

Molekyler og kondenserte medier (YF42)

(87)

Kjemisk binding mellom atomer A og B, dvs



krever negativ reaksjonsenergi, dvs

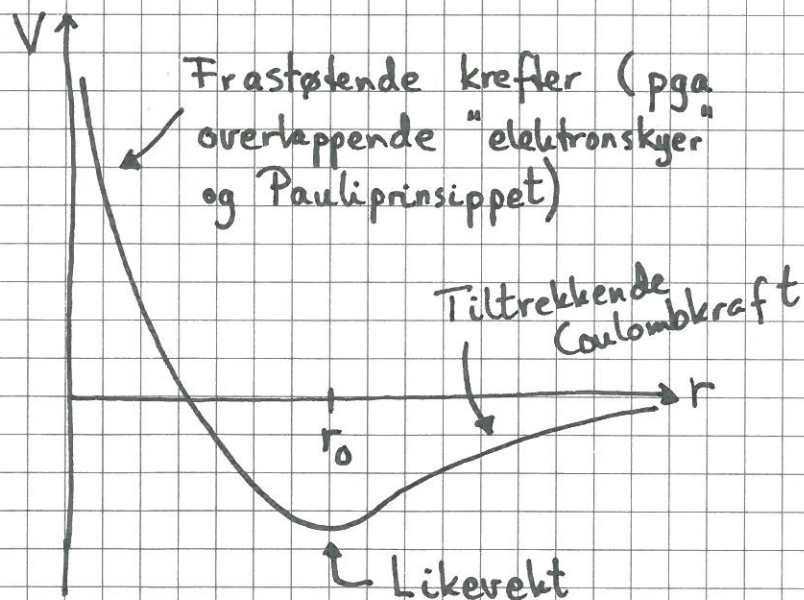
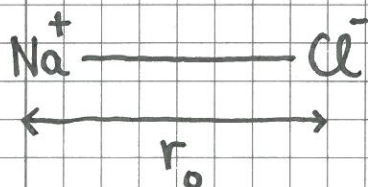
$$\Delta E = E(AB) - [E(A) + E(B)] < 0.$$

Kaller $|\Delta E|$ for bindingsenergien.

Klassifiserer bindingstyper ut fra styrke og elektrondeling.

Ionebinding

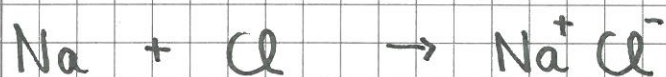
Vanlig i salter, f.eks NaCl, LiF.



Energiregnskap:

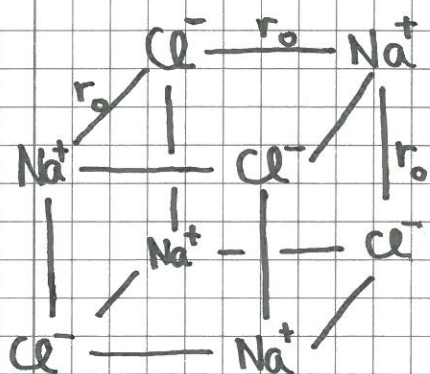


$\Rightarrow$ Bindingsenergi for reaksjonen

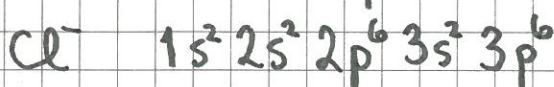


$$\text{blir } |\Delta E| = |1.5 \text{ eV} - 5.7 \text{ eV}| = \underline{4.2 \text{ eV}}$$

• Krystallstruktur for NaCl: Flatesentrert kubisk (fcc)



Elektronkonfigurasjon:



Dvs: Fylt L-skall i Na⁺ og
fylt M-skall i Cl⁻

$\Rightarrow$ Hver Na⁺ har 6
nærmeste nabo Cl⁻,
og omvendt

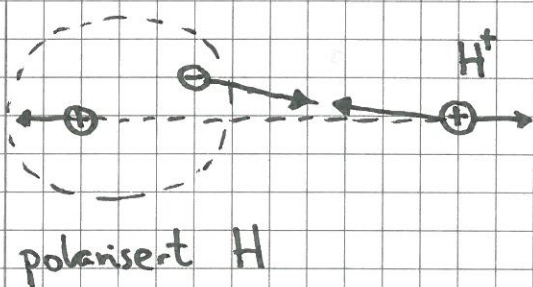
Kovalent binding

(89)

"Deling av elektroner" (ett eller flere elektronpar)



Kvalitativt energiregnskap:

