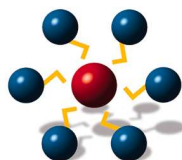


Kvantkemi

Matti Hotokka
Fysikalisk kemi



Schrödingers ekvation

- ⇒ Betrakta endast den tidsberoende Schrödingerekvationen
- ⇒ Bestämmer systemets alla egenskaper

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Hamiltons operator Totalenergi Vågfunktion

Schrödingers ekvation

Beståndsdelarna

- ⇒ Hamiltons operator
 $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$
- ⇒ Systemets totala energi i tillståndet n
 E_n
- ⇒ Vågfunktion för tillståndet n
 Ψ_n
- ⇒ Kvanttalet n

Kinetisk energi

$$\hat{T} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{d^2}{dx^2} \right)$$

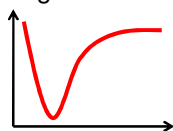
Potentialenergi

- ⇒ Ofta en elektronisk potentialenergikurva

$\hat{V}$

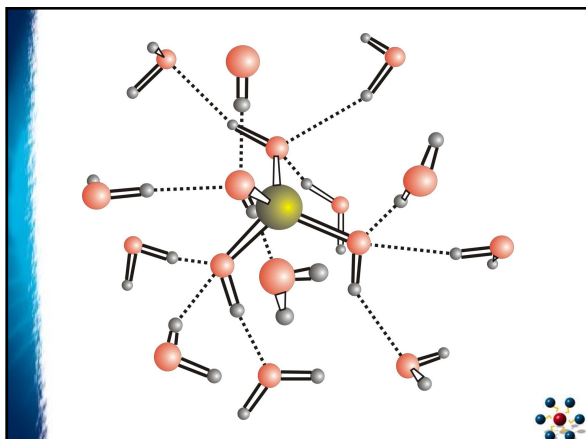
- ⇒ T.ex. för harmonisk oscillator

$$\hat{V} = \frac{1}{2} f x^2$$



Modellproblem

- ⇒ Schrödingerekvationen kan lösas analytiskt endast i några enkla fall
Ø T.ex. partikel i låda
- ⇒ Vissa har relevans i spektrometrin, bl.a.
Ø Harmonisk oscillator
Ø Väteatomen



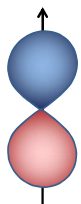
Atomer

- ⇒ Hamiltonoperatoren består av
- Ø Elektronernas kinetiska energi
 - Ø Attraktionen mellan kärnan och elektronerna
 - Ø Repulsionen mellan elektronerna

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n -\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_{i,j=1}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

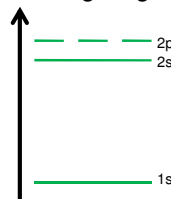
Atomorbitaler

- ⇒ Atomens vågfunktion består av atomorbitaler
- ⇒ Varje atomorbital har fyra kvanttal
- Ø Huvudkvantalet n
 - Ø Biquantalet ℓ
 - Ø Magnetiska kvantalet m
 - Ø Spinnkvantalet s
- ⇒ Varje atomorbital har en bestämd atomorbitalenergi ϵ



Orbitalenergi

- ⇒ Orbitalenergin bestämmer i vilken ordning orbitalerna fylls (Aufbauprincip)
- ⇒ Orbitalenergiendiagram visar ordningen



Atomens totala vågfunktion

- ⇒ Slaters determinant
- Ø Konstrueras av atomorbitaler

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \dots & \phi_1(n) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \dots & \phi_2(n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_n(1) & \phi_n(2) & \dots & \phi_n(n) \end{vmatrix}$$

Atomens totala energi

- ⇒ Atomens totala elektroniska energi
- Ø Räknas från totala vågfunktionen
 - Ø Inte summan av orbitalenergies såsom energin räknas i Hückels modell

$$E_{Tot} = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$$

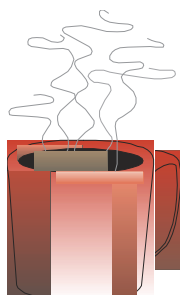
Orbital versus vågfunktion

- ⇒ Syreatomens atomorbitaler är
 $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z, 3s, 3p_x, 3p_y, 3p_z, 3d_{zz}, 3d_{xx-yy}, 3d_{xy}, 3d_{xz}, 3d_{yz}, 4s, \dots$
- ⇒ Syreatomens elektronkonfiguration är
 $1s^2 2s^2 2p^4$
- ⇒ Egenskaperna för syreatomens totala vågfunktion anges med en spektralterm
 3P_1



Orbital versus vågfunktion

- ⇒ Oftast kan atomens beteende förklaras med orbitalbilden
- ⇒ På riktigt bestäms egenskaperna av den totala vågfunktionen



Molekyler

- ⇒ Hamiltonoperatoren består av
 - Ø Elektronernas kinetiska energi
 - Ø Kärn-elektronattraktionen
 - Ø Elektron-elektronrepulsionen
 - Ø Kärn-kärnrepulsionen

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{\substack{A,B=1 \\ A < B}}^N \frac{Z_A Z_B}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}}$$



Molekylorbitaler

- ⇒ Molekylens totala vågfunktion består av molekylorbitaler
- ⇒ En molekylorbital bildas av atomorbitaler (MO-LCAO)

$$\psi_\mu = \sum_{i=1}^n c_{\mu i} \phi_i$$

- ⇒ Varje molekylorbital har en bestämd molekylorbitalenergi ϵ

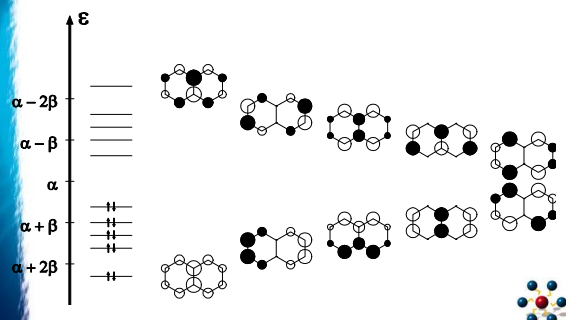


Molekylorbitalenergi

- ⇒ Orbitalenergin bestämmer i vilken ordning orbitalerna fylls
- ⇒ Visas i orbitalenergidiagram
- ⇒ Orbitalens form kan visas i samma figur



Molekylorbitalenergi



Molekylens totala vågfunktion

⇒ Slaterdeterminant

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(n) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \dots & \psi_2(n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_n(1) & \psi_n(2) & \dots & \psi_n(n) \end{vmatrix}$$

Molekylens totala energi

⇒ Konstrueras av den totala vågfunktionen

$$E_{Tot} = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$$

⇒ Endast i Hückels modell summa av molekylorbitalenergi. Detta är en mycket onoggrann modell

Potentialenergikurva

⇒ Den totala energin beror på atomernas positioner i molekylen

⇒ Den totala energin ges som en kurva eller en yta som funktion av atompositionerna

⇒ Kurvans minimum ger jämviktsgeometrin. Den motsvarande energin anges som molekylens energi

Potentialenergikurva

