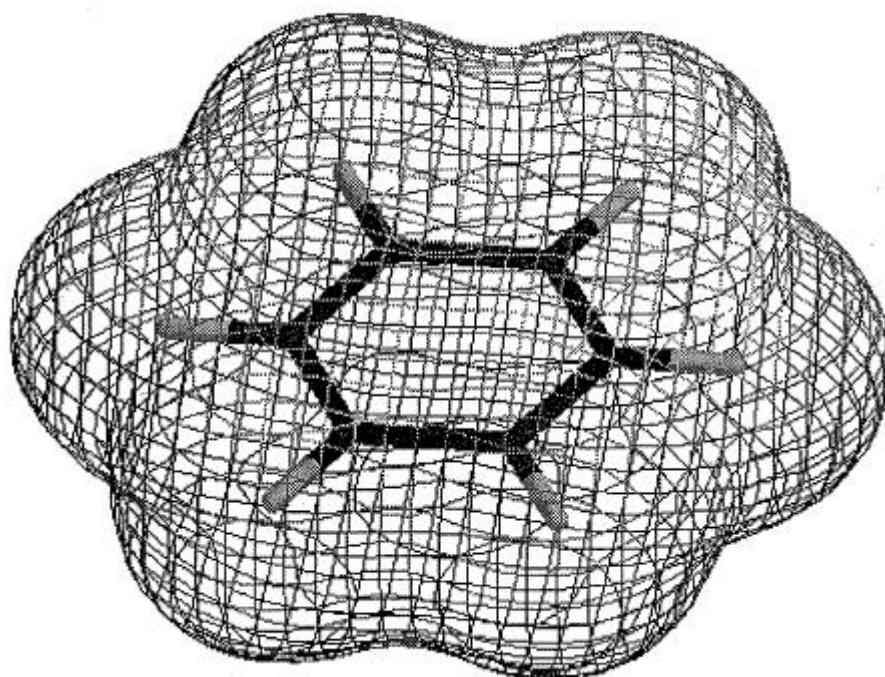


KEMS448 FYSIKAALISEN KEMIAN
SYVENTÄVÄT HARJOITUSTYÖT



HÜCKELIN MOLEKYyliORBITAALIMENETELMÄ

1 Johdanto

Kvanttikemisti turvautuu usein raskaisiin tietokonelaskuihin ratkaistaakseen haluamansa molekyylin Schrödingerin yhtälön niin tarkasti kuin tietokoneresurssit sallivat. Nykyisin käytettävissä olevat tietokonemenetelmät antavat varsinaisen ratkaisun - kokonaisenergian, orbitaalienergioiden ja molekyyliorbitaalien - lisäksi suuren määrän näistä johdettuja tuloksia, kuten dipolimomentteja ja polaroituvuuksia, rotaatiovakioita ja värähtelytaajuuksia ym.

Tietokonelaskujen vaatimat syöttötiedostot ovat usein varsin mutkikkaita. Nykyään kemistit käyttävät mallitusohjelmia syöttötiedostojen tuottamiseen automaattisesti. Samoin laskujen tulokset ovat varsin mittavia numeerisia taulukoita, joiden tulkitseminen ei ole aivan yksinkertaista. Taas avuksi tulevat mallitusohjelmat, joilla tulokset voidaan havainnollistaa.

Tässä työssä tehdään molekyyllaskuja menetelmällä, jossa laskut voi tehdä käsin ja tulokset ovat havainnollistettavissa yksinkertaisilla piirroksilla. Tällainen menetelmä on Hückelin molekyyliorbitaalimenetelmä. Se sisältää yksinkertaisuudesta huolimatta asioita, joista saadaan kohtuullisia arvioita verrattuna kehittyneempiin kvanttikemiallisiin laskumenetelmiin. Tällaisia ovat mm. energiat, aaltofunktiot, atomivaraukset ja jossain määrin nk. sidokertaluku. Hückelin molekyyliorbitaalimenetelmä sisältää olennaisimmat asiat, jotka kuuluvat kvanttikemialliseen mallitukseen ja sen vuoksi sillä on tärkeä merkitys asioiden havainnollistajana.

