

Luku 10: Molekyylien rakenne

- Valenssisidosteoria
- Kaksiatomiset ja moniatomiset molekyylit
- Molekyyliorbitaaliteoria
- H_2^+ ja muut kaksiatomiset molekyylit
- Hückel approksimaatio

Molekyylien elektronirakennetta kuvaavat teorit
lähtevät liikkeelle Bornin ja Oppenheimerin approksimaatiosta:

Elektronien liike on hyvin paljon nopeampaa kuin ytimien

→ ytimien voidaan olettaa olevan paikallaan, ja elektronit liikkuvat ytimien potentiaal kentässä



B-O:n mukaan elektronisen energian laskemisessa ydinten etäisyyttä voidaan pitää parametrina

→ potentiaalienergia käyrä
(tai pinta)

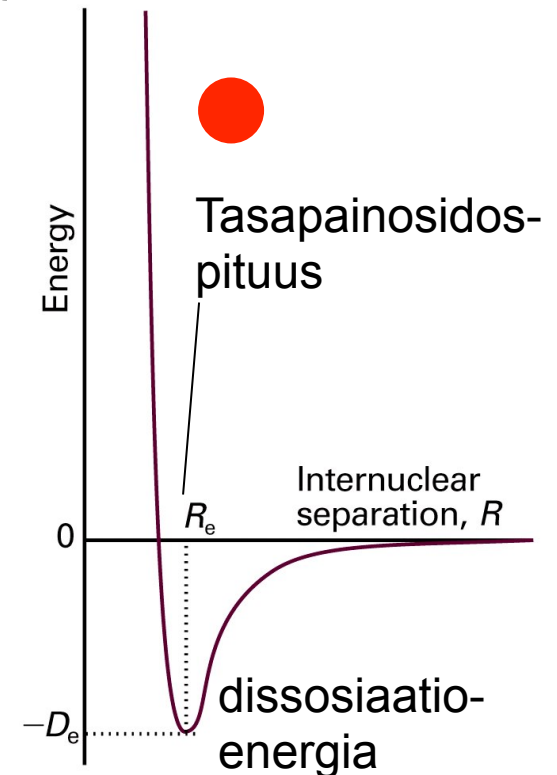
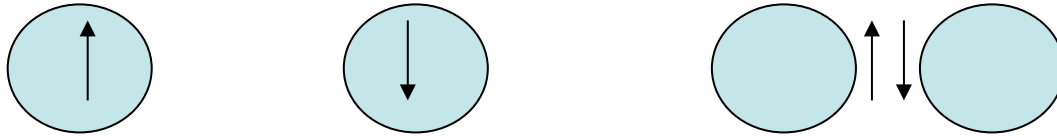


Figure 11-1
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Valenssidosteoriassa sidos muodostuu kahden elektronin (vastakkaiset spinnit) pariutuessa ydisten välisellä alueella.



Tarkastellaan sitoutumista vetymolekyylissä:

-lähtökohtana kaksi vetyatomia, kullakin 1s elektroni

-annetaan elektroneille leimat 1 ja 2 ja atomiorbitaaleille A ja B

aaltofunktio: $\psi = A(1)B(2)$

atomien ollessa lähekkäin emme pysty erottamaan kumpi el. on 1 ja 2

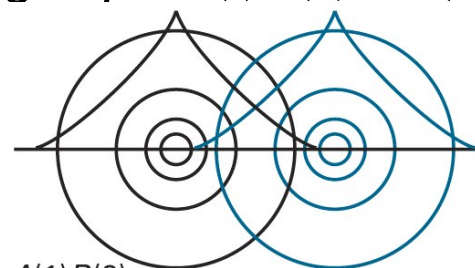
→ $\psi = A(2)B(1)$ myös hyvä aaltofunktio

Kumpi valitaan ?

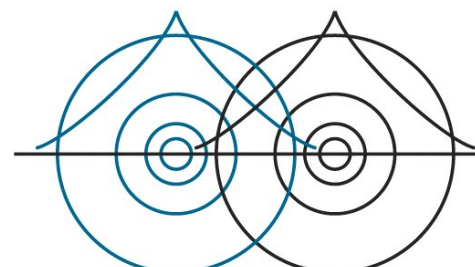
Kvanttimekaniikan mukaan systeemi voi olla samanaikaisesti useammassa tilassa, joten muodostamme kaksi superpositiota kahdesta aaltofunktiosta:

$$\psi = A(1)B(2) \pm A(2)B(1)$$

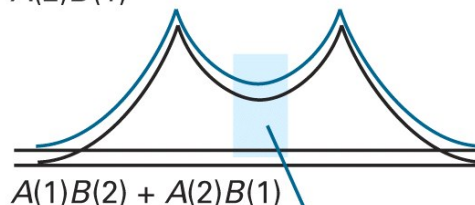
Kombinaatio $\psi = A(1)B(2) + A(2)B(1)$



$A(1)B(2)$



$A(2)B(1)$



$A(1)B(2) + A(2)B(1)$

Enhanced
electron density

johtaa elektronitiheyden kasvamiseen ydinten välillä



sidos

N: $He2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$

$2p_z$ orbitaalit muodostavat σ sidoksen:

σ sidoksella on sylinterisymmetria
sidosakselin suhteen

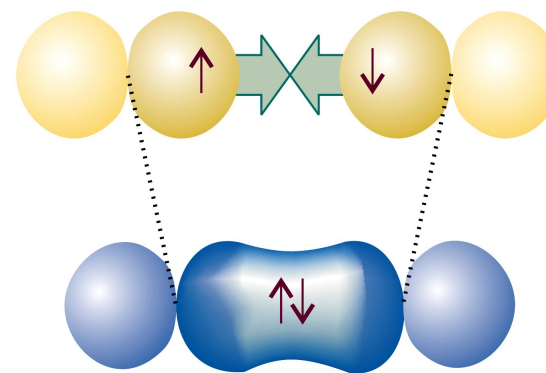
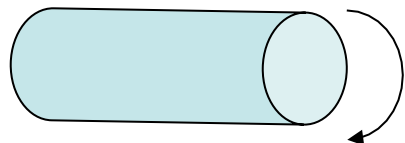


Figure 11-3
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

$2p_y$ ja $2p_x$ orbitaalit muodostavat 2 kpl π sidoksia

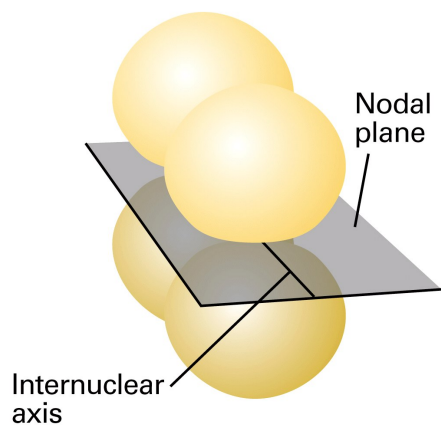


Figure 11-4
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

ei sylinterisymmetriaa

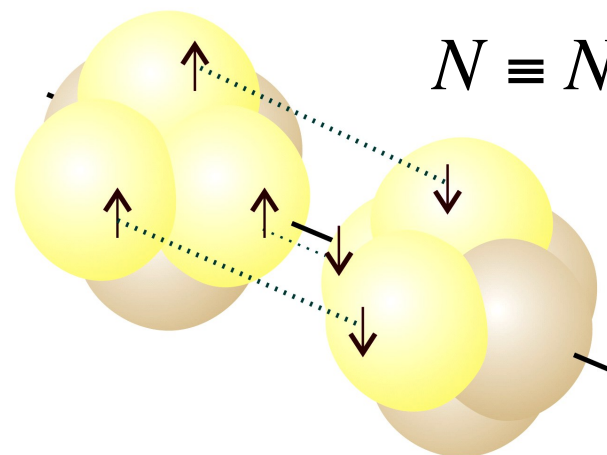
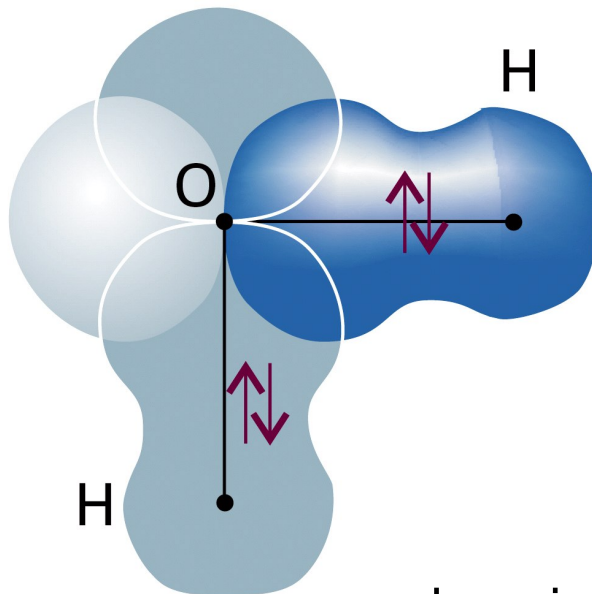


Figure 11-5
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Havaitsimme, että alinta energiaa vastaavan konfiguraation atomiorbitaalit toimivat hyvänä kantana kaksi-atomisten molekyylien sidosorbitealleille

Moniatomisille molekyyille sidosten muodostuminen on paljon monimutkaisempi prosessi eikä oikeaa sidosten lukumäärää ja/tai geometriaa saada, jos kantana käytetään perustilaisten atomien konfiguraatiota vastaavia atomiorbitaaleja



esim. ennustettu veden rakenne, jos kantana vedyn 1s ja hapen 2p atomiorbitaalit

Oikea geometria on $104,5^\circ$

happiatomin konfiguraatio: $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$

Vastaavasti, hiiliatomin konfiguraatio $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$ viitaisi siihen, että hiili muodostaa vain kaksi sidosta

Ongelma liittyy $2p_x^1 2p_y^1$ kantaan

Viritystilainen C atomi olisi: $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$

jolloin sen AO kanta sitoutumiselle olisi paljon laajempi:
 $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$



4 ortogonaalisesta (toisistaan riippumattomasta) AO:sta voidaan muodostaa 4 ortogonaalista lineaarikombinaatiota

$$\left. \begin{aligned} h_1 &= s + p_x + p_y + p_z \\ h_2 &= s - p_x - p_y + p_z \\ h_3 &= s - p_x + p_y - p_z \\ h_4 &= s + p_x - p_y - p_z \end{aligned} \right\} \text{sp}^3 \text{ hybridiorbitaalit}$$

hybridiorbitaalit ennustavat 4 σ -sidosta ja $109,47^\circ$ valenssikulman

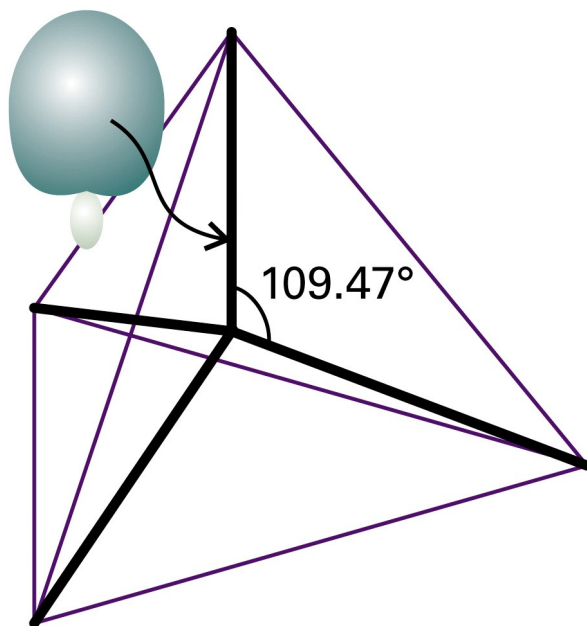


Figure 11-7
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

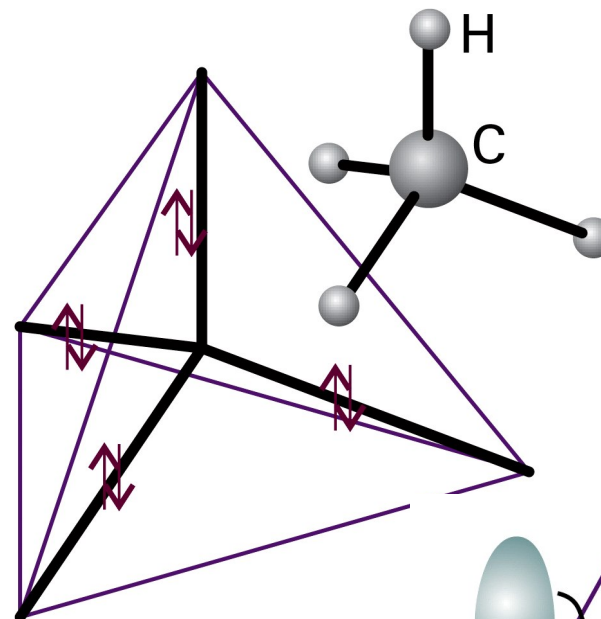
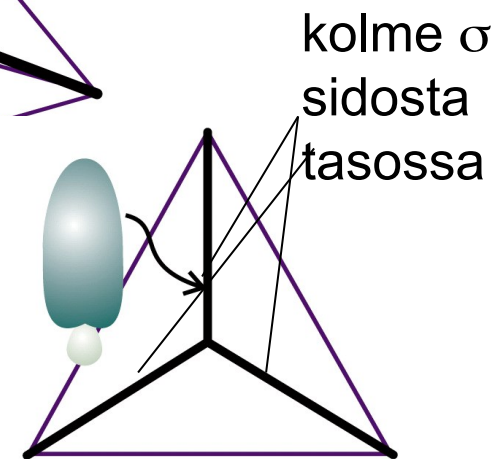


Figure 11-8
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula



(a)

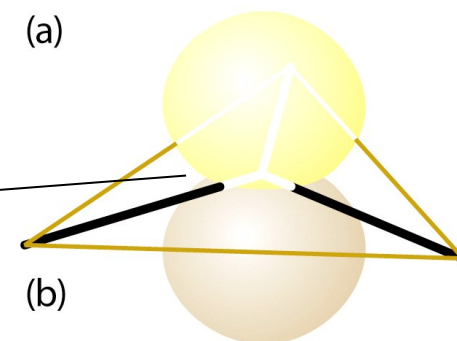
Vastaavasti voidaan muodostaa 3 sp^2
hybridiorbitaalia kuvaamaan σ sitoutumista
C=C sidoksissa

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

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

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

hybridisaatioon
osallistumaton
 p_z orbitaali
muodostaa π sidoksen



(b)

Figure 11-10
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

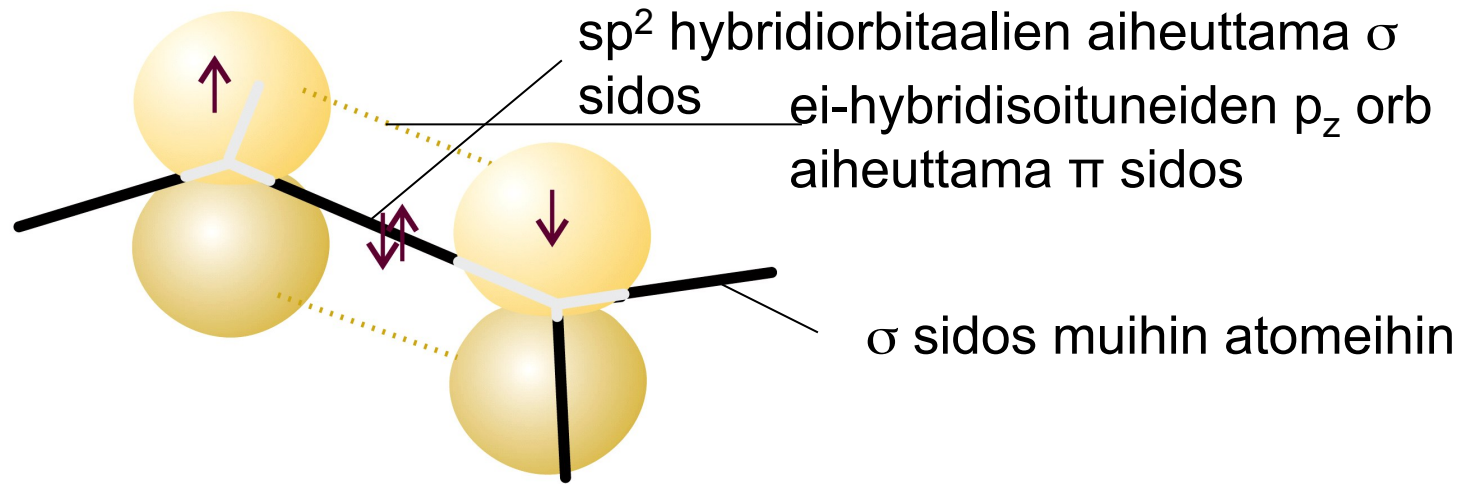


Figure 11-11
 Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
 © 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

sp hybridiorbitaalit kuvaavat σ sidoksen muodostumista $C \equiv C$

sidoksissa: $\left. \begin{array}{l} h_1 = s + p_z \\ h_2 = s - p_z \end{array} \right\} sp\text{-hybridiorbitaalit} \rightarrow \sigma\text{-sidos}$

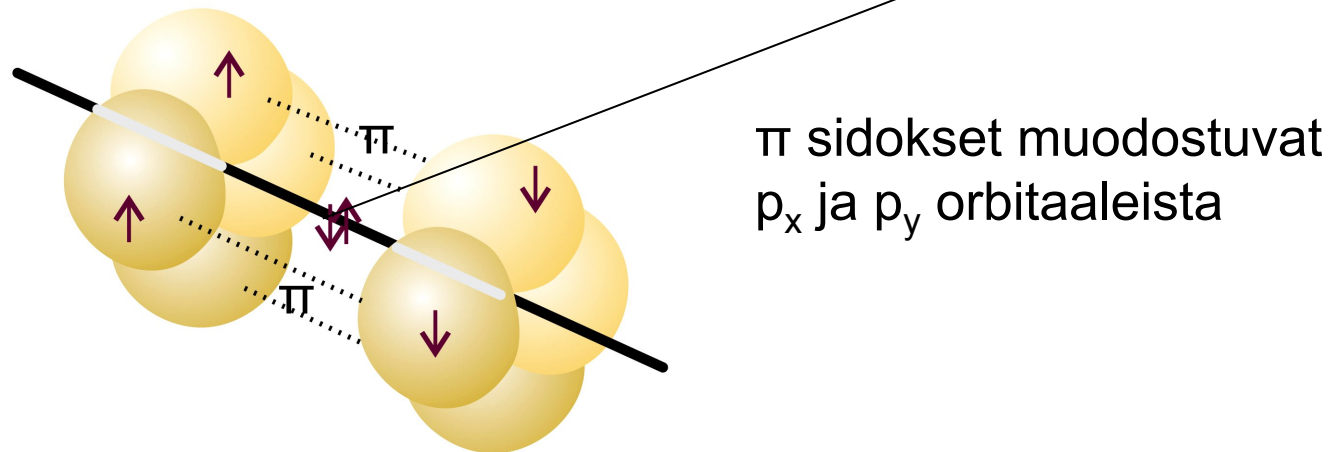
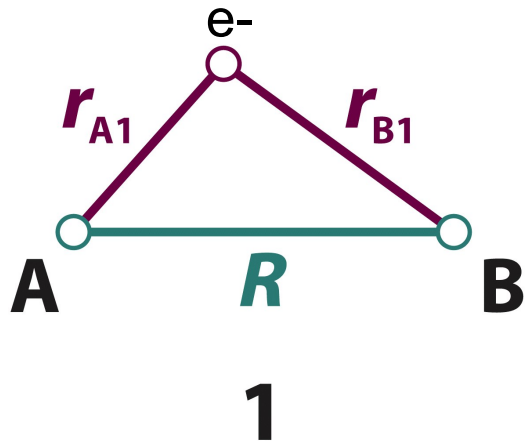


Figure 11-12
 Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
 © 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Hybridisaatio on ”matemaattinen temppu” joka joudutaan tekemään siitä syystä, että perustilaisten atomien ao:t eivät ole riittävä kanta sellaisenaan kuvaamaan kemiallisten sidosten muodostumista molekyyliessä

Molekyyliorbitaali (MO) teoriassa ei tarkastella elektronien lokalisoitumista sidoksiin. Elektronipilvi jakautuu koko molekyylin alueelle. Teoria on huomattavasti tarkempi kuin valenssisidos teoria, mutta se ei ole yhtä havainnollinen kemiallisen sidoksen tapauksessa.



Marginal 11-1
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

H_2^+ on ainoa molekyyli, jonka Schrödingerin yhtälö ratkeaa analyttisesti

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 + V$$

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{R} \right)$$

Ominaisarvoyhtälön: $\hat{H}\psi = E\psi$ ratkaisuja kutsutaan molekyyliorbitaaleiksi
= MO

Tarkat ratkaisut eivät juurikaan ole sovellettavissa muille molekyyleille,
joten yleispätevämpää likimääräistä ratkaisutapaa:

LCAO "Linear combination of atomic orbitals"
ratkaisuna likimääräiset molekyyliorbitaalit LCAO-MO

Clemens Roothaan

H_2^+ molekyylille $\psi_{\pm} = N(A \pm B)$

kantana vetyatomien 1s atomiorbitaalit A ja B; N=normitusvakio

Sitova MO: $\psi_+ = N(A + B)$ on ns. σ -MO (1σ)

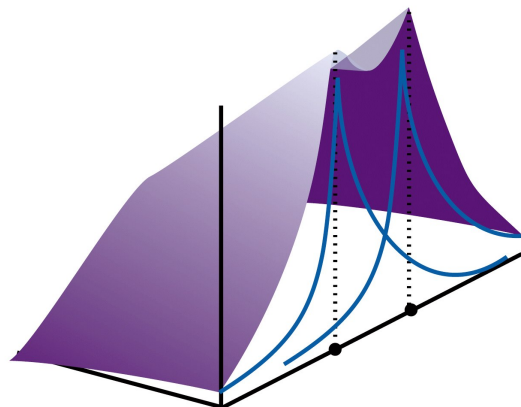


Figure 11-13a
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

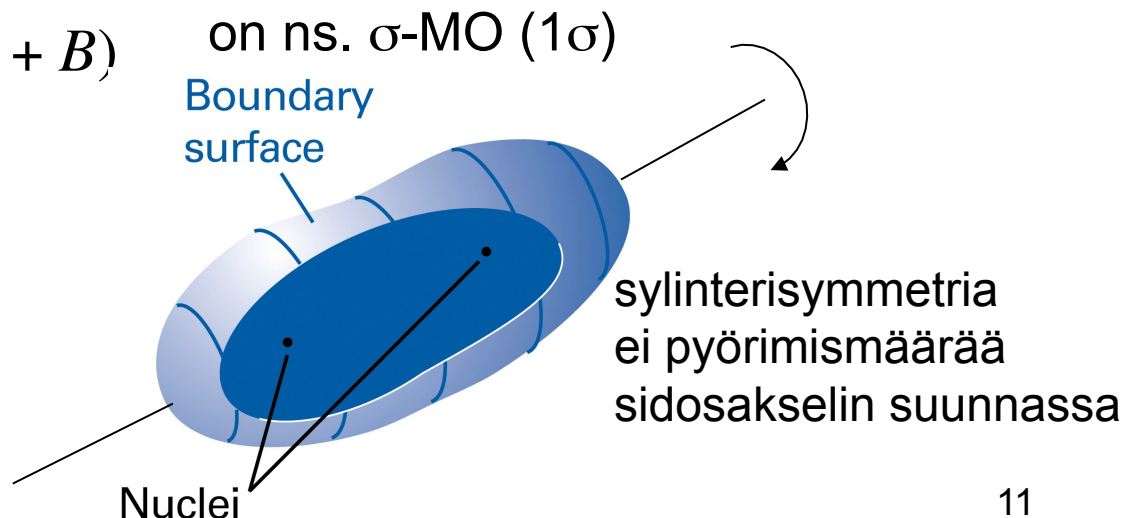


Figure 11-14
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Bornin todennäköisyystulkinnan mukaan aaltofunktion itseisarvon neliö kuvaa todennäköisyystiheyttä

$$\psi_+^2 = N^2(A^2 + B^2 + 2AB)$$

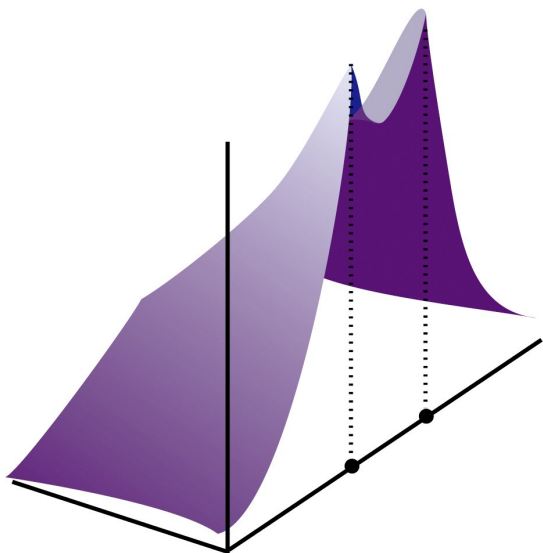


Figure 11-15
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

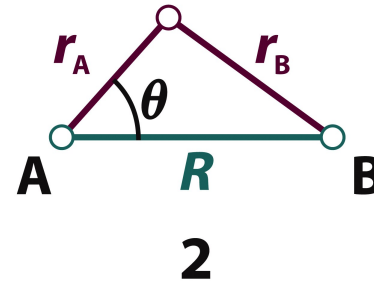
A^2 on todennäköisyystiheys sille, että elektroni sijaitsee atomin A atomiorbitaalilla

B^2 on todennäköisyystiheys sille, että elektroni sijaitsee atomin B atomiorbitaalilla

AB on todennäköisyys sille, että elektroni sijaitsee alueessa, jossa atomiorbitaalit peittävät toisiaan (ydinten välinen alue)

1σ orbitaalin energia saadaan:

$$E_{1\sigma} = E_{H1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - \frac{j+k}{1+S}$$



$$A = \frac{e^{-r_A/a_0}}{(\pi a_0^3)^{1/2}}$$

$$B = \frac{e^{-r_B/a_0}}{(\pi a_0^3)^{1/2}}$$

$$r_B = \left\{ r_A^2 + R^2 - 2r_A R \cos\theta \right\}^{1/2}$$

$$S = \int AB d\tau = \left\{ 1 + \frac{r}{a_0} + \frac{1}{3} \left(\frac{R}{a_0} \right)^2 \right\} e^{-R/a_0}$$

peittointegraali

$$j = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{A^2}{r_B} d\tau = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \left\{ 1 - \left(1 + \frac{R}{a_0} \right) e^{-2r/a_0} \right\}$$

vuorovaikutus ytimen ja siihen liittyvän elektronitiheyden välillä

$$k = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{AB}{r_B} d\tau = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \left(1 + \frac{R}{a_0} \right) e^{-R/a_0}$$

vuorovaikutus ytimen ja ydinten välisen elektronitiheyden välillä

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

ydinten välinen hylkivä vuorovaikutus

Lineaarikombinaatio $\psi_- = N(A - B)$ on hajottava eli antibonding 2σ MO

$$\psi_-^2 = N^2(A^2 + B^2 - 2AB)$$

pienentää todennäköisyystiheyttä ydinten välisellä alueella

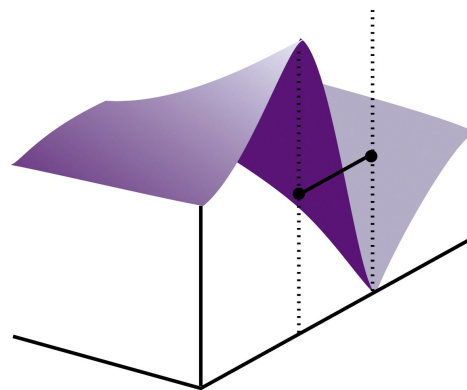


Figure 11-19a

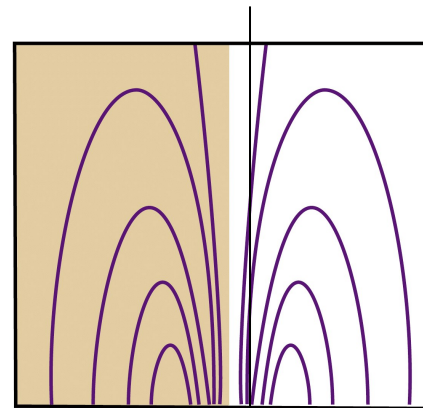
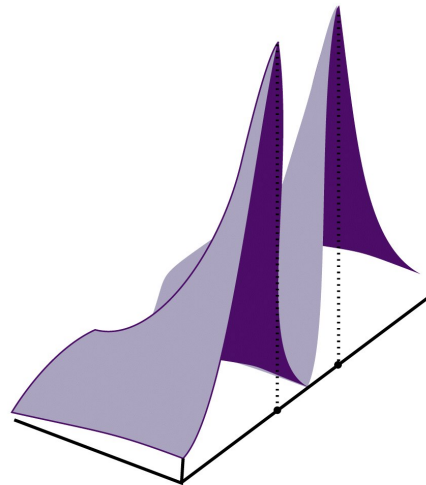


Figure 11-19b
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

2σ MO

solmutaso



2σ MO:n todennäköisyystiheys

Figure 11-20
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

$$E_{2\sigma} = E_{H1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - \frac{j-k}{1-S}$$

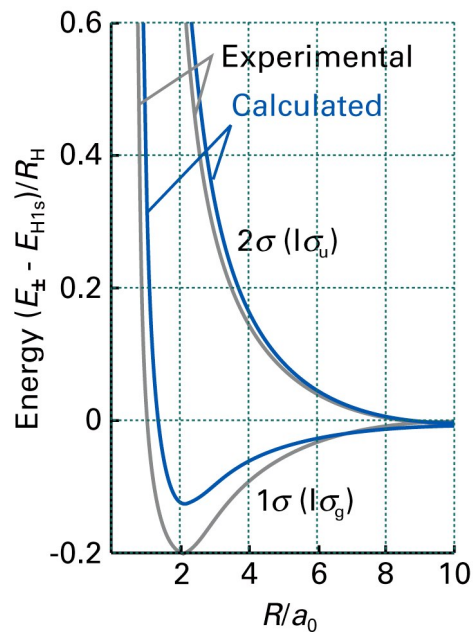


Figure 11-16
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

2σ MO:n hajottava vaikutus on suurempi kuin 1σ MO:n sitova vaikutus

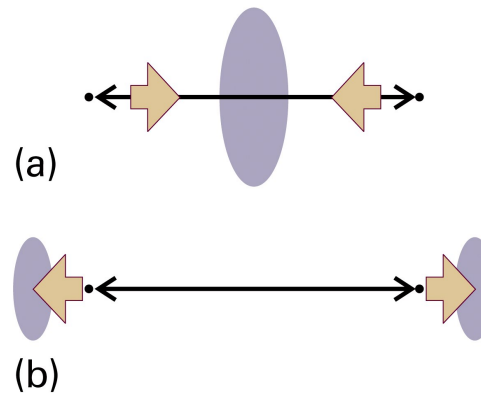
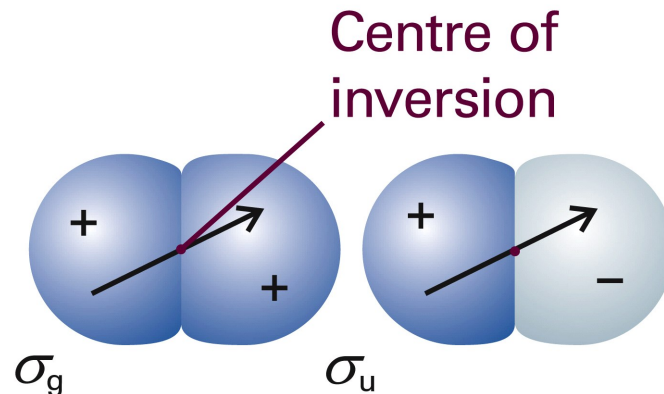


Figure 11-21
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Samaytimisten kaksiatomisten molekyylien tapauksessa käytetään yleensä pariteettiin liittyviä leimoja g (gerade, parillinen) ja u (ungerade, pariton)

u ja g leimat saadaan tarkastelemalla MO:n inversiosymmetriaa atomien välisen etäisyyden keskipisteen suhteen



$$1\sigma = 1\sigma_g$$

$$2\sigma = 1\sigma_u$$

Figure 11-22
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Huom! Eriytimisillä 2 atomisilla molekyyleillä ei ole inversiopistettä

Seuraavassa tarkastelemme samaytimisten 2 atomisten molekyylien MO:n muodostumista AO:sta diagrammien avulla

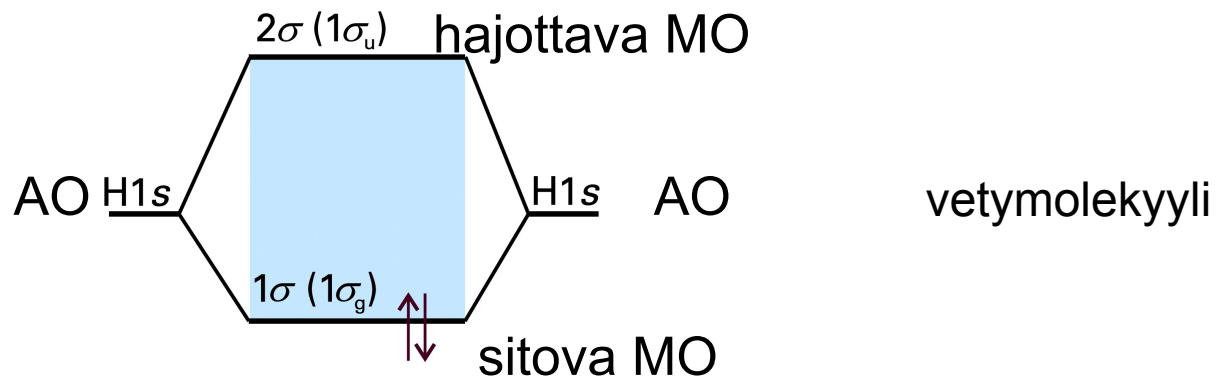


Figure 11-23
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

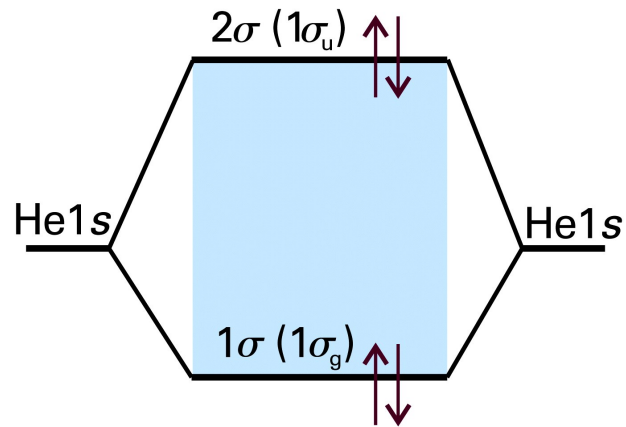


Figure 11-24
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

elektroneja yhtä paljon hajottavalla ja sitovalla MO:lla, ei sidosta

MO muodostettaessa pitää huomioida kaikki valenssi AO:t joilla on MO:ta vastaava symmetria

tarkastellaan MO:n muodostamista 2. jakson alkuaineiden muodostamissa samaytimisissä 2 atomisissa molekyyliissä

Kantana 2s ja 2p AO:t

σ MO:t:

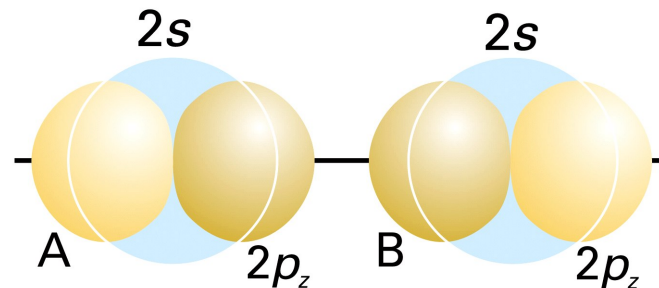


Figure 11-25
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

$$\psi = c_{A2s}\chi_{A2s} + c_{B2s}\chi_{B2s} + c_{A2p_z}\chi_{A2p_z} + c_{B2p_z}\chi_{B2p_z}$$

Saadaan 4 kpl σ orbitaaleja:

$$\psi = c_{A2s}\chi_{A2s} \pm c_{B2s}\chi_{B2s} \quad 1\sigma_g \text{ ja } 1\sigma_u$$

$$\psi = c_{A2p_z}\chi_{A2p_z} \pm c_{B2p_z}\chi_{B2p_z} \quad 2\sigma_g \text{ ja } 2\sigma_u$$

Sidosakselia kohtisuoraan sijaitsevat p_x ja p_y AO:t muodostavat 4 kpl π MO:ta (sitova u ja hajottava g):

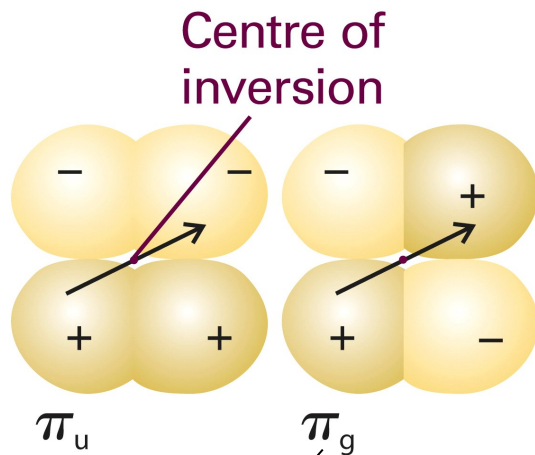


Figure 11-27
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

molempien degeneraatio = 2
(voivat muodostua p_x tai p_y orbitaaleista)

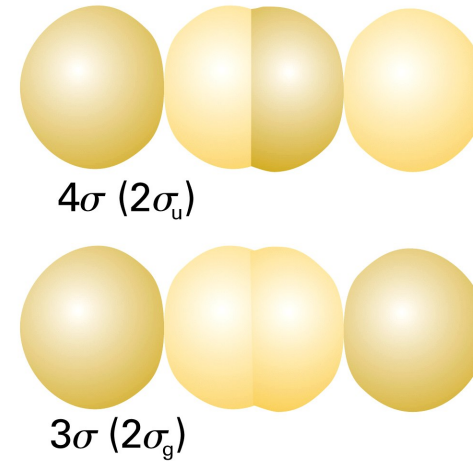
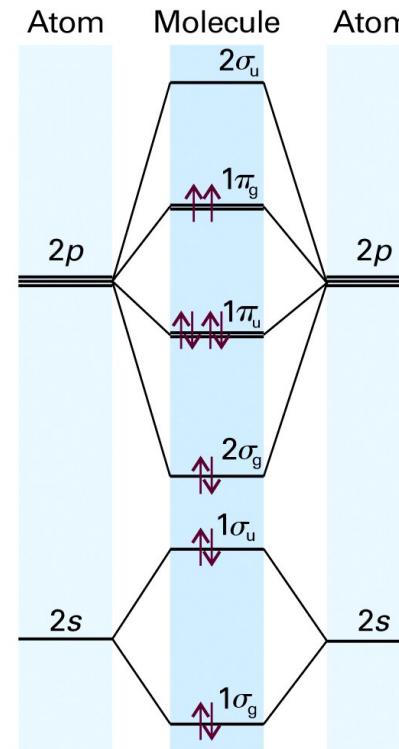


Figure 11-26
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula



MO:n miehittyminen O_2 molekyylissä

Figure 11-31
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Jos huomioidaan se, että kaikki neljä AO:ta muodostaa MO:n, havaitaan että orbitaalien energijärjestys ei ole vakio

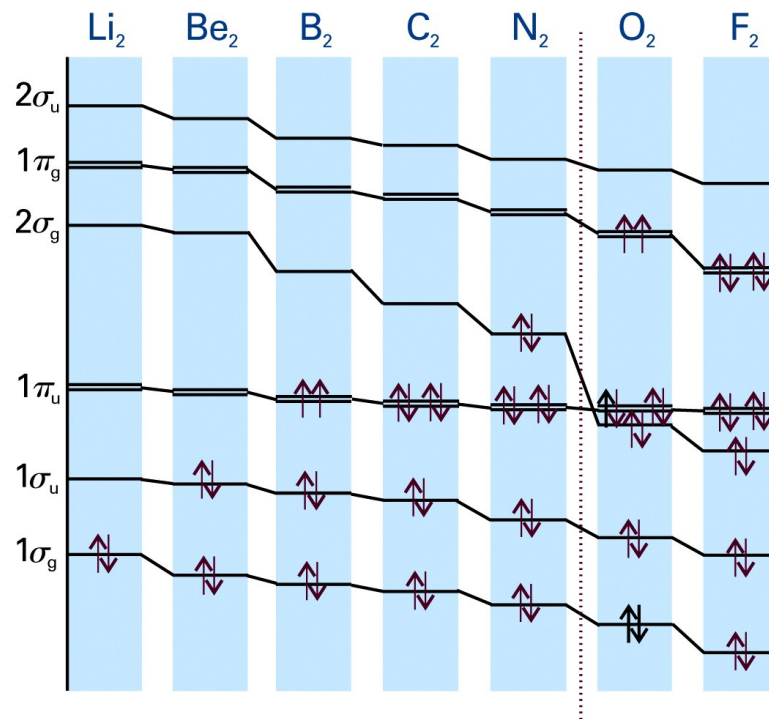
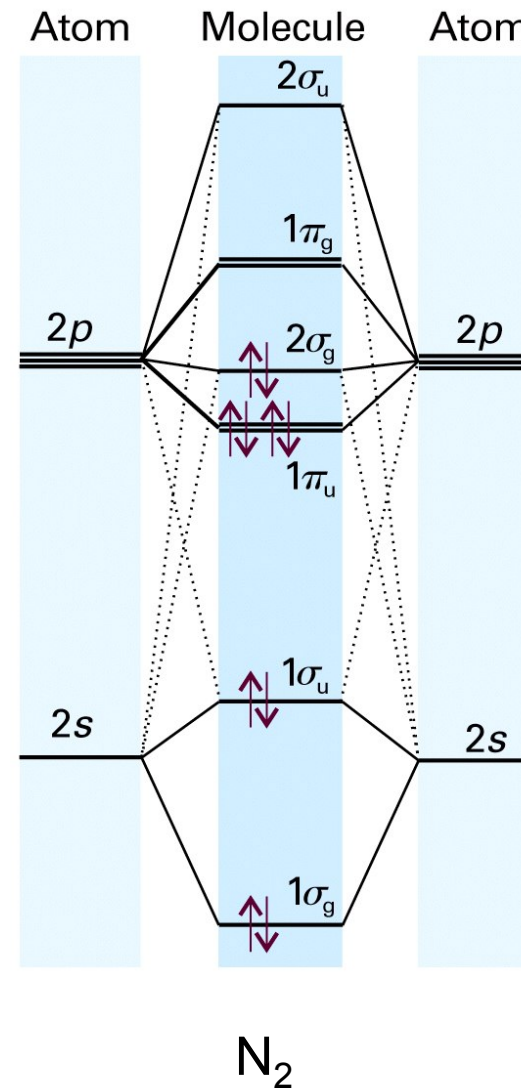


Figure 11-32
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula



Sidoksen lujuuutta kuvaa ns. sidoskertaluku (bond order):

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

n = el. lukumäärä sidotuilla MO:eilla

n^* = el. lukumäärä hajoittavilla MO:eilla

Synoptic table 11.2* Bond lengths

Bond	Order	R_e /pm
HH	1	74.14
NN	3	109.76
HCl	1	127.45
CH	1	114
CC	1	<i>154</i>
CC	2	<i>134</i>
CC	3	<i>120</i>

* More values will be found in the *Data section*.
Numbers in italics are mean values for polyatomic molecules.

Table 11-2
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Synoptic table 11.3* Bond dissociation energies

Bond	Order	D_0 /(kJ mol ⁻¹)
HH	1	432.1
NN	3	941.7
HCl	1	427.7
CH	1	<i>435</i>
CC	1	<i>368</i>
CC	2	<i>720</i>
CC	3	<i>962</i>

* More values will be found in the *Data section*.
Numbers in italics are mean values for polyatomic molecules.

Table 11-3
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Orbitaalienergioita voidaan mitata fotoelektronispektroskopialla

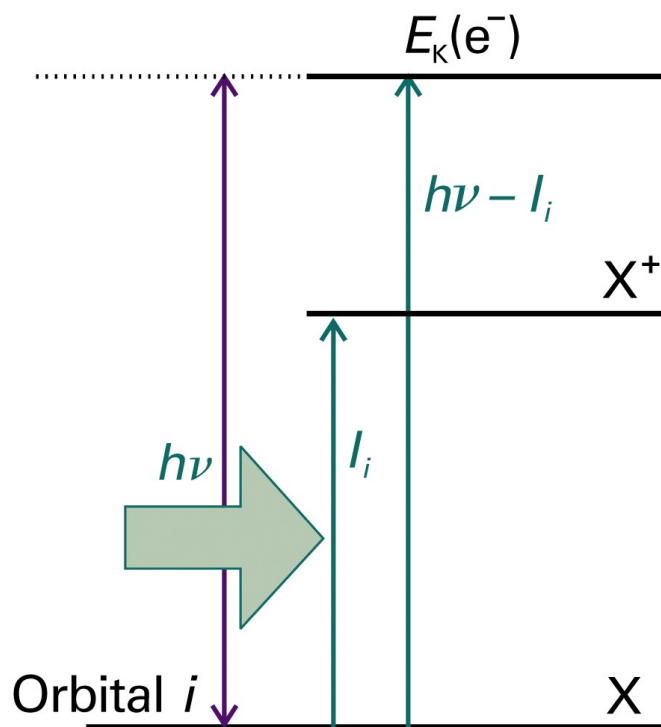


Figure 11-34
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Koopmannin teoreema:

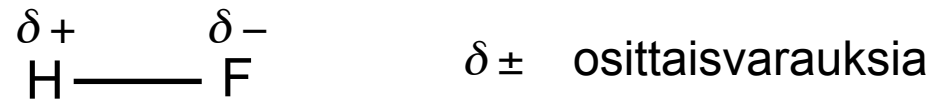
”orbitaalienergia on se energia, mikä tarvitaan elektronin poistamiseksi orbitaalilta”

Kokeessa ionisoidaan molekyyli fotonilla $E = h\nu$ ja mitataan syntyvien elektronien kineettinen energia E_K

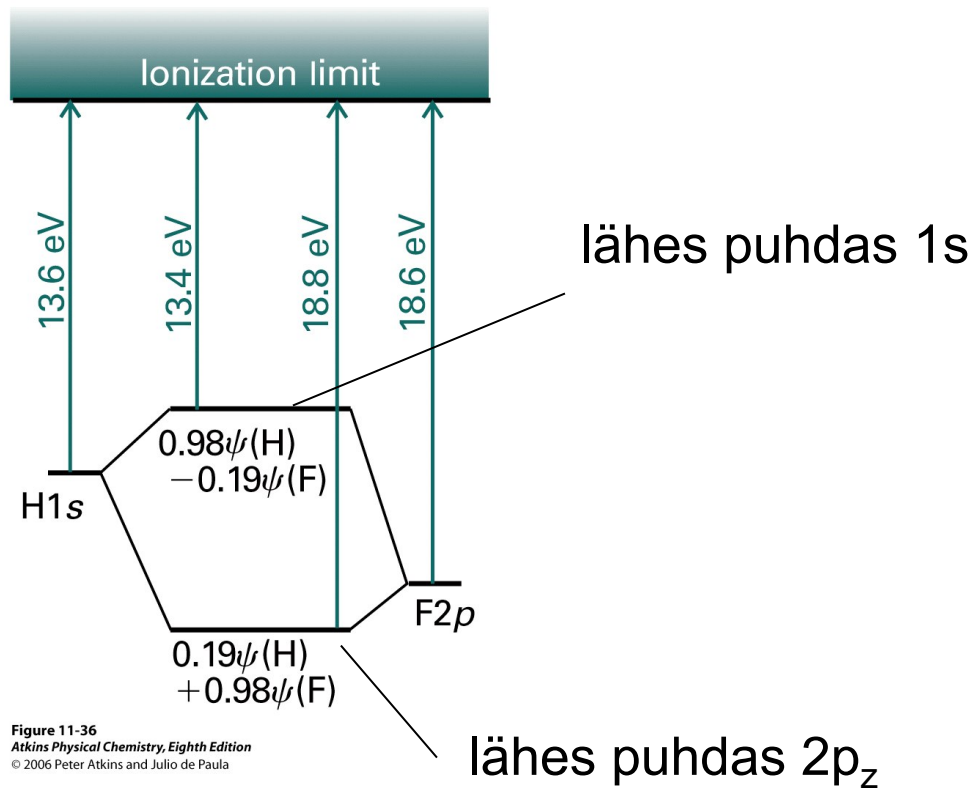
Ionisaatioenergia:

$$I_i = h\nu - E_K = -\varepsilon_i$$

Eriytimisten kaksiatomisten molekyylien sidokset ovat polaarisia



σ -sidos muodostuu vedyn 1s ja fluorin 2p_z atomiorbitaaleista:



Polaarisen sidoksen tarkastelussa käytetään hyödyksi atomien elektronegatiivisuutta (kyky vetää elektroneja puoleensa)

Atomien A ja B elektronegatiivisuusero määritellään:

$$|\chi_A - \chi_B| = 0,102 \left\{ D(A-B) - \frac{1}{2} [D(A-A) + D(B-B)] \right\}^{1/2}$$

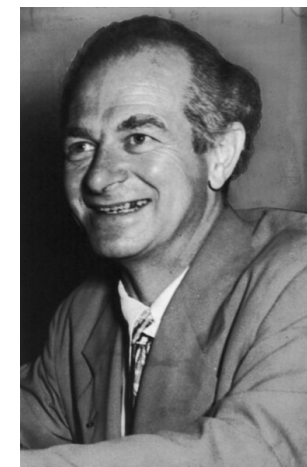
D = dissosiaatio-energia

χ_A ja χ_B ovat ns. Paulingin elektronegatiivisuuksia

Synoptic table 11.4* Pauling electronegativities

Element	χ_p
H	2.2
C	2.6
N	3.0
O	3.4
F	4.0
Cl	3.2
Cs	0.79

* More values will be found in the *Data section*.



Linus Pauling
(1901-1994)

Ongelmana on löytää atomiorbitaalien (=kanta) kertoimet aaltofunktiossa

$$\psi = c_A A + c_B B$$

Koska emme voi ratkaista molekyylin Schrödingerin yhtälöä tarkasti, kutsumme aaltofunktiota ψ yriteaaltofunktioksi (trial wavefunction)

Yriteaaltofunktiolle pätee ns. variaatioperiaate:

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \geq E_0$$

E_0 = tarkkaa ratkaisua vastaava energia (jota emme tiedä)



atomiorbitaalien kertoimet ovat parhaat silloin kun energia saavuttaa alimman arvon. Tämä on paras mahdollinen ratkaisu joka saadaan valitulla kantajoukolla (tässä A ja B)

matemaattisesti kriteerit parhaalle ratkaisulle:

$$\frac{\partial E}{\partial c_A} = 0 \quad \frac{\partial E}{\partial c_B} = 0$$

$$\int \psi^2 d\tau = \int (c_A A + c_B B)^2 d\tau = c_A^2 \underbrace{\int A^2 d\tau}_1 + c_B^2 \underbrace{\int B^2 d\tau}_1 + 2c_A c_B \underbrace{\int AB d\tau}_S = c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S$$

$$\int \psi \hat{H} \psi d\tau = \int (c_A A + c_B B) \hat{H} (c_A A + c_B B) d\tau = c_A^2 \int A \hat{H} A d\tau + c_B^2 \int B \hat{H} B d\tau + c_A c_B \int A \hat{H} B d\tau + c_A c_B \int B \hat{H} A d\tau$$

merkitään: $\alpha_A = \int A \hat{H} A d\tau$ $\alpha_B = \int B \hat{H} B d\tau$ Coulombin integraalit

$\beta = \int A \hat{H} B d\tau = \int B \hat{H} A d\tau$ resonanssi integraali

→
$$\int \psi \hat{H} \psi d\tau = c_A^2 \alpha_A + c_B^2 \alpha_B + 2c_A c_B \beta$$

→
$$E = \frac{c_A^2 \alpha_A + c_B^2 \alpha_B + 2c_A c_B \beta}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S}$$

paras ratkaisu löydetään derivoimalla E kertoimien suhteen:

$$\begin{cases} \frac{\partial E}{\partial c_A} = \frac{2(c_A \alpha_A - c_A E + c_B \beta - c_B S E)}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S} = 0 \\ \frac{\partial E}{\partial c_B} = \frac{2(c_B \alpha_B - c_B E + c_A \beta - c_A S E)}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S} = 0 \end{cases}$$

Derivaatat = 0 kun:

$$\left. \begin{aligned} c_A \alpha_A - c_A E + c_B \beta - c_B SE &= (\alpha_A - E)c_A + (\beta - ES)c_B = 0 \\ c_A \beta - c_A ES + c_B \alpha_B - c_B E &= (\beta - ES)c_A + (\alpha_B - E)c_B = 0 \end{aligned} \right\} \text{sekulaariyhtälöt}$$

Yhtälöryhmän ratkaisu liittyy sekulaarideterminantin nollakohtiin:

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_B - E \end{vmatrix} = 0$$

Samaytimiselle 2-atomiselle molekyylille $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$

Ratkaistaan determinantti kertomalla "ristiin": $(\alpha - E)^2 - (\beta - ES)^2 = 0$

$$\Rightarrow \boxed{E_{\pm} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}} \quad \begin{array}{l} + = \text{sitova MO} \\ - = \text{hajottava MO} \end{array}$$

Kertoimet saadaan sijoittamalla E:n arvot takaisin sekulaariyhtälöihin:

$$E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} = \frac{c_A^2 \alpha + c_B^2 \alpha + 2c_A c_B \beta}{\underbrace{c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S}_1} = c_A^2 \alpha + c_B^2 \alpha + 2c_A c_B \beta = (c_A^2 + c_B^2) \alpha + 2c_A c_B \beta$$

$$\Rightarrow c_A^2 + c_B^2 = 2c_A c_B = \frac{1}{1 + S} \Rightarrow |c_A| = \frac{1}{\{2(1 + S)\}^{1/2}} \quad c_A = c_B$$

Vastaavalla tavalla voidaan ratkaista hajottavan MO:n kertoimet:

$$E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} = (c_A^2 + c_B^2)\alpha + 2c_A c_B \beta$$

$$\Rightarrow c_A^2 + c_B^2 = -2c_A c_B = \frac{1}{1 - S} \Rightarrow |c_A| = \frac{1}{\{2(1 + S)\}^{1/2}} \quad c_B = -c_A$$

MO:t ovat siis:

$$\psi_+ = \frac{A + B}{\{2(1 + S)\}^{1/2}} \quad \psi_- = \frac{A - B}{\{2(1 - S)\}^{1/2}}$$

Huom! atomit A ja B identtisiä

Molekyylien elektronirakenteen selvittäminen kuuluu laskennallisen kemian alaan, jossa molekyyliorbitaalit ratkaistaan tietokoneohjelmistojen avulla numeerisesti.

Yleisimmin käytetyt menetelmät:

1. Ab initio ja semiempiiriset menetelmät
2. Tiheysfunktionaalimenetelmät

Tyydyttämättömien hiilivetyjen π -elektronirakennetta voidaan tarkastella kvalitatiivisesti Hückelin menetelmän avulla.

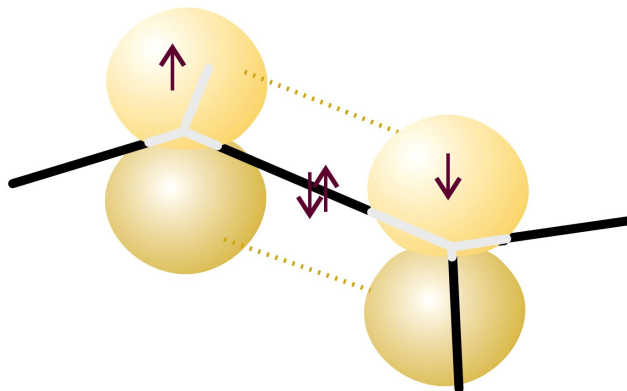


Figure 11-11
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

eteenillä on 2 π elektronia

Ns. π -elektroniapproksimaation mukaan π elektronit liikkuvat σ elektronien muodostamassa kentässä ja ovat konjugoituneissa molekyyleissä delokalisoituneet koko molekyylin alueelle (esim. bentseeni)

Eteenin π MO muodostetaan hiilen 2p atomiorbitaaleista:

$$\psi = c_A A + c_B B$$

variaatioperiaatteen mukaisesti saamme sekulaarideterminaatin

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad \alpha = \alpha_A = \alpha_H$$

determinantin juuret ratkaistiin variaatioperiaatteen yhteydessä.

Hückelin approksimaatiot:

1. Kaikki peittointegraalit $S = 0$
2. Resonanssi-integraalit muiden kuin lähinaapureiden kesken $= 0$
3. Kaikkien lähinaapureiden (vierekkäisten) atomien väliset resonanssi-integraalit ovat saman suuruisia ($=\beta$).



sekulaarideterminantti yksinkertaistuu:

1. Kaikki diagonaalelementit $= \alpha - E$
2. off-diagonaalelementit vierekkäisten atomien välillä $= \beta$
3. muut elementit determinantissa $= 0$

Eteenin tapauksessa

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

→ $E_{\pm} = \alpha \pm \beta$

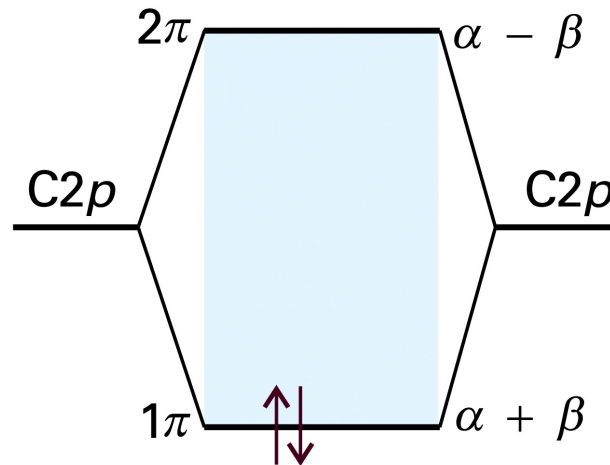


Figure 11-38
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

hajottava MO
ns LUMO (lowest unfilled
molecular orbital)

sitova MO
ns. HOMO (highest occupied
molecular orbital)

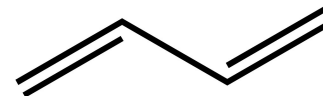
HOMO ja LUMO ovat molekyylin ns. rajaorbitaalit (frontier orbitals)

spektroskooppisesti voidaan mitata $\pi^*(=2\pi) \leftarrow \pi$ absorption energia

$$= (\alpha - \beta) - (\alpha + \beta) = -2\beta$$

→ β :n arvo voidaan määrittää

Tarkastellaan π -elektronirakennetta butadieenissa
(4 π elektronia)



3

Hückelin approksimaation mukainen sekulaari-determinantti:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

merkitään $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$



$$\beta \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

kehitetään 3x3 determinanteiksi 1. sarakkeen mukaan:

$$A_{1,1} = (-1)^{1+1} \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} \qquad A_{1,2} = (-1)^{1+2} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix}$$

$$A_{1,3} = (-1)^{1+3} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} \qquad A_{1,4} = (-1)^{1+4} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \end{vmatrix}$$

$$\beta \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = xA_{1,1} + 1A_{1,2} + 0A_{1,3} + 0A_{1,4} = xA_{1,1} + A_{1,2} = 0$$

ratkaisemalla 3x3 determinantit $A_{1,1}$ ja $A_{1,2}$ saadaan polynomiyhtälö:

$$x^4 - 3x^2 + 1 = 0$$

$$\implies x = \frac{3 \pm \sqrt{5}}{2} \implies \boxed{x = \pm 1.618, x = \pm 0.618}$$

$$E = \alpha - x\beta \quad \text{ja} \quad \beta < 0$$

→ 4 π-MO:

