



Αρχές Κβαντικής Χημείας και Φασματοσκοπίας

Ενότητα # (7): Κβαντοχημική μελέτη της Μοριακής δομής και τεχνικές

Καραφίλογλου Παντελεήμων
Τμήμα Χημείας



Άδειες Χρήσης

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό υπόκειται σε άδειες χρήσης Creative Commons.
- Για εκπαιδευτικό υλικό, όπως εικόνες, που υπόκειται σε άλλου τύπου άδειας χρήσης, η άδεια χρήσης αναφέρεται ρητώς.



Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στα πλαίσια του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης» έχει χρηματοδοτήσει μόνο τη αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.





ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

ΑΝΟΙΚΤΑ
ΑΚΑΔΗΜΑΪΚΑ
ΜΑΘΗΜΑΤΑ



Κβαντοχημική μελέτη της Μοριακής δομής και τεχνικές



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗ
επένδυση στην κοινωνία της γνώσης

ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΣΠΑ
2007-2013
πρόγραμμα για την ανάπτυξη
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

Περιεχόμενα ενότητας

1. Εφαρμογές των μεθόδων των «Διαταραχών» και «Μεταβολών» στη Κβαντική Χημεία
 - 1.α. Εφαρμογές της μεθόδου των «Διαταραχών»
 - 1.β. Εφαρμογές της μεθόδου των «Μεταβολών»
2. Ισοδυναμία των κυματοσυναρτήσεων $\Psi(MO)$ και $\Psi(VB)$
3. Πίνακας πυκνότητας-Φορτία ατόμων στα μόρια
4. Υβριδισμένα ατομικά τροχιακά (A.O.)
5. Φυσικά Τροχιακά (NAO, NBO)



Σκοποί ενότητας

Εξοικείωση του φοιτητή με:

- Τη ποιοτική χρήση της μεθόδου των διαταραχών για τη κατανόηση θεμελιωδών χημικών δεσμών (χρησιμοποιώντας κυμ/σεις MO είτε VB).
- Τη χρήση της μεθόδου των μεταβολών για ποσοτικούς υπολογισμούς (χαρακτηριστική ορίζουσα και τεχνική διαγωνιοποίησης).
- Την ισοδυναμία των κυμ/σεων $\Psi(MO)$ και $\Psi(VB)$ μέσω της «μετάφρασης» των κυματοσυναρτήσεων MO σε δομές συντονισμού.
- Τη πληθυσμιακή ανάλυση, τον πίνακα πυκνότητας 1^{ης} τάξεως, την κατανομή των ηλεκτρονίων σε AO (π.χ. κατά Mulliken) και τον υπολογισμό των φορτίων των ατόμων στα μόρια.
- Τα υβριδισμένα ατομικά τροχιακά.
- Τα φυσικά τροχιακά: Φυσικά ατομικά τροχιακά (Natural Atomic Orbitals - NAO) και Φυσικά τροχιακά δεσμών (Natural Bond Orbitals - NBO)



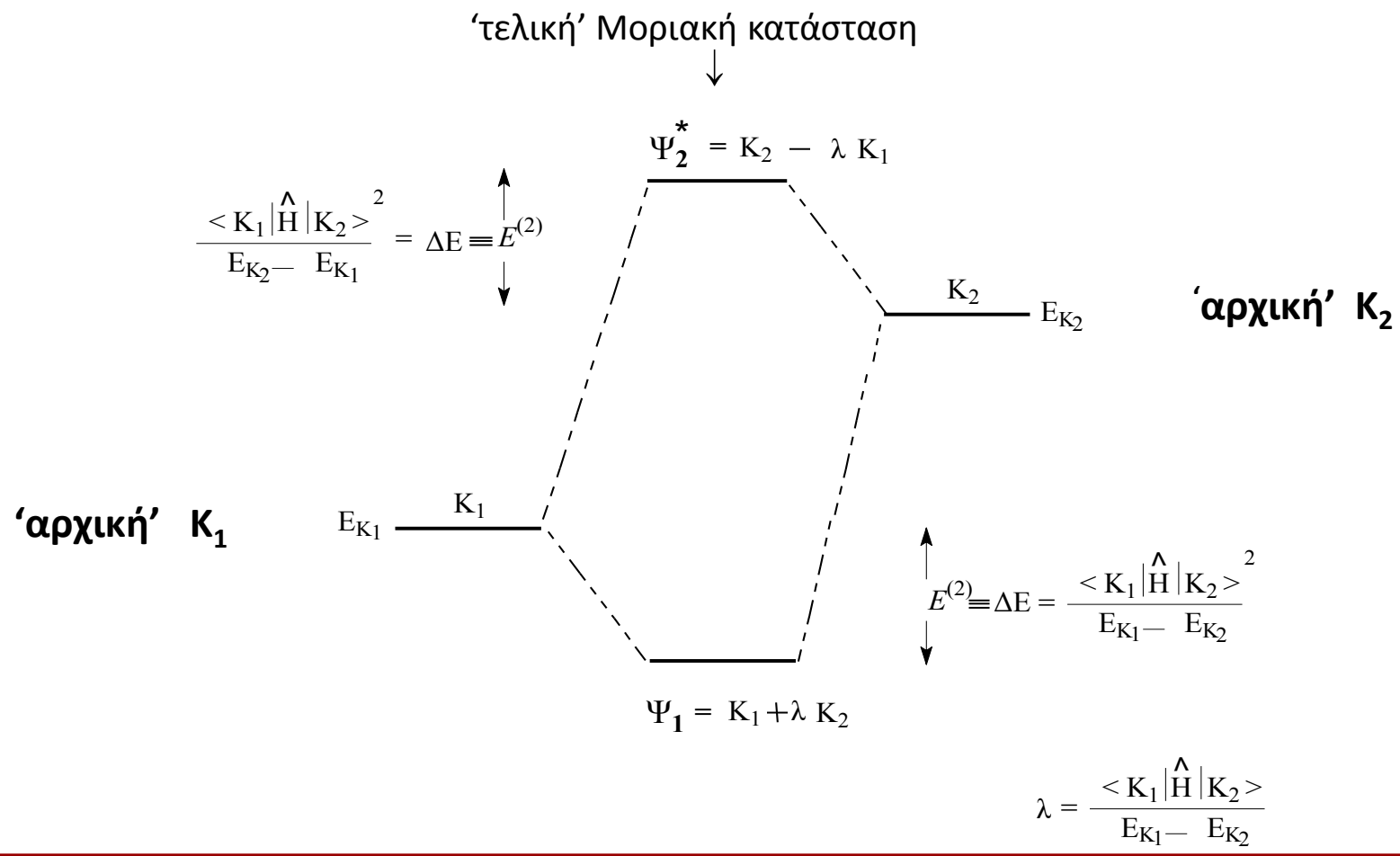


1. Εφαρμογές των μεθόδων των «Διαταραχών» και «Μεταβολών» στη Κβαντική Χημεία

1α. Εφαρμογές της μεθόδου των «Διαταραχών»

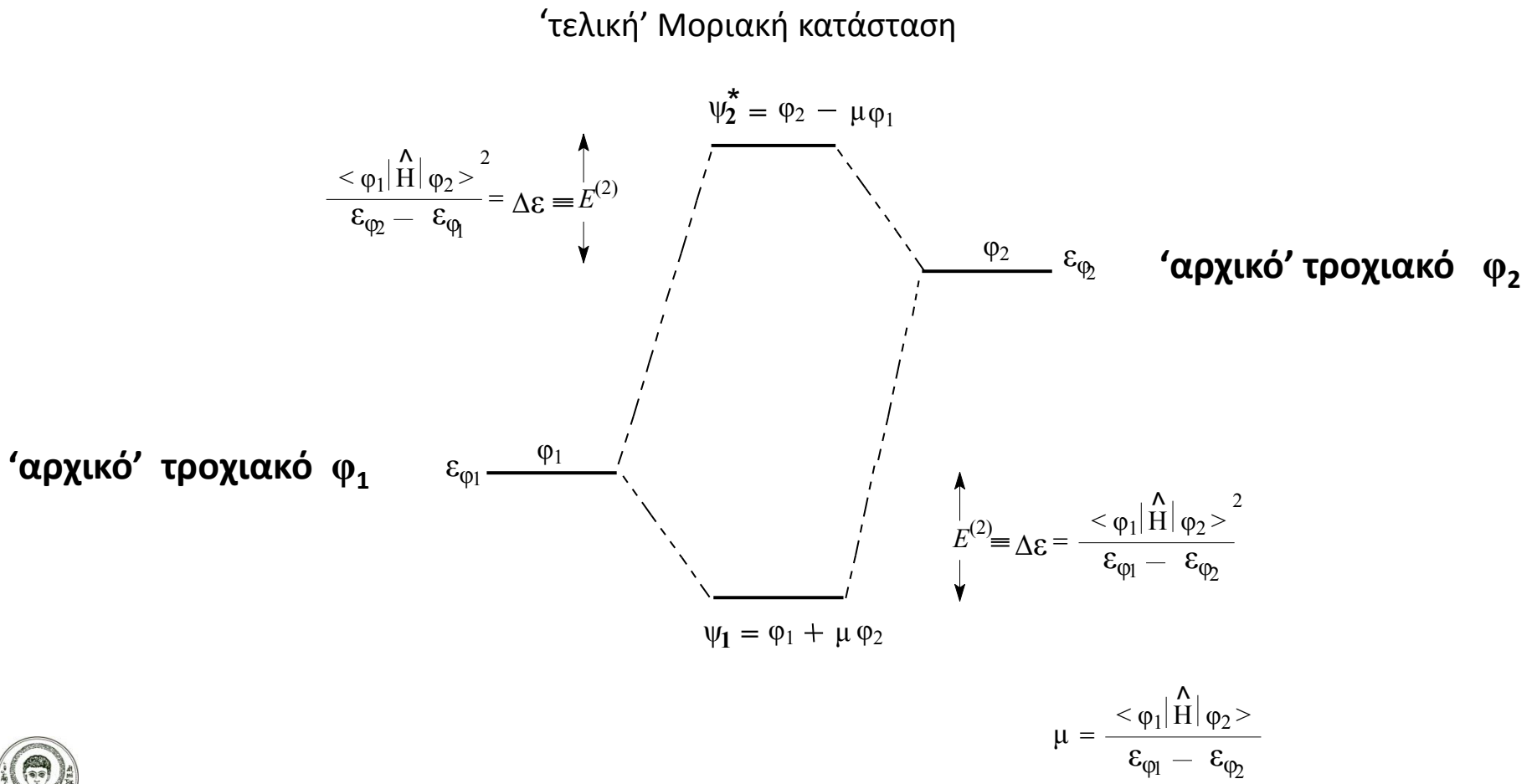
Εφαρμογές της μεθόδου των «Διαταραχών» (1/6)

➤ Περιγραφή ενός μοριακού συστήματος με δομές συντονισμού.



Εφαρμογές της μεθόδου των «Διαταραχών» (2/6)

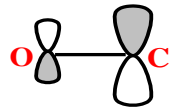
➤ Περιγραφή ενός μοριακού συστήματος με Μοριακά Τροχιακά.



Εφαρμογές της μεθόδου των «Διαταραχών» (3/6)

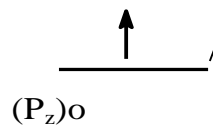
➤ Περιγραφή της καρβονυλικής ομάδας με Μοριακά Τροχιακά (MO).

‘τελική’ Μοριακή κατάσταση

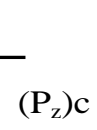


$$\Psi^* = (P_z)_c - \mu(P_z)_o$$

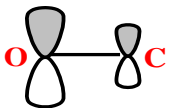
‘αρχικό’ τροχιακό ϕ_1



‘αρχικό’ τροχιακό ϕ_2



$$\Psi = (P_z)_o + \mu(P_z)_c$$



Εφαρμογές της μεθόδου των «Διαταραχών» (4/6)

➤ Περιγραφή της καρβονυλικής ομάδας με Μοριακά Τροχιακά (MO).

Όπως προκύπτει από το παραπάνω σχήμα, στη βασική κατάσταση (δηλ. στο δεσμικό MO, Ψ) υπερτερεί η ηλεκτρονιακή πυκνότητα στο άτομο του οξυγόνου, ενώ στη διεγερμένη κατάσταση (δηλ. στο αντιδεσμικό MO, Ψ^*) υπερτερεί η ηλεκτρονιακή πυκνότητα στο άτομο του άνθρακα.

Άρα έχουμε για τη βασική κατάσταση $\overset{\delta^-}{\text{O}}=\overset{\delta^+}{\text{C}}<$ και τη διεγερμένη $\overset{\delta^+}{\text{O}}=\overset{\delta^-}{\text{C}}<$.

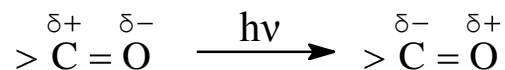
Η αναστροφή της πολικότητας της ομάδας του καρβονυλίου γίνεται φωτοχημικά, όπως φαίνεται παρακάτω :



Εφαρμογές της μεθόδου των «Διαταραχών» (5/6)

➤ Να εξεταστούν τα παρακάτω θέματα:

- (1) Να συγκριθεί η πολικότητα των χημικών δεσμών $>C=C<$ και $>C=O$, καθώς επίσης των $>C=C<$ και $>C=S$.
- (2) Να συγκριθεί η πολικότητα ενός χημικού δεσμού, π.χ. του $>C=O$, στη βασική και σε διεγερμένη κατάσταση.
- (3) Να εξηγηθεί γιατί σε φωτοχημικές αντιδράσεις λαμβάνει χώρα αντιστροφή της πολικότητας ενός δεσμού, όπως π.χ. στο δεσμό $>C=O$:



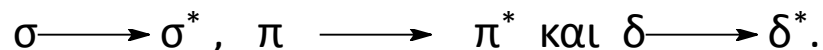
- (4) Να συγκριθεί η πολικότητα των HF , HCl , HBr . Ποιο είναι ισχυρότερο οξύ;
- (5) Να δειχθεί ότι: Οι π-δεσμοί είναι πιο δραστικοί από τους σ-δεσμούς (Οι π-δεσμοί έχουν μεγαλύτερη ενέργεια από τους σ-δεσμούς).



Εφαρμογές της μεθόδου των «Διαταραχών» (6/6)

➤ Να εξεταστούν τα παρακάτω θέματα:

(6) Να συγκριθούν τα μήκη κύματος (των φασμάτων UV-vis) στα οποία εμφανίζονται οι διεγέρσεις:



(7) Να δειχθεί ότι: Όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά ενέργειας δύο ('αρχικών') τροχιακών ή γενικότερα δύο καταστάσεων, τόσο λιγότερο σταθερό είναι το ('τελικό') σύστημα που προκύπτει (π.χ. ο προκύπτων χημικός δεσμός).

Π.χ. να συγκριθεί η σταθερότητα των δεσμών $>C=C<$ και $>C=O$, καθώς επίσης και των δεσμών $>C=C<$ και $>C=S$.

(8) Να συγκριθούν τα σημεία ζέσεως (δηλ. η ισχύς των δεσμών H) των H_2O και H_2S .





ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

1β. Εφαρμογές της μεθόδου των «Μεταβολών»

Εφαρμογές της μεθόδου των «Μεταβολών» (1/9)

Έστω μία δοκιμαστική κυματοσυνάρτηση, ψ_{AB} , ενός μορίου AB μέσα στα πλαίσια της προσέγγισης L.C.A.O.

$$\psi_{AB} = c_A \phi_A + c_B \phi_B$$

Υποθέτουμε στην αρχή ότι οι συντελεστές c_A και c_B είναι δοκιμαστικοί (δηλ. στην ουσία είναι τυχαίοι), ενώ τα ϕ_A και ϕ_B είναι δεδομένα. Η ενέργεια που αντιστοιχεί στη ψ_{AB} είναι μεγαλύτερη από τη πραγματική ενέργεια, η οποία παίρνεται από την επίλυση της εξίσωσης του Schrödinger:

$$\hat{H} \psi_{AB} = E \psi_{AB}$$

$$\int \psi_{AB}(r) \hat{H}(r) \psi_{AB}(r) dr = E \int \psi_{AB}^2(r) dr$$

$$E = \frac{\int \psi_{AB}(r) \hat{H}(r) \psi_{AB}(r) dr}{\int \psi_{AB}^2(r) dr}$$



Εφαρμογές της μεθόδου των «Μεταβολών» (2/9)

Με τη «μέθοδο των μεταβολών» μεταβάλλουμε τους συντελεστές c_A και c_B έτσι ώστε η ενέργεια να είναι ελάχιστη:

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

Οδηγούμαστε, τελικά στο παρακάτω σύστημα γραμμικών εξισώσεων, που λέγονται χαρακτηριστικές εξισώσεις (secular equations):

$$(\alpha_A - E) c_A + (\alpha_A - E S) c_B = 0$$

$$(\beta - ES) c_A + (\alpha_B - E) c_B = 0$$



Εφαρμογές της μεθόδου των «Μεταβολών» (3/9)

Οι ποσότητες α , β και S ορίζονται ως εξής:

$$\alpha_A = \int \varphi_A(\mathbf{r}) \hat{H}(\mathbf{r}) \varphi_A(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad : \quad \underline{\text{ολοκλήρωμα Coulomb}}$$

που δίνει την ενέργεια (κινητική + δυναμική) ενός ηλεκτρονίου που βρίσκεται στο ΑΟ φ_A του ατόμου Α. Παρόμοιος είναι ο ορισμός και η φυσική σημασία του α_B .

$$\beta = \int \varphi_A(\mathbf{r}) \hat{H}(\mathbf{r}) \varphi_B(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad : \quad \underline{\text{ολοκλήρωμα συντονισμού}}$$

που δίνει την ενέργεια ενός ηλεκτρονίου που βρίσκεται στην επικάλυψη των ΑΟ φ_A και φ_B (δηλαδή, κατά κύριο λόγο όταν το ηλεκτρόνιο κινείται μεταξύ των ατόμων Α και Β).

$$S = \int \varphi_A(\mathbf{r}) \varphi_B(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (0 \leq S \leq 1)$$

είναι το γνωστό μας ολοκλήρωμα επικάλυψης.



Εφαρμογές της μεθόδου των «Μεταβολών» (4/9)

Το παραπάνω σύστημα των χαρακτηριστικών εξισώσεων για να έχει μη-τετρημένη λύση (όπως π.χ. $c_A = c_B = 0$) θα πρέπει η χαρακτηριστική ορίζουσα του να είναι μηδέν.

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

Η επίλυση της χαρακτηριστικής ορίζουσας (που είναι εξίσωση 2^{ου} βαθμού) μας δίνει τις ενέργειες των ΜΟ (δεσμικό και αντιδεσμικό ΜΟ). Στην συνέχεια, υποκαθιστώντας κάθε τιμή της ενέργειας, E , στο σύστημα των χαρακτηριστικών εξισώσεων υπολογίζουμε τους συντελεστές c_A και c_B για κάθε ΜΟ.

Η μέθοδος των μεταβολών είναι γενική, και η γενίκευσή της μας οδηγεί στην παρακάτω γενικευμένη μορφή της χαρακτηριστικής ορίζουσας.

$$\begin{array}{c} \text{A} \\ \text{B} \\ \vdots \\ \text{W} \end{array} \begin{vmatrix} (\alpha_A - E) & (\beta_{AB} - E S_{AB}) & \cdots & (\beta_{AW} - E S_{AW}) \\ (\beta_{BA} - E S_{BA}) & (\alpha_B - E) & \cdots & (\beta_{BW} - E S_{BW}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ (\beta_{WA} - E S_{WA}) & (\beta_{WB} - E S_{WB}) & \cdots & (\alpha_W - E) \end{vmatrix} = 0$$



Εφαρμογές της μεθόδου των «Μεταβολών» (5/9)

Η μέθοδος των μεταβολών οδηγεί στις παρακάτω εξισώσεις:

$$\mathbf{H} \mathbf{C} = \mathbf{C} \mathbf{E} \quad (1)$$

$$\mathbf{C}^+ \mathbf{C} = \mathbf{1} \quad (2)$$

(όπου \mathbf{E} είναι ο πίνακας των ιδιοτιμών και \mathbf{C} ο πίνακας των ιδιοδιανυσμάτων).

Τα δεδομένα και τα ζητούμενα στις παραπάνω εξισώσεις, που είναι γνωστές με τον όρο ‘πρόβλημα ιδιοτιμών’, είναι:

Δίνεται ο πίνακας \mathbf{H} , και ζητούνται οι πίνακες \mathbf{C} και \mathbf{E} .

- Τα στοιχεία του πίνακα \mathbf{H} περιέχουν τις ενέργειες και τις αλληλεπιδράσεις των ‘αρχικών’ κυματοσυναρτήσεων:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} H_{1,1} & H_{1,2} & \cdots & H_{1,M} \\ H_{2,1} & H_{2,2} & \cdots & H_{2,M} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ H_{M,1} & H_{M,2} & \cdots & H_{M,M} \end{pmatrix}$$



Εφαρμογές της μεθόδου των «Μεταβολών» (6/9)

Τα διαγώνια στοιχεία του $(\mathbf{H})_{\mu,\mu} \equiv H_{\mu,\mu} = \langle \chi_{\mu} | \hat{H} | \chi_{\mu} \rangle$ περιέχουν τις (‘αρχικές’) ενέργειες.

Εάν τα χ_{μ} παριστάνουν τα Ατομικά Τροχιακά, ϕ_k
το $H_{\mu,\mu} = \langle \phi_k | \hat{H} | \phi_k \rangle$ είναι η ενέργεια του τροχιακού χ_{μ} .

Εάν τα χ_{μ} παριστάνουν ορίζουσες VB, K,
το $H_{K,K} = \langle K | \hat{H} | K \rangle$ είναι η ενέργεια της ορίζουσας K.

Τα μη-διαγώνια στοιχεία του $(\mathbf{H})_{\mu,\nu} \equiv H_{\mu,\nu} = \langle \chi_{\mu} | \hat{H} | \chi_{\nu} \rangle$ περιέχουν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των Ατομικών Τροχιακών, ϕ_k , (όταν η περιγραφή του μορίου γίνεται με τη θεωρία των MO), είτε τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των οριζουσών VB, K, (όταν η περιγραφή του μορίου γίνεται με την θεωρία VB).



Εφαρμογές της μεθόδου των «Μεταβολών» (7/9)

- Ο πίνακας \mathbf{E} είναι ένας διαγώνιος πίνακας (δηλαδή τα μη-διαγώνια στοιχεία του είναι μηδέν), ο οποίος στα διαγώνια στοιχεία του περιέχει τις ενέργειες των 'τελικών' καταστάσεων.

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} E_{1,1} & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 \\ 0 & E_{2,2} & \dots & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & & \vdots \\ 0 & \dots & 0 & \dots & E_{1,i} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \ddots & & \vdots \\ 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & \dots & E_{M,M} \end{pmatrix}$$

Τα διαγώνια στοιχεία, $(\mathbf{E})_{i,i} \equiv E_{i,i}$ που ονομάζονται ιδιοτιμές (eigenvalues), είναι οι ενέργειες των Μοριακών Τροχιακών (όταν η περιγραφή του μορίου γίνεται με τη θεωρία των MO), είτε οι ενέργειες των ηλεκτρονιακών καταστάσεων (βασική, 1^η διεγερμένη, 2^η διεγερμένη, .. κλπ, όταν η περιγραφή του μορίου γίνεται με την θεωρία VB).



Εφαρμογές της μεθόδου των «Μεταβολών» (8/9)

- Ο πίνακας \mathbf{C} δίνει τον τρόπο με τον οποίο οι 'αρχικές' κυματοσυναρτήσεις, χ_μ , (που αναφέρονται στις γραμμές του) αναμειγνύονται για να δώσουν τις τελικές καταστάσεις (που αναφέρονται στις στήλες του).

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} c_{1,1} & c_{1,2} & \cdots & c_{1,i} & \cdots & c_{1,M} \\ c_{2,1} & c_{2,2} & \cdots & c_{2,i} & \cdots & c_{2,M} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \\ c_{M,1} & c_{M,2} & \cdots & c_{M,i} & \cdots & c_{M,M} \end{pmatrix}$$

Μια στήλη του πίνακα \mathbf{C} , που ονομάζεται ιδιοδιάνυσμα (eigenvector):

$$\mathbf{c}^{(i)} = \begin{pmatrix} c_{1,i} \\ c_{2,i} \\ \vdots \\ c_{M,i} \end{pmatrix}$$

περιέχει τους ζητούμενους συντελεστές ανάμειξης των 'αρχικών' κυματοσυναρτήσεων στη 'τελική' κατάσταση. Το σύνολο όλων των στηλών δίνουν τον πίνακα \mathbf{C} :

$$\mathbf{C} = \mathbf{c}^{(1)} \quad \mathbf{c}^{(2)} \quad \cdots \quad \mathbf{c}^{(i)} \quad \cdots \quad \mathbf{c}^{(M)}$$



Εφαρμογές της μεθόδου των «Μεταβολών» (9/9)

➤ Διαγωνοποίηση του πίνακα Η.

Ο προσδιορισμός των ζητούμενων πινάκων **E** και **C**, εκκινώντας από τον πίνακα **H** (που θεωρείται γνωστός) γίνεται με την τεχνική της διαγωνοποίησης:

Πολλαπλασιάζοντας τη σχέση (1) (από τα αριστερά) με C^+ παίρνουμε:

$$C^+ H C = C^+ C E \quad (3)$$

Χρησιμοποιώντας στη (3) τη σχέση (2), λαμβάνουμε τελικά την εξής εξίσωση:

$$\underline{C^+ H C = E} \quad (4)$$

Βασιζόμενοι στη σχέση (4), και γνωρίζοντας τον πίνακα **H**, ζητούμε να βρούμε έναν μοναδιαίο πίνακα **C** (δηλαδή $C^+ C = 1$), ο οποίος πολλαπλασιαζόμενος με τον **H** έτσι ώστε:

$$C^+ H C = \text{διαγώνιος πίνακας,}$$

να δίνει έναν πίνακα του οποίου όλα τα μη-διαγώνια στοιχεία του να ισούνται με το μηδέν (από που και ο όρος 'τεχνική της διαγωνοποίησης'), ενώ ταυτόχρονα τα διαγώνια στοιχεία είναι διάφορα του μηδενός (περιέχουν τις τελικές ενέργειες). Ο προσδιορισμός του **C** πραγματοποιείται αριθμητικά σε ηλεκτρονικό υπολογιστή, χρησιμοποιώντας διάφορους αλγόριθμους. Μια διαγωνοποίησή του **H** δίνει ταυτόχρονα τους δύο

ζητούμενους πίνακες **C** και **E**.

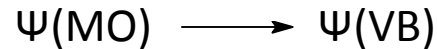




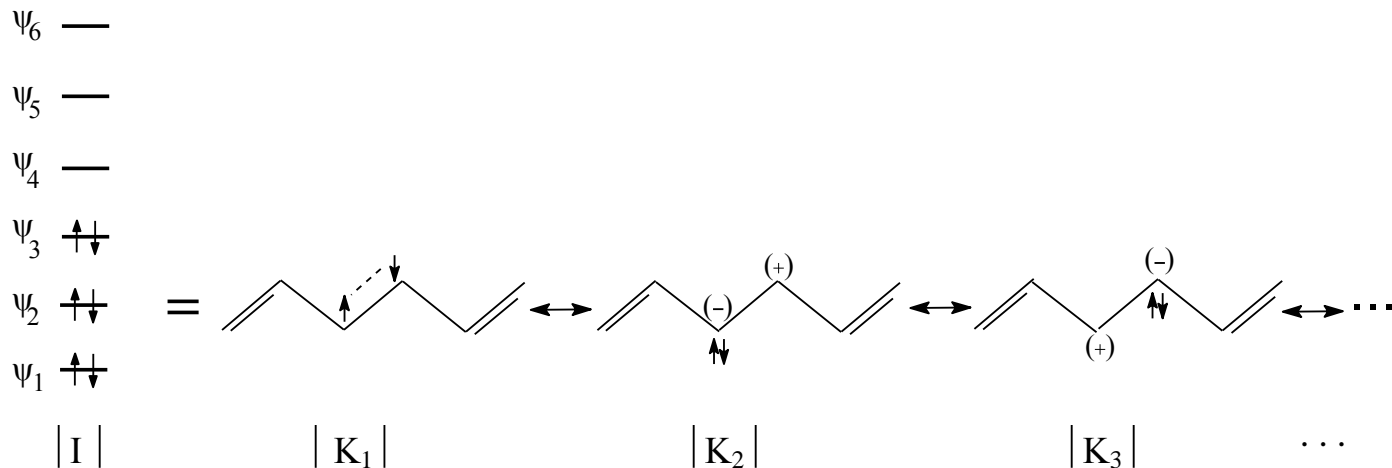
2. Ισοδυναμία των κυματοσυναρτήσεων $\Psi(MO)$ και $\Psi(VB)$

Ισοδυναμία των κυματοσυναρτήσεων $\Psi(\text{MO})$ και $\Psi(\text{VB})(1/8)$

Ο σκοπός μας είναι να ‘μεταφράσουμε’ τη κυματοσυνάρτηση Μοριακών Τροχιακών σε δομές συντονισμού, δηλαδή να κάνουμε τον παρακάτω μετασχηματισμό:



Αυτός ο μετασχηματισμός βασίζεται στην αποσύνθεση (δηλ. ανάπτυξη) μιας οριζουσας MO, $|I\rangle$, στις διάφορες οριζουσες VB, $|K\rangle$. Παραδείγματος χάριν, η βασική κατάσταση του εξατριενίου που περιγράφεται από τη παρακάτω οριζουσα MO, $|I\rangle$, αναπτύσσεται στη βάση των $|K\rangle$, ως εξής:



$$|I\rangle = T_{K_1}^I |K_1\rangle + T_{K_2}^I |K_2\rangle + T_{K_3}^I |K_3\rangle + \dots$$



Ισοδυναμία των κυματοσυναρτήσεων $\Psi(\text{MO})$ και $\Psi(\text{VB})(2/8)$

Ο συντελεστής, T_K^I , που προέρχεται από την ορίζουσα MO , $|I|$, και αφορά το βάρος της δομής συντονισμού, $|K|$, σ' αυτή την ηλεκτρονιακή κατάσταση, έχει την παρακάτω γενική μορφή:

$$T_K^I = \begin{vmatrix} \text{Συντελ. L.C.A.O.} \\ \alpha\text{-spin} \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} \text{Συντελ. L.C.A.O.} \\ \beta\text{-spin} \end{vmatrix}$$

και δίνεται από το εξής θεώρημα:

Κάθε T_K^I είναι γινόμενο δύο οριζουσών που περιέχουν τους συντελεστές LCAO, εκ των οποίων η πρώτη αναφέρεται στα α -spin και η δεύτερη στα β -spin τροχιακά. Κάθε ορίζουσα προκύπτει ως εξής: οι στήλες της προσδιορίζονται από τα MO , ψ_i , που περιέχονται στην ορίζουσα Slater $|I|$ και οι γραμμές της από τα AO , ϕ_k , που περιέχονται στην ορίζουσα Slater $|K|$.



Ισοδυναμία των κυματοσυναρτήσεων Ψ(MO) και Ψ(VB)(3/8)

Σαν παράδειγμα θα θεωρήσουμε τη γενική μορφή δυο οριζουσών Slater, $| I |$ και $| K |$:

$$| I | = | \dots \psi_i(\cdot) \dots \psi_j(\cdot) \dots \bar{\psi}_m(\cdot) \dots \bar{\psi}_n(\cdot) \dots |$$

$$| K | = | \dots \varphi_k(\cdot) \dots \varphi_l(\cdot) \dots \bar{\varphi}_r(\cdot) \dots \bar{\varphi}_t(\cdot) \dots |$$

Ο συντελεστής, T_K^I (που θα δώσει το βάρος της $| K |$, στην ηλεκτρονιακή κατάσταση $| I |$), εκφράζεται με τους συντελεστές LCAO $c_{k,i} \dots c_{t,n}$ (όπου $k \dots t$ είναι AO, και $i \dots n$ είναι MO, δηλαδή:

$$\psi_i = \sum_k^{AO} c_{k,i} \varphi_k \quad \dots \quad \psi_n = \sum_t^{AO} c_{t,n} \varphi_t) ,$$

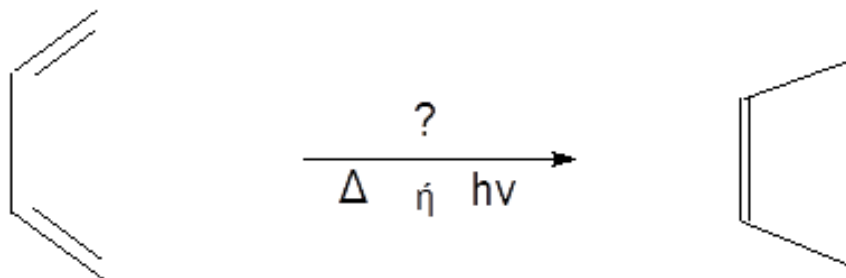
$$T_K^I = \begin{matrix} & \begin{matrix} \psi_i & \psi_j \\ \vdots & \vdots \end{matrix} \\ \begin{matrix} \varphi_k \\ \vdots \\ \varphi_l \\ \vdots \end{matrix} & \left| \begin{array}{ccc} \dots & c_{k,i} & \dots & c_{k,j} & \dots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \\ \dots & c_{l,i} & \dots & c_{l,j} & \dots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \end{array} \right| & \times & \begin{matrix} \bar{\psi}_m & \bar{\psi}_n \\ \vdots & \vdots \\ \dots & c_{r,m} & \dots & c_{r,n} & \dots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \\ \dots & c_{t,m} & \dots & c_{t,n} & \dots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \end{matrix} & \begin{matrix} \bar{\varphi}_r \\ \vdots \\ \bar{\varphi}_t \end{matrix} \end{matrix}$$



Ισοδυναμία των κυματοσυναρτήσεων $\Psi(MO)$ και $\Psi(VB)(4/8)$

Εφαρμογή

Θα εφαρμόσουμε το παραπάνω θεώρημα για να εξετάσουμε τις ηλεκτροκυκλικές αντιδράσεις. Πιο συγκεκριμένα, θα εξετάσουμε εάν η παρακάτω αντίδραση κυκλοποίησης του βουταδιενίου μπορεί να λάβει χώρα θερμικά ή φωτοχημικά.



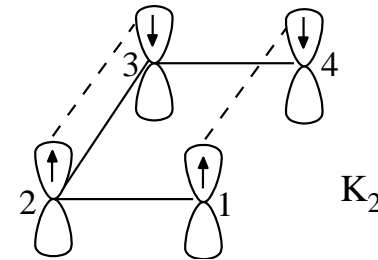
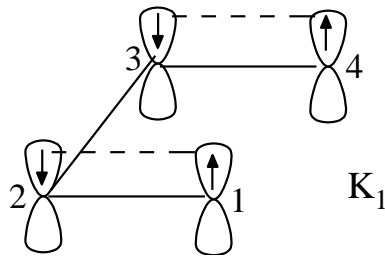
Υπενθυμίζουμε ότι μία φωτοχημική αντίδραση λαμβάνει χώρα από διεγερμένες ηλεκτρονιακά καταστάσεις, ενώ μία θερμική αντίδραση λαμβάνει χώρα από τη βασική ηλεκτρονιακή κατάσταση.



Ισοδυναμία των κυματοσυναρτήσεων $\Psi(\text{MO})$ και $\Psi(\text{VB})(5/8)$

Εφαρμογή

Για τη λύση αυτού του προβλήματος θα εξετάσουμε τα βάρη των παρακάτω οριζουσών:



$$|K_1| = \|\varphi_1(1) \bar{\varphi}_2(2) \bar{\varphi}_3(3) \varphi_4(4)\|$$

$$|K_2| = \|\varphi_1(1) \varphi_2(2) \bar{\varphi}_3(3) \bar{\varphi}_4(4)\|$$

Η δομή συντονισμού που αντιστοιχεί στη $|K_2|$ ευνοεί την αντίδραση της κυκλοποίησης του βουταδενίου, ενώ η $|K_1|$ δεν την ευνοεί. Άρα, εάν το βάρος της $|K_2|$ αυξάνει κατά την αντίδραση (π.χ. σε διεγερμένες ηλεκτρονικά καταστάσεις), τότε η αντίδραση κυκλοποίησης ευνοείται (π.χ. θα λάβει χώρα φωτοχημικά).



Ισοδυναμία των κυματοσυναρτήσεων $\Psi(\text{MO})$ και $\Psi(\text{VB})(6/8)$

Εφαρμογή

Δίνονται τα Μοριακά Τροχιακά του βουταδιενίου:

	1	2	3	4
1	0.3717	-0.6015	0.6015	-0.3717
2	0.6015	-0.3717	-0.3717	0.6015
3	0.6015	0.3717	-0.3717	-0.6015
4	0.3717	0.6015	0.6015	0.3717

(Στήλες: Μοριακά Τροχιακά (MO)).

(Γραμμές: Ατομικά Τροχιακά (AO))

$$\begin{array}{c}
 \Psi_4 \text{ ---} \\
 \Psi_3 \text{ ---} \\
 \Psi_2 \text{ } \uparrow\downarrow \\
 \Psi_1 \text{ } \uparrow\downarrow \\
 | I_1 |
 \end{array}
 =
 T_{K_1}^{I_1} |K_1| + T_{K_2}^{I_1} |K_2| + \dots$$



Ισοδυναμία των κυματοσυναρτήσεων Ψ(MO) και Ψ(VB)(7/8)

Εφαρμογή

$$\begin{array}{l}
 \Psi_4 \text{ —} \\
 \Psi_3 \text{ } \uparrow\downarrow \\
 \Psi_2 \text{ } \uparrow \\
 \Psi_1 \text{ } \uparrow\downarrow \\
 | I_2 |
 \end{array}
 =
 T_{K_1}^{I_2} |K_1| + T_{K_2}^{I_2} |K_2| + \dots$$

$$\begin{array}{l}
 \Psi_4 \text{ —} \\
 \Psi_3 \text{ } \uparrow\downarrow \\
 \Psi_2 \text{ —} \\
 \Psi_1 \text{ } \uparrow\downarrow \\
 | I_3 |
 \end{array}
 =
 T_{K_1}^{I_3} |K_1| + T_{K_2}^{I_3} |K_2| + \dots$$



Ισοδυναμία των κυματοσυναρτήσεων $\Psi(MO)$ και $\Psi(VB)$ (8/8)

Εφαρμογή

Βασική ηλεκτρονιακή κατάσταση | I_1 |:

$$T_{K_1}^{I_1} =$$

$$T_{K_2}^{I_1} =$$

Πρώτη διεγερμένη ηλεκτρονιακή κατάσταση | I_2 |:

$$T_{K_1}^{I_2} =$$

$$T_{K_2}^{I_2} =$$

Δεύτερη διεγερμένη ηλεκτρονιακή κατάσταση | I_3 |:

$$T_{K_1}^{I_3} =$$

$$T_{K_2}^{I_3} =$$





3. Πίνακας πυκνότητας-Φορτία ατόμων στα μόρια

Πίνακας πυκνότητας- Φορτία ατόμων στα μόρια (1/8)

➤ Τάξη δεσμού μεταξύ δυο ατομικών τροχιακών ϕ_μ και ϕ_ν .

Κάθε στοιχείο του πίνακα της τάξης δεσμού, $(P)_{\mu,\nu} \equiv P_{\mu,\nu}$, δίνεται από τον τύπο:

$$P_{\mu\nu} = \sum_i^{\text{κατειλ. MO}} 2 c_{\mu,i} c_{\nu,i} \quad (1)$$

Είτε, γενικότερα

$$P_{\mu\nu} = \sum_i^{\text{MO}} n_i c_{\mu,i} c_{\nu,i}$$

Όπου n_i είναι η καταλειψημότητα του MO ψ_i , δηλ. $n_i = 0$ ή 1 ή 2 (το $n_i = 0$ χαρακτηρίζει τα μη-κατειλημμένα MO, $n_i = 1$ τα MO κατειλημμένα με ένα ηλεκτρόνιο που συναντάμε π.χ. στις ρίζες ή σε διεγερμένες καταστάσεις).

Ο πίνακας αυτός ονομάζεται και πίνακας πυκνότητας (Density Matrix), διότι καθορίζει την ηλεκτρονιακή πυκνότητα που υπάρχει σε κάθε AO ($P_{\mu,\mu}$), και μεταξύ δύο διαφορετικών AO ($P_{\mu,\nu}$).

Γενικά, όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του $P_{\mu,\nu}$, τόσο ισχυρότερος είναι ο χημικός δεσμός μεταξύ των AO ϕ_μ και ϕ_ν .



Πίνακας πυκνότητας- Φορτία ατόμων στα μόρια (2/8)

Για ένα δεδομένο MO, ψ_i , όταν οι συντελεστές LCAO μεταξύ των δύο AO ϕ_μ και ϕ_ν :

$$c_{\mu,i} \text{ και } c_{\nu,i}.$$

είναι ομόσημοι (δηλαδή το γινόμενο $c_{\mu,i} c_{\nu,i}$ στον τύπο(1) είναι θετικό), τότε έχουμε αύξηση της τάξεως δεσμού, ενώ αντίθετα, όταν είναι ετερόσημοι, έχουμε ελάττωση.

Υπενθυμίζουμε ότι ομόσημοι συντελεστές LCAO συνεπάγονται δεσμικότητα, ενώ ετερόσημοι συνεπάγονται αντιδεσμικότητα. Άρα, από τη σχέση (1) προκύπτει ότι:

$$c_{\mu,i} c_{\nu,i} > 0 \Rightarrow \underline{\text{Δεσμικότητα}} \text{ σ' ένα MO μεταξύ των δύο AO } \phi_\mu \text{ και } \phi_\nu \Rightarrow \underline{\text{αύξηση της τάξης δεσμού.}}$$

$$c_{\mu,i} c_{\nu,i} < 0 \Rightarrow \underline{\text{Αντιδεσμικότητα}} \quad \gg \quad \gg \quad \gg \quad \gg \quad \gg \quad \Rightarrow \underline{\text{ελάττωση της τάξης δεσμού.}}$$



Πίνακας πυκνότητας- Φορτία ατόμων στα μόρια (3/8)

Άσκησης:

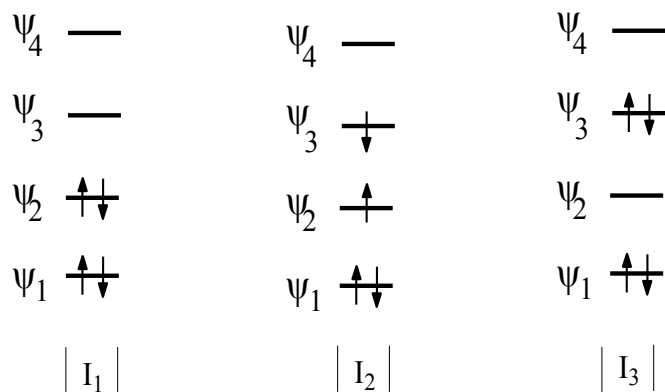
1. Να συγκριθεί η τάξη δεσμού μεταξύ των ατόμων 1,2 και 2,3 στο βουταδιένιο:
(i) στη βασική ενεργειακή κατάσταση, I_1 , (ii) στη πρώτη διεγερμένη, I_2 , και (iii) στη δεύτερη διεγερμένη, I_3 , κατάσταση του.

Δίνονται τα π -Μοριακά Τροχιακά του βουταδιενίου:

	1	2	3	4
1	0.3717	-0.6015	0.6015	-0.3717
2	0.6015	-0.3717	-0.3717	0.6015
3	0.6015	0.3717	-0.3717	-0.6015
4	0.3717	0.6015	0.6015	0.3717

(Στήλες: Μοριακά Τροχιακά (MO).

Γραμμές: Ατομικά Τροχιακά (AO))



2. Να συγκριθεί η τάξη δεσμού μεταξύ των ατόμων 1,2 , 2,3 και 3,4 στο εξατριένιο.
(Δίνονται τα π -Μοριακά Τροχιακά του εξατριενίου.)



Πίνακας πυκνότητας- Φορτία ατόμων στα μόρια (4/8)

Ο υπολογισμός των φορτίων των ατόμων μέσα στα μόρια, δηλαδή ο ποσοτικός προσδιορισμός των γνωστών μας κλασμάτων φορτίων δ^+ και δ^- , πραγματοποιείται με τη λεγόμενη 'Πληθυσμιακή Ανάλυση' (Population Analysis). Με τον όρο 'Πληθυσμιακή Ανάλυση' των ηλεκτρονίων ενός μορίου, εννοούμε τη κατανομή των ηλεκτρονίων αυτών στα διαθέσιμα ΑΟ, και κατά συνέπεια στα άτομα του μορίου. Η πληθυσμιακή ανάλυση θα δώσει το πλήθος των ηλεκτρονίων, q_μ , που ανήκουν (ή 'κατοικούν') σ' ένα ΑΟ και κατά συνέπεια το πλήθος, Q_A , που ανήκει (ή 'κατοικεί') σ' ένα άτομο Α.

$$Q_A = \sum_{\mu \in A} q_\mu \quad (2)$$

Γνωρίζοντας το Q_A και το φορτίο του πυρήνα, Z_A , του ατόμου Α, έχουμε τη ποσοτική μέτρηση του κλάσματος φορτίου (δηλαδή το δ^+ ή δ^-) του ατόμου Α μέσα στο μόριο:

$$Z_A - Q_A$$

Κατά συνέπεια, το όλο πρόβλημα της πληθυσμιακής ανάλυσης ανάγεται στον υπολογισμό του πλήθους των ηλεκτρονίων, q_μ , για κάθε ΑΟ ϕ_μ .



Πίνακας πυκνότητας- Φορτία ατόμων στα μόρια (5/8)

➤ Υπολογισμός των Φορτίων των ατόμων μέσα στα μόρια (για ορθογώνια AOs).

Για ορθογώνια βάση AO το πλήθος των ηλεκτρονίων, ϕ_μ , ενός AO ϕ_μ λαμβάνεται επ'ευθείας από τα διαγώνια στοιχεία του πίνακα P:

$$q_\mu = P_{\mu,\mu} = \sum_i^{\text{κατειλ. MO}} n_i (c_{\mu,i})^2 \quad (\text{Όπου } n_i = 0 \text{ ή } 1 \text{ ή } 2).$$

Κατά συνέπεια, το Q_A , λαμβάνεται από το άθροισμα των q_μ όλων των τροχιακών που ανήκουν στο άτομο A:

$$Q_A = \sum_{\mu \in A} P_{\mu,\mu}$$

Γνωρίζοντας το Q_A και το φορτίο του πυρήνα, Z_A , του ατόμου A, έχουμε το ποσοτικό υπολογισμό του κλάσματος φορτίου ($\delta+$ ή $\delta-$) του ατόμου A μέσα στο μόριο: $Z_A - Q_A$



Πίνακας πυκνότητας- Φορτία ατόμων στα μόρια (6/8)

- Υπολογισμός των Φορτίων των ατόμων μέσα στα μόρια (για μη-ορθογώνια ΑOs)- Πληθυσμιακή ανάλυση κατά Mulliken.

Όπως γνωρίζουμε από προηγούμενα μαθήματα, το ολικό πλήθος των ηλεκτρονίων, N , ενός μορίου συνδέεται με τον πίνακα της τάξης δεσμού από τον εξής τύπο:

$$N = \sum_{\mu}^M \sum_{\nu}^M P_{\mu,\nu} S_{\mu,\nu} \quad (3)$$

ή

$$N = \sum_{\mu}^M P_{\mu,\mu} S_{\mu,\mu} + \sum_{\mu}^M \sum_{\nu \neq \mu}^M P_{\mu,\nu} S_{\mu,\nu} = \sum_{\mu}^M P_{\mu,\mu} S_{\mu,\mu} + \sum_{\mu}^M \sum_{\nu < \mu}^M 2 P_{\mu,\nu} S_{\mu,\nu}$$

Η παραπάνω σχέση, λόγω της συνθήκης της κανονικοποίησης των ΑΟ, $S_{\mu,\mu} = 1$ (όπου $S_{\mu,\mu} = \langle \varphi_{\mu} | \varphi_{\mu} \rangle$), και επειδή $P_{\mu,\nu} = P_{\nu,\mu}$ και $S_{\mu,\nu} = S_{\nu,\mu}$ (υπενθυμίζουμε ότι οι πίνακες \mathbf{P} και \mathbf{S} είναι συμμετρικοί), γράφεται και ως εξής:

$$N = \sum_{\mu}^M P_{\mu,\mu} + \sum_{\mu}^M \sum_{\nu < \mu}^M 2 P_{\mu,\nu} S_{\mu,\nu} \quad (4)$$



Πίνακας πυκνότητας- Φορτία ατόμων στα μόρια (7/8)

Ενώ για ένα διαγώνιο στοιχείο του πίνακα της τάξης δεσμού, $P_{\mu,\mu}$, μπορούμε να αποφανθούμε μετά βεβαιότητας ότι ανήκει στο ΑΟ ϕ_{μ} , δεν γνωρίζουμε σε ποιο ΑΟ ανήκει η ποσότητα $2 P_{\mu,\nu} S_{\mu,\nu}$ που εμφανίζεται στη παραπάνω σχέση. Επειδή (όπως μπορούμε να αποδείξουμε) αυτό το πρόβλημα της κατανομής της ποσότητας $2P_{\mu,\nu} S_{\mu,\nu}$ στη πραγματικότητα δεν έχει λύση, ο **Mulliken** πρότεινε να γίνεται μία εξ' ίσου κατανομή της στα ΑΟ ϕ_{μ} και ϕ_{ν} :

Στο ΑΟ ϕ_{μ} καθώς επίσης και στο ϕ_{ν} ανήκει η ίδια ποσότητα $P_{\mu,\nu} S_{\mu,\nu}$.

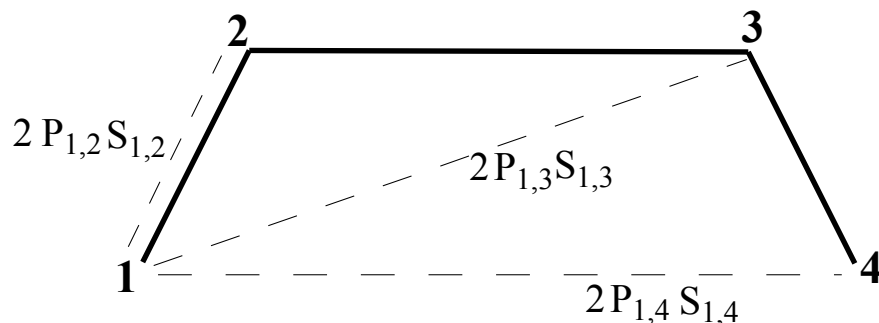
Άρα, σύμφωνα με την κατά Mulliken Πληθυσμιακή Ανάλυση, το πλήθος των ηλεκτρονίων που ανήκουν σ' ένα ΑΟ ϕ_{μ} , δίνεται από τον τύπο:

$$q_{\mu} = P_{\mu,\mu} + \sum_{\nu \neq \mu}^M P_{\mu,\nu} S_{\mu,\nu} \quad (5)$$



Πίνακας πυκνότητας- Φορτία ατόμων στα μόρια (8/8)

Παράδειγμα: Η κατανομή των τεσσάρων π-ηλεκτρονίων του βουταδιενίου στα άτομα του.



Σύμφωνα με τη σχέση (4), το πλήθος των τεσσάρων ηλεκτρονίων κατανέμεται ως εξής:

$$4 = P_{1,1} + P_{2,2} + P_{3,3} + P_{4,4} + 2 P_{1,2} S_{1,2} + 2 P_{1,3} S_{1,3} + 2 P_{1,4} S_{1,4} + 2 P_{2,3} S_{2,3} + 2 P_{2,4} S_{2,4} + 2 P_{3,4} S_{3,4}$$

Το πλήθος των ηλεκτρονίων, q_1 , που ανήκουν κατά Mulliken στο ΑΟ ϕ_1 είναι:

$$q_1 = P_{1,1} + P_{1,2} S_{1,2} + P_{1,3} S_{1,3} + P_{1,4} S_{1,4}$$

Παρόμοια, το πλήθος των ηλεκτρονίων, q_2 , που ανήκουν κατά Mulliken στο ΑΟ ϕ_2 είναι :

$$q_2 = P_{2,2} + P_{1,2} S_{1,2} + P_{2,3} S_{2,3} + P_{2,4} S_{2,4}$$





4. Υβριδισμένα ατομικά τροχιακά (Α.Ο.)

Υβριδισμένα ατομικά τροχιακά (Α.Ο.) (1/2)

- Ανάμειξη ΑΟ του ίδιου ατόμου δίνουν υβριδισμένα ΑΟ.
- Το πλήθος των υβριδισμένων ΑΟ ισούται με το πλήθος των αρχικών (μη-υβριδισμένων) ΑΟ.
- Ισχύουν οι κανόνες των Pauli και Hund.

➤ Δημιουργία υβριδισμένων ΑΟ

• Προώθηση (δηλ. διέγερση) ενός ηλεκτρονίου σε ατομικό τροχιακό υψηλότερης ενέργειας. (Η σύζευξη των ηλεκτρονίων στα υβριδισμένα ΑΟ με ηλεκτρόνια αντιπαράλληλου spin άλλων ατόμων του μορίου αντισταθμίζει την απαιτούμενη ενέργεια προώθησης).

- Συμβολή κυμάτων (αναιρετική ή ενισχυτική).

Παραδείγματα:

- Ανάμειξη των ΑΟ s , p_z (ή p_x ή p_y) (υβριδισμός τύπου sp).

$$h_1 = s + p_z:$$

$$h_2 = s - p_z:$$



Υβριδισμένα ατομικά τροχιακά (Α.Ο.) (2/2)

- Διανυσματικοί κανόνες ανάμειξης ΑΟ.

Παράδειγμα: Ανάμειξη των ΑΟ s, p_x, p_z (υβριδισμός τύπου sp^2)

$$h_1 = s + \lambda p_x :$$

$$h_2 = s + \mu p_z - \nu p_x :$$

$$h_3 = s - \mu p_z - \nu p_x :$$

- Σχέση μεταξύ της γεωμετρίας και του υβριδισμού.

Παραδείγματα:

Υβριδισμός τύπου	sp	: Γεωμετρία γραμμική	($\omega=180^\circ$)	(π.χ. τριπλός δεσμός)
>>	>>	sp^2	>>	επίπεδη τριγωνική ($\omega=120^\circ$) (π.χ. διπλός δεσμός)
>>	>>	sp^3	>>	τετραεδρική ($\omega=109,47^\circ$) (π.χ. απλός δεσμός)

Ασκήσεις:

Στα παρακάτω μόρια να προσδιοριστούν η γεωμετρία και ο υβριδισμός των ατόμων, να δοθεί η κατανομή των ηλεκτρονίων στα υβριδισμένα ή μη-υβριδισμένα τροχιακά καθώς και η αντισυμμετρική κυματοσυνάρτηση (ορίζουσα Slater) για τη βασική δομή: $HC\equiv CH$, $H_2C=CH_2$, H_3C-CH_3 , NH_3 , PH_3 , H_2O , H_2S , $(CH_3)_2O$, $H_2C=O$, HF , HCl





ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

5. Φυσικά Τροχιακά (ΝΑΟ, ΝΒΟ)

Φυσικά Τροχιακά (ΝΑΟ, ΝΒΟ)(1/11)

Οι συνήθεις συντακτικοί χημικοί τύποι, που αποτελούν τη βάση της Χημείας, δημιουργούνται χρησιμοποιώντας τα τροχιακά σθένους, όπως π.χ. τα $2S$, $2P_x$, $2P_y$, $2P_z$ για τα άτομα της δεύτερης περιόδου του Περιοδικού Πίνακα, ή/και τα αντίστοιχα υβριδισμένα τροχιακά σθένους.

Αλλά όμως τα συνήθη σύνολα βάσης ΑΟ που χρησιμοποιούνται στους υπολογισμούς ΜΟ είναι συνήθως *'split-valence'* στα οποία τα γνωστά μας τροχιακά σθένους περιγράφονται από δύο ή τρία ή περισσότερα τροχιακά βάσης. Αυτά τα σύνολα βάσης, στα οποία προστίθενται συνήθως και τροχιακά πόλωσης (polarization) είναι απαραίτητα για τη σωστή περιγραφή των μορίων (διότι όσο μεγαλύτερο είναι το σύνολο βάσης ΑΟ, τόσο χαμηλότερη είναι η ενέργεια του μορίου), αλλά όμως δεν είναι κατάλληλα για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων των υπολογισμών.

Τα Φυσικά Τροχιακά (Natural Orbitals) εισήχθησαν για να μπορούμε να εξάγουμε από τα διάφορα (split-valence+polarization) σύνολα βάσης ΑΟ, τα οικεία μας τροχιακά σθένους, τα οποία είναι υπεύθυνα για τον σχηματισμό των χημικών δεσμών, και χρησιμοποιούμε για να γράψουμε τους κλασσικούς συντακτικούς χημικούς τύπους.

Γενικά, τα Φυσικά Τροχιακά λαμβάνονται από τη διαγωνοποίηση (π.χ. κατά blocks) του πίνακα πυκνότητας, **P**: Μια τέτοια διαγωνοποίηση δίνει 'ιδιοδιανύσματα' που αποτελούν τα **Φυσικά Τροχιακά** και 'ιδιοτιμές' που αποτελούν τους 'αριθμούς καταλειψημότητας' των τροχιακών αυτών.



Φυσικά Τροχιακά (NAO, NBO)(2/11)

1 (α) Τα Natural Atomic Orbitals (NAO) που διακρίνονται σε Core, Valence και Rydberg. Τα Core αναφέρονται στις εσωτερικές ατομικές στοιβάδες, και έχουν καταλειψημότητα κοντά στο 2.

Τα Rydberg αναφέρονται στις εξωτερικές ατομικές στοιβάδες, και έχουν καταλειψημότητα κοντά στο 0.

Τα Valence αναφέρονται στα τροχιακά σθένους, που είναι υπεύθυνα για τον σχηματισμό χημικών δεσμών.

(β) Τα Natural Hybrid Orbitals (NHO) που είναι τα υβριδισμένα AO, τα οποία προκύπτουν από τα Valence NAO (τα Core και Rydberg δεν δημιουργούν NHO).

2 Τα Natural Bond Orbitals (NBO) που είναι Valence τροχιακά, και διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες:

- Τα Δεσμικά (Bonding) NBO, που συμβολίζονται στο output με BD.
- Τα Αντιδεσμικά (Antibonding) NBO, που συμβολίζονται στο output με BD*.
- Τα Αδεσμικά (Non-bonding) NBO, που αναφέρονται συνήθως σε μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων (Lone Pairs (LP)), και συμβολίζονται στο output με LP.



Φυσικά Τροχιακά (ΝΑΟ, ΝΒΟ)(3/11)

➤ Ο ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΝΒΟ. ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΑΠΕΝΤΟΠΙΣΜΟΥ.

Για να 'διαβάσουμε' τον συντακτικό χημικό τύπο μέσα από ένα συνήθη υπολογισμό ΜΟ, που δίνει διάχυτα ΜΟ, θα πρέπει να είμαστε σε θέση να αναγνωρίσουμε τους χημικούς δεσμούς που υπάρχουν μεταξύ κάθε ζεύγους ατόμων του μορίου, ύστερα από ένα κβαντοχημικό υπολογισμό.

Αυτό επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα Η/Υ που ονομάζεται ΝΒΟ. Συνοπτικά, αυτό λειτουργεί ως εξής: Χρησιμοποιώντας τα διάχυτα ΜΟ υπολογίζει πρώτα το πίνακα πυκνότητας, Ρ, του αρχικού συνόλου βάσης ΑΟ.

Κατόπιν, η διαγωνοποίηση του Ρ (ανά blocks δύο ατόμων) δίνει το σύνολο βάσης {ΝΒΟ}, που αποτελείται από τα δεσμικά, αντιδεσμικά και αδεσμικά Valence ΝΒΟ, καθώς επίσης τα Core και Rydberg τροχιακά.



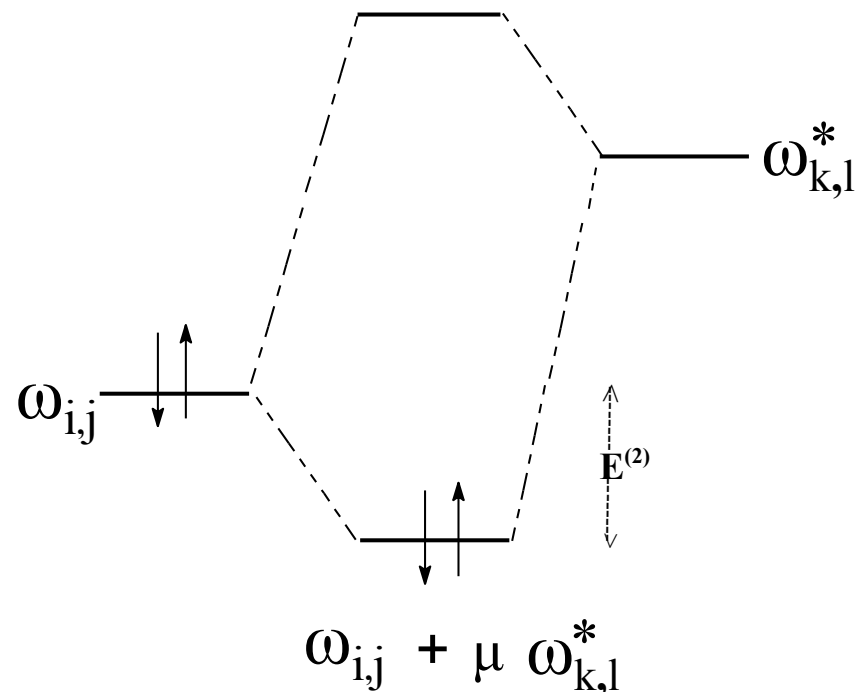
Φυσικά Τροχιακά (ΝΑΟ, ΝΒΟ)(4/11)

➤ Ο ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΝΒΟ. ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΑΠΕΝΤΟΠΙΣΜΟΥ.

Τα δεσμικά και αδεσμικά ΝΒΟs και ο βαθμός καταλειψημότητάς τους αναδεικνύουν τους κλασσικούς χημικούς τύπους μέσα από τους κβαντοχημικούς υπολογισμούς.

Επίσης, δίνουν ένα μέτρο για το βαθμό με τον οποίον το γράφημα του χημικού τύπου ανταποκρίνεται στη φυσική (κβαντική) πραγματικότητα.

Η αλληλεπίδραση των δεσμικών ΝΒΟ, (που έχουν συνήθως βαθμό καταλειψημότητας από ~1.6 έως 2) με τα αντιδεσμικά ΝΒΟ, (που έχουν βαθμό καταλειψημότητας πολύ μικρότερο του 1), δίνει την (κβαντική) επικοινωνία μεταξύ των διαφόρων δεσμών του μορίου:



Φυσικά Τροχιακά (ΝΑΟ, ΝΒΟ)(5/11)

➤ Ο ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΝΒΟ. ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΑΠΕΝΤΟΠΙΣΜΟΥ.

Στο παραπάνω διάγραμμα ισχύει:

$$E^{(2)} = 2 \langle \omega_{i,j} | \hat{F} | \omega_{k,l}^* \rangle^2 / (\epsilon_{\omega_{i,j}} - \epsilon_{\omega_{k,l}^*}) \quad \text{και} \quad \mu = \langle \omega_{i,j} | \hat{F} | \omega_{k,l}^* \rangle / (\epsilon_{\omega_{i,j}} - \epsilon_{\omega_{k,l}^*})$$

Η ενέργεια $E^{(2)}$ δίνει την ενέργεια απεντοπισμού (Delocalization Energy) από το δεσμικό ΝΒΟ, στο αντιδεσμικό.

Όσο μεγαλύτερη είναι η $E^{(2)}$ (και ο αντίστοιχος συντελεστής αλληλεπίδρασης, μ) τόσο το κλασικό γράφημα του χημικού τύπου αποκλίνει από τη φυσική (κβαντική) πραγματικότητα.



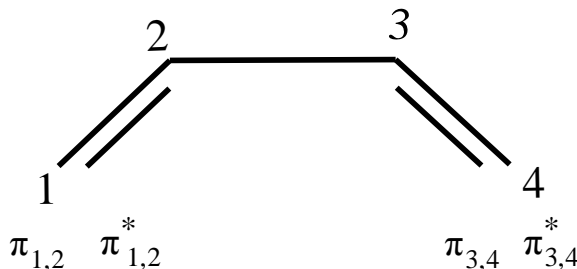
Φυσικά Τροχιακά (ΝΑΟ, ΝΒΟ)(6/11)

➤ Ο ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΝΒΟ. ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΑΠΕΝΤΟΠΙΣΜΟΥ.

Άσκηση 1

Το π-σύστημα του βουταδιενίου.

Οι δυο π-δεσμοί του βουταδιενίου περιγράφονται από τα δεσμικά ΝΒΟ $\pi_{1,2}$ και $\pi_{3,4}$ (στα οποία αντιστοιχούν επίσης και τα αντιδεσμικά ΝΒΟ $\pi_{1,2}^*$ και $\pi_{3,4}^*$).



Η επικοινωνία των π-δεσμών (π.χ. $\pi_{1,2} \rightarrow \pi_{3,4}^*$) εκφράζεται από την ενέργεια απεντοπισμού $E^{(2)}$:

$$E^{(2)} = 2 \langle \pi_{1,2} | \hat{F} | \pi_{3,4}^* \rangle^2 / (\epsilon_{\pi_{1,2}} - \epsilon_{\pi_{3,4}^*})$$

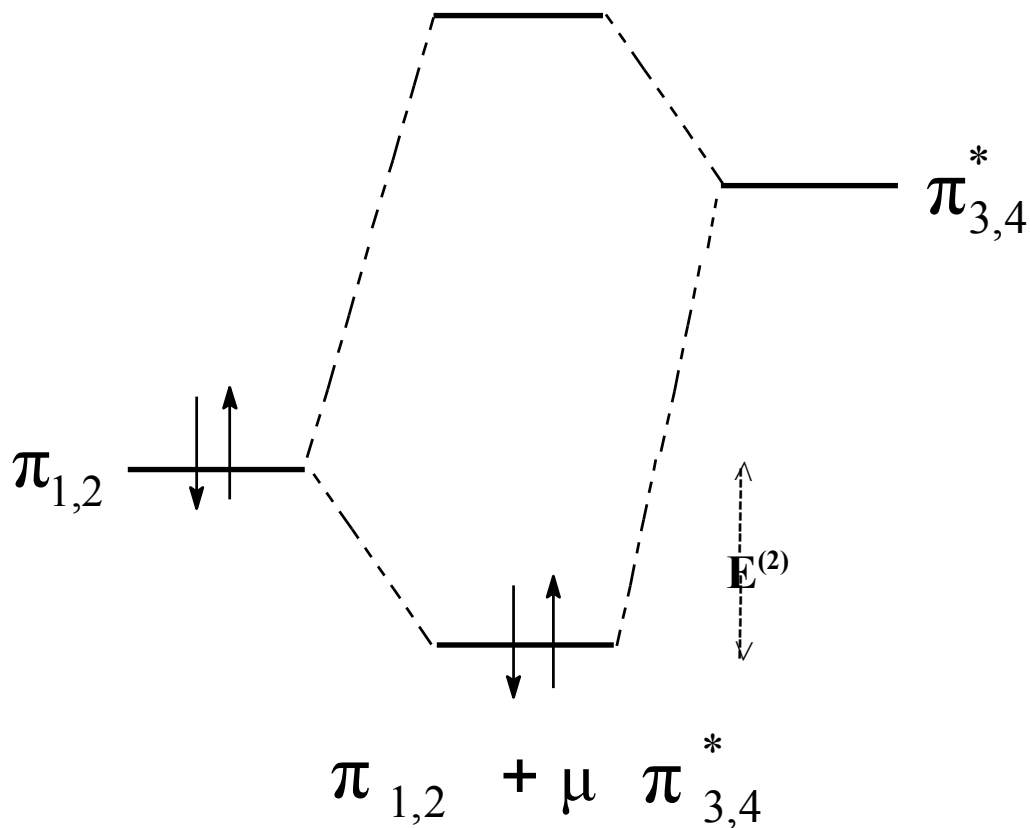
Η (αρνητική) ενέργεια $E^{(2)}$ συμβάλλει στη σταθεροποίηση του συστήματος.



Φυσικά Τροχιακά (ΝΑΟ, ΝΒΟ)(7/11)

➤ Ο ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΝΒΟ. ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΑΠΕΝΤΟΠΙΣΜΟΥ.

Άσκηση 1

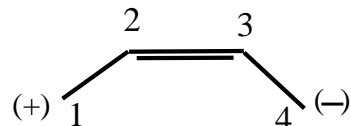


Φυσικά Τροχιακά (ΝΑΟ, ΝΒΟ)(8/11)

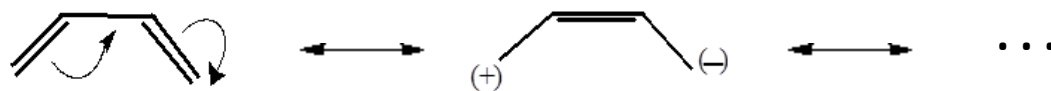
➤ Ο ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΝΒΟ. ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΑΠΕΝΤΟΠΙΣΜΟΥ.

Άσκηση 1

Το παραπάνω ενεργειακό διάγραμμα αφορά την αλληλεπίδραση των $\pi_{1,2}$ και $\pi_{3,4}^*$, η οποία συνεπάγεται τη μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από τη περιοχή του ζεύγους των ατόμων 1,2 στη περιοχή του ζεύγους 3,4:



Στη παραπάνω ηλεκτρονιακή δομή (δομή συντονισμού) το ζεύγος των ατόμων 1,2 έχει χάσει ένα ηλεκτρόνιο, το οποίο πήγε στο ζεύγος 3,4. Τελικά, η επικοινωνία των π-δεσμών του βουταδιενίου περιγράφεται από τον παρακάτω συντονισμό:



Παρόμοιος είναι και ο απεντοπισμός $\pi_{3,4} \rightarrow \pi_{1,2}^*$, που εκφράζεται από την ενέργεια απεντοπισμού $E^{(2)}$:

$$E^{(2)} = 2 \langle \pi_{3,4} | \hat{F} | \pi_{1,2}^* \rangle^2 / (\epsilon_{\pi_{3,4}} - \epsilon_{\pi_{1,2}^*})$$

και περιγράφει τη μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από τη περιοχή του ζεύγους των ατόμων 3,4 στη περιοχή του ζεύγους 1,2 .



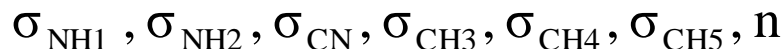
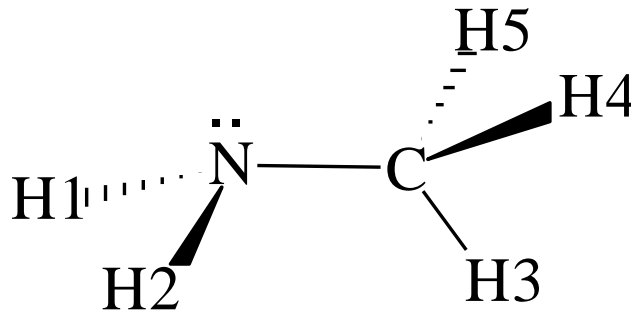
Φυσικά Τροχιακά (ΝΑΟ, ΝΒΟ)(9/11)

➤ Ο ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΝΒΟ. ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΑΠΕΝΤΟΠΙΣΜΟΥ.

Άσκηση 2

Το σ-σύστημα της μεθυλαμίνης (NH_2CH_3).

Να αναγνωρισθεί ο συντακτικός τύπος της μεθυλαμίνης μέσα από τους κβαντοχημικούς υπολογισμούς. Να μελετηθεί το υπερσυζυγιακό φαινόμενο, δηλαδή ο απεντοπισμός του μονήρους ζεύγος του Ν στη μεθυλική ομάδα, CH_3 .

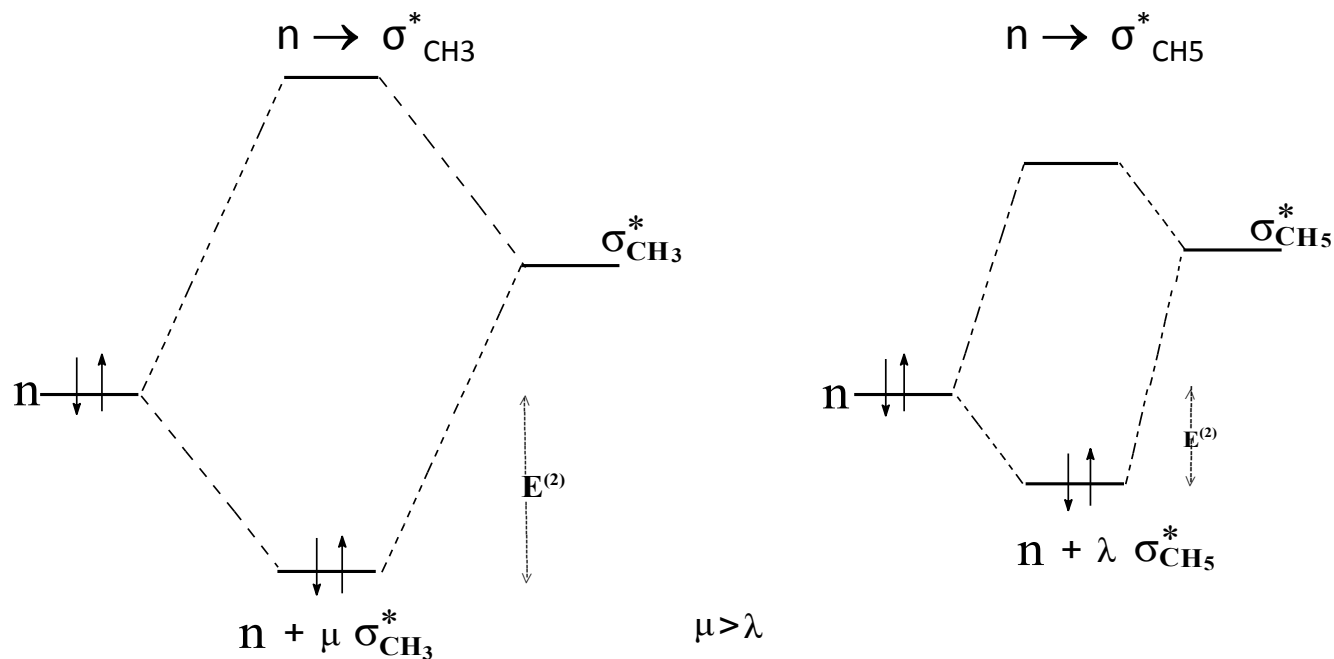


Φυσικά Τροχιακά (ΝΑΟ, ΝΒΟ)(10/11)

➤ Ο ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΝΒΟ. ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΑΠΕΝΤΟΠΙΣΜΟΥ.

Άσκηση 2

Τα παρακάτω ενεργειακά διαγράμματα αφορούν τις αλληλεπιδράσεις του μονήρους ζεύγους του Ν, n, με τα αντιδεσμικά ΝΒΟ $\sigma^*_{\text{CH}_3}$ και $\sigma^*_{\text{CH}_5}$ της μεθυλικής ομάδας.

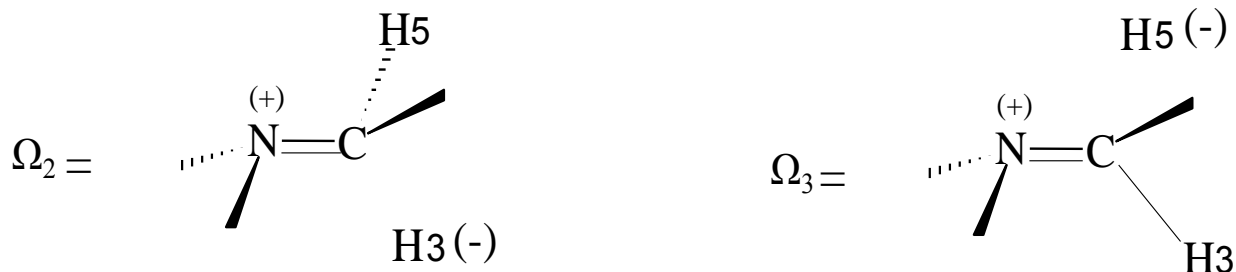


$$E^{(2)}[n \rightarrow \sigma^*_{\text{CH}_3}] > E^{(2)}[n \rightarrow \sigma^*_{\text{CH}_5}]$$

Φυσικά Τροχιακά (NAO, NBO)(11/11)

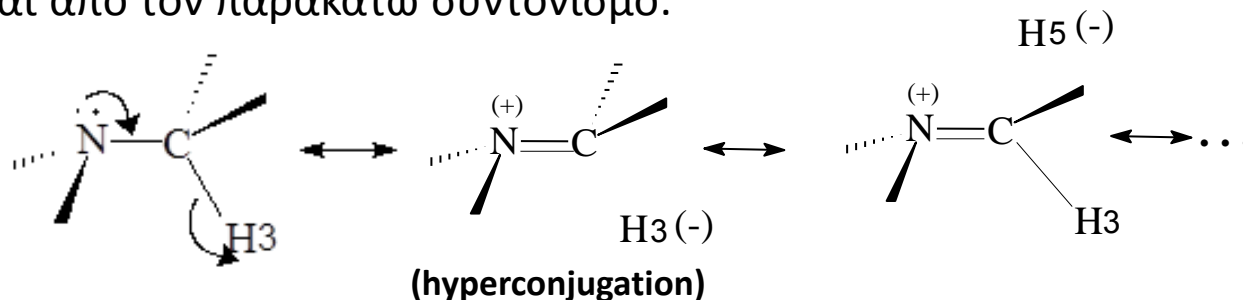
➤ Ο ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΝΒΟ. ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΑΠΕΝΤΟΠΙΣΜΟΥ.

Άσκηση 2



Όπως αποδεικνύει η εξέταση της ενέργειας σταθεροποίησης, $E^{(2)}$, ο δεσμός CH_3 συντονίζεται καλύτερα με το μονήρες ζεύγος του N, απ' ότι ο δεσμός CH_5 . Κατά συνέπεια, περιμένουμε ότι το H_5 θα είναι πιο ηλεκτροθετικό από το H_3 .

Γενικά, η επικοινωνία των σ -δεσμών της μεθυλαμίνης, και το υπερσυζυγιακό φαινόμενο, περιγράφονται από τον παρακάτω συντονισμό:



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (1/1)

Το Έργο αυτό κάνει χρήση των ακόλουθων έργων:

1. Attila Szabo, Neil S.Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, 1996.
2. Frank Weinhold, Clark Landis, *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor - Acceptor Perspective*, Cambridge Univeristy Press, 2005.
3. Peter Atkins - Julio De Paula, *Φυσικοχημεία*, Ίδρυμα Τεχνολογίας & Έρευνας-Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης (2014).
4. Π. Καραφίλογλου, *Παραδόσεις και ασκήσεις του μαθήματος «Κβαντοχημικοί Υπολογισμοί»*, Εκδόσεις Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη 2010.



Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης. Καραφίλογλου Παντελεήμων. «Αρχές Κβαντικής Χημείας και Φασματοσκοπίας. Κβαντοχημική μελέτη της Μοριακής δομής και τεχνικές». Έκδοση: 1.0. Θεσσαλονίκη 2015. Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:
<http://eclass.auth.gr/courses/OCRS424/>



Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά - Μη Εμπορική Χρήση - Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.

Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>





Τέλος ενότητας

Επεξεργασία: Ιππολύτη Γκουντενούδη - Εσκιτζή
Θεσσαλονίκη, Ιούλιος 2015



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΣΠΑ
2007-2013
πρόγραμμα για την ανάπτυξη
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