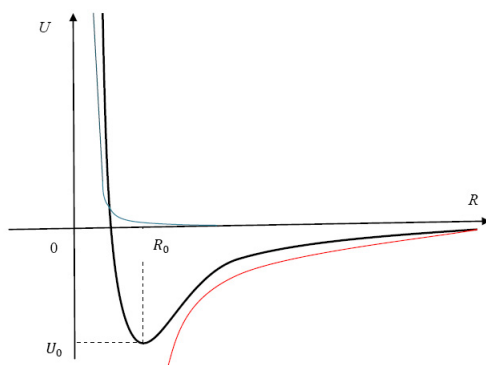


IX.
WIĄZANIA CHEMICZNE

1 Wstęp

Przedmiotem tego wykładu będą podstawowe rodzaje wiązań chemicznych, które odpowiadają za wiązanie atomów w molekule i które decydują o stabilności ciał stałych, a w szczególności kryształów.

Rozważmy energię potencjalną U oddziaływania atom-atom w funkcji odległości R pomiędzy jądrami atomów.



Energia potencjalna U w funkcji odległości R pomiędzy jądrami atomów: krzywa czarna – całkowita energia potencjalna, krzywa czerwona – energia potencjalna przyciągania, krzywa zielona – energia potencjalna odpychania.

Jakościowy charakter zależności $U(R)$ jest **uniwersalny**, czyli **słuszny dla wszystkich rodzajów wiązań chemicznych**.

Przyciąganie wynika z przyciągania elektrostatycznego (kulombowskiego) elektron-jądro oraz z kwantowych oddziaływań wymiennych.

Natomiast **odpychanie** wynika z odpychania elektrostatycznego (elektron-elektron, jądro-jądro) oraz z zakazu Pauliego.

Energia potencjalna przyjmuje minimum dla odległości $R = R_0$, która w molekule odpowiada równowagowej odległości pomiędzy atomami, a w kryształach – stałej sieci a .

Stabilność molekule lub kryształu charakteryzujemy za pomocą **energii wiązania W** .

Energia wiązania, zwana też w przypadku kryształu **energią spójności (kohezji)**, jest to energia, która należy dostarczyć, aby kryształ (molekulę) rozdzielić na atomy swobodne, obojętne elektrycznie.

Energję wiązania wyrażamy najczęściej w J/mol lub eV/atom.

$$1\text{eV/atom} = 9.6487 \times 10^4 \text{J/mol} \simeq 10^5 \text{J/mol}$$

2 Wiązanie jonowe (heteropolarne)

Wiązanie jonowe występuje w **kryształach jonowych**.

Są to:

- halogenki metali alkalicznych, np. LiF, NaCl, KCl,
- halogenki srebra, np. AgBr, AgCl,
- fluoryty, np. CaF₂, CdF₂,
- ferryty, np. Fe₂O₃.

Wiązanie jonowe wynika z kulombowskiego przyciągania jonów o przeciwnych znakach ładunku. Jony te powstają w wyniku przesunięcia elektronów pomiędzy atomami, co prowadzi do powstania jonów dodatniego i ujemnego, które wytwarzają stan molekularny o niższej energii.

Ten niżej energetyczny stan jest **stanem podstawowym molekuly**.

Energia potencjalna przyciągania jonów dodatniego u ujemnego

$$U_C(R) = -\varkappa \frac{|q_1||q_2|}{R}, \quad (1)$$

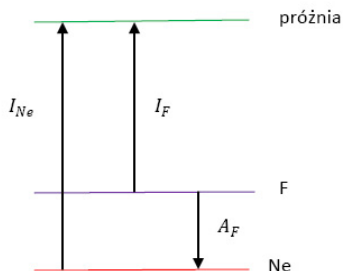
gdzie $\varkappa = 1/(4\pi\epsilon_0)$, q_1 i q_2 oznaczają ładunki jonów, a R jest odległością pomiędzy środkami ładunków jonów.

Proces powstawania jonów opisywany jest zwykle za pomocą dwóch charakterystycznych energii.

- (1) **Energia jonizacji I** jest to energia, jaką trzeba dostarczyć obojętnemu elektrycznie atomowi, aby oderwać od niego jeden elektron i przekształcić go w jon dodatni.
- (2) **Powinowactwo elektronowe A** jest energią wydzieloną w procesie przyłączenia elektronu przez neutralny atom, który staje się jonem ujemnym.

Przykład: reakcja powstawania cząsteczki fluorku litu

atom	konfiguracja elektronowa	energia jonizacji I [eV]
Li	(1s ²)2s	5.4
F	(1s ²)2s ² 2p ⁵	17.4
Ne	(1s ²)(2s ² 2p ⁶)	21.6



Schemat poziomów energetycznych stanu podstawowego Li, F oraz Ne.

Powinowactwo elektronowe fluoru obliczamy jako różnicę energii jonizacji

$$A_F = I_{Ne} - I_F = (21.6 - 17.4)\text{eV} = 4.2\text{eV} . \quad (2)$$

Zachodzi następująca reakcja syntezy:



gdzie jon dodatni (**kation**) $\text{Li}^+ \equiv (\text{He})^+$, a jon ujemny (**anion**) $\text{F}^- \equiv (\text{Ne})^-$.

Energia reakcji E_R (3)

$$E_R = -W = I_{Li} - A_F + U_C < 0 . \quad (4)$$

\implies **Energia wiązania** $W \stackrel{\text{def}}{=} -E_R > 0$, a zatem reakcja jest **egzotermiczna**.

Z podstawienia do (4) wartości energii z tabeli wynika, że główny wkład do wiązania ma energia kulombowskiego przyciągania jonów (1).

$$U_C < 0$$

Własności kryształów jonowych

- energia wiązania $W \simeq 10 \text{ eV/atom}$,
 \implies wysoka temperatura topnienia
 \implies duża twardość
- bardzo małe przewodnictwo elektryczne i cieplne
 \implies dobre izolatory elektryczne
- przezroczystość dla promieniowania widzialnego
- silna absorpcja promieniowania nadfioletowego i podczerwonego

3 Wiązanie wodorowe

Wiązanie wodorowe jest podobne do wiązania jonowego. Zachodzi ono z udziałem **pojedynczego atomu wodoru**, który najczęściej jest zjonizowany, czyli jest **pojedynczym protonem**.

A zatem wiązanie wodorowe wynika z kulombowskiego przyciągania pomiędzy dodatnim protonem a ujemnymi jonami.

Wiązanie wodorowe odpowiedzialne jest za stabilność fluorowodoru oraz cząsteczek białek (w tym składników DNA)

Stanowi ono istotną składową oddziaływania pomiędzy cząsteczkami wody.

Typowa energia wiązania wodorowego $W \simeq 0.1$ eV.

Przykłady wiązań wodorowych:

- jon dwufluorku wodoru: $\text{HF}_2^- \equiv \text{F}^- \text{H}^+ \text{F}^-$
- wiązanie tymina-guanina oraz cytozyna-guanina przez sekwencje atomów:
N – H – N oraz N – H – O

\Rightarrow wiązanie wodorowe powoduje łączenie się z sobą łańcuchów cząsteczek DNA

4 Wiązanie atomowe (kowalencyjne, homopolarne)

Wiązanie to występuje w gazach o molekułach dwuatomowych, np. H_2 , oraz w kryształach kowalencyjnych, np. półprzewodniki Si, Ge.

Za wiązanie to odpowiedzialne jest **kwantowe oddziaływanie wymienne**.

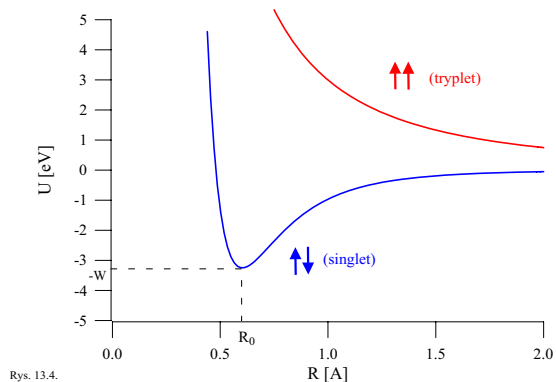
Energia oddziaływania wymiennego zależy od spinów elektronów.

Układ dwuelektronowy posiada następujące stany spinowe:

- (1) **stan singletowy** dla spinów antyrównoległych ($\uparrow\downarrow$)
- (2) trzy **stany trypletowe** dla spinów równoległych ($\uparrow\uparrow$)

W stanie podstawowym molekuly dwuelektronowej, np. H_2 , **energia wymiany (energia oddziaływania wymiennego)** ta jest ujemna dla spinów antyrównoległych, czyli dla stanu singletowego, a dodatnia dla stanów trypletowych.

Oznacza to, że związany stan podstawowy molekuly dwuelektronowej jest utworzony z singletu spinowego. Stany trypletowe odpowiadają stanom wzbudzonym, na ogół niezwiązanym.



Rys. 13.4.

Energia U oddziaływania atom-atom w molekule wodoru funkcji odległości R protonów od siebie dla stanu singletowego ($\uparrow\downarrow$) i trypletowego ($\uparrow\uparrow$). W = energia wiązania, R_0 = odległość proton-proton w stanie podstawowym molekuły.

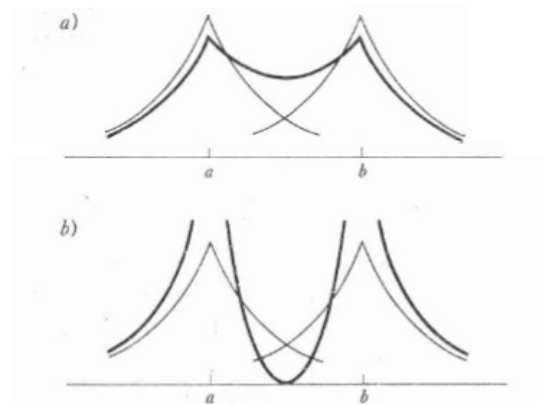
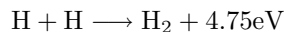
Stan podstawowy molekuły H_2 odpowiada minimum funkcji $U(R)$, które występuje dla $R_0 = 0.73 \text{ \AA}$.

Dla porównania $2a_B \simeq 1 \text{ \AA}$.

\Rightarrow Odległość proton-proton w stanie podstawowym molekuły wodoru jest mniejsza od sumy promieni Bohra atomów wodoru.

Energia wiązania cząsteczki H_2 : $W = 4.75 \text{ eV}$.

Reakcja powstawania molekuły wodoru:

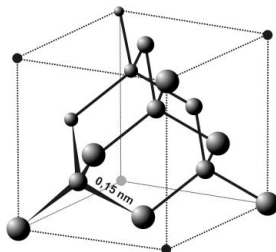


Gęstość elektronowa w molekule H_2 dla (a) singletu i (b) trypletu.

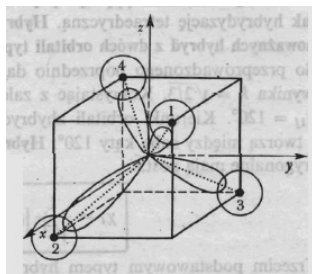
Wiązanie kowalencyjne w kryształach

Przykład: kryształ diamentu (C)

Konfiguracja elektronowa atomu C: $(1s^2)2s^22p^2$
Energia wiązania $W = 3.6$ eV/atom.



Czworościan foremny utworzony przez atomy węgla w kryształach diamentu.



Kierunkowe wiązania kowalencyjne sp^3 .

Wiązanie mieszane jonowo-kowalencyjne

Wiązanie to występuje w kryształach związków półprzewodnikowych III-V i II-VI.

Przykłady:

- III-V: GaAs, InAs, InP, AlAs, GaN, InN
- II-VI: ZnO, ZnS, CdS, CdTe, HgS, HgTe

Własności kryształów kowalencyjnych

- energia wiązania $W \simeq 10$ eV/atom,
⇒ wysoka temperatura topnienia
⇒ duża twardość
- niewielkie przewodnictwo elektryczne w temperaturze pokojowej
⇒ półprzewodniki (Si, Ge) lub izolatory (diament)
- półprzewodniki absorbują promieniowanie widzialne i nadfioletowe

5 Wiązanie metaliczne

Wiązanie to występuje w kryształach metali, np. Cu, Fe, Zn, Ag, Au, w związkach międzymetalicznych i w stopach metali.

Wiązanie to wynika z przyciągania elektrostatycznego pomiędzy dodatnimi jonami, tworzącymi sieć krystaliczną, i quasi-swobodnymi elektronami przewodnictwa. Elektrony te pochodzą ze słabo związanych stanów walencyjnych.

Własności metali

- energia wiązania $W \simeq 1 \div 5$ eV/atom
⇒ własności plastyczne: ciągliwość, kowalność
- dobre przewodnictwo elektryczne i ciepłe
- silna absorpcja promieniowania widzialnego, podczerwonego i nadfioletowego

6 Wiązanie van der Waalsa (dipolowe)

Wiązanie to jest odpowiedzialne za stabilność kryształów molekularnych, w tym kryształów gazów szlachetnych, np. Ar, Kr, Xe.

Wynika ono z przyciągającego **oddziaływania dipol-dipol**, zwanego **oddziaływaniem van der Waalsa**.

W celu opisu tego oddziaływania rozważamy dwa neutralne atomy w odległości R pomiędzy ich jądrami.

Zakładamy, że ładunki obu atomów oraz ich średnie elektryczne momenty dipolowe są równe zero.

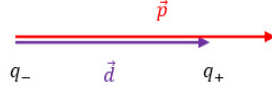
Atomy mogą natomiast posiadać **chwilowe elektryczne momenty dipolowe**.

Przypomnienie: dipol elektryczny

Dwie cząstki o ładunkach $q_- = -|q|$ i $q_+ = +|q|$ znajdujące się w odległości d od siebie stanowią **dipol elektryczny** scharakteryzowany przez **elektryczny moment dipolowy**

$$\mathbf{p} = |q|\mathbf{d}, \quad (5)$$

gdzie \mathbf{d} jest wektorem o długości d skierowanym od cząstki o ładunku q_- do cząstki o ładunku q_+ .

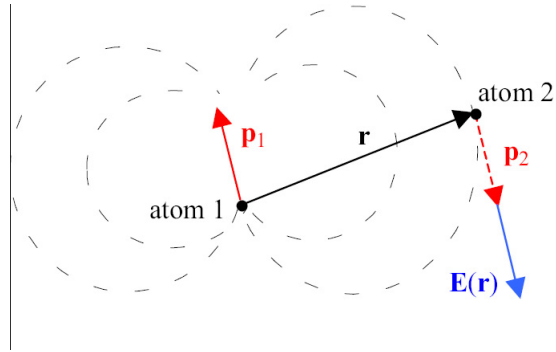


Dipol elektryczny.

Dipol elektryczny wytwarza w przestrzeni pole elektryczne \mathbf{E} o składowej równoległej do wektora \mathbf{d}

$$\mathbf{E}_{\parallel} \equiv \mathbf{E} = \frac{2\kappa\mathbf{p}}{R^3}, \quad (6)$$

gdzie $\kappa = 1/(4\pi\epsilon_0)$, a R jest odległością rozważanego punktu przestrzeni od środka dipola.



Pole elektryczne \mathbf{E} dipola \mathbf{p}_1 atomu 1 indukuje dipol elektryczny \mathbf{p}_2 atomu 2.

Chwilowy dipol elektryczny \mathbf{p}_1 atomu 1 wytwarza pole elektryczne $\mathbf{E}_1 \equiv \mathbf{E}$. Pole elektryczne \mathbf{E}_1 indukuje dipol elektryczny \mathbf{p}_2 w atomie 2, który znajduje się w odległości R od atomu 1.

Indukowany dipol elektryczny \mathbf{p}_2 jest proporcjonalny do indukującego pola elektrycznego \mathbf{E}_1 , czyli

$$\mathbf{p}_2 = \alpha\mathbf{E}_1, \quad (7)$$

przy czym współczynnik proporcjonalności α nazywany jest **polaryzowalnością atomu**.

Dipole 1 i 2 oddziałują z sobą za pośrednictwem pola elektrycznego \mathbf{E}_1 . Energia oddziaływania dipol-dipol

$$U_{12}(R) = -\mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{E}_1 = -\frac{2\kappa\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2}{R^3}. \quad (8)$$

Po podstawieniu (7) do wzoru (8) otrzymujemy

$$U_{12}(R) = -\frac{A}{R^6}, \quad (9)$$

gdzie $A = 4\pi^2\alpha\mathbf{p}_1^2 > 0$.

⇒ Oddziaływanie dipol-dipol jest **oddziaływaniem przyciągającym**.

Wzór (9) opisuje **oddziaływanie van der Waalsa**, które jest odpowiedzialne za stabilność kryształów gazów szlachetnych.

Wartości parametru A dla gazów szlachetnych

$$A \simeq 10^{-77} \text{Jm}^3$$

kryształ	energia wiązania [eV/atom]	temperatura topnienia [K]
Ar	0.08	87
Kr	0.12	120
Xe	0.17	165

7 Potencjał Lennarda-Jonesa

Potencjał pola działającego na ładunki

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{U(\mathbf{r})}{q}, \quad (10)$$

gdzie $U(\mathbf{r})$ jest energią potencjalną **dodatniego ładunku** q w położeniu \mathbf{r} .

⇒ **Potencjał φ jest energią potencjalną jednostkowego ładunku dodatniego.**

Oddziaływanie van der Waalsa może stanowić składową przyciągającą oddziaływania efektywnego, modelującego oddziaływanie pomiędzy neutralnymi atomami lub molekułami. Jeżeli do energii oddziaływania van der Waalsa dodamy pewną składową odpychającą, to otrzymamy oddziaływanie efektywne odpowiedzialne za wiązanie dwóch atomów w molekułę lub dwóch mniejszych molekuł w większą molekułę.

Składowa odpychająca oddziaływania wynika z zakazu Pauli'ego.

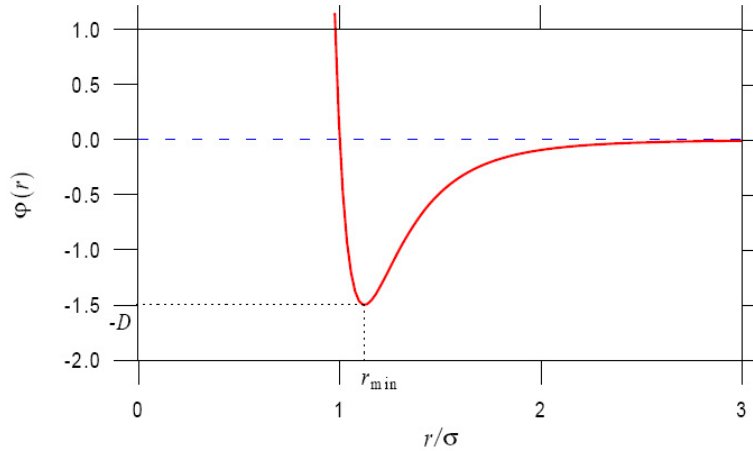
$$U(R) = U_{vdW}(R) + U_{odp}(R), \quad (11)$$

$U(R)$ = energia potencjalna oddziaływania efektywnego atomów R = odległość atom-atom $U_{vdW}(R) \equiv U_{12}(R)$ = energia oddziaływania van der Waalsa, dana wzorem (9) $U_{odp}(R)$ = energia potencjalna oddziaływania odpychającego

W ten sposób otrzymujemy **potencjał Lennarda-Jonesa** $\varphi(R) = U(R)/|q|$ zdefiniowany za pomocą wzoru

$$\varphi(R) = 4D \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]. \quad (12)$$

Parametry potencjału (12) posiadają następujące wymiary: $[\sigma] = \text{m}$, $[D] = [\text{energia}/\text{ładunek}] = [\text{potencjał}]$.



Potencjał Lennarda-Jonesa φ w funkcji odległości atom-atom $r \equiv R$.

Interpretacja parametrów potencjału (12):

- (1) Dla $R = \sigma$: $\varphi = 0$,
- (2) Dla $R = r_{min} = 2^{1/6}\sigma \simeq 1.12\sigma$ potencjał przyjmuje minimum o wartości $\varphi_{min} = \varphi(r_{min}) = -D$.

Energia potencjalna oddziaływania dwóch atomów dana jest wzorem

$$U(R) = q\varphi(R), \quad (13)$$

czyli

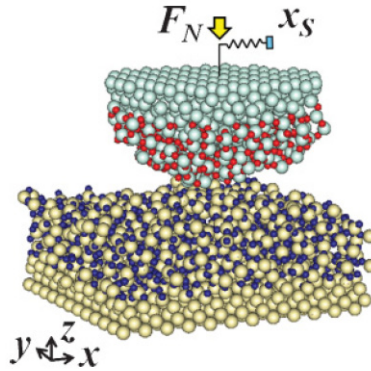
$$U(R) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right], \quad (14)$$

gdzie $\varepsilon = qD$.

Typowe wartości parametrów w (14) są następujące, np. dla argonu $\sigma = 3.405 \text{ \AA}$, $\varepsilon = 10.32 \text{ meV}$.

8 Kwantowa teoria tarcia

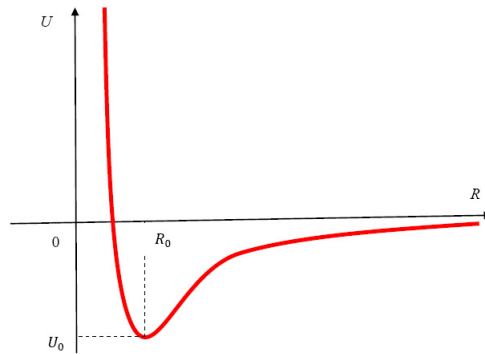
Obecnie możliwe jest bardzo precyzyjne badanie sił tarcia w skali atomowej za pomocą aparatury AFM (Atomic Force Microscopy).



Atomowy pomiar siły tarcia występującej pomiędzy pojedynczym ostrzem AFM a podłożem.

Kwantowa natura sił tarcia

Rozważmy zależność energii potencjalnej $U(R)$ oddziaływania atom-atom od odległości R pomiędzy jądrami tych atomów.

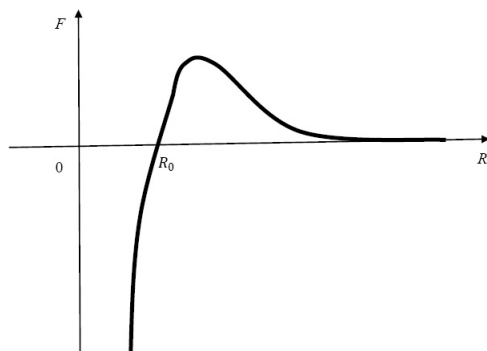


Energia potencjalna U oddziaływania atom-atom w funkcji odległości R pomiędzy jądrami atomów.

Obliczamy siłę oddziaływania pomiędzy atomami

$$F(R) = -\frac{dU}{dR}. \quad (15)$$

Zróżniczkowanie funkcji $U(R)$ pokazanej na wykresie $U(R)$ prowadzi do następującej zależności siły od odległości atom-atom.



Siła F oddziaływania atom-atom w funkcji odległości R pomiędzy jądrami atomów.

Jeżeli $F > 0$, to siła jest przyciągająca.

Jeżeli natomiast $F < 0$, to siła jest odpychająca.

Starannie wypolerowana powierzchnia, np. metalu, zawiera nierówności (ostrza) o średnicy od 10 do 100 nm, przy czym każde z nich zawiera co najmniej 1000 atomów.

Dwie powierzchnie zetknięte z sobą stykają się wierzchołkami tych nierówności, których atomy oddziałują z sobą. Oddziaływanie to prowadzi do powstawania słabych **chwilowych wiązań chemicznych**.

W ten sposób przejawia się **kwantowa (atomowa) natura sił tarcia**.

Dla odległości pomiędzy atomami $R > R_0$ występuje siła przyciągająca, która powoduje przyleganie powierzchni do siebie (przyciąganie się powierzchni).

Aby rozdzielić stykające się powierzchnie i przemieścić je względem siebie trzeba dostarczyć energią potrzebną do zerwania wiązań chemicznych.

Ten proces mikroskopowy jest odpowiedzialny za proces makroskopowy: wykonanie pracy przeciw sile tarcia.

Adhezja metali

Jeżeli jeden kawałek metalu o wypolerowanej powierzchni położymy na wypolerowanej powierzchni innego kawałka metalu, to po pewnym czasie wystąpi **zjawisko adhezji**, czyli silnego przylegania powierzchni.

Zjawisko to wykorzystywane jest w technologii **łączenia metali na zimno** pod działaniem siły nacisku skierowanej prostopadle do powierzchni.

Między powierzchniami metali powstają wtedy **adhezyjne połączenia międzymetaliczne**, które są słabymi wiązaniami chemicznymi o charakterze metalicznym.

Po usunięciu siły nacisku następuje odprężenie materiałów, co prowadzi do zerwania wiązań międzymetalicznych.

Tarcie między powierzchniami dielektryków

Na powierzchni dielektryka o zerowym ładunku elektrycznym występują tzw. **ładunki polaryzacyjne**, pochodzące od dipoli elektrycznych wewnątrz dielektryka.

Jeżeli dwie powierzchnie dielektryków stykają się z sobą, to między dipolami znajdującymi się wewnątrz dielektryków występuje przyciągające oddziaływanie van der Waalsa prowadzące do powstawania **chwilowych wiązań van der Waalsa**.

Wiązania te są odpowiedzialne za tarcie występujące między powierzchniami dielektryków.

Zmniejszenie tarcia przez smarowanie smarami organicznymi

Smar wprowadzony między przesuwające się po sobie powierzchnie metaliczne charakteryzuje się dużą **przenikalnością elektryczną (stałą dielektryczną) ε** .

Przesuwające się względem siebie powierzchnie metali oddziałują z sobą za pośrednictwem ośrodka wypełnionego smarem.

Siła przyciągania powierzchni ulega zatem zmniejszeniu

$$F(R) \longrightarrow \frac{F(R)}{\varepsilon}, \quad (16)$$

przy czym ε dla substancji organicznych przyjmuje wartości od 10 do 100.

Dla porównania: dla próżni $\varepsilon = 1$, dla powietrza $\varepsilon \simeq 1$, natomiast dla wody $\varepsilon \simeq 80$.

W tym przypadku oddziaływanie pomiędzy cząsteczkami substancji organicznej (smaru) a atomami metalu jest oddziaływaniem van der Waalsa, które prowadzi do powstawania wiązań dipolowych o bardzo małej energii wiązania W_{dipol} .

Zwykle

$$W_{dipol} \sim 10^{-1} \div 10^{-2} W_{metal},$$

gdzie W_{metal} jest energią wiązań międzymetalicznych.

Zastosowania

Sposoby zmniejszenia tarcia:

- idealnie gładkie powierzchnie atomowe: technologia epitaksji wiązek molekularnych (MBE)
- idealnie kuliste elementy łożysk (technologia kosmiczna)
- nowe smary: substancje organiczne o dużych wartościach ε

Fizyka rzeczywiście współczesna

Q. Li, T.E. Tullis, D. Goldsby & R.W. Carpick, "Frictional ageing from interfacial bonding and the origins of rate and state friction" Nature 489, 233 (8 December 2011)

Rola międzypowierzchniowych wiązań chemicznych w procesie starzenia się skał

Zjawiska kwantowe są istotne w wyjaśnianiu mechanizmu trzęsień Ziemi.

- Starzenie się skał wynika z **powstawania międzypowierzchniowych wiązań chemicznych**.
- Są to wiązania wodorowe, van der Waalsa i jonowo-kowalencyjne (Si-O-Si).
- Powstawanie wiązań chemicznych prowadzi do wzrostu tarcia, które rośnie logarytmicznie z czasem.
- Wzrost tarcia pomiędzy skałami powoduje starzenie się skał i zapobiega trzęsieniom Ziemi.
- **⇒ Kwantowe wiązania chemiczne** decydują o powstawaniu lub braku trzęsień Ziemi.