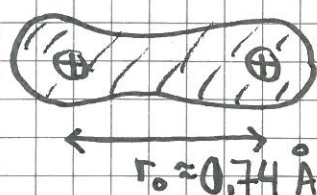


Netto tiltrekning

$$\Rightarrow \Delta E_1 < 0$$



De to elektronene i H_2 i romlig symmetrisk tilstand, med "betydelig" $|\Psi|^2$ mellom de to kjernene:

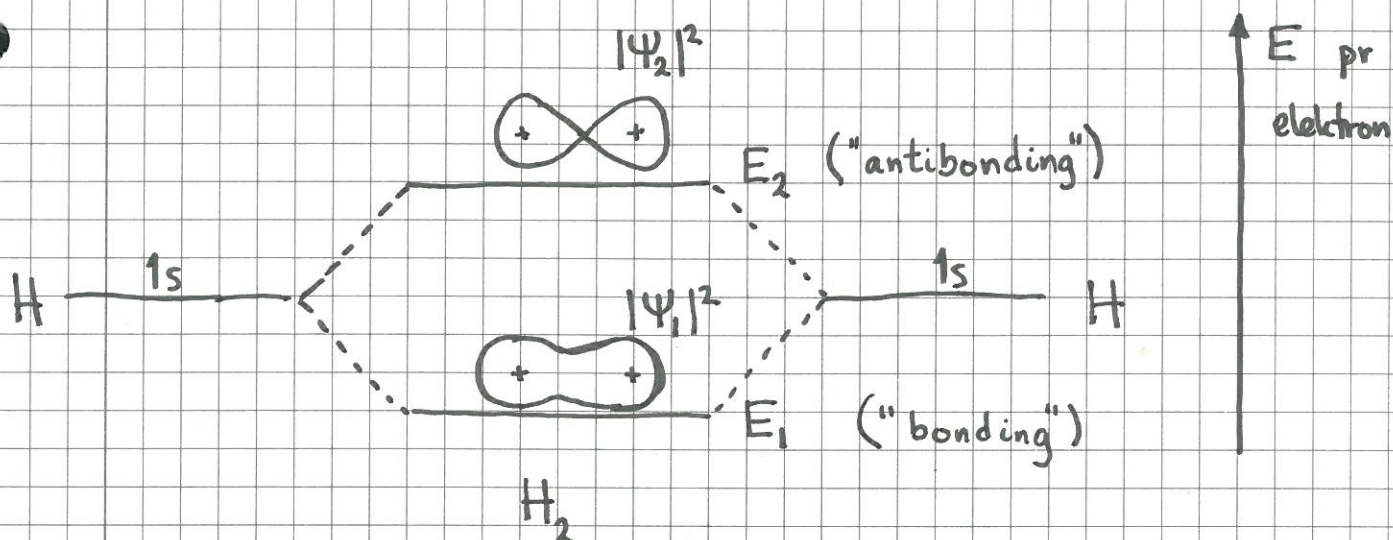


[Ert: $H:H$]

Elektroner er fermioner (halvtallig spinn), og total bølgefunksjon for 2 eller flere fermioner er antisymmetrisk.

$\Rightarrow$ Romlig symmetrisk krever antisymm. spinn, dvs ett opp og ett ned!

Energidiagram:



Ψ_1 : såkalt "bindende molekylorbital"; plass til begge de to elektronene, $\uparrow$ og $\downarrow$; lavere energi enn den såkalt "antibindende molekylorbitalen" Ψ_2

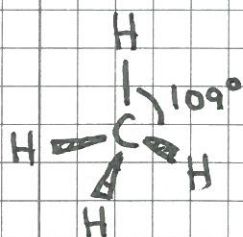
[Øving 5: 1-dim. dobbeltbrønn som modell for 2-atomig molekyl]

Molekylorbitaler: En-partikkel-tilstander i molekyler, "konstruert" som lineærkombinasjoner av atomære orbitaler.

$$\psi = \sum_j c_j \phi_j$$

$\uparrow$ MO $\uparrow$ koeffisienter $\uparrow$ AO

Eks:

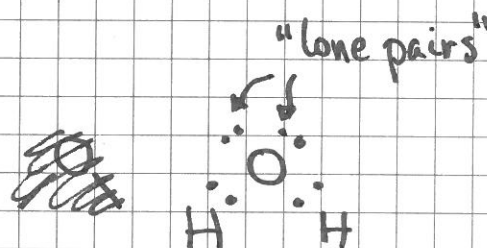
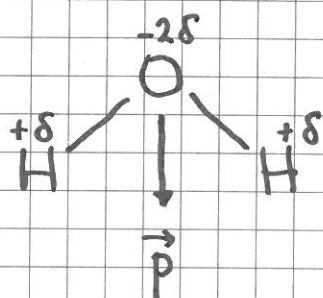
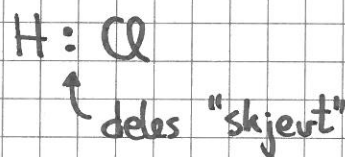
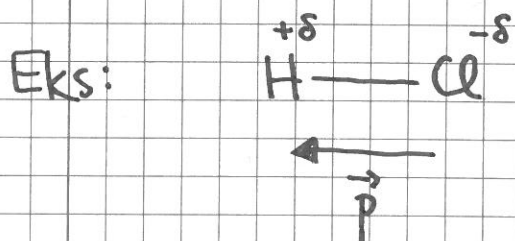


$$\psi_{\text{CH}_4} = c_1 \phi_{1s}^H + c_2 \phi_{2s}^C + c_3 \phi_{2p_x}^C + \dots$$

Kan nå lage retningsavhengige MO som beskriver molekylets geometri (dvs bindingslengder og -vinkler); jf såkalt sp^3 -hybridisering i kjemi!

Polar kovalent binding

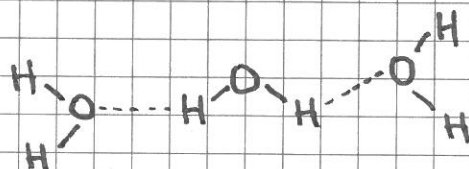
- Molekyler med permanent elektrisk dipolmoment $\vec{p}$, pga atomenes ulike "ønsker" om ekstra elektron(er).



Merk at enkeltatomenes presise ladning og radius ikke er veldefinerte størrelser. Det er ingen entydig oppskrift for å fordele sannsynlighetskettheten $|\psi|^2$ ~~velles~~ på de enkelte atomene, og heller ingen entydig størrelse på hvert atom!

Svake bindinger mellom nøytrale atomer og molekyler

- van der Waals - krefter er svak tiltrekning pga fluktuerende elektriske dipoler; styrke: $|\Delta E| \approx 0.1 \text{ eV}$
- hydrogenbinding er svak binding via H-atom;
i f.eks. vann:



Molekylære spektra

- Molekyl med N atomer kan bevege seg via
 - translasjon (dvs som helhet, gjennom rommet) (^{tyngdepunkt-}bevegelsen!)
 - rotasjon (omkring tyngdepunktet)
 - vibrasjon (av enkeltatomene, omkring sine likevektsposisjoner, uten at tyngdepunktet beveger seg)

Hvert atom beskrives av 3 uavhengige koordinater (i 3D), og vi sier at det har 3 (bevegelses-) frihetsgrader.

⇒ Molekyl med N atomer har $3N$ frihetsgrader.

Translasjon (som stivt legeme, langs x, y, z): 3 frihetsgrader

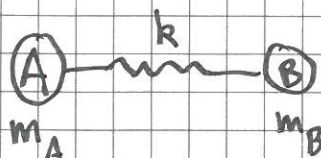
Rotasjon (som stivt legeme, omkring x, y, z): — " —

⇒ $3N - 6$ vibrasjonsfrihetsgrader

[Unntak: Lineære molekyler, f.eks. O_2 , CO_2 , C_2H_2 osv., har kun 2 rotasjonsfrihetsgrader, og dermed $3N - 5$ vibrasjonsfrihetsgrader; se ~~side 93~~ side 94]
 CO_2

Translasjon er (som regel!) ikke kvantisert, med mindre "boksen" har svært lite volum.

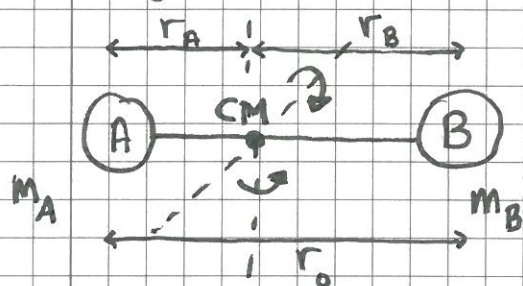
Fra før (s. 62-63):



$$E_n^{vib} = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega ; \quad n = 0, 1, 2, \dots ; \quad \omega = \sqrt{k / \tilde{m}} ;$$

$$\tilde{m}^{-1} = m_A^{-1} + m_B^{-1} \quad (\text{red. masse})$$

Rotasjon ("Stiv rotator")



CM = tyngdepunktet
(center-of-mass)

$$L = I\omega \quad (L = \text{dreieimpuls}; I = \text{treghetsmoment}; \omega = \text{vinkel-fart})$$

$$K^{\text{rot}} = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{1}{2} I \left(\frac{L}{I} \right)^2 = \frac{L^2}{2I} = E^{\text{rot}} \quad (V^{\text{rot}} = 0)$$

TUSL $\xrightarrow{(s.74)}$ $L^2 = l(l+1)\hbar^2$; $l = 0, 1, 2, \dots$
(dvs: dreieimpulsen er kvantisert også her!)

$\Rightarrow$ Kvantisert rotasjonsenergi: $E_l^{\text{rot}} = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}$; $l = 0, 1, 2, \dots$

Treghetsmomentet (beregnes med klassisk mekanikk; se YF 9.4-9.6):

$$I = m_A r_A^2 + m_B r_B^2 = \dots = \tilde{m} r_0^2$$

(mhp CM)

$$(r_0 = r_A + r_B; \tilde{m} = m_A m_B / (m_A + m_B))$$

Eks: CO; $E_l^{\text{rot}} = l(l+1) \cdot 0.24 \text{ meV} = 0, 0.48 \text{ meV}, 1.44 \text{ meV}, \dots$

Utvalgsregler: Tillatte overganger "via foton" ("radiative transitions") når $\Delta l = \pm 1$ (rotasjon) og

$$\Delta n = \pm 1 \quad (\text{vibrasjon})$$

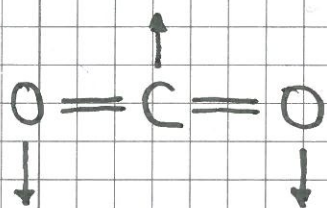
[Se YF Fig 42.9 og Øving 5]

Vibrasjon i fleratomige ($N \geq 3$) molekyler:

- Kalles normale moder (fordi de ulike vibr.beregelsene i en viss forstand er ortogonale).

Eks: CO_2 ; lineært, $N=3 \Rightarrow 3N-5 = 4$ normale moder

[Rotasjon om molekylets akse tilsvarer $I \approx 0$, og dermed $\Delta E^{\text{rot}}(\infty)$ svært stor; dermed er det "i kvantemekanisk forstand" bare to rotasjonsfrihetsgrader for lineære molekyler!]



bøyg, i planet



bøyg, ut av planet

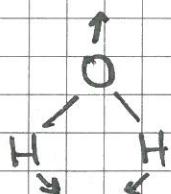


strekke, symmetrisk



strekke, asymmetrisk

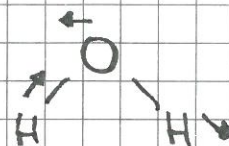
Eks2: H_2O ; ikke lineært; $N=3 \Rightarrow 3$ normale moder



bøyg



strekke, symmetrisk



strekke, asymmetrisk

[Tips: Google og finn animasjoner av dette!]

Faste stoffer

(95)

- ["Kondenserte medier" omfatter også væsker og såkalt "myk materiale" (soft matter), som f.eks. leire, smør etc. La oss holde oss til rimelig perfekte faste stoffer her!]

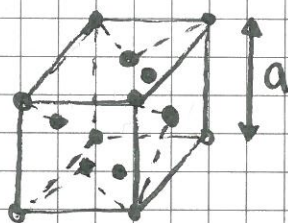
- Krystall: system med orden med lang rekkevidde (∞ lang i perfekt krystall)

Viktige eks: (se YF 42.3 og internett)



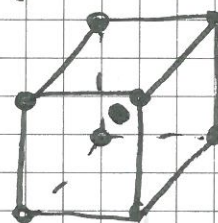
SC

(simple cubic)



FCC

(face centered cubic)
(flatesentrert)



BCC

(body centered cubic)
(romsentrert)

og HCP (hexagonal close packed)

Antall nærmeste naboer:

SC 6

FCC 12

BCC 8

HCP 12

Al, Ag, Au, Cu er eks. på FCC

Diamantstruktur: FCC med 2-atomig basis (2

like atomer), et atom i posisjon $(0,0,0)$ og et atom i pos. $(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4})$ [a = gitterkonstant]

Eks: C (diamant), Si, Ge, Sn

[Gr. IV i periodesystemet]

Sinkblendestruktur: FCC med 2 ulike atomer i basis.

Eks: ZnS ("sinkblende"), GaAs, AlAs,...

Bindingstyper i krystaller:

Ionsk (NaCl, LiF, ...); Kovalent (C, Si, Ge, ...);

Polar kovalent (GaAs, ...);

Hydrogenbinding / van der Waals-binding (is, polyetylen, ...); og

Metallbinding (1 eller flere elektroner "figis" fra hvert atom $\Rightarrow$ "gass" av tilnærmet frie elektroner inni metallet, beveger seg i "bakgrunn" av positivt ionegitter)