Institutt for fysikk, NTNU
TFY4215 Kjemisk fysikk og kvantemekanikk
Vår 2008

Forelesningsnotater i Kjemisk fysikk

18.04. – 29.04. 2008

Dette er et sammendrag av forelesningene i Kjemisk fysikk:

1. Kvantemekaniske beregninger på molekyler

- Born-Oppenheimer-tilnærmelsen
- Hartree- og Hartree-Fock-tilnærmelsene
- Hartree-metoden
- Hartree-Fock-metoden
- LCAO: Linear Combination of Atomic Orbitals
- Geometrioptimering, energiminimering
- Vibrasjonsfrekvenser
- Kjemiske reaksjoner og likevekter
- Kvantemekanisk modellering av kjemiske reaksjoner

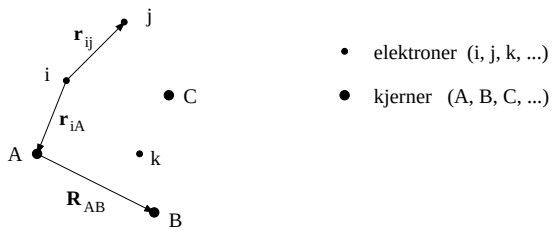
2. Navnsetting i organisk kjemi

3. Stereokjemi

Vedlegg: Molekylmodeller fra Spartan

Sist oppdatert: 9. mai 2008.

1. Kvantemekaniske beregninger på molekyler



I *prinsipp* har vi et enkelt og veldefinert problem. Vi har et antall atomkjerner (A, B, ...) og et antall elektroner (i, j, ...) i posisjoner $\boldsymbol{R}_A$, $\boldsymbol{R}_B$, ..., $\boldsymbol{r}_i$, $\boldsymbol{r}_j$, ... Hele *mangepartikkelsystemets* mulige *tilstander* Ψ og tilhørende *energiegenverdier* E er bestemt av Schrödingerligningen

$$H\Psi = E\Psi$$

Her er

$$H = K + V$$

med kvantemekanisk operator for kinetisk energi,

$$K = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + \sum_A -\frac{\hbar^2}{2M_A}\nabla_A^2$$

og potensiell energi,

$$V = \sum_{i<j} V_{ij} + \sum_{A<B} V_{AB} + \sum_{i,A} V_{iA} + V_{\text{ext}}$$

der de ulike vekselvirkningsleddene er

$$\begin{aligned} V_{ij} &= \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \\ V_{AB} &= \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\varepsilon_0 R_{AB}} \\ V_{iA} &= \frac{-Z_A e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{iA}} \end{aligned}$$

mens V_{ext} er et eventuelt eksternt potensial, f.eks. på grunn av et ytre elektromagnetisk felt. I disse uttrykkene er m = elektronmassen, M_A = massen til kjerne nr A, og Z_A = atomnummeret til atom nr A.
Det å løse Schrödingerligningen for mangepartikkelsystemet innebærer å finne egenfunksjoner Ψ_n og tilhørende energiegenverdier E_n. *Grunntilstanden* er da den Ψ som gir lavest energi E. Bølgefunksjonene Ψ vil være mangepartikkeltilstander som avhenger av elektronenes koordinater $\boldsymbol{r}_i$ og kjernekoordinatene $\boldsymbol{R}_A$:

$$\Psi = \Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \ldots, \boldsymbol{R}_1, \boldsymbol{R}_2, \ldots)$$

Eksakte løsninger er generelt ikke mulig. Det er nødvendig med ulike typer *approksimasjoner*.

Born-Oppenheimer-tilnærmelsen (Hemmer kap 7.4)
Atomkjernene er mye tyngre enn elektronene: $M_A \gg m$. Kjernene vil da typisk bevege seg mye langsommere enn elektronene: $v_A \ll v_e$. Det vil da være en brukbar tilnærmelse å anta at kjernene ligger i ro når elektronenes bevegelse skal bestemmes. Born-Oppenheimer-tilnærmelsen innebærer at vi løser Schrödingerligningen med faste verdier for kjernekoordinatene $\boldsymbol{R}_A$. Da har vi

$$K = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2$$

og

$$V = \left[\sum_{i<j} V_{ij} + \sum_{i,A} V_{iA}\right] + \left[\sum_{A<B} V_{AB} + V_{\text{ext}}\right].$$

Her er leddene i den første klammeparentesen avhengig av elektronkoordinatene, mens leddene i den andre klammeparentesen ikke avhenger av elektronkoordinatene.
Etter at "elektron-problemet" er løst, kan kjernenes bevegelser studeres nærmere. Energien E, dvs grunntilstandsløsningen av $H\Psi = E\Psi$, representerer nå *potensialet* som kjernene beveger seg i. Eksempelvis vil atomene i et molekyl som befinner seg i (eller i nærheten av) en likevektskonfigurasjon "føle" et potensial som er tilnærmet det samme som en *harmonisk oscillator*. Atomene i molekylet vil da kunne svinge fram og tilbake omkring sine likevektsposisjoner, med bestemte *vibrasjonsfrekvenser*. Mer om dette senere.

Hartree- og Hartree-Fock-tilnærmelsene (Hemmer kap 9.3)
Disse tilnærmelsene baserer seg på følgende ide: Beskriv mangepartikