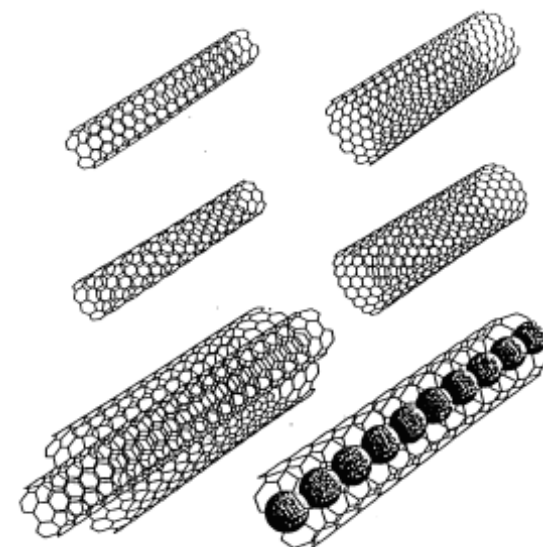
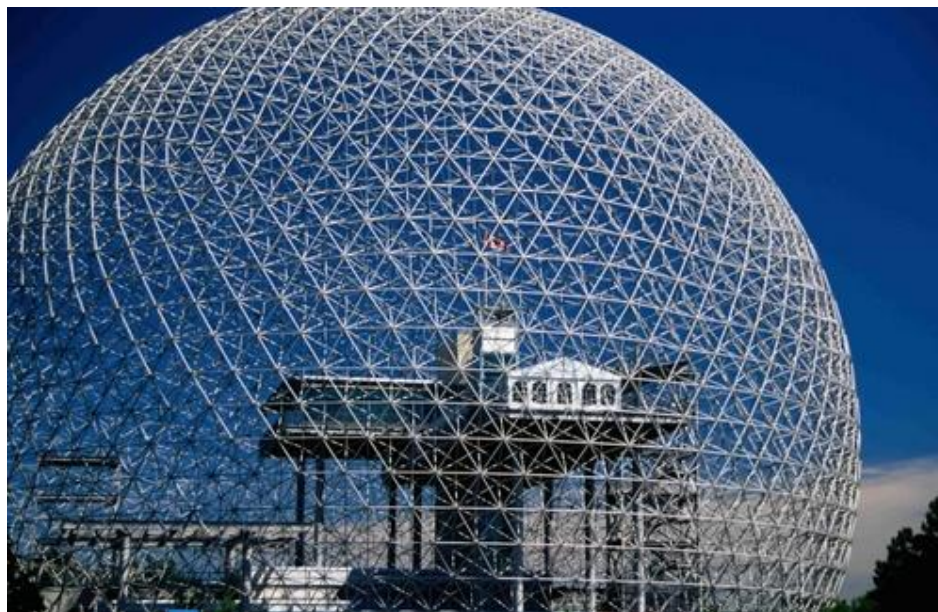
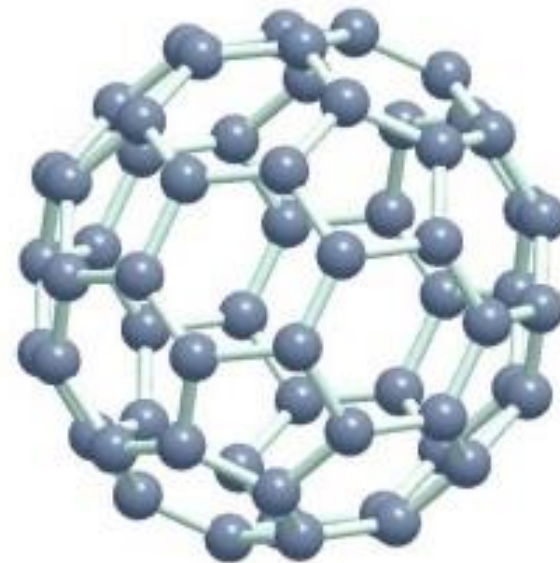
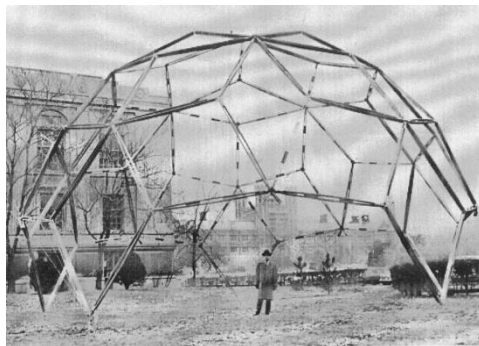
..., men så oppdaget vi en ny form for karbon..

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

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

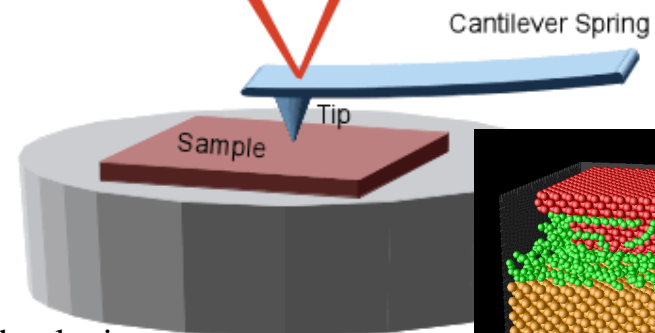
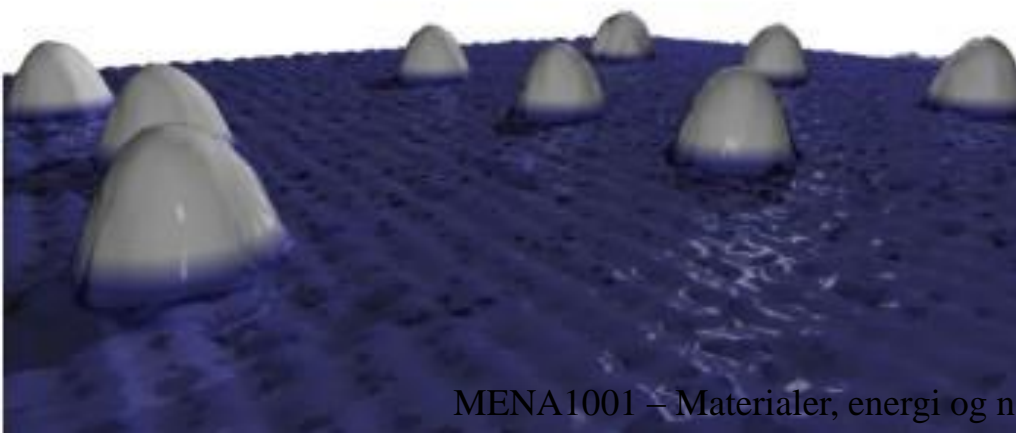
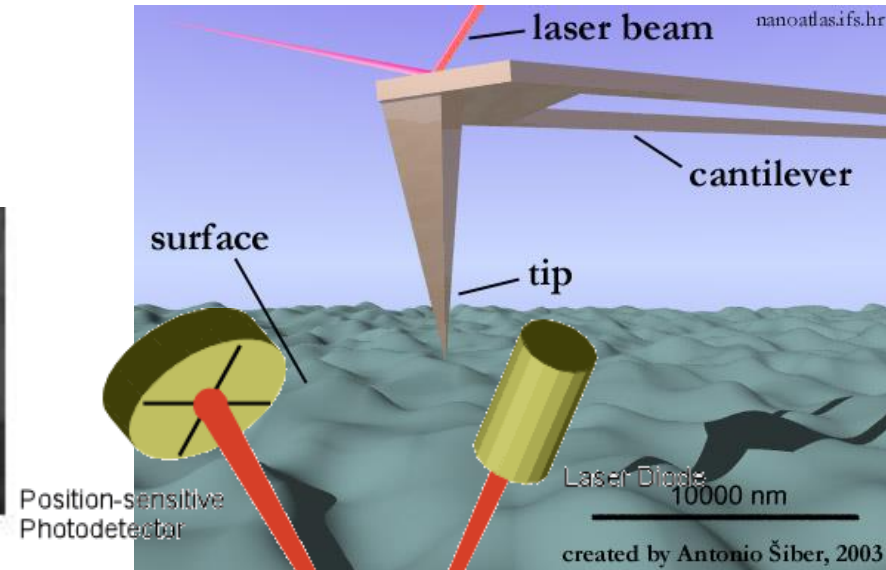
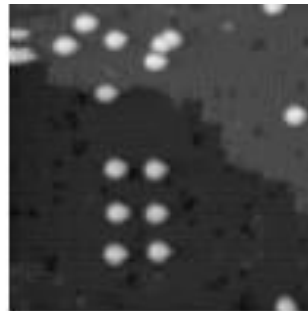
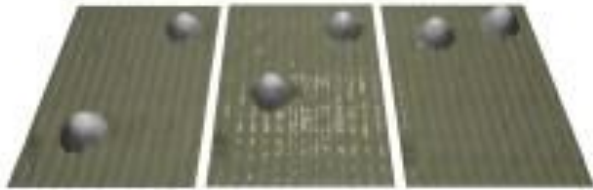


- R. Buckminster Fuller
- Buckminster-fullerene
- "Fotballmolekylet"
- Fullerener
- Fullerider
- Karbon-nanorør



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





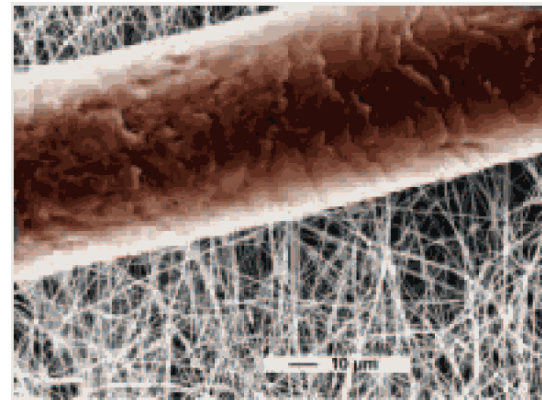
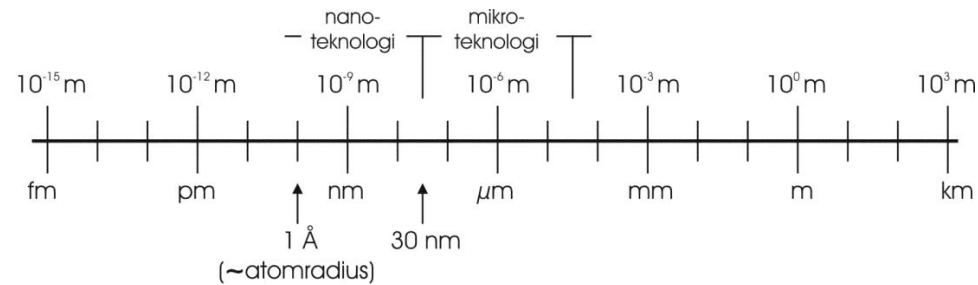
Nano

Dimensjoner og definisjoner

Nanoteknologi – dimensjoner og noen definisjoner



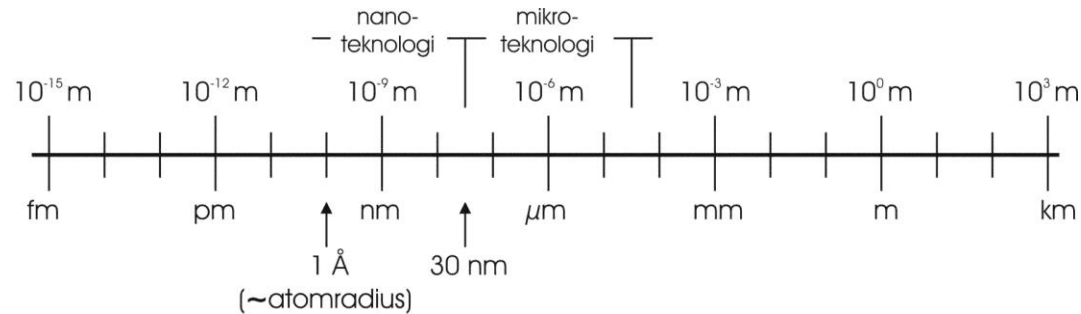
- Nanos (gresk) = "dverg"
- $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 10 \text{ \AA}$
- **Nanoteknologi omfatter strukturer på $< 30 \text{ nm}$ (ca. 100 atomer)**
- Andre sier at nanoteknologi omfatter strukturer på 1-100 nm
- Nanometerskalaen er skalaen naturen bruker til sine konstruksjoner
 - bio, mineral,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



Nanoteknologi – dimensjoner og noen definisjoner

- Fysikk:

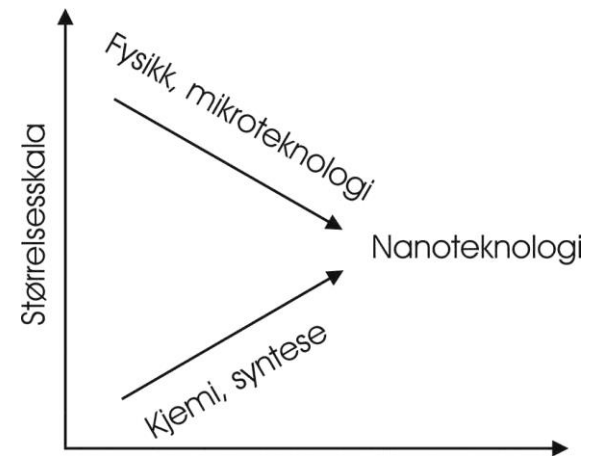
- Minskende dimensjoner mot nanoteknologi
- Top-down



- Kjemi:

- Økende dimensjoner mot nanoteknologi
- Bottom-up

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



”Konvergerende teknologier”

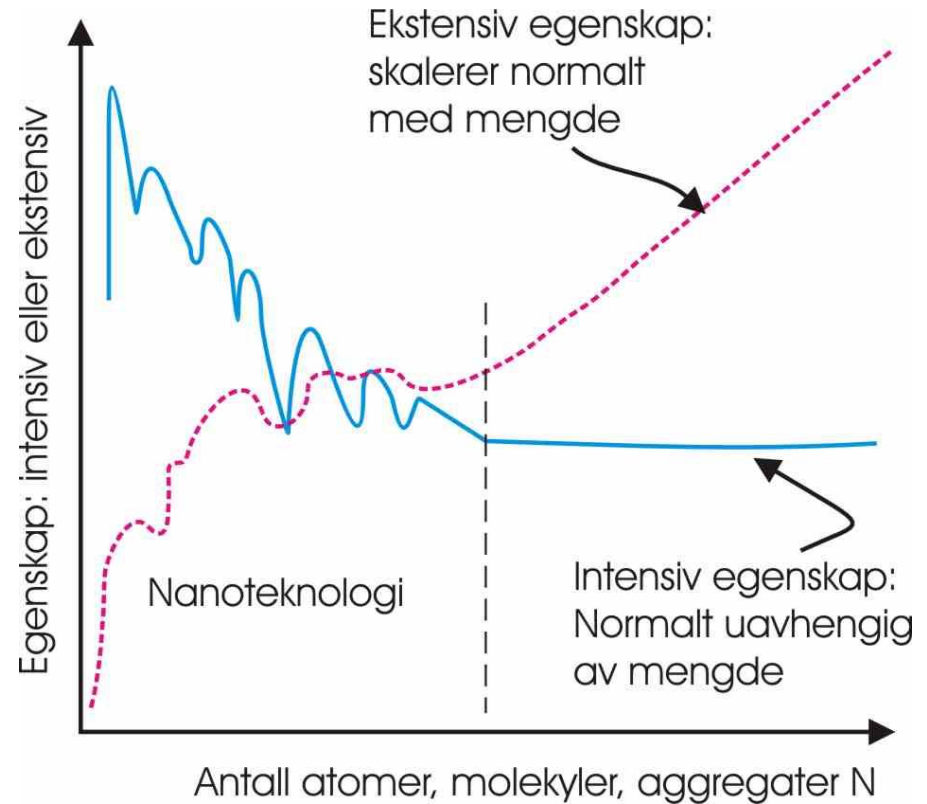
Nanoteknologi – definisjoner forts.

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

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

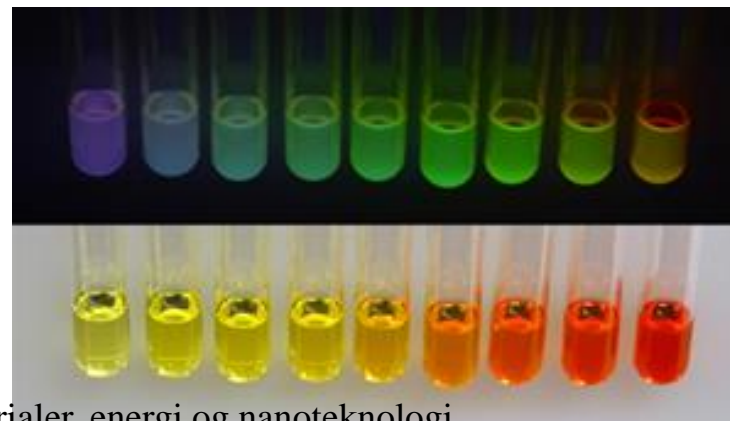
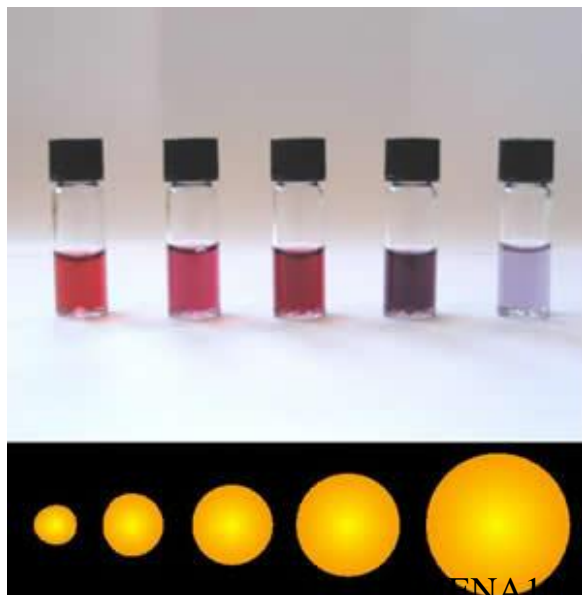
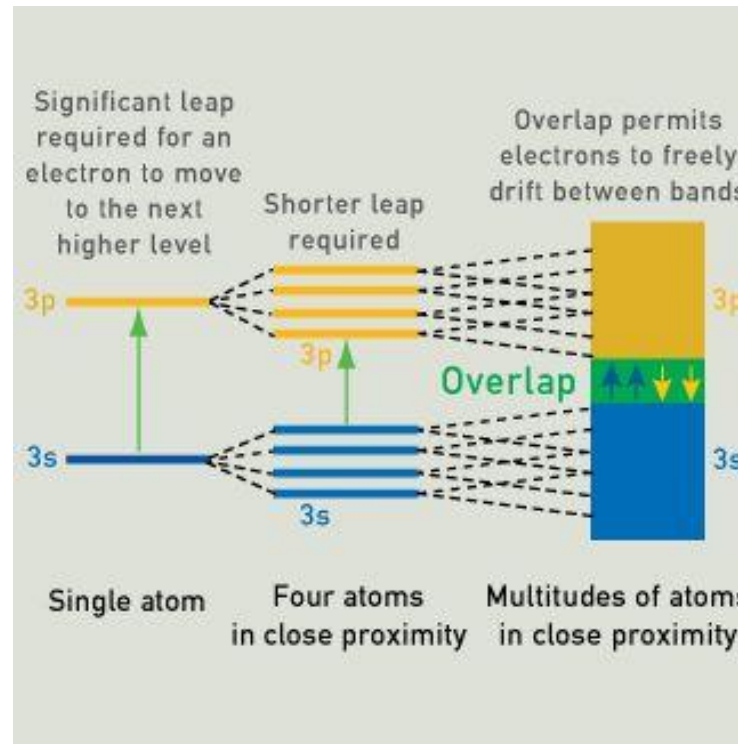
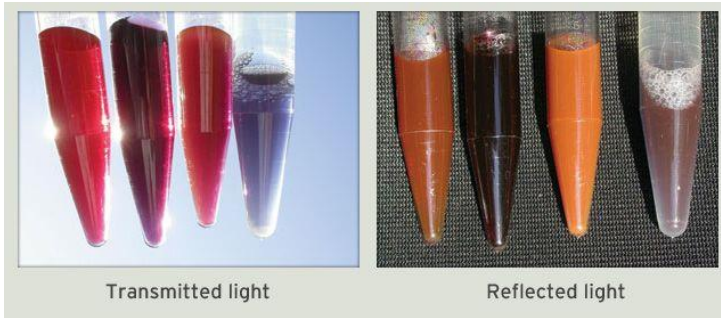
- To hovedbidragsytere:

- Overflater blir dominerende
- Kvantifisering av energi



Ikke alt som er gull skinner

Nye egenskaper i gull nanopartikler og clustre



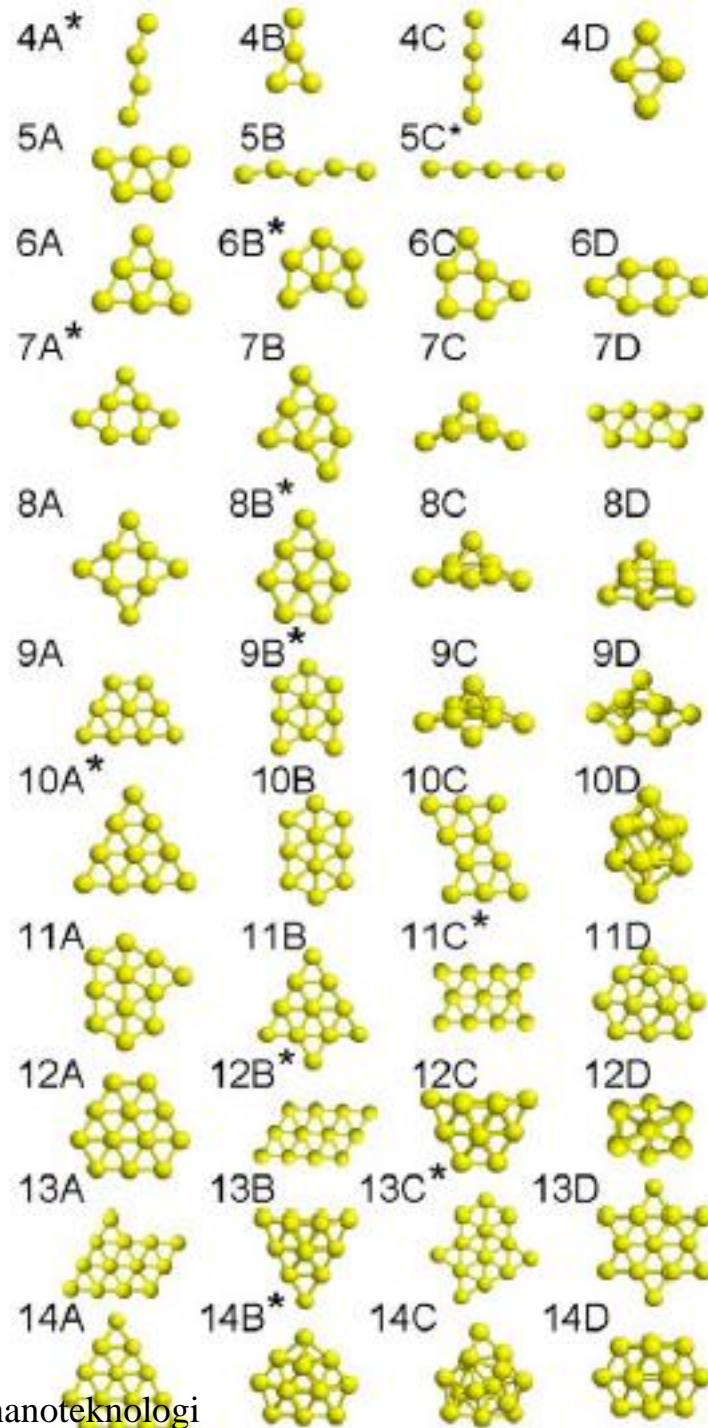
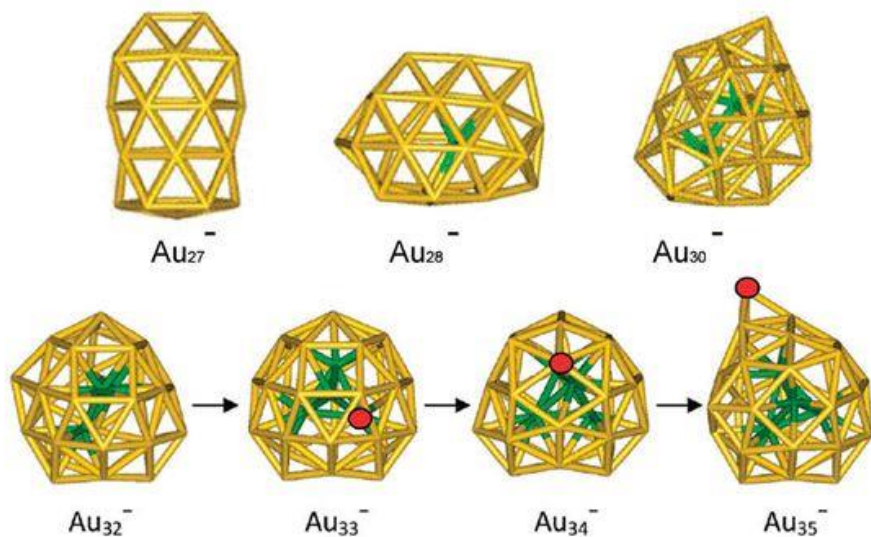
Gull nanoclustre



- 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)

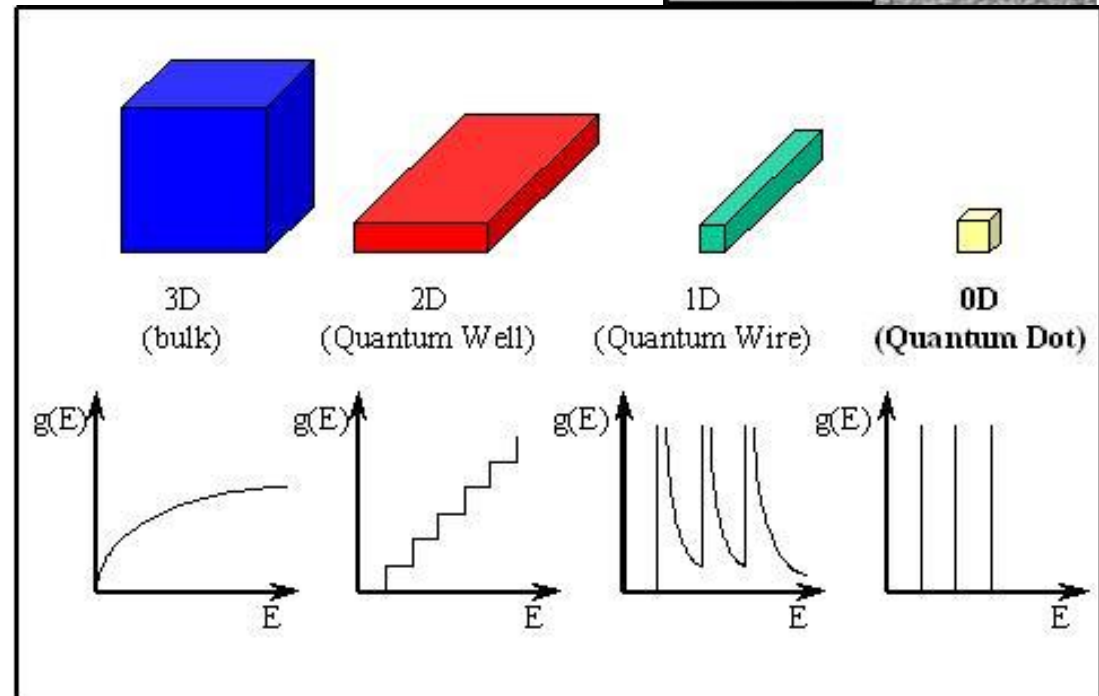
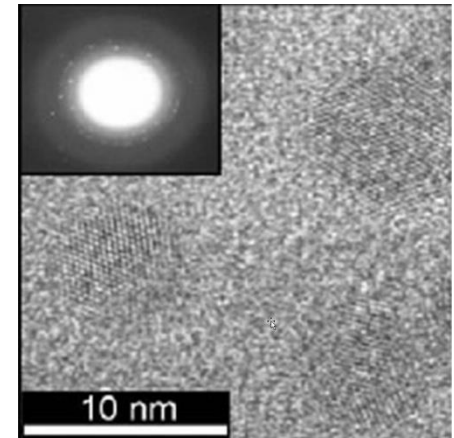
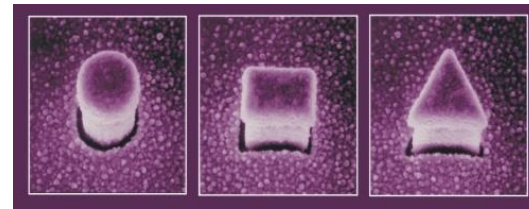
Kvanteprikker og qubits

- 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															Ne 10		
Na 11	Mg 12															Ar 18		
K 19	Ca 20	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	Ar 18	
Rb 37	Sr 38	3d	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Kr 36
Cs 55	Ba 56	4d	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Xe 54
Fr 87	Ra 88	5d	La 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Rn 86
		6d	Ac 89										Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	

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

			Halv-metaller, halvledere				Ikke-metaller				
	Li	Be	B	C	N	O	F				
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl				
Metaller	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br				
	Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I				
	Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At				

d- og f- blokk, metaller

Figurer fra P. Kofstad: Uorganisk kjemi



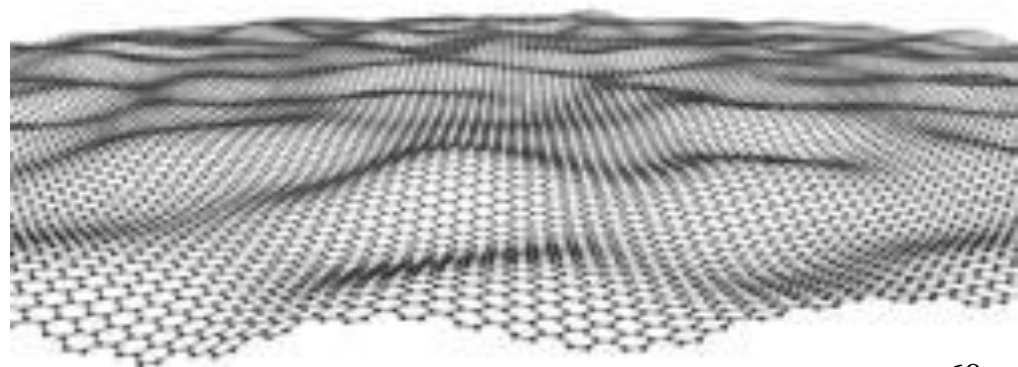
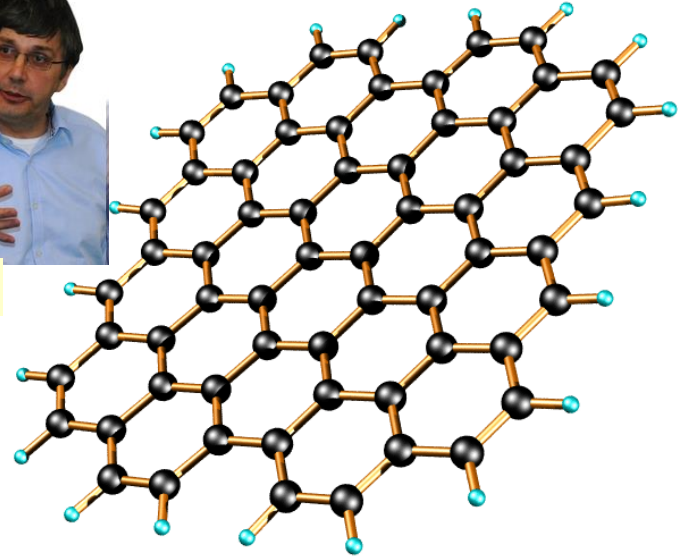
Nanomaterialer av karbon

Grafen (graphene)

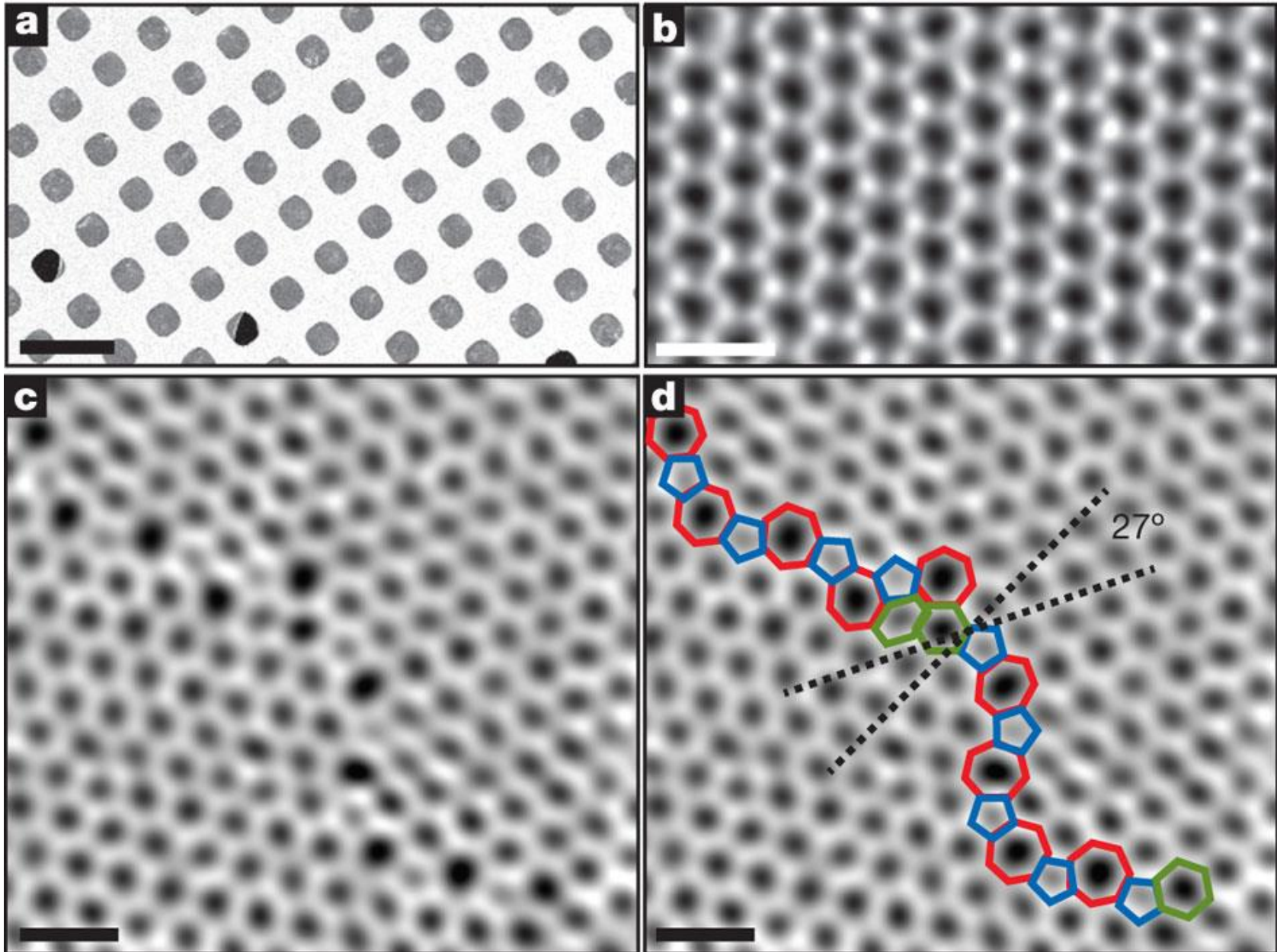
- Grafen (graphene) er enkelt-ark av grafitt (C)
- Grafenoksid “oppdaget” av Brodie, 1859
- Enkeltark av grafitt (grafen) observert på metalloverfater i 1962.
- Rene enkelt-ark karakterisert først i 2004 (Geim *et al.*)
- Ikke stabile i seg selv
- Stabiliseres av
 - terminerende O og/eller H
 - Bølgestrukturer



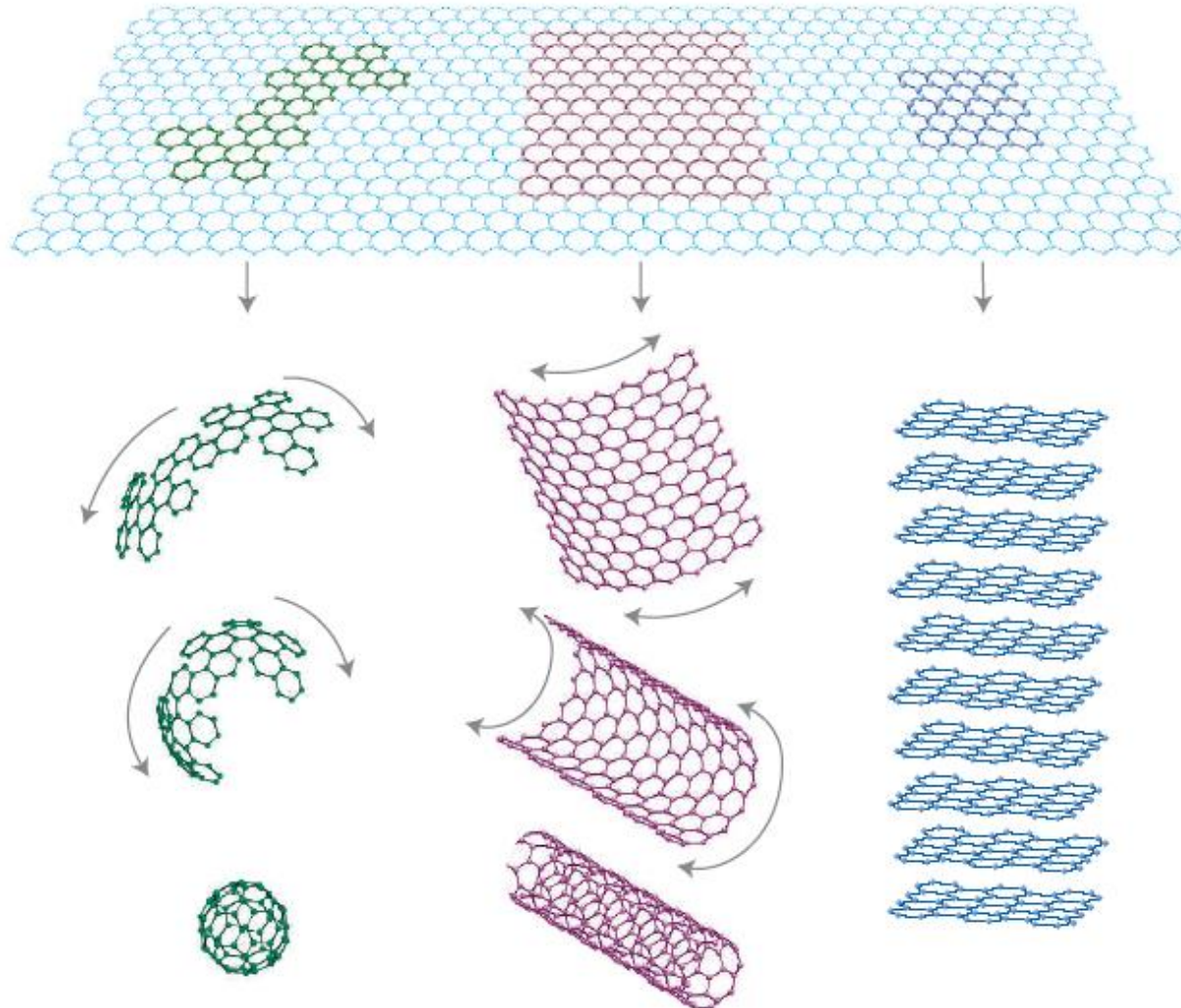
Novoselov & Geim



Grafen avbildet med SPM

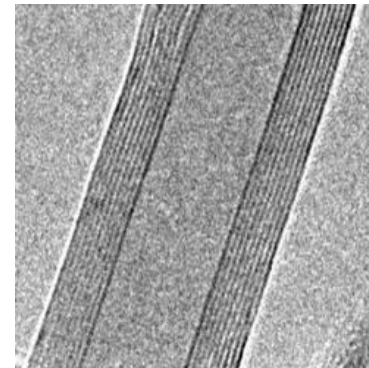
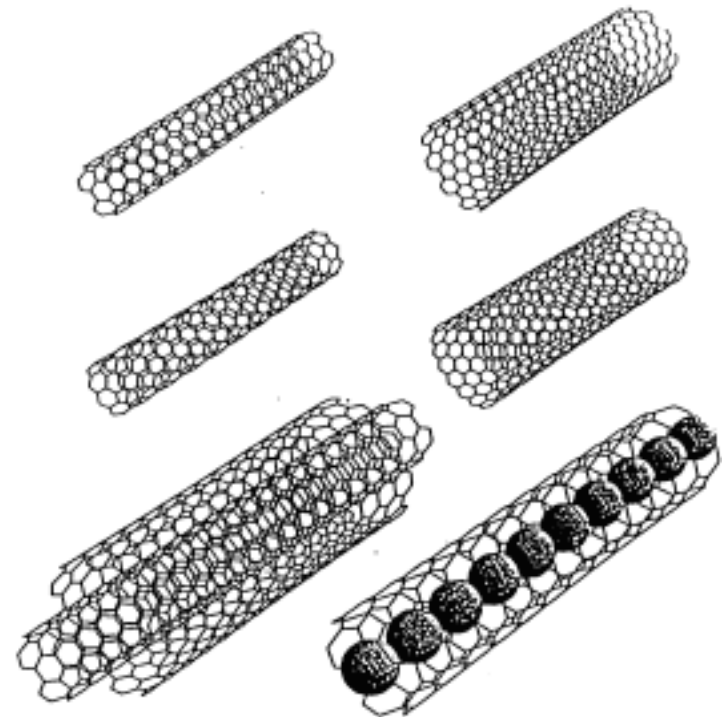


Grafen og andre karbon-nanostrukturer



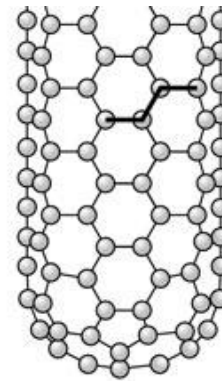
Karbon-nanorør (carbon nanotubes, CNTs)

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

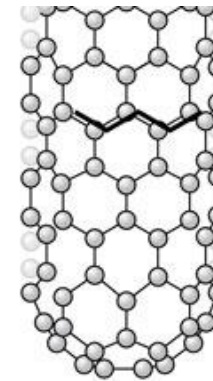


SWCN karbon-nanorør

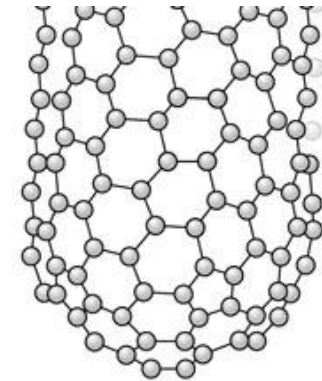
- Sterkere enn stål!
- Retning på rør vs struktur (a_1, a_2):
- (n,n) («lenestol») ofte metallisk
- $(n,0)$ («sikksakk») ofte halvledende
- $(n,m \neq n)$ («kiral»)
- Kan dopes og funksjonaliseres



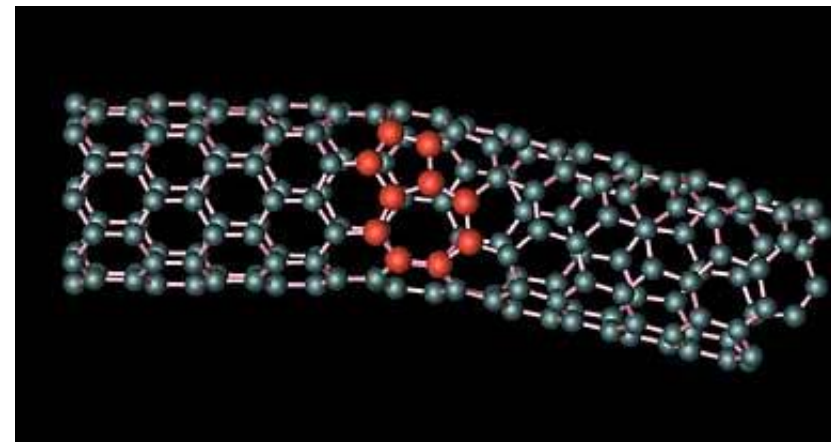
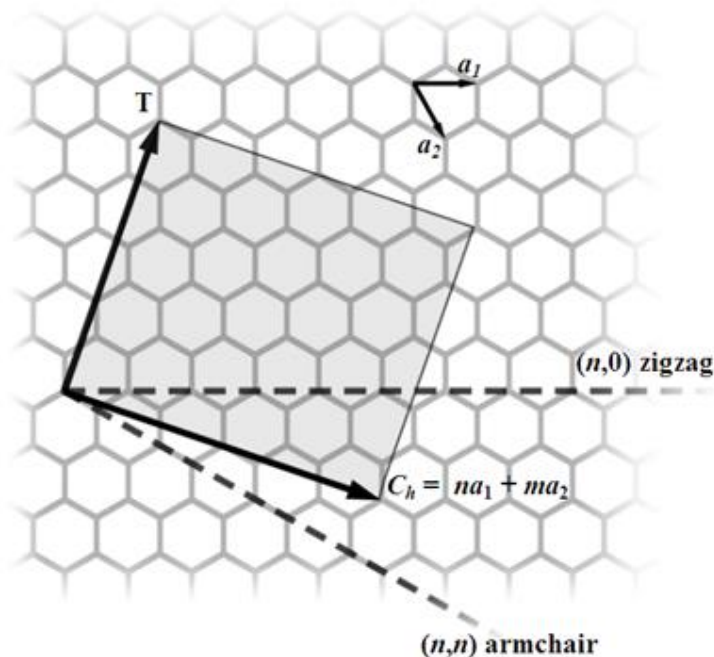
Armchair



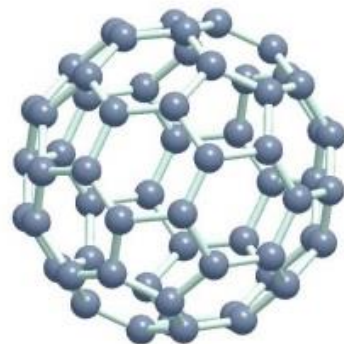
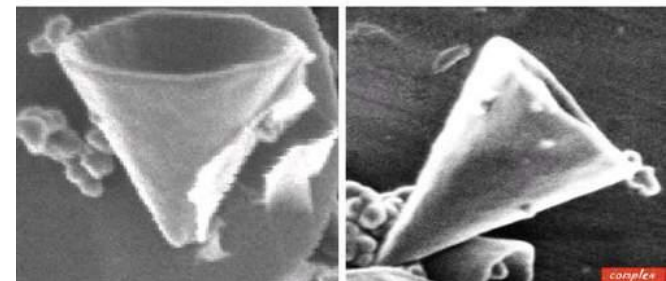
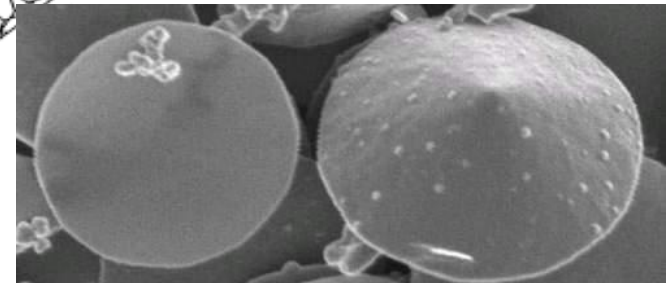
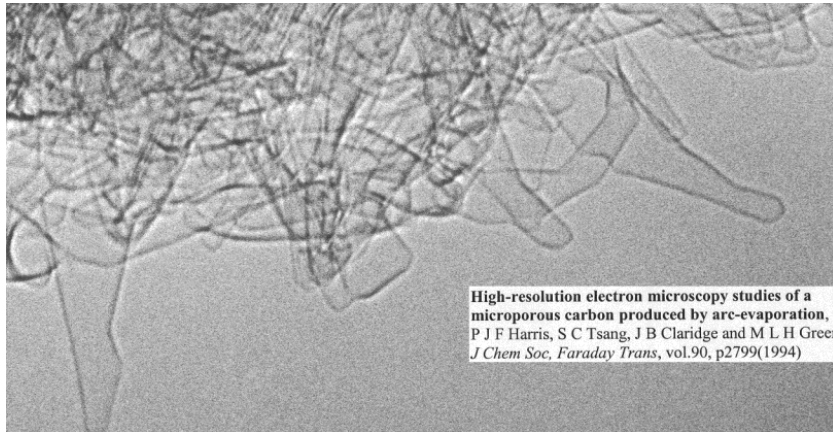
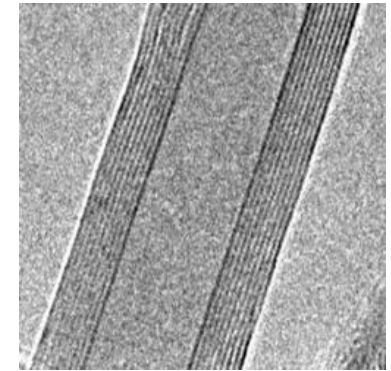
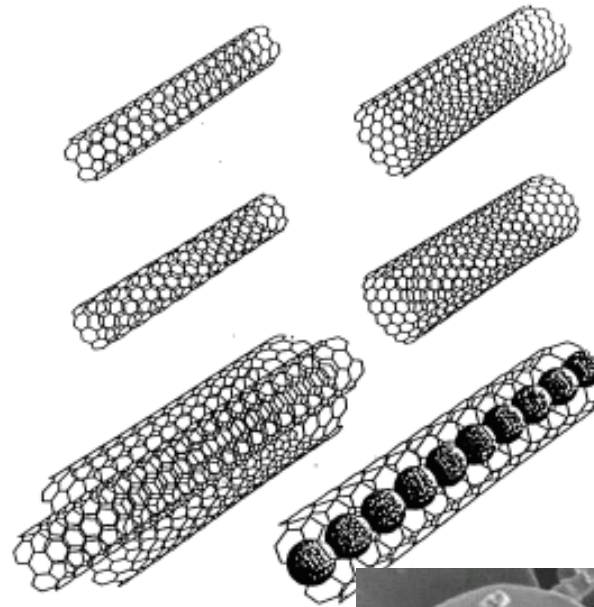
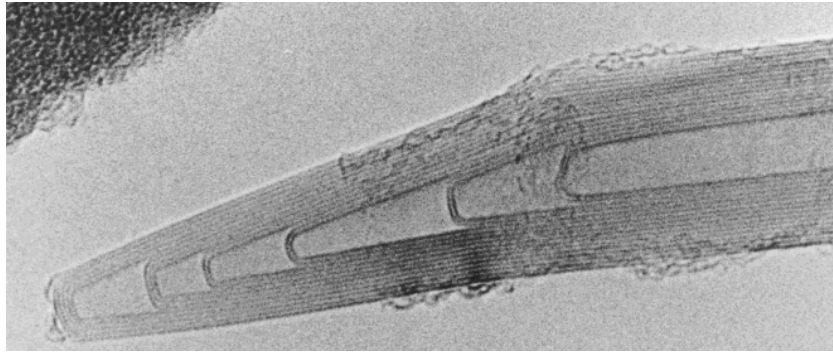
Zigzag



Chiral

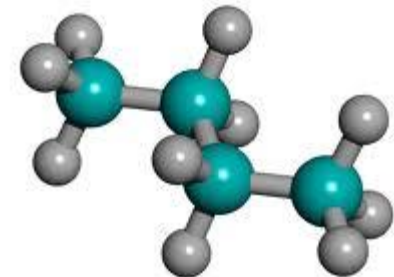
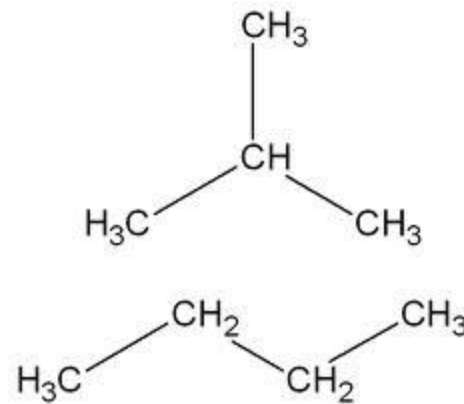


Karbon-nanostrukturer; mange former



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: $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$



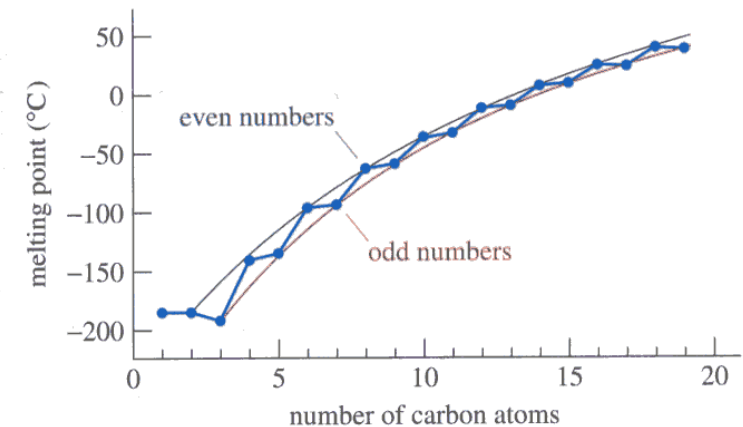
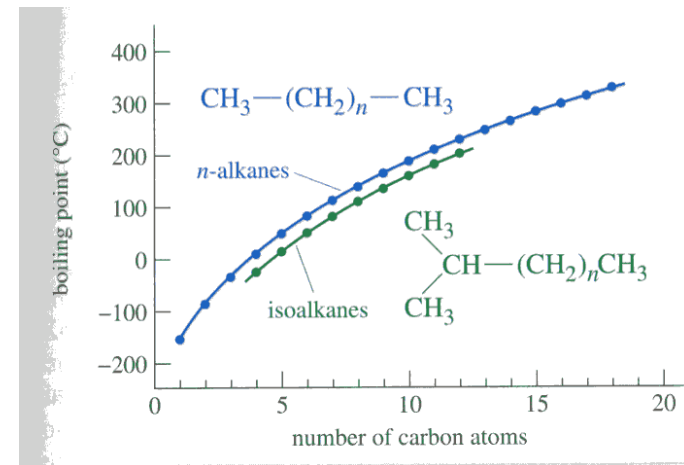
Hydrokarboner

- Alkaner – bare enkeltbindinger (mettede)
 - metan CH_4
 - etan C_2H_6
 - $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$
- Alkener – med dobbelbindinger (umettede)
 - eten C_2H_4 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ $\text{CH}_2=\text{CH}_2$
 - propylen C_3H_6 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$
- Alkyner – med trippelbindinger
 - etyn (acetylen) C_2H_2 $\text{HC}\equiv\text{CH}$ $\text{CH}\equiv\text{CH}$
- Aromater – ringformede forbindelser
 - sykloheksan C_6H_{12}
 - benzen C_6H_6



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



Tilstandsdiagram

- Én komponent

- Ett grunnstoff eller én forbindelse

P vs T

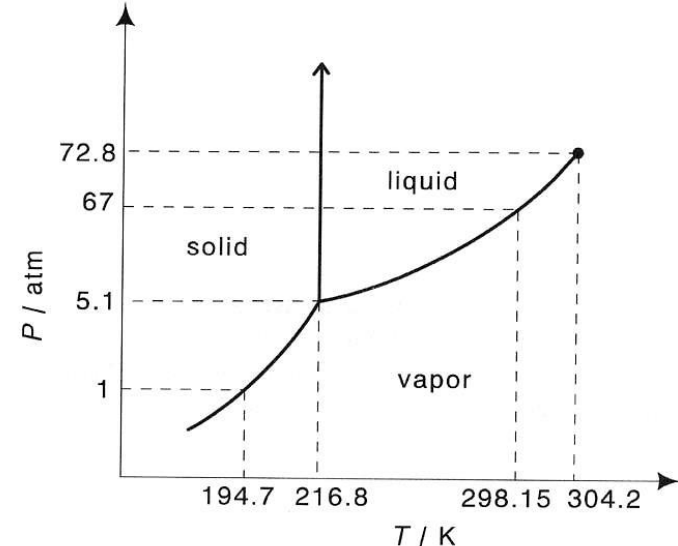
- Viser stabilitetsområder for forskjellige faser av komponenten

- Et resultat av minimalisering av Gibbs energi for systemet

- Høyere temperatur og lavere trykk: Mindre kondenserte faser

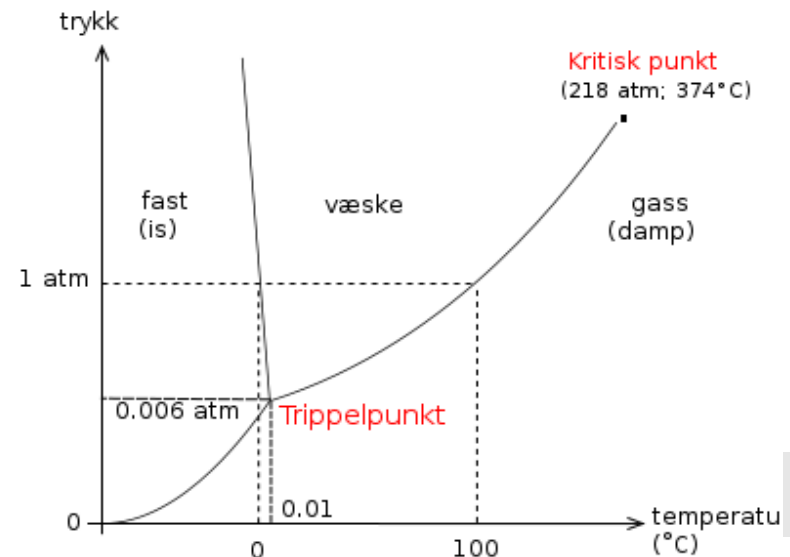
- Trippelpunkt: Likevekt mellom fast stoff, væske og gass

- Kritisk punkt; grense for forskjell mellom væske og gass. Over dette: Superkritisk.



Figur fra M.A. White: Properties of Materials

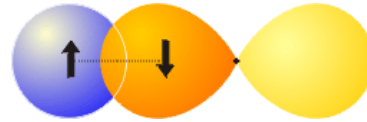
CO₂



H₂O

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.

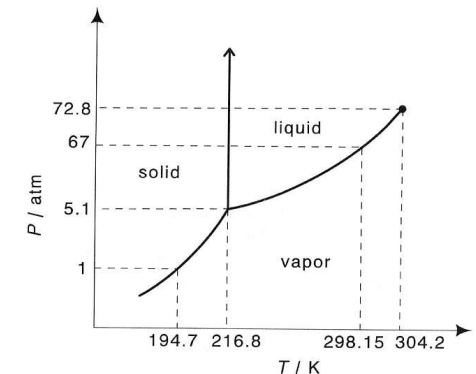
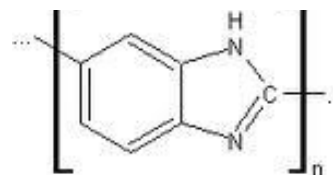
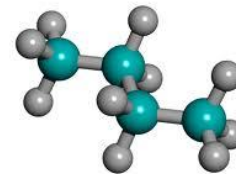
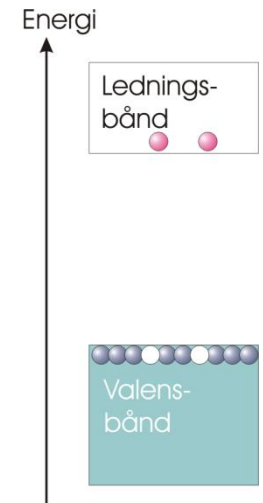
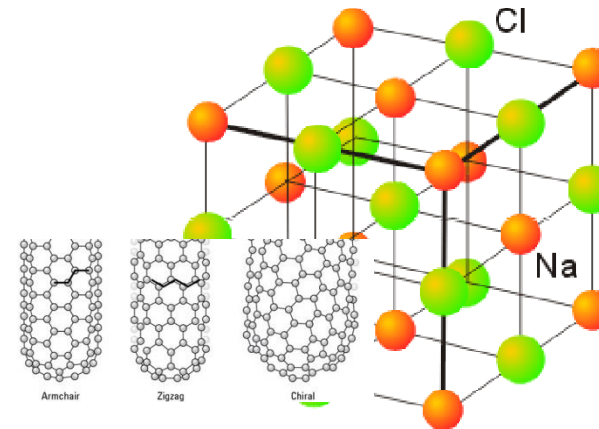
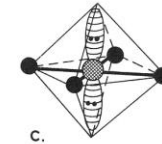
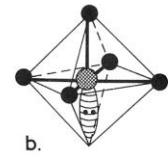
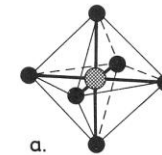
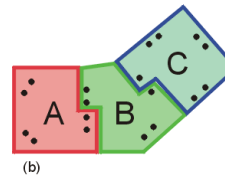
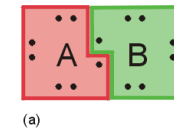
Forbindelser

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