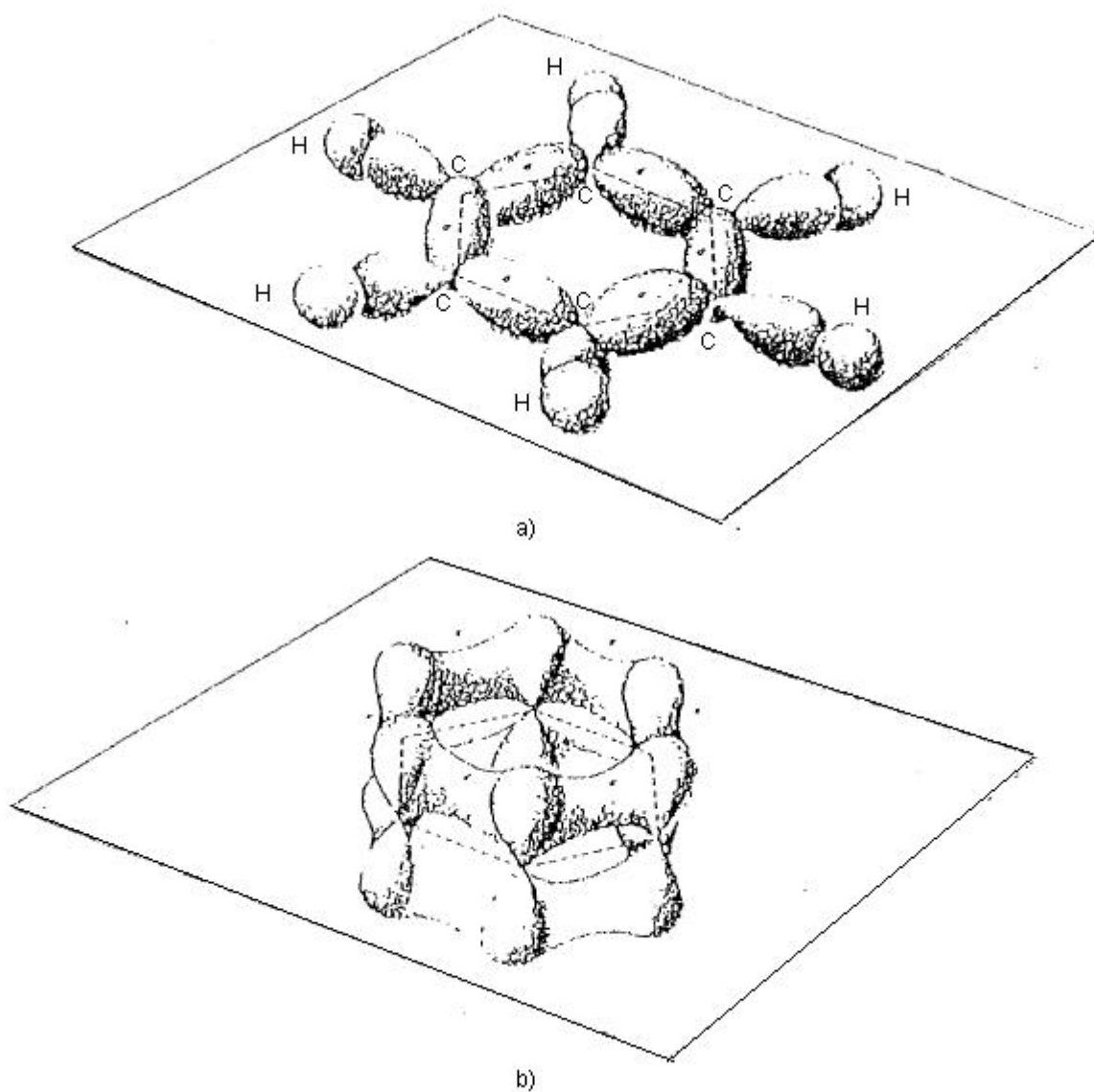
2 Teoreettiset lähtökohdat

2.1 Yleistä

Hückelin molekyyliorbitaalimenetelmä (HMO) on hyvin yksinkertainen laskumenetelmä ja se soveltuu vain **konjugoituja kaksoissidoksia** sisältävien systeemien tarkasteluun. Vaikka HMO-menetelmä on karkea laskutapa, on se havainnollinen ja käyttökelpoinen opetuksellisessa mielessä, koska pienten molekyylien tapauksessa siihen liittyvät laskut voidaan suorittaa käsin.

Niin sanottu Hückelin approksimaatio on oletus, jonka mukaan σ - ja π -elektroneja voidaan tarkastella erikseen konjugoiduissa systeemeissä. Tyydyttymättömiä molekyyliä kuvataan yleensä siten, että molekyylin perusgeometrian määrää sigmasidosten muodostama runko. Molekyylin $2p_z$ -orbitaalit ovat kohtisuorassa molekyylin runkoa vastaan ja ne muodostavat sidosten π -osan. Esimerkiksi bentseenimolekyyliässä hiiliatomit muodostavat σ -sidokset kolmeen naapuriatomiinsa sp^2 -hybridiorbitaalien avulla, jolloin muodostuu tasomainen molekyylin runko (kuva

1a). Jokaisen hiiliatomin hybridisoitumaton $2p$ -orbitaali on kohtisuorassa molekyyli­rungan tasoa vastaan ja se voi muodostaa π -sidoksen naapurihiilten vastaa­vien $2p$ -orbitaalien kanssa (kuva 1b).



Kuva 1: *Bentseenimolekyylin orbitaalit a) Hiiliatomien sp^2 -orbitaalien muodostamat σ -sidokset. b) Delokalisoituneet π -sidokset.*

2.2 Energiatasot ja molekyyliorbitaalit

HMO-menetelmässä jokainen π -molekyyliorbitaali, Ψ_i , esitetään molekyylin p -atomiorbitaalien, ϕ_i , lineaarikombinaationa LCAO-periaatteen mukaisesti

$$\Psi_i = c_{i1}\phi_1 + c_{i2}\phi_2 + \dots + c_{in}\phi_n = \sum_{\mu=1}^n c_{i\mu}\phi_{\mu} \quad (1)$$

Nämä orbitaalit kuvaavat π -elektronien liikettä kentässä, jonka muodostavat atomiytimet, kuorielektronit sekä σ -sidoksiin tai sitomattomiin pareihin osallistuvat elektronit. Tällaisessa kentässä elektronin Schrödingerin yhtälön Hamiltonin operaattorista tulee hyvin mutkikas. Jätetään operaattorista pois elektronien väliset vuorovaikutustermit olettamalla π -elektronien liikkuvan pelkästään σ -sidosten muodostamassa efektiivisessä kentässä. Tällöin päädytään yksielektroniseen Schrödingerin yhtälöön, joka voidaan jakaa koskemaan jokaista π -molekyyliorbitaalia erikseen

$$\widehat{H}_{eff}\Psi_i = E_i\Psi_i \quad (2)$$

$$\Rightarrow E_i = \frac{\langle \Psi_i | \widehat{H}_{eff} | \Psi_i \rangle}{\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle}, i = 1, 2, \dots \quad (3)$$

Hamiltonin operaattori on energiaoperaattori, jonka avulla saadut energian arvot minimoimalla löydetään molekyyliorbitaalia kuvaavan lineaarikombinaation (yhtälö 1) kertoimet $c_{i\mu}$. Systeemin π -elektronien energiat voidaan laskea lausekkeesta 3 käyttämällä variaatioperiaatetta minimoimalla energian ominaisarvot atomiorbitaalikertoimien $c_{i\mu}$ suhteen

$$\frac{\partial E_i}{\partial c_{i\mu}} = 0, \mu = 1, 2, \dots, n. \quad (4)$$

Energioiden E_i ratkaisemiseksi on tehtävä kaksi oletusta:

1. Atomiorbitaalit ϕ_i ovat normitettuja,

$$\langle \phi_i | \phi_i \rangle = 1, i = 1, 2, \dots$$

2. Erikeskeiset atomiorbitaalit ϕ_i ja ϕ_j ovat ortogonaalisia, eli

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = 0, i \neq j; i, j = 1, 2, \dots$$

Edellisillä oletuksilla ja sijoittamalla yhtälön (1) lausekkeet yhtälöön (3), saadaan energialle lauseke

$$E_i = \frac{\sum_{\mu} c_{i\mu}^2 H_{\mu\mu} + 2 \sum_{\mu < \nu} c_{i\mu} c_{i\nu} H_{\mu\nu}}{\sum_{\mu} c_{i\mu}^2 S_{\mu\mu} + 2 \sum_{\mu < \nu} c_{i\mu} c_{i\nu} S_{\mu\nu}} \quad (5)$$

Yhtälössä (5) on selvyuden vuoksi käytetty seuraavia merkintöjä:

1. $H_{\mu\mu} = \langle \phi_{\mu} | \widehat{H} | \phi_{\mu} \rangle$ on Coulombin integraali, joka edustaa π -elektronin energiaa atomiorbitaalilla ϕ_{μ} .
2. $H_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | \widehat{H} | \phi_{\nu} \rangle$, kun $\mu \neq \nu$, on resonanssi-integraali, joka edustaa atomiorbitaalilla olevien elektronien välistä vuorovaikutusta.
3. $S_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | \phi_{\nu} \rangle$ on peittointegraali, joka kertoo atomiorbitaalien päällekkäisyydestä (overlap).

Derivoimalla nyt energia kertoimien $c_{i\mu}$ suhteen ja etsimällä derivaattojen nollakohdat saadaan $n:n$ yhtälön yhtälöryhmä

$$\sum_{\nu=1}^n c_{\nu} (H_{\mu\nu} - ES_{\mu\nu}) = 0, \mu = 1, \dots, n. \quad (6)$$

Yhtälöryhmällä on triviaaliratkaisun lisäksi muitakin ratkaisuja, jos kertoimista muodostetun sekulaarideterminantin arvo on nolla:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \cdots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \cdots & H_{2n} - ES_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \cdots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad (7)$$

Sekulaariyhtälöiden (6) yksinkertaistamiseksi tehdään Hückelin mallissa seuraavat oletukset:

1. Coulombin integraalit $H_{\mu\mu}$ merkitään yhtäsuuriksi ($= \alpha < 0$) kaikille hiiliatomeille.
2. Resonanssi-integraali $H_{\mu\nu}$ on vakio $\beta < 0$, kun atomit μ ja ν ovat keskenään sitoutuneet.

3. Resonanssi-integraali $H_{\mu\nu} = 0$, kun atomien μ ja ν välillä ei ole sidosta.
4. Oletetaan, että vierekkäisten atomien orbitaalit eivät peitä toisiaan. Peitto-integraali saa siis arvot $S_{\mu\nu} = 0$, kun $\mu \neq \nu$ ja $S_{\mu\mu} = 1$.

Edellä esitettyjen oletusten jälkeen sekulaarideterminantti 7 saa muodon

$$\begin{vmatrix} (\alpha - E) & \beta_{12} & \cdots & \beta_{1n} \\ \beta_{21} & (\alpha - E) & \cdots & \beta_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \beta_{n1} & \beta_{n2} & \cdots & (\alpha - E) \end{vmatrix} = 0, \quad (8)$$

missä $\beta_{\mu\nu} = \beta$, kun μ ja ν ovat sitoutuneita toisiinsa ja $\beta_{\mu\nu} = 0$, kun atomien μ ja ν välissä ei ole sidosta

Kun energiatasot on laskettu sekulaarideterminantin avulla, sijoitetaan molekyylin π -elektronit energiatasoille Paulin periaatteen mukaisesti pareittain ja vastakkaisin spinein. Degeneroituneille energiatasoille elektronit sijoitetaan Hundin sääntöä noudattaen saman suuntaisiin spinein niin pitkälle kuin mahdollista. Molekyylillä on degeneroituneita energiatasoja silloin, kun yhtälöllä (8) on moninkertaisia juuria. Esitetty menetelmä vastaa atomien rakentumisperiaatetta. Molekyylin kokonaisenergia saadaan tässä yksinkertaistetussa tapauksessa miehitettyjen molekyyliorbitaalien energioiden summana.

Kun lasketaan tietyn hiilivedyn rakenteiden, joista toisessa π -elektronit ovat delokalisoituneet, ja toisessa lokalisoituneet, välinen energiaero, kutsutaan mahdollista erotusta delokalisaatioenergiaksi. Yleensä delokalisaatioenergian arvot kertovat delokalisoituneen rakenteen suuremmasta stabiilisuudesta.

Koska Hückelin malli on niin yksinkertainen, että Hamiltonin matriisin alkioihin eivät sidospituudet ja -kulmat vaikuta, ei malli myöskään kerro mitään molekyylin rakenteesta. Kuitenkin mallin avulla voidaan selvittää energeettisesti edullisin rakenne, jos vertailurakenteet tunnetaan. Koska vain sidosten sijainti toisiinsa nähden huomioidaan, on malli topologinen. Sekulaariyhtälöiden matriisiesitystä kutsutaan topologiseksi matriisiksi.

2.3 π -elektronitiheys ja siduskertaluku

Molekyyliorbitaalit kuvaavat elektronien jakautumista molekyyliässä. Orbitaalin muoto antaa viitteitä reaktiomekanismeista substituutioreaktioissa. Niiden kertoimien neliöiden ja tulojen perusteella voidaan laskea hyödyllisiä suureita ja saada siten mallin antama kuva molekyylin ominaisuuksista.

Jos i :n HMO:n lauseke kirjoitetaan yhtälön (1) antamassa muodossa, saadaan tämän lausekkeen neliölle, joka edustaa elektronin esiintymistodennäköisyyttä eli elektronitiheyttä kyseessä olevalla MO:lla, muoto

$$\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle = \sum_{\mu} c_{i\mu}^2, \quad (9)$$

koska oletettiin, että peittointegraalit ovat nollia, kun atomit eivät ole samoja. Kertoimien $c_{i\mu}$ neliöt edustavat siis HMO-menetelmän elektronitiheyksiä. Jos kertoimien neliöitä summataan yli miehitettyjen molekyyliorbitaalien, saadaan atomin μ kokonaiselektronitiheydelle lauseke

$$q_{\mu} = \sum_r^{occ.} n_r c_{r\mu}^2, \quad (10)$$

missä n_r on orbitaalilla r olevien elektronien lukumäärä. Sähköisesti neutraalia hiiliatomia vastaa yksi π -elektroni.

Toisiinsa sitouduneiden atomien μ ja ν välisen sidosvoimakkuuden mittana voidaan käyttää niin sanottua sidoskertalukua (bond order)

$$p_{\mu\nu} = \sum_r^{occ.} n_r c_{r\mu} c_{r\nu}, \quad (11)$$

missä summaus tapahtuu jälleen yli miehitettyjen molekyyliorbitaalien. Sidoskertaluku ilmoittaa sitoutuneiden atomien μ ja ν välisen sidoksen π -elektronitiheyden.

Näiden ominaisuuksien spektroskooppinen sovellus on esim. EPR-spektrien tulkinta. Niissä parittoman elektronin ja ytimien välinen kytkentä voidaan palauttaa parittoman elektronin spintitiheyteen ko. atomin kohdalla. Myös hiili-NMR-spektrien kemiallisten siirtymien on todettu noudattavan atomivarausten suuruusjärjestystä.

3 Esimerkkejä

3.1 Butadieeni

Ensimmäisenä esimerkkinä tarkastellaan butadieeniä, $C(1)=C(2)-C(3)=C(4)$. Etsitään aluksi sen sekulaariyhtälöt. Butadieenissä on neljä atomia, joten saadaan

neljän yhtälön yhtälöryhmä ja 4×4 sekulaarideterminantti. Sekulaariyhtälöt saadaan kaavalla (6) käyttäen hyväksi yksinkertaistavia oletuksia. Esimerkiksi ensimmäiselle hiiliatomille ($\mu = 1$) saadaan sekulaariyhtälö:

$$\begin{aligned} c_1(H_{11} - ES_{11}) + c_2(H_{12} - ES_{12}) + c_3(H_{13} - ES_{13}) + c_4(H_{14} - ES_{14}) &= 0 \\ \Rightarrow c_1(\alpha - E) + c_2(\beta - E \times 0) + c_3(0 - E \times 0) + c_4(0 - E \times 0) &= 0 \\ \Rightarrow c_1(\alpha - E) + c_2\beta &= 0 \end{aligned}$$

Vastaavasti saadaan muut ($\mu = 2,3,4$) sekulaariyhtälöt. Butadieenin sekulaariyhtälöt ovat siis

$$\begin{cases} (\alpha - E)c_1 + \beta c_2 & = 0 \\ \beta c_1 + (\alpha - E)c_2 + \beta c_3 & = 0 \\ \beta c_2 + (\alpha - E)c_3 + \beta c_4 & = 0 \\ \beta c_3 + (\alpha - E)c_4 & = 0 \end{cases} \quad (12)$$

Muodostetaan yhtälöiden kertoimista sekulaarideterminantti siten, että jaetaan ensin kaikki yhtälöt β :lla ja merkitään sitten $x := \frac{\alpha - E}{\beta}$, jolloin sekulaariyhtälöt saavat muodon

$$\begin{cases} xc_1 + c_2 & = 0 \\ c_1 + xc_2 + c_3 & = 0 \\ c_2 + xc_3 + c_4 & = 0 \\ c_3 + xc_4 & = 0 \end{cases}, \quad (13)$$

jonka determinantti on

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0. \quad (14)$$

Edellä esitetty sekulaarideterminantti (14) on helppo kirjoittaa suoraan ratkaisematta ensin sekulaariyhtälöitä. Molekyylin rungon atomien lukumäärä ratkaiseen determinantin koon. Butadieenin tapauksessa saatiin 4×4 -determinantti ja esimerkiksi bentseenille (6 hiiltä) saataisiin 6×6 -sekulaarideterminantti. Determinantin alkio a_{ij} saadaan siten, että diagonaalille kirjoitetaan edellä määritellyt x :t ja muut alkio a_{ij} määräytyvät molekyyliatomin sitoutumisen perusteella.

Tarkastellaan vielä butadieenin sekulaarideterminantin (14) muodostamista. Diagonaalialkioita on siis merkitty x :llä. Determinantin ensimmäiselle riville saadaan muut alkioit tarkastelemalla ensimmäisen hiilen sitoutumista:

- C(1) on sitoutunut C(2):een \rightarrow determinantin alkio $a_{12} = 1$
- C(1) ei ole sitoutunut C(3):een eikä C(4):een \rightarrow alkioit $a_{13} = a_{14} = 0$

Vastaavasti toisen rivin alkioit diagonaalialkiota lukuun ottamatta saadaan tarkastelemalla toisen hiiliatomin sitoutumista:

- C(2) sitoutuu C(1):een ja C(3):een \rightarrow alkioit $a_{21} = a_{23} = 1$
- C(2) ei sitoudu C(4):een \rightarrow alkio $a_{24} = 0$.

Näin pelkästään konjugoidun molekyylin rungon atomien sitoutumista tarkastelemalla voidaan muodostaa molekyylin sekulaarideterminantti, josta kappaleen alussa esitettyjä välivaiheita päinvastaisessa järjestyksessä soveltamalla saadaan molekyylin sekulaariyhtälöt.

Seuraava vaihe on yhtälön (14) ratkaiseminen energioiden ja molekyyliorbitaalien kertoimien laskemiseksi. Kehittämällä determinantti auki saadaan

$$x^4 - 3x^2 + 1 = 0 \Rightarrow x^2 = \frac{3 \pm \sqrt{5}}{2}$$

$$x = \pm 1,618 \text{ tai } x = \pm 0,618$$

Edellä käytettiin merkintää $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$, josta voidaan ratkaista energiatasot $E = \alpha \pm 0,618\beta$ ja $E = \alpha \pm 1,618\beta$. Molekyyliorbitaalien kertoimet $c_{i\mu}$ saadaan sijoittamalla x :n ratkaisut yhtälöön (13). Ensimmäinen ratkaisu $x = -1,618$ antaa yhtälöryhmän

$$\begin{cases} -1,618c_1 & +c_2 & & & = 0 \\ c_1 & -1,618c_2 & +c_3 & & = 0 \\ & c_2 & -1,618c_3 & +c_4 & = 0 \\ & & +c_3 & -1,618c_4 & = 0 \end{cases}, \quad (15)$$

Tästä saadaan kertoimille ehdot

$$\begin{cases} 1,618c_1 & = c_2 \\ c_3 & = 1,618c_2 - c_1 = 1,618c_1 \\ c_4 & = c_1 \end{cases} \quad (16)$$

Viimeinen ehto, jonka avulla kertoimille saadaan numeroarvot, on normitusehto $c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 1$, joka antaa lopulta $c_1 = \pm 0,37$.

Koska aaltofunktion etumerkillä ei ole merkitystä, valitaan positiivinen ratkaisu, jolloin kertoimille saadaan arvot $c_1 = 0,37$, $c_2 = 0,60$, $c_3 = 0,60$ ja $c_4 = 0,37$.

Molekyyliorbitaalille Ψ_1 saadaan siten lauseke (kaava1

$$\Psi_1 = 0,37\phi_1 + 0,60\phi_2 + 0,60\phi_3 + 0,37\phi_4; E_1 = \alpha + 1,618\beta. \quad (17)$$

Vastaavalla tavalla saadaan ratkaistua loput kolme molekyyliorbitaalia:

$$\begin{cases} \Psi_2 = 0,60\phi_1 + 0,37\phi_2 - 0,37\phi_3 - 0,60\phi_4; E_2 = \alpha + 0,618\beta \\ \Psi_3 = 0,60\phi_1 - 0,37\phi_2 - 0,37\phi_3 + 0,60\phi_4; E_3 = \alpha - 0,618\beta \\ \Psi_4 = 0,37\phi_1 - 0,60\phi_2 + 0,60\phi_3 - 0,37\phi_4; E_4 = \alpha - 1,618\beta \end{cases} \quad (18)$$

Piirretään butadieenin energiatasokaavio ja sijoitetaan neljä π -elektronia alimmille energiatasoille sekä hahmotellaan molekyyliorbitaalit.

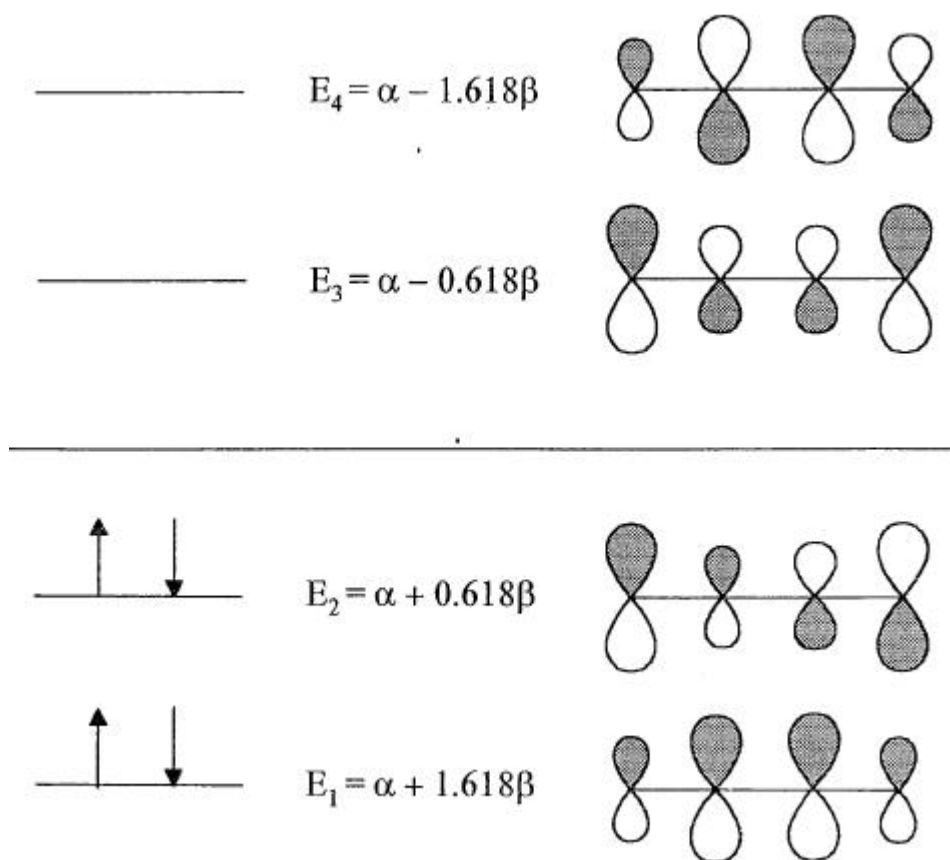
Butadieenin kokonais- π -elektronienergia on miehitettyjen orbitaalienergioiden summa eli, $E_\pi = 4\alpha + 4,4472\beta$. Jos butadieenissä ei olisi elektronien delokalisaatiota, koostuisi systeemi kahdesta erillisestä eteeniyksiköstä. Eteenin sitovan molekyyliorbitaalin energia on $\alpha + \beta$ [1], ja siten erotus

$$E_\pi(\text{butadieeni}) - 2 \times E_\pi(\text{eteeni}) = 0,472\beta \quad (19)$$

on ns. delokalisaatioenergia. Jos β :lle käytetään arvoa $-75 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, butadieenin delokalisaatioenergian arvoksi saadaan noin $-35 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, millä määrällä butadieeni on siis stabiilimpi kuin kaksi erillistä kaksoissidosta sisältävä rakenne. Stabiloituminen johtuu π -elektronien delokalisoitumisesta yli koko hiilirungon.

Lasketaan vielä butadieenin π -elektronitiheydet ja siduskertaluvut. Atomin kokonaisenergiatiheys lasketaan kaavasta (10), josta butadieenin tapauksessa saadaan $q_1 = q_2 = 1,00$. Symmetrian johdosta atomeilla 3 ja 4 on samat varaukset kuin atomeilla 1 ja 2, joten π -elektronitiheys on yksi jokaisella atomilla. Tämä merkitsee sitä, että elektroni voidaan löytää yhtä suurella todennäköisyydellä kunkin hiiliatomin läheisyydestä.

Sidoskertaluvut lasketaan kaavasta (11). Butadieenille saadaan arvot $p_{12} = p_{34} = 0,89$ and $p_{23} = 0,45$. Saatujen siduskertalukujen mukaan butadieenillä on kaksoisidosluonnetta atomien C(1) ja C(2) välillä, sekä C(3) ja C(4) välillä.



Kuva 2: Butadieenin energiatasot ja Hückelin molekyyliorbitaalit.

3.2 Syklopropenyylä

Toisena esimerkkimolekyylinä tarkastellaan syklopropenyylä. Etsitään syklopropenyylin energiatasot ja molekyyliorbitaalit. Kirjoitetaan ensin molekyylin sekulaarideterminantti, jossa x on määritelty kuten butadieenin esimerkissä

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} = 0. \quad (20)$$

Energioiden ratkaisuksi saadaan siis $E_1 = \alpha + 2\beta$, $E_2 = \alpha \pm \beta$ and $E_3 = \alpha \pm \beta$, joista kaksi viimeistä ovat degeneroituneita. Syklopropenyylillä on kolme π -elektronia, joista kaksi sijoittuu alimmalle energiatasolle vastakkaisin spinein ja kolmas menee E_1 -tasolle. Täten syklopropenyylin kokonais- π -elektronien energia on

$E_\pi = 3\alpha + 3\beta$. Syklopropenylin sekulaariyhtälöt ovat

$$\begin{cases} xc_1 + c_2 + c_3 = 0 \\ c_1 + xc_2 + c_3 = 0 \\ c_1 + c_2 + xc_3 = 0 \end{cases} \quad (21)$$

Sijoittamalla saadut x :n arvot saadaan laskettua molekyyliorbitaalien kertoimet. Niiksi saadaan $c_1 = c_2 = c_3$, ja normitusehdosta $c_1 = \pm \frac{1}{\sqrt{3}}$. Näin saadaan ensimmäiselle molekyyliorbitaalille, jolle $x_1 = -2$

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_1 + \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_2 + \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_3. \quad (22)$$

Toiselle, $x_2 = 1$, tilanne on hieman mutkikkaampi, sillä orbitaali on nyt degeneroitunut. Sijoittamalla $x = 1$ sekulaariyhtälöihin saadaan kolme samanlaista yhtälöä, $c_1 + c_2 + c_3 = 0$.

Degeneroituneiden orbitaalien tapauksessa molekyyliorbitaaliteoria ei anna orbitaalikertoimille yksittäisiä ratkaisuja, vaan kertoimet voidaan vapaasti valita, kunhan ne täyttävät sekulaariyhtälöiden lisäksi ortogonaalisuusehdot. Syklopropenylin toista molekyyliorbitaalia Ψ_2 ratkaistaessa voidaan siis valita kertoimet mahdollisimman yksinkertaisiksi, esimerkiksi seuraavasti: $c_1 = c_1$, $c_2 = 0$ ja $c_3 = -c_1$. Jälleen normitusehdon avulla $c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$ ja molekyyliorbitaalille saadaan lauseke

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_3. \quad (23)$$

Kyseinen molekyyliorbitaali on ortogonaalinen Ψ_1 :n kanssa. Kolmannen molekyyliorbitaalin Ψ_3 kertoimien etsimisessä päädytään jälleen samaan sekulaariyhtälöiden joukkoon kuin Ψ_2 :nkin tapauksessa. Nyt ei voida enää vapaasti valita kertoimia, vaan ortogonaalisuusehtojen on toteuduttava:

$$\langle \Psi_3 | \Psi_1 \rangle = 0, \langle \Psi_3 | \Psi_2 \rangle = 0. \quad (24)$$

Esitetään molekyyliorbitaali Ψ_3 kaavan (1) osoittamassa muodossa ja kirjoitetaan ensimmäinen ehto kertoimille jälkimmäisen ortogonaalisuusehdon avulla

$$\langle \Psi_3 | \Psi_2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 | \phi_1 - \phi_3 \rangle$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}c_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}c_3 = 0,$$

josta saadaan $c_1 = c_3$. Sijoitetaan saatu ehto sekulaariyhtälöön, mistä saadaan $c_2 = -2c_1$. Normituksesta saadaan $c_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} = c_3$ ja $c_2 = -\frac{2}{\sqrt{6}}$. Syklopropenyylin kolmas molekyyliorbitaali saa lausekkeen

$$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_1 - \frac{2}{\sqrt{6}}\phi_2 + \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_3, \quad (25)$$

joka on ortogonaalinen myös Ψ_1 :n kanssa.

3.3 Heteroatomit

HMO-menetelmä on laajennettavissa myös heteroatomeja sisältäviin systeemiin. Tällöin heteroatomille X otetaan Coulombin integraalin $\alpha = \alpha_C$ ja resonanssi-integraalin $\beta = \beta_{CC}$ tilalle lausekkeet

$$\begin{cases} \alpha_x &= \alpha_C + h_x\beta_{CC} \\ \beta_{Rx} &= k_{Rx}\beta_{CC} \end{cases}, \quad (26)$$

joissa esiintyvät vakiot h_x ja k_{Rx} riippuvat sekä heteroatomista että atomien välisestä sidoksesta. Taulukossa 1 on joitakin ko. vakioiden arvoja.

Esimerkkinä muodostetaan $C(1)H_2=C(2)=O(3)$:n sekulaarideterminantti

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta_{CO} \\ 0 & \beta_{CO} & \alpha_O - E \end{vmatrix} = 0. \quad (27)$$

Ottamalla huomioon taulukossa 1 esitetyt vakioiden arvot heteroatomien integraalien lausekkeissa, saadaan

$$\begin{cases} \alpha_O &= \alpha + 2,0\beta \\ \beta_{CO} &= 1,0\beta \end{cases}, \quad (28)$$

missä $\alpha = \alpha_C$ ja $\beta = \beta_{CC}$. Sekulaarideterminantti on siis

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & 1,0\beta \\ 0 & 1,0\beta & \alpha - E + 2,0\beta \end{vmatrix} = 0, \quad (29)$$

Taulukko 1: Vakioiden h_x ja k_{Rx} arvoja heteroatomeille

| Atomi X | h_x | sidoks R-X | k_{Rx} |
|----------------|-------|------------|----------|
| N- | 0,5 | C-N | 0,8 |
| N= | 1,5 | C=N | 1,0 |
| N ⁺ | 2,0 | N-O | 0,7 |
| O- | 1,0 | C-O | 0,8 |
| O= | 2,0 | C=O | 1,0 |

jossa samalla x :n määrittelyllä saadaan

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1,0 \\ 0 & 1,0 & x + 2,0\beta \end{vmatrix} = 0. \quad (30)$$

Saatu determinantti voidaan kehittää auki ja ratkaista samoin kuin edellisissä esimerkeissä.

4 Työn suoritus ja tulosten käsittely

Laske käsin assistentin antamalle pienelle molekyylille π -elektronienenergiat, atomiorbitaalien kertoimet $c_{i\mu}$ molekyyliorbitaalien lausekkeisiin, molekyylin atomien π -elektronitiheydet ja jokaisen sidoksen kertaluvut. Työselostuksessa on esitettävä kaikki laskut ja riittävä määrä välivaiheita sekä sanallisia kommentteja laskujen suorituksesta. Tarkastele ja kommentoi saamiasi tuloksia.

Piirrä energiatasokaavio, jossa sijoitat π -elektronit energiatasoille rakentumisperiaatteiden mukaisesti. Hahmottele molekyyliorbitaalit, huomioi merkki.

Viitteet

- [1] Atkins P.W., de Paula J., *Physical Chemistry*, 5th Edition, 1994, Oxford University Press (p 497)
- [2] Murrell J.N., Kettle S.F.A., Tedder J.M., *Valence Theory*, 2nd Edition, 1970, John Wiley & Sons Ltd.
- [3] Liberles, Arno, *Introduction to Molecular-Orbital Theory*, 1966, Holt, Rinehart and Winston, Inc.
- [4] *Fysikaalisen kemian laskutehtäviä osa 2. Aineen rakenne ja dynamiikka*, 1981, Otakustantamo.
- [5] Fysikaalisen kemian laudatur-työ 6. Hückelin molekyyliorbitaalimenetelmä (vanhempi työohje).