

# Chemie

## Elektronische structuur van moleculen

prof. Zeger Hens | [zeger.hens@ugent.be](mailto:zeger.hens@ugent.be) | [www.nano.ugent.be](http://www.nano.ugent.be)

## Chemische binding

### Karakteristieken van de chemische binding

Bindingssterkte (kJ/mol)			
H <sub>2</sub>	436	OH	467
Li <sub>2</sub>	103	CO	1072
N <sub>2</sub>	941	NH	391
O <sub>2</sub>	495	CH	413
F <sub>2</sub>	154	HF	565
Cl <sub>2</sub>	239	HCl	427
Br <sub>2</sub>	193	HBr	363
I <sub>2</sub>	149	HI	295

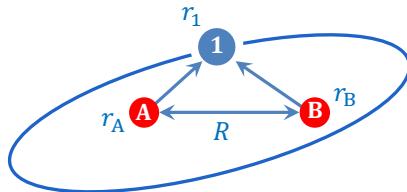
Chemische binding verassend sterk

Bindingsafstand (nm)			
H <sub>2</sub>	0.074	OH	0.098
Li <sub>2</sub>	0.267	CO	0.113
N <sub>2</sub>	0.110	NH	0.099
O <sub>2</sub>	0.121	CH	0.109
F <sub>2</sub>	0.141	HF	0.092
Cl <sub>2</sub>	0.199	HCl	0.127
Br <sub>2</sub>	0.228	HBr	0.141
I <sub>2</sub>	0.267	HI	0.161

Typische afmeting: 0.1-0.2 nm

# Golfmechanica voor moleculen

## De Born-Oppenheimer benadering



Minstens 3 deeltjes ( $\text{H}_2^+$ )

Geen analytische oplossing gevonden

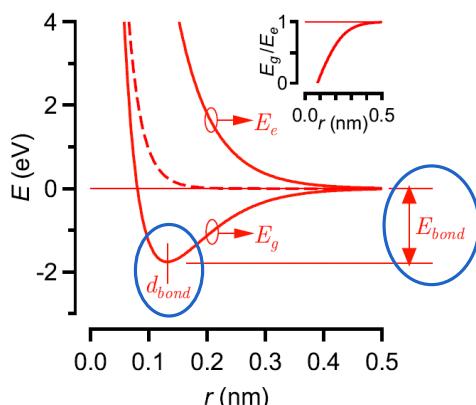
### Born-Oppenheimer

$$m_A, m_B \gg m_e$$

- Kinetische energie zit haast uitsluitend in elektronen
- Bevries kernen op afstand  $R$  en los elektronische golfvergelijking op
- Herhaal dit voor verschillende waarden van  $R$  en bepaal verloop  $\varepsilon(R)$

# Golfmechanica voor moleculen

## De Born-Oppenheimer benadering



### Born-Oppenheimer

$$m_A, m_B \gg m_e$$

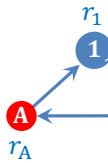
- Kinetische energie zit haast uitsluitend in elektronen
- Bevries kernen op afstand  $R$  en los elektronische golfvergelijking op
- Herhaal dit voor verschillende waarden van  $R$  en bepaal verloop  $\varepsilon(R)$

# Het $\text{H}_2^+$ ion

## Benaderende golffuncties

➤ Oplossingen voor  $R \rightarrow \infty$

Optie 1  
 $\psi_{1s_A}(r_1 - r_A)$



Optie 2  
 $\psi_{1s_B}(r_1 - r_B)$

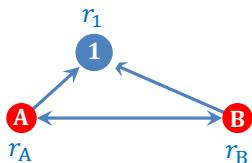


Maar ook elke lineaire combinatie

# Het $\text{H}_2^+$ ion

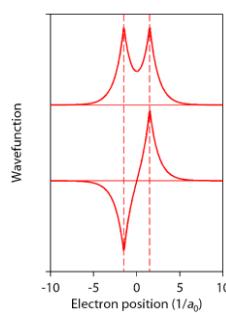
## Benaderende golffuncties

➤ Oplossingen voor  $R > 0$



Omwille van symmetrie

$$\begin{aligned}\psi_{1s}^+(r_1) &= C^+(\psi_{1s_A}(r_1) + \psi_{1s_B}(r_1)) \\ \psi_{1s}^-(r_1) &= C^-(\psi_{1s_A}(r_1) - \psi_{1s_B}(r_1))\end{aligned}$$



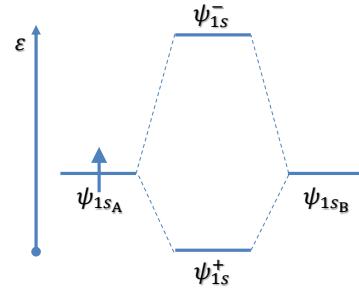
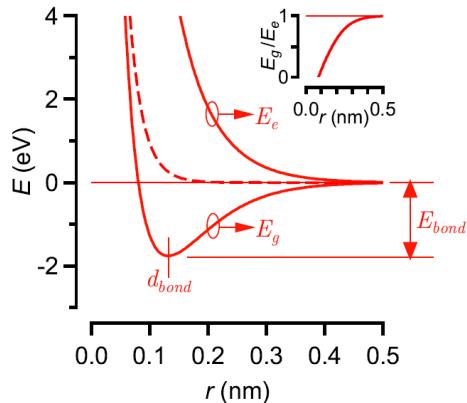
$\psi_{1s}^+(r_1)$   
 Geen nullen  
 Lage energietoestand  
 Bindend orbitaal

$\psi_{1s}^-(r_1)$   
 Eén nul  
 Hoge energietoestand  
 Antibindend orbitaal

Moleculaire orbitalen als startpunt

# Het $\text{H}_2^+$ ion

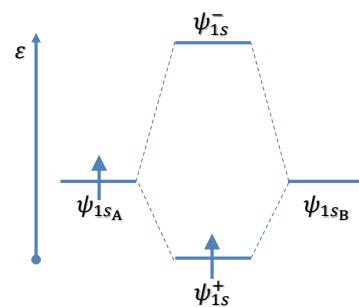
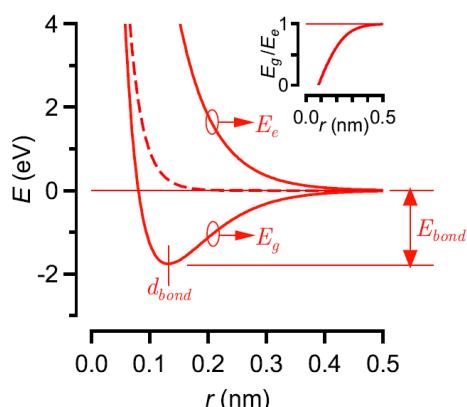
## Koppelen van atomaire orbitalen



Koppelen van atomaire orbitalen tot bindend/antibindend moleculair orbitaal weergegeven in 1-elektron spectrum

# Het $\text{H}_2^+$ ion

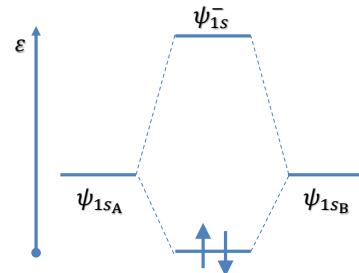
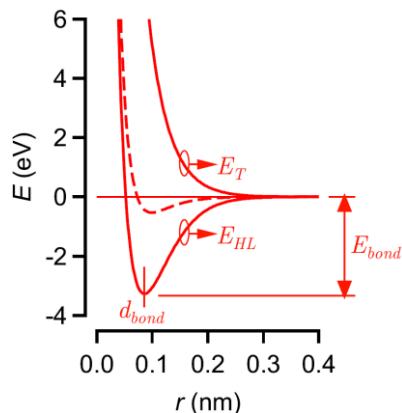
## Koppelen van atomaire orbitalen



Koppelen van atomaire orbitalen tot bindend/antibindend moleculair orbitaal weergegeven in 1-elektron spectrum

# Meer-elektron moleculen

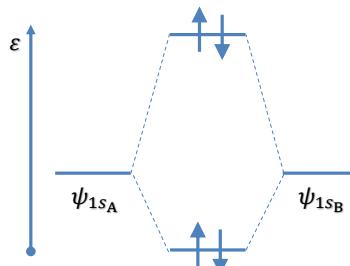
Van  $\text{H}_2^+$  ion naar  $\text{H}_2$  molecule



Onafhankelijke elektron benadering  
Vul 1-elektron niveaus met elektronen,  
volgens Pauli principe

# Meer-elektron moleculen

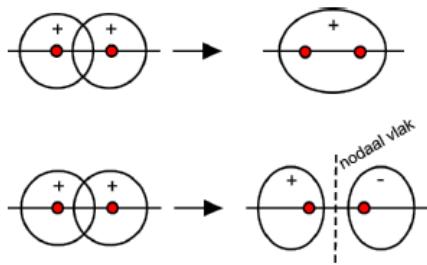
Wat met  $\text{He}_2$ ?



$\text{He}_2$  molecule heeft hogere energie dan gescheiden atomen  
GEEN binding

# Koppeling van atomaire orbitalen

## De rol van symmetrie



Twee 1s orbitalen

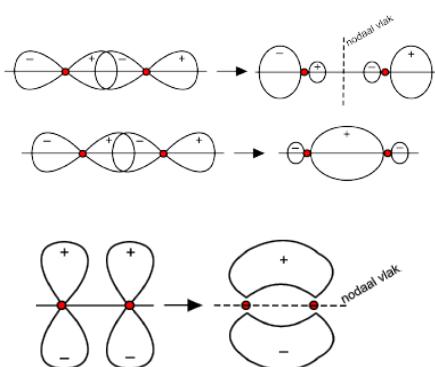
- Overal positief teken
- Koppeling werkt overal gelijkaardig

Bindend orbitaal –  $\sigma_{1s}$

Antibindend orbital –  $\sigma_{1s}^*$

# Koppeling van atomaire orbitalen

## De rol van symmetrie



Twee  $2p_z$  orbitalen

- Koppeling werkt overal gelijkaardig

Bindend orbitaal –  $\sigma_{2p}$

Antibindend orbital –  $\sigma_{2p}$  of  $\sigma_{2p}^*$

Twee  $2p_y$  orbitalen

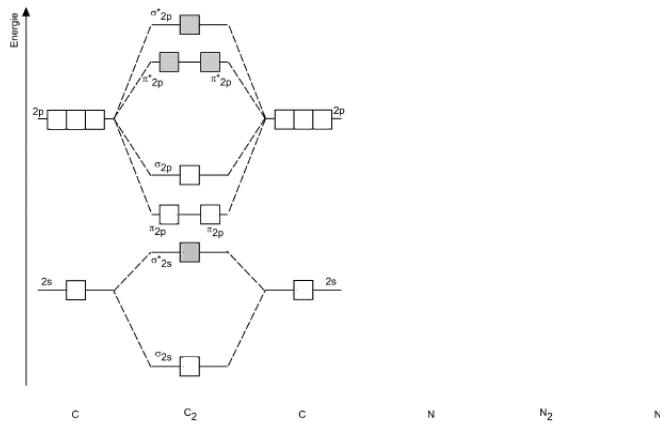
- Koppeling werkt overal gelijkaardig

Bindend orbitaal –  $\pi_{2p}$

Antibindend orbital –  $\pi_{2p}$  of  $\pi_{2p}^*$

# Homonucleaire diatomaire moleculen

## Opvullen van 1-elektron niveaus



Wat met O<sub>2</sub>?  
Wat met F<sub>2</sub>?

Waarom gedraagt O<sub>2</sub>  
zich als een  
staafmagneetje?

# Homonucleaire diatomaire moleculen

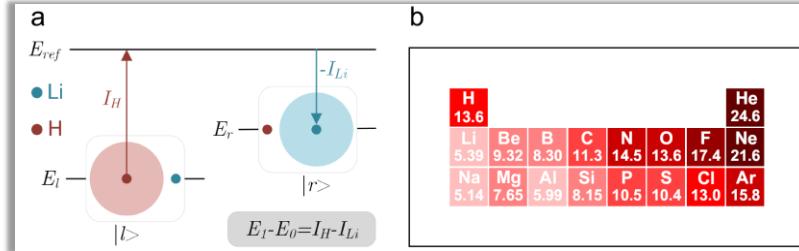
## Opvullen van 1-elektron niveaus

Bindingssterkte (kJ/mol)			
H <sub>2</sub>	436	OH	467
Li <sub>2</sub>	103	CO	1072
N <sub>2</sub>	941	NH	391
O <sub>2</sub>	495	CH	413
F <sub>2</sub>	154	HF	565
Cl <sub>2</sub>	239	HCl	427
Br <sub>2</sub>	193	HBr	363
I <sub>2</sub>	149	HI	295

Wat kunnen we met deze theorie  
(kwalitatief) begrijpen van  
bindingssterkte?

# Koppeling van atomaire orbitalen

## De rol van de polaire energie



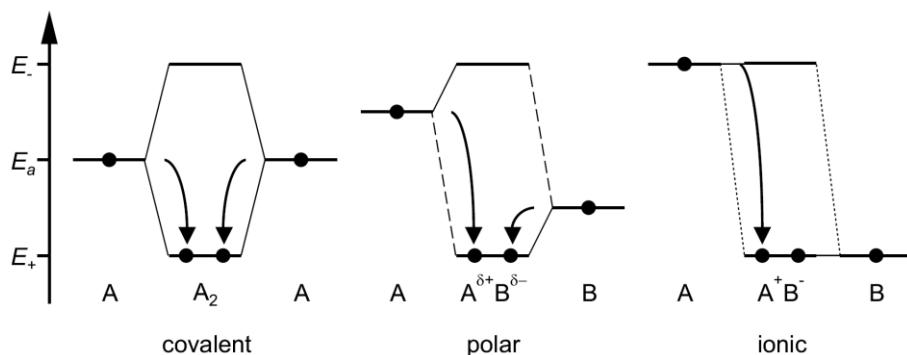
Hoe belangrijker het energieverlies tussen de betrokken niveaus – hoe minder orbitalen koppelen

## Belangrijk principe

- Bepaalt waarom chemie draait rond valentie-elektronen
- Bepaalt verschil tussen covalente en ionaire binding

# Heteronucleaire diatomaire moleculen

## Covalente versus ionaire binding



# Heteronucleaire diatomaire moleculen

## Opvullen van 1-elektron niveaus

Bindingssterkte (kJ/mol)			
H <sub>2</sub>	436	OH	467
Li <sub>2</sub>	103	CO	1072
N <sub>2</sub>	941	NH	391
O <sub>2</sub>	495	CH	413
F <sub>2</sub>	154	HF	565
Cl <sub>2</sub>	239	HCl	427
Br <sub>2</sub>	193	HBr	363
I <sub>2</sub>	149	HI	295

Wat kunnen we met deze theorie nog meer (kwalitatief) begrijpen van bindingssterkte?