

Chemie

Elektronische structuur van moleculen

prof. Zeger Hens | zegeer.hens@ugent.be | www.nano.ugent.be

Chemische binding

Karakteristieken van de chemische binding

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

Chemische binding verassend sterk

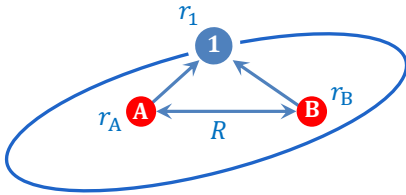
Bindingsafstand (nm)			
H ₂	0.074	OH	0.098
Li ₂	0.267	CO	0.113
N ₂	0.110	NH	0.099
O ₂	0.121	CH	0.109
F ₂	0.141	HF	0.092
Cl ₂	0.199	HCl	0.127
Br ₂	0.228	HBr	0.141
I ₂	0.267	HI	0.161

Typische afmeting: 0.1-0.2 nm

Kunnen we dit begrijpen op basis van de golfmechanica van atomen?

Golfmechanica voor moleculen

De Born-Oppenheimer benadering



Minstens 3 deeltjes (H_2^+)

Geen analytische oplossing gevonden

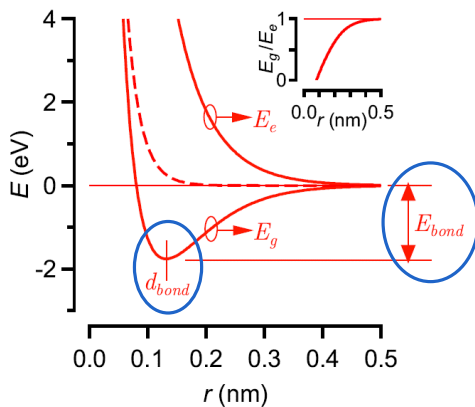
Born-Oppenheimer

$$m_A, m_B \gg m_e$$

- Kinetische energie zit haast uitsluitend in elektronen
- Bevestig 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

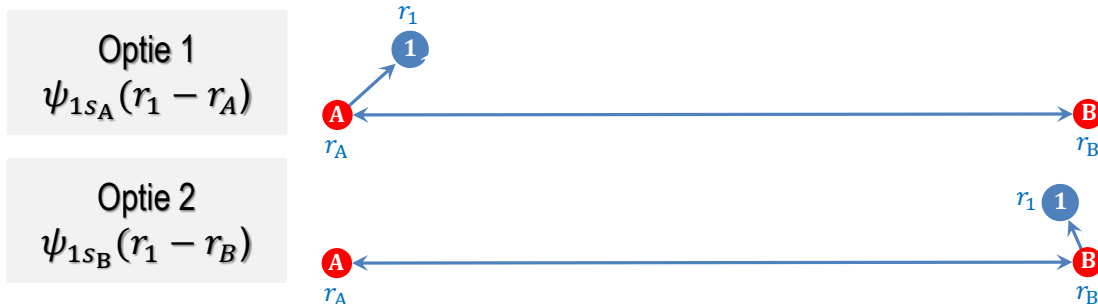
$$m_A, m_B \gg m_e$$

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

Het H_2^+ ion

Benaderende golffuncties

➤ Oplossingen voor $R \rightarrow \infty$

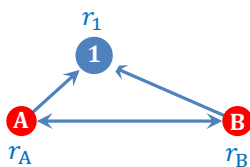


Maar ook elke lineaire combinatie

Het H_2^+ ion

Benaderende golffuncties

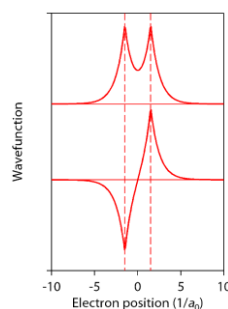
➤ Oplossingen voor $R > 0$



Omwille van symmetrie

$$\psi_{1s}^+(r_1) = C^+(\psi_{1s_A}(r_1) + \psi_{1s_B}(r_1))$$

$$\psi_{1s}^-(r_1) = C^-(\psi_{1s_A}(r_1) - \psi_{1s_B}(r_1))$$



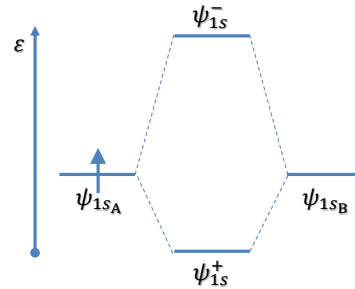
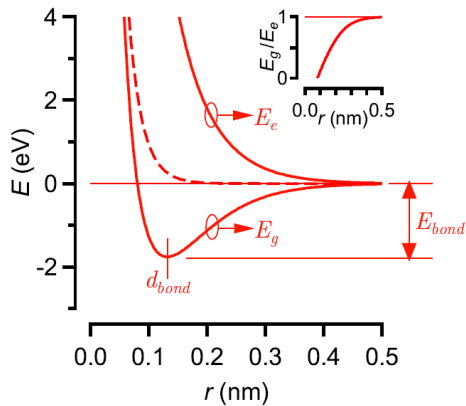
$\psi_{1s}^+(r_1)$
Geen nullen
Lage energietoestand
Bindend orbitaal

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

Moleculaire orbitalen als startpunt

Het H_2^+ ion

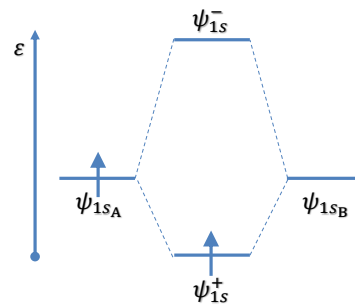
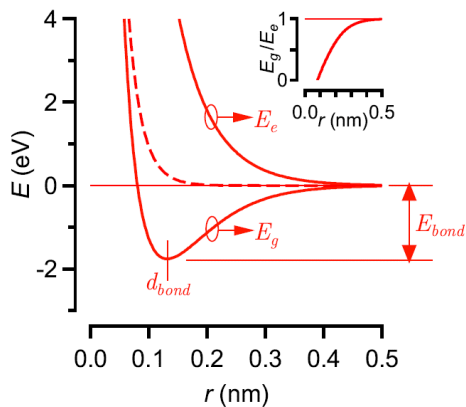
Koppelen van atomaire orbitalen



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

Het H_2^+ ion

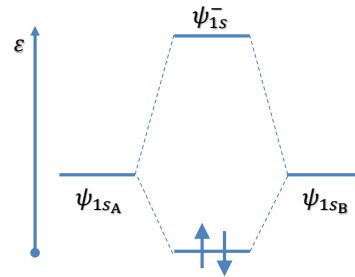
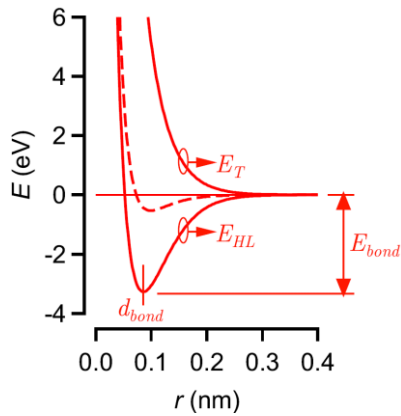
Koppelen van atomaire orbitalen



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

Meer-elektron moleculen

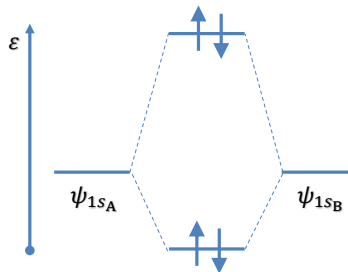
Van H_2^+ ion naar H_2 molecule



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

Meer-elektron moleculen

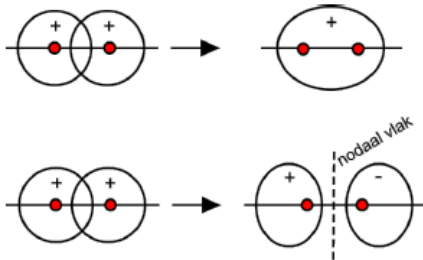
Wat met He_2 ?



He_2 molecule heeft hogere energie dan gescheiden atomen
GEEN binding

Koppeling van atomaire orbitalen

De rol van symmetrie



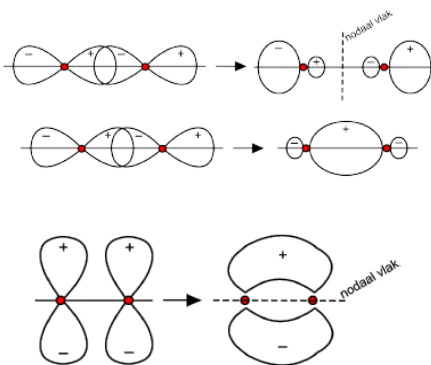
Twee 1s orbitalen

- Overall positief teken
- Koppeling werkt overall gelijkaardig

Bindend orbitaal – σ_{1s}
Antibindend orbital – σ_{1s}^*

Koppeling van atomaire orbitalen

De rol van symmetrie



Twee $2p_z$ orbitalen

- Koppeling werkt overall gelijkaardig

Bindend orbitaal – σ_{2p}
Antibindend orbital – σ_{2p}^* of σ_{2p}^*

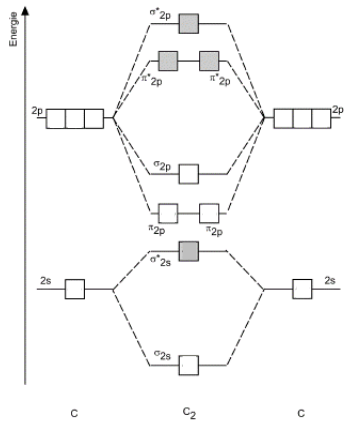
Twee $2p_y$ orbitalen

- Koppeling werkt overall gelijkaardig

Bindend orbitaal – π_{2p}
Antibindend orbital – π_{2p}^* of π_{2p}^*

Homonucleaire diatomaire moleculen

Opvullen van 1-elektron niveaus



Wat met O₂?

Wat met F₂?

Waarom gedraagt O₂
zich als een
staafmagneetje?

Homonucleaire diatomaire moleculen

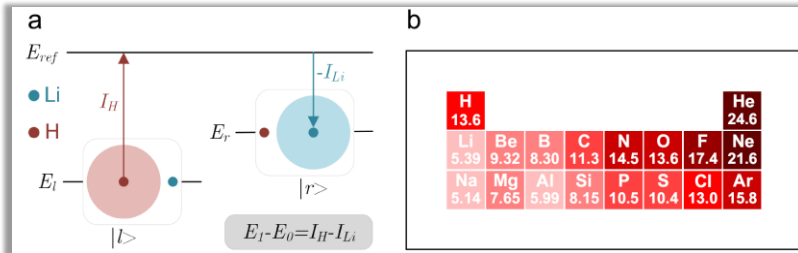
Opvullen van 1-elektron niveaus

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

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

Koppeling van atomaire orbitalen

De rol van de polaire energie



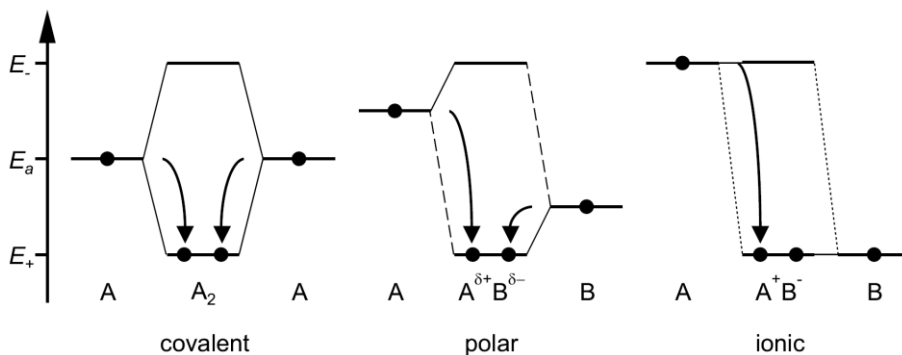
Hoe belangrijker het energieverval tussen de betrokken niveaus – hoe minder orbitalen koppelen

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 ₂	436	OH	467
Li ₂	103	CO	1072
N ₂	941	NH	391
O ₂	495	CH	413
F ₂	154	HF	565
Cl ₂	239	HCl	427
Br ₂	193	HBr	363
I ₂	149	HI	295

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