

HOOFDSTUK II DE QUANTUMMECHANICA VAN MOLECULEN¹

Een molecule opgebouwd uit N kernen en n elektronen, dat niet in wisselwerking staat met invloeden van buiten (zoals elektromagnetische straling), wordt beschreven door een SV met als Hamilton-operator:

$$\hat{H} = \hat{T}_k + \hat{T}_e + V_{ke} + V_{ee} + V_{kk} \quad (1)$$

<1>

Geef aan wat de termen in (1) voorstellen.

De tijdsafhankelijke SV luidt dan (we beperken ons tot stationaire toestanden):

$$\hat{H} \Psi_{e;k} = E_{\text{mol}} \Psi_{e;k} \quad (2)$$

De golf functie beschrijft het gedrag van elektronen en kernen. E_{mol} is dan ook de totale moleculaire energie. Een exacte quantummechanische behandeling van moleculen is uitgesloten, omdat de SV (2) alleen voor het H-atoom (en waterstofachtige ionen) exact oplosbaar is. Er bestaan echter een aantal handgrepen (sommige exact, andere benaderingen) waarmee de vergelijking opgesplitst kan worden in enkele eenvoudiger deelproblemen. Onderstaand wordt aangegeven langs welke lijnen de quantummechanische redenering verloopt³.

Separatie van kern- en elektronbeweging: Born-Oppenheimer benadering

Wanneer we de kerncoördinaten aanduiden met X en de elektroncoördinaten met q dan kan (1) geschreven worden als:

$$\hat{H}_{e;k} = (\hat{T}_k(X) + V_{kk}(X)) + (\hat{T}_e(q) + V_{ee}(q) + V_{ek}(q,X)) \equiv \hat{H}_k + \hat{H}_e \quad (3)$$

Als we de term V_{ek} even wegdenken dan is (2) separabel en $\Psi_{e;k}$ kan geschreven worden als

$$\Psi_{e;k} = \psi_e(q) \psi_k(X) \quad (4)$$

¹I.N. Levine: Quantum chemistry I, §13-1 en II, pags. 137 - 138

²I.N. Levine: Quantum chemistry I, §13-1 en II, pags. 137 - 138

³Zie voor de gedetailleerde behandeling: Eyring, Walter en Kimball: Quantum Chemistry, §11a en pags. 258 - 259; Strauss: Quantum mechanics, §8 - 4; Murrell, Kettle en Tedder: Valence theory, §7-2.

waarin ψ_e het elektronengedrag beschrijft en ψ_k die der kernen. Maar de aanwezigheid van V_{ek} maakt (4) onjuist. Het blijkt nu een zeer goede benadering te zijn om te stellen

$$(benadering 1) \quad \Psi_{e;k} = \psi_e(q, X) \psi_k(X) \quad (5)$$

Het verschil met (4) is dat ψ_e nu ook afhangt van de posities der kernen. Daarentegen voeren de kernen, door hun grote massa ($M_{kern} \gg m_e$) relatief trage bewegingen uit en ψ_k hangt daardoor niet af van de plaatsen der elektronen afzonderlijk (wèl van de gemiddelde elektronendichtheid in elk punt, maar dat komt vanzelf in orde).

Substitutie van (3) en (5) in (2) levert, na delen door $\Psi_{e;k}$:

$$E_{mol} = \frac{\hat{H}_{e;k} \Psi_{e;k}}{\Psi_{e;k}} \cong \frac{\hat{H}_k \psi_e \psi_k}{\psi_e \psi_k} + \frac{\hat{H}_e \psi_e \psi_k}{\psi_e \psi_k} \quad (6)$$

Omdat \hat{H}_e geen differentiatie naar X bevat mag de laatste term vervangen worden door $\hat{H}_e \psi_e / \psi_e$. De voorlaatste term geeft echter moeilijkheden. We nemen nu aan dat de elektronengolf functie $\psi_e(q, X)$ niet sterk van karakter verandert voor kleine variaties in X . Men krijgt dan¹

$$(benadering 2) \quad \nabla_\alpha(X) \psi_e(q, X) \cong 0$$

waarmee (6) in gesepareerde vorm kan worden gebracht:

$$E_{mol} = \frac{\hat{H}_k \psi_k(X)}{\psi_k(X)} + \frac{\hat{H}_e \psi_e(q, X)}{\psi_e(q, X)} \quad (7)$$

<2>

Laat zien dat met behulp van benadering 2 (6) overgaat in (7).

Wil (7) kloppen dan mag de term $\hat{H}_e \psi_e / \psi_e$ nog een functie van X zijn, laten we zeggen $E_e(X)$, maar niet van q . Aldus splitst (7) in:

$$\hat{H}_e \psi_e(q, X) = E_e(X) \psi_e(q, X) \quad (8)$$

en

¹ ∇_α is een vector-operator, met als componenten $\frac{\partial}{\partial x_\alpha}, \frac{\partial}{\partial y_\alpha}, \frac{\partial}{\partial z_\alpha}$, zodat $\nabla_\alpha \cdot \nabla_\alpha \equiv \nabla_\alpha^2$.

$$(\hat{H}_k + E_e(X))\psi_k(X) = E_{\text{mol}} \psi_k(X) \quad (9)$$

Hiermee is de exacte SV gesepareerd in twee eigenwaarde-problemen die resp. het elektronengedrag en het kerngedrag beschrijven.

Dit is de *Born-Oppenheimer benadering* (ook: adiabatische benadering).

Hoewel in (8) de oplossingen zowel van q als van X afhangen, is de rol van de X 'en toch anders dan die van de q 's, omdat in \hat{H}_e alleen de term V_{ek} van de kerncoördinaten X afhangt. Het is daardoor mogelijk een bepaalde configuratie van het kernskelet te kiezen en (8) op te lossen bij de overeenkomstige (gefixeerde) X -waarden. De grootheid $E_e(X)$ wordt dan ook geïnterpreteerd als de elektronenenergie bij gefixeerde kernen.

<3>

Laat zien dat (8) dezelfde oplossingen heeft als

$$(\hat{H}_e + V_{kk}(X)) \psi_e = U(X)\psi_e \quad (10)$$

waarin $U(X) = E_e(X) + V_{kk}(X)$ de totale moleculaire energie is bij gefixeerde kernen. Vergelijking (10) is de complete SV voor een systeem van n elektronen bewegend in het veld van N stilstaande kernen. Ga vervolgens na dat (9) nu geschreven kan worden als

$$(\hat{T}_k + U(X)) \psi_k = E_{\text{mol}}\psi_k \quad (11)$$

In (11) blijkt $U(X)$ dus te fungeren als potentiële energie-operator voor de kernbeweging.

Potentiële energie-oppervlakken

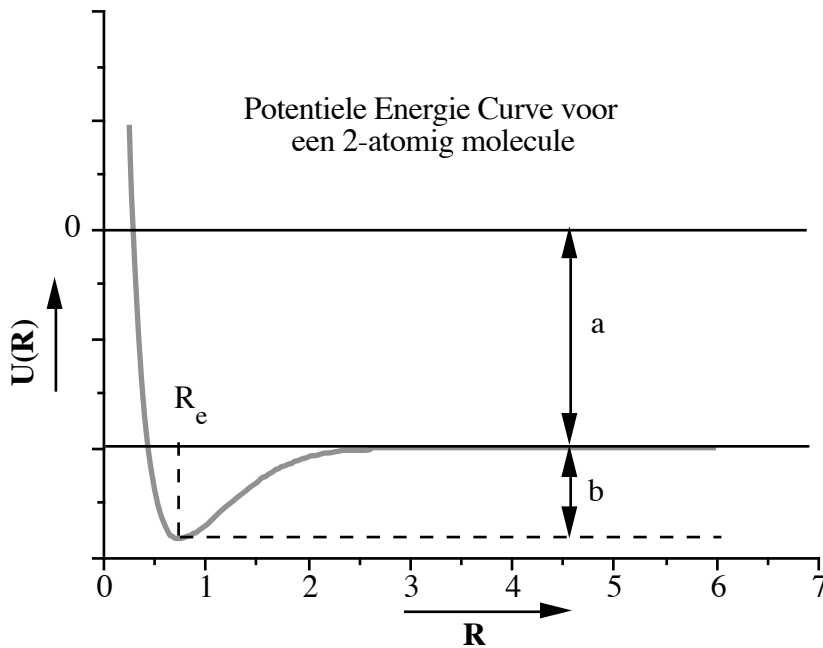
Door (10) op te lossen bij een aantal verschillende keuzen van de kerncoördinaten X is het mogelijk de functie $U(X)$ in numerieke vorm te bepalen. Het is handig om daarbij niet uit te gaan van de $3N$ cartesische kerncoördinaten, maar van

- de drie cartesische coördinaten van het moleculaire zwaartepunt ($X_{\text{cm}}, Y_{\text{cm}}, Z_{\text{cm}}$);
- drie draaiingshoeken (θ, ϕ, χ) die de stand van de drie traagheidsassen in de ruimte vastleggen (voor lineaire moleculen: 2 hoeken, die de stand van de molecule-as in de ruimte vastleggen);
- $3N-6$ interne coördinaten, zoals bindingslengten, bindingshoeken en torsiehoeken (voor lineaire moleculen: $3N-5$ interne coördinaten).

$U(X)$ is nu alléén een functie van de $3N-6$ interne coördinaten (*waarom?*).

Zo is voor een twee-atomig molecule U een functie van enkel de interkernafstand R ($3N-5=1$). Voor de grondtoestand is het verloop van U met R als in onderstaande figuur. Het minimum in de curve geeft de evenwichtswaarde van de kernafstand (R_e).

De kromming van U in R_e , $(\frac{d^2U(R)}{dR^2})$, wordt de krachtsconstante genoemd, omdat hij een maat is voor de teruggedrijvende kracht die de kernen ondervinden tijdens trillingen rondom de evenwichtsafstand¹



<4>

Geef de fysische betekenis van de energiever verschillen a en b, indien de figuur het verloop van de energie in de grondtoestand voorstelt.

¹Ontwikkeling van $U(R)$ in een Taylor reeks rondom R_e geeft:

$$U(R) = U(R_e) + \frac{1}{2} \frac{d^2U(R)}{dR^2} (R - R_e)^2 + \frac{1}{6} \frac{d^3U(R)}{dR^3} (R - R_e)^3 + \dots$$
, zodat voor kleine uitwijkingen uit de evenwichtstoestand $U(R)$ reduceert tot de harmonische oscillator potentiaal $\frac{1}{2}kx^2$ met $x=(R-R_e)$ en krachtsconstante $k = \frac{d^2U(R)}{dR^2} (R_e)$. Bij kleine uitwijkingen uit de evenwichtstoestand ondervindt de kernen

een kracht $f = -\frac{dV}{dx} = -kx$ (Wet van Hooke)

Voor een meer-atomig molecule is U een functie van verscheidene interne coördinaten, en gezien de rol van U in (11) spreekt men hier van het potentiële energie oppervlak. Geometrieën waar U een lokaal minimum vertoont (d.w.z. alle eerste afgeleiden nul, alle tweede afgeleiden positief) corresponderen met een evenwichtsgeometrie. De verzameling tweede afgeleiden in zo'n geometrie noemt men het harmonische krachtveld, waarmee de $3N-6$ normaalvibraties bepaald kunnen worden (zie hiervoor de colleges Vibratiespectroscopie). Er zijn ook geometrieën waar alle eerste afgeleiden nul zijn, en alle tweede afgeleiden positief, behalve één, die negatief is. Dit noemt men zadelpunten van het potentiële oppervlak. (Vergelijk: een bergpas die twee valleien verbindt; en een zadel natuurlijk).

<5>

Het potentiële energie oppervlak voor de grondtoestand van HCN hangt bij vaste CN afstand van twee coördinaten af (ga dit na), en kan dan worden weergegeven in de vorm van een contourdiagram. Geef de evenwichtsgeometrieën en de zadelpunten aan. (Zie figuur).

Potentiaal oppervlak voor HCN^1 (De energie van HCN in zijn evenwichtsgeometrie is als aftelpunt genomen).

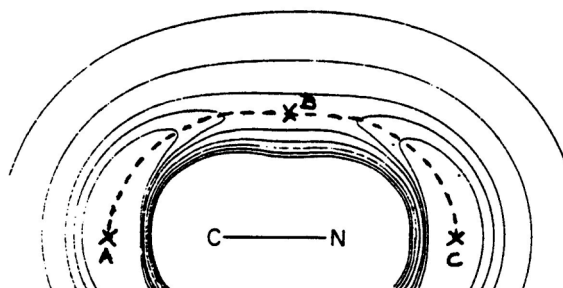
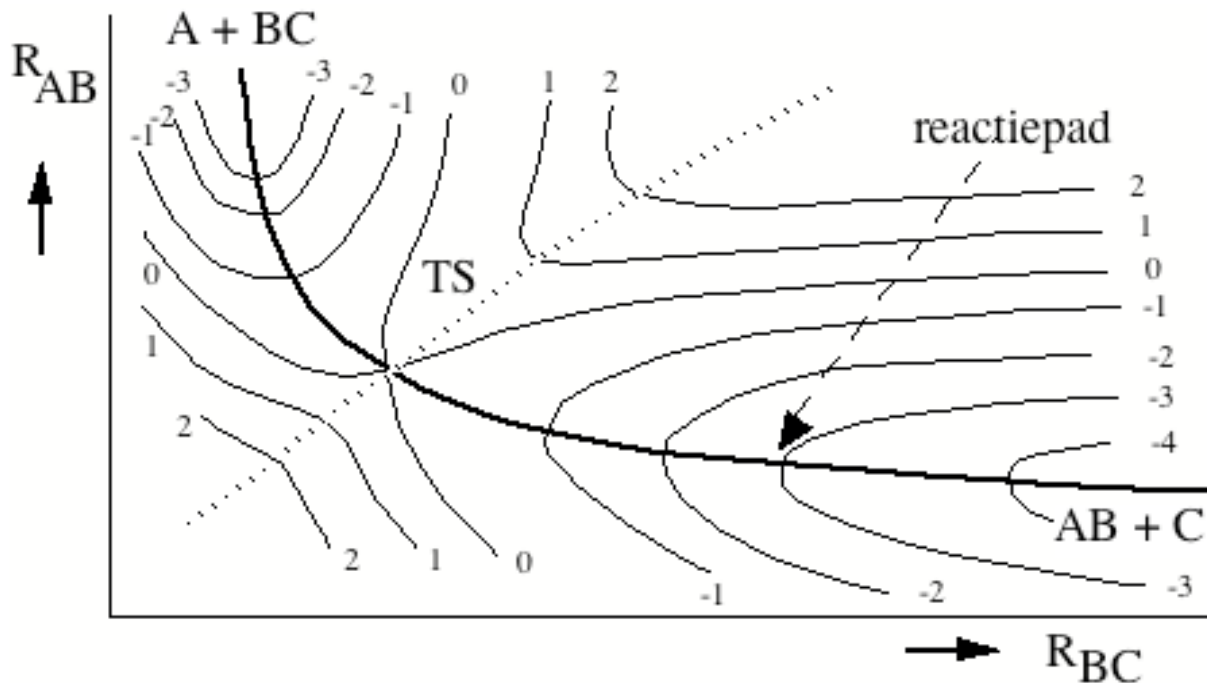


FIG. 2. Contour plot approximately representing the potential energy surface for a hydrogen atom moving around a rigid CN radical. The two local minima at opposite ends of the radical are not of equal depth, although they may appear so because their energies differ by less than the contour interval.

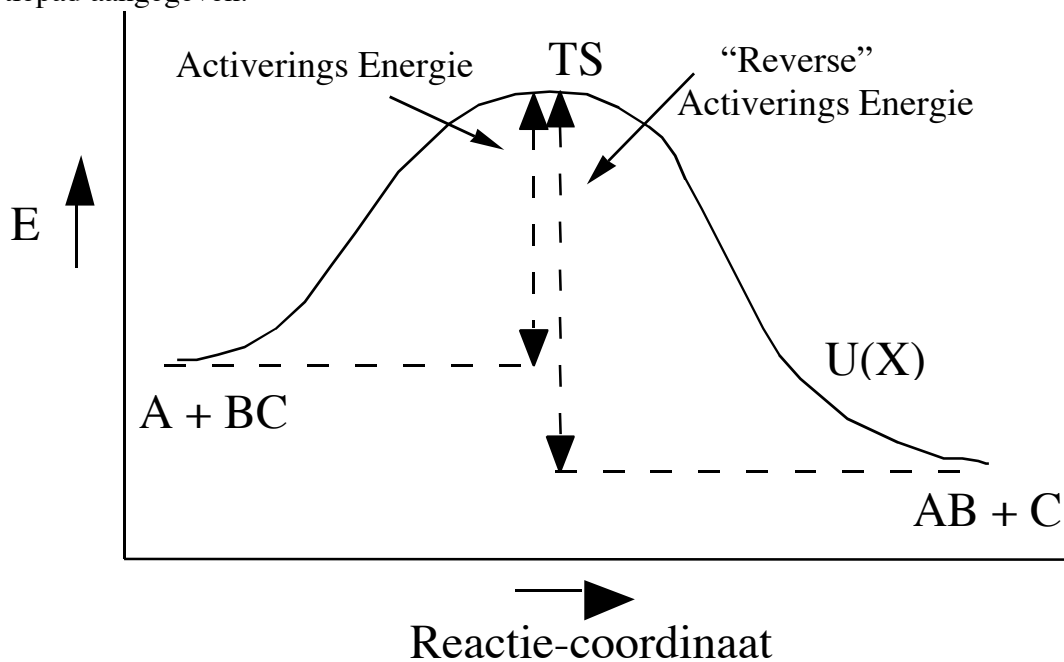
Potentiële energie oppervlakken spelen een grote rol in beschouwingen over het verloop van reacties, omdat men zich zo een beeld kan vormen hoe het kernskelet vervormt tijdens de reactie. Men hanteert hierbij het begrip reactiepad. Een voorbeeld voor de uitwisselingsreactie $A + BC \rightarrow AB + C$ is gegeven in onderstaande figuur. Het reactiepad is de lijn die loopt van de evenwichtsgeometrie voor $A + BC$, via zadelpunt TS, naar de evenwichtsgeometrie voor $AB + C$, zodanig dat de energie zo laag mogelijk blijft. De figuur stelt de omgeving van het met de Transition State (TS) corresponderende deel van

¹Bron: Pearson, Schaefer and Wahlgren, J. Chem. Phys., 62, 350 (1975).

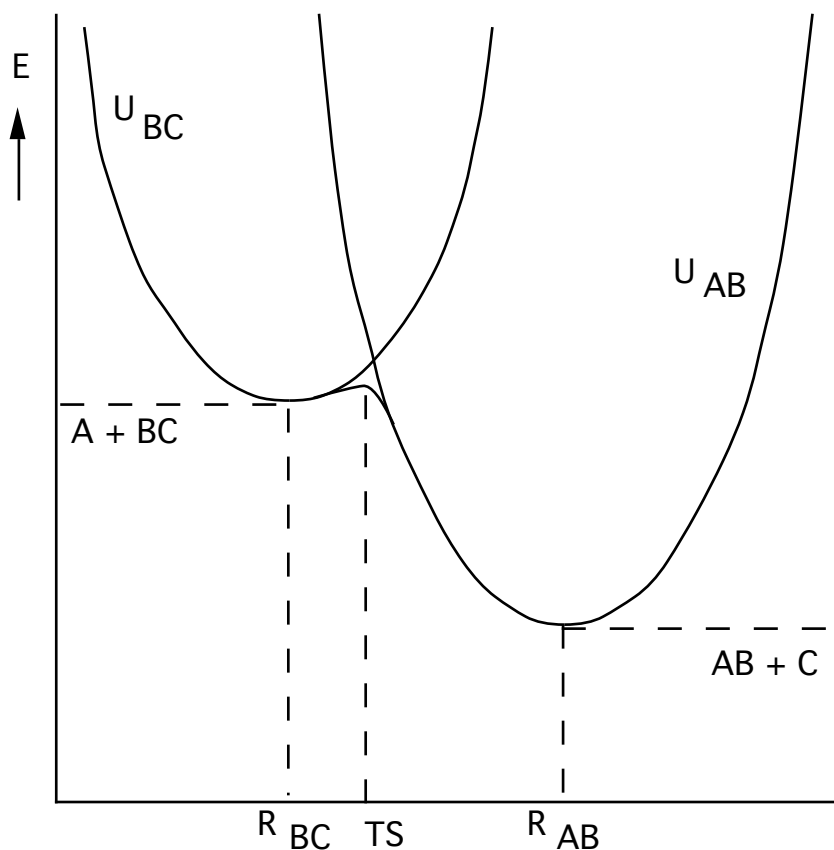
het Potentiele Energie Oppervlak voor. Het zadelpunt is het hoogste punt langs het reactiepad, en de zadelpuntsgeometrie mag men daarom opvatten als een transition-state geometrie. Het energieverval $E_{\text{zadelpunt}} - E_{A+BC}$ is een maat voor de activeringsenergie voor de reactie. Bedenk dat de werkelijke reactie niet exact over het reactiepad gaat.



Op het reactiepad zijn alle 1^e afgeleiden, behalve die langs het pad nul. De stationaire punten op het PES (d.w.z. de punten, waar alle eerste afgeleiden nul zijn) corresponderen met de evenwichtssituaties en met de transition states. Hieronder is het energieverloop langs het reactiepad aangegeven.



Het zgn. Hammond postulaat geeft een snel inzicht in de aard van de overgangstoestand. Het zegt dat de geometrie van het zadelpunt voor bv. een isomerisatie i.h.a. het meest lijkt op de isomeer met de hoogste energie. Je verwacht dus ook dat de andere eigenschappen van het systeem(energie, ladingsverdeling) het meest lijken op die van dit isomeer. Dit is aannemelijk gemaakt in onderstaande figuur.



<6>

Welke aannamen zijn gemaakt bij het rationaliseren van het Hammond postulaat?

Teken een situatie waarbij het Hammond postulaat (wat dus duidelijk geen postulaat is, zoals de postulaten in hoofdstuk I) juist niet opgaat.

Quantummechanische beschrijving van de kernbeweging

Indien $U(X)$ bekend is, kunnen we (11) oplossen, de Schrödinger-vergelijking voor de kernbeweging. Door gebruik te maken zwaartepunts-coördinaten ($X_{cm}, Y_{cm}, Z_{cm}, \theta, \phi, \chi$) en de $(3N-6)$ interne coördinaten kan men de kernbeweging beschrijven in termen van translatie, rotatie en vibratie.

Hierbij is translatie de beweging van het moleculaire zwaartepunt, rotatie is de draaiing om de 3 traagheidsassen, en onder vibratie verstaat men de uitwijking van de kernen uit hun

evenwichtspositie, waarbij bindingslengten en -hoeken veranderen. Bij rotatie en vibratie blijft het moleculaire zwaartepunt op zijn plaats.

Nadere analyse laat zien dat deze bewegingen vrijwel onafhankelijk van elkaar verlopen¹ waardoor separatie van (11) mogelijk is via een ψ_k van de vorm $\psi_k = \psi_{\text{trans}}\psi_{\text{rot}}\psi_{\text{vib}}$. De einduitkomst voor de moleculaire energie is

$$E_{\text{mol}} = U_e + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{trans}} \quad (12)$$

en de termen die hierin voorkomen kunnen los van elkaar berekend worden.

- U_e is de moleculaire energie bij de evenwichtsgeometrie; zijn waarde volgt uit (10)
- E_{trans} bestaat alleen uit kinetische energie, en kan klassiek worden berekend:

$$E_{\text{trans}} = \frac{1}{2} MV^2 \quad (13)$$

waarin M = totale moleculaire massa en V = de snelheid. E_{trans} is niet gequantiseerd. Een typische waarde voor E_{trans} is $\frac{1}{2} kT$ (bij kamertemperatuur ongeveer 0.001 hartree).

- E_{rot} bestaat eveneens uitsluitend uit kinetische energie, maar is wèl gequantiseerd. Voor een twee-atomig molecule A-B met kernafstand R_e vindt men (dit is het zogenaamde starre rotator model):

$$E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2} J(J+1), \text{ met } J = \text{rotatiequantumgetal} = 0,1,2,\dots \quad (14)$$

Hierin is μ de gereduceerde massa: $\mu \equiv \frac{m_A m_B}{(m_A + m_B)}$ (15)

Een typische waarde voor $\frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2}$ is $2 \text{ cm}^{-1} \cong 10^{-5}$ hartree.

Bij kamertemperatuur ontstaat er een Boltzman verdeling over de verschillende J -waarden. Voor $J=10$ heeft men een E_{rot} van ~ 0.001 Hartree. Bij het absolute nulpunt ($T=0K$) zijn zowel translatie als rotatie stilgezet.

E_{vib} tenslotte bestaat zowel uit kinetische als uit potentiële energy. Uitgaande van $3N-6$ interne coördinaten vindt men (in de harmonische benadering) $3N-6$ normaaltrillingen. Elk daarvan levert een bijdrage $\hbar\omega_i(v_i + \frac{1}{2})$ tot de vibratie energie, waarbij $v_i=0,1,2,\dots$ het vibratie quantumgetal voor de i^e normaaltrilling is. E_{vib} is dus gequantiseerd. Een typische waarde voor $\hbar\omega$ is $2000 \text{ cm}^{-1} \approx 0.01$ Hartree. Deze energie is groot t.o.v. kT . Bij kamertemperatuur bevinden de meeste normaalvibraties zich derhalve in hun

¹De vibratie en de rotatie zijn in feite zwak gekoppeld, o.a. door centrifugale vervorming van het kernskelet tijdens rotatie. (I.N. Levine, Quantum chemistry II, hoofdstukken 4 en 5).

grondtoestand ($v_1=0$). De bijbehorende vibratie energy noemt met de nulpunts-energie omdat deze ook bij het absolute nulpunt aanwezig blijft:

$$E_{nulpunts} = \sum_i^{3N-6} \frac{1}{2} \hbar \omega_i \quad (16)$$

Rotatie overgangen ($\Delta J=\pm 1$) en vibratie overgangen (Δv) kunnen spectroscopisch waargenomen worden in resp. het microgolf gebied ($\lambda=1\text{cm}$) en het infraroodgebied ($\lambda=1\mu\text{m}$). E_{trans} is niet gequantiseerd en levert dus geen overgangen maar de translatiebeweging is wel oorzaak van de Doppler-verbreding van spectraallijnen.

<7>

Bereken de energiebijdragen $E_{\text{vib}}(v=0)$ en $E_{\text{rot}}(J=5)$ voor een twee-atomig molecule A-B.

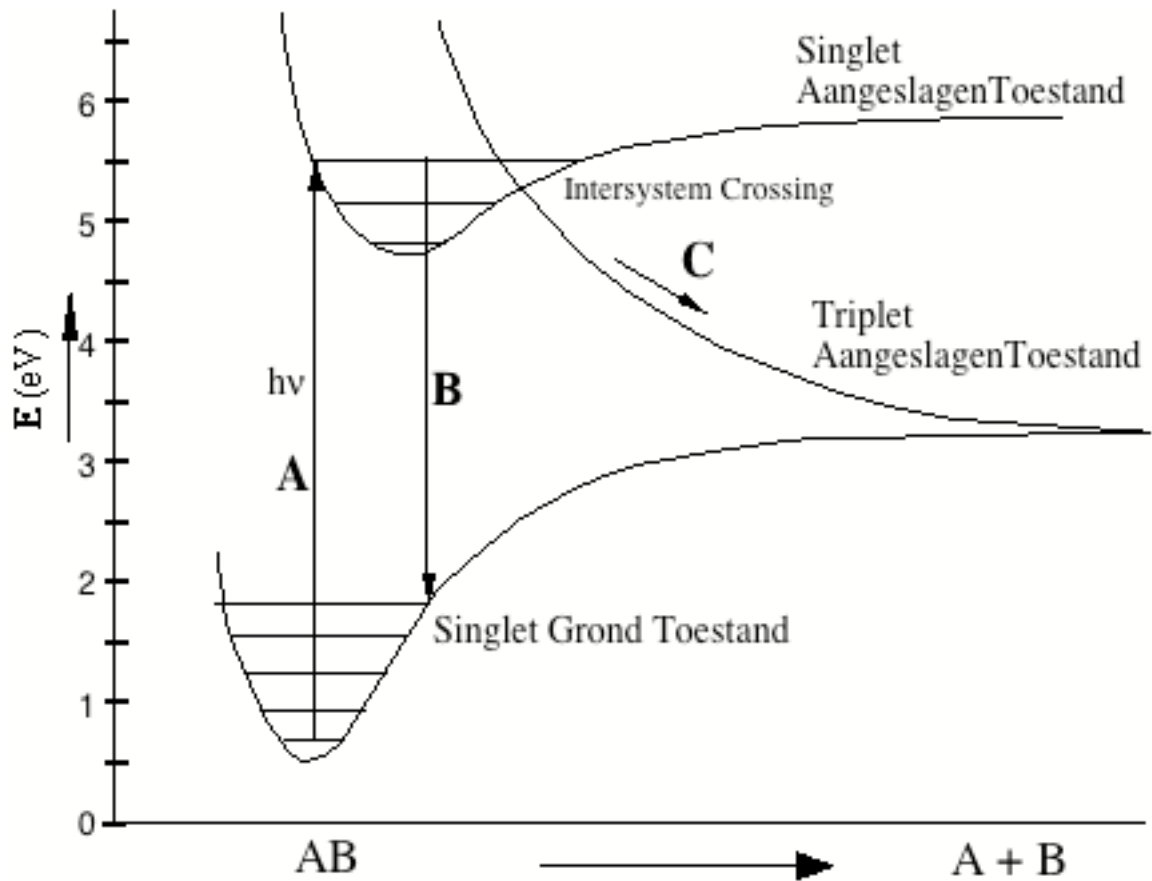
Voor zo'n molecule geldt $\omega_i = \left(\frac{k}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}}$ met k de krachtsconstante en μ de gereduceerde massa. Neem aan :

$R_e = 2.5 \text{ a}_0 (\approx 1.2 \text{ \AA})$, $m_A=m_B=20000 \text{ a.e.}$ (atoomgewicht van A en B = 10) en $k=0.5 \text{ a.e.}$

Reacties op verschillende potentiële energie oppervlakken

De elektronen SV (10) heeft meerdere oplossingen. Naast de grondtoestand zijn er een aantal aangeslagen toestanden. Elk van deze toestanden heeft zijn eigen potentieel energie oppervlak $U_i(\mathbf{X})$. In onderstaand figuur zijn de potentiële energie curves voor een systeem met drie elektronische toestanden geschetst; twee gebonden singlet toestanden en een repulsieve triplet toestand (zie hoofdstuk 5). In de figuur zijn de diverse vibratie-niveaus van de gebonden toestanden geschetst. Bij excitatie met licht zal, omdat de aanslag snel geschiedt t.o.v. de kernbeweging, de excitatie verticaal plaats vinden (Franck-Condon principe). Omdat de minima voor grondtoestand en aangeslagen toestand meestal niet samen vallen, zal het systeem na aanslaan (**A**) zich in een niet-evenwichtssituatie bevinden en zich gaan vervormen, eventueel leidend tot reacties. Het kan uit de aangeslagen toestand verticaal terugvallen, waarna een vibrationeel aangeslagen grondtoestand ontstaat (**B**) of er kan een reactie via een ander oppervlak plaatsvinden (**C**). Het verloop van zo'n fotochemische reactie is in onderstaande figuur schematisch weergegeven voor een fotodissociatie die via een overgang naar een repulsieve spin-verboden triplet toestand plaats vindt (zo'n overgang heet een Intersystem Crossing).

Bedenk dat bij zo'n crossing de Born-Oppenheimer benadering niet meer opgaat.



<8>

Beschrijf het proces dat in bovenstaande figuur getoond wordt.

Hoe groot zijn de excitatie energieën; Welke kleur licht zie je ?.

Hoe komt de energie bij de respectievelijke reactiepaden vrij.
