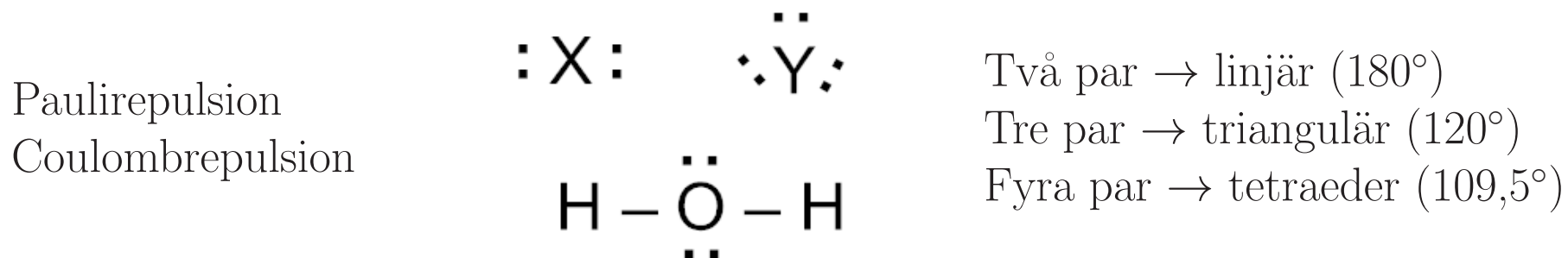


TFYA35 Molekylfysik
Föreläsning 8

Thomas Ederth
Linköpings universitet
IFM

8-1 VSEPR och Valensbindningsteori

VSEPR: (Valence Shell Electron Pair Repulsion) modell för molekylstruktur som utgår från Lewisstrukturer.



Valensbindningsteori: Utgå från atomorbitaler (AO), linjärkombinationer av enkelbesatta AO bildar molekylorbitaler (MO).

1. Elektroner kan exciteras innan bindningen bildas.
2. AO kan linjärkombineras till MO (hybridisering).
3. σ - och π -orbitaler bildas av parade AO, där varje AO bidrar med en elektron.

Dessa tidiga modeller med lokaliserade elektroner är omoderna, men begrepp från dessa (t.ex. *hybridisering*) används fortfarande!

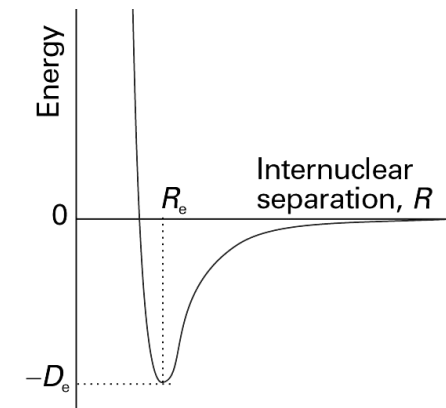
8-2 Molekylstruktur och -geometri

Molekylorbitalteori: Elektroner är inte lokaliserade till en atom, eller en bindning, utan delas av hela molekylen.

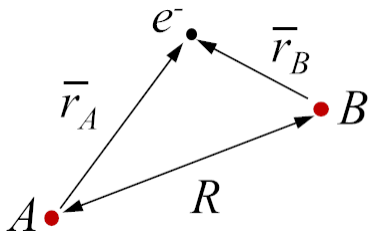
Born-Oppenheimer-approximationen: Atomkärnor är mycket tyngre än elektroner, och kan betraktas som stationära \Rightarrow SE löses endast för elektronerna!

SE löses upprepade gånger för olika atomavstånd, vilket ger t.ex.:

- Potentialenergidigram
- Dissociationsenergier
- Jämviktsavstånd



Ex: Vätemolekyljonen (H_2^+): $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right) \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} - \frac{1}{R}\right)$



SE ger en-elektron-vågfunktioner, d.v.s. molekylorbitaler (MO). $|\psi|^2$ ger elektronfördelningen över hela molekylen. Utnyttja de atomorbitaler vi har för att hitta (approximera) molekylorbitalerna!

8-3 LCAO-metoden

LCAO = Linjärkombination av atomorbitaler

Lösning av SE för vätemolekyljonen ger $E(\text{H}_2^+) = E_n(R) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$

Svårt att generalisera till större molekyler!

Bilda en superposition av två atomorbitaler χ_A och χ_B (var och en för en elektron):

$$\psi_{\pm} = N(\chi_A \pm \chi_B)$$

ψ_{\pm} är nu en approximativ molekylorbital (MO) bildad genom linjärkombination av atomorbitaler – LCAO-MO.

$$|\psi_+|^2 = N^2(\chi_A^2 + \chi_B^2 + 2\chi_A\chi_B)$$

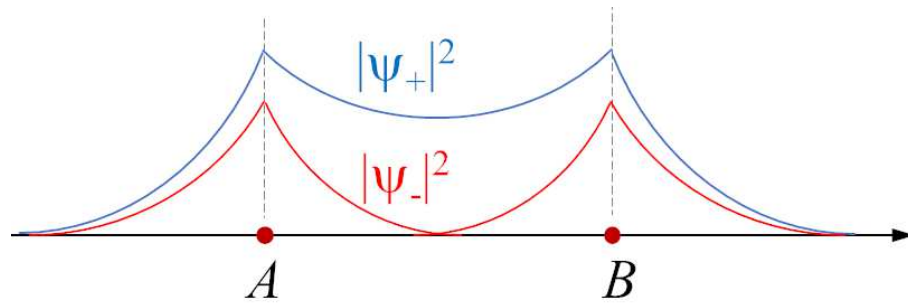
$$|\psi_-|^2 = N^2(\chi_A^2 + \chi_B^2 - 2\chi_A\chi_B)$$

Överlappsintegral, S :

$$S = \int_V \chi_A^* \chi_B d\tau$$

S är ett kvantitativt mått på graden av växelverkan, och $0 \leq S \leq 1$.

8-3 LCAO-metoden (forts.)



$$\psi_+ = N(\chi_A + \chi_B)$$

$$\psi_- = N(\chi_A - \chi_B)$$

ψ_+ ger konstruktiv interferens mellan AO, och ökad elektrontäthet mellan atomkärnorna som verkar stabiliserande \Rightarrow *bindande* MO.

ψ_- ger destruktiv interferens och minskad elektrontäthet mellan kärnorna (noder och nodplan) \Rightarrow *antibindande* MO.

Normering

$$\psi_+ = N(\chi_A + \chi_B), \quad \chi \text{ reella}$$

$$1 = \int \psi_+^* \psi_+ d\tau =$$

$$= N^2 \int (\chi_A + \chi_B)(\chi_A + \chi_B) d\tau =$$

$$= N^2 \left(\int \chi_A^2 d\tau + \int \chi_B^2 d\tau + 2 \int \chi_A \chi_B d\tau \right)$$

$$\Rightarrow N^2(2+2S) = 1 \quad \Rightarrow \quad N = \sqrt{\frac{1}{2(1+S)}}$$