

OPPSUMMERINGSNOTAT TIL EKSAMEN

Videregående uorganisk kjemi, høst 2023
 Rikke Holte Haraldsen

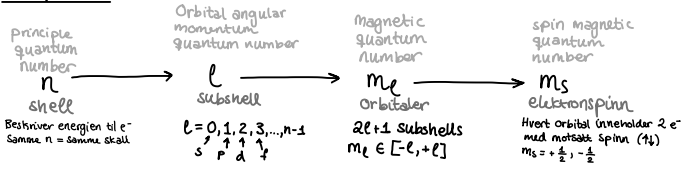
- Kap. 1:
- * Elektronkonfigurasjon
 - * Formen til orbitalene → Hund's regel
 - * Oppfyllingsreglene → Pauli

Atomorbitaler:

↳ Løsningen på bølgefunksjonen til et electron og er angitt av et sett med ulike kvantetall

Schrödingers ligningen: $-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$

Kvantetall:



$n=2 \rightarrow l=0$ og $l=1 \rightarrow 2s$ og $2p$
 $n=3 \rightarrow l=0, l=1$ og $l=2 \rightarrow 3s, 3p$ og $3d$

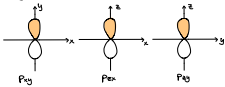
$l=0 \rightarrow m_l=0$ 2s orbital, $l=1 \rightarrow m_l = +1, 0, -1$ 2p orbital

Samme energi → degenererte orbitaler
 $m_s = \uparrow\downarrow \quad m_s = \uparrow\downarrow \quad m_s = \uparrow\downarrow$
 3 orbitaler → 6 elektroner

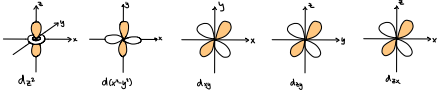
S-orbital



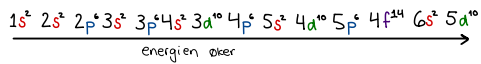
p-orbitaler:



d-orbitaler:

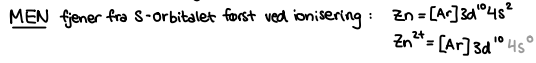


Elektronkonfigurasjon:

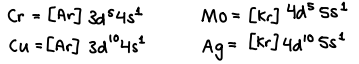


Elektronene vil fylle orbitalene med lavest energi først.

d-blokk: e^- med høyest energi er i d-orbitalen
 Dvs: fyller 4s før 3d og 5s før 4d.

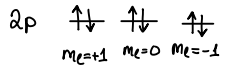


Unntak: d^4 og d^9 er ikke stabile!



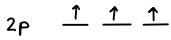
Pauli exclusion principle:

- 2 elektroner kan ikke ha samme kvantetall
- 2 elektroner i samme orbital må ha forskjellig spinn
- 2 elektroner i samme orbital kalles et elektronpar



Hund's rule:

- elektroner vil okkupere degenererte orbitaler med parallelle spinn til alle orbitalene har fått ett elektron
- parallelle spinn er mer stabile enn antiparallelle spinn. Halvfulle orbitaler er derfor veldig stabile



Eksempler:

Oksygen - O:	Krom - Cr:	Mangan - Mn:	Nikkel - Ni:	Molybden - Mo:	Palladium - Pd:
$Z = 8$	$Z = 24$	$Z = 25$	$Z = 28$	$Z = 42$	$Z = 46$
$n = 2$	$n = 4$	$n = 4$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 5$
$O: 1s^2 2s^2 2p^4 = [He] 2s^2 2p^4$	$Cr: [Ar] 3d^5 4s^1$	$Mn: [Ar] 3d^5 4s^2$	$Ni: [Ar] 3d^8 4s^2$	$Mo: [Kr] 4d^5 5s^1$	$Pd: [Kr] 4d^8 5s^2$
$2p \quad \uparrow\downarrow \quad \uparrow \quad \uparrow$	$3d \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow$	$3d \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow$	$3d \quad \uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow \quad \uparrow \quad \uparrow$	$4d \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow$	$4d \quad \uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow \quad \uparrow \quad \uparrow$
$2s \quad \uparrow\downarrow$	$4s \quad \uparrow$	$4s \quad \uparrow\downarrow$	$4s \quad \uparrow\downarrow$	$5s \quad \uparrow$	$5s \quad \uparrow\downarrow$
$1s \quad \uparrow\downarrow$					

- Kap. 2:
- * Lewisstruktur (binding, fere pair, formell ladning)
 - * VSEPR - modellen
 - * Valence orbital theory: $\odot \ominus$
 - * Molecular orbital theory: bonding, anti-bonding, non-bonding

Lewis-Struktur

Viser hvordan atomene er bundet sammen og hvor man finner frie elektronpar.

- 2D-Struktur
- Viser konkrete bindinger
- følger oktettregel
- viser formell ladning
- viser resonansstruktur

1. Tell valenselektronene til alle atomene
2. Plasser det minst elektronegative atomet i midten og bind de atomene til sentralatomet
3. Del ut de gjenværende elektronene som bindinger eller frie elektronpar slik at den formelle ladningen på hvert atom blir minimert
4. Identifiser mulige resonansstrukturer

Eksempel: NO_3^- - $\text{N} = [\text{He}]2s^2 2p^3 = 5e^-$
 $\text{O} = [\text{He}]2s^2 2p^4 = 6e^-$
 Totalt $24e^-$

Formell ladning = $6 - 2 - 4 = 0$
 Formell ladning = $6 - 1 - 6 = -1$
 Formell ladning = $5 - 4 - 0 = 1$

* 3 resonansstrukturer hvor dobbeltbindingen flyttes

VSEPR-modellen

Valence shell electron pair repulsion

Tar hensyn til elektrostatisk frastøtning mellom områder med høy elektron tetthet, som er sterkest for frie elektronpar

- 3D struktur
- informasjon om bindingsvinkel

1. Finn Lewis-struktur
2. Identifiser områder med høy elektron tetthet (frie elektronpar/binding)
3. Plasser områder med høy elektron tetthet lengst mulig unna hverandre
4. Juster bindingsvinkel ut fra sterkest frastøtning (frie elektronpar)
5. Identifiser formel til molekylet basert på plasseringen til atomene

Total Domains	Generic Formula	Picture	Bonded Atoms	Lone Pairs	Molecular Shape	Electron Geometry	Example	Hybridization	Bond Angles
1	AX	A—X	1	0	Linear	Linear	H ₂		180
2	AX ₂	X—A—X	2	0	Linear	Linear	CO ₂	sp	180
	AXE		1	1	Bent	Linear	CN		
3	AX ₃		3	0	Trigonal planar	Trigonal planar	AlBr ₃	sp ²	120
	AX ₂ E		2	1	Bent	Trigonal planar	SnCl ₂		
	AXE ₂		1	2	Linear	Trigonal planar	O ₂		
4	AX ₄		4	0	Tetrahedral	Tetrahedral	SiCl ₄	sp ³	109.5
	AX ₃ E		3	1	Trigonal pyramid	Tetrahedral	PH ₃		
	AX ₂ E ₂		2	2	Bent	Tetrahedral	SeBr ₂		
5	AX ₅		5	0	Trigonal bipyramid	Trigonal bipyramid	AsF ₅	sp ³ d	90 and 120
	AX ₄ E		4	1	See Saw	Trigonal bipyramid	SeH ₄		
	AX ₃ E ₂		3	2	T shape	Trigonal bipyramid	ICl ₃		
	AX ₂ E ₃		2	3	Linear	Trigonal bipyramid	BrF ₂		
6	AX ₆		6	0	Octahedral	Octahedral	SeCl ₆	sp ³ d ²	90
	AX ₅ E		5	1	Square pyramid	Octahedral	IF ₅		
	AX ₄ E ₂		4	2	Square planar	Octahedral	XeF ₄		

Valensbånd-teori

Bestemmer molekylstrukturen gjennom superposisjon av atomorbitaler (AO)

Bindinger oppstår gjennom konstruktiv interferens mellom bølgefunksjonene til overlappende atomorbitaler

- AO overlapp → binding

- 3D struktur

- Hybridisering:

Hybridorbitalene dannes ved å kombinere atomorbitaler på samme atom

Molekylorbital (MO)-teori:

MO dannes ved linearkombinasjonen av AO
 Elektronene er fordelt over alle atomene i molekylet.
 Atomer med høy elektronegativitet har et stort bidrag til MO.
 Linearkombinasjon krever at energiforskjellen mellom AO er liten ($< 10\text{eV}$)

$$MO \rightarrow \psi = C_A \chi_A + C_B \chi_B$$

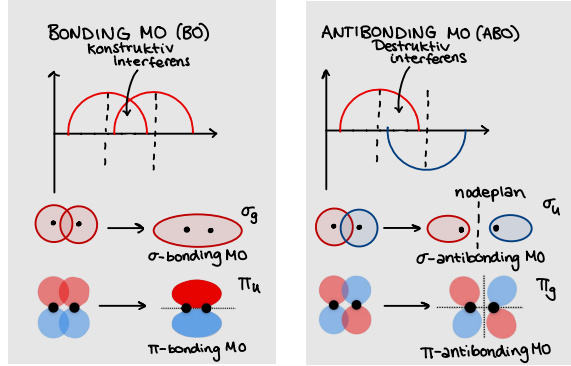
Grad av bidrag til MO
 ↑
 AO

$C_A > C_B$ betyr at orbitalene til atom A vil ha størst påvirkning på bonding orbitalen til molekylet, mens atom B vil ha størst påvirkning på antibonding orbitalen.
 kan vurderes ut fra elektronegativitet

MO = # AO Antall MO er lik antalle AO som MO er laget av

MO kan være bonding, antibonding og non-bonding
 * ABO ligger over BO i MO-diagrammet

MO som er lik ved inversion gir gerade (g)
 MO som er ulik ved inversion gir ungerade (u)



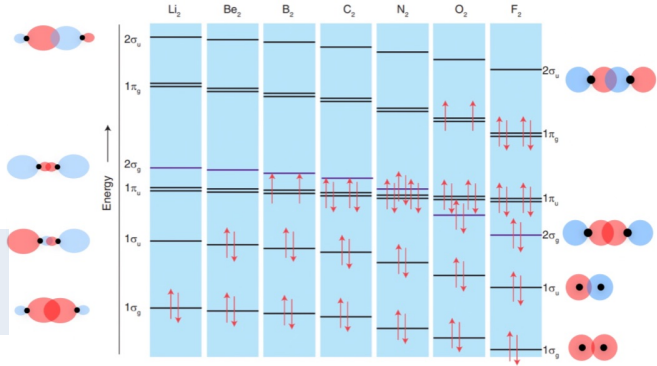
Et molekyl er stabilt dersom det er flere elektroner i BO enn ABO

Aufbau

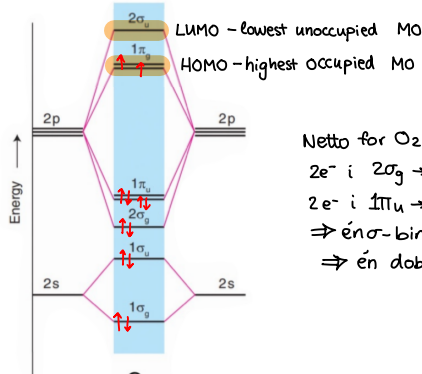
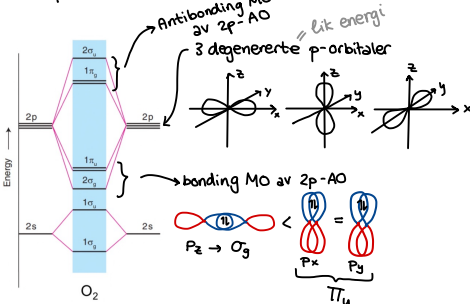
Elektroner fyller orbitaler med lavest mulig energinivå før de fyller orbitalene med høyere energi.

Når energiforskjellen mellom 2s og 2p er liten ser vi betydelig hybridisering av orbitalene

MO-diagram:



Eksempel: MO-diagram for O2



Netto for O₂:
 2e⁻ i 2σ_g → 2e⁻ i 2σ_g + 0e⁻ i 2σ_u
 2e⁻ i 1π_u → 4e⁻ i 1π_u + 2e⁻ i 1π_g
 ⇒ én σ-binding + én π-binding
 ⇒ én dobbeltbinding

AO-oksigen: 4 → # MO-O₂: 2x4 = 8

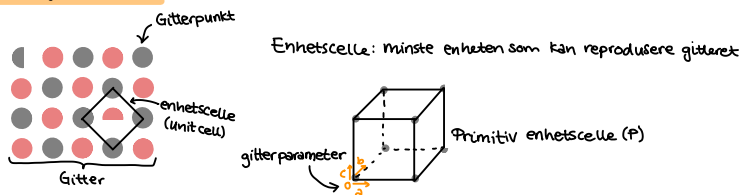
O₂ → 6x2 valenselektroner

KRYSTALLSTRUKTURER

Ioniske krystallstrukturer

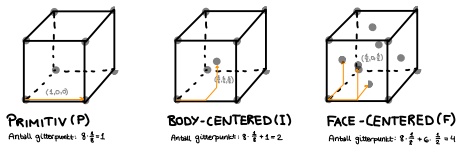
* Betydelige elektrostatiske krefter fører til en tettpakket struktur hvor enten anioner eller kationer okkuperer hullene i strukturen

Gitter og enhetsceller

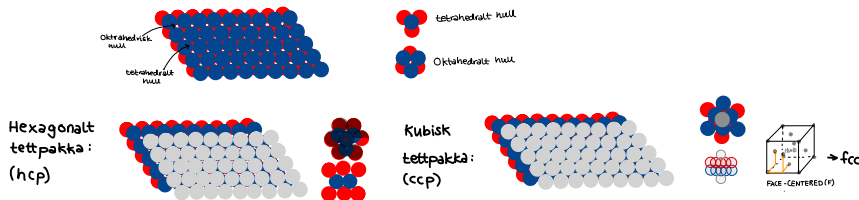


Ulike kombinasjoner av gitterparameter kan gi opphav til 7 ulike krystallsystemer:
 Triclinic, Monoclinic, Orthorhombic, Rhombohedral, Tetragonal, Hexagonal, Cubic

Kubisk struktur

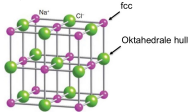


Tettpakket struktur - atomer vil pakkes tettest mulig dersom de får mulighet til det

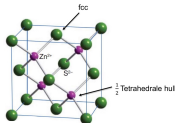


Noen krystallstrukturer:

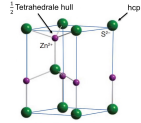
Rock salt (AX)



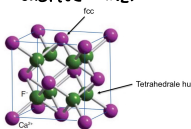
Zinc-blende (AX)



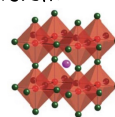
Wurtzite (AX)



Fluorite (AX₂)

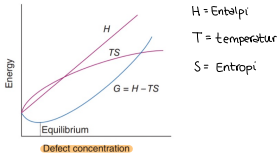


Perovskite (ABX₃)



Defekter

= Brudd i den periodiske strukturen i materialet
 Dannes spontant for å minimere Gibbs energi (G)



Intrinsiske defekter

= defekter som oppstår internt i en struktur



Frenkel defekt

Et ion flyttes til en interstitial posisjon (oktahedralet eller tetrahedralet hull)



Schottky defekt

Et ionepar flyttes fra strukturen

Ekstrinsiske defekter

= defekter dannet av urenheter

Substitusjonelle defekter

En urenhet erstatter et atom i strukturen

Interstitialle defekter

Urenheter går inn i interstitial posisjoner (oktahedrale/tetrahedrale hull)

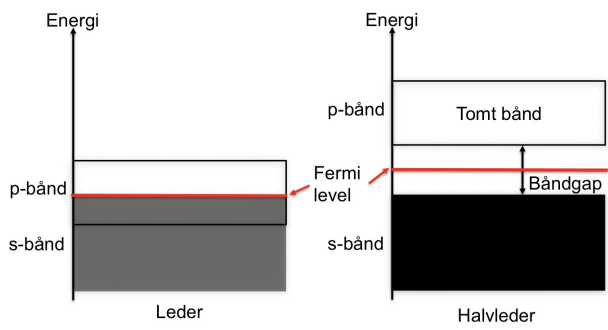
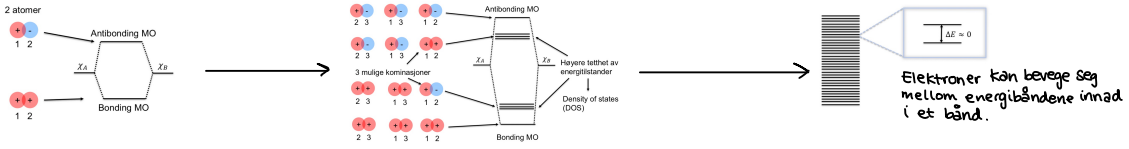
Doping - dersom ekstrinsiske defekter innføres med vilje kalles det doping

Elektronisk struktur

MO-teori kan utvides fra 2 atomer til N atomer

Antar at elektronene er delokalisert over hele strukturen

Alle mulige kombinasjoner av bonding- og antibonding-orbitaler danner et kontinuerlig energibånd



- Kap. 3:
- * Symmetrioperasjoner: Rotasjon, speilplan (h,v,d), inversjon, improper rotasjon
 - * Punktgrupper
 - * Karaktertabeller
 - * SALC (Ψ)
 - * Symmetri til gruppeorbitaler
 - * MO-diagram
 - * Walsh-diagram \rightarrow kvalitativ vurdering

Symmetrioperasjon \rightarrow karaktertabell \rightarrow SALC \rightarrow MO-diagram

SYMMETRIOPERASJONER

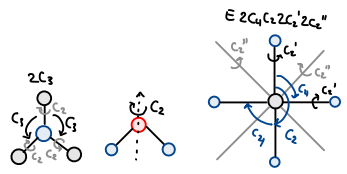
\rightarrow handlinger som ikke endrer objektet man ser på

Identitet (E)

- \rightarrow ikke gjøre noe med objektet
- \rightarrow kan utføres på alle objekter

Rotasjon (C_n)

- \rightarrow Rotasjon med $360^\circ/n$
- $\rightarrow n=1 = E$
- \rightarrow Hovedrotasjonsakse (z-aksen) er den som gir høyest n



Refleksjon (σ)

\rightarrow symmetrisk om et speilplan

- vertikalt σ_v : inneholder hovedrotasjonsaksen (z)
- nonsonfolt σ_h : vinkelrett på hovedrotasjonsaksen
- dihedret σ_d : vertikalt speilplan som deler vinkelen mellom to rotasjonsaksler

Inversjon (i)

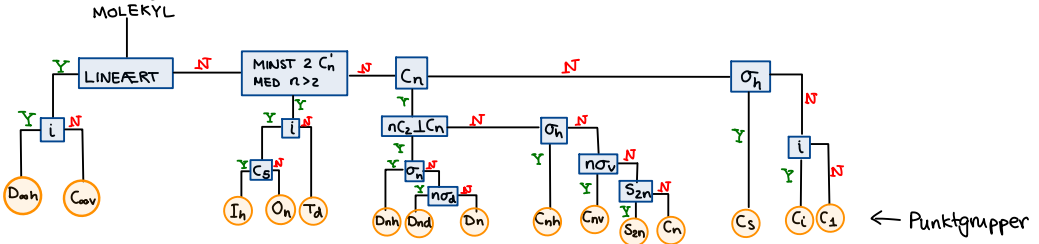
\rightarrow symmetrisk om et punkt/inversjonsenter



Improper rotasjon (S_n)

- \rightarrow rotasjon med $360^\circ/n$ etterfulgt av refleksjon om et horisontalt speilplan
- $\rightarrow S_1 = \sigma_n, S_2 = i$

Punktgruppediagram:

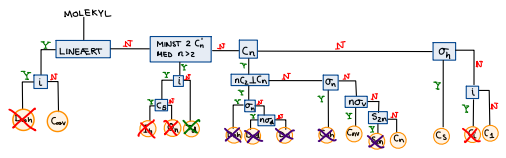


POLARE MOLEKYLER

Polare molekyler har et permanent dipolmoment (μ).

Et molekyl har IKKE et permanent dipolmoment

1. hvis det har et inversjonsenter
2. som er vinkelrett på et speilplan
3. som er vinkelrett på en rotasjonsakse



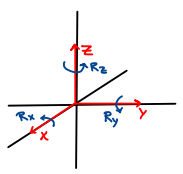
Karaktertabeller:

\rightarrow Tabell som viser alle symmetrioperasjonene til en punktgruppe og hvordan det påvirker molekylet

Punktgruppe	Symmetrioperasjoner	Symmetriorden
C_{2v}	$E, C_2, \sigma_v(xz), \sigma'_v(yz)$	$n=4$
A_1	1 1 1 1	z, x^2, y^2, z^2
A_2	1 1 -1 -1	R_z
B_1	1 -1 1 -1	x, R_y, zx
B_2	1 -1 -1 1	y, R_x, yz

Vektorer

How vectors change under the given symmetry operation (1 = same, -1 = change sign)



$x^2 = x \cdot x = B_1 \cdot B_1 = (1, -1, 1, -1) \cdot (1, -1, 1, -1) = (1, 1, 1, 1) = A_1$
 $xy = x \cdot y = B_1 \cdot B_2 = (1, -1, 1, -1) \cdot (1, -1, -1, 1) = (1, 1, -1, -1) = A_2$
 $zx = z \cdot x = A_1 \cdot B_1 = (1, 1, 1, 1) \cdot (1, -1, 1, -1) = (1, -1, 1, -1) = B_1$
 $yz = y \cdot z = B_2 \cdot A_1 = (1, -1, -1, 1) \cdot (1, 1, 1, 1) = (1, -1, -1, 1) = B_2$

SALC - symmetry adapted linear combinations

Kombinasjon av atomorbitaler med samme symmetri (MO)

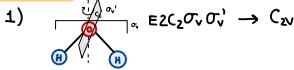
SALC $\psi = c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2 + \dots$

Grad av bidrag til MO
Atomorbital χ_i / samme symmetri

Fremgangsmåte:

1. Finn punktgruppen til molekylet
2. Let opp karaktertabell til punktgruppe
3. Identifiser de aktuelle atomorbitalene på hvert atom
4. Finn symmetrigruppen til de ulike orbitalene fra karaktertabellen
5. Kombiner orbitaler med samme symmetrigruppe i linearkombinasjonen

Eksempel: H₂O



2)

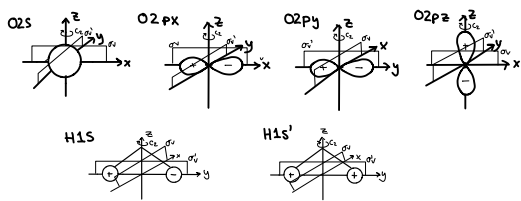
C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

3) O = [He] 2s² 2p⁴ H = 1s¹

4)

2s	1	1	1	1 = A ₁
2p _x	1	-1	1	-1 = B ₁
2p _y	1	-1	-1	1 = B ₂
2p _z	1	1	1	1 = A ₁
H 1s	1	-1	-1	1 = B ₂
H 1s'	1	1	1	1 = A ₁

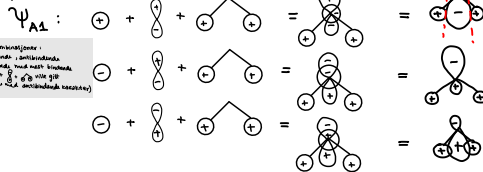
Utfører symmetrioperasjonene på orbitalene og undersøker fortegn:



5) $\psi_{A_1} = c_1 \chi_{O2s} + c_2 \chi_{O2p_z} + c_3 \chi_{H1s}$
 $\psi_{B_2} = c_4 \chi_{H1s} + c_5 \chi_{O2p_y}$
 $\psi_{B_1} = c_6 \chi_{O2p_x}$

Tegner opp orbitalene:

$A_1 - 3AO = 3MO$



Antibonding MO:
stort destruktivt overlapp (nodeplan)

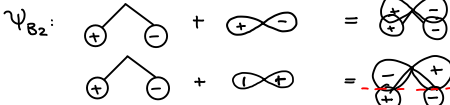
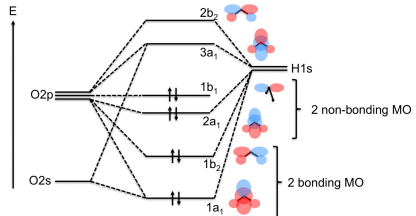
Non-bonding MO:
ikke overlapp (med bindende karakter)

Bonding MO:
stort konstruktivt overlapp

Bonding

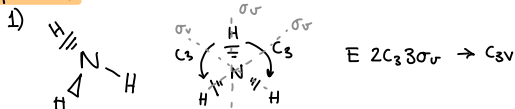
Antibonding

MO-diagram



ψ_{B_1} : Non-bonding - ikke på bindingsaksen = ikke aktiv i bindingen

Eksempel: NH₃



2)

	E	2C ₃	3σ _v	
A ₁	1	1	1	
A ₂	1	1	-1	
E	2	-1	0	

3) N = [He] 2s² 2p³, H = 1s¹

4)

N 2s	1	1	1	A ₁
N 2p _x	1	1	1	A ₂
N 2p _y	1	-1	0	E
N 2p _z	1	-1	0	E
H 1s	1	-1	0	A ₁
H 1s'	2	-1	0	E
H 1s''	2	-1	0	E

} Degenererte orbitaler

GRUPPE ORBITALER (Før oppgitt på eksamen)

Alternativer for H:

"Projector operator" metode:

C _{3v}	E	C ₃	C ₂	σ _v	σ _v
A ₁	1	1	1	1	1
A ₂	1	1	-1	-1	-1
E	2	-1	0	0	0

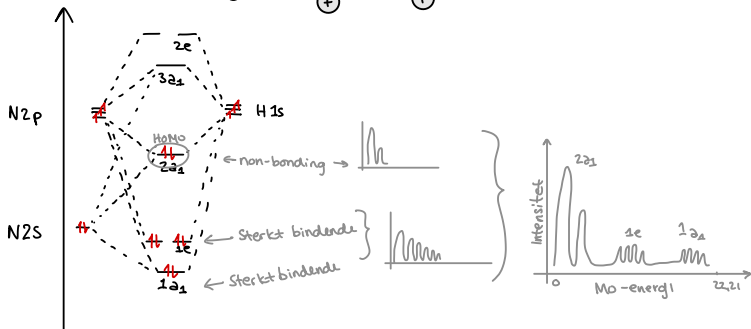
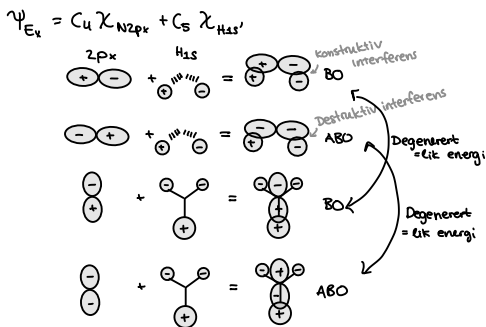
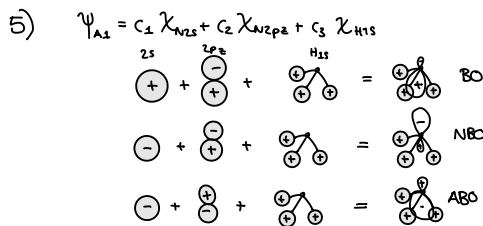
H₁ = A₁ H₂ = A₁ H₃ = A₁ H₄ = A₁ H₅ = A₁ H₆ = A₁

H₂ + A₂ H₂ + H₃ + H₄ - H₅ - H₆ = 0

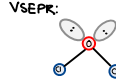
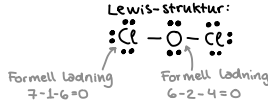
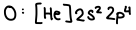
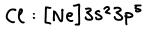
H₂ + E 2H₂ - H₃ - H₄ + 0 + 0 = 2H₂ - H₃ - H₄

↑ Degenerert
Ves fra karaktertabell at vi har 2E som er degenererte som står vinkelrett på hverandre.

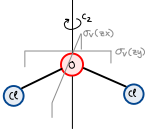
er bare en ren y-vektor, vektor som står vinkelrett på y er en x-vektor



Eksempel: Cl₂O



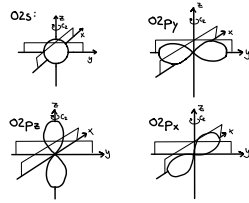
4 elektronpette områder: tetraheder
 MEN to frie elektronpar gir bøyd.



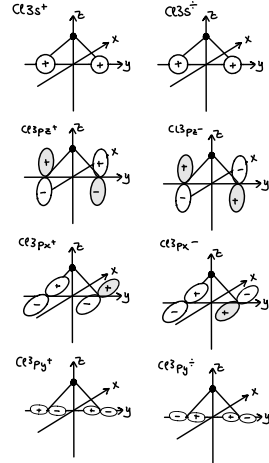
Symmetrioperasjoner: E C₂σ_vσ_v' → punktgruppe: C_{2v}

Karaktertabell:

C _{2v}	E	C ₂	σ _v (xz)	σ _v (yz)
A ₁	1	1	1	1
A ₂	1	1	-1	-1
B ₁	1	-1	1	-1
B ₂	1	-1	-1	1
2s	1	1	1	1 = A ₁
2p _z	1	1	1	1 = A ₁
2p _x	1	-1	1	-1 = B ₁
2p _y	1	-1	-1	1 = B ₂
3s	1	1	1	1 = A ₁
3s*	1	-1	-1	1 = B ₂
3p _z	1	1	1	1 = A ₁
3p _z *	1	-1	-1	1 = B ₂
3p _x	1	-1	1	-1 = B ₁
3p _x *	1	1	-1	-1 = A ₂
3p _y	1	-1	-1	1 = B ₂
3p _y *	1	1	1	1 = A ₁



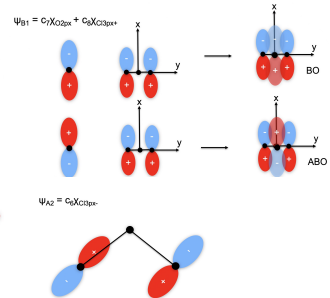
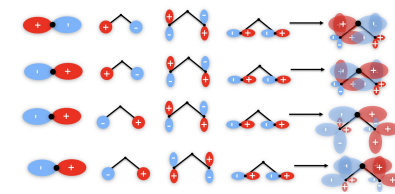
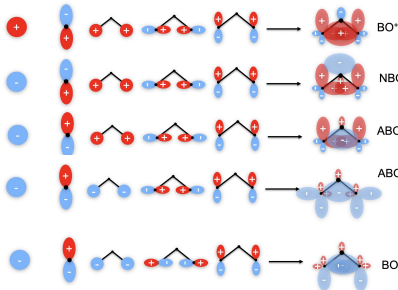
Gruppeorbital Cl₂:



ψ_{A1} = c₁χ_{O2s} + c₂χ_{O2p_z} + c₃χ_{Cl3s} + c₄χ_{Cl3p_z} + c₅χ_{Cl3p_z*}

ψ_{B2} = c₆χ_{O2p_y} + c₇χ_{Cl3s*} + c₈χ_{Cl3p_x} + c₉χ_{Cl3p_y*}

ψ_{B1} = c₁₀χ_{O2p_x} + c₁₁χ_{Cl3p_x*}



Walsh-diagram

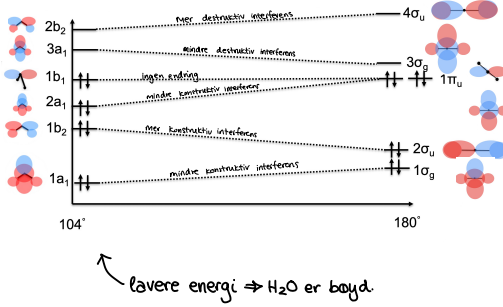
↳ Viser hvordan energien til MOene endrer seg med bindingsvinkelen.

MER overlapp → LAVERE energi for bonding MO og HØYERE for antibonding

Overlapp mellom FLERE AO gir sterkere overlapp enn færre

Molekylet danner vinkelen som fører til lavest energi for HOMO

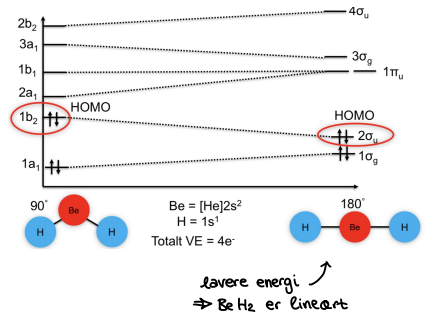
Eksempel: H₂O



Walsh-diagram konstrueres for å vurdere om geometrien til molekylet er riktig.

Valenselektronene vil bringe molekylet til å velge en geometri som minimerer deres energi
Bidraget fra HOMO er viktigst etterfulgt av de lavere orbitalene

Eksempel: BeH₂



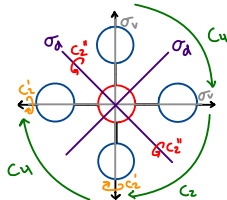
d-orbitalsymmetri

Square Planar:



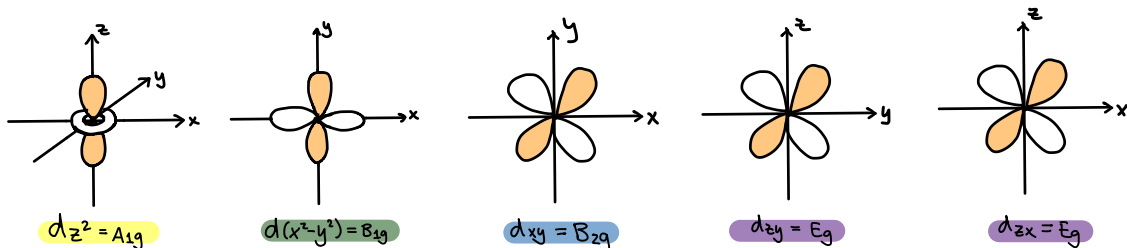
Symmetrioperasjoner:

$$E \ 2C_4 \ C_2 \ 2C_2' \ 2C_2'' \ \sigma_h \ 2\sigma_v \ 2\sigma_d \rightarrow D_{4h}$$



Karaktertabel

$D_{4h} (4/mmm)$	E	$2C_4$	$C_2 (= C_4^2)$	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2\sigma_h$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$h=16$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	x^2-y^2
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	(xz, yz)
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	z
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	(x, y)



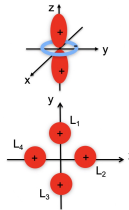
d-orbitalene er oppgitt til høyre i tabellen, denne delen av tabellen vil bli oppgitt for d-orbitaler, men ikke p/s.

Finner gruppeorbitalene til ligandene:

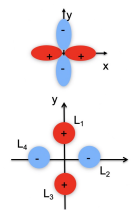


	E	C_4	C_2	C_2'	C_2''	C_2'''	C_2''''	i	S_4	S_2	σ_h	σ_v	σ_v'	σ_v''	σ_v'''	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
B_{1g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	
B_{2g}	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	
E_g	2	0	0	-2	0	0	0	2	0	0	-2	0	0	0	0	
L_1	L_1	L_2	L_4	L_3	L_1	L_3	L_2	L_4	L_1	L_3	L_2	L_4	L_1	L_3	L_2	L_4
A_{1g}	L_1	L_2	L_4	L_3	L_1	L_3	L_2	L_4	L_1	L_3	L_2	L_4	L_1	L_3	L_2	L_4
B_{1g}	L_1	$-L_2$	$-L_4$	L_3	L_1	L_3	$-L_2$	$-L_4$	L_1	L_3	L_2	$-L_4$	$-L_3$	$-L_1$	$-L_2$	$-L_4$
B_{2g}	L_1	$-L_2$	$-L_4$	L_3	$-L_1$	$-L_3$	L_2	L_4	L_1	$-L_3$	$-L_2$	L_4	$-L_1$	$-L_3$	L_2	L_4
E_g	$2L_1$	0	0	$-2L_3$	0	0	0	0	$2L_3$	0	0	$-2L_1$	0	0	0	0

A_{1g} :

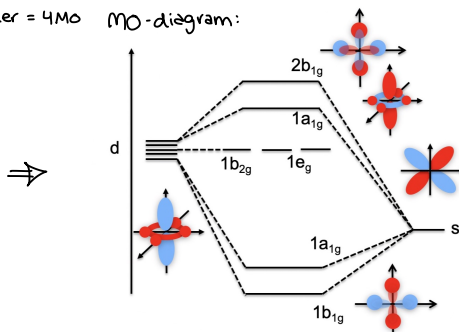
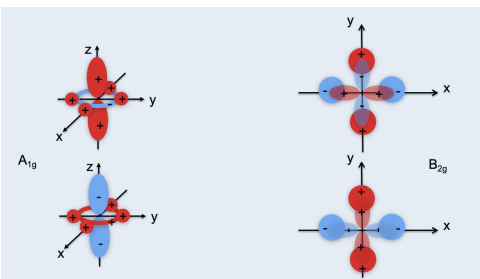


B_{2g} :



Kombinerer AO og gruppeorbitaler. $2AO + 2$ gruppeorbitaler = 4 MO

MO-diagram:



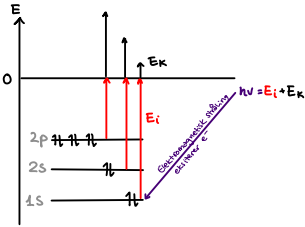
PES - Photoelectron spectroscopy

Bestemmer energien til molekylorbitaler

Elektromagnetisk stråling brukes til å fjerne elektroner fra molekylet

Den resulterende kinetiske energien til elektronet kan relateres til energien til MO

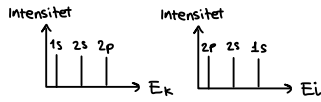
Energien til den elektromagnetiske strålingen. $\rightarrow h\nu = E_i + E_k$ ← Kinetiske energien til elektronet
 ↑
 ioniseringsenergi



E_k er størst for orbitaler med høyest energi.
 E_i er størst for orbitaler med lavest energi.

Koopmans teorem:

Energien til en MO
 = ÷ Ioniseringsenergien

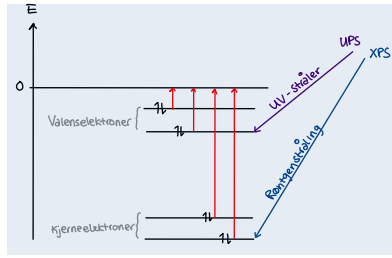
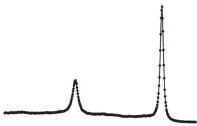


XPS - X-ray photoelectron spectroscopy

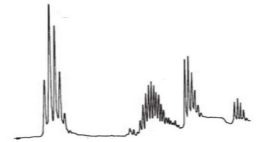
vs.

UPS - Ultraviolet photoelectron spectroscopy

- Al- eller Mg-kilde
- Informasjon om oksidasjonstilstand
- Overflatesensitivitet: < 10nm
- Oppløsning: 1-2eV



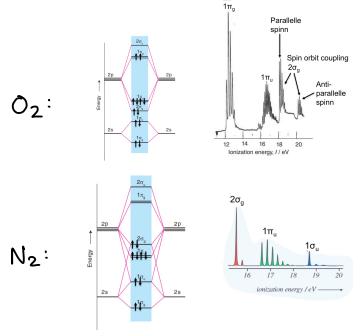
- He-lampe
- Informasjon om valenselektroner
- Overflatesensitivitet: < 5nm
- Oppløsning: ~ 0,003eV



BO og ABO gir brede topper/bånd med tydelige vibrasjonsdetaljer (flere topper) ⇒ multipliett

NBO påvirkes i mindre grad av vibrasjon og gir smale topper/bånd med få topper ⇒ singlett

Eksempler:



Kap 20: d-orbitaler

- * Overgangsmetaller i 4. periode
- * Crystal field theory
- * LFSE
- * Weak fields + strong field ligands
- * High spin, low spin
- * Jahn-Teller
- * Ligand field theory
- * MO-diagram for d-metallkomplekser
- * σ -donor, π -donor, π -akseptor

- * Mikrotitlstander
- * Termener
- * Racah-parameter (B)
- * Finne kompleksformer
- * Orgel-diagram
- * Tanabe-Sugano
- * Charge transfer
- * Luminescence: fluorescence, fosforescence

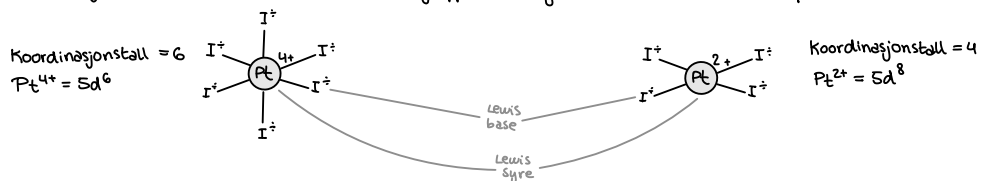
1	H	2	He
2	Li	4	Be
3	11	12	Mg
4	19	20	Ca
5	37	38	Sr
6	55	56	Ba
7	87	88	Ra

Overgangsmetaller

Utbukt for elektronkonfigurasjon
→ makterer 4 parallelle spin

d-metallkomplekser

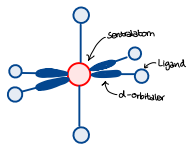
Koordinasjonstall - antall atomer eller atomgrupper som omgir et sentralatom i en kompleks forbindelse.



- Høyere koordinasjonstall: * Store sentralatomer
* Små ligander med liten ladning
* Sentralatomet er en sterk Lewis syre (e^- -akseptor)
- Påvirkes av * Ladning på kationer
* Størrelse på kation og ligand
* LFSE og elektron konfigurasjon

Det er to modeller av elektronisk struktur av d-metallkomplekser: Krystallfeltteori og Ligandfeltteori.

CFT - CRYSTAL FIELD THEORY

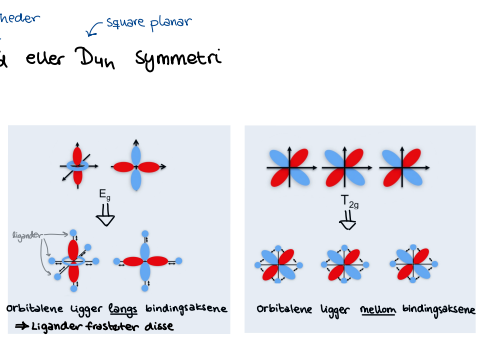


Ligander modelleres som negative punktloadninger
Punktloadningens frøster elektronene i d-orbitalene, noe som resulterer i en splitting av d-orbitalene fordi frøstøtning mellom ligander og d-orbitaler øker energien til d-orbitalene i ulik grad.
Kan ikke forklare den spektroskopiske rekka, kan forklare optisk spekter, termodynamisk stabilitet og magnetiske egenstaper.

overgangsmetaller danner vanligvis komplekser med O_h , T_d eller D_{4h} symmetri
CFT for O_h :

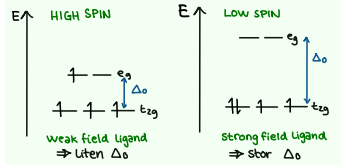
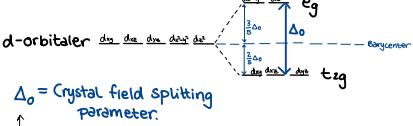
Karakterstabell for O_h :

O_h (m_{32})	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2 (=C_2^2)$	i	$6S_6$	$8S_6$	$3C_2$	$6C_4$	$\lambda=48$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	$(2z^2-x^2-y^2)$
E_g	2	-1	0	0	2	0	0	0	-1	2	(xy, xz, yz)
T_{2g}	3	0	-1	-1	-1	3	1	0	-1	-1	(xy, xz, yz)
T_{1g}	3	0	1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(xy, xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	0	1	-2	
T_{1u}	3	0	-1	-1	-1	-3	-1	0	1	1	
T_{2u}	3	0	1	1	-1	-3	1	0	-1	-1	



Grunnet frøstøtning på d-orbitalene med E_g -symmetri (d_{z^2} og $d_{x^2-y^2}$) økes energien på disse orbitalene. Dette fører til splitting av de tidligere degenererte d-orbitalene:

SPEKTROKJEMISK REKKE:
 $I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < NO_2^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < NCS^- < CH_3CN < NH_3 < en < biph < phen < NO_2^- < PPh_3 < CN^- < CO$
 weak field ligands strong field ligands



Når $\Delta_o > P$ fylles t_{2g} fullstendig før e_g → Low spin.
 Når $\Delta_o < P$ fylles alle orbitalene med parallelle spin først. → high spin

$\Delta_o =$ Crystal field splitting parameter.
 Arrangerer av om sentralatomet har 3d, 4d eller 5d og hvor liganden ligger i den spektroskopiske rekke.
 * Høyere oksidasjonstall på sentralatomet øker Δ_o
 * Høy positiv ladning trekker ligandene nærmere kjernen slik at overlappet blir større og Δ_o øker.
 * $3d < 4d < 5d$

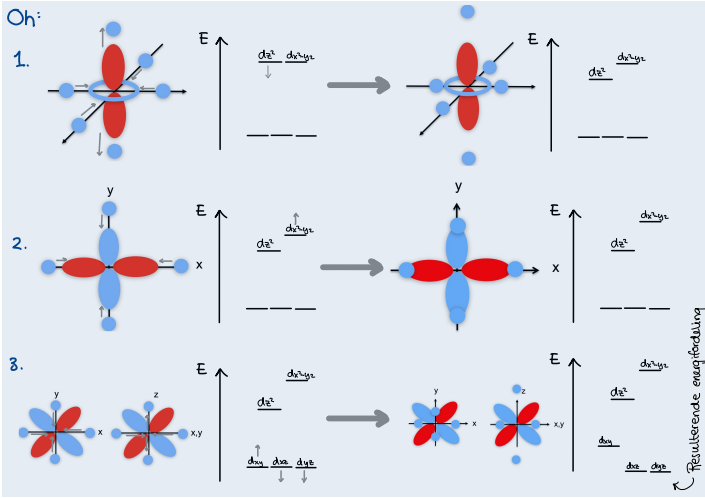
Jahn-Teller distortion

Hvis en d-orbital er

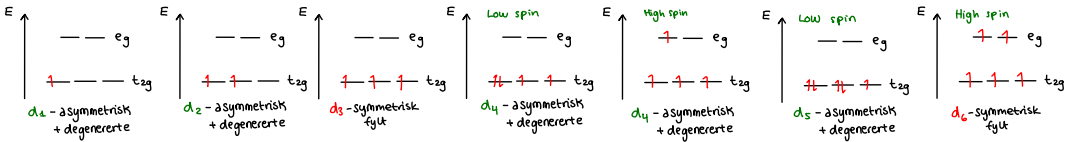
1. degenerert
2. asymmetrisk fylt med e^-

Så kan molekylet endre form for å senke energien.

For et oktaedrisk kompleks endres energien til d-orbitalene slik:



For O_h symmetri er Jahn-Teller distorsjons mulig for d^1, d^2, d^4 , low spin d^5 , high spin d^6, d^7, d^9



OSU.

Ekstrem Jahn-Teller

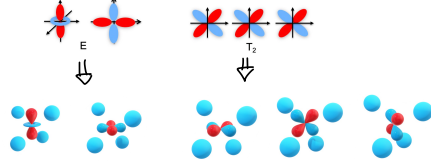
Geometrien forskyves så mye at vi ikke lenger har noen ligand over eller under sentralionet.

Vi sitter da igjen med et plankvadratisk kompleks (D_{4h}).

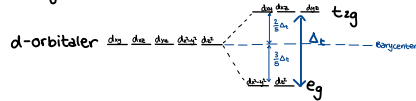
Det er spesielt d^8 som viser ekstrem Jahn Teller hvis det er en sterkfeltligand.

CTF for T_d :

T_d (43m)	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_6$	$6C_2$	$\# = 24$
A_1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_2	3	0	-1	-1	-1	(p_x, p_y, p_z)
T_2	3	0	-1	-1	-1	(xy, yz, zx)



For tetrahedriske komplekser opplever t_{2g} orbitalene størst frastøtning fra ligandene.



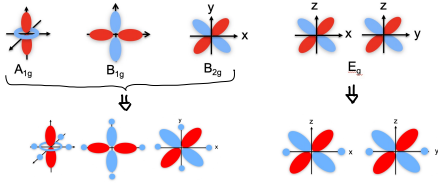
Siden ingen av d-orbitalene peker direkte på en ligand og fordi det er færre færre ligandur enn for O_h er frastøtningen mindre og dermed også splittingen mindre.

$$\frac{9}{4} \Delta_t \approx \Delta_o$$

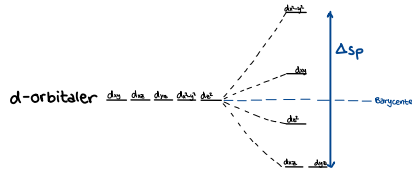
Δ_t vil nesten alltid være mindre enn P er T_d nesten alltid **HIGH SPIN**

CTF for D_{4h} :

D_{4h} (4mm)	E	$2C_4$	C_2 (+C ₄ ²)	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$\# = 16$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	(p_x, p_y)
T_{2g}	3	0	0	1	1	-1	1	1	-1	-1	(p_z, p_x, p_y)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	
E_u	2	0	0	0	0	-2	0	2	0	0	
T_{1u}	3	0	0	1	1	1	-1	-1	1	1	
T_{2u}	3	0	0	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
G_u	2	0	-2	0	0	0	2	0	0	0	(x, y)



Kan sammenliknes med et ekstremt tilfelle av Jahn Teller hos O_h



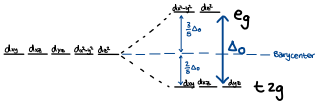
Δ_{sp} er stor og square planar vil derfor nesten alltid være **LOW SPIN**

For d^8 -komplekser kan en ekstrem Jahn-Teller (D_{4h}) være mer stabil enn O_h

OPPSUMMERING:

$d^1, d^4, d^9, d^8 \rightarrow O_h$
 $d^2, d^7, d^8 \rightarrow O_h$ eller T_d
 $d^3, d^6, d^7, d^8 \rightarrow$ helst O_h , kan være T_d

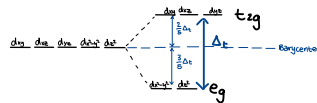
Oktaedrisk kompleks:



$\Delta_o < P \rightarrow$ high spin

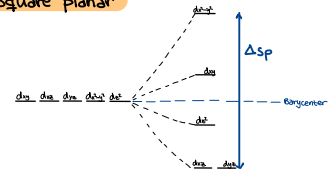
$\Delta_o > P \rightarrow$ low spin

Tetraedrisk



High spin

Square planar



Low spin

$\rightarrow d^8 \rightarrow$ ekstrem Jahn Teller

LFSE - Ligand field splitting energy

$$O_h: LFSE = (+0,4 \cdot n e^2; t_{2g} + 0,6 n e^2; e_g) \Delta_o$$

$$T_d: LFSE = (0,4 n e^2; t_{2g} + 0,6 n e^2; e_g) \Delta_t$$

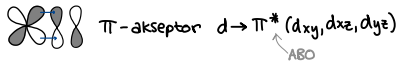
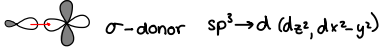
LFT - Ligand Field Theory

Bygger på MO-teori og CFT

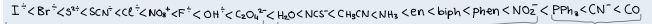
Brukes for interaksjon mellom d-orbitaler på sentralatomet og orbitalene til ligandene.

↳ Applikasjon av MO-teori som gir større forståelse for opphøvet til Δ_0

π -donor, σ -donor og π -akseptor



SPEKTROKJEMISK REKKE:



Weak field
= π -donor

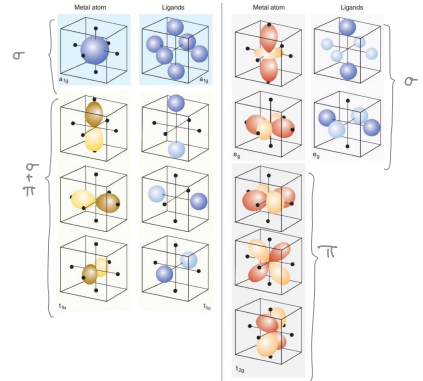
σ -donor

Strong field
= π -akseptor

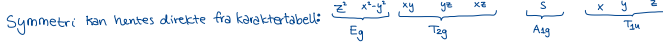
↳ HVORFOR? HVORDAN? -Ligand felt teorien kan forklare den spektrokjemiske rekke.

LFT for O_h :

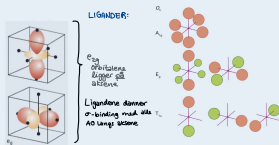
O_h (m3m)	E	BC_3	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_2')$	i	$6S_6$	$8S_6$	$3C_2'$	$6C_2$	$h=48$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	$(2z^2-x^2-y^2)$
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	(xy, xz, yz)
T_{2g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(e_g, e_g, e_g)
T_{1g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	(xy, xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	-1	-1	



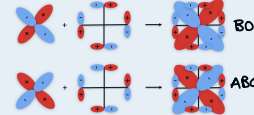
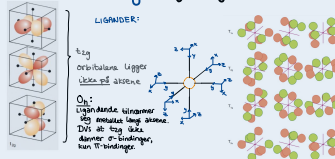
d-metallene har orbitalene:



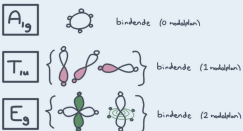
σ -binding: $A_{1g} + E_g + T_{2u}$



π -binding: $T_{2g} + T_{2g} + T_{2u} + T_{2u}$



BINDINGSORBITALENE



π -donorligander donerer et fritt elektronpar fra et p-orbital til et tomt metal d-orbital.

