

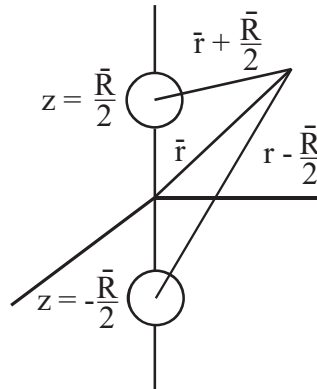
X. Molekyler

I en molekyl binds två eller flera atomer till varandra. Bindningen är *kovalent*, då två atomer delar på två elektroner eller en *jonbindning*, då två atomjoner med olika laddning attraherar varandra. Dessa två typer av bindningar kan även förekomma inom samma molekyl (som då måste ha åtminstone tre atomer). Svagare bindningar är sk. *van der Waals-bindningar*, där atomernas elektriska dipolmoment utövar den attraktiva kraftverkan. Dessutom finns det *metallbindningar* o.s.v. Typiska excitationer i atomen är rotations- och vibrationsexcitationen, men givetvis förekommer även elektronexcitationer.

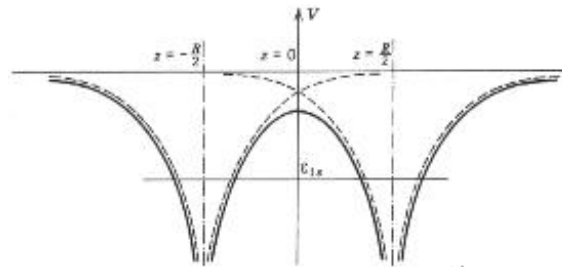
X.1. "Kvanttunneleffekten" i H_2^+ -molekylen

Vätgas består av H_2 -molekyler. Vi skall först betrakta en jon H_2^+ av denna moleky. De båda atomkärnorna delar alltså på en elektron. Man kan säga att elektronen, som kretsar runt de båda kärnorna (protonerna) håller ihop molekylen. Vi antar att atomkärnorna har fasta positioner.

Elektronen känner av den kraftigaste attraktionen i lägen $-R/2$ och $R/2$ på z -axeln, där R är avståndet mellan protonerna (figur 10). Mitt emellan protonerna blir potentialenergifunktionen symmetrisk, då de båda kurvorna anpassas till varandra (figur 11).



Figur 10: De molekylära koordinaterna för H_2^+ . (Märk: $r+R/2$ och $r-R/2$ är förväxlade i bilden!)



Figur 11: Elektronens potentialenergi i H_2^+ , då den rör sig längs symmetriaxeln.

Grundtillståndets vågfunktion för elektronen nära den ena protonen betecknas $\phi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}/2)$ och

nära den andra $\phi_{1s}(\mathbf{r} + \mathbf{R}/2)$, se figur 10. Pga symmetrin hos potentialen bör energierna i de båda lägena vara lika stora, ϵ_{1s} .

Sannolikheten för att elektronen ska befinna sig i läget $\mathbf{r} = -\mathbf{R}/2$ är $P(-\mathbf{r})$ och denna är lika med sannolikheten $P(\mathbf{r})$ för att elektronen ska befinna sig i läget $\mathbf{r} = \mathbf{R}/2$. Detta leder till

$$\psi(-\mathbf{r}) = \pm\psi(\mathbf{r})$$

Den jämna vågfunktionen skrivs som

$$\psi_+(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}/2) + \phi_{1s}(\mathbf{r} + \mathbf{R}/2)) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_a + \phi_b)$$

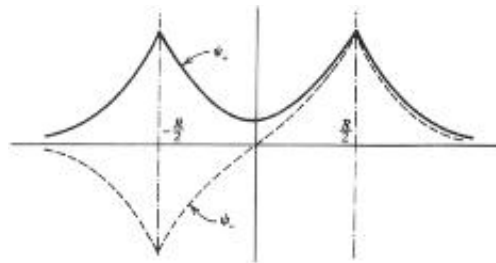
och den udda som

$$\psi_-(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}/2) - \phi_{1s}(\mathbf{r} + \mathbf{R}/2)) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_a - \phi_b)$$

Energien beräknas som

$$\langle \epsilon \rangle = \epsilon_{\pm} = \int \psi_{\pm}^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi_{\pm} d\mathbf{r} = \dots = \epsilon_{1s} + G \pm S$$

där G är medelvärdet av Coulombväxelverkan mellan elektronen och kärnan i läge $\mathbf{R}/2$ med kärnan i läge $-\mathbf{R}/2$ och S är en interferensterm eller överlapp mellan de två lägena ovan. Denna term är viktig då man med den förklarar hur molekylén binds ihop. Då elektronen den mesta tiden är i närheten av den ena eller andra protonen kommer rörelsen mellan dessa lägen att ge upphov till en bindning.



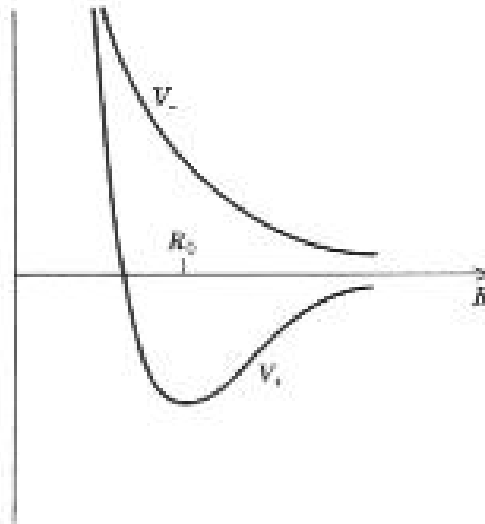
Figur 12: Egenfunktionerna $\psi_{\pm}(\mathbf{r})$ för H^{2+} . Emedan den symmetriska vågfunktionen ψ_+ ger en större sannolikhet för elektronen att vistas i området mellan kärnorna, minskas repulsionen mellan kärnorna vilket leder till att en bindning uppstår.

Kvanttunneleffekten som omnämndes i rubriken syftar på det att en barriär i potentialenergikurvan uppträder mitt emellan de två attraktiva lägena närmast kärnorna. Elektronen tunnlar mellan dessa lägen. En analys av energiuttrycket ovan visar att $\epsilon_{\pm} \rightarrow \epsilon_{1s}$ då avståndet mellan kärnorna växer. De båda atomerna separeras. S -termen är negativ vilket gör att ϵ_+ ligger lägre i energi. En noggrannare analys visar att ϵ_+ -tillståndet är grundtillståndet i molekylen medan ϵ_- inte är bundet.

Vi inför beteckningen

$$V_{\pm} = \epsilon_{\pm} - \epsilon_{1s}$$

som anger potentialenergifunktionen för de båda kärnorna. V_- är repulsiv och V_+ attraktiv. R_0 anger jämviktsläget. Se Figur 13. En beräkning ger $V_+ = 2,79$ eV och $R_0 = 0,106$ nm.



Figur 13: Den effektiva potentialen för proton-proton systemet i H_2^+ , som funktion av avståndet mellan protonerna. Protonerna binds ihop av elektronen, som har energierna V_+ eller V_- . Minimum för kurvan V_+ ger jämviktstillståndet vid avståndet R_0 mellan protonerna.

