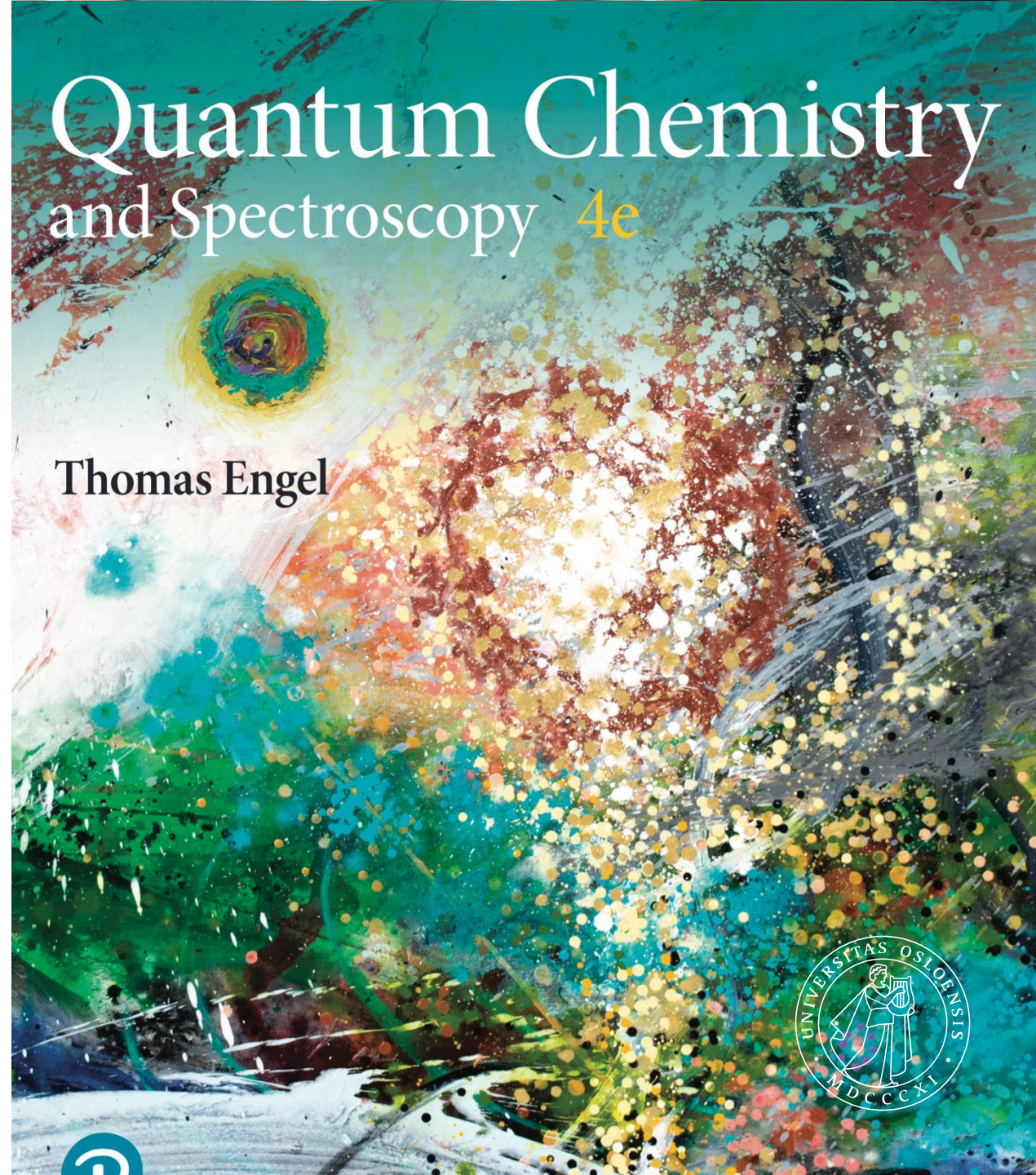


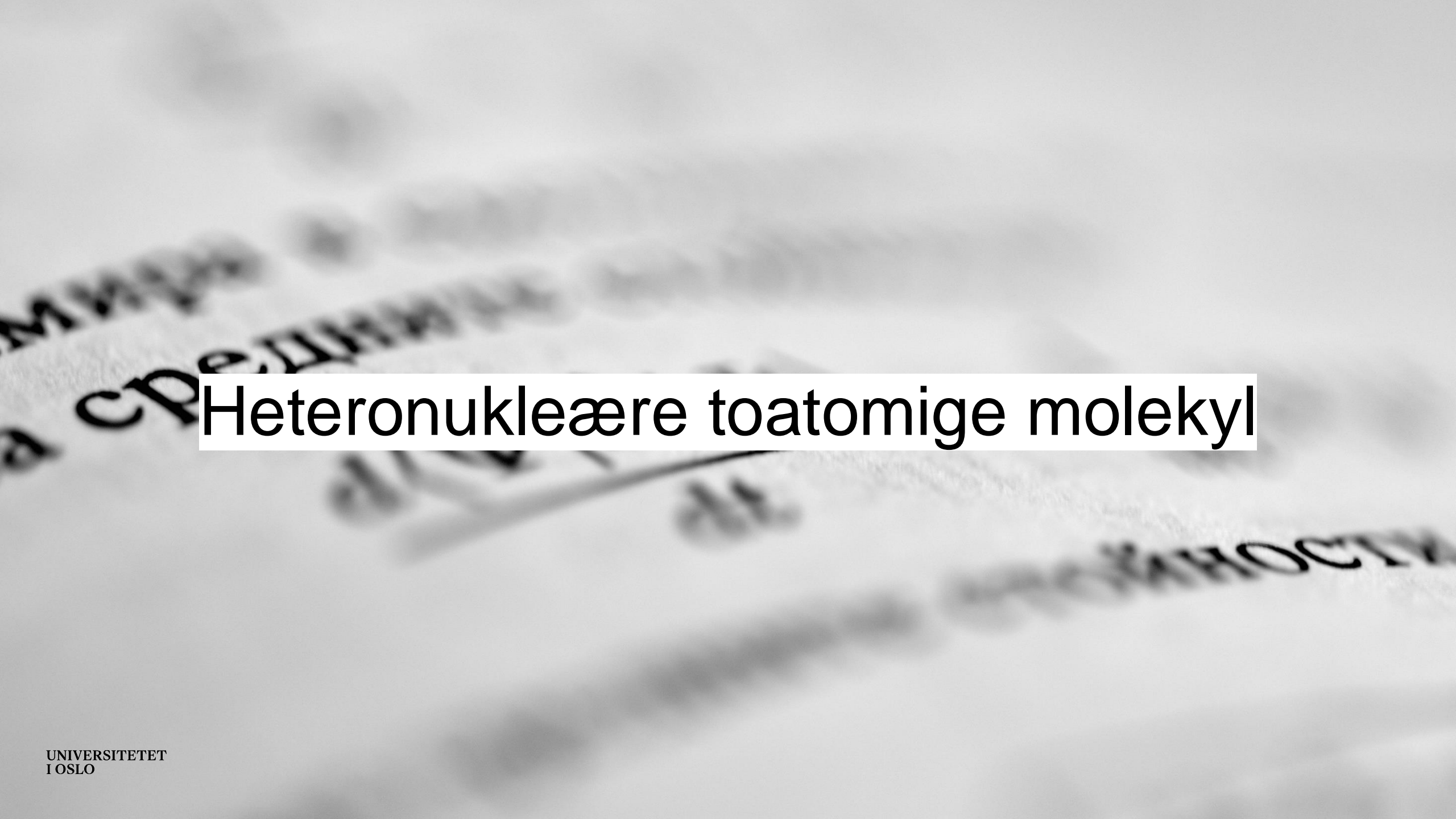
UNIVERSITETET I OSLO

KJM2601 – forelesning 17

Simen Kvaal (simen.kvaal@kjemi.uio.no)
Førsteamanuensis
Hylleraassenteret

30/10/2024

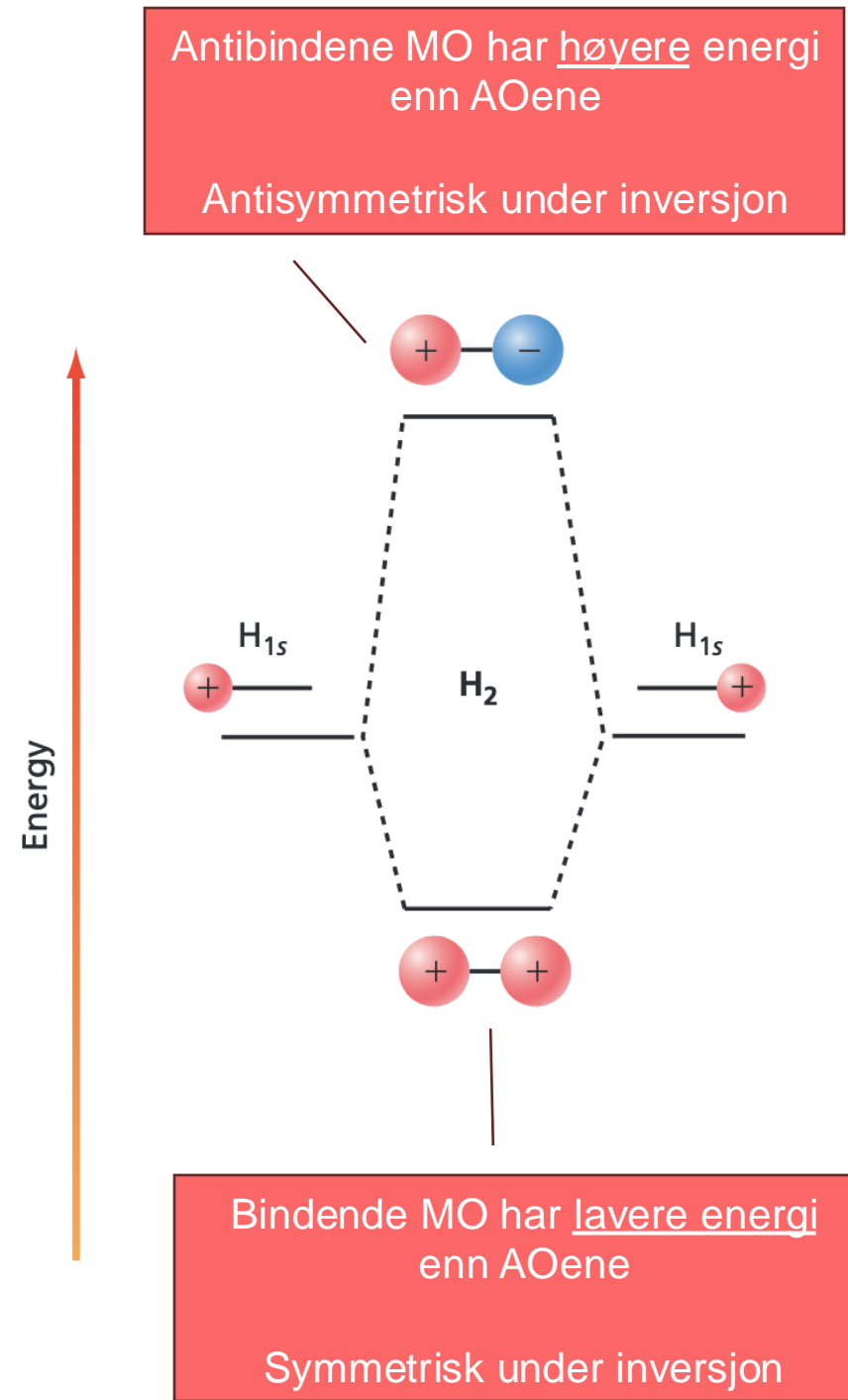
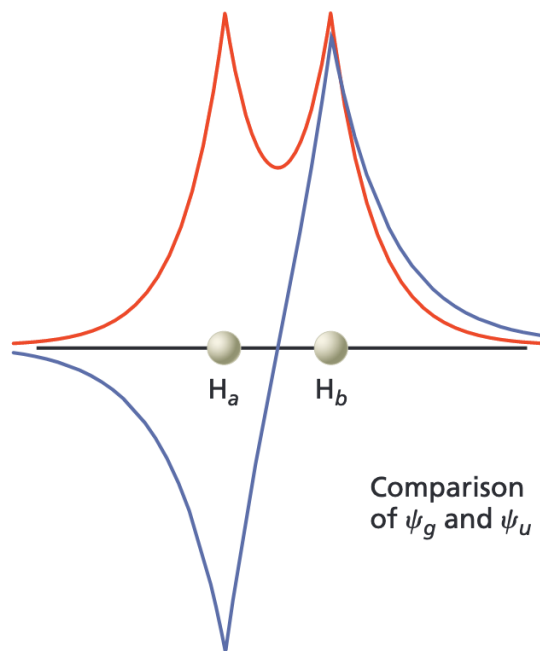




Heteronukleære toatomige molekyl

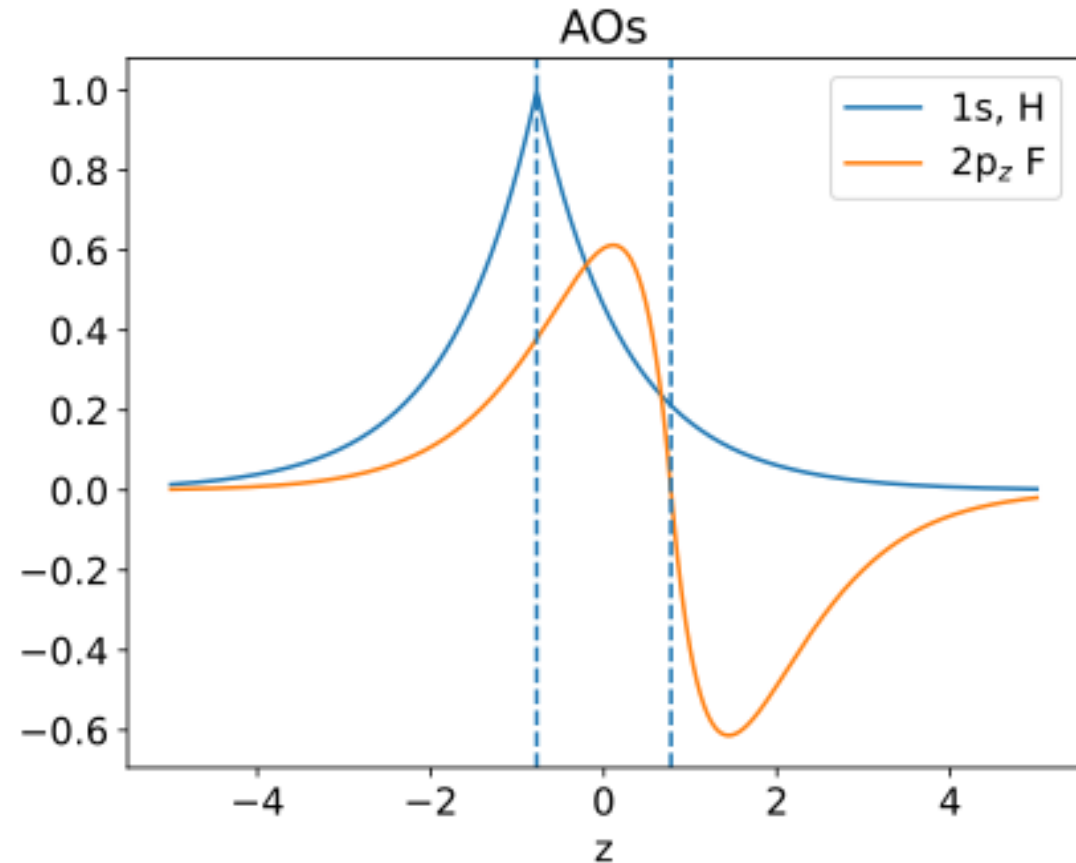
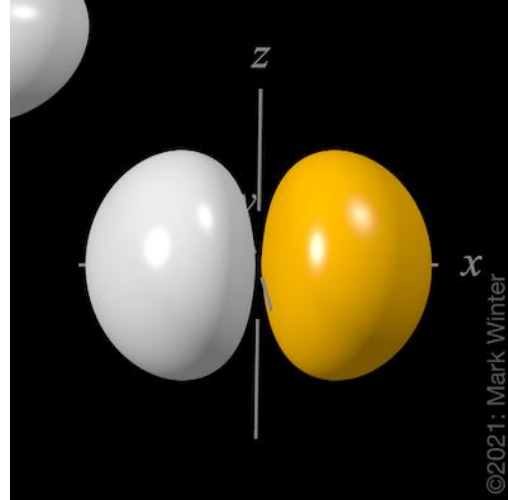
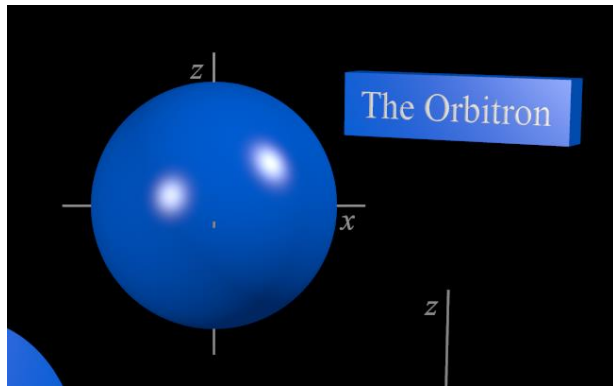
Forrige gang ...

- Vi så på en kvalitativ modell for kjemisk binding i toatomige molekyl
- Vi fokuserte på H_2^+ og homonukleære toatomige molekyl
- Bindende og antibindene MOer



Binding i HF

- Primært 1s-orbitalen til H og 2p_z-orbitalen til F: $\chi_A = 1s_H, \quad \chi_B = 2p_{z,F}$
- Her er et kvalitativt plott
 - $R_{AB} = 1.73 \text{ bohr} / 0.917 \text{ \AA}$



Det generaliserte egenverdiproblem

- Finn ϵ og c slik at

$$Hc = \epsilon S c$$

Boka oppgir disse tallene – bortsett fra HH-elementet, neppe helt eksakt

$$H = \begin{bmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -13.6 & -8.35 \\ -8.35 & -18.6 \end{bmatrix} \quad S = \begin{bmatrix} S_{AA} & S_{AB} \\ S_{BA} & S_{BB} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1.0 & 0.3 \\ 0.3 & 1.0 \end{bmatrix}$$

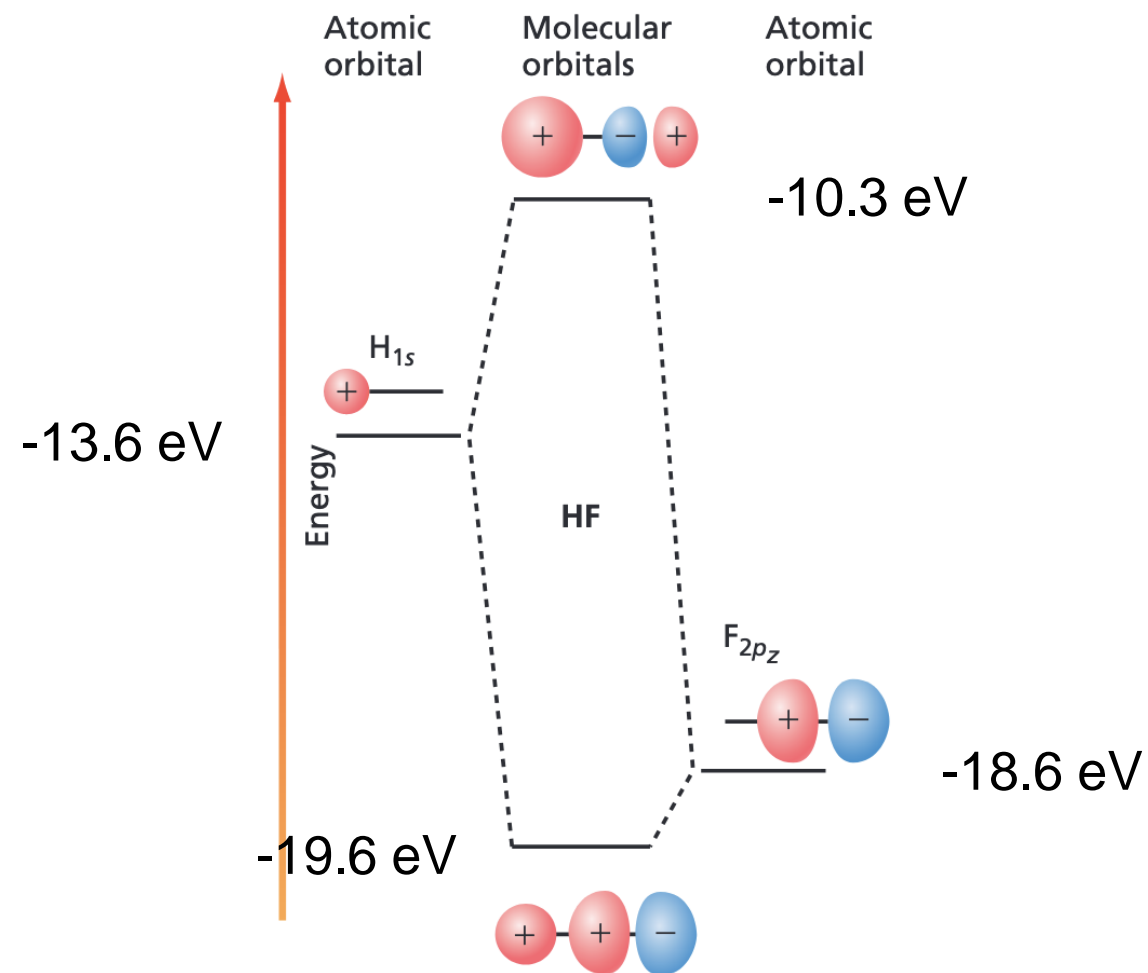
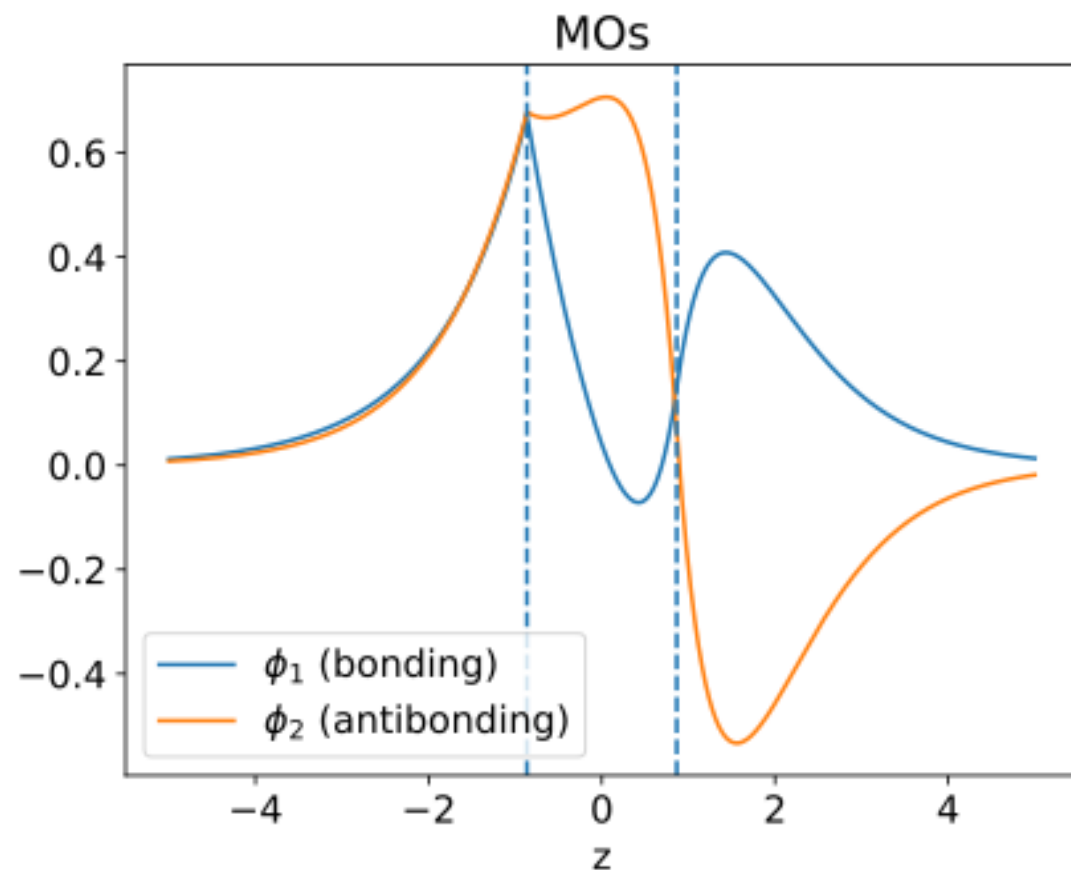
- Direkte begning med numpy gir

$$C = \begin{bmatrix} 0.85 & 0.38 \\ -0.53 & 0.93 \end{bmatrix} \quad \epsilon = \begin{bmatrix} -10.27 & -19.61 \end{bmatrix}$$

Boka oppgir dette tallet - et estimat, neppe helt eksakt

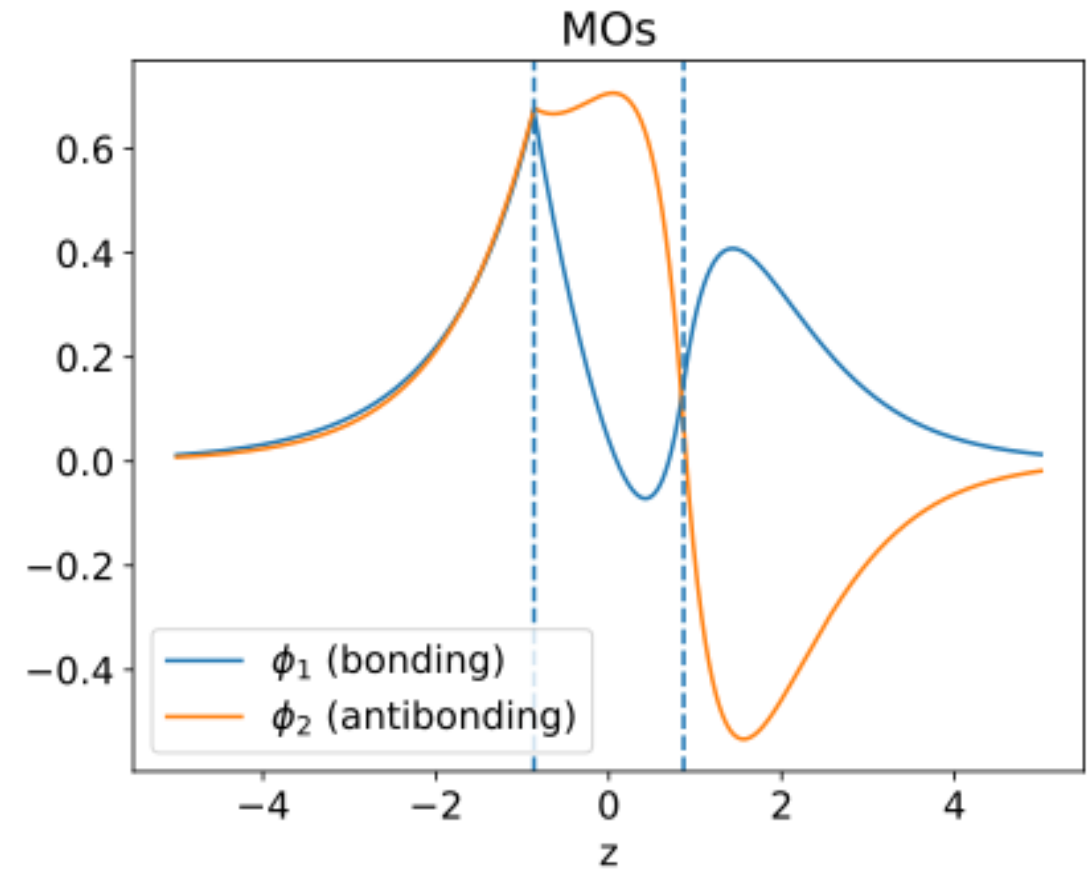
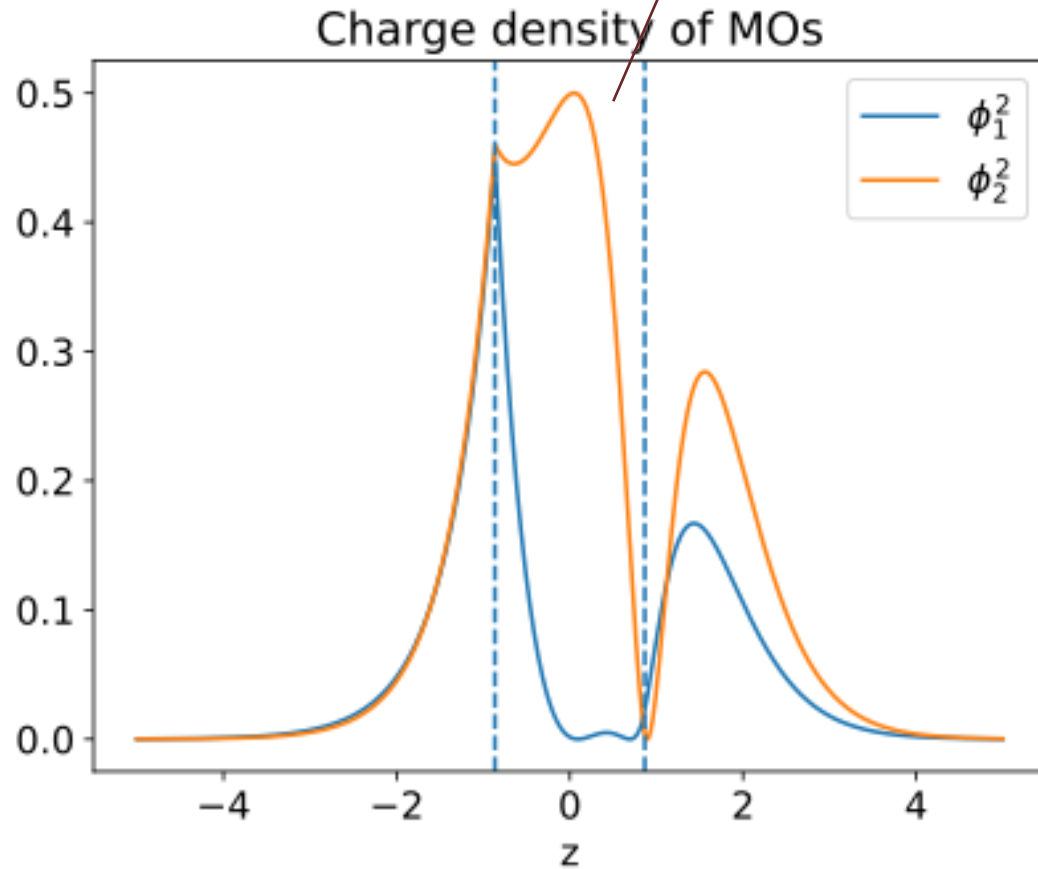
Boka er ikke enig!

MO-diagram



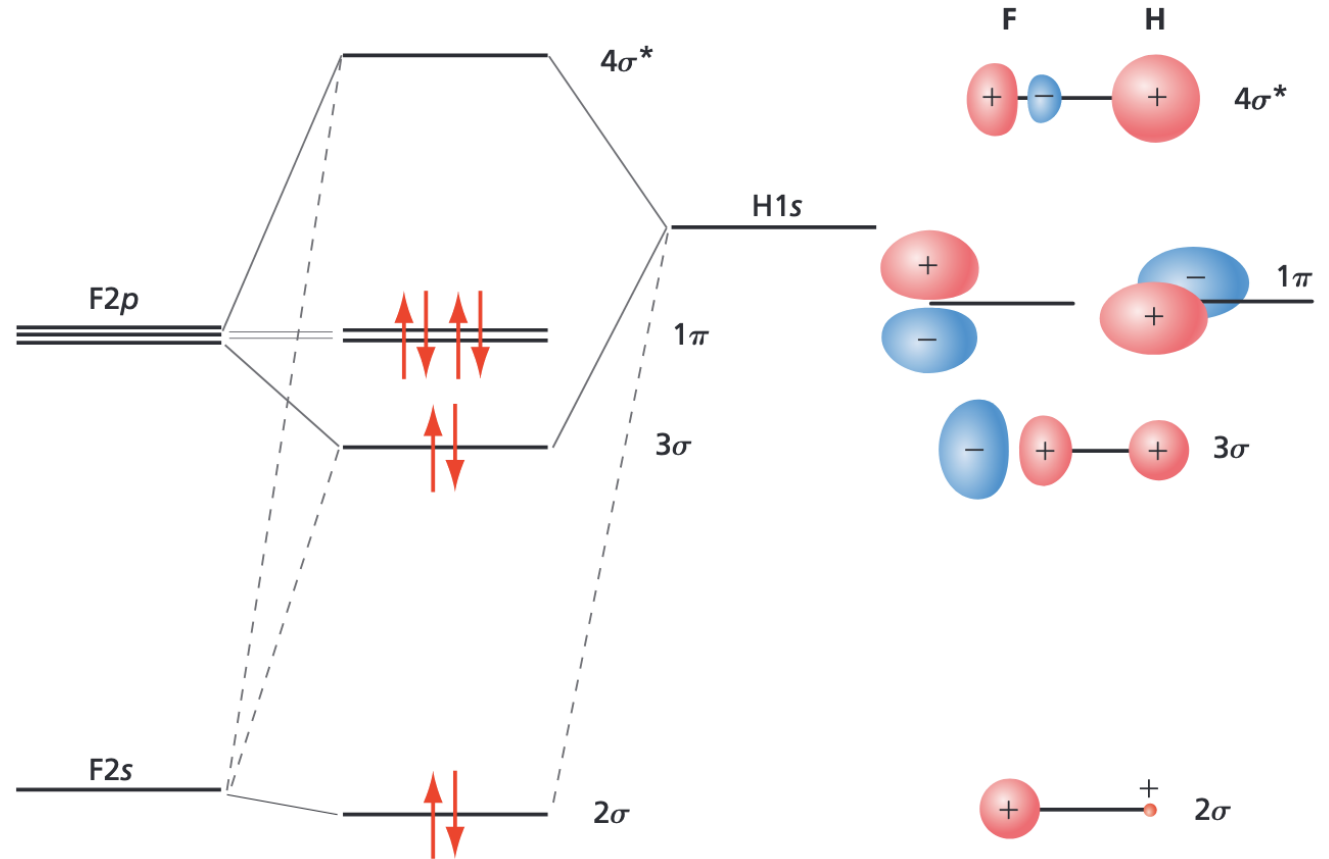
MO-tetthet

Elektronene liker å være mellom kjernene
i den bindene MOen



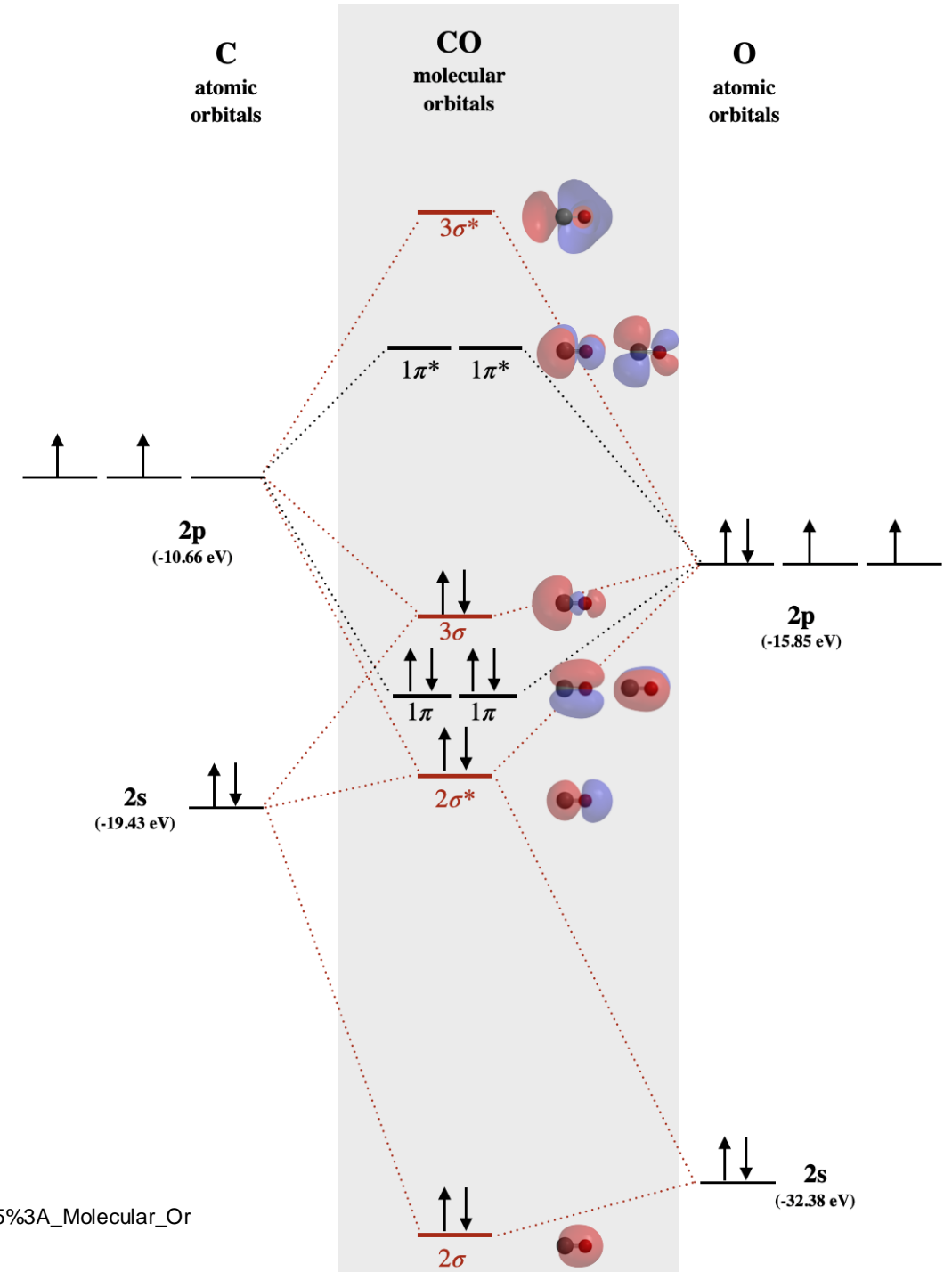
MO-diagram for HF

- Vi går nå utover den kvalitative modellen
- Diagrammet viser beregnede MOer
- 1σ , 1π – omtrent fullstendig lokalisert på F – *ikkebindende elektroner/MOs*
- Ikke lenger g eller u symmetri
- Heller ikke alltid klart om en MO er bindende eller antibindende
 - * tas ofte vekk



Eksempel: CO-molekylet

- Valens-elektroner: 2s og 2p-orbitaler
- 1s-orbitalene vises derfor ikke
- AOer som er nær i energi mikses generelt sterkere enn de som er langt unna i energi:
 - 2s(O) mikses hovedsakelig med 2s(C)
 - 2s(C) mikses også med 2p(O)
 - 1p(O) mikses også med 2p(C)
- Formell bindingsorden 3



Elektrostatisk potensial

Hvordan betrakte ladningsfordeling i et molekyl?

- Homonuklære molekyler har «samme ladning på hvert atom» grunnet symmetri
- Generelt er ikke «ladning på et atom» veldefinert
 - Ofte brukes Mulliken populasjonsanalyse for å fordele MOer (12.8)
 - Ingen kvantemekanisk observabel!
 - (Dette er ikke teoretisk pedanteri)

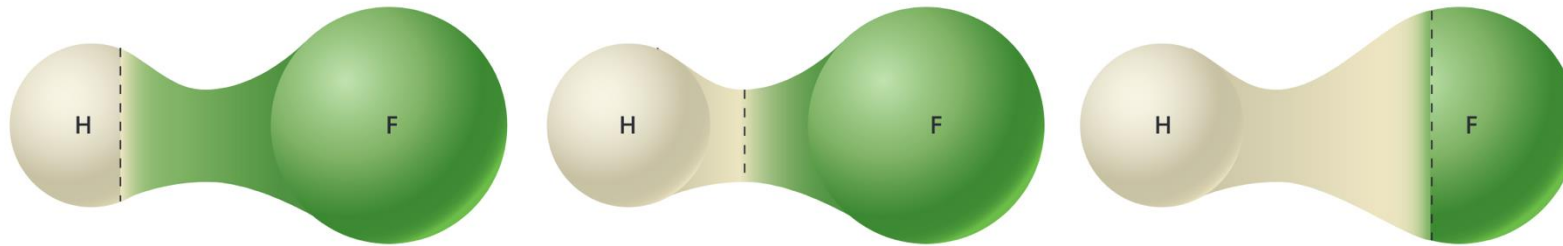


Figure 15.23

Three different ways of partitioning the electrons in hydrogen fluoride between hydrogen and fluorine.

- Men vi kan snakke om ladningsfordelingen som helhet

Mulliken populasjonsanalyse

- Hvert atom A og B kan tilordnes et totalt elektrontall
- Her er en MO i modellen vår:

$$\phi = c_A \chi_A + c_B \chi_B$$

- Sannsynlighetstolkning:

$$\int |\phi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = \int c_A^2 \chi_A^2 + c_B^2 \chi_B^2 + 2c_A c_B \chi_A \chi_B d\mathbf{r} = 1$$

Deles likt på A og B

Tilordnes A

Tilordnes B

Kan gjøres mer generelt

- Engel, kap. 15.8.9

$$\int \rho = N$$
$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 = \sum_p \sum_q D_{pq} \chi_p(\mathbf{r}) \chi_q(\mathbf{r})$$

$$P_{pq} = D_{pq} S_{pq} = 2C_{pi} C_{qi} S_{pq}$$

Gir totalt elektrontall per atom

- Hver AO «lever» på et atom:

$P_{pp} \rightarrow$ atomet χ_p hører til

$P_{pq} \rightarrow$ atomet χ_p og χ_q hører til, hvis samme

$P_{pq} \rightarrow$ deles likt mellom atomene χ_p og χ_q hører til, hvis ikke samme

Elektrostatisk potensial er veldefinert

- En punktladning setter opp dette potensialet:

$$\phi(r) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r}$$

- Totalt potensial fra kjernene:

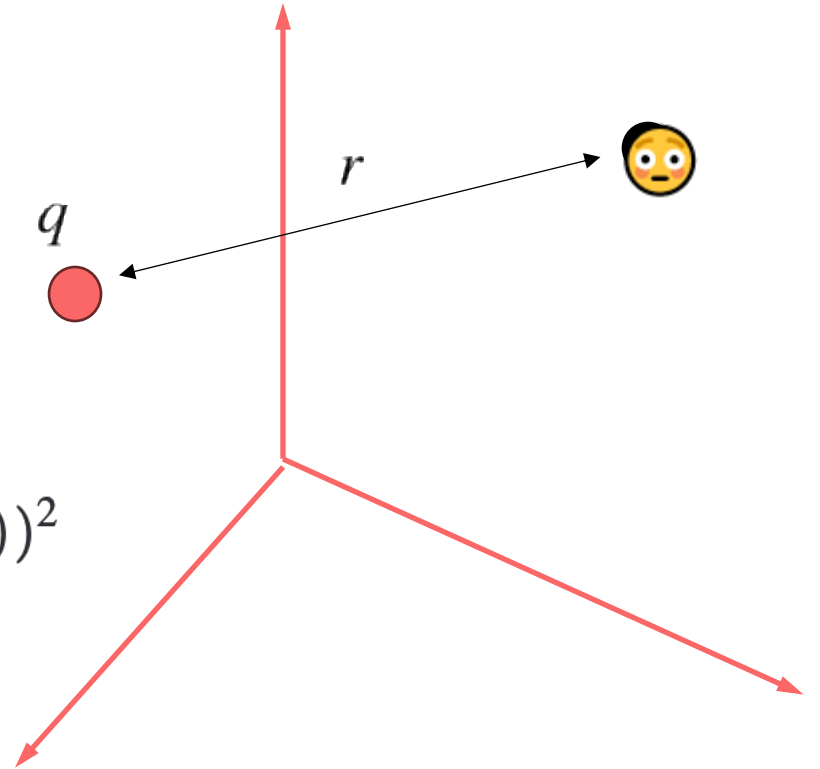
$$\phi_{nuclei}(x_1, y_1, z_1) = \sum_i \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0 r_i}$$

- Elektronene

$$\rho(x, y, z) = -e \int \dots \int (\psi(x, y, z; \dots; x_n, y_n, z_n))^2 \\ \times dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_n dy_n dz_n$$

- Totalt:

$$\phi(x_1, y_1, z_1) = \sum_i \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0 r_i} - \iiint \frac{\rho(x, y, z)}{4\pi\epsilon_0 r_e} dx dy dz$$



Visualisering

- Isoflate for tetthet
 - Gir indikasjon på hvor det er mange elektroner
- Fargelegging:
 - Gir indikasjon på elektrostatiske potensial
- Totalt et bilde av polaritet

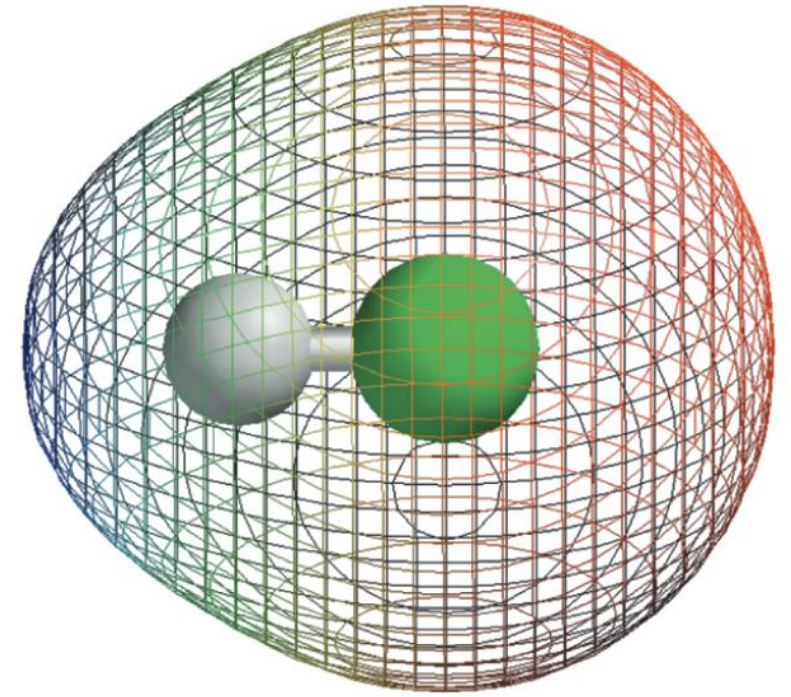
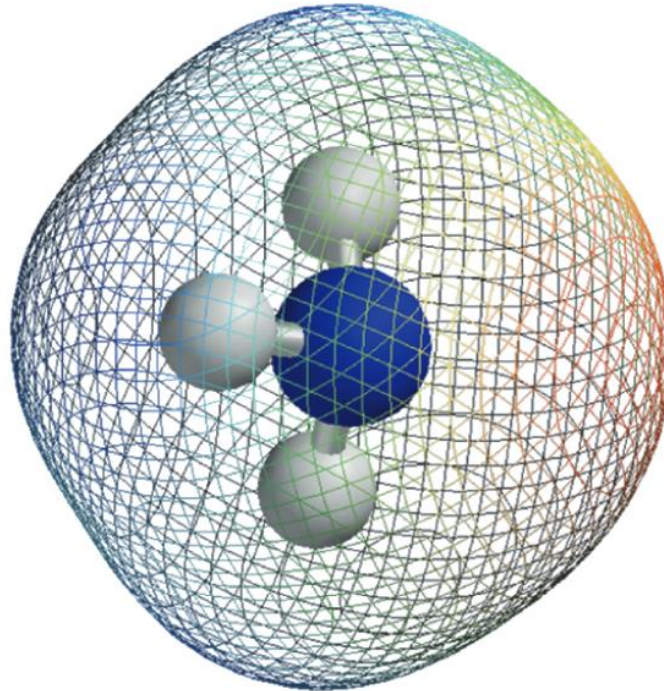


Figure 12.24

Surface grid of constant electron density for the HF molecule. The fluorine atom is shown in green. The color shading on the grid indicates the value of the molecular electrostatic potential. Red and blue correspond to negative and positive values, respectively.

Eksempel

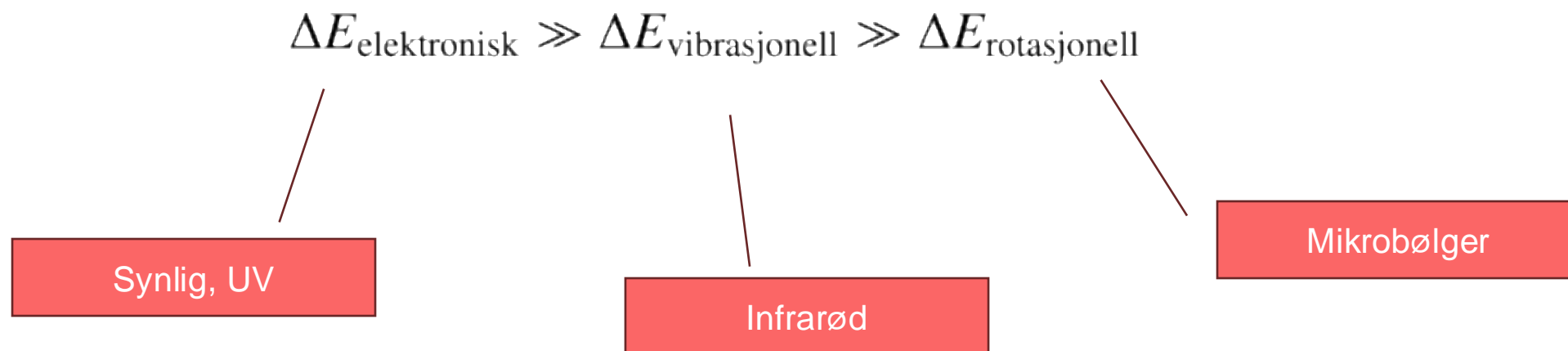
Q12.2 Consider the molecular electrostatic potential map for the NH_3 molecule shown here. Is hydrogen (shown as a white sphere) an electron acceptor or an electron donor in this molecule?



Elektronspektroskopi: Termsymboler

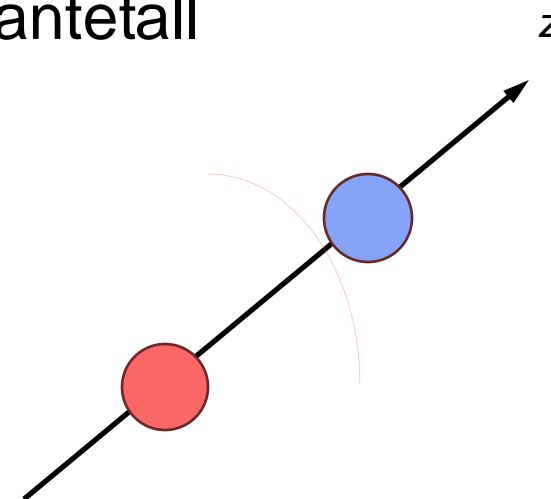
Hierarkiet av energioverganger

- Elektroniske overganger gir forbindelser farge
- Nyttig for å identifisere substanser
- Den store energien fører til store perturbasjoner i molekylet



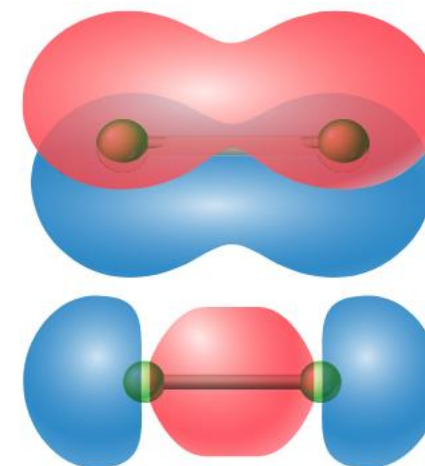
Gode kvantetall for toatomige molekyler

- Termene grupperer elektronkonfigurasjoner etter gode kvantetall
 - Kun sylindrisk rotasjonssymmetri
 - De eneste gode kvantetallene er M_L , M_S
 - Kvantetallene til hvert elektron adderes
 - Kun ulukkede underskall teller
- σ : $m_l = 0$ π : $m_l = -1, 1$ (δ : $m_l = -2, 2$)



Nodalplan

Rotasjonssymmetrisk



Termsymbolene

Multiplisitet

$$\Lambda = |M_L|$$



Homonuklære
molekyl

Λ	0	1	2	3
Symbol	Σ	Π	Δ	Φ

Greske varianter av S, P, D, F

- Likner veldig på termene for atomer
- Men litt enklere!

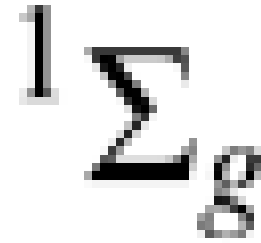
Eksempel: H₂ grunntilstand

- Konfigurasjon: $1\sigma_g^2$
- Begge elektronene har $m_l = 0$, $m_s = -1/2$ og $1/2$
- $\Lambda = 0$, $M_S = 0$.
- $-S \leq M_S \leq S$, som gir $S = 1$ (triplett) eller 0 (singlett)
- Triplett forbudt siden romorbitalene identiske (Pauli)
- To gerade-orbitaler gir totalt gerade-funksjon

$$\sigma_g \times \sigma_g \longrightarrow g$$

$$\sigma_u \times \sigma_g \longrightarrow u$$

$$\sigma_u \times \sigma_u \longrightarrow g$$



Eksempel: H₂ eksitert konfigurasjon

- Konfigurasjon: $1\sigma_g 1\sigma_u^*$
- Begge elektronene har $m_l = 0$, $m_s = -1/2$ og $1/2$
- $\Lambda = 0$, $M_S = 0$.
- $-S \leq M_S \leq S$, som gir $S = 1$ (triplett) eller 0 (singlett)
- Triplett ikke lenger forbudt

$$\sigma_u \times \sigma_g \longrightarrow u$$

$1\Sigma_u$

$3\Sigma_u$

Lavest energi ved Hunds regel

Termene til O₂ i grunntilstand

EXAMPLE PROBLEM 14.2

Determine the possible molecular terms for O₂, which has the following configuration:
 $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(1\pi_g^*)^1(1\pi_g^*)^1$

- Termene finnes lettest vha en tabell av alle mulige kombinasjoner av kvantetall:

m_{l1}	m_{l2}	$M_L = m_{l1} + m_{l2}$	m_{s1}	m_{s2}	$M_S = m_{s1} + m_{s2}$	Term
1	1	2	+1/2	-1/2	0	} ¹ Δ
-1	-1	-2	+1/2	-1/2	0	
1	-1	0	+1/2	+1/2	1	} ³ Σ
1	-1	0	-1/2	-1/2	-1	
1	-1	0	+1/2	-1/2	0	} ¹ Σ, ³ Σ
1	-1	0	-1/2	+1/2	0	

Gerade eller ungerade og + og -

- Begge elektroner i gerade: Totalt g-symmetri
- Molekylterm også assosiert med fortegn + eller –
 - Total bølgefunksjon refleksjonssymmetrisk eller antisymmetrisk om et plan som inneholder molekylaksen
- Forenklet skjema, for grunntilstander:
 - If all MOs are filled, + applies.
 - If all partially filled MOs have σ symmetry, + applies.
 - For partially filled MOs of π symmetry (for example, B_2 and O_2), if Σ terms arise, the triplet state is associated with –, and the singlet state is associated with +.

Termsymboler for grunntilstander av homonukleære toatomige molekyler

TABLE 14.1 Terms for Ground State Second-Row Diatomic Molecules

Molecule	Electron Configuration	Ground State Term
H_2^+	$(1\sigma_g)^1$	$^2\Sigma_g^+$
H_2	$(1\sigma_g)^2$	$^1\Sigma_g^+$
He_2^+	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^1$	$^2\Sigma_u^+$
Li_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2$	$^1\Sigma_g^+$
B_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(1\pi_u)^1(1\pi_u)^1$	$^3\Sigma_g^-$
C_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2$	$^1\Sigma_g^+$
N_2^+	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(3\sigma_g)^1$	$^2\Sigma_g^+$
N_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(3\sigma_g)^2$	$^1\Sigma_g^+$
O_2^+	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(1\pi_g^*)^1$	$^2\Pi_g$
O_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(1\pi_g^*)^1(1\pi_g^*)^1$	$^3\Sigma_g^-$
F_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(1\pi_g^*)^2(1\pi_g^*)^2$	$^1\Sigma_g^+$

Vi ser på Li_2 , He^{2+} og C_2 på tavla

Elektroniske overganger i toatomige molekyler

Oversikt over energinivåer i O₂

- Termsymboler bestemmer energien
- Det kan skjule seg flere *tilstander* i hver kurve
- Vibrasjonsnivåer er vist skjematisk
- Rotasjonsnivåer er ikke vist
- Dissosieringsprodukter er indikert
- Dekorasjon av termsymboler gjør spektre lettere å lese:
 - X: grunntilstand
 - A, B, C, ...: Samme multiplisitet som grunntilstand
 - a, b, c ...: ulik multiplisitet

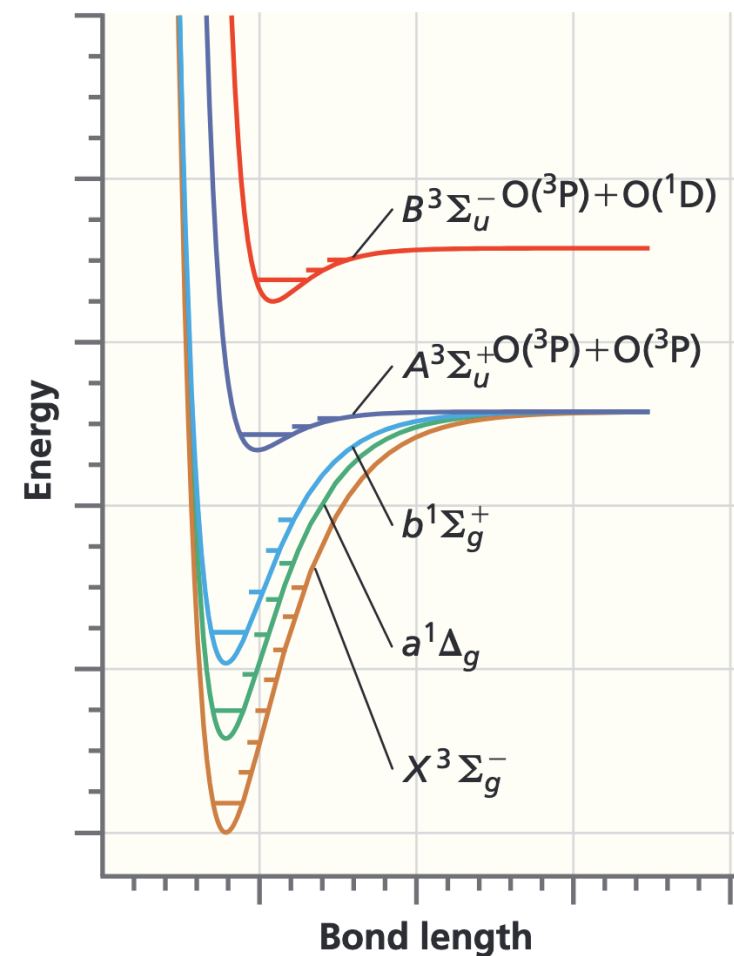


Figure 14.1

Potential energy curves for the ground state of O₂ and for the four lowest excited states.

Seleksjonsregler i toatomige molekyl

- Overgangsdipolmomentet som bestemmer seleksjonsreglene
- Hovedregel for $Z < 40$:

$$\Delta\Lambda = 0 \text{ or } \pm 1, \quad \text{and } \Delta S = 0$$

$$\Sigma \leftrightarrow \Sigma \quad \Sigma \leftrightarrow \Pi$$

- Andre seleksjonsregler:

$$u \leftrightarrow g$$

~~$$u \leftrightarrow u \quad g \leftrightarrow g$$~~

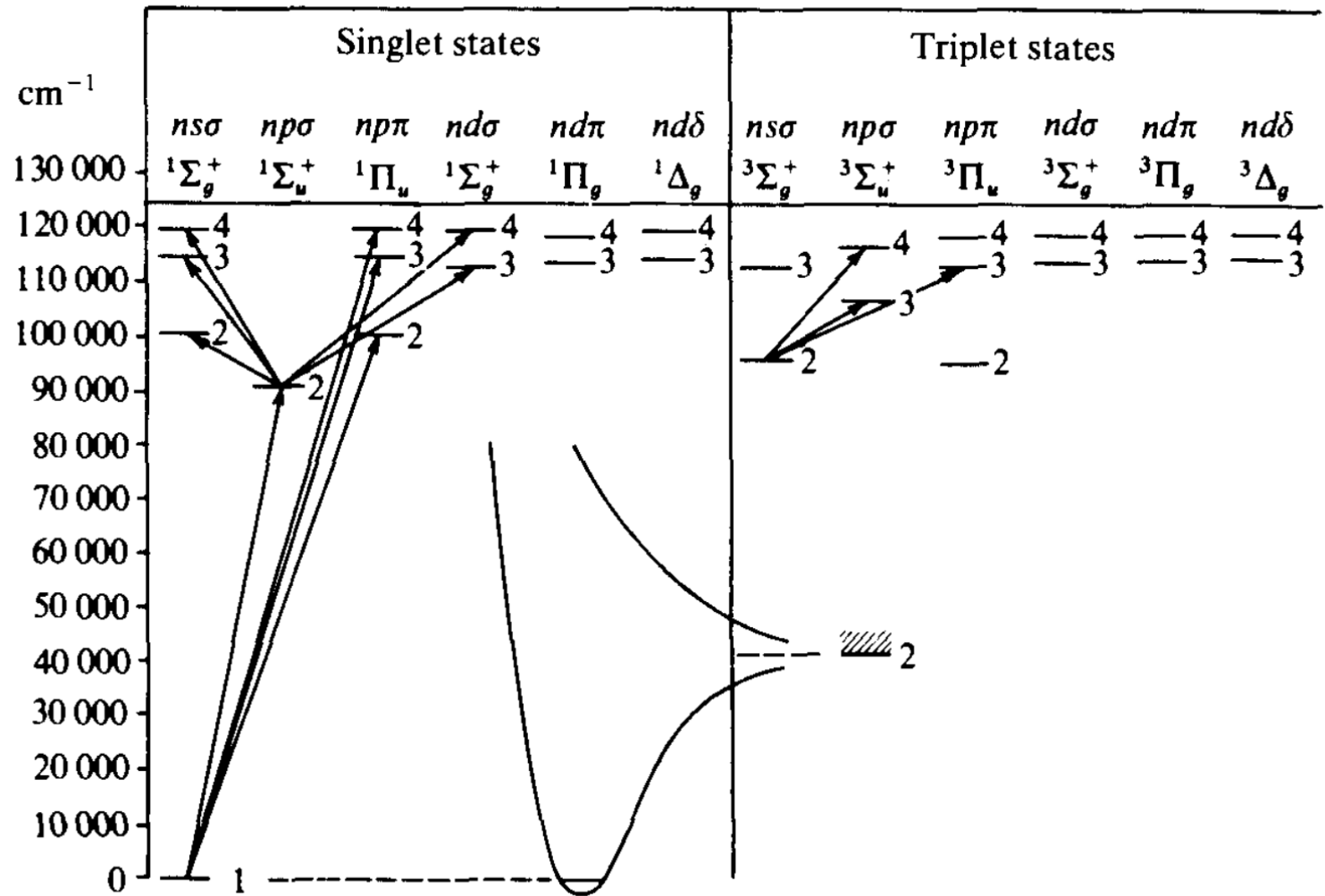
$$\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$$

$$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$$

~~$$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-$$~~

Grotrian-diagram for H₂

- Noen lovlige overganger tegnet inn
- Merk: Ingen overgang mellom singlett og triplett
- g <-> u i alle tilfeller



Lovlige overganger i O₂

- Laveste lovlig overgang tegnet inn
- Alle andre elimineres pga seleksjon
- Ved denne overgangen ...
 - strekkes bindingen
 - bindingsenergien reduseres
 - kraftkonstanten reduseres
- Overgangen populerer flere vibrasjonelle nivåer i et bånd 175-200 nm (UV)
 - (vi skal se hvorfor)
- Om de nedreste overgangene var lovlig ville vi «levd i tåka!»

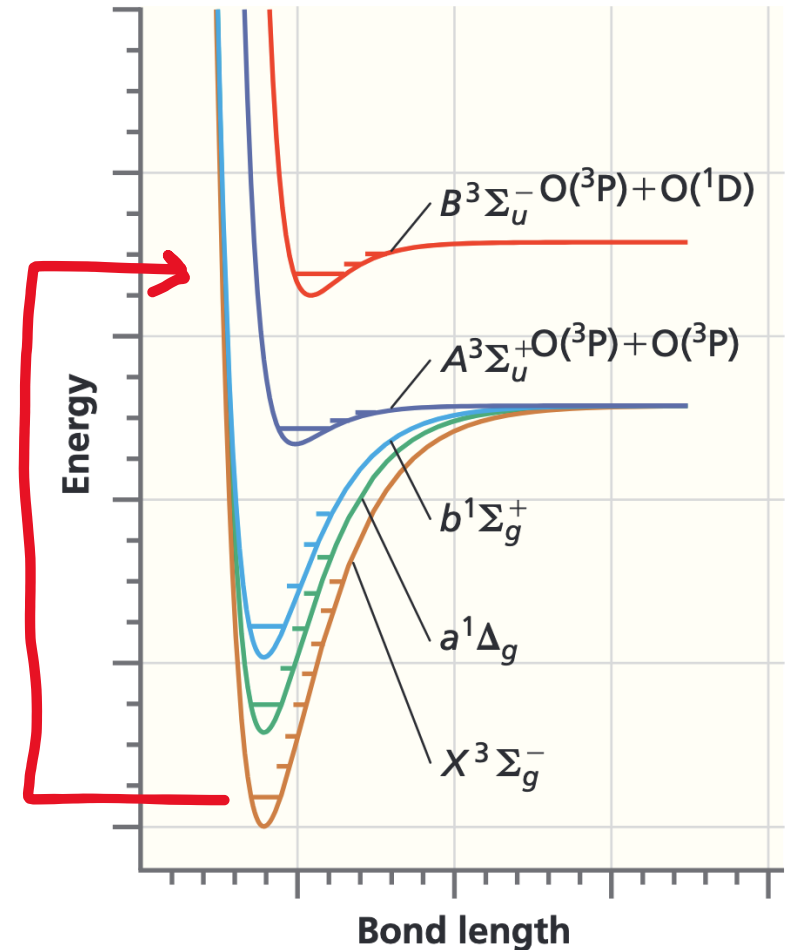
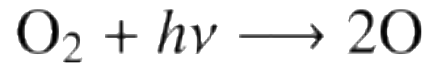


Figure 14.1

Potential energy curves for the ground state of O₂ and for the four lowest excited states.

Fotodisossiasjon av O₂

- Vi ser at overgangen potensielt kan føre til disossiasjon
 - Kjernene starter nær likevekt
 - Men ved eksitert flate er vi langt fra likevekt
 - Klassisk bevegelse: kjernene disosierer



- Maks bølgelengde for dette:
 - 242 nm (UV)
- Eneste mulige mekanisme for dannelse av ozon i atmosfæren!

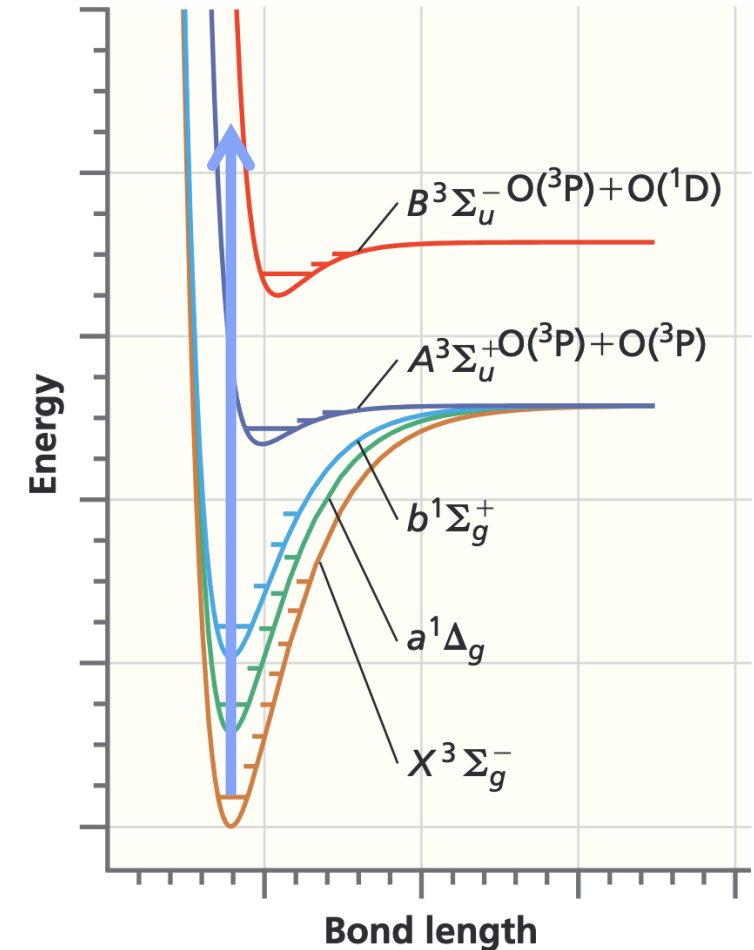


Figure 14.1
Potential energy curves for the ground state of O₂ and for the four lowest excited states.

Vibrasjonell finstruktur

Franck-Condon-faktorer

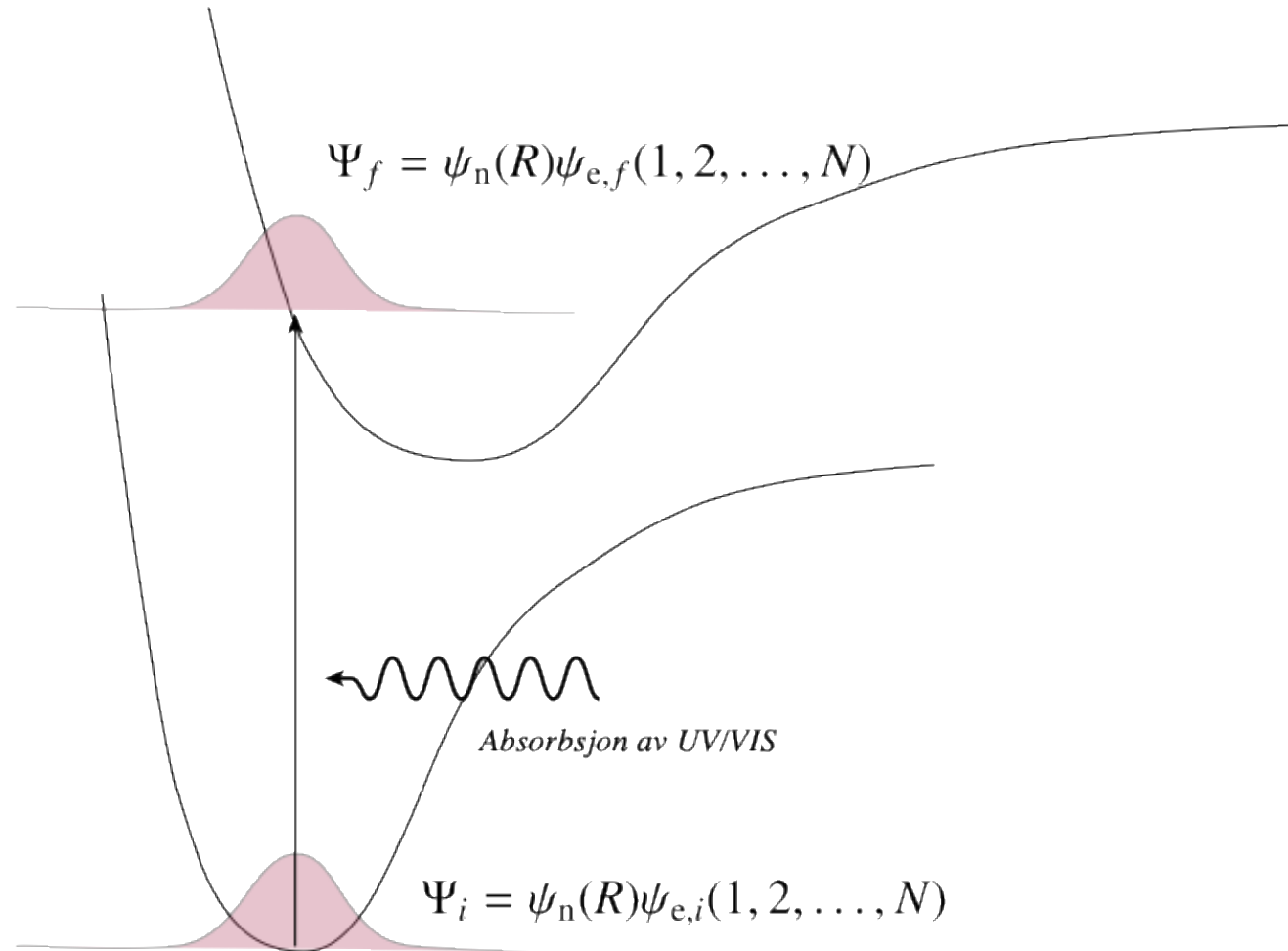
- Elektronovergangene kommer sammen med vibrasjonelle overganger
 - Vibrasjonelle overganger har mye lavere energi enn UV/VIS-lys
- Franck-Condon-faktorene gir oss sannsynligheten for disse overgangene
- Nøkkelord:
 - Overgangsdipolmoment
 - Born-Oppenheimer-tilnærmingen
 - Bølgefunksjonsoverlapp

Franck-Condon-prinsippet

- Born-Oppenheimer separerer kjerne og elektronbevegelse:

$$\Psi = \Psi_n(R)\Psi_e(1, 2, \dots, N),$$

- Elektronenes absorpsjon av energi er så og si instantan i forhold til kjernebevegelse
- Kjernebølgefunksjonen forblir uforandret i overgangen!
- Elektronisk overgang er vertikal i energi-geometri-diagrammet



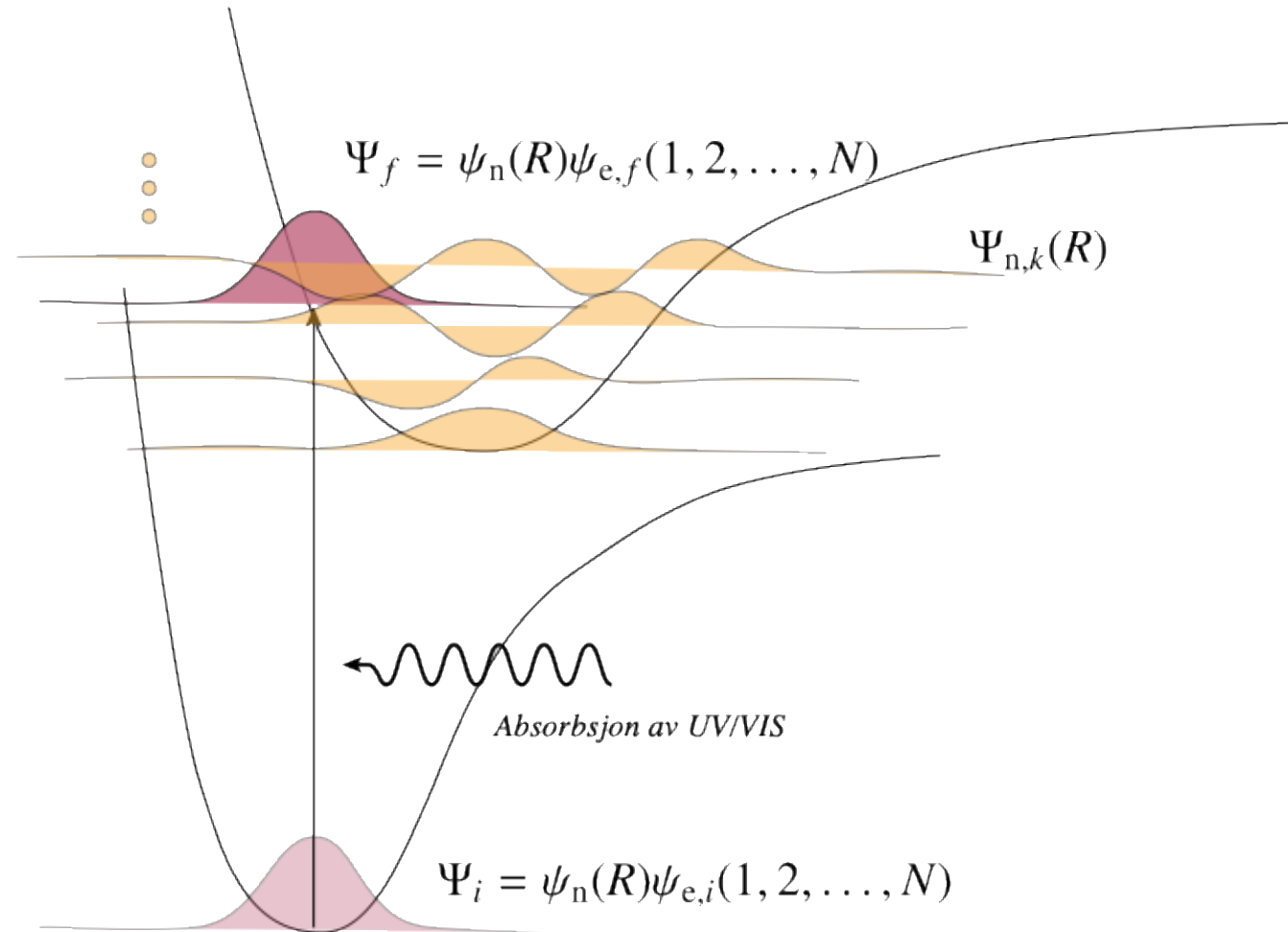
Franck-Condon-faktorer

- På den eksiterte flaten er det mange kjerneegenfunksjoner
- Energiene til disse egenfunksjonene bestemmer tilatte energier!
- Kjernefunksjonen kan ekspanderes i egenfunksjonene på den eksiterte flaten

$$\Psi_n(R) = \sum_k c_k \Psi_{n,k}(R)$$

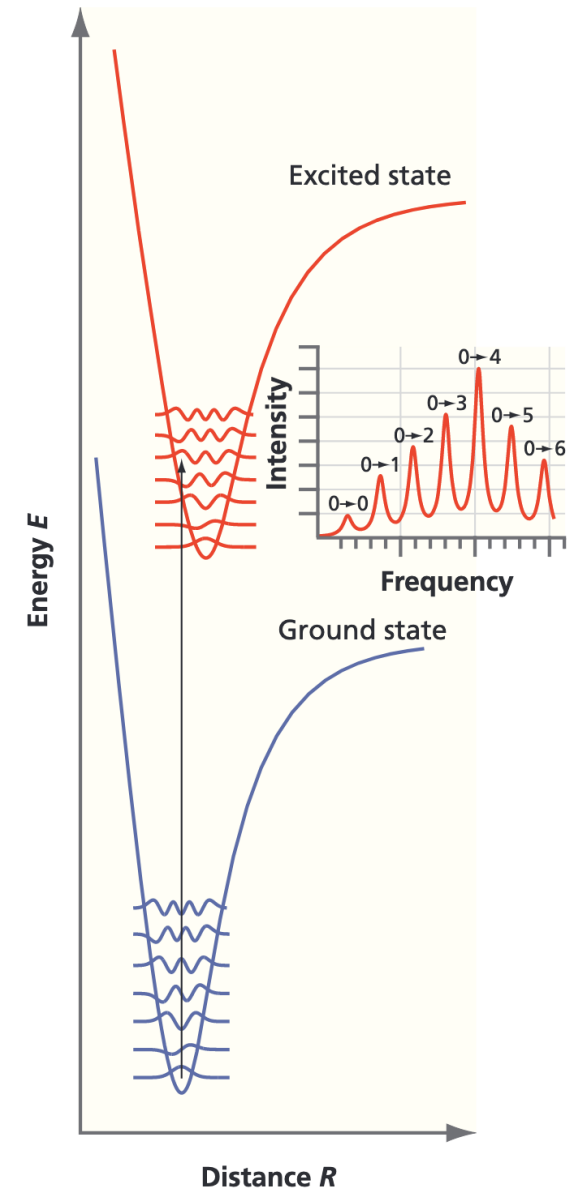
$$c_k = \langle \Psi_{n,k} | \Psi_n \rangle$$

$$|c_k|^2 = \text{F-C faktorer}$$



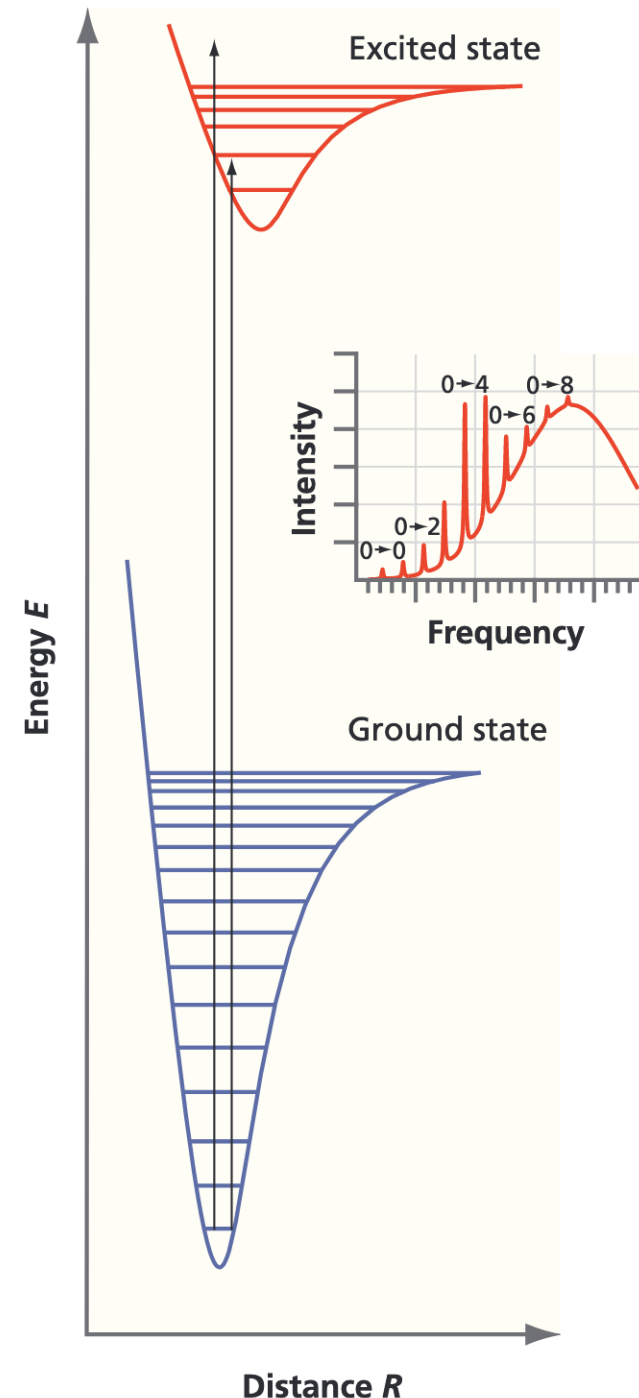
Observert spekter korellerer med F-C faktorer

- Figuren illustrerer vibrasjonelle tilstander observert ved elektroniske overganger
- Dette er veldig nyttig!
 - Kan tilpasse observerte energier til feks Morse-potensial og lære feks båndstyrke, kraftkonstant, ...



Kontinuerlig spekter

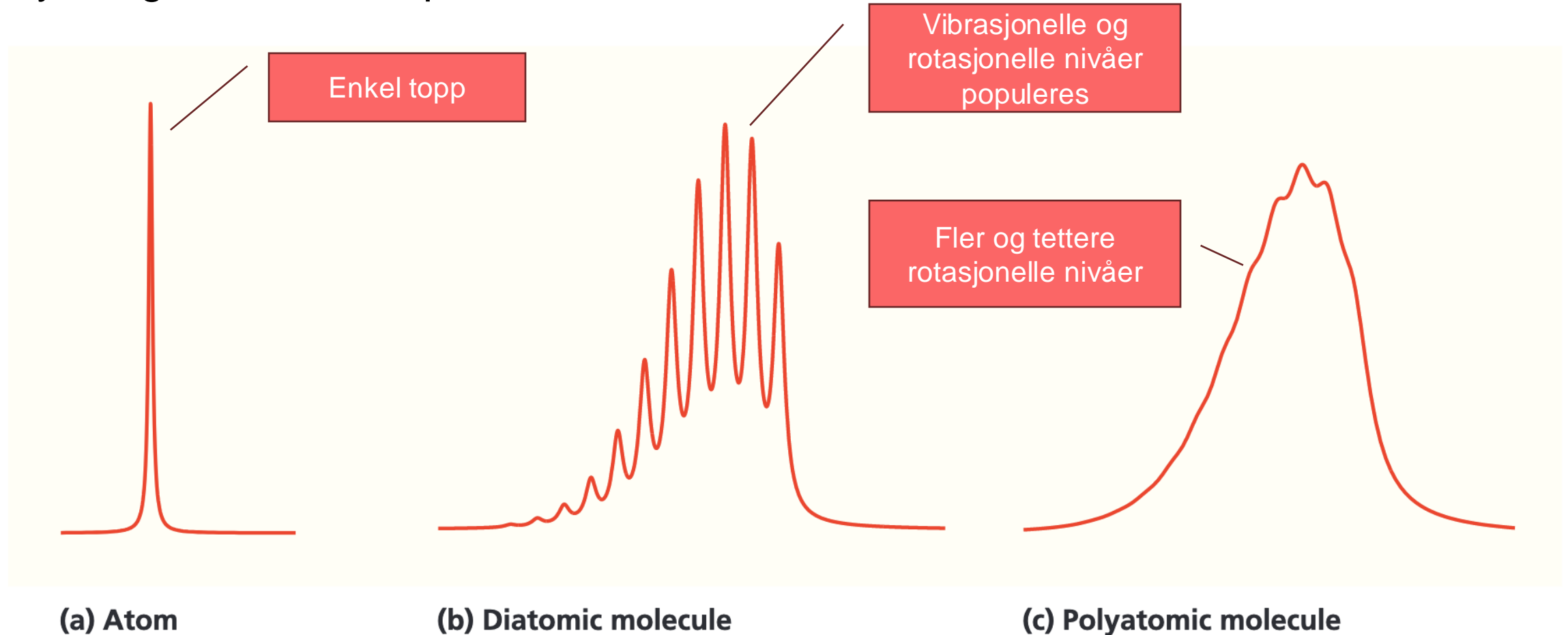
- Dersom lyset har tilstrekkelig stor energi vil kjernefunksjonen overlappe med kontinuerlig spekter for kjernebevegelse
- Vi ikke få diskrete linjer men kontinuerlig spekter
- Figuren viser karakteristisk spekter observert ved fotodissosiasjon



Polyatomiske molekyl

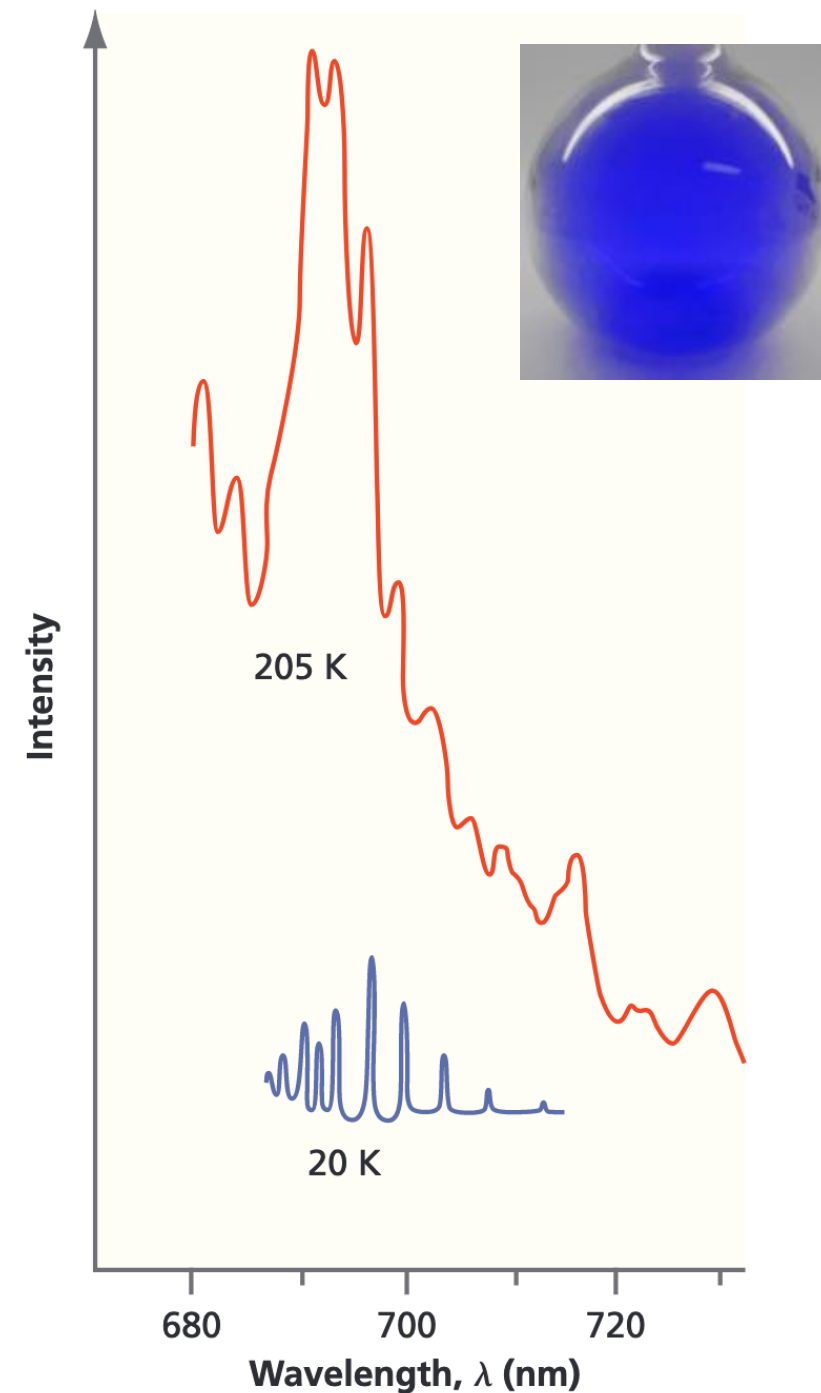
Flere atomer gir mer kompliserte UV/VIS-spektre

- Tyngre molekyl har flere rotasjonelle nivåer per cm^{-1}
- Gir ytterligere bredere spektral-features



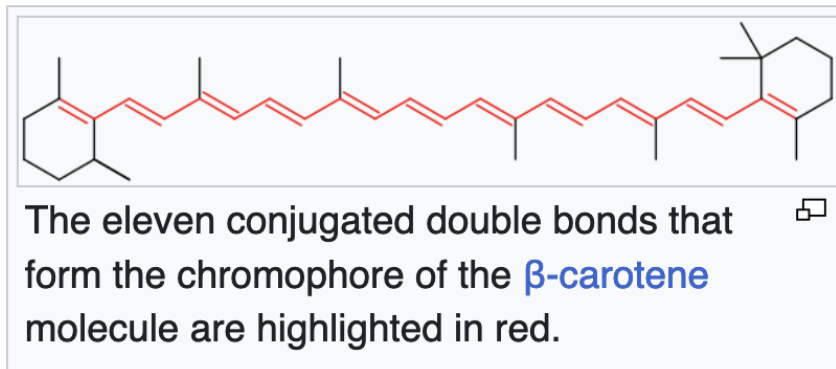
Temperaturavhengighet

- Rotasjonelle og vibrasjonelle nivåer generelt signifikant populert ved romtemperatur.
- Resultatet er svært kompliserte spektre – «spectral congestion»
- En vanlig teknikk er nedkjøling, feks ekspansjon i vakuum
- Figuren viser effekten på trifluoronitrosometan ved 20 K

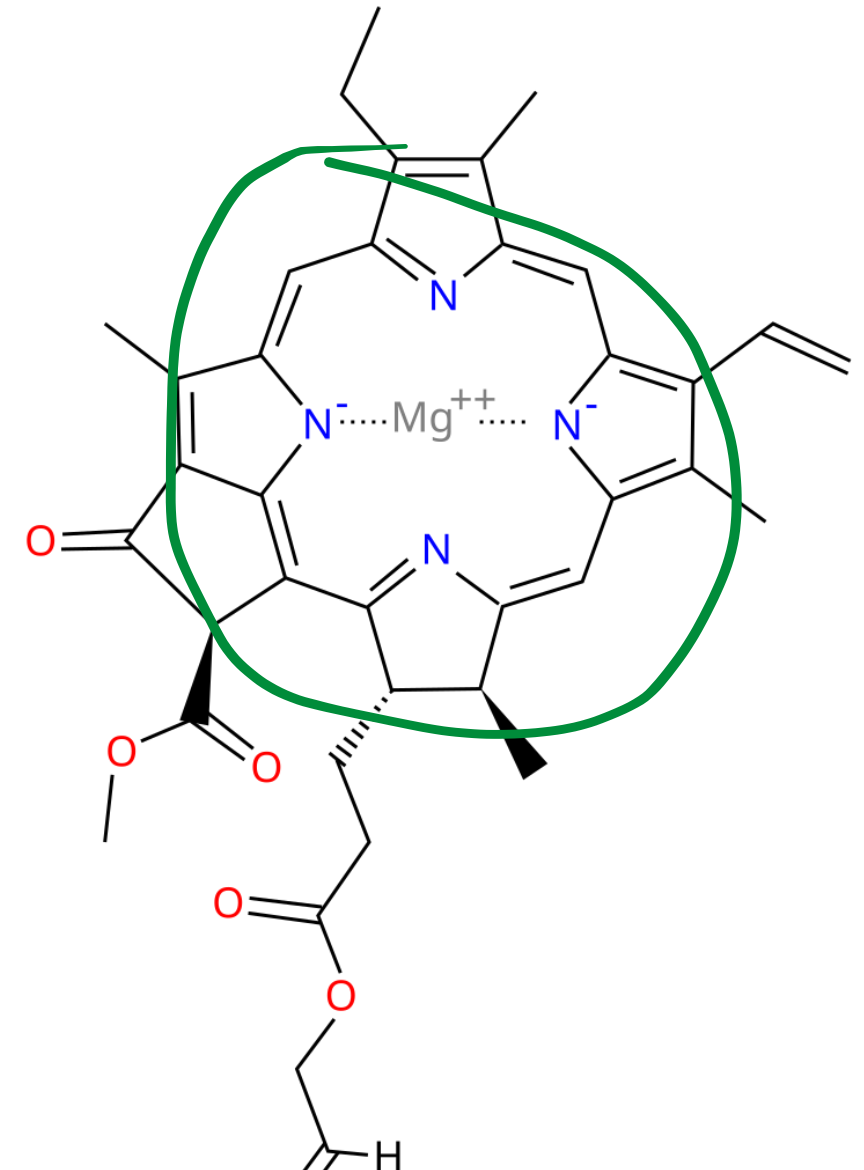


Kromoforer

- Husker fra vibrasjonell spektroskopi:
 - Karakteristiske vibrasjonsfrekvenser assosiert med atompar, funksjonelle grupper
- I elektronspektroskopi har vi kromoforer:
 - Kjemisk enhet som absorberer UV/VIS tilnærmet likt i ulike molekulære miljø
 - Til en tilnærming er spekteret til et molekyl overlagingen av kromoforers spektre

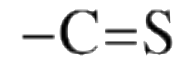
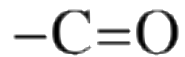
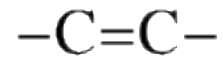


Klorofyll: En porfyrinring med overgangsmetall er kromofor



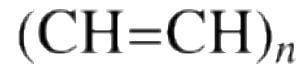
Kromoforer 2

- Vanlige kromoforer: eten, karbonyl, cyano, tiokarbonyl



- Konjugerte dobbeltbindinger, polyacetylen (som vi har sett eksempler på før!)

- beta-karoten, 1,3-butadiene ...



- Aromatiske kromoforer:

- Benzen, naftalen ...

- Eksempler fra biologi:

- Klorofyll, hemoglobin, retinal

Beer's lov og utslukningskoeffisient ϵ

TABLE 14.2 Characteristic Parameters for Common Chromophores

Chromophore	Transition	λ_{max} (nm)	ϵ_{max} (dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)
N=O	$n \rightarrow \pi^*$	660	200
N=N	$n \rightarrow \pi^*$	350	100
C=O	$n \rightarrow \pi^*$	280	20
	$\pi \rightarrow \pi^*$	190	200
NO ₂	$n \rightarrow \pi^*$	270	20
C ₆ H ₆ (benzene)	$\pi \rightarrow \pi^*$	260	200
C=N	$n \rightarrow \pi^*$	240	150
C=C—C=O	$\pi \rightarrow \pi^*$	220	2×10^5
C=C—C=C	$\pi \rightarrow \pi^*$	220	2×10^5
S=O	$n \rightarrow \pi^*$	210	1.5×10^3
C=C	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	1×10^3
C—C	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	<170	1×10^3
C—H	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	<170	1×10^3

Spinn-forbudte
overganger med
svakt signal

Veldig sterkt signal,
spinn-tillatte
overganger

- For større molekyler er seleksjonsregelen $\Delta S=0$ ikke like »streng«
- Tilnærmingene gjort i Franck-Condon-prinsippet ikke lenger like gode
- Beers lov gir attenuasjonen i absorpsjonsspektroskopi

$$\log\left(\frac{I_t}{I_0}\right) = -\epsilon lc$$