↳ mest effektivt for metaller med høye oksidasjonstall eller f3 d-elektroner.

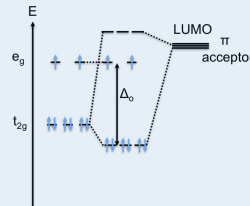
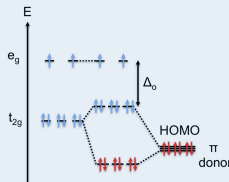
↳ Senker verdien av $\Delta_0 \rightarrow$ weak field ligand.

π -akseptorligander har et tomt π^* orbital som tar imot elektroner fra T_{2g} d-orbital til metallet.

↳ mest effektivt for metaller med lavt oksidasjonsnummer eller mange d-elektroner.

↳ Øker verdien av $\Delta_0 \rightarrow$ strong field

⇒ π -back-bonding: styrker M-L-binding, men svekker ligand double/triple-bindinger.



TERMER

Mikrotilstander - de ulike måtene elektroner kan okkupere orbitaler med dreiemoment og spinn.

$m_l = \text{dreiemoment} = \{2l+1\}$

$m_s = \text{spinn} = \{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\} \Rightarrow \frac{1}{2} |L-\frac{1}{2}|$

$L = |\sum m_l| \Rightarrow M_L = \{2L+1\}$

$S = |\sum m_s| \Rightarrow M_S = \{2S+1\}$ - multiplisitet

l	0	1	2	3	4	
	s	p	d	f	g	$\Rightarrow S \rightarrow m_l = \{0\}$ $P \rightarrow m_l = \{+1, 0, -1\}$ $d \rightarrow m_l = \{+2, +1, 0, -1, -2\}$

Vi vurderer energien til mikrotilstander med samme dreiemoment og spinn
 - Først identifiserer vi hvilke mikrotilstander som har samme dreiemoment og spinn
 ↳ Disse tilhører samme term.

Mikrotilstander: $(1^+, 0^+)$ $(0^+, -1^+)$ $(1^+, -1^+)$

$e^- \uparrow \downarrow P:$	$\uparrow \uparrow$ +1 0 -1	$\uparrow \uparrow$ +1 0 -1	$\uparrow \uparrow$ +1 0 -1
$L = 1+0 = 1$	$L = 0-1 = 1$	$L = 1-1 = 0$	
$S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$	$S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$	$S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$	

samme L og S
 ⇒ samme term

#mikrotilstander = $\frac{n!}{r!(n-r)!}$
 (nCr på kalkulatoren)
 ↳ 2x antall orbitaler (p → 2x3=6)
 ↳ antall e⁻

Mikrotilstander for p²:

$M_L \backslash M_S$	+1	0	-1
+2			x
+1	x		x
0	x	x	x
-1	x	x	x
-2			x

↳ kryss representerer mikrotilstander med $S=1, L=1$

$M_L \backslash M_S$	+1	0	-1
+2			x
+1	x		x
0	x	x	x
-1	x	x	x
-2			x

↳ kryss representerer mikrotilstander med $S=1, L=1$

$M_L \backslash M_S$	+1	0	-1
+2			
+1	x		x
0	x	x	x
-1	x	x	x
-2			

$M_L \backslash M_S$	+1	0	-1
+2			
+1			
0			x
-1			
-2			

$L = \{2, 1, 0\}$ ← muligheter for L
 $M_L = \{+2, +1, 0, -1, -2\}$
 $S = \{1, 0\}$ ← muligheter for S
 parallell eller antiparallell
 $M_S = \{+1, 0, -1\}$

$L = 2$ vi begynner på $L=2$
 $M_L = \{+2, +1, 0, -1, -2\}$
 $S = 0$ ← eneste mulighet som er tillatt for alle L
 $M_S = \{0\}$ ← #muligheter = multiplisitet

$L = 1$
 $M_L = \{+1, 0, -1\}$
 $S = 1$ ← største mulige spinn
 $M_S = \{+1, 0, -1\}$

$L = 0$
 $M_L = \{0\}$
 $S = 0$
 $M_S = \{0\}$

Term. $\Rightarrow 5 \times 1$ mikrotilstander med multiplisitet $\rightarrow 1$ D term $\Rightarrow 3 \times 3$ mikrotilstander med $3P$ $\Rightarrow 1 \times 1$ mikrotilstander med $1S$

Mikrotilstander for d²

$M_L \backslash M_S$	+1	0	-1
+4			
+3	x		
+2	x	x	x
+1	x	x	x
0	x	x	x

↳ symmetrisk om 0

$M_L \backslash M_S$	+1	0	-1
+4			
+3	x	x	x
+2	x	x	x
+1	x	x	x
0	x	x	x

$L=4 \Rightarrow M_S = \{0\}$
 9x1 mikrotilstander med $1G$ term

$M_L \backslash M_S$	+1	0	-1
+4			
+3	x	x	x
+2	x	x	x
+1	x	x	x
0	x	x	x

$L=3 \Rightarrow M_S = \{+1, 0, -1\}$
 7x3 mikrotilstander med $3F$ term

$M_L \backslash M_S$	+1	0	-1
+4			
+3			
+2			
+1	x	x	x
0	x	x	x

$L=2 \Rightarrow M_S = \{0\}$
 5x1 mikrotilstander med $1D$ term

$M_L \backslash M_S$	+1	0	-1
+4			
+3			
+2	x	x	x
+1	x	x	x
0	x	x	x

$L=1 \Rightarrow M_S = \{+1, 0, -1\}$
 3x3 mikrotilstander med $3P$ term

$M_L \backslash M_S$	+1	0	-1
+4			
+3			
+2			
+1			
0			x

$L=0 \Rightarrow M_S = \{0\}$
 1x1 mikrotilstander med $1S$ term

$d^2 = 1S + 3P + 1D + 3F + 1G$

TERMENERGI

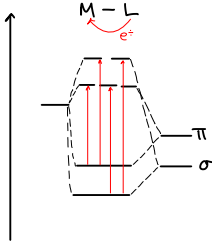
- Hund's rule: 1. Parallell spinn gir lavest energi
 ⇒ Høyest multiplisitet ⇒ lavest energi
 2. Mindre elektrostatisk frastøtning mellom elektroner gir lavere energi.
 ⇒ Ved lik multiplisitet vil høyest L gi lavest energi

GRUNNTERM:
 ↳ kan finnes ved to enkle steg:
 1. Finn multiplisitet ved max S
 2. Finn max L ved max S
 ⇒ Grunnterm

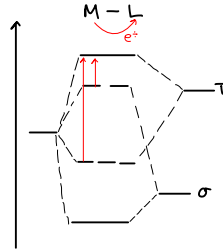
⇒ Observert rekkefølge blir ikke lik, kun grunntermen (lavest energi) stemmer.

Charge-transfer (CT)

Ligand-to-metal charge transfer (LMCT)



Metal-to-Ligand charge transfer (MLCT)



Selection rules

1. Spin selection rule

- Elektroniske overganger hvor spinnendres er forbudt. Spinnet må være bevart ($\Delta S=0$)
- Forbudte overganger kan forekomme, men med veldig lav intensitet.

2. Laporte selection rule

- Elektroniske overganger i et Centrosymmetrisk molekyl er lov dersom inversionsymmetrien til orbitalen endres:

$$\begin{aligned} g \leftarrow u &: s-p, p-d, d-f \quad \text{TILLATT} \\ g \leftarrow / \rightarrow g &: s-s, d-d, s-d \\ u \leftarrow / \rightarrow u &: p-p, f-f, p-f \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} g \leftarrow u \\ g \leftarrow / \rightarrow g \\ u \leftarrow / \rightarrow u \end{aligned}} \right\} \text{FORBUDT}$$

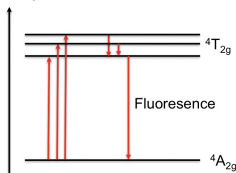
- Forbudte overganger kan stje med svak intensitet siden komplekset kan bryte Centrosymmetrien gjennom assymmetriske vibrasjoner.

Luminescence

Stråling som avgis når et elektron faller tilbake i grunntilstanden etter å ha blitt eksitert

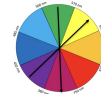
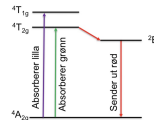
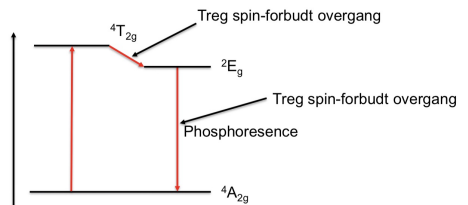
Fluorescence:

Stråling som avgis ved en spinn-tillatt overgang fra eksitert tilstand til grunntilstand.



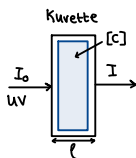
Phosphoresence:

Stråling som avgis ved en spin-forbudt overgang fra eksitert tilstand til grunntilstand



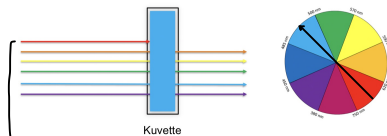
UV-VIS: UV-Visible Spectroscopy

I UV-vis spektroskopi sendes monokromatisk stråling i området Synlig lys og UV. Her ser man på eksitasjoner, og da særlig d-d overganger i synlig lys området samt CT i UV området. Man får karakteristiske topper avhengig av d-konfigurasjon, geometri og antall/type ligand. UV-vis er mindre egnet til identifisering av oksidasjonstilstand på metall. Referanser er nødvendig for å ansis kjent materiale.



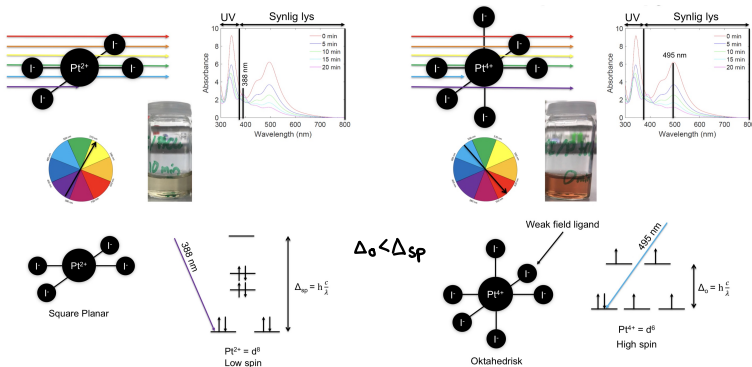
$$\text{Absorbance} = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon [C] l$$

(Molar extinction coefficient)



Når prøven er blå betyr det at den absorberer komplementærfargen til blå, som er rød (motsatt side av fargesirkelen)

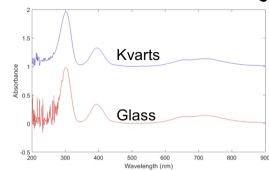
Eksempel for ulike oksidasjonstilstander av Pt



Høyere oksidasjonstall på sentralatom minsker Δ_o og forskyver spekteret mot høyre.

Praktisk utførelse:

Materialet til kuvetten avgjør hva slags lys den absorberer

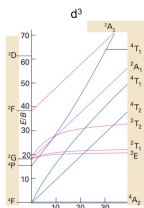


Lysdetektoren klarer ikke å måle lave verdier nøyaktig

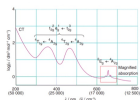
$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon [C] l$$

$$\begin{aligned} A=1 &\Rightarrow I = 0.1 I_0 \\ A=2 &\Rightarrow I = 0.01 I_0 \\ A=3 &\Rightarrow I = 0.001 I_0 \end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned} A=1 \\ A=2 \\ A=3 \end{aligned}} \right\} \text{for høy konsentrasjon (for fortynne)}$$

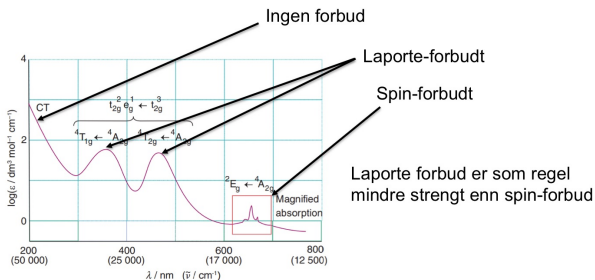
Charge-transfer i UV-vis



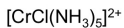
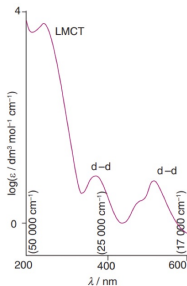
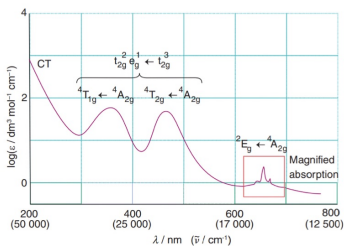
Vibrasjoner i molekylet vil føre til at Δ_0 oscillerer
 Parallele linjer med grunnblstanden gir spisse toppe i UV-vis-spekteret
 Skrå linjer i forhold til grunnblstanden gir brede toppe i UV-vis-spekteret



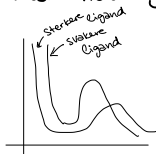
CT \rightarrow høy intensitet i UV-vis-spekteret
 \rightarrow Brede bånd i UV-vis



Effekt av ligand på UV-vis

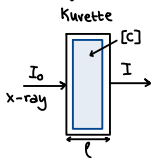


Weak-field ligander flytter CT-båndet til høyere bølgelengder
 (lavere energier)



XAS: X-ray absorption spectroscopy

en teknikk som baserer seg på ionisering av elektroner ved hjelp av røntgenfotoner. Her måles den transmitterte intensiteten av fotonstrålen som igjen forteller oss energien som kreves for å ionisere et 1s elektron. Energien vil være sensitiv til valensstilstanden på grunn av endring i effektiv kjerneladning og dette fører til at absorpsjonskanten vil flytte seg mot økende energi ved økning av oksidasjonstilstand. XAS kan benyttes til bestemmelse av hvordan et metall foreligger i et materiale ved sammenligning av kjente standarder.

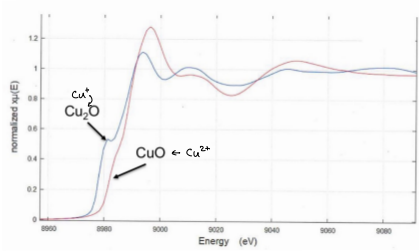
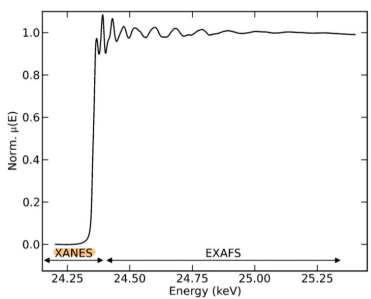
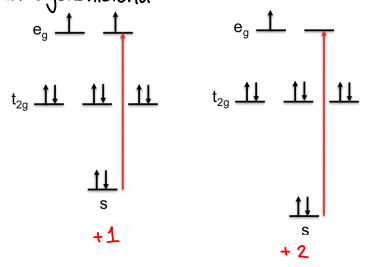


$$\text{Absorbance} = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \mu[C]l$$

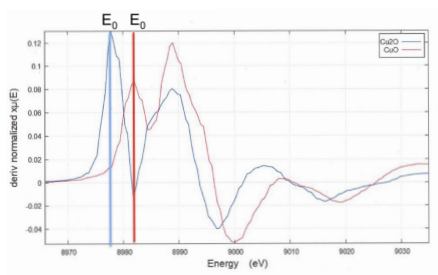
XANES - X-ray absorption near edge structure

- Absorpsjonen øker når røntgenenergien blir tilstrekkelig for å eksitere kjemelektroner til valensorbitaler.
- Energien påvirkes av oksidasjonstilstand, symmetri og ligander

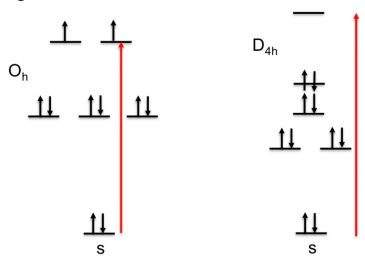
Oksidasjonstilstand:



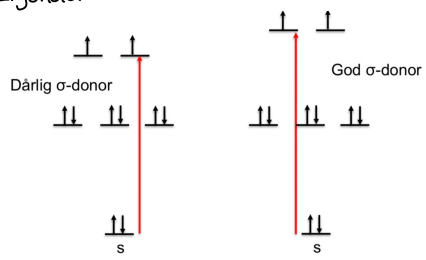
E₀ øker for økende oksidasjonstilstand



Symmetri:



Ligander:

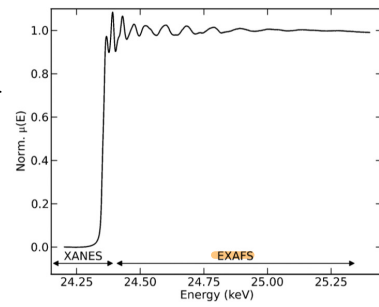


EXAFS - Extended X-ray absorption fine structure

- Røntgenenergien er høy nok til å sende kjemelektroner høyt ut av molekylet
- Dette elektronet kolliderer med naboatomene og eksiterer ytterligere elektroner
- Dette gir opphav til en oscillerende i XAS-spekteret
- Antall nærmeste naboer samt avstanden til dem kan hentes ut fra denne regionen

Informasjon om nærmeste nabo:

- * Antall nærmeste naboer
- * Lengde på bindinger
- * Informasjon om symmetri



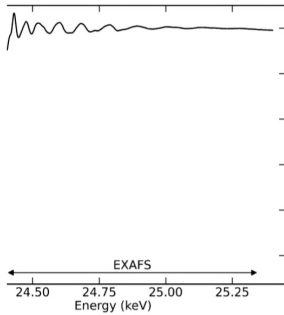
$$\lambda = \frac{h}{p}, \quad k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$E_k = h\nu - E_i$$

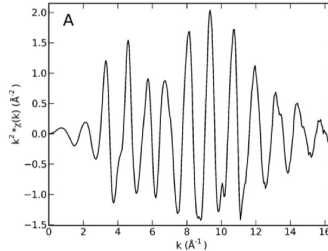
$$E_k = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{p^2}{m} = \frac{1}{2} \frac{h^2}{m \lambda^2} = \frac{1}{2} \frac{h^2}{m} \frac{k^2}{(2\pi)^2}$$

$$\frac{1}{2} \frac{h^2}{m} \frac{k^2}{(2\pi)^2} = h\nu - E_i$$

$$k = \sqrt{\frac{8\pi^2 m}{h^2} (h\nu - E_i)} \propto \sqrt{E_k}$$

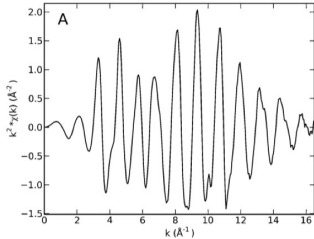


k-space



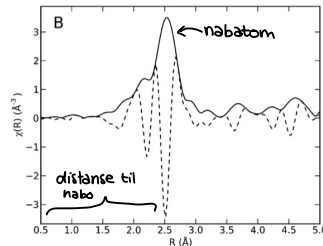
$$k \propto \sqrt{E_k}$$

k-space



Fourier-transform

R-space



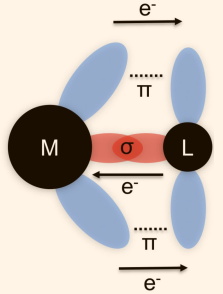
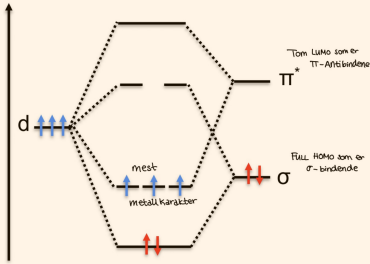
Kap 22: Organometallisk kjemi

- * Definisjon på organometallisk kompleks
 - * π -backbonding
 - * 18e⁻ og 16e⁻ regelen
 - * CO som ligand: Hø-stågen, hvordan binding evokes og styrkes, CO-stripping
- ← lurt å kunne hele.

Organometalliske forbindelser

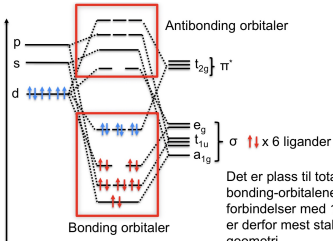
- * Organometalliske komplekser er karakterisert av metall-karbon-bindinger (M-C)
- * Organometalliske komplekser er også typisk nøytrale og løselige i organiske løsninger.

π -backbonding



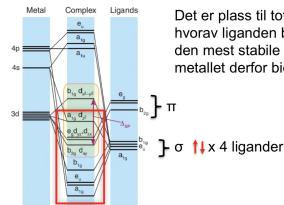
Interaksjonene mellom t2g orbitalene på metallet og π^* -orbitalen kalles π -backbonding

18-elektronregelen:



16-elektronregelen:

Gjelder for square planar geometri (d^8)

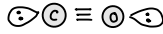
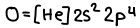
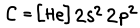


Det er plass til totalt 16 bonding elektroner hvorav liganden bidrar med 8. For å danne den mest stabile konfigurasjonen må metallet derfor bidra med 8 d-elektroner.

CO som ligand

CO er et veldig vanlig organometallisk ligand

→ Kan stabilisere metaller med lav oksidasjonstilstand og vil derfor ofte danne forbindelser med rene metaller (O i oksidasjonstilstand)



Lineært molekyl uten inversjon ⇒ Punktgruppe C_{∞v}

Karaktertabel:

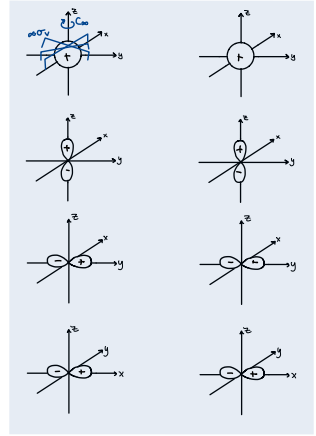
C _{∞v}	E	2C _∞	∞σ _v	h=∞
A ₁ (Σ ⁺)	1	1	1	z x ² +y ² , z ²
A ₁ (Σ ⁻)	1	1	-1	R _z
E ₁ (Π)	2	2 cos φ	0	(x, y) (R _x , R _y) (xz, yz)
E ₂ (Δ)	2	2 cos 2 φ	0	(xy, x ² -y ²)

C2s	1	1	1	= A ₁
C2p _z	1	1	1	= A ₁
C2p _y	1	cos φ	0	= E ₁
C2p _x	1	cos φ	0	= E ₁
O2s	1	1	1	= A ₁
O2p _z	1	1	1	= A ₁
O2p _x	1	cos φ	0	= E ₁
O2p _y	1	cos φ	0	= E ₁

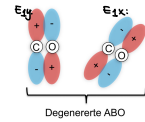
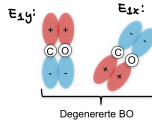
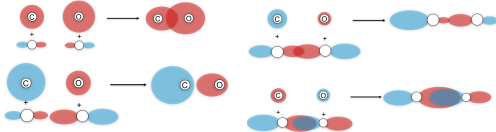
$\psi_{A_{1g}(\sigma)} = C_1 \chi_{C_{2s}} + C_2 \chi_{O_{2s}} + C_3 \chi_{C_{2p_z}} + C_4 \chi_{O_{2p_z}}$

$\psi_{E_{1g}(\pi)} = C_5 \chi_{C_{2p_x}} + C_6 \chi_{O_{2p_x}}$

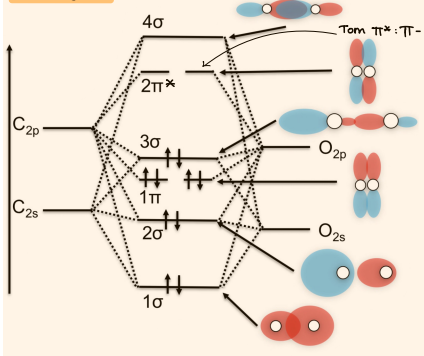
$\psi_{E_{1g}(\pi)} = C_7 \chi_{C_{2p_y}} + C_8 \chi_{O_{2p_y}}$



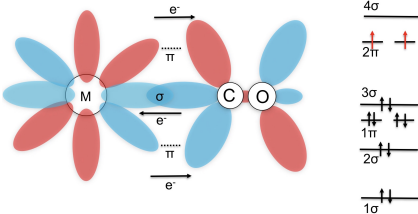
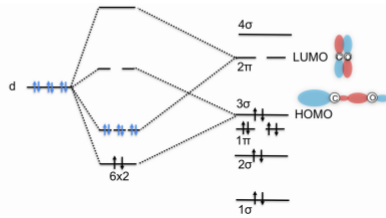
A_{1g}:



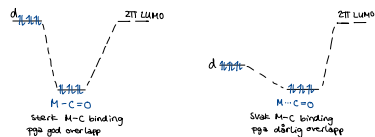
MO-diagram:



2e⁻ fra 3σ i CO blir donert i bindingen til metallet. Metallet donerer π-elektroner tilbake.



Ekstrem god overlapp mellom 2π og 3σ fører til at metallet i praksis donerer 2 elektronen til 2π* antibonding orbitalen. Dette destabiliserer 1π bonding orbitalen slik at C-O trippelbindingen i praksis reduseres til en dobbeltbinding. Til gjengjeld styrkes σ-bindingen mellom CO og metallet



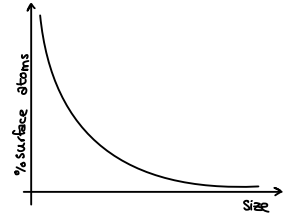
- * Nanomaterialer
- * Definisjon katalysator
- * Katalysator for CO og H₂ oksidasjon
- * Vulkanplot og Sabatiers prinsipp
- * H₂ brenselcelle (PEM)
- * Syntese av nanomaterialer

Nanomaterialer

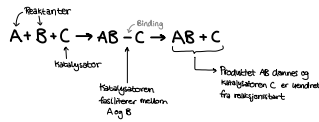
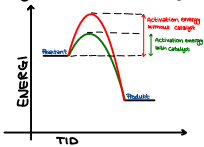
= materialer hvor minst én dimensjon er under 100nm

- ↳ tynnfilmer: 2D-nanomaterialer
- ↳ Nanoståver: 1D-nanomaterialer
- ↳ Nanopartikler: OD-nanomaterialer

Egenskapene til materialet endrer seg når andelen overflateatomer blir høyere.



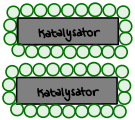
Katalysator: Øker hastigheten til en reaksjon uten å bli konsumert selv



En god katalysator må binde reaktantene godt slik at reaksjonen får tid til å skje, men den må ikke binde produktene for godt da dette senker hastigheten til reaksjonen.

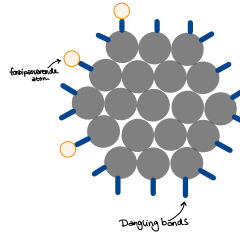


Større overflateareal vil kunne ta imot flere reaktanter og dermed øke reaksjonshastigheten.



Vi kan fortsette å øke overflateareal ved å kutte katalysatoren i mindre og mindre biter til vi når nanoskala

Nanokatalysatorer



Dangling bonds er orbitaler som ikke deltar i noen bindinger ettersom at de befinner seg på overflaten

- Hjørneatomer har flere dangling bonds ettersom at de har færre naboer

Dangling bonds kan binde seg med forbipasserende atomer.

Co-stripping

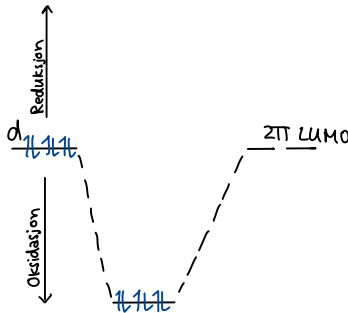
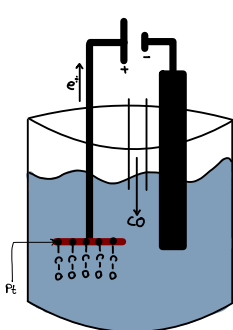
↳ en metode for å bestemme den elektrokjemiske aktive overflaten på et material

Co binder best til nøytrale metaller: $M-C=O$

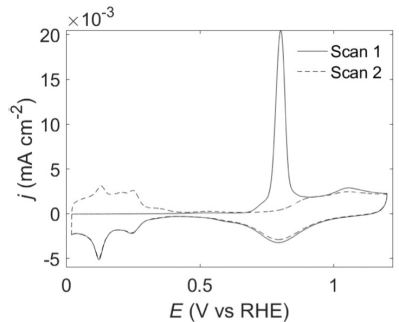
Når metallet oksideres går d-orbital ned i energi

→ får dårligere overlapp mellom t_{2g} og π-akseptor

→ CO bindes dårligere til M og går tilbake til $M-C=O$.

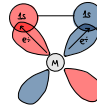
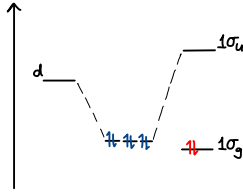
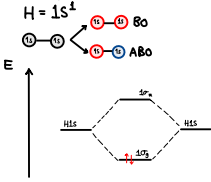


Pumper inn CO som binder seg til katalysatoren (metallet)

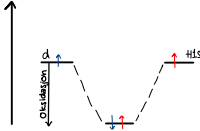


Areal dekket av CO = 102 m² g⁻¹

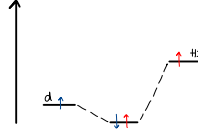
Hydrogen



God overlap mellom d-orbitalen og H-antibonding orbitalen vil destabilisere σ -bindingen mellom H-H.

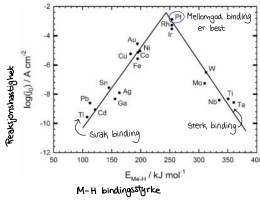


God overlap mellom d-orbitalen og H1s orbitalen er ikke ønskelig da vi vil frigjøre denne plassen for nye reaksjoner.

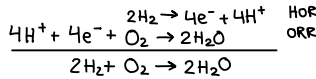
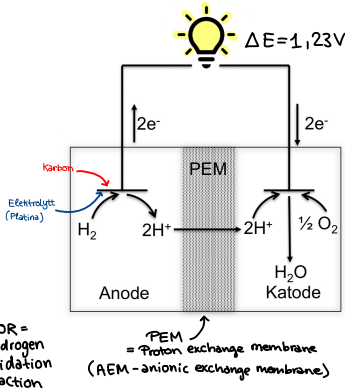


Dårlig overlap mellom d-orbitalen og H1s orbitalen fører at σ -bindingen M-H blir svakere og til slutt brytes noe som resulterer i et H^+ -ion og et e^- .

Vulkanplott - en god katalysator har høy reaksjonshastighet og svak M-H bindingsstyrke



Brenselcelle



FORBEDRINGSPOTENSIAL:

- Ytelse når mye strøm kreves
- Levetid
- kostnad
- H₂ infrastruktur

FORSKNING:

- Bedre katalysatorer som ikke er edle metaller
 - ↳ Edle metaller er dyre
 - ↳ minimere edle metaller ved doping / nanopartikler
- Mer selektiv PEM

Katalysator: Platina → Pt-nanopartikler øker Pt-areal per gram slik at mengden Pt kan reduseres.

⇒ **Syntese av Pt-nanopartikler**:

- Kjemisk reduksjon: $Pt^{4+} + 4e^- \rightarrow Pt^0$. Rask reduksjon ⇒ små partikler
- Hydrotermisk syntese
- Mikroemulsjoner: Reduksjon i miceller
- Radiasjon syntese

Teknikker for å finne oksidasjonstilstand

- * UV-vis
- * XPS
- * XAS

Teknikker for å finne geometri

- * UV-vis
- * XAS