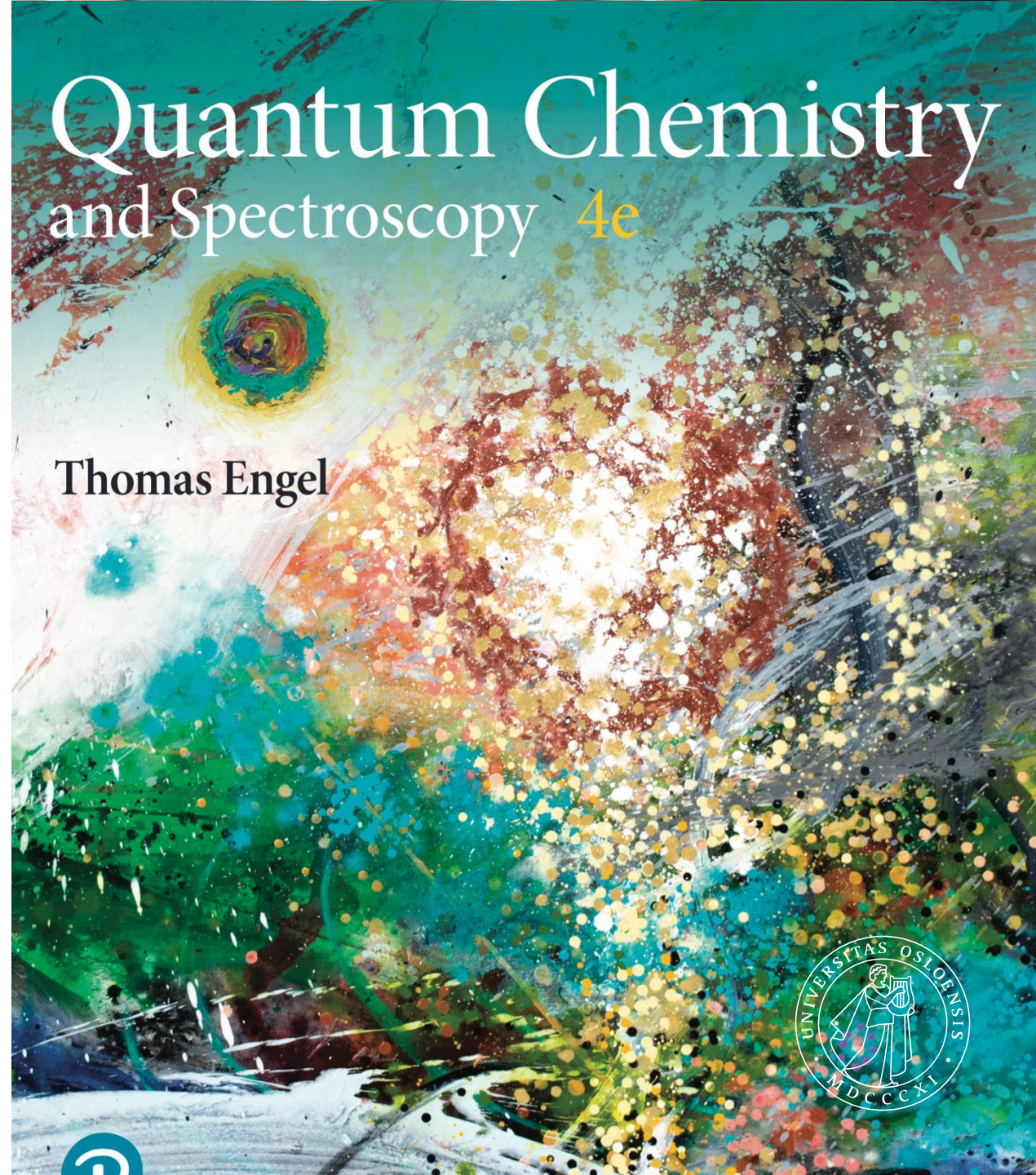


UNIVERSITETET I OSLO

KJM2601 – forelesning 16

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

24/10/2024



Kjemisk binding



Vi kan ikke forestille oss en verden uten kjemiske bindinger

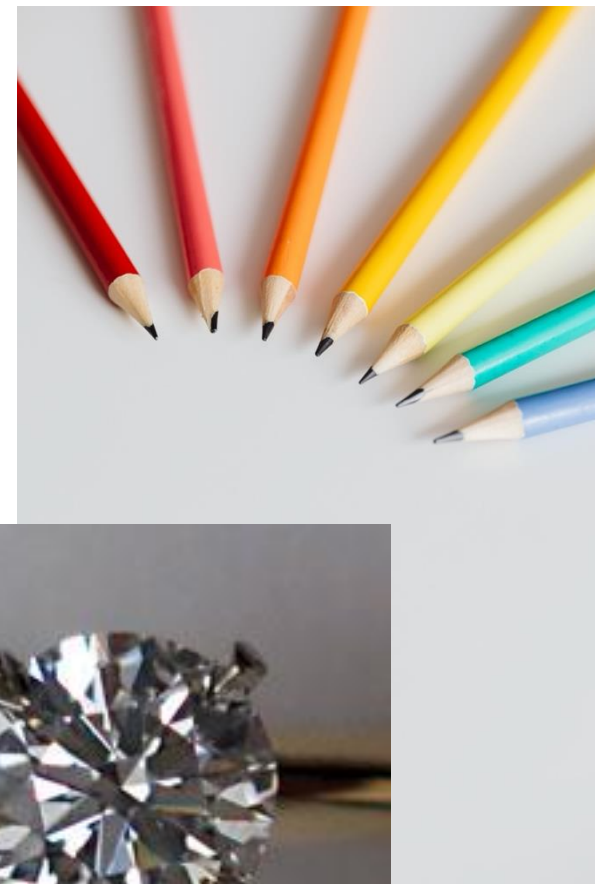
Kobber: En god leder



Vann



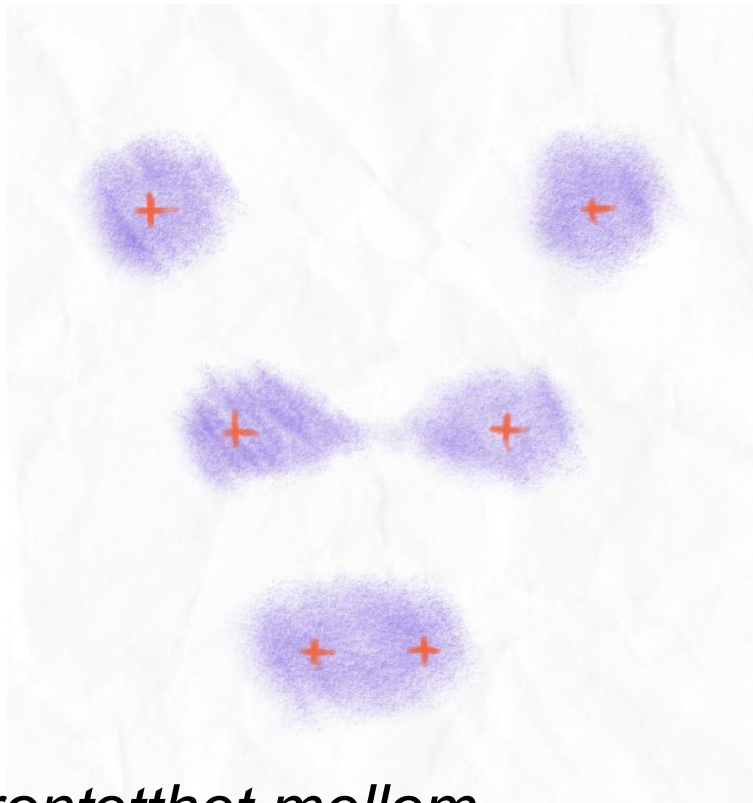
Bordsalt



*Diamant og grafitt:
To former for karbon*

Kovalente bindinger

- Atomene oppnår lukka skall ved å dele valenselektroner

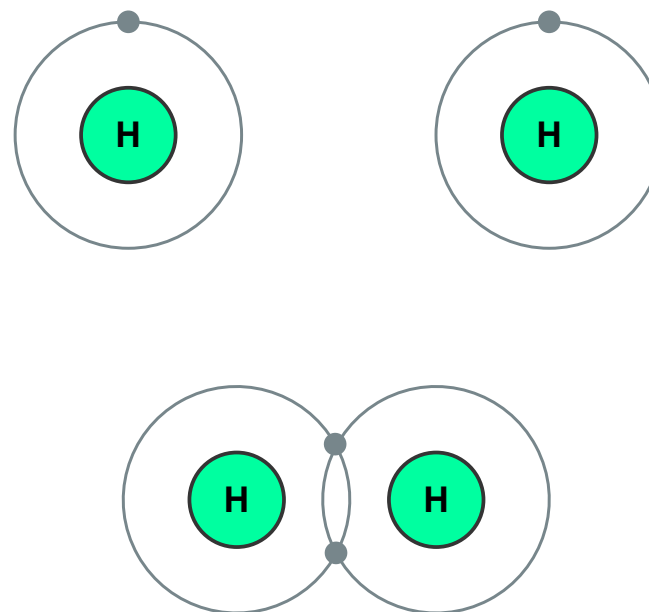


Elektrontetthet mellom protonene

Større avstand



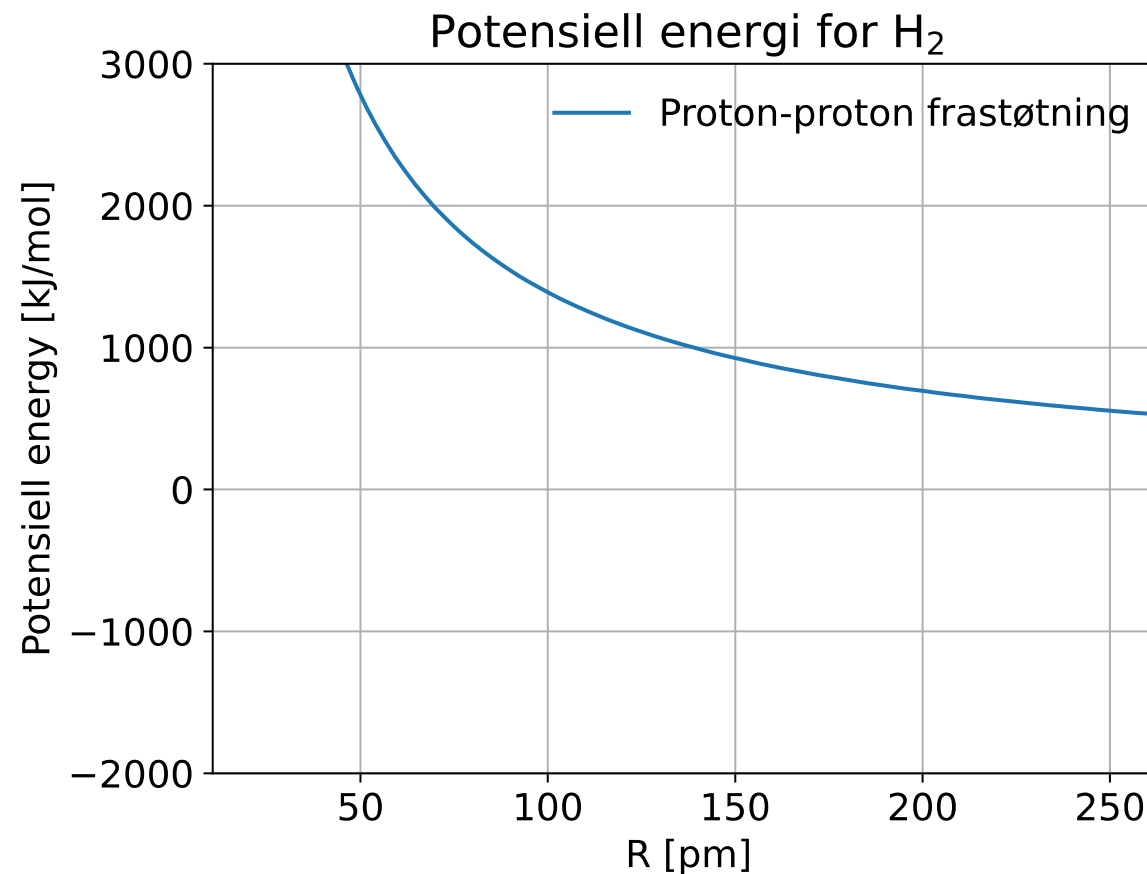
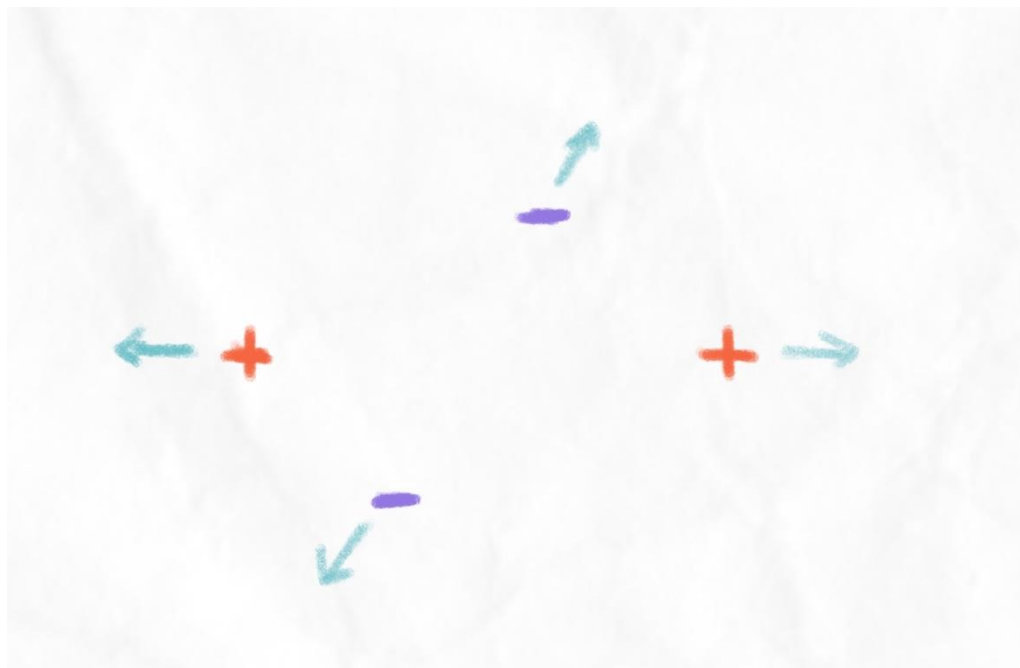
Mindre avstand



2 elektroner i innerste skall

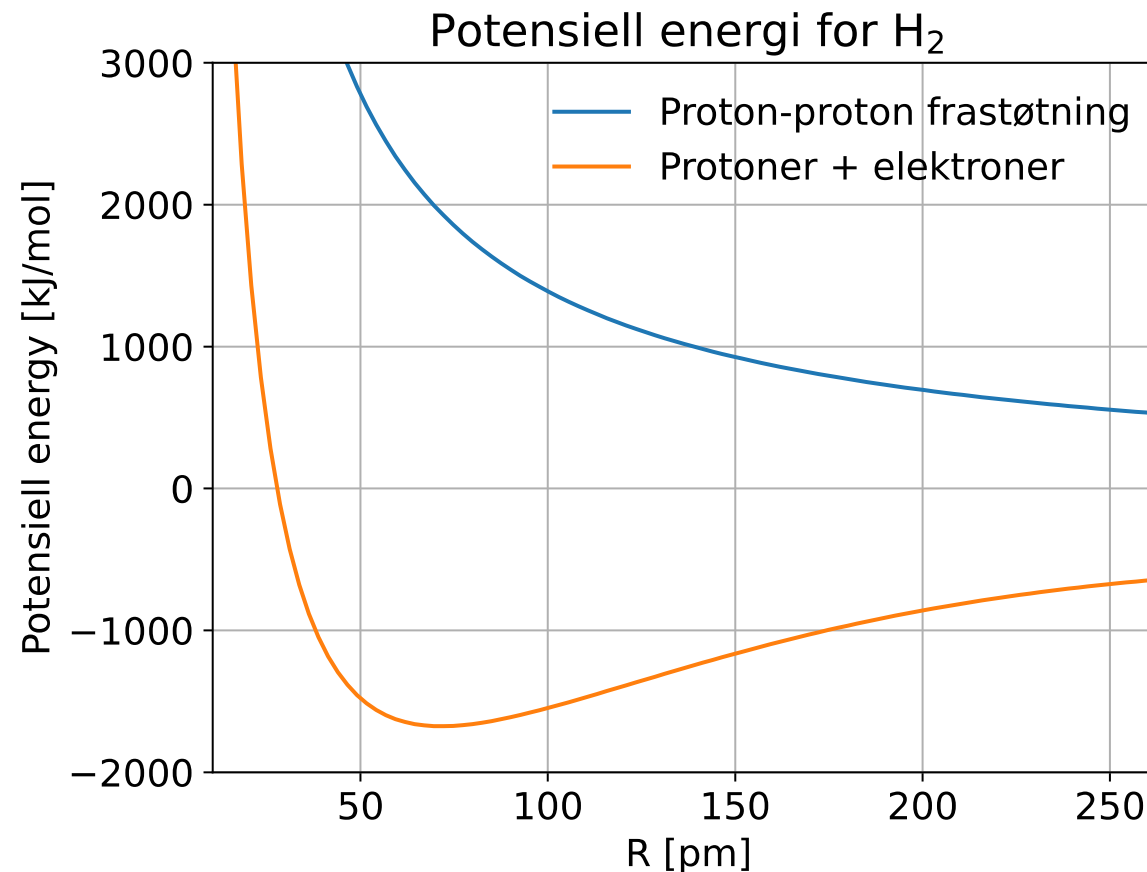
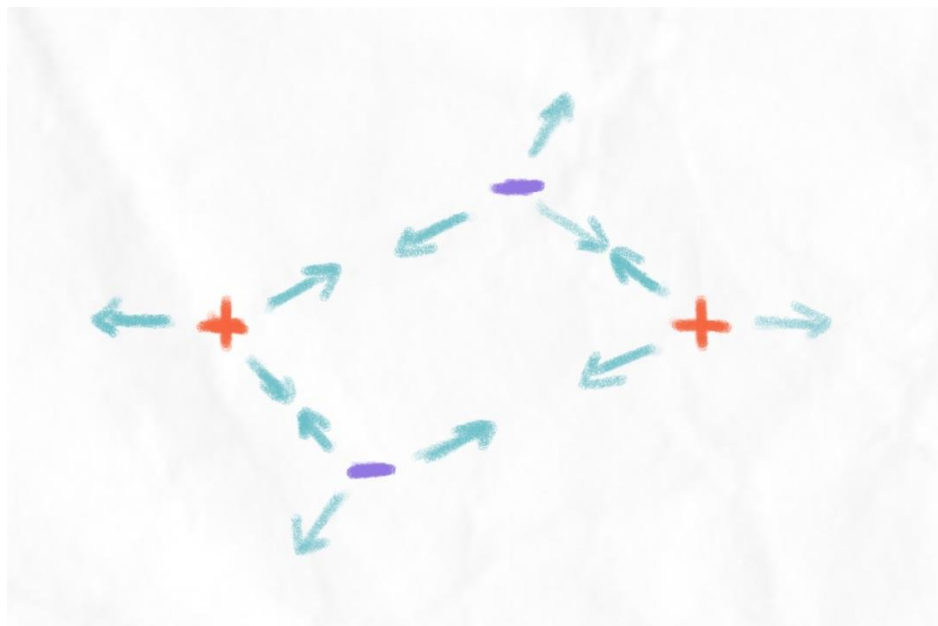
Hvordan oppstår kovalente bindinger?

- Naturen søker lavest mulig energi
- Like ladninger frastøtes



Binding mellom to H-atomer

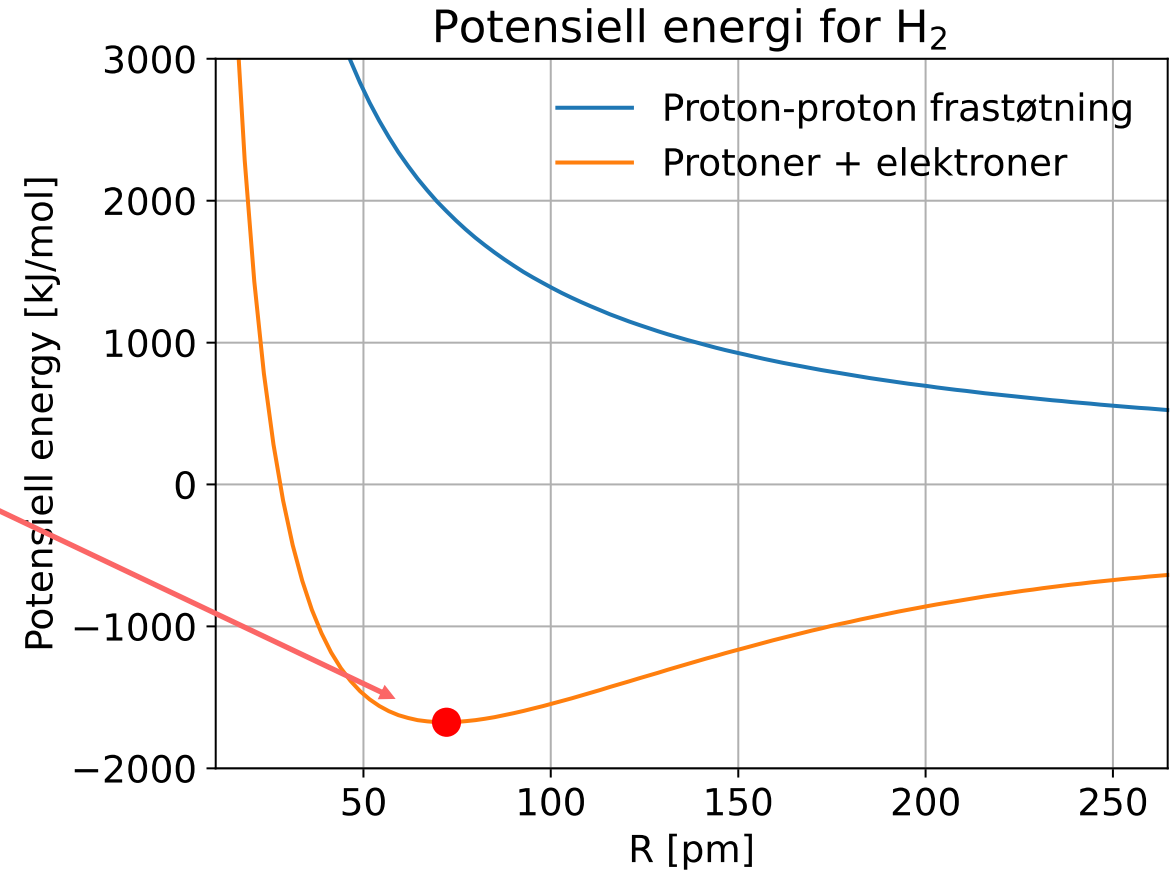
- Naturen søker lavest mulig energi
- men - protoner og elektroner tiltrekkes



*Kvantekjemiske beregninger med
coupled-cluster-teori*

Binding mellom to H-atomer

- Naturen søker lavest mulig energi
- men - protoner og elektroner tiltrekkes
- Likevekt ved $R = 72 \text{ pm}$



Kovalent binding i toatomige molekyl

- Vi skal studere binding i toatomige molekyl
- LCAO-metoden for kombinasjon av AOer til MOer
 - (Nå er det faktisk molekylers orbitaler!)
- Hartree-Fock for molekyler

Born-Oppenheimer-tilnærmingen

Molekylets partikler

- N elektroner, ladning e , masse m_e

$$r = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

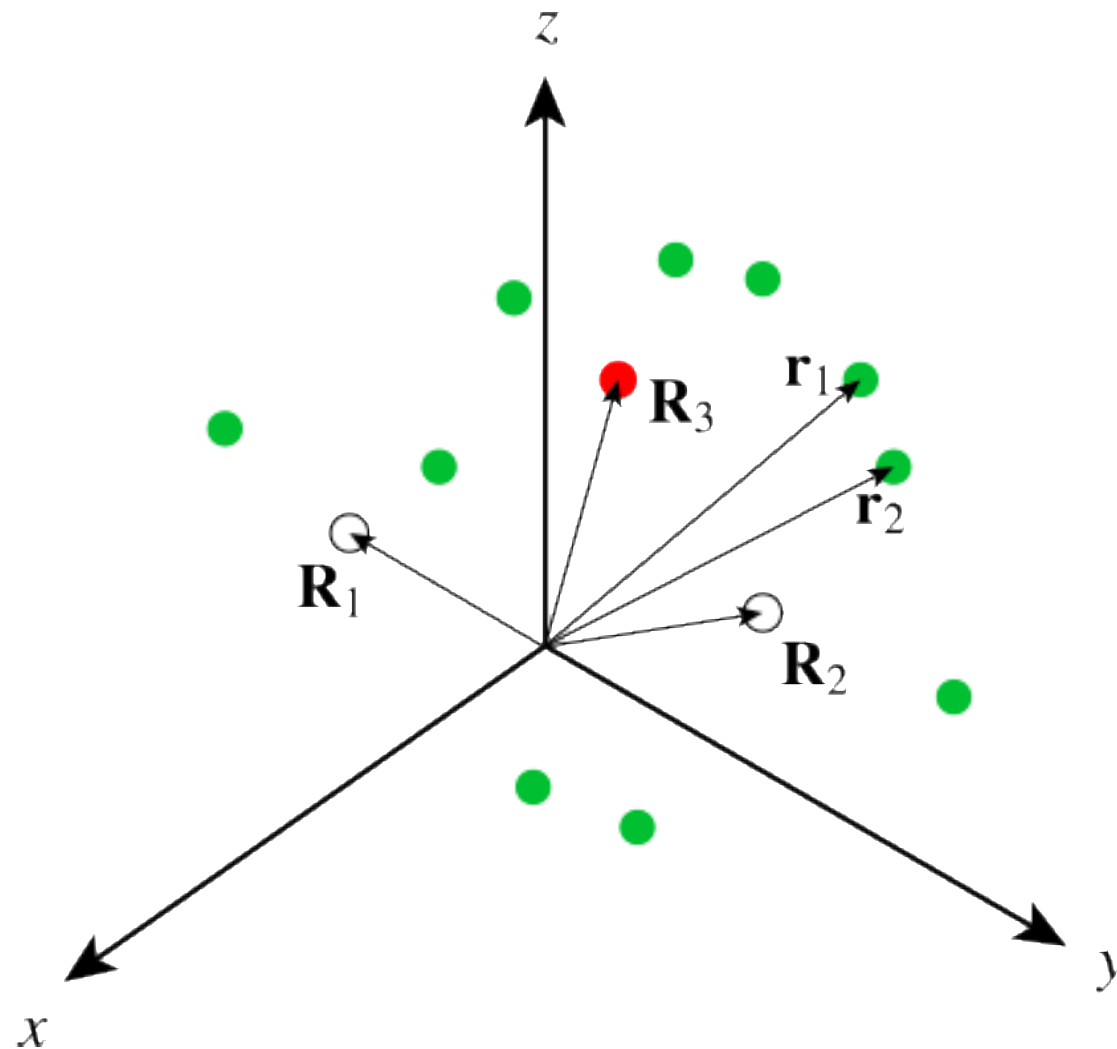
- N_{nuc} kjerner, ladning $-eZ_a$, masse M_a

$$R = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_{N_{nuc}})$$

- *Kjernene er tunge*

$$\frac{m_{proton}}{m_e} \approx 1836$$

- De vil bevege seg sakte



Fastklemt kjerne-tilnærming

- Vi antar først at kjernene ligger i ro
- Kun elektronene er kvantemekaniske

$$\Psi_e = \Psi_e(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N).$$

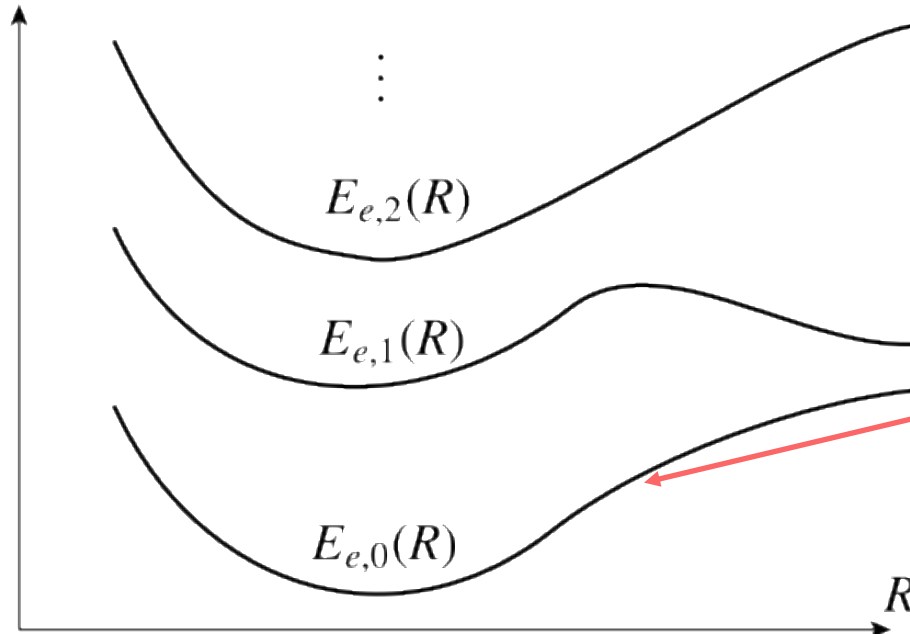
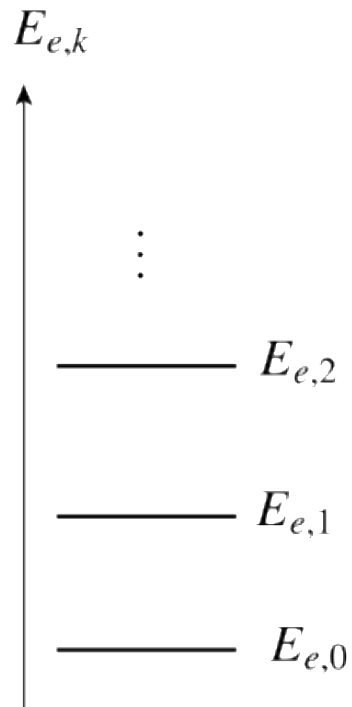
- Hamiltonoperator:

$$\begin{aligned}\hat{H}_e &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^{N_a} \frac{-e^2 Z_a}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_a|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\ &= \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}\end{aligned}$$

- Vi løser tidsuavhengig SL: $\hat{H}_e \Psi_{e,k} = E_{e,k} \Psi_{e,k}, \quad \langle \Psi_{e,k} | \Psi_{e,k} \rangle = \int d^N r |\Psi_{e,k}|^2 = 1$

Potensialenergiflaten

- Vi løste SL for fiksert R
- Varierer vi R får vi potensialenergiflater

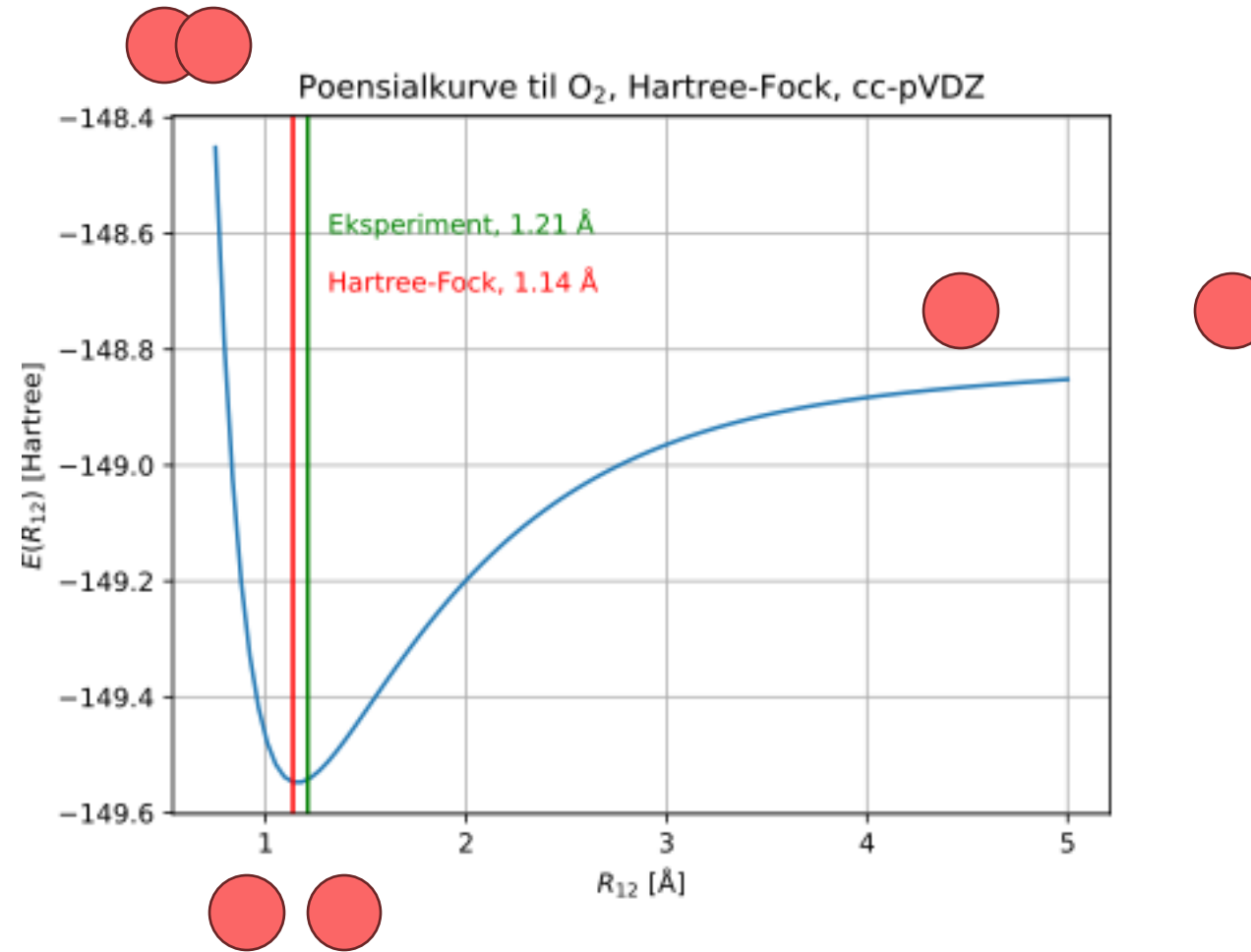


For hvert punkt på kurven har vi også en bølgefunksjon

$$\Psi_{e,0}(R)$$

Eksempel: O₂

- Hartree-Fock-beregning (for molekyler)
- Tydelig minimum rundt 1.14 Å
- Restaurerende krefter vekk fra likevekt



Litt om MO-teori

Hva er MO-teori?

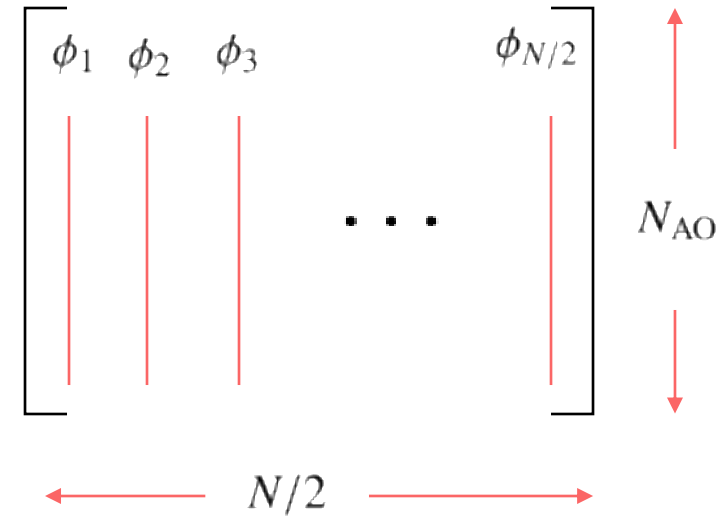
- Den generelle ideen at elektron-bølgefunksjonen er en Slater determinant

$$\Psi_e(1, 2, \dots, N) = [\phi_1 \overline{\phi_1} \cdots \phi_{N/2} \overline{\phi_{N/2}}]$$

- Hver spinn-orbital ekspanderes: LCAO

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{p=1}^{N_{AO}} C_{pi} \chi_p(\mathbf{r})$$

$$C^{\text{occ}} = [C_{pi}] =$$



- Variasjonsprinsippet: Minimering av elektronisk energi bestemmer MO-koeffisientmatrisen C

Virtuelle orbitaler

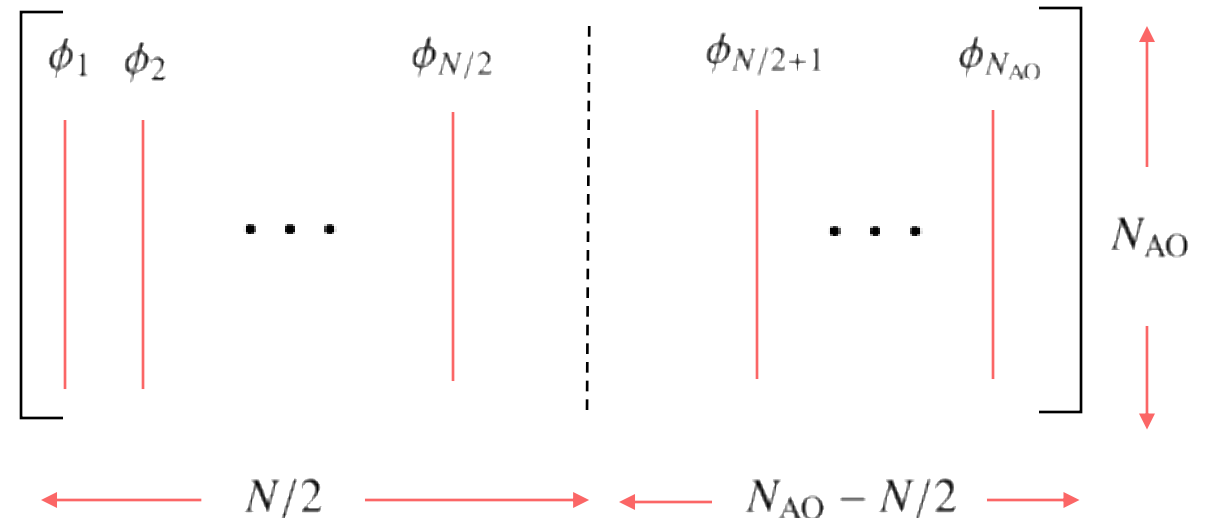
- Variasjonsprinsippet gir også virtuelle orbitaler, som ikke er med i grunntilstanden

i = okkupert
a = virtuell/ikkeokkupert

$$\phi_a(\mathbf{r}) = \sum_{p=1}^{N_{\text{AO}}} C_{pa} \chi_p(\mathbf{r})$$

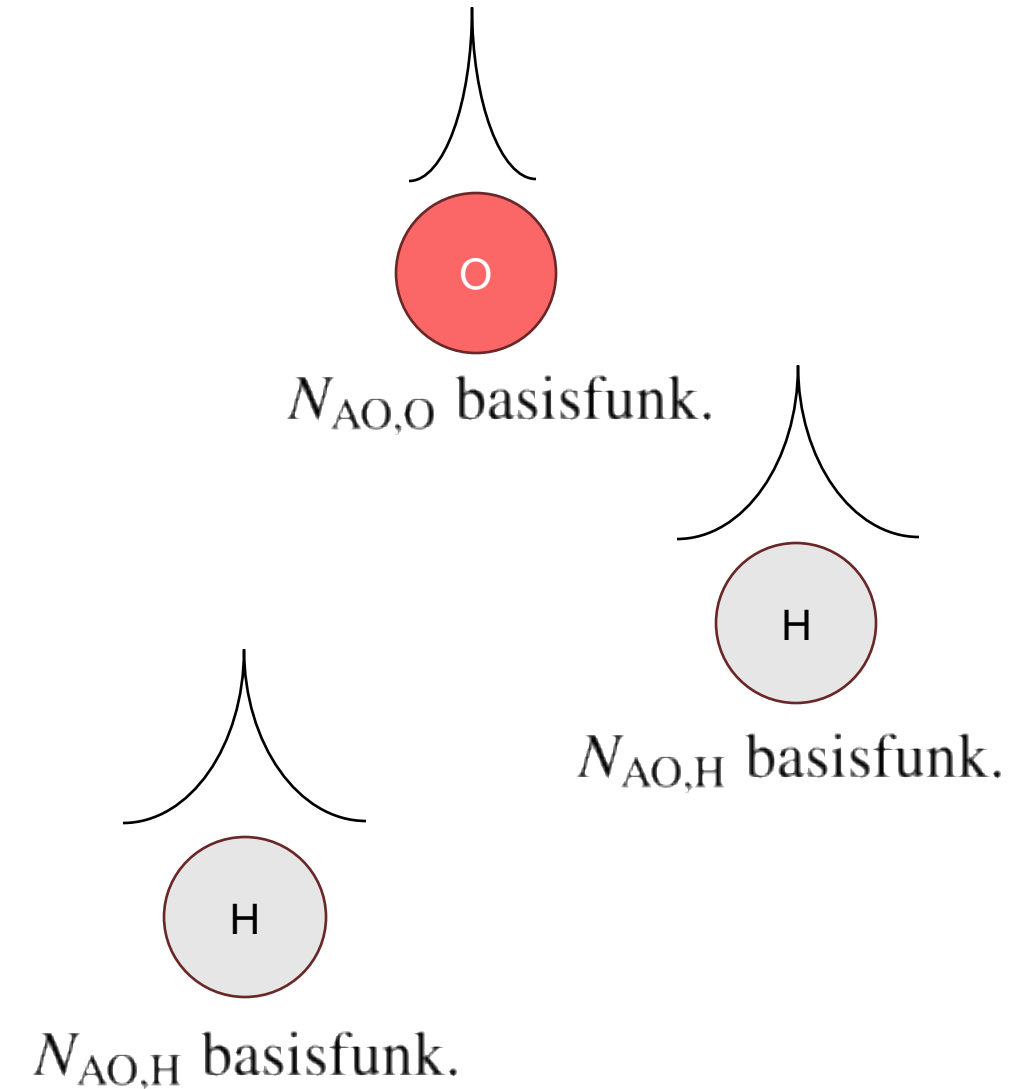
$$C = [C_{pq}] = [C_{pi} \mid C_{pa}] =$$

Partisjonering i 2
blokker



AO-basis

- Hver kjerne i molekylet får tilordnet et basissett
- Det totale basissettet er samlingen av alle disse
- Navnet på basisen definerer typisk alle basisfunksjoner for alle atomer entydig
 - Nok å spesifisere navnet på basisen
 - Se PySCF-introduksjonen for eksempler
- Basisfunksjonene er typisk radialfunksjoner x kuleflatefunksjoner



$$N_{AO} = 2N_{AO,H} + N_{AO,O}$$

LCAO + Variasjonsprinsipp = Hartree-Fock

- Det vi har beskrevet er til nå Hartree-Fock utvidet til molekyler
 - Det er ingen grunn til å stoppe ved atomer!
- I generell MO-teori kan vi gjøre ytterligere tilnærminger
 - Eksempel: I modellen under tar vi vekk vekselvirkningene mellom elektronene
 - Hartree-Fock med ulike tilnærminger kalles semiempiriske metoder



Kvalitativ modell for kjemisk binding

Kvalitativ modell for kovalent binding

- Vi skal se på modellen i Engel, kap. 12
- Kjemisk binding i toatomige molekyl
- Vi endrer notasjonen litt, ellers det samme
 - Hvorfor ikke gjøre modellen til en komplett MO-teori?
 - MO-teori er viktig
 - Standard notasjon

Kvalitativ modell

- To-atomig molekyl «AB»
- 1 AO per atom, 2 elektroner
- Bil bruke LCAO for å finne MOer

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

$$C^{\text{occ}} = [c_A \ c_B]$$

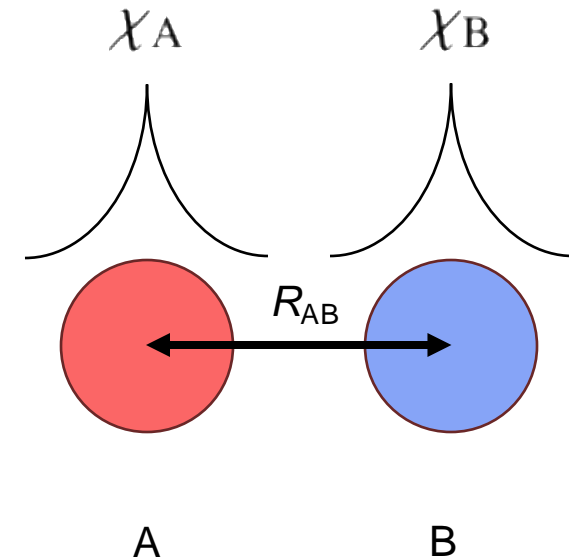
$$\Psi_e = [\phi \bar{\phi}]$$

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_A + \hat{V}_B + \hat{V}_{ee}$$

Vi ser bort fra denne

Veldig simpel
matrise!

- Sammenliknet med Engel kap. 12.1:
 - Vi har 2 elektroner, Engel kun 1
 - Men matematikken er den samme!



Forventningsverdi for energi

- Totalenergien blir 2 ganger 1-elektron-energi (vi beviser ikke dette)

$$\langle \Psi | \hat{H}_e | \Psi \rangle = 2 \langle \phi | \hat{H}_e | \phi \rangle, \quad \hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_A + V_B$$

Kjernepotensial

$$E = 2 \frac{\langle \phi | \hat{H}_e | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \quad \phi = c_A \chi_A + c_B \chi_B$$

- Formen på H_e er ikke viktig her og nå!
 - Det viktige er at elektronvekselvirkningen er borte
- (Situasjonen er veldig lik «partikkel i boks LCAO-modellen» fra tidligere)

Hvordan minimerer vi en funksjon?

- Ved lokalt minimum:

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

- **Merk:** Denne betingelsen kan også gi sadelpunkter og maksima
- I vårt tilfelle: derivere teller og nevner, bruke at

$$\left(\frac{f}{g}\right)' = \frac{f'g - g'f}{g^2}$$

Teller og nevner, matriseelementer

- Vi regner ut telleren

$$\langle \phi | \hat{H}_e | \phi \rangle = \langle c_A \chi_A + c_B \chi_B | \hat{H}_e | c_A \chi_A + c_B \chi_B \rangle = c_A^2 H_{AA} + c_B^2 H_{BB} + 2c_A c_B H_{AB}$$

- ... og nevneren:

$$\begin{aligned} \langle \phi | \phi \rangle &= \langle c_A \chi_A + c_B \chi_B | c_A \chi_A + c_B \chi_B \rangle = c_A^2 S_{AA} + c_B^2 S_{BB} + 2c_A c_B S_{AB} \\ &= c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S_{AB} \end{aligned}$$

- Matriseelementer:

$$H_{AB} = H_{BA} = \langle \chi_A | \hat{H}_e | \chi_B \rangle$$

$$S_{AB} = S_{BA} \langle \chi_A | \chi_B \rangle$$

$$S_{AA} = \langle \chi_A | \chi_A \rangle = 1$$

$$S_{BB} = \langle \chi_B | \chi_B \rangle = 1$$

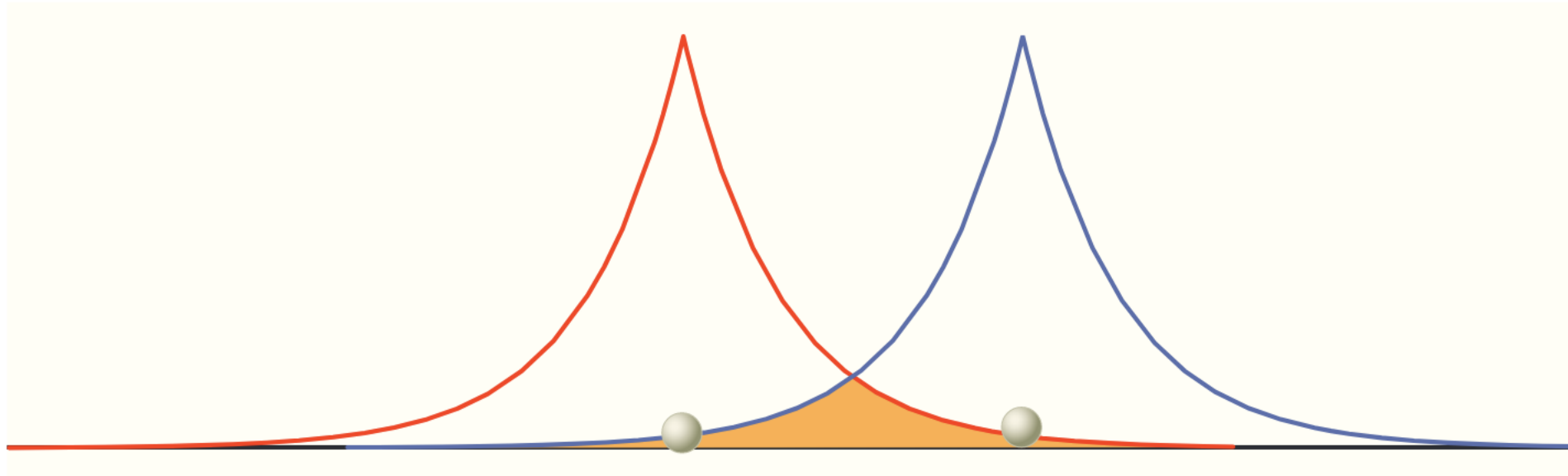
De andre tilsvarende
definert

«overlapp»

Vi antar dette, det er
standard og ikke noen
restriksjon

Overlappet illustrert

- Jo nærmere atomene er, jo større er overlappet – generelt
- Avhenger også av orbitalene og atomenes beskaffenhet!



Derivasjon av energien

- Litt mer generelt enn i boka:

$$\langle \phi | \hat{H}_e | \phi \rangle = c_A^2 H_{AA} + c_B^2 H_{BB} + 2c_A c_B H_{AB} = c^T H c, \quad c = \begin{bmatrix} c_A \\ c_B \end{bmatrix}, \quad H = \begin{bmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{bmatrix}$$

$$\langle \phi | \phi \rangle = c^T S c, \quad S = \begin{bmatrix} S_{AA} & S_{AB} \\ S_{BA} & S_{BB} \end{bmatrix}$$

- Derivasjon mhp c_A (tilsvarende for B):

$$\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial c_A} E = \frac{(Hc)_A - (c^T H c)(Sc)_A}{(c^T S c)^2} = (c^T S c)^{-1} [Hc - \epsilon S c]_A$$

Verdien av $E/2$ i
løsningen

A-komponent av
matrise-vektor-produkt

Generalisert egenverdiproblem

- Vi ender opp med denne likningen:
 - Finn ϵ og c slik at

$$Hc = \epsilon S c$$

- Generalisert egenverdiproblem, med sekulærlikning

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - \epsilon & H_{AB} - \epsilon S_{AB} \\ H_{BA} - \epsilon S_{AB} & H_{BB} - \epsilon \end{vmatrix} = 0$$

Polynom av grad 2, så
denne kan vi løse!

- Løsninger et komplisert uttrykk, se (12.12) i boka. Men for homonukleære molekyler «AA»:

$$\epsilon_1 = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S_{AB}}, \quad \epsilon_2 = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S_{AB}}$$

Egenvektorene

- Egenverdiene var:

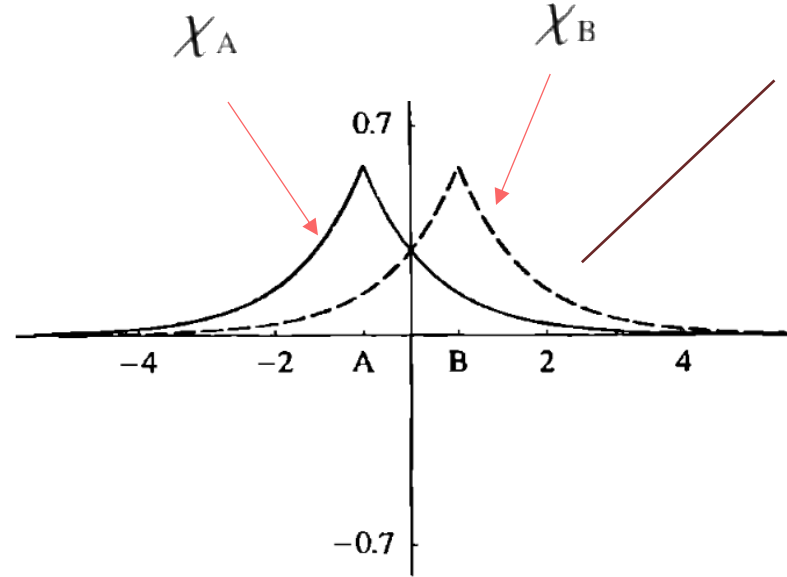
$$\epsilon_1 = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S_{AB}}, \quad \epsilon_2 = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S_{AB}}$$

- Vi har (se Eksempelproblem 12.1 i boka):

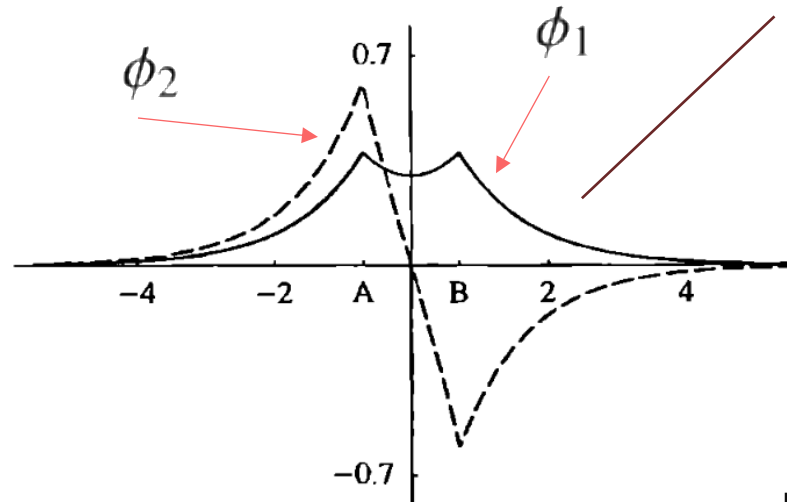
$$c_A = c_B \quad \text{for egenverdi } \epsilon_1$$

$$c_A = -c_B \quad \text{for egenverdi } \epsilon_2$$

Hvordan ser orbitalene ut?

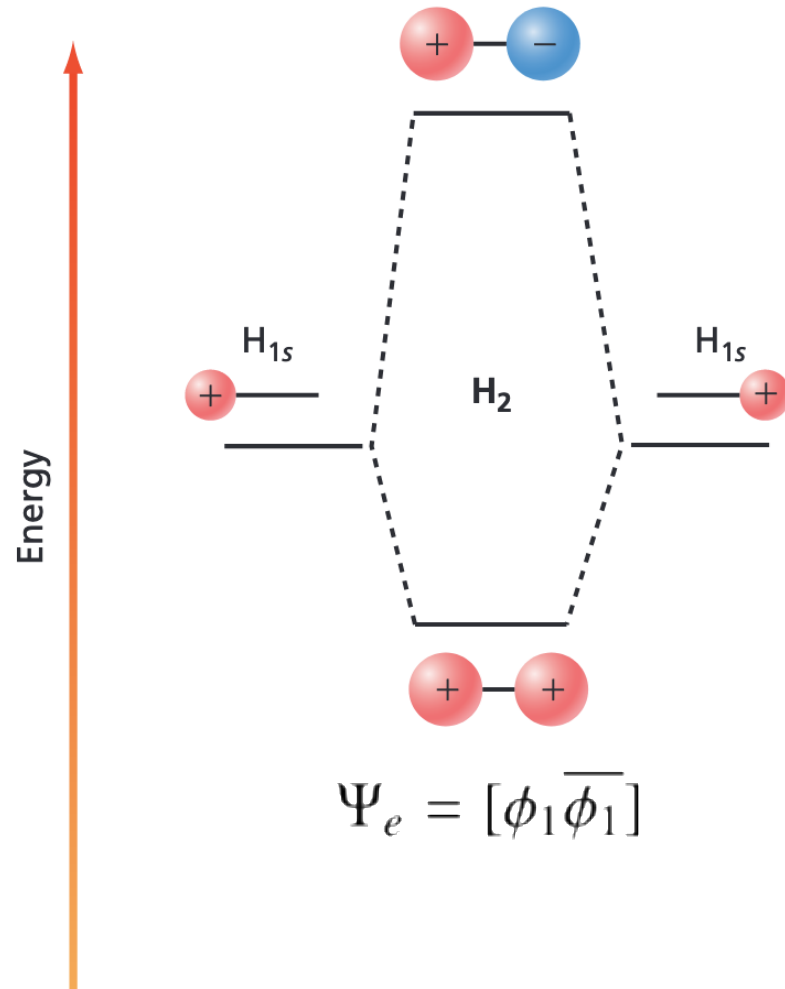


AOene
Lokalisert på atomene



MOene
Delokalisert på atomene

MO-energidigram



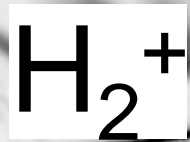
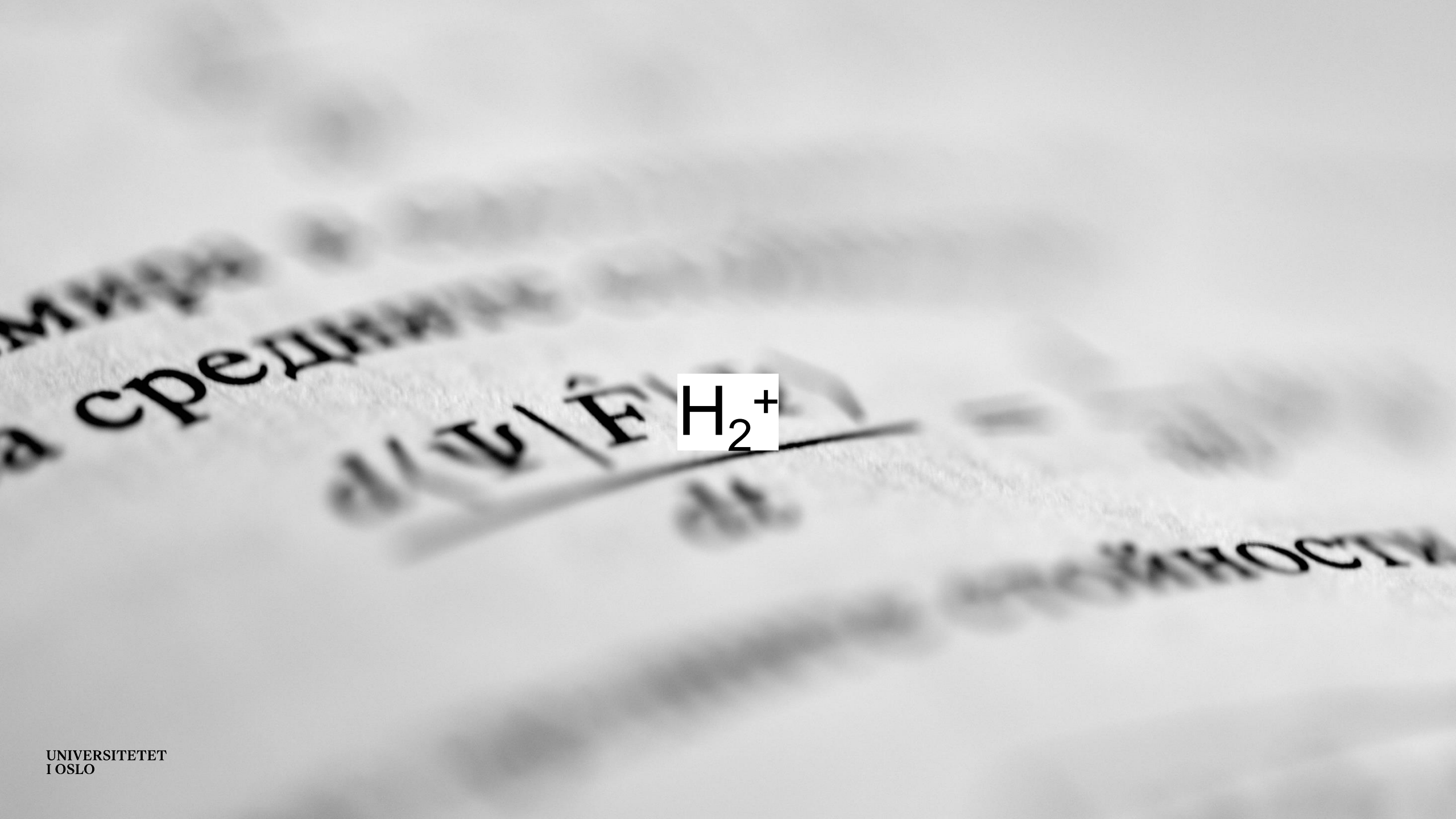
$$\epsilon_2 = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S_{AB}}$$

$$\epsilon_1 = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S_{AB}}$$

Gitt at $H_{AB} < 0$ har vi alltid en senkning av energien i nederste MO

Gitt at $S_{AB} > 0$ har vi alltid at øverste MO er hevet mer enn nederste er senket

2-elektron-bølgefunksjonen har lavere energi – binding!



Anvendelse av modellen på 1 elektron

- H_2^+ - kun 1 elektron
- Tilnærmingen at elektronene ikke vekselvirker ikke lenger en tilnærming

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_b} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} \quad \hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_b} \right)$$

- De 2 AOene er 1s-funksjoner, plassert på hver H-kjerne:

$$\phi_{H1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\zeta}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\zeta r/a_0}$$

ζ er en slags effektiv kjerneladning, kan optimere energien med hensyn på denne for en mer fleksibel MO-modell

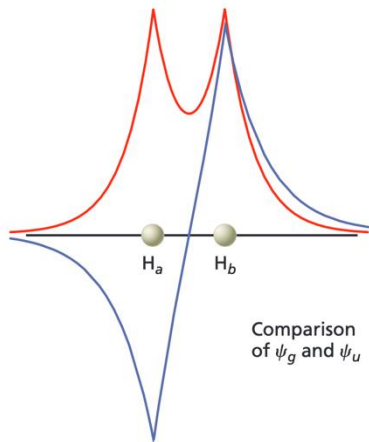
- MOene:

$$\psi_g = c_g(\phi_{H1s_a} + \phi_{H1s_b})$$

$$\psi_u = c_u(\phi_{H1s_a} - \phi_{H1s_b})$$

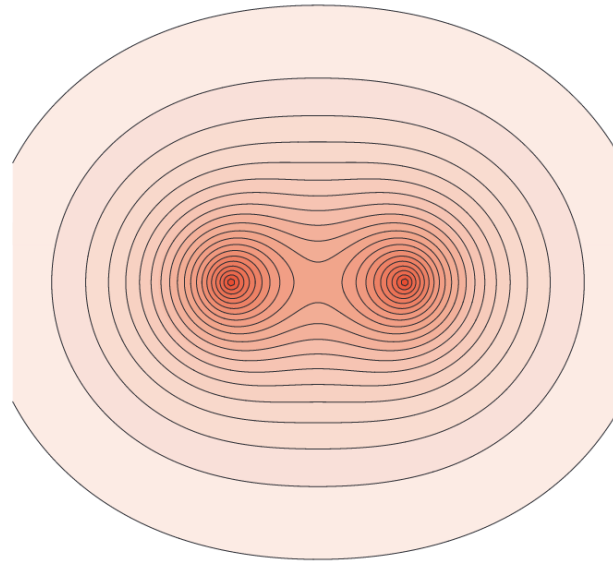
Inversjonssymmetri

- Ionet er inversjonssymmetrisk
- Bølgefunksjonene arver denne symmetrien:
 - g = gerade (jamn)
 - u = ungerade (odde)

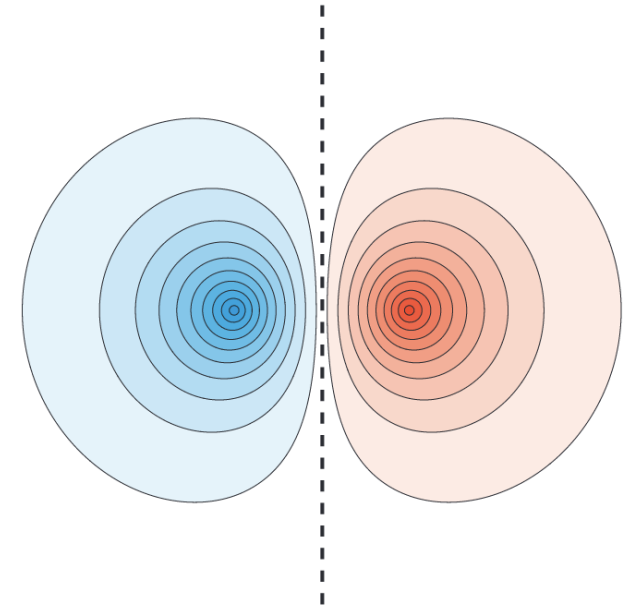


$$\psi_g(\mathbf{r}) = \psi_g(-\mathbf{r})$$

$$\psi_u(\mathbf{r}) = -\psi_u(-\mathbf{r})$$



(a)

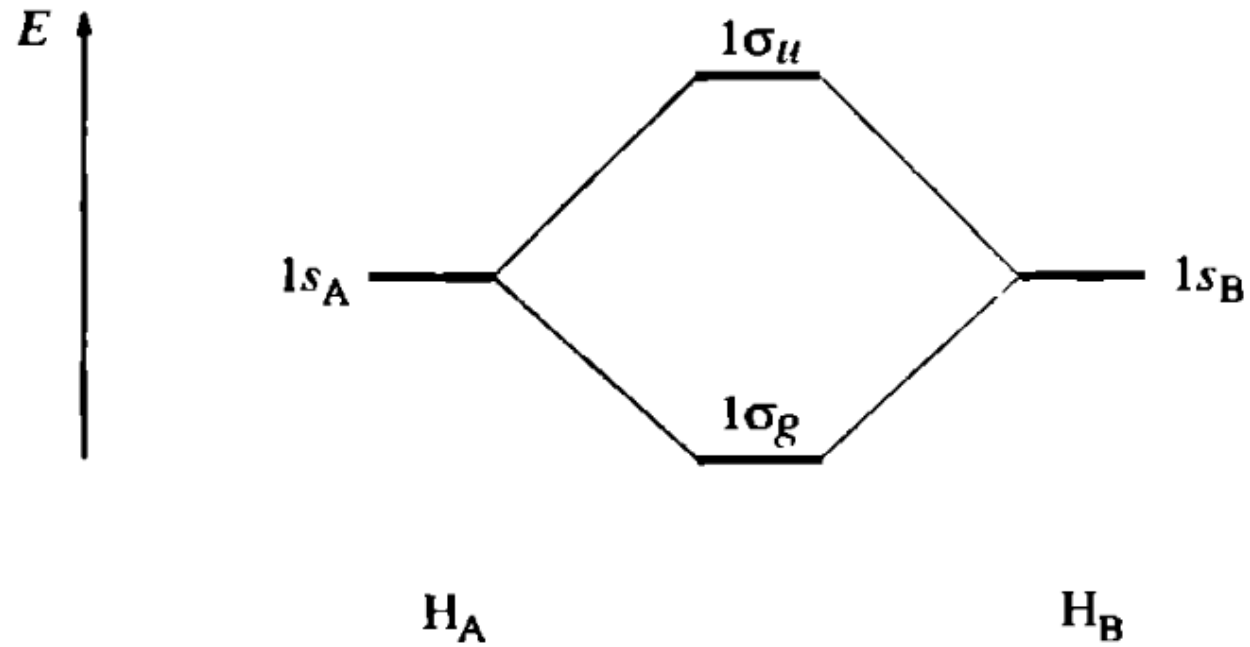


(b)

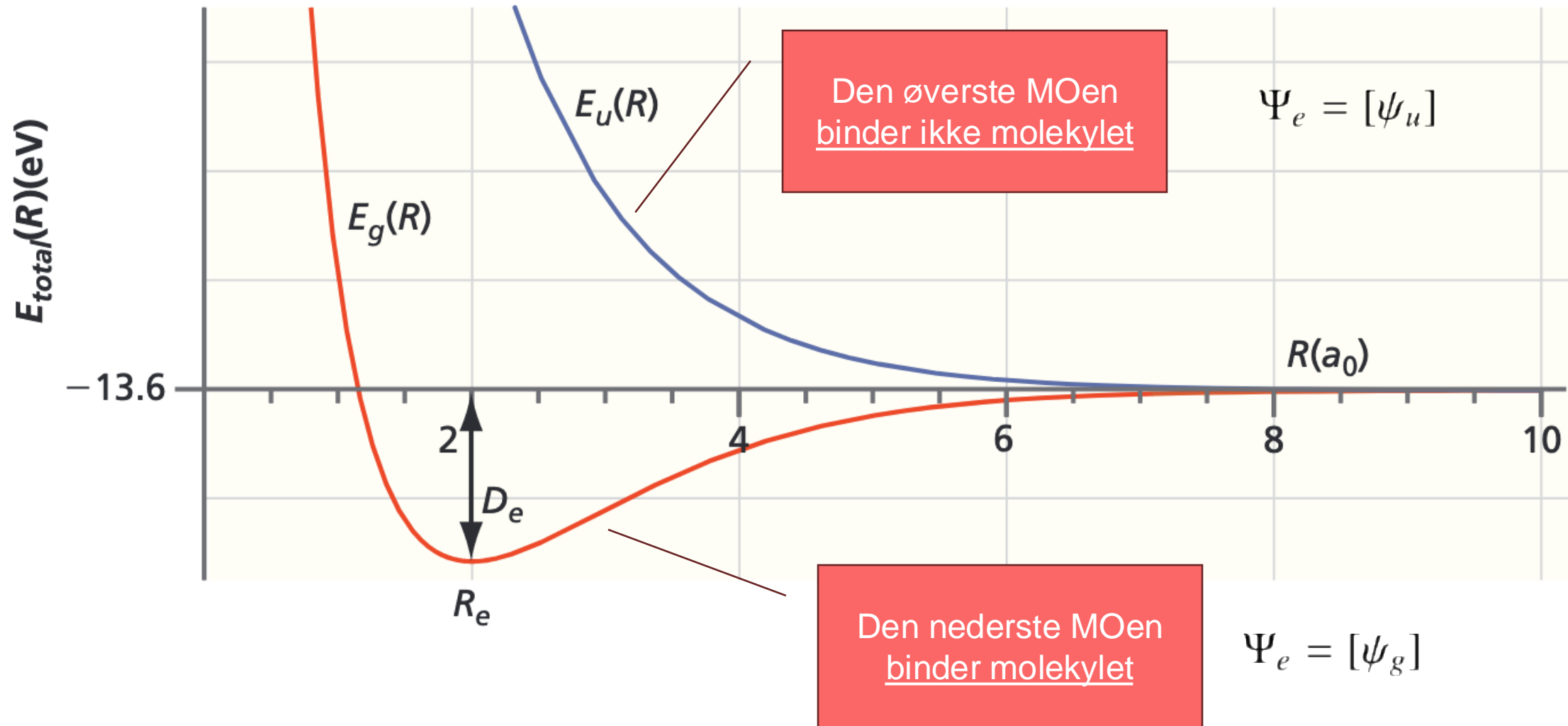
Figure 12.8

Contour plots of ψ_g and ψ_u . The plots are for (a) ψ_g and (b) ψ_u . Positive and negative amplitudes are shown as red and blue, respectively. Darker colors indicate larger values for the magnitude of the amplitude. The dashed line indicates the position of the nodal plane in ψ_u .

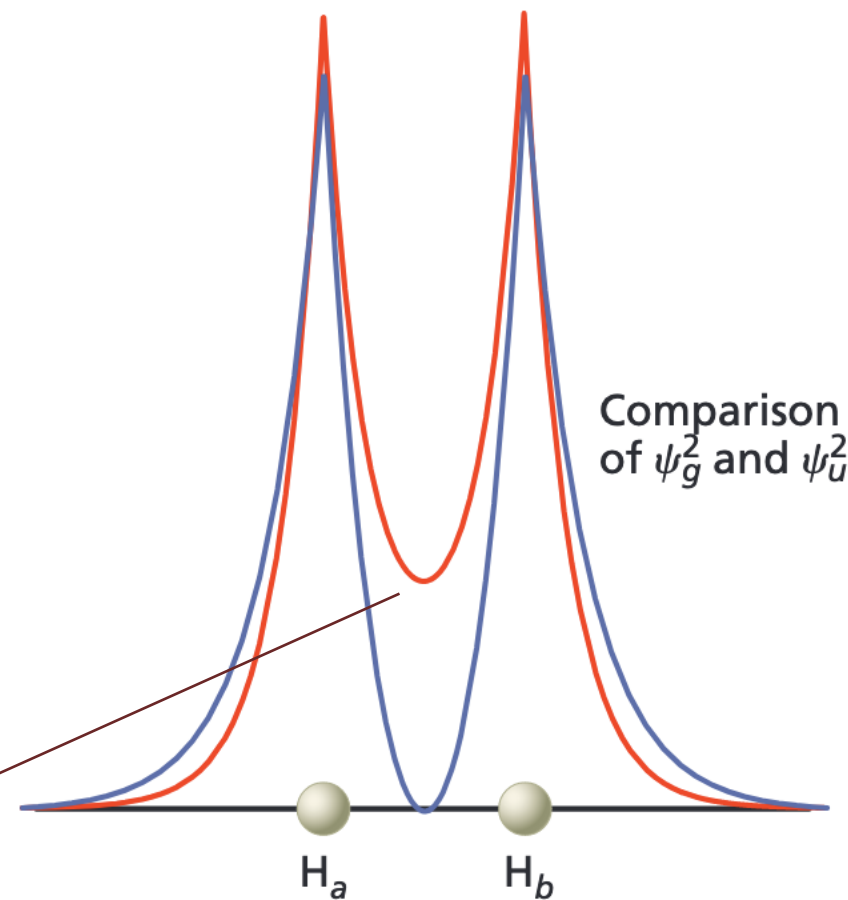
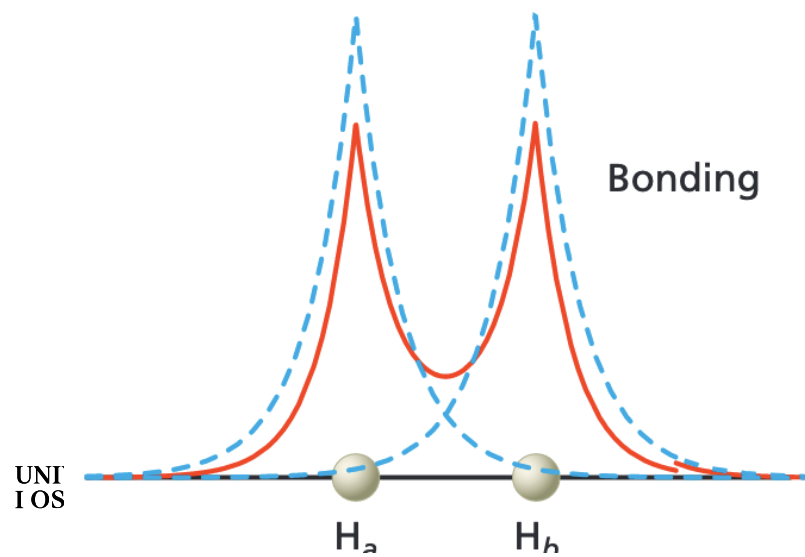
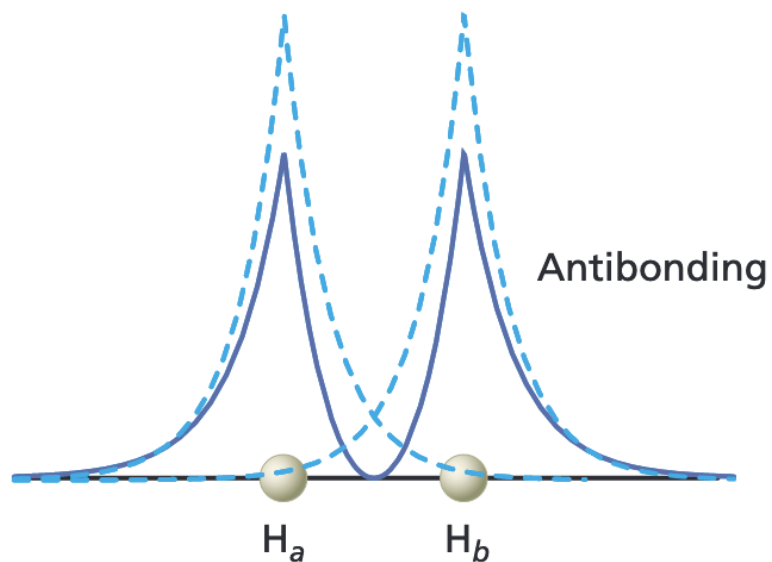
MO-energi-diagram



Potensialenergiflate



Tettheten til bonding og anti-bonding



Ved binding foretrekker elektronene å være mellom kjernene

Elektronet er delokalisert

MOer og symmetrier

Symmetrioperasjoner på MOer

- Vi tenker oss et generelt molekyl AA, $N > 1$ elektroner totalt
- To symmetrier (se tavle):
 - Inversjon (allerede sett): g eller u
 - Rotasjon om molekylaksen (z-aksen): σ eller π (videre til $\delta, \varphi \dots$)
 - Sylindrisk analogi til s, p, d, f, ...
- MOene vil arve symmetriene!

Energirekkefølge på MO med denne symmetrien

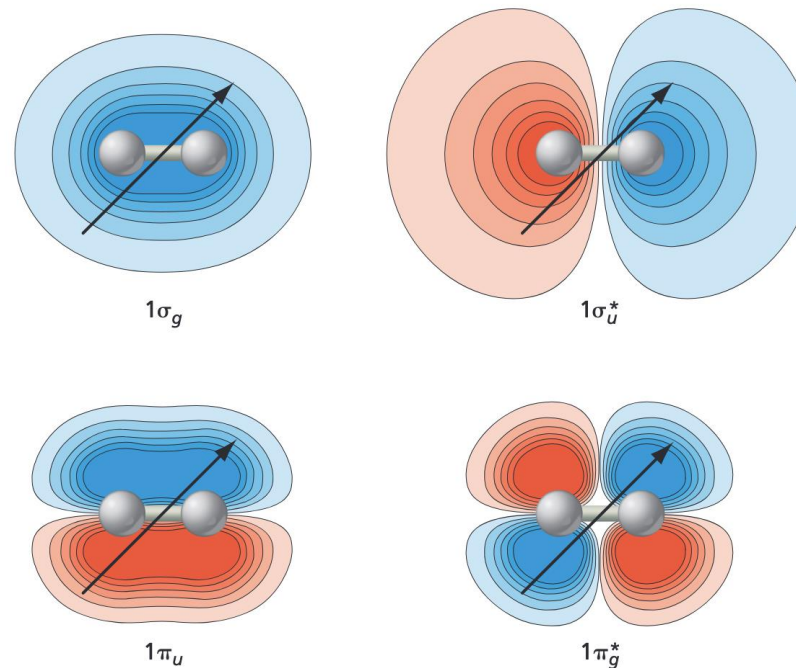
Rotasjon

Inversjon

Antibonding

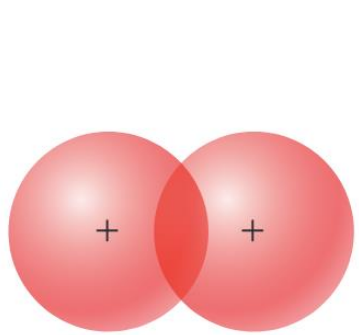
$1\sigma_g$

$1\sigma_u^*$

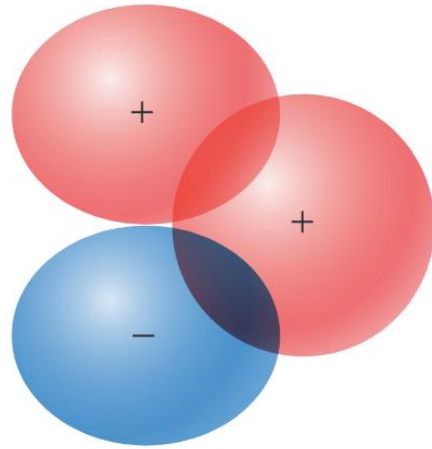


Symmetriene bestemmer hvilke AOer som kan kombineres

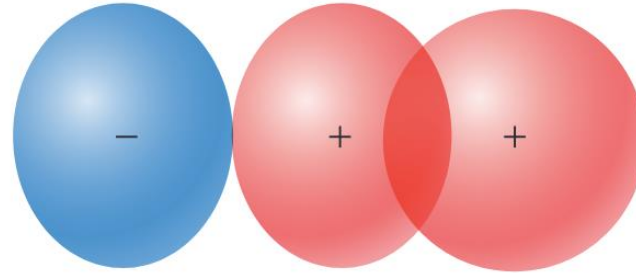
- Overlappsintegralet mellom AOer bestemmer om de kobles eller ikke



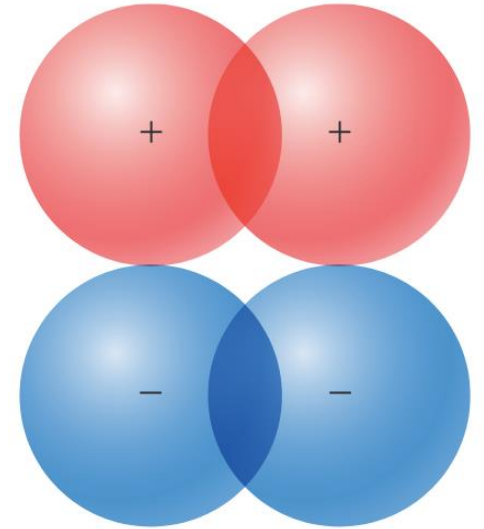
(a) $s + s$



(b) $p_x \text{ or } p_y + s$



(c) $p_z + s$



(d) $p_x + p_x \text{ or } p_y + p_y$

Molekylære konfigurasjoner

Aufbau for molekyler

- Akkurat som for atomer, kan vi bruke aufbau-prinsippet for å fylle MOer.
- Hydrogenmolekylet:

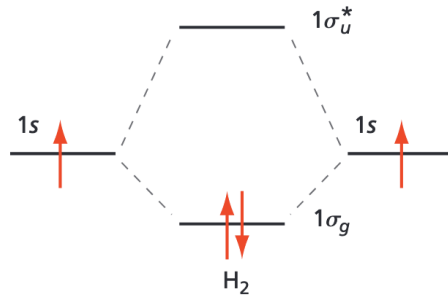
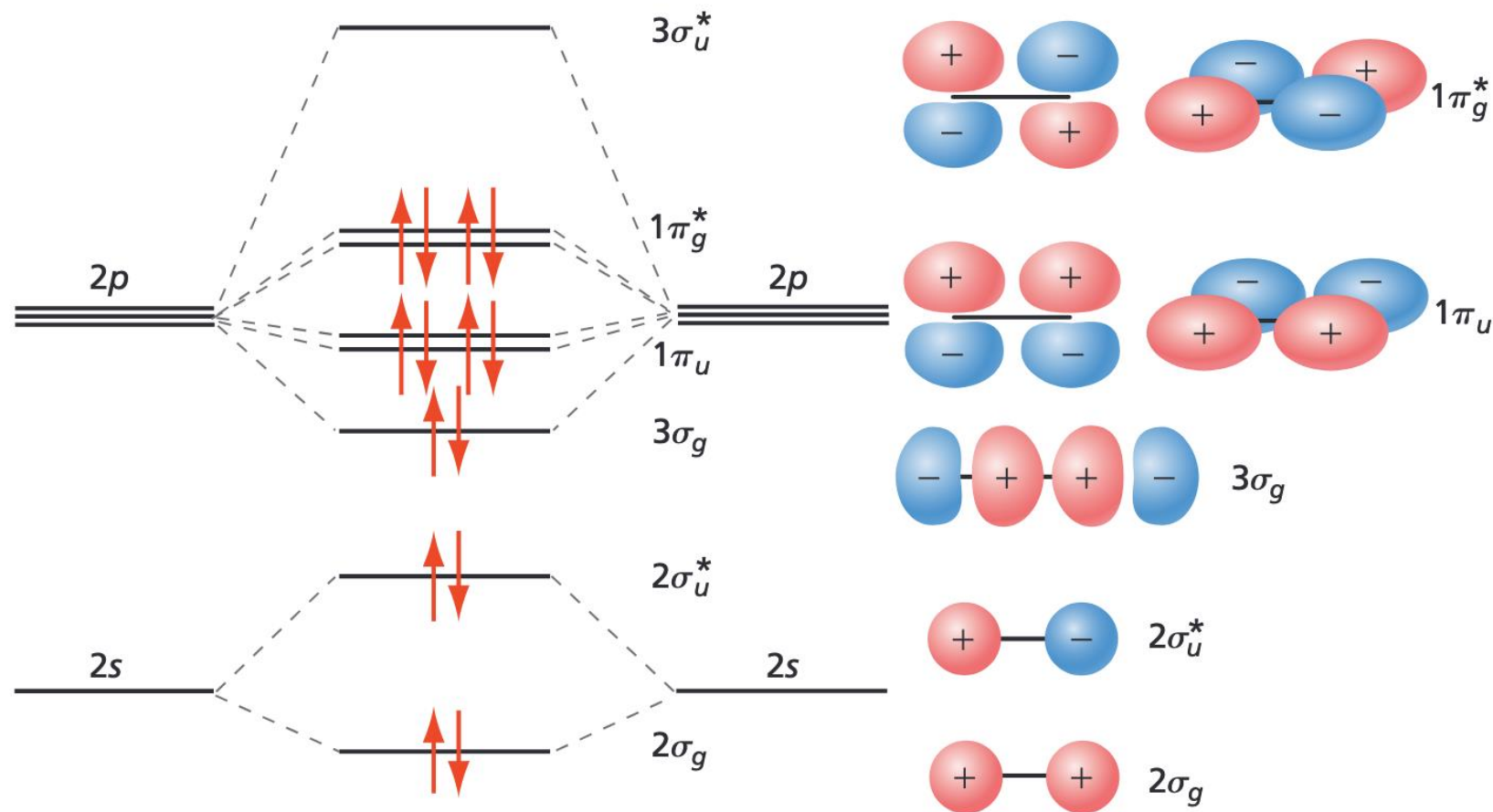


Figure 12.15
Atomic and molecular orbital energies
and electron occupation for H_2 . Upward-
and downward-pointing arrows indicate
 α and β spins, respectively.

$$\Psi_e = [1\sigma_g \overline{1\sigma_g}] = [1\sigma_g^2]$$

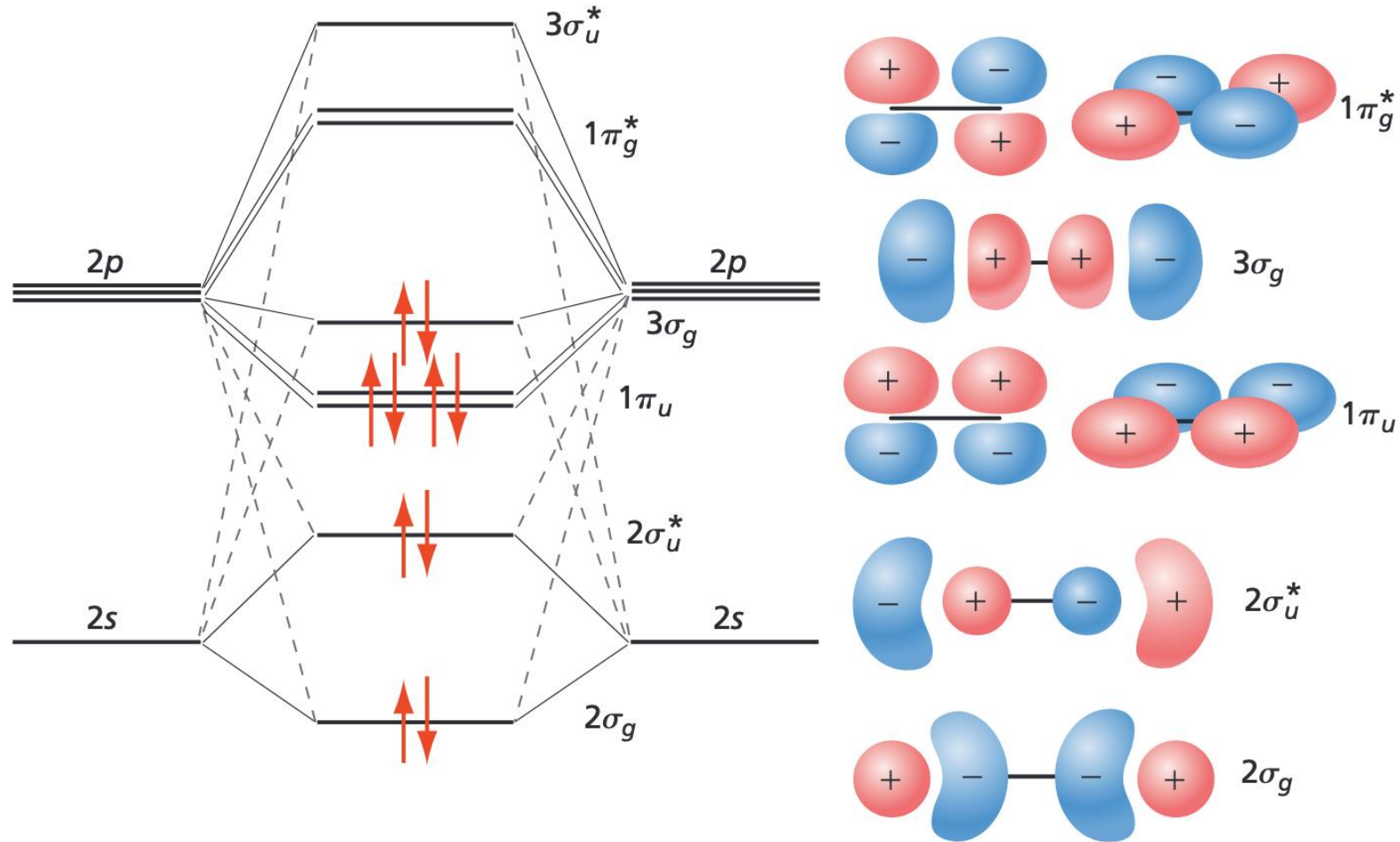
- Vi har også en versjon av Hunds regler for molekyler

Fluor (18 elektroner), 1σ ikke vist



$$\Psi_e = [1\sigma_g^2 1\sigma_u^{*2} 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^{*4}]$$

Nitrogen (14 elektroner)



$$\Psi_e = [1\sigma_g^2 1\sigma_u^{*2} 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 1\pi_u^4 3\sigma_g^2]$$

Bindingsorden

- Kvalitativt konsept, teller antall bindene elektronpar:

$$\text{Bindingsorden} = \frac{1}{2}(\# \text{ bindene } e^- - \# \text{ antibindene } e^-)$$