X.2. Kovalent bindning i H₂-molekylen samt σ - och π -orbitalen

Grundtillståndet för ett system med två elektroner är $1s^2$:

$$\psi(1, 2) = \phi_{1s}(1)\phi_{1s}(2)\chi^A(1, 2)$$

Vågfunktionen är antisymmetrisk för ett fermionsystem. Då vi beaktar att kärnorna är separerade kan vi i första approximation tillskriva de båda protonerna varsin elektron.

$$\psi(1, 2) = \phi_{1s}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}/2)\phi_{1s}(\mathbf{r}_2 + \mathbf{R}/2)\chi^A(1, 2)$$

Nu har vi svårt att avgöra vilken elektron som tillhör vilken proton och därför blandar vi de båda möjligheterna.

$$\psi_S(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{1s}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}/2)\phi_{1s}(\mathbf{r}_2 + \mathbf{R}/2) + \phi_{1s}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}/2)\phi_{1s}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{R}/2)) \chi^A(1, 2)$$

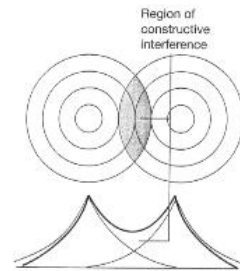
Nu är spinnvågfunktionen antisymmetrisk. Tar man den symmetriska spinnvågfunktionen måste den spatiala vågfunktionen vara antisymmetrisk:

$$\chi^S(1, 2) = \begin{cases} \chi_1^S(1, 2) & = \chi_+(1)\chi_+(2) \\ \chi_0^S(1, 2) & = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_+(1)\chi_-(2) + \chi_-(1)\chi_+(2)) \\ \chi_{-1}^S(1, 2) & = \chi_-(1)\chi_-(2) \end{cases} \quad (27)$$

Vi erhåller

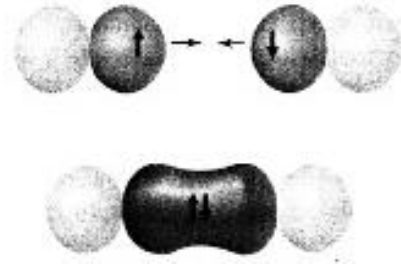
$$\psi_T(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{1s}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}/2)\phi_{1s}(\mathbf{r}_2 + \mathbf{R}/2) - \phi_{1s}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}/2)\phi_{1s}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{R}/2)) \chi^S(1, 2)$$

Undre indexen S och T avser i den totala vågfunktionen singlett och triplett i spinndelen. Då vi kvadrerar vågfunktionerna får vi en interferensterm som beror på överlappet av vågfunktionerna i området mellan de båda kärnorna. Denna förklarar bindningen. *Singlettillståndet är bundet, men inte triplettillståndet.*



Figur 14: Konstruktiv interferens då två $1s$ orbitaler överlappar i H_2 och bildar en σ bindning.

Bindningarna i vätemolekylen är beroende av elektrondensiteten i området mellan kärnorna. Sett i tre dimensioner har elektrondensiteten i detta område cylindrisk symmetri i förhållande till molekylen axel. De båda elektronerna har motsatt spinn i detta område (singlett). En elektron som befinner sig i detta område sägs vara i en σ -orbital. σ -orbitalen är uppbyggd på en $1s$ -orbital, där $l = 0$.



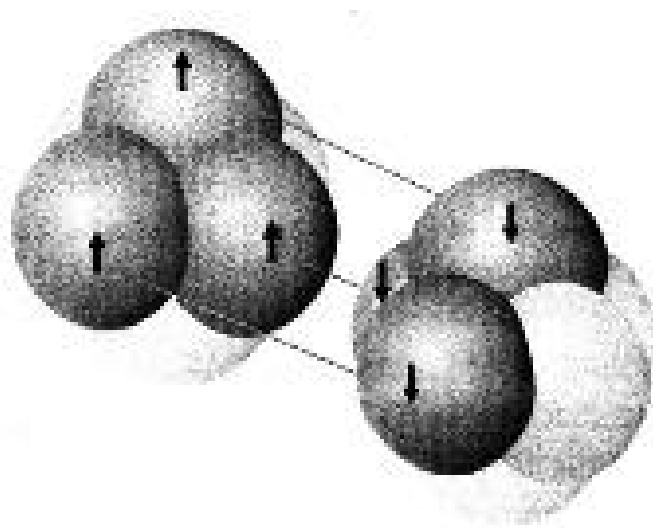
Figur 15: Schematisk bild över hur en σ bindning bildas av överlappningen mellan två p orbitaler.

Energierna för singlett- och triplettillstånden betecknar vi nu som

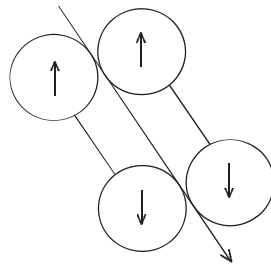
$$\epsilon_{S(+),T(-)} = 2\epsilon_{1s} + G' \pm S'$$

S' beror av elektronernas överlapp och har olika tecken för singlett (+) och triplett (-).

Även molekyler med många elektroner ger upphov till σ -orbital. Vi kan som exempel ta kväve N_2 . Elektronkonfigurationen i kväve är $[1s^2]2s^22p_x^12p_y^12p_z^1$. De två p_z -elektronerna bildar en σ -bindning, med cylindrisk symmetri, p_x och p_y orbitalen har sina elektronfördelningar orienterade \perp mot molekylaxeln z . $2p_x$ - och $2p_y$ - orbitalen i vardera atomen, bildar två π -orbitaler. Dessa har rörelsemängdsmomentet 1 runt molekylaxeln. Elektronparen är spinnparade (singlett) med antisymmetri över bindningen.



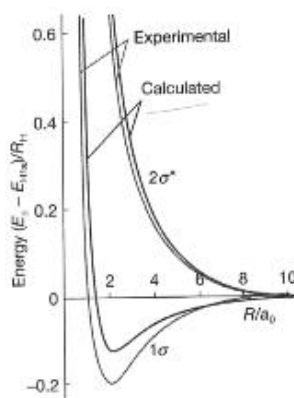
Figur 16: Bindningsstrukturen i en kvävemolekyl. Det finns en σ - bindning och två π - bindningar. Elektrondensiteten har cylindrisk symmetri i förhållande till den internukleära axeln.



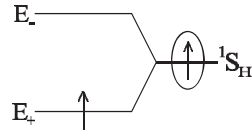
Figur 17: Bildandet av en π -orbital

X.3. Elektronstrukturen för diatomiga molekyler

Vi studerar nu energinivåstrukturen för H_2^+ med tillhjälp av molekylorbitalen, som introducerades i föregående avsnitt. Vi får två molekylorbitaler σ_+ och σ_- genom att kombinera två vågfunktioner ($\psi_{1s}(A)$ och $\psi_{1s}(B)$). Den ena är bindande (σ_+) och den andra antibindande (σ_-).

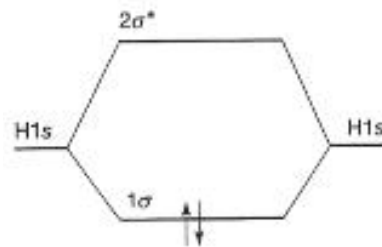


Figur 18: Den beräknade och experimentella molekylära potentialenergin för en vätemolekyljon.



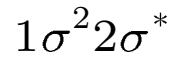
Figur 19: Energin för H_2^+

Vi kan nu göra upp följande modell för vätemolekylen H_2 : med två $1s$ -orbitaler kommande från två väteatomer fås en bindande (σ_+) och en antibindande (σ_-) molekylorbital. Elektronkonfigurationen kan skrivas som $\sigma_+^2\sigma_-^0$.

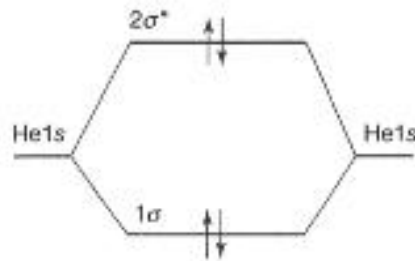


Figur 20: Ett molekylärt orbitalenergidigram. Detta är konstruerat från överlappningen av $H1s$ orbitaler.

Det är även vanligt att använda en beteckning där σ_+ ersätts med σ och σ_- med σ^*



Molekylorbitaldiagrammet för He_2 är $1\sigma^2 2\sigma^{*2}$. Se Figur 21. Här har vi lika många bindande och antibindande orbitaler. Resultatet är nollbindning, eller ingen bindning alls.



Figur 21: Grundkonfigurationen för elektronerna i den hypotetiska fyra elektrons molekyl He_2 .

Ett mått på nettobindningen i en molekyl är *bindningsordningen* b , definerad som

$$b = \frac{1}{2}(n - n^*) \quad (28)$$

Exempel:

$$\text{H}_2^+ \quad b = \frac{1}{2}(1 - 0) = 0,5$$

$$\text{H}_2 \quad b = \frac{1}{2}(2 - 0) = 1$$

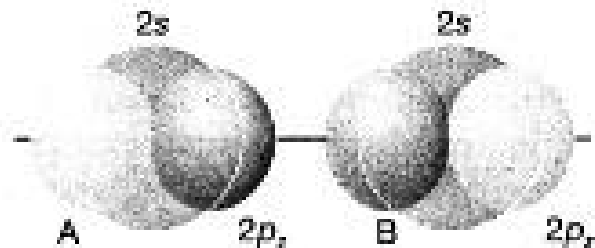
$$\text{He}_2 \quad b = \frac{1}{2}(2 - 2) = 0$$

Bindningsordningen $b = 0$ för He_2 tyder på att He_2 inte existerar, utan helium bildar enatomiga molekyler.

Molekylorbital i period 2

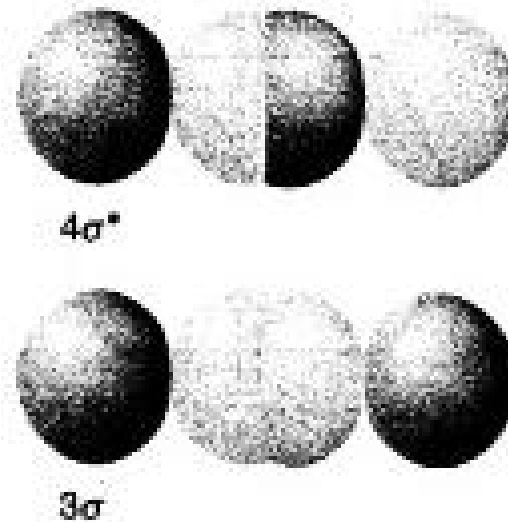
Då vi har flere elektroner i molekylerna blir som följande orbital $2s$ - och $3p$ - orbitalerna involverade (period 2). Den allmänna principen är att alla orbitaler med den rätta symmetrin ger upphov till molekylorbitaler. De har stort överlapp i rummet (överlappsintegralen $S = \int \Psi_A^* \Psi_B d\tau$). De aktuella orbitalerna är $2s$ och $2p_z$. σ -orbitalerna bildas som

$$\psi = C_{A2s}\psi_{A2s} + C_{B2s}\psi_{B2s} + C_{A2p_z}\psi_{A2p_z} + C_{B2p_z}\psi_{B2p_z}$$



Figur 22: Enligt molekylär orbitalteori, är σ orbitaler byggda av alla orbitaler med passlig symmetri. I homonukleära diatomiga molekyler från period 2 betyder detta att två $2s$ och två $2p$ orbitaler borde användas. Från dessa fyra kan man sedan konstruera fyra molekylorbitaler.

Överlappsintegralen har ett stort värde om ψ_A och ψ_B samtidigt är stora på samma område. Om orbitalerna är identiska t.ex. $1s$ eller $2s$ är $S = 1$. Typiska värden för $n = 2$ orbitaler är $S = 0, 2 \rightarrow 0, 3$. I regel har man ingen överlapp mellan s , och p_x och p_z orbitalerna.



Figur 23: Bindande och antibindande σ -orbitaler byggda från överlappen av två p -orbitaler.

Energimässigt kan vi dela in de fyra molekylorbitalerna i två grupper

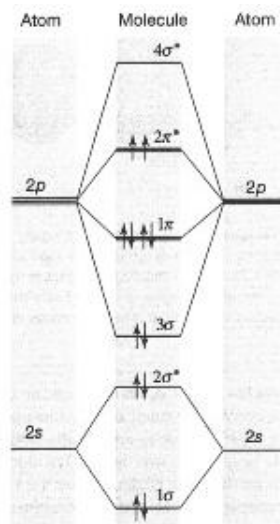
$$\psi = C_{A2s}\psi_{A2s} + C_{B2s}\psi_{B2s}$$

$$\psi = C_{A2p_z}\psi_{A2p_z} + C_{B2p_z}\psi_{B2p_z}$$

Då A och B är identiska blir koefficienterna lika och därför fås

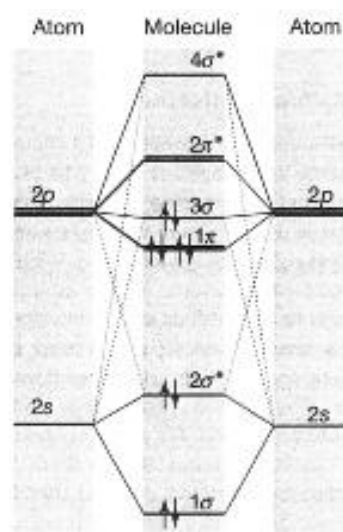
$$\psi_{A2s} \neq \psi_{B2s} \text{ och } \psi_{A2p_z} \neq \psi_{B2p_z}$$

Dessa får beteckningarna 1σ och $2\sigma^*$ i $2s$ fallet och $2p_z$ orbitalen ger upphov till molekylbindningarna 3σ och $4\sigma^*$. Se fig. 24. Numreringen ger en antydning om energiordningen. $2p_x$ och $2p_y$ -orbitalerna är orienterade \perp molekylens axel, där $2s$ och p_z -orbitalen är orienterade. Överlappet mellan p_x och p_y -orbitalerna kan antingen vara konstruktiv eller destruktiv, vilket antingen ger de bindande π -orbitalerna eller de antibindande π^* orbitalerna.

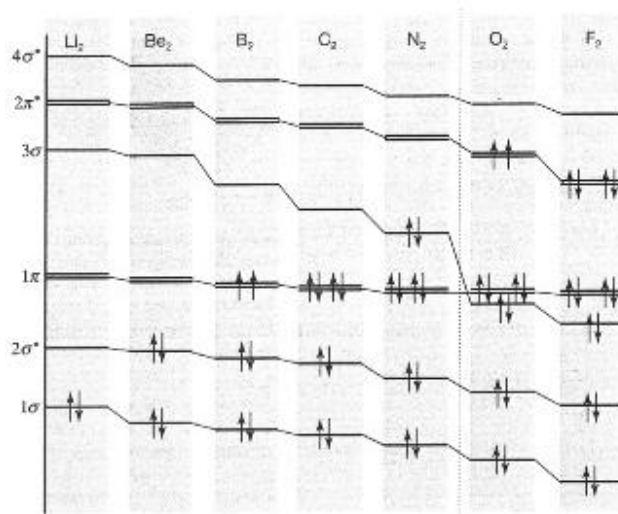


Figur 24: Molekylorbital diagrammet för diatomiga homonukleära molekyler. Kan användas för O_2 och F_2 .

Vi har nu gjort en approximation och denna gäller i O_2 och F_2 , men inte i N_2 . I N_2 måste man beakta att $2s$ - och $2p_z$ -orbitalen likvärdigt bygger upp fyra σ -orbitaler. Detta ger energinivåföljden, som visas i Fig. 25.



Figur 25: Ett alternativt diagram för homonukleära diatomiga molekyler. Detta kan användas för N_2 och lättare två atomiga molekyler.



Figur 26: Variationen av orbitalenergierna för homonukleära diatomiga molekyler i period 2.

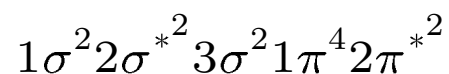
Strukturen hos homonukleära molekyler, Period 2

Exempel: N_2 med 10 valenselektroner

Fyra elektronpar placeras på 1σ och $2\sigma^*$ -orbitalerna, 6 är kvar. Fyra placeras på de två π -orbitalerna och två på 3σ -orbitalen vilket ger $1\sigma^2 2\sigma^{*2} 1\pi^4 3\sigma^2$ för grundtillståndet.

Bindningsordningen är $\frac{1}{2}(8 - 2) = 3$.

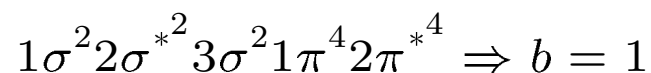
Grundtillståndet för O₂ med 12 valenselektroner blir



$$b = \frac{1}{2}(8 - 4) = 2$$

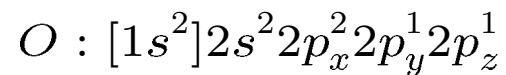
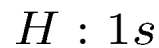
Här är de två $2\pi^*$ -elektronerna på olika orbitaler ($2\pi_x^*$ och $2\pi_y^*$) vilket möjliggör parallella spinn. Nettospinnet för O₂ är då $S = 1$.

F₂ molekylen får konfigurationen (14 elektronen)

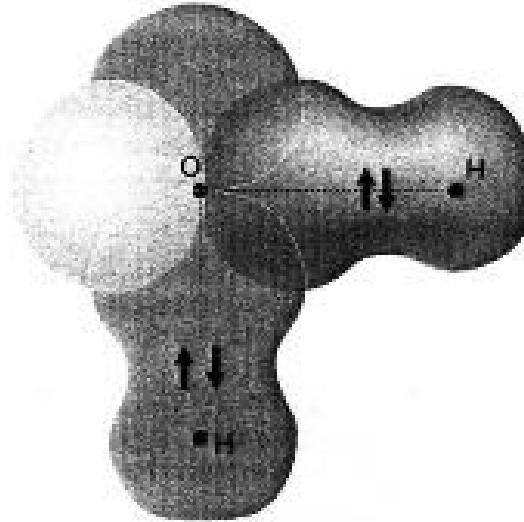


X.4. Polyatomära molekyler

Exempel: Vatten H₂O



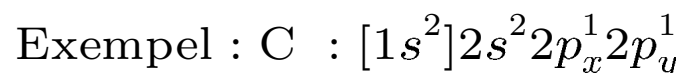
Två σ_{OH} -orbitaler fås, med vinkeln 90° mellan dem i den teoretiska modellen. Experiment visar att vinkeln är något större, $104,5^\circ$.



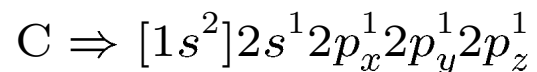
Figur 27: En approximativ förklaring till valensbindningen i H₂O. Varje σ - binding kommer från överlappen mellan en H1s orbital och en av O2p orbitalerna. Denna modell ger således en vinkel på 90° för bindningen, som inte helt överensstämmer med det experimentella värdet.

X.5. Hybridisering

Hybridisering innebär att vi bildar nya sk. hybridorbitaler utgående från valensorbitalen.



Emedan kol oftast uppträder med valensen fyra fås fyra valenselektroner genom att exitera en $2s$ -elektron till $2p$ -orbitalen:



Vi får nu följande hybridorbital

1. $2s + \text{tre } 2p - \text{orbitaler} \Rightarrow 4 \text{ st } sp^3$
2. $2s + \text{två } 2p - \text{orbitaler} \Rightarrow 3 \text{ st } sp^2$
3. $2s + \text{en } 2p - \text{orbital} \Rightarrow 2 \text{ st } sp$

sp^3 ger följande fyra ekvivalenta hybridorbital

$$h_1 = s + p_x + p_y + p_z$$

$$h_2 = s - p_x - p_y + p_z$$

$$h_3 = s - p_x + p_y - p_z$$

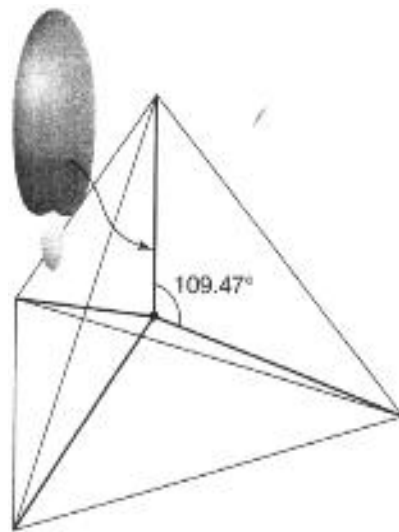
$$h_4 = s + p_x - p_y - p_z$$

Man kan placera in en elektron i varje hybridorbital, som sedan kan bilda ett elektronpar med en lämplig partner.

Ett exempel man brukar nämna i detta sammanhang är CH_4 (metan):

Rymdmodellen för CH_4 placerar de fyra väteatomerna i hörnen av en tetraeder, medan kol-atomen finns i centrum. Fyra sp^3 -hybridorbitaler i kol bildar en σ -bindning med vätetets $1s$ -orbital. Bindningarna bildar vinkeln $109,47^\circ$ med varandra. σ -orbitalen kan vi skriva som

$$\sigma : \Psi(\text{CH}) = h_1^C(1)H_{1s}(2) + h_1^C(2)H_{1s}(1)$$



Figur 28: En sp^3 hybrid orbital skapad av superpositionen mellan en s och en p orbital i samma atom.

sp^2 hybridiseringen används för att förklara bindningen i eten $H_2C = CH_2$. Vi har tre hybridorbitaler

$$h_1 = s + \sqrt{2}p_y$$

$$h_2 = s + \sqrt{3/2}p_x - \sqrt{1/2}p_y$$

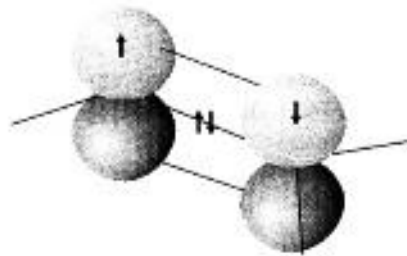
$$h_3 = s - \sqrt{3/2}p_x - \sqrt{1/2}p_z$$

Dessa ligger i ett plan och pekar mot hörnen i en liksidig triangel. Kolatomen bildar tre σ -bindningar dels med den andra kolatomen och dels med väteatomens $1s$ -orbital. C-H och C-C bindningarna bildar 120° vinkel med varandra. De två elektronerna i de ohybridiserade $2p$ -orbitalerna bildar π -bindningar.

Man kan med en liknande beskrivning förklara bindningen i etyn. $\text{HC} \equiv \text{CH}$. Här har man sp -hybridisering med hybridorbitalerna

$$h_1 = s + p_z$$

$$h_2 = s - p_z$$



Figur 29: Illustration av strukturen för den dubbla bindningen i eten.

Koordinationstal	Struktur	Beståndsdelar
2	Lineär	sp, pd, sd
	Med vinkel	sd
3	Trigonalt plan	sp^2, p^2d
	Osymmetriskt plan	spd
	Trigonal pyramid	pd^2
4	Tetraeder	sp^3, sd^3
	Oregelbunden tetraeder	spd^2, p^3d, pd^3
	Kvadratisk plan	p^2d^2, sp^2d
5	Trigonal bipyramid	sp^3d, spd^3
	Tetragonal pyramid	sp^2d^2
	Pentagonal, plan	p^2d^3
6	Oktaeder	sp^3d^2
	Trigonalt prisma	spd^4, pd^5
	Trigonalt antiprisma	p^3d^3

Tabell 2: Hybridisations schema

X.6. Molekylorbital för mångatomiga molekyler

Då man går till mera komplexa system kan man i princip beräkna vågfunktionerna utgående från de enskilda elektronernas vågfunktioner och sedan söka fram alla kombinationer. Man försöker därför förenkla beräkningarna genom olika hjälpmedel.

- I den semiempiriska metoden ersätter man integralerna i energiuttrycket med experimentellt bestämda värden.
- I de s.k. ab initio (från början) metoderna beräknas alla integraler numeriskt och analytiskt.
- Hückelapproximationen

Hückelapproximationen används främst för beräkningar av aromatiska kolvätesystem. I dessa spelar π -orbitalerna en stor roll. I Hückelapproximationen

- behandlas π -orbitalen oberoende av σ -orbitalen
- σ -orbitalen ger molekylens struktur
- kolatomerna behandlas lika, vilket betyder att alla Coulombintegraler kan sättas lika
- alla överlapsintegraler sätts till noll

- även alla resonansintegraler mellan ickegrannar sätts till noll
- alla övriga resonansintegraler sätts lika ($=\beta$)

Exempel: Coulombintegralerna betecknas med α . De diagonala elementen i sekulärdeterminanten är $\alpha - E$. E är den energi vi söker. De icke diagonala elementen betecknas med β och eller andra $= 0$, vilket ger

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow (\alpha - E)^2 - \beta^2 = 0 \Rightarrow E_{\pm} = \alpha \pm \beta$$

+ tecknet ger en bindande kombination och - tecknet en ickebindande. Mera om detta kan läsas i kurslitteraturen (Atkins).

X.7. Tvåatomiga molekyler med olika kärnor; Jonbindningen

Dessa molekyler är t.ex. CO, HCl, ... Elektronfördelningen i den kovalenta bindningen fördelar sig inte jämnt mellan atomerna. T.ex. i HCl är det energetiskt fördelaktigare att den uppträder som H^+Cl^- , d.v.s. det bildas ett extra elektronpar i Cl. Den kovalenta bindningen har nu stark influens av jonbindning och den kallas för polärbindning. Då alkalimetallerna är inblandade är bindningen i stort sätt en jonbindning (Na^+Cl^- , Li^+F^- ...)

Typiska molekyler där jonbindning uppstår är en förening mellan en alkalimetall och en halogen. Vi tar som exempel LiF. Elektronkonfigurationen för fluor är $1s^2 2s^2 2p^5$ där sju elektroner rör sig utanför det slutna skalet $1s^2$. En åttonde elektron i valensskalet $2s^2 2p^5$ binds i stort sett som de andra sju och sannolikheten för detta är stor. Den energi som frigörs då en elektron binds till en neutral atom kallas *elektronaffinitet*.

I litium ($1s^2 2s$) behövs det 5,4 eV för att frigöra valenselektronen i orbitalen $2s$. 3,4 eV frigörs då elektronen binds till fluor. Då de båda jonerna binds till en molekyl frigörs energin 8 eV vilket kompenserar för energiförlusten vid jonisation. Till siffervärdena kan tilläggas att elektronaffiniteten för litium är 0,6 eV medan jonisationsenergin för fluor är 17,4 eV. Jonbindningen blir alltså Li^+F^- och inte Li^-F^+ .

Molekylens elektriska dipolmoment definieras som $p = eR$, där R är avståndet mellan jonerna. Experimentellt har man funnit att $p = 2,11 \cdot 10^{-29}$ Cm och $R = 0,156$ nm. Det teoretiska värdet är $p = 2,5 \cdot 10^{-29}$ Cm. Om man vill kan man säga att bindningen till 85 % är en jonbindning. Det finns även en komponent av den kovalenta bindningen i denna.

Vågfunktionen för en elektron i orbitalen är

$$\psi = C_A A + C_B B$$

Om bindningen är en rent kovalent bindning blir $C_A = C_B$ och om den är en jonbindning är den ena koefficienten = 0.

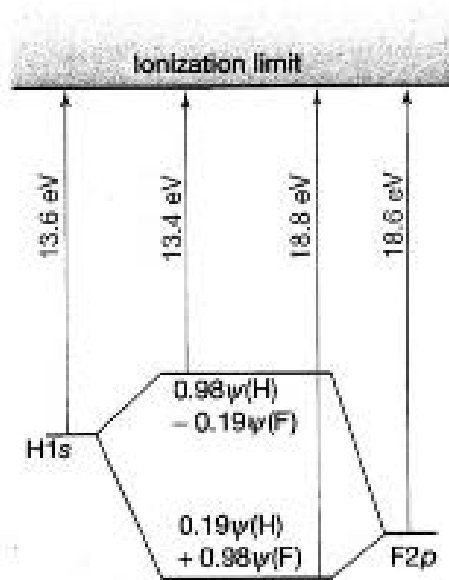
Exempel: HF konfigurationen för fluor är $1s^2 2s^2 2p^5$

Elektronen i väte är bunden med 13,6 eV. Valenselektronen i fluor ($2p$) är bunden med 18,6 eV. $1s$ - elektronen kommer att känna av attraktionen från fluorkärnan och vistas största delen av sin tid nära denna.

Det mest sannolika molekyllståndet har en vågfunktion som man kan lösa utgående från $\psi = C_H \psi_H + C_F \psi_F$ genom att använda variationsprincipen.

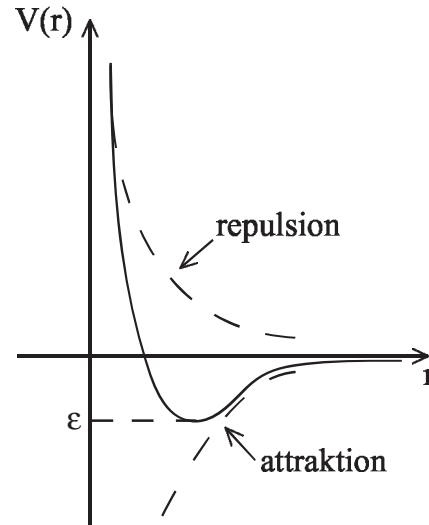
$$\psi = 0,19\psi(H) + 0,98\psi(F)$$

Jonbindingen: H^+F^- ger tilläggsstabilitet.



Figur 30: Energinivåerna i molekylen HF för väte och fluor samt energierna för de gemensamma molekylorbitalerna.

Det allmänna utseendet för en molekyls potentialenergikurva ges i figur 31.



Figur 31: Potentialenergikurvan för en molekyl.

Potentialenergikurvan för en molekyl har egenskapen

$$V \rightarrow \infty \text{ då } r \rightarrow 0$$

$$V = 0 \text{ då } r \rightarrow \infty$$

Potentialenergifunktionens analytiska uttryck för en jonbindning ges som

$$V(R) = \alpha e^{-aR} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (29)$$

där α och a bestäms experimentellt. Jämviktsläget R_0 fås via

$$\frac{dV(R_0)}{dR} = -a\alpha e^{-aR_0} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0^2} = 0$$

som ger

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^{aR_0}}{aR_0^2} \quad (30)$$

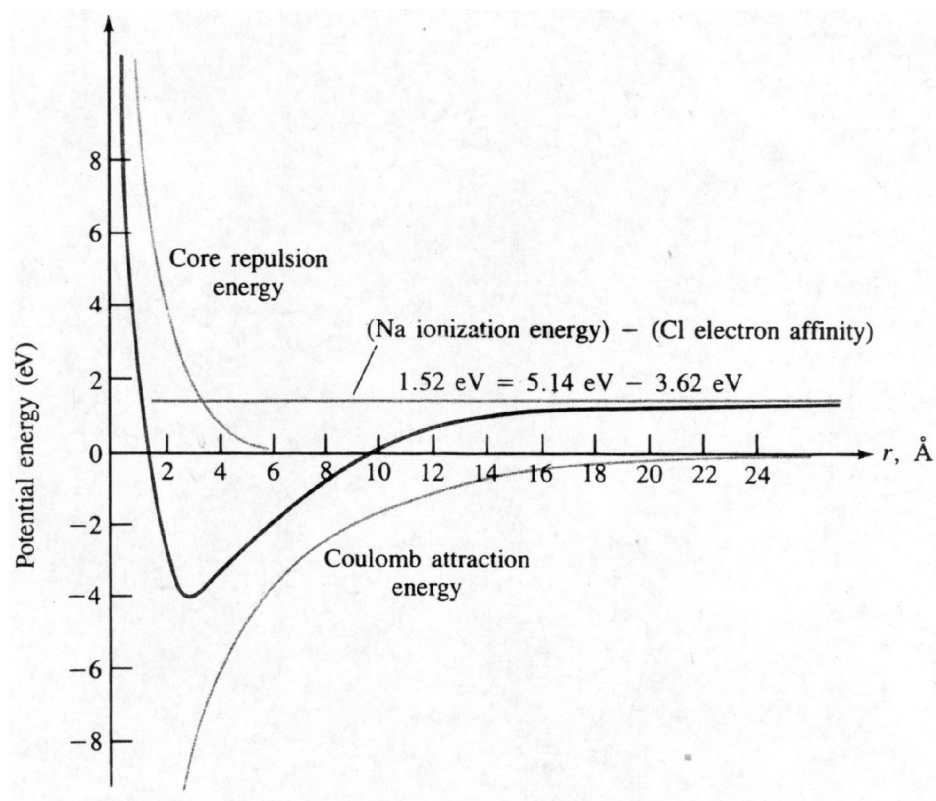
Andra derivatan ger

$$\frac{d^2V(R_0)}{dR^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{a}{R_0^2} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0^3} = K$$

där K är kurvaturen vid $R = R_0$. Vi löser

$$a = \frac{1}{R_0} \left(2 + 4\pi\epsilon_0 \frac{K R_0^3}{e^2} \right) \quad (31)$$

Man kan bestämma R_0 och K experimentellt.



Figur 32: Växelverkningsenergin i en $NaCl$ -molekyl visande de tre viktigaste bidragen som funktion av avståndet mellan kärnorna. Potentialenergin vid jämviktstillståndet 0,236 nm är -4,37 eV.

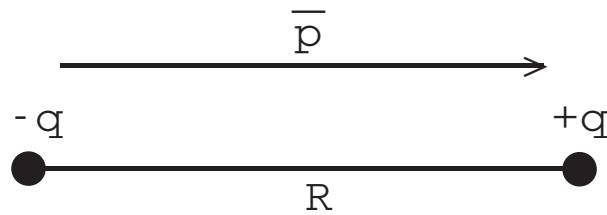
X.8. Det elektriska dipolmomentet, polarisation och polarisabilitet

Molekylens elektriska och magnetiska egenskaper bestämmer i hög grad deras uppträdande i gaser och vätskor men även i det fasta tillståndet. Van der Waalsbindningen mellan molekyler förklaras med en växelverkan mellan elektriska dipoler och därför behandlar vi först den elektriska dipolen.

Det elektriska dipolmomentet definieras via ett system av två laddningar q och $-q$ på avståndet R från varandra

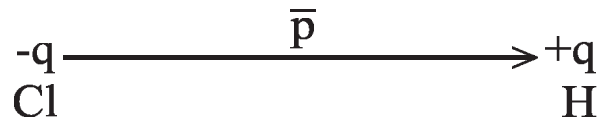
$$|\mathbf{p}| = qR \quad (32)$$

$p \approx 10^{-30}$ Cm i en molekyl.



Figur 33: Definitionen av det elektriska dipolmomentet.

En polär molekyl har ett permanent elektriskt dipolmoment (se även sektion 10.7). Icke polära molekyler kan erhålla ett inducerat dipolmoment om mediet är polariserat.



Figur 34: Den polära molekylen (HCl).

Polarisationen hos ett medium är densamma som densiteten av det elektriska dipolmomentet:

$$P = \langle p \rangle N$$

där N är antalet dipoler per volymenhet och $\langle p \rangle$ medelvärdet av molekylernas elektriska dipolmoment.

Mediet brukar man även kalla för ett *dielektricum*.

En isotropisk vätska har ingen polarisation om det yttre fältet är noll, emedan dipolerna får en slumpmässig orientering $\langle p \rangle = 0$. Då man sätter på ett fält fås $\langle p_z \rangle = \frac{p^2 \epsilon}{3kT}$, där z-axeln = fältet ϵ 's riktning.

Då man sätter på ett yttre fält kan både de permanenta dipolerna riktas och ett dipolmoment induceras i molekylen. Det inducerade dipolmomentet är

$$p^* = \alpha \epsilon \tag{33}$$

där α är molekylen polarisabilitet och ϵ fältstyrkan. Då det yttre fältet är starkt gäller i regel

$$p^* = \alpha \epsilon + \frac{1}{2} \beta \epsilon^2 + \dots$$

där β är hyperpolarisabiliteten.

Molekylens energi ändras då fältet sätts på

$$\Delta U = - \int_0^U p^* dU = - \int_0^U \alpha U dU = -\frac{1}{2}\alpha U^2$$

Polarisabiliteten för en molekyl är i regel anisotropisk. D.v.s. olika i olika riktningar av molekylens.

X.9. Van der Waals växelverkan

Vi härleder först växelverkningsenergin mellan en laddning q_2 och en dipol ($p = lq_1$).



Figur 35: Växelverkningsenergin mellan en dipol och en laddning.

Systemets potentialenergi kan skrivas som

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{q_1 q_2}{r - l/2} + \frac{q_1 q_2}{r + l/2} \right) = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{1}{r - l/2} + \frac{1}{r + l/2} \right)$$

Vi sätter $x = \frac{l}{2r}$ och beaktar att

$$\frac{1}{1+x} = 1 - x + x^2 - \dots$$

samt

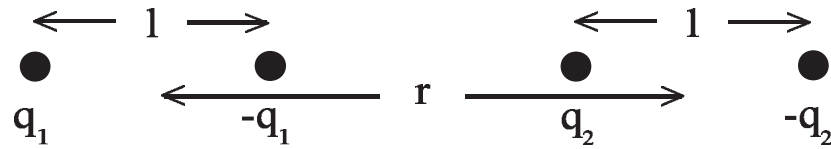
$$\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + \dots$$

då $l \ll r$ ($x = \frac{l}{2r}$) fås

$$V = \frac{q_1 q_2}{4\pi \epsilon_0 r} (-1 - x - x^2 - \dots + 1 - x + x^2 - \dots) \approx -\frac{2x q_1 q_2}{4\pi \epsilon_0 r}$$

$$V \approx -\frac{q_1 q_2 l}{4\pi \epsilon_0 r^2} = -\frac{p_1 q_2}{4\pi \epsilon_0 r^2}$$

Då vi har två dipoler som växelverkar fås på motsvarande sätt



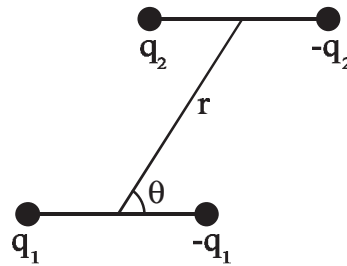
Figur 36: Två dipoler som växelverkar.

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{q_1 q_2}{r+l} + \frac{q_1 q_2}{r} + \frac{q_1 q_2}{r} - \frac{q_1 q_2}{r-l} \right) = -\frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r} \left(\frac{1}{1+x} - 2 + \frac{1}{1-x} \right)$$

och

$$V \approx -\frac{2x^2 q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{p_1 p_2}{2\pi\epsilon_0 r^3}$$

Givetvis kan dipolmomenten vara riktade på olika sätt och då måste vi också införa ett riktningsberoende.



Figur 37: dipol-dipol växelverkan med annan orientering.

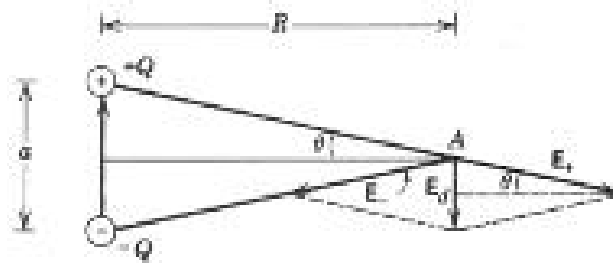
Fältet från en elektrisk punktladdning är $E = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^2}$. Med hjälp av figur 38 kan vi beräkna fältet E_d från en elektrisk dipol ($p = Qa$) på en punktladdning som befinner sig i punkten A vinkelrätt mot dipolens axel.

$$E_d = 2 \frac{Q}{4\pi\epsilon_0} \frac{\sin \theta}{r^2 + a^2/4}$$

$$\approx 2 \frac{Q}{4\pi\epsilon_0} \frac{\frac{a}{2}/r}{r^2}$$

$$= \frac{Qa}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad (34)$$

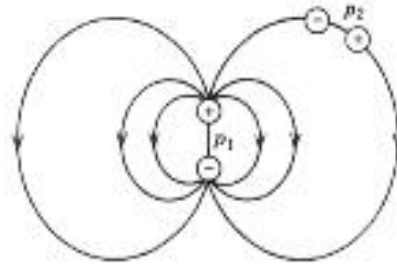
Fältstyrkan avtar enligt r^{-3} vilket gäller oberoende av riktningen.



Figur 38: Det elektriska fältet \mathbf{E}_d från en dipol \mathbf{p} .

Fältet från dipol 1 förmår inducera ett dipolmoment \mathbf{p}_2 i en annan atom eller molekyl:

$$\mathbf{p}_2 = \alpha \mathbf{E}_d$$



Figur 39: Fältet från dipolen \mathbf{p}_1 inducerar ett dipolmoment \mathbf{p}_2 i en annan atom.

där α är *polarisabiliteten*. Potentialenergin för dipol 2 är

$$V = -p_2 E_d = -\alpha E_d^2 = -\frac{\alpha}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{p_1^2}{r^6} = \alpha \frac{Q^2 a^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{r^6} \quad (35)$$

Man kan visa att $\alpha = 4\pi\epsilon_0 a^3$, där a motsvarar atomradien i p_2 , och får då

$$V = -\frac{Q^2}{4\pi\epsilon_0 a} \left(\frac{a}{r}\right)^6 = -I_0 \left(\frac{a}{r}\right)^6 \quad (36)$$

där I_0 är jonisationspotentialen. Ekvationerna (35) och (36) anger energin i Van der Waalsväxel-

verkan. Växelverkan har längre räckvidd än den kovalenta bindningen trots att man har ett r^{-6} -beroende i energiformeln.

För två parallella dipoler kan man härleda växelverkningsenergin

$$V(r) = \frac{p_1 p_2}{4\pi \epsilon_0 r^3} f(\theta)$$

där $f(\theta) = 1 - 3 \cos^2 \theta$.

Växelverkningsenergin för dipoler som är fria att rotera är

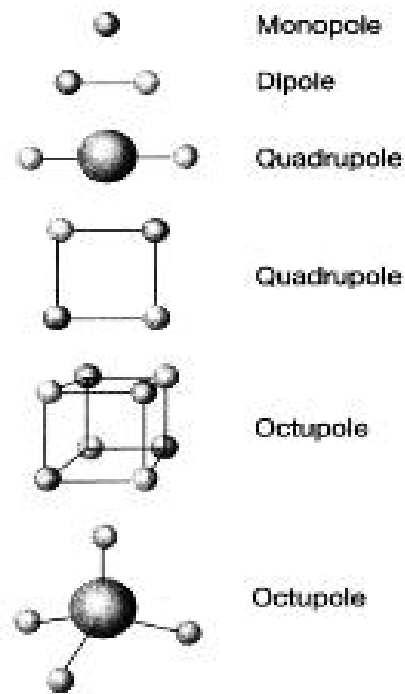
$$V(r) = -\frac{c}{r^6}$$

där $c = \frac{2p_1^2 p_2^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 kT}$,

Växelverkningens typ	Distansberoendet för potentialenergin	Den typiska energin (kJmol ⁻¹)	Kommentar
Jon - Jon	$\frac{1}{r}$	250	Endast joner emellan
Jon - Dipol	$\frac{1}{r^2}$	15	
Dipol - Dipol	$\frac{1}{r^3}$	2	Mellan stationära polära molekylerna
	$\frac{1}{r^6}$	0,6	Mellan roterande polära molekylerna
London (dispersion)	$\frac{1}{r^6}$	2	Mellan alla slag av molekyler

Tabell 3: Potentialenergierna för multipolernas växelverkan

Det finns även högre multipoler. Man kan ha kvadrupoler, oktupoler o.s.v. se fig. 40.



Figur 40: De olika multipolerna och deras form.

Vi kan nu summera vad vi ovan lärt oss om växelverkan mellan dipoler.

Växelverkan dipol - inducerad dipol

Växelverkningsenergin har enligt ekvationerna (35) och (36) formen

$$V = -\frac{c}{r^6}$$

Vi inför polarisabilitetsvolymen $\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}$, där α är polarisibiliteten och beräknas $c = \frac{p_1^2\alpha'_2}{4\pi\epsilon_0}$ enligt ekvation 35.

α'_2 är polarisabilitetsvolymen för molekyl 2 och p_1 är det permanenta dipolmomentet hos molekyl 1.

Växelverkan mellan två inducerade dipoler

$$V = -\frac{c}{r^6}$$

där $c = \frac{2}{3}\alpha'_1\alpha'_2\frac{I_1I_2}{I_1+I_2}$ och kallas Londonformeln

I_1 och I_2 representerar jonisationsenergierna för molekyl 1 respektive molekyl 2.

Några andra molekylpotentialer

Vi skall nämna några potentialer. Mie potentialen:

$$V = \frac{C_n}{r^n} - \frac{C_m}{r^m} \quad (37)$$

där $n > m$ och termen $\frac{C_n}{r^n}$ står för repulsion och termen $\frac{C_m}{r^m}$ för attraktion.

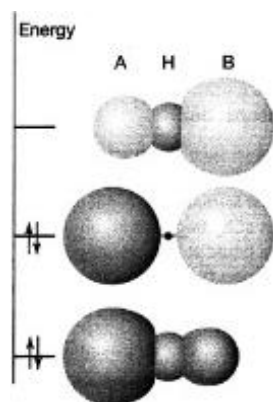
Lennard-Jones potentialen ($n = 12, m = 6$) \Rightarrow

$$V = 4\epsilon\left[\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r}\right)^6\right]$$

där ϵ är potentialgropens djup och r_0 separationen då $V = 0$. Kurvan har sitt minimum då $r = r_e = 2^{1/6}r_0$.

X.10. Vätebindningen

Bindningen är av typen —A - H—B där A och B är elektronegativa atomer, och är avsevärt starkare än Van der Waals bindingar med en typisk bindingsenergi på 20 kJ mol^{-1} . Bindningen är en kombination av elektrostatisk bindning och kovalent bindning.



Figur 41: Molekylorbitalbilden av formationen av en A-H...B vätebindning.

Molekyler (t.ex. A, B och C) som inte har vätebindningar binds av Van der Waals växelverkan.

$$V = -\frac{C_6}{r^6}$$

Då vi har växelverkan mellan tre molekyler fås

$$V = -\frac{C_6}{r_{AB}^6} - \frac{C_6}{r_{BC}^6} - \frac{C_6}{r_{CA}^6} + \frac{C'}{(r_{AB}r_{BC}r_{CA})^3}$$

där det sista avtåndet bestäms av geometrin. M.a.o. är den totala bindningsenergin för ett tre-kroppssystem inte enbart summan av de parvisa bindningarna.

X.11. Den relativa permittiviteten, brytningsindex

Den absoluta permittiviteten som gäller i vakuum betecknas med ϵ_0 . Den förekommer t.ex. i Coulombs lag

$$F_{12} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1q_2}{r^2}$$

Permittiviteten för ett medium är $\epsilon = \epsilon_r\epsilon_0$, där $\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$ är den relativa permittiviteten.

Det kvantitativa förhållandet mellan den relativa permittiviteten och de elektriska egenskaperna hos molekylerna anges i Debyes ekvation

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \rho \frac{P_m}{M}$$

där ρ = provets densitet, M = molekylens molmassa och P_m = molpolarisationen.

$$P_m = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \left(\alpha + \frac{p^2}{3kT} \right)$$

$\frac{p^2}{3kT}$ är det elektriska dipolmomentets termiska medeltal då ett fält är påkopplat. Om permanenta dipoler inte beaktas fås Clausius-Mossottis ekvation:

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \rho \frac{N_A \alpha}{3M \epsilon_0}$$

Mediets brytningsindex definieras som

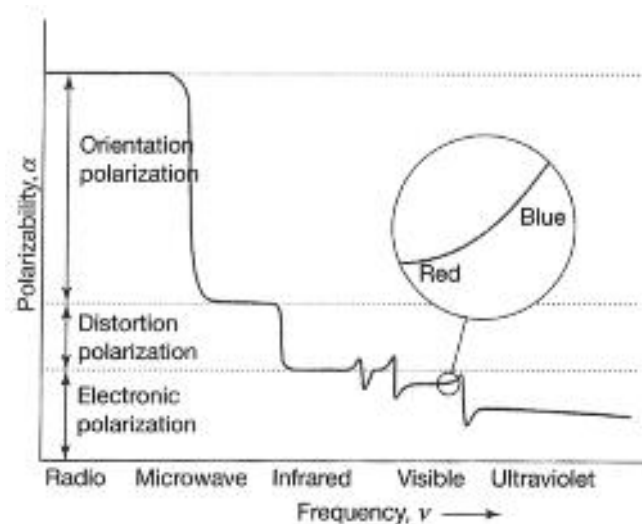
$$n_r = \frac{c}{v}$$

där c = strålningens hastighet i vakuum och v hastigheten i mediet.

Maxwells ekvationer ger att $c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} \Rightarrow v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_r \epsilon_0 \mu_0}} (\mu_r = 1) = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_r}} \Rightarrow$

$$n_r = \sqrt{\epsilon_r}$$

Polarisabiliteten α kan alltså bestämmas via mätningar av brytningsindexet (Clausius-Mossottis ekvation).



Figur 42: Den generella formen hos variationen av polarisabiliteten som funktion av det pålagda fältets frekvens.

Ett medium är dispersivt, då dess brytningsindex är beroende av vågrörelsens frekvens (eller våglängd). Dispersion ger t.ex. upphov till ett regnbågsspektrum då vitt ljus passerar genom ett prisma.

Optiskt aktivitet: då EM-strålningens polarisationsplan vrids på strålningen passerar genom mediet.