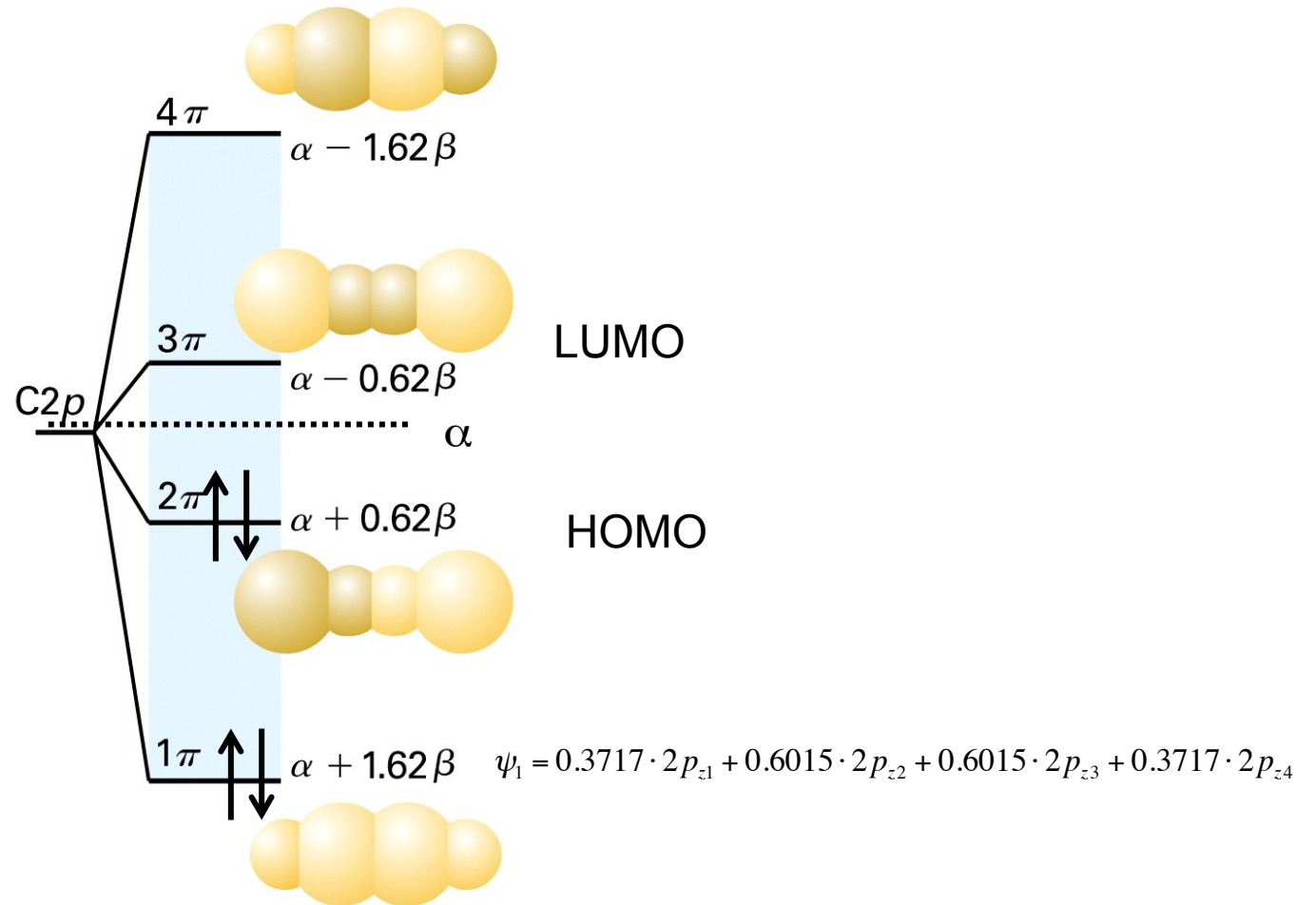


Figure 11-39
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Atomiorbitaalien kertoimet MO:ssa $\psi_1 - \psi_4$ saadaan sijoittamalla energia-arvot takaisin sekulaariyhtälöihin....työlästä

Butadieenin π -elektronienergia on

$$E_{\pi} = 2(\alpha + 1.618\beta) + 2(\alpha + 0.618\beta) = 4\alpha + 4.472\beta$$

Konjugaatioon liittyvän elektronien delokalisoitumisen vaikutusta voidaan arvioida vertaamalla tätä energiaa kahden eteeni molekyylin π -elektronienergiaan:

$$E_{deloc} = E_{\pi}(butadieeni) - 2E_{\pi}(eteeni) = 4\alpha + 4.472\beta - 4\alpha - 4\beta = 0.472\beta < 0$$



π elektronien delokalisoituminen stabiloi molekyyliä

Käsin laskemisen asemasta Hückel MO:t voidaan ratkaista tietokoneella jos määrittelemme ongelman matriisien ja vektoreiden avulla

Tarkastellaan eteenin tapausta, jossa siis kaksi π elektronia (kantana 2 kpl $2p_z$ AO:ta (A ja B))

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{pmatrix} \quad \text{hamiltonin matriisi, matriisielementit} \quad H_{ij} = \int \psi_i^* \hat{H} \psi_j d\tau$$

$$\text{Hückel approksimaation mukainen hamiltonin matriisi} \quad \mathbf{H} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} S_{AA} & S_{AB} \\ S_{BA} & S_{BB} \end{pmatrix} \quad \text{peittomatriisi} \quad S_{ij} = \int \psi_i \psi_j d\tau$$

$$\text{Hückel approksimaation mukainen peittomatriisi} \quad \mathbf{S} = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{1} \end{pmatrix} \quad (\text{yksikkömatriisi})$$

Atomiorbitaalien kertoimien muodostama vektori MO:ssa i ($i = 1$ tai 2)

$$\mathbf{c}_i = \begin{pmatrix} c_{i,A} \\ c_{i,B} \end{pmatrix} \quad \text{ja matriisi, joka sisältää kaikki MO:t:} \quad \mathbf{C} = (c_1 \quad c_2) = \begin{pmatrix} c_{1,A} & c_{2,A} \\ c_{1,B} & c_{2,B} \end{pmatrix} \quad 35$$

Määritellään diagonaalinen matriisi \mathbf{E} siten, että sen alkiot ovat orbitaalienergiat:

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} \mathbf{E}_1 & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{E}_2 \end{pmatrix}$$

Sekulaariyhtälöpari (eteenin tapauksessa) voidaan nyt kirjoittaa muodossa:

$$(\mathbf{H} - E_i \mathbf{S}) \mathbf{c}_i = 0 \quad \text{tai} \quad \mathbf{H} \mathbf{c}_i = \mathbf{S} \mathbf{c}_i E_i$$

Koko yhtälöryhmän ratkaisu voidaan muotoilla matriisien avulla:

$$\mathbf{HC} = \mathbf{SCE} = \mathbf{CE} \quad (\text{Hückelissä } \mathbf{S} = \text{yksikkömatriisi})$$



matriisioperaatio $\mathbf{C}^{-1} \mathbf{HC} = \mathbf{E}$ diagonalisoi hamiltonin matriisin, siten että diagonaalielementeiksi saadaan orbitaalienergiat

$$\mathbf{C}^{-1} \mathbf{C} = \mathbf{1}$$

Jos siis voidaan löytää matriisi \mathbf{C} , saadaan sekä orbitaalienergiat, että AO:en kertoimet MO:ssa ratkaistua

Diagonalisointiin on olemassa tehokkaita tietokonemenetelmiä (esim. Matlab paketissa).

Esim. butadieeni:

$$\mathbf{H} = \begin{vmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha \end{vmatrix}$$

$$\mathbf{C} = \begin{vmatrix} 0.372 & 0.602 & 0.602 & -0.372 \\ 0.602 & 0.372 & -0.372 & 0.602 \\ 0.602 & -0.372 & -0.372 & -0.602 \\ 0.372 & -0.602 & 0.602 & 0.372 \end{vmatrix}$$

$$\mathbf{E} = \begin{vmatrix} \alpha + 1.62\beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha + 0.62\beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha - 0.62\beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \alpha - 1.62\beta \end{vmatrix}$$

Bentseenillä on 6 π -elektronia:

$$H = \begin{vmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha \end{vmatrix}$$

$$E = \alpha \pm 2\beta; \alpha \pm \beta; \alpha \pm \beta$$

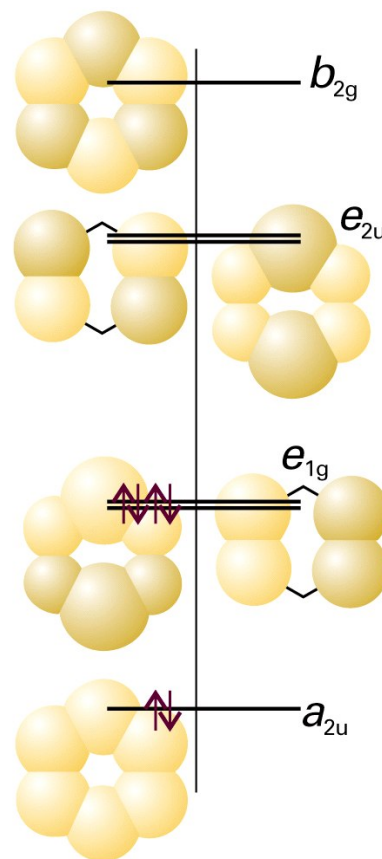


Figure 11-41
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula