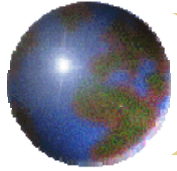


工程材料

第二章 原子結構與原子間鍵結

(Atomic Structure and Interatomic Bonding)



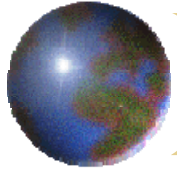
2.1 簡介 (Introduction)

材料性質取決於原子間之幾何排列及原子間之內部鍵結型態

原子結構 (Atomic structure)

2.2 基本概念(Fundamental Concepts)

- 原子=原子核(正電)+電子(負電)，原子核=質子(正電)+中子(電中性)，質子與中子帶有 1.60×10^{-19} C的電荷，兩者有相近的質量約 1.67×10^{-27} kg，明顯大於電子質量有 9.11×10^{-31} kg
- 原子序(atomic number, Z)：描述化學元素的特性
原子核中的質子數目，週期表中原子序以整數單位自 Z=1 的氫元素，依序可排至 Z=92 的鈾元素
- 原子質量(atomic mass, A)：原子核中質子及中子的質量和



同位素 (isotopes) :

同一元素其原子中質子數目 Z 相同，但中子 (N) 數目可能變化，因此原子會有二種以上的原子量，此元素稱之

■ **原子量 (atomic weight)** : 相當於自然存在的同位素的原子質量之平均重量，原子質量單位 (atomic mass unit, **amu**) 是計算原子量的一種單位

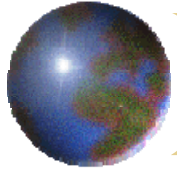
□ 1 amu 是定義以碳的同位素 ^{12}C ($A = 12.00000$) 之原子量的 $1/12$ ，

$$A \cong Z + N \quad (2.1)$$

□ 每一個元素的原子量或化合物的分子重是以每個原子(分子)的 amu 或每一莫耳材料的質量來表示，每一莫耳的物質中有 6.023×10^{23} 個 (亞佛加厥數) 原子或分子，兩者之關係

$$1 \text{ amu / 原子 (分子) } = 1 \text{ g/mol}$$

• 例如 Fe 原子量是 55.85 amu/atom 或 55.85 g/mol



2.3 原子中的電子 (Electrons in Atoms)

原子模型 (Atomic Models)

- 古典力學—牛頓力學定律，無法描述原子內部電子運動情形
- 量子力學 (quantum mechanics) — 原子內部電子的運動定律
- 波爾原子模型 (Bohr atomic model)

假設電子在不連續軌道上圍著原子核轉動，且任一特定電子的能量都可依據其所在的電子軌道位置來決定，圖2.1

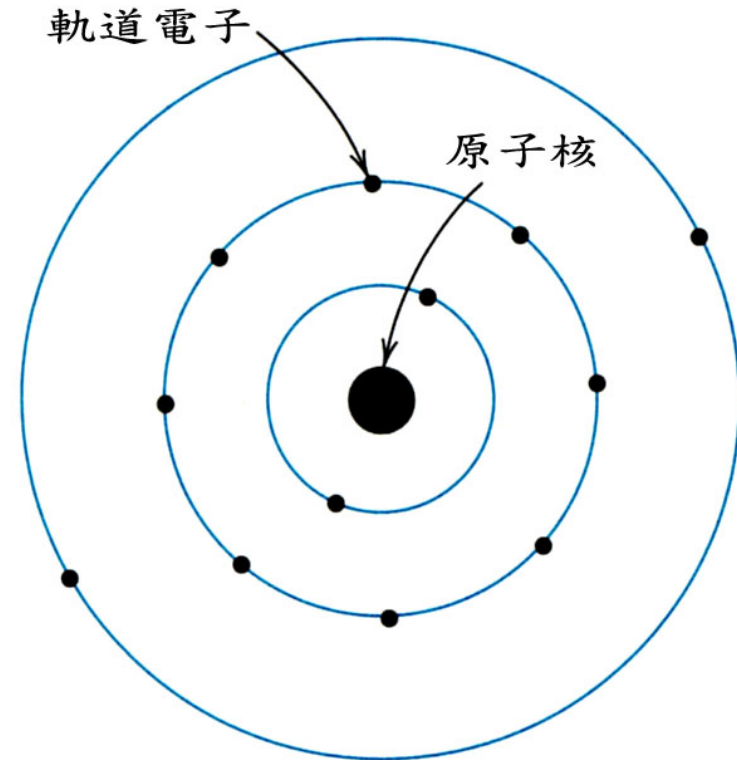
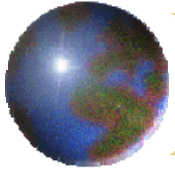
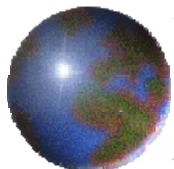


圖 2.1 波爾氫原子模型



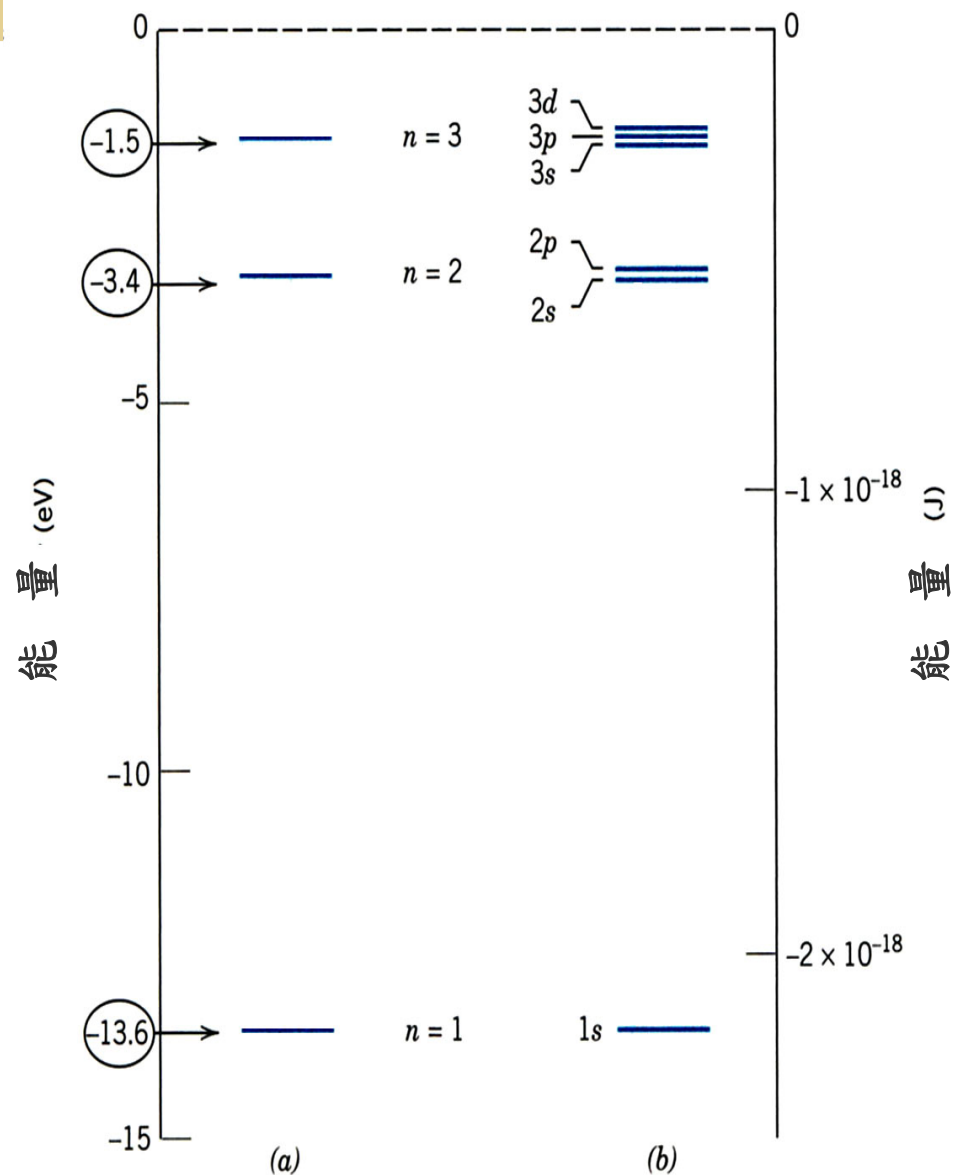
- **量子力學另一重要理論**：電子的能量是量子化的，亦即電子只被允許具有特定的能量值，電子在原子內部核繞做運動時，所具有的能量均是量化
- 電子以不同的軌域作運動時，均具有特定的能量；一個電子可以改變能量，但在改變能量時，必須是量化的跳躍到可允許的較高能量，電子自外界吸收額外的能量，則可以從離核較近的運動跳昇至離核較遠的運動。
- 相對地，當電子釋出能量時，則跳回能量較近的軌道作運動；如此，伴隨著能量變化的電子運動軌道的電子能量等同於能階(energy levels)或狀態(states)。
- 不同的電子能階均具特定的能量，且這些能量並不呈連續狀況

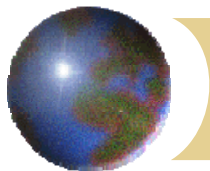


■ 波爾氫原子的可允許狀態如圖 2.2a，一般而言，未鍵結或自由電子，其能量定義為零，而位於各能階的電子，其能量以負值表示。

■ 僅具一個電子之氫原子其唯一的電子僅能在這些能階跳躍，氫原子只需要一個量子數 n

圖 2.2 (a) 波爾氫原子中最初的三個電子能階態 (b) 波動力學中最初的三個電子能階態

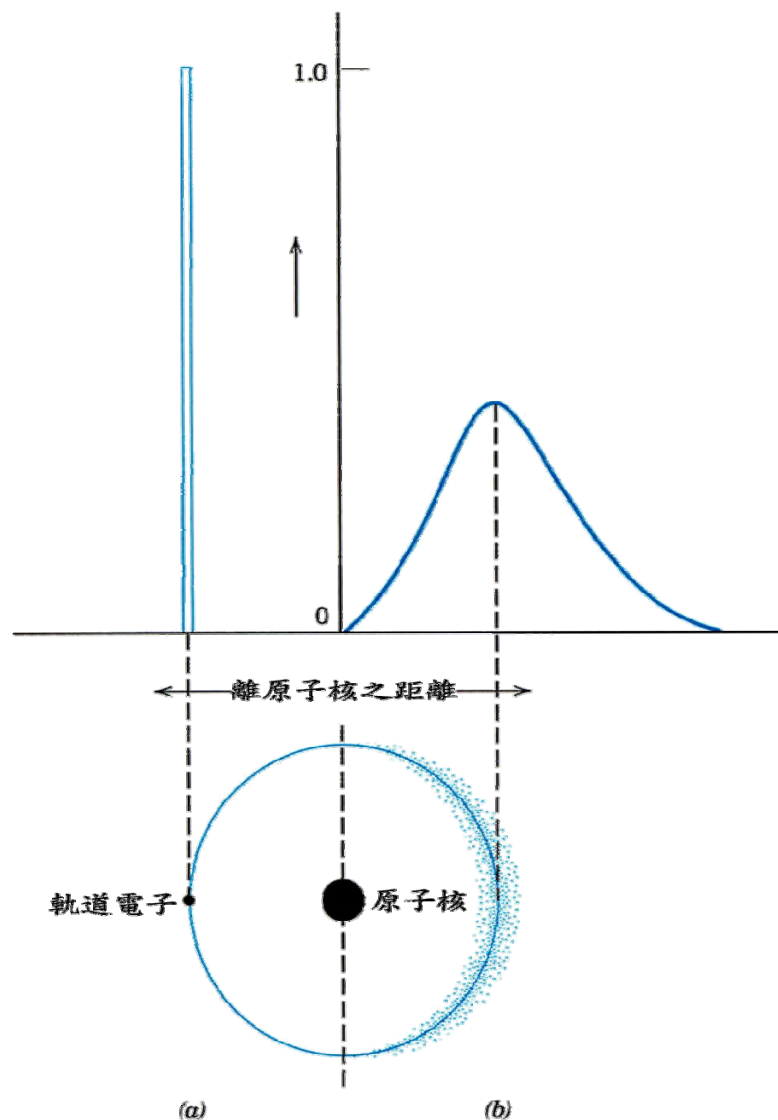


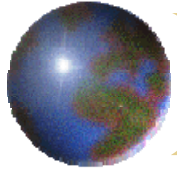


波動力學模型

- 原子內運動的電子均具有似波又似粒子特性的二元性。
- 此模型中每一個電子不再是看成不連續軌道中移動的粒子，而是將位置考慮成圍繞在原子核不同區域中出現電子的機率，亦即位置被名數成一個機率的分布或電子雲圖 2.3。

圖 2.3 以電子分佈來比較 (a) 波爾及 (b) 波動力學原子模型



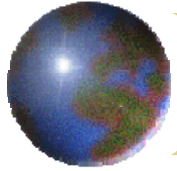


量子數 (Quantum Numbers)

依據波動力學理論，每一個電子需要四個量子數參數來描述其特性，一個電子的大小、形狀和空間方位的機率密度由四個量子數中的三個來確認。

1. 表示電子軌域大小的主量子數 (principal quantum number) (主層) n

- 其中主層的 n ，其值取正整數由1開始，自原子核外依序增加， $n=1、2、3、\dots$ 或者也可由大寫字母 $K、L、M、N、O、\dots$ 等，依序表示主層的名稱（即 $K=1、L=2、\dots$ ）。
- 主量子數主要表示電子運動時軌域的大小， n 值愈大，表示電子的運動離核愈遠。此量子數與電子離原子核或他的位置有關。



2. 表示軌域**形狀**的角量子數（副層） l

■ 又稱為副層，表示電子繞原子核運動時的軌域形狀，以小寫字母-- s 、 p 、 d 、 f 等來標示，它與電子副層的形狀有關。這些副層的數目受限於 n 的大小。數個 n 值可允許的副層表示於表 2.1 中。

3. 表示軌域**方向**的磁量子數 m_l

■ 每一個副層中的軌域形狀可允許的**方向**，以磁量子數 m_l 來決定。即每一副層中的能態數目 m_l ，例如，對 s 軌域而言，只能擁有 1 種形狀的軌域—圓形(單能態)。而對 p 、 d 及 f 軌域則可有 3、5 及 7 種方向。

4. 表示每個電子自旋方向的旋量子數 m_s

■ 說明每一個電子的自旋方向。每個軌域可以允許二個不同方向，這二個旋量子數的允許值分別為 $+1/2$ 及 $-1/2$ 。

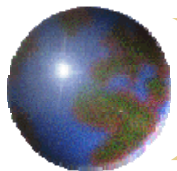
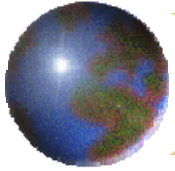


表 2.1 在電子主層以及副層中存在電子態的數目

主量子數 n	層名稱	副層	狀態數目	電子的數目	
				每一副層	每層
1	K	s	1	2	2
2	L	s	1	2	8
		p	3	6	
		s	1	2	
3	M	p	3	6	18
		d	5	10	
		s	1	2	
4	N	p	3	6	32
		d	5	10	
		f	7	14	



■ 圖 2.4 中為多電子原子的完整能階有一些特點：

□ 第一，主量子數愈小，能階愈低。

例如 2s 的能量高於 1s

□ 第二，在相同主層中，副層的能階又隨著副層量子數 l 的增加而增加。

■ 例如 3d 的能量高於 3p

■ 例如 3d 的能量高於 4s

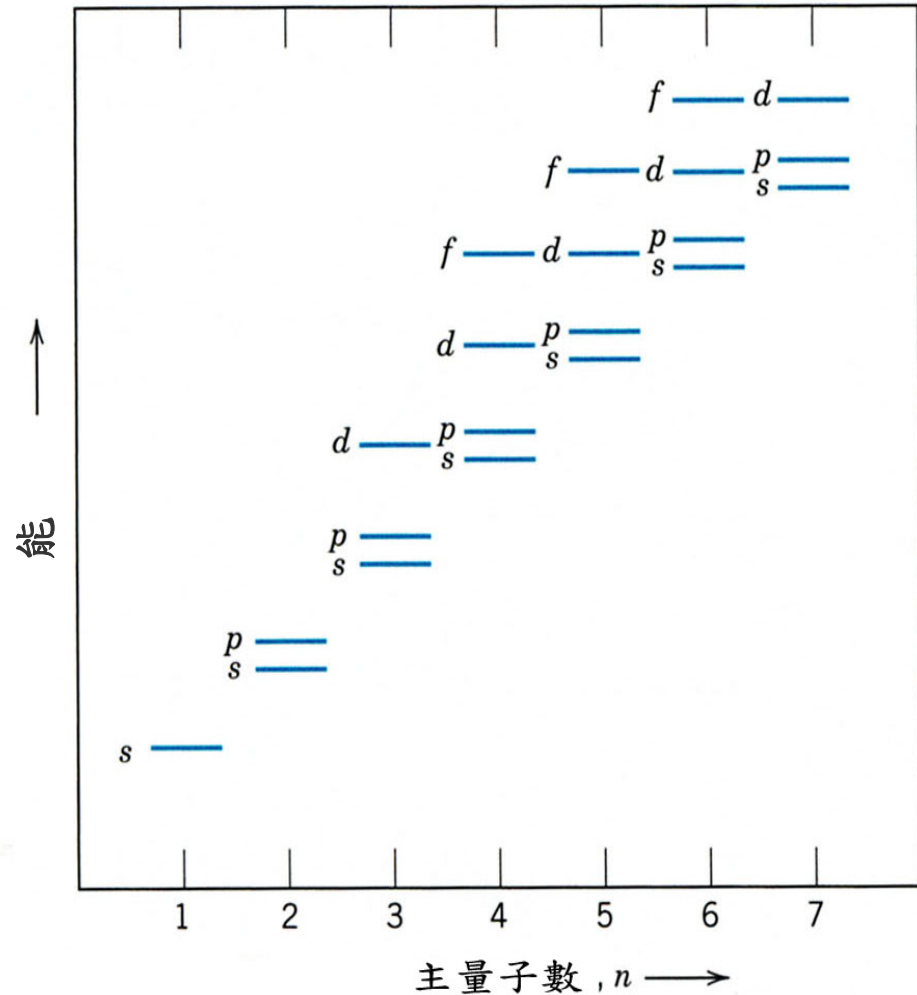
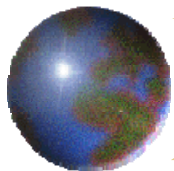


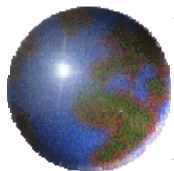
圖 2.4 在各種的主層及副層中電子的相對能階概略示意圖



- 每個電子在填入軌域的電子態中，必須由代表不同能量的量子數，由低至高依序排入軌域中。電子若要填滿每一個軌域還要遵循另一個規則-- 包立不相容原理(Pauli exclusion principle)。
- 這個規則說明每個電子軌域僅能允許二個自旋方向不同的電子填入。在 s 、 p 、 d 及 f 副層中，能容納的電子總數分別為2、6、10及14，表 2.1。

表 2.1 在電子主層以及副層中存在電子態的數目

主量子數 n	層名稱	副層	狀態數目	電子的數目	
				每一副層	每層
1	K	s	1	2	2
2	L	s	1	2	8
		p	3	6	
3	M	s	1	2	18
		p	3	6	
		d	5	10	
4	N	s	1	2	32
		p	3	6	
		d	5	10	
		f	7	14	



- 在電子主層及副層中，電子會先填滿最低的可能態。每個態可填入兩個電子（具有相反自旋方向電子，成對地填入），並且會自最低的能階，逐漸往高能階填入。如圖2.5所示鈉原子填滿態示意圖。
- 當所有電子填入最低可能的態時此一原子視為處於稱之為基態 (ground state)。一原子的結構或電子組態 (electron configuration)，代表這些狀態填入電子的方式。
- 習慣在每個副層軌域名稱的右上方，標上其副層目前佔有之電子數目，例如：鈉 (11) 原子的電子組態是 $1s^1 2s^2 2p^6 3s^1$ 。各元素電子組態如表 2.2 所示

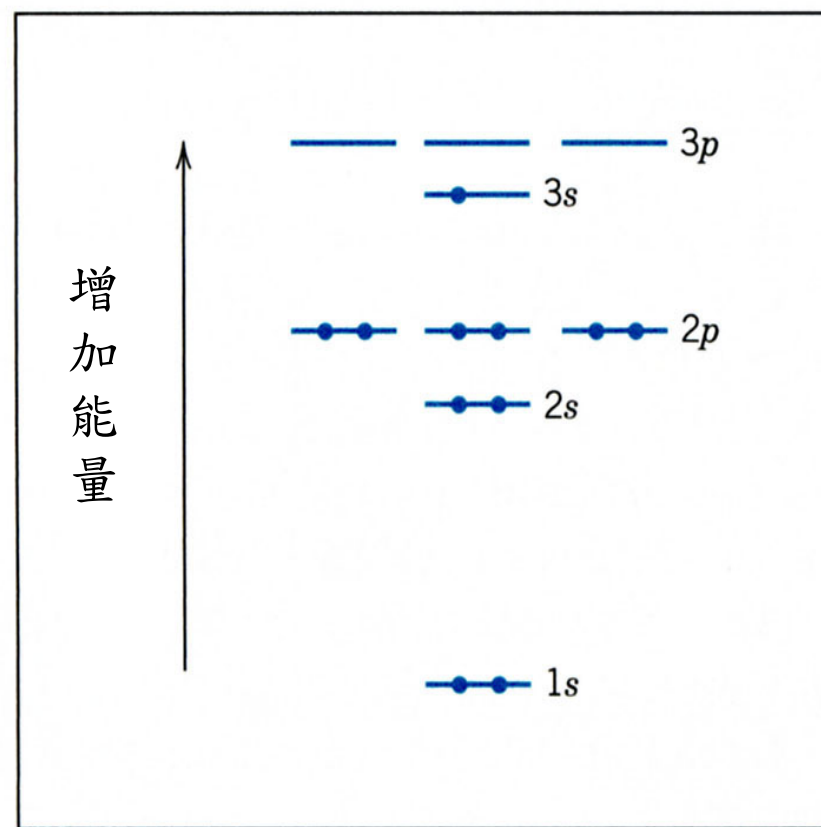


圖 2.5 鈉原子填滿態示意圖

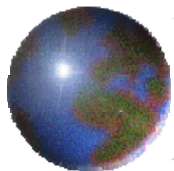


表 2.2 常用元素之預期望電子組態一覽表

元素	符號	原子序	電 子 組 態
氫	H	1	$1s^1$
氦	He	2	$1s^2$
鋰	Li	3	$1s^2 2s^1$
鈹	Be	4	$1s^2 2s^2$
硼	B	5	$1s^2 2s^2 2p^1$
碳	C	6	$1s^2 2s^2 2p^2$
氮	N	7	$1s^2 2s^2 2p^3$
氧	O	8	$1s^2 2s^2 2p^4$
氟	F	9	$1s^2 2s^2 2p^5$
氖	Ne	10	$1s^2 2s^2 2p^6$
鈉	Na	11	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
鎂	Mg	12	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
鋁	Al	13	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$

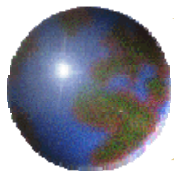


表 2.2 常用元素之預期望電子組態一覽表 (續1)

矽	Si	14	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
磷	P	15	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
硫	S	16	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
氯	Cl	17	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
氬	Ar	18	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
鉀	K	19	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
鈣	Ca	20	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$
鈦	Sc	21	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$
鈦	Ti	22	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$
釩	V	23	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$
鉻	Cr	24	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$
錳	Mn	25	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$

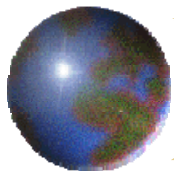
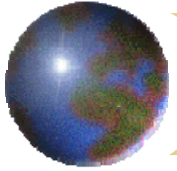


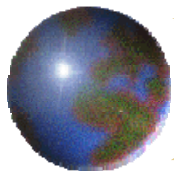
表 2.2 常用元素之預期望電子組態一覽表 (續2)

鐵	Fe	26	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$
鈷	Co	27	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$
鎳	Ni	28	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$
銅	Cu	29	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$
鋅	Zn	30	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$
鎵	Ga	31	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$
鍺	Ge	32	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$
砷	As	33	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$
硒	Se	34	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$
溴	Br	35	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$
氬	Kr	36	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$

“當某些元素有共價鍵時，它們形成 sp 混成鍵，此對 C, Si 和 Ge 特別貼切。

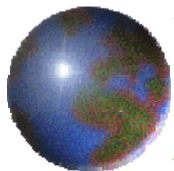


- **價電子(valence)**是指那些填在最外主層的電子。常參與原子間的鍵結，固體材料的許多物理及化學性質都是以這些價電子為基礎。某些原子會具有所謂的「穩定電子組態」，亦即其最外層或價電子層內的能態完全填滿電子，通常是指最外層的 s 和 p 狀態填入了總數 8 個電子，例如除氦氣含有兩個 $1s$ 電子外，氖、氬、氙均如此，稱為鈍態或貴重氣體，幾乎不具化學反應。
- 一些具有未填滿價層的元素，其原子將藉由獲得或失去電子而形成帶電離子，或與其他原子共用電子而達到穩定的電子組態這是一些化學反應的基礎，也是固態原子鍵結的由來。
- 特殊情況下， s 軌域和 p 軌域會結合而成 sp^n 混成軌域，在此 n 表示參與混成的 p 軌域數量，其可能的值為 1、2 或 3。週期表中的 3A (B_5 、 Al_{13} ... SP^1)、4A (C_6 、 Si_{14} ... SP^2) 和 5A (N_7 、 P_{15} ... SP^3) 族元素，最常形成這些混成軌域：碳、矽、鍺。



2.4 週期表 (The Periodic Table)

- 在週期表中所有元素依其電子組態來分類
- ✓ 位於水平排列的七行元素原子序逐漸增加，稱為週期
- ✓ 排在同一縱向的元素，又稱為同族元素，均具有類似的價電子結構及物理、化學性質。
- ✓ 位於 0 族為鈍態(惰性)氣體,具全滿的電子層及穩定的電子組態
- ✓ VIIA 族及 VIA 族稱為鹵素族,比穩定結構少了 1 個及 2 個電子。IA 族及 IIA 族稱為鹼金屬及鹼土族,比穩定結構多了 1 個及 2 個電子。
- ✓ 位於 III B 族到 II B 稱為過渡金屬，有部分填滿的 d 的電子組態，某些情況下其高能層中具有 1 個及 2 個電子。
- ✓ III A , IVA 及 VA 族的元素特性介於金屬及非金屬之間。



Key

29 ← 原子序

Cu ← 符號

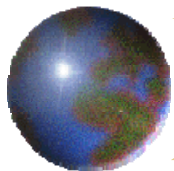
63.54 ← 原子量

金屬
 非金屬
 中間物

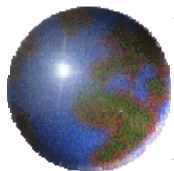
IA												IIIA					IVA	VA	VIA	VIIA	0
1												5	6	7	8	9	10				
H												B	C	N	O	F	Ne				
1.0080												10.811	12.011	14.007	15.999	18.998	20.183				
IIA												IIB	IB	VIII	IIB	VIIA	0				
3	4											13	14	15	16	17	18				
Li	Be											Al	Si	P	S	Cl	Ar				
6.939	9.0122											26.982	28.086	30.974	32.064	35.453	39.948				
		III B	IV B	V B	V I B	V II B	VIII			I B	II B										
11	12	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36				
Na	Mg	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
22.990	24.312	44.956	47.90	50.942	51.996	54.938	55.847	58.933	58.71	63.54	65.37	69.72	72.59	74.922	78.96	79.91	83.80				
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
85.47	87.62	88.91	91.22	92.91	95.94	(99)	101.07	102.91	106.4	107.87	112.40	114.82	118.69	121.75	127.60	126.90	131.30				
55	56	Rare earth series	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86				
Cs	Ba	Rare earth series	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
132.91	137.34	Rare earth series	178.49	180.95	183.85	186.2	190.2	192.2	195.09	196.97	200.59	204.37	207.19	208.98	(210)	(210)	(222)				
87	88	Actinide series																			
Fr	Ra	Actinide series																			
(223)	(226)	Actinide series																			

稀土系 錒系		57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		138.91	140.12	140.91	144.24	(145)	150.35	151.96	157.25	158.92	162.50	164.93	167.26	168.93	173.04	174.97
		89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw
		(227)	232.04	(231)	238.03	(237)	(242)	(243)	(247)	(247)	(249)	(254)	(253)	(256)	(254)	(257)

圖 2.6 元素週期表

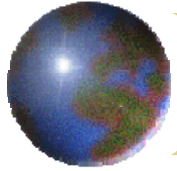


- 週期表中屬於金屬類的元素有時稱為**正電性(electropositive)**元素--放棄少數價電子，形成帶正電的離子。
- 位於週期表右邊的元素是帶**陰電性(electronegative)**—容易接受額外電子，形成帶負電的離子，或者有時與其他原子共用電子。
- 圖 2.7 顯示週期表中各元素的陰電性值，通常週期表內元素的陰電性值是由左至右增加，由上至下遞減。
- 當原子的最外層幾乎填滿時，且此最外層受原子和腳少的遮蔽（即較接近原子核）時，則原子較接受電子。



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

圖 2.7 元素的陰電性



固體中的原子鍵結 (Atomic Bonding in Solids)

2.5 鍵結力與能量 (Bonding Forces and Energies)

- 原子鍵結原理可利用兩個單獨原子移近時原子間作用力變化。距離無窮遠時，作用力可忽略，當原子接近時，彼此間會產生作用力，有吸引力及排斥力兩種型式。每種力的大小是分開距離或原子間距離的函數。
- 兩個原子間吸引力 F_A 取決於二原子間的特定鍵結形式，其值隨著距離而變化，如圖 2.8(a)所示。最後兩原子最外層的電子層開始相互重疊，且強大的排斥力開始運作

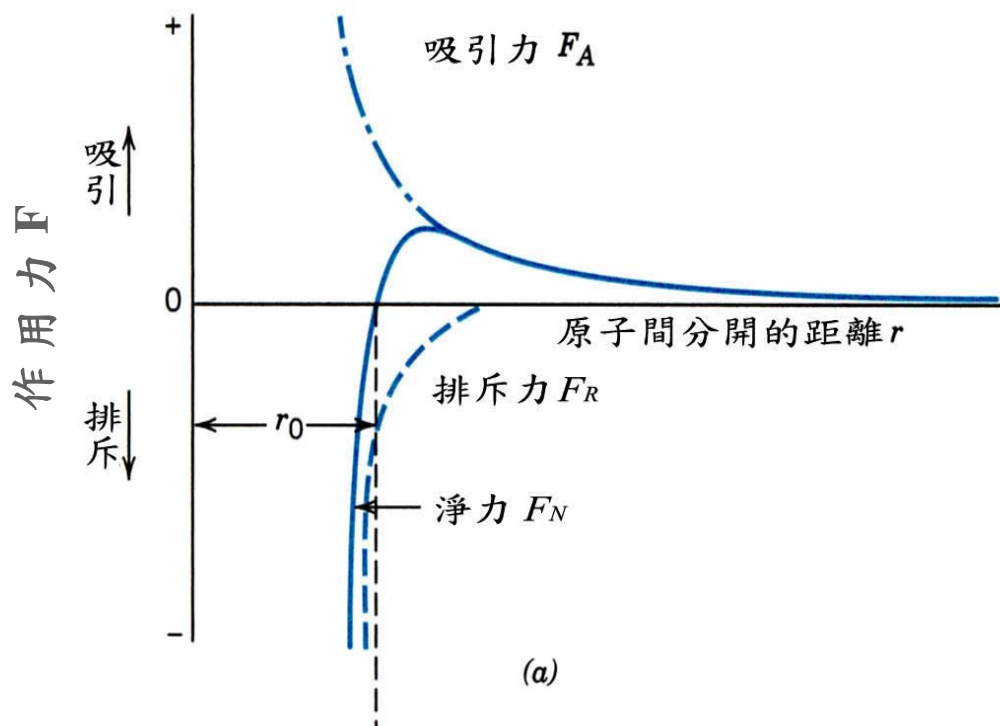
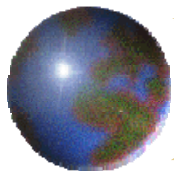
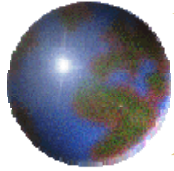


圖 2.8a 兩個原子間的排斥力、吸引力和總淨合力為原子間距離的函數

- (a) 當兩原子分開大距離時，其彼此間的作用力可忽略，當原子接近時，彼此間會產生作用力，這些力有吸引力 (F_A)、排斥力 (F_R) 及兩者之和淨力 (F_N)， F_A 、 F_R 及 F_N 是原子間分開距離的函數，當 F_A 和 F_R 平衡時或相等時就無淨力，然後就存在一平衡的狀態，此時兩原子的中心將保持在分開的平衡距離 r_0 。



- 二原子間的淨作用力 F_N 恰等於吸引力與排斥力的和。

$$F_N = F_A + F_R \quad (2.2)$$

淨力亦是原子間距離的函數，亦如圖 2.8(a) 所示。

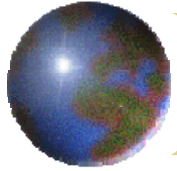
- 在適當的距離時，二原子間的吸引力 F_A 和排斥力 F_R 平衡時或會相等，此時淨力為零。

$$F_A + F_R = 0 \quad (2.3)$$

此時二原子處於能量平衡的狀態，而此距離為平衡距離 r_o ，如圖 2.8(a) 所示。對許多原子而言， r_o 約為 0.3 nm (3Å)。

- 有時用位能系統來表示二原子間的作用力，數學上，能量 (E) 和力 (F) 之關係為：

$$E = \int F dr \quad (2.4)$$



對原子系統

$$E_N = \int_{\infty}^r F_N dr \quad (2.5)$$

$$= \int_{\infty}^r F_A dr + \int_{\infty}^r F_R dr \quad (2.6)$$

$$= E_A + E_R \quad (2.7)$$

E_N 、 E_A 和 E_R 分別表示二原子間之淨能、吸引能和排斥能

- 圖 2.8(b) (下頁) 兩個原子間的排斥能、吸引能和淨位是兩原子間距離的函數。在平衡距離 r_0 時，相應於此一淨能曲線恰於極小值或最低處。此時的淨能 E_0 ，則為這二個原子的鍵結能 (bonding energy) E_0 相應於最低點的能量；它代表將這兩原子分開到無窮遠距離所需的能量。
- 此鍵結能的大小和能量對原子間距離的曲線形狀，會隨材料的不同而變化，且與原子鍵結的型式有關。隨材料的性質與 E_0 ，且與與原子鍵結的型式有關。因此材料的性質與 E_0 ，與曲線的形狀以及其鍵結能有關。

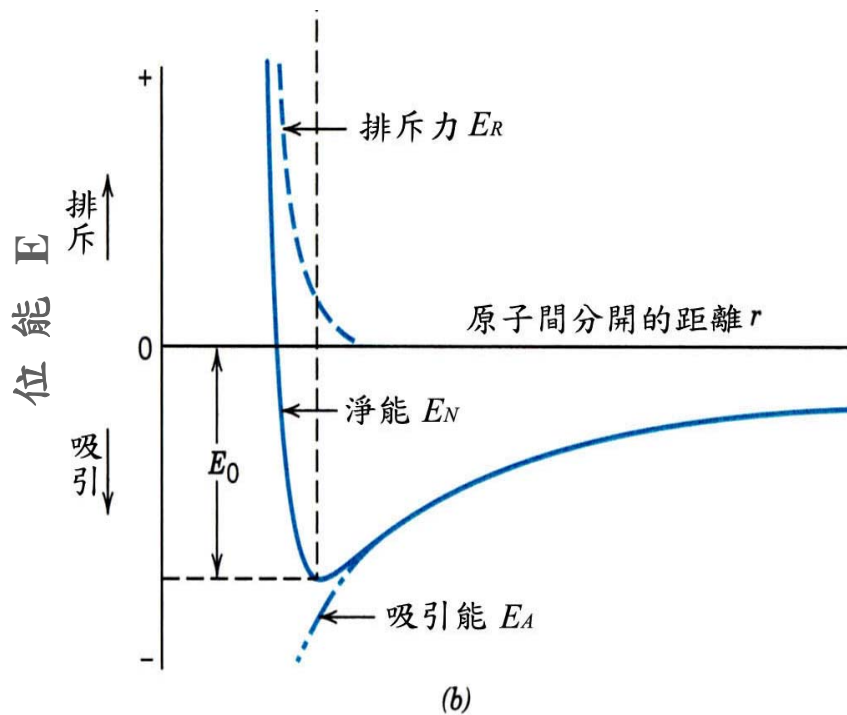
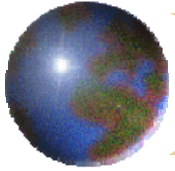
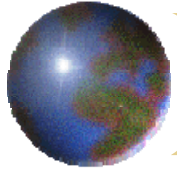


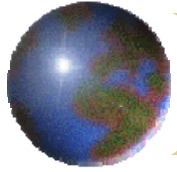
圖 2.8(b) 兩個原子間的排斥能、吸引能和總淨合能為原子間距離的函數

- 在平衡時，淨位能達最低。

- 例如材料具有大的鍵結能也會有高的熔點溫度，在室溫時固態物質的形成需有大鍵結能
- 材料的力學剛性（彈性模數）與原子間作用力對原子間距離所得曲線有關，剛性材料在曲線位於 $r = r_0$ 位置的斜率較陡
- 材料加熱或冷卻時的線膨脹係數與其 E_0 對 r_0 曲線的形狀相關，曲線形狀深且窄的凹谷之材料具有大的鍵結能，其通常具有低膨脹係數



- 一般在固體材料中會存在三種不同的**主要鍵結**或**化學鍵結**形式——**離子鍵**、**共價鍵**及**金屬鍵**。對每種形式的鍵結都與其**價電子**有關，鍵結的本質取決於成分原子的電子結構
- 三種鍵結型式任一種，起源於原子傾向於如**鈍態氣體**所具有的**穩定電子結構**，此**穩定電子結構**是最外面之電子層被完全填滿。
- **次要鍵結**或物理力及能量它們較**主要鍵結**弱，但仍然影響某些材料的物理性質，如**凡得瓦力**。
- 說明主要鍵結及次要鍵結



2.6 原子間的主要鍵結 (Primary Interatomic Bonds)

- 離子鍵總出現在由金屬與非金屬元素組成的化合物中，均位於週期表的兩端。金屬元素原子極易捨棄價電子而轉移給的非金屬原子。
- 氯化鈉 (NaCl) 是一典型的離子材料。鈉 (11) 失去價電子形成陽離子，氯 (17) 獲得價電子形成陰離子，吸引的鍵結力是庫倫力。在氯化鈉中所有鈉及氯以離子存在

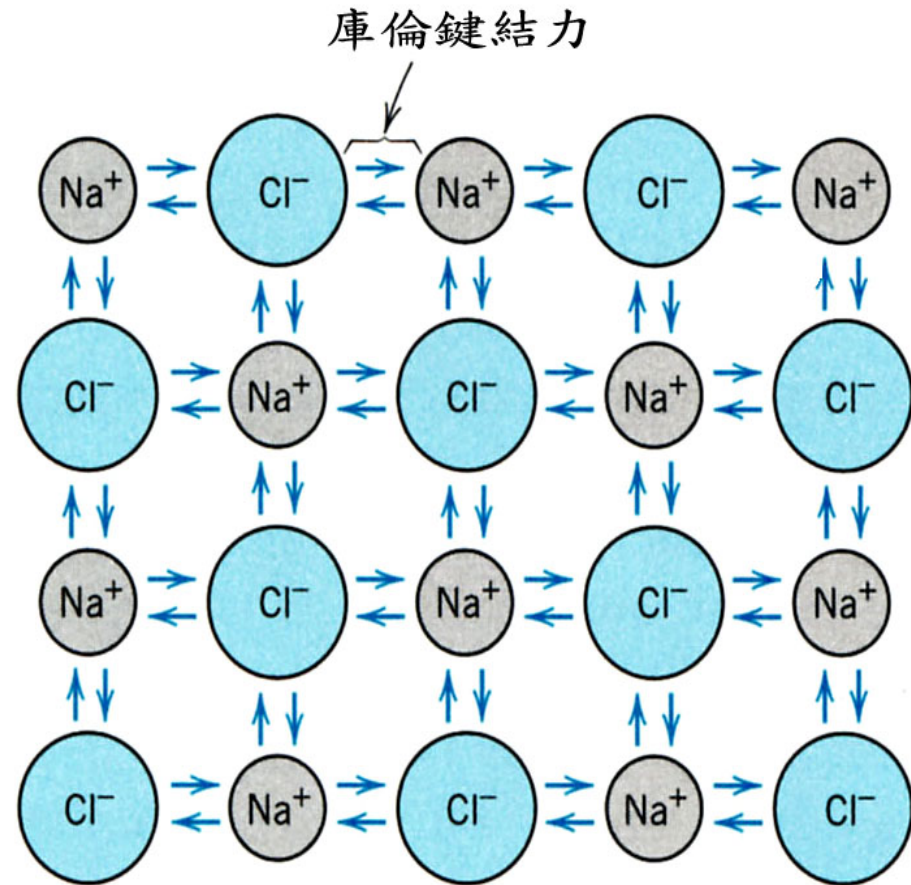
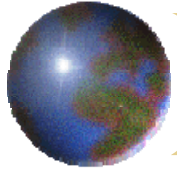


圖 2.9 氯化鈉 (NaCl) 中之離子鍵結示意圖



- 陽離子和陰離子互相吸引的力為庫倫力(coulombic)。對二個單獨的離子而言，其相互吸引的能量 E_A 為原子間距離的函數

$$E_A = -\frac{A}{r} \quad (2.8)$$

- 二者之互斥能為：

$$E_R = \frac{B}{r^n} \quad (2.9)$$

A、B及 n 都是常數，其值取決於特定的離子系統。 n 值約為8

- 離子鍵無方向性，離子周圍所有方向的鍵結大小都相同，任一陽離子其鄰近必皆是陰離子，反之亦然。

- 陶瓷材料中的主要鍵結是離子鍵，離子鍵能相當大，通常在600到1500 kJ/mol之間，並具高熔點溫度。表2.3各種不同物質的鍵結能與其熔點溫度，離子材料的特性是硬及脆，此外它們也是電及熱的絕緣體。

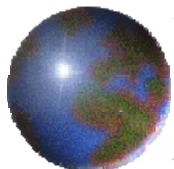
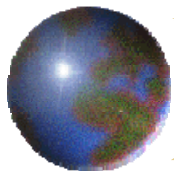


表 2.3 各種不同物質的鍵結能與其熔點

鍵能型式	物 質	鍵 能		熔融溫度 (°C)
		離 子	分 子	
離子鍵	NaCl	640 (153)	3.3	801
	MgO	1000 (239)	5.2	2800
共價鍵	Si	450 (108)	4.7	1410
	C (鑽石)	713 (170)	7.4	>3550
金屬鍵	Hg	68 (16)	0.7	-39
	Al	324 (77)	3.4	660
	Fe	406 (97)	4.2	1538
凡得瓦鍵	W	849 (203)	8.8	3410
	Ar	7.7 (1.8)	0.08	-189
氫 鍵	Cl ₂	31 (7.4)	0.32	-101
	NH ₃	35 (8.4)	0.36	-78
	H ₂ O	51 (12.2)	0.52	0



共價鍵 (Covalent Bonding)

□ 穩定電子組態被設想為二個鄰近原子間共用彼此的價電子。共價鍵結的二個原子，每一個原子至少要貢獻一個電子給鍵結，且將共用電子考慮成屬於兩個原子。

□ 甲烷分子(CH_4)中的共價鍵如圖 2.10。共價鍵具有方向性，是同種原子原子所共享的且僅存於一原子與另一原子共用電子的方向上。

□ 共價鍵：非金屬元素 H_2 、 Cl_2 和如 CH_4 、 H_2O 、 HF 等含異類原子的分子，固態元素鑽石、矽、鍺，固態化合物砷化鎵 GaAs 、碳化矽 SiC 。

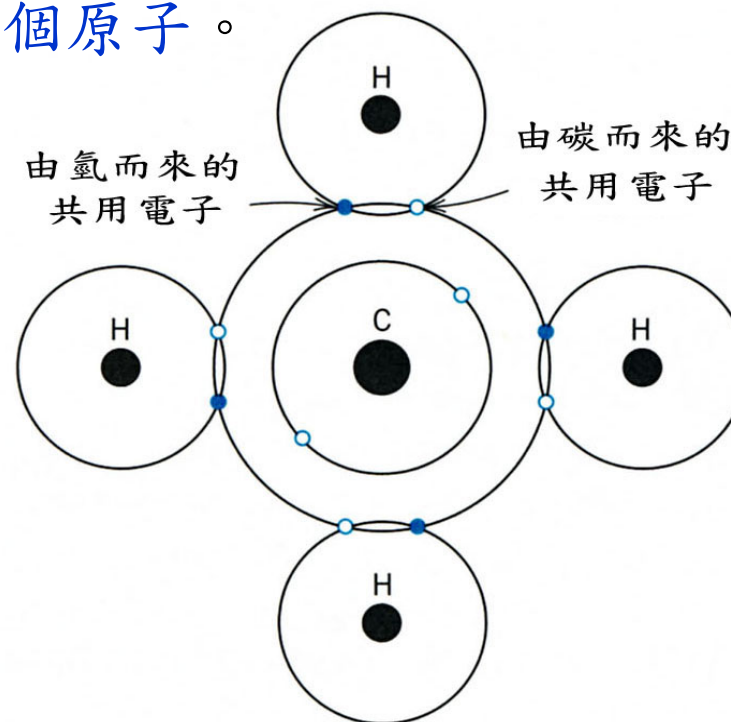
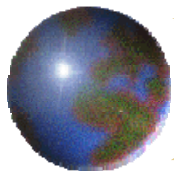


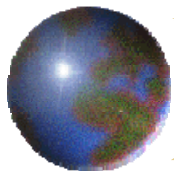
圖 2.10 甲烷 (CH_4) 分子中共價的示意圖



- 對特定原子而言，價電子的數目可決定其共價鍵結的數目，如氯 $N'=7$ 個價電子且 $8-N'=1$ ，即一個Cl原子只能與一個其他原子形成鍵結。碳C原子其 $N'=4$ ， $8-N'=4$ 。
- 有的共價鍵相當強，以鑽石為例，不僅硬度高，熔點也很高，高於 3550°C 。有的共價鍵較弱，如鈹，其熔點約 270°C 。
- 原子間的鍵結可能會具有部份離子鍵和部份共價鍵，對一化合物而言，鍵結型態的程度取決於形成鍵結的二個原子它們二者陰電性的差。二原子的陰電性的差愈大，離子鍵結的成份愈多，二原子的陰電性差愈小則此二原子的鍵結愈偏向共價鍵。二元素A及B間所形成的鍵結，其愈偏向離子鍵結的百分比近似表示成

$$\% \text{ 離子特性} = \left\{ 1 - \exp \left[-(0.25)(X_A - X_B)^2 \right] \right\} \times 100 \quad (2.10)$$

其中 X_A 及 X_B 為個別元素的陰電性值。



金屬鍵 (Metallic Bonding)

- 存於金屬材料及其合金中，原子的價電子可自由地在整個金屬中漂移，這些電子可被考慮成屬於整個金屬，或形成一「**電子海**」或「**電子雲**」。
- 而剩下的非價電子會和原子核形成所謂的**離子核(ion cores)**，具有一淨正電荷。
- 圖 2.11，自由電子海遮蔽了離子核心間正電荷之相互排斥靜電力，因此金屬鍵在特性上是無方向性，可流動的自由電子四處漂移，像「膠」一樣與正電荷離子核彼此緊密吸引。

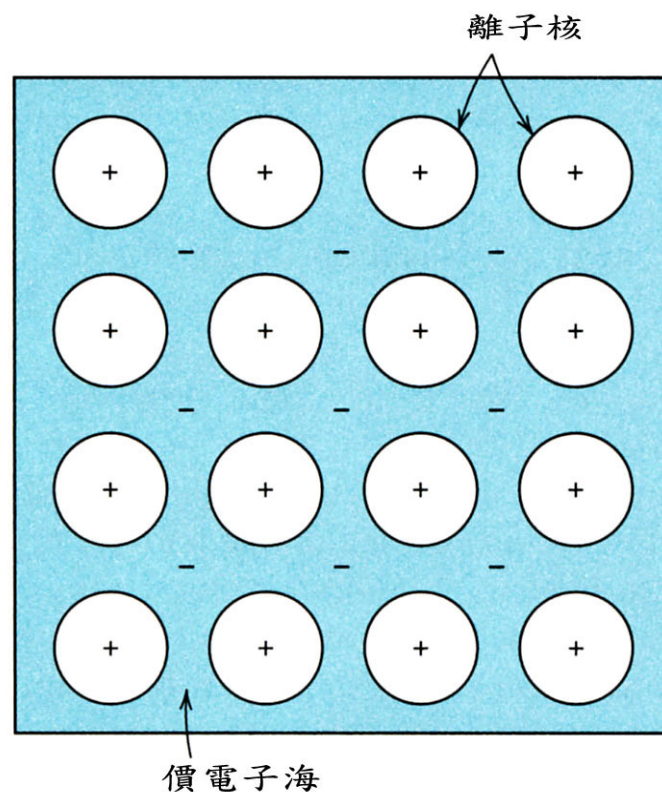
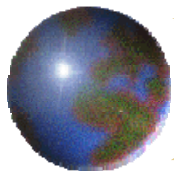


圖 2.11 金屬鍵的概略示意圖



- 金屬鍵因為具有自由電子，所以它們是電及熱的良導體。因離子鍵和共價鍵的材料不具有自由電子，所以它們都是電及熱的不良導體。

2.7 次要鍵結或凡得瓦爾鍵(Secondary Bonding or Van der Waals Bonding)

- 次要、凡得瓦或物理鍵則其鍵結能明顯地比主要或化學鍵結微弱許多。在鈍氣原子間只有這種次要鍵結的凡得瓦爾力。

- 主要源自原子或分子間的偶極(dipoles)，原子或分子內正電荷或負電荷有某種程度的偏離--偶極，而一個偶極的正電荷端會鄰近偶極的負電荷端產生庫倫靜電力的鍵結，圖2.12。

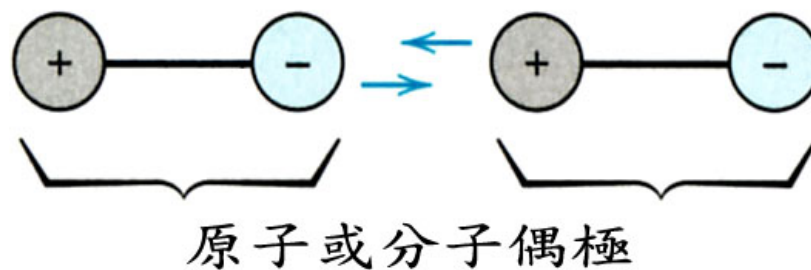
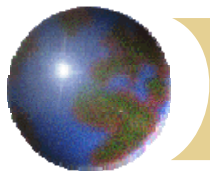


圖 2.12 兩偶極間凡得瓦爾鍵示意圖

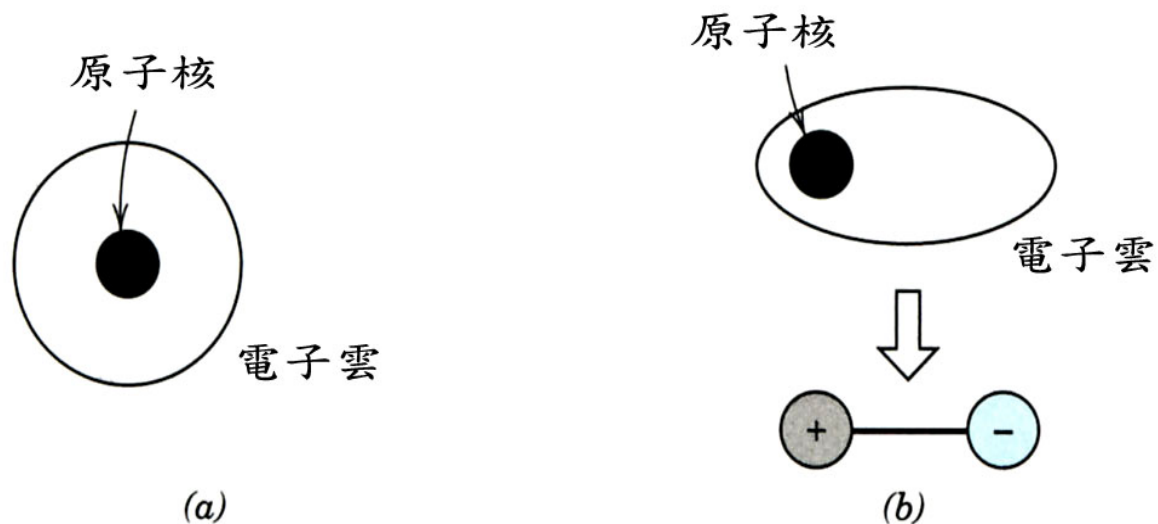


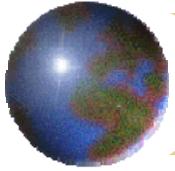
變動感應偶極鍵 (Fluctuating Induced Dipole Bonds)

- 一個電荷對稱分佈的中性原子或分子中，常會自發或被感應而產生偶極。電子在及短時間裡產生運動，圖2.13a所示，會使原子或分子內部產生短暫或瞬時的電荷不均勻分佈而形成一些瞬時偶極。如圖2.13b所示，瞬時產生的偶極會誘發或感應鄰近原子或分子產生相反的電荷，並形成二個分子或原子間之吸引力或鍵結產生，稱為凡得瓦引力。此力是短暫且隨時間而變化

- 只存在凡得瓦引力的材料，其熔點及沸點都非常低。

圖 2.13 (a) 電性對稱之原子(b)感應原子偶極





偶極分子—感應偶極分子鍵 (Polar Molecule-Induced Dipole Bonds)

□ 某些分子中，其內部的電荷具不對稱的分佈而形成永久偶極矩。這種分子被稱為偶極分子(polar molecules)，圖 2.14。

□ 偶極分子會感應鄰近的非偶極分子使其極性化，並與之互形成鍵結吸引力。此種鍵結能量會比變動感應偶極的能量要大些。

永久偶極鍵 (Permanent Dipole Bonds)

□ 凡得瓦力亦存在於二個鄰近的偶極分子間，而且它們之間的鍵結作用力比起感應偶極要大。

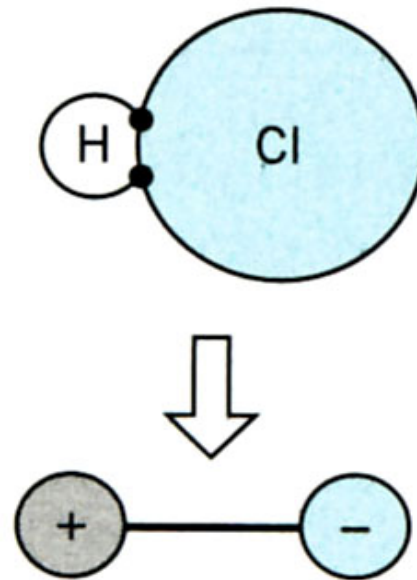
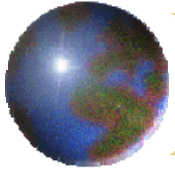


圖 2.14 偶極氯化氫 (HCl) 分子之示意圖



- 次要鍵結中最強的是**氫鍵**，氫鍵主要來自偶極鍵的一種特殊情況，它發生在氫與氟(如HF)、氧(H_2O)、氮(如 NH_3)分子中，它對每一個H-F、H-O及H-N鍵結中，氫原子的唯一電子被其他原子共用，圖2.15。

2.8 分子(Molecules)

- 常見分子是藉由強大主要鍵結在一起的一群原子結合在一起的一群原子所組成，

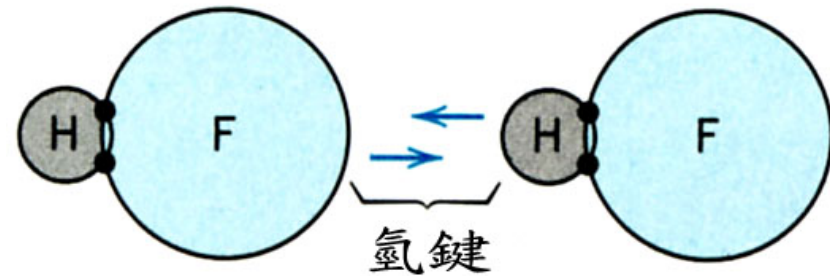


圖 2.15 氟化氫 (HF) 中氫鍵的示意圖

- 這些如雙原子分子如 F_2 、 O_2 、 H_2 等及其他化合物如 H_2O 、 CO_2 、 CH_4 等共價鍵物質可被壓縮成液態或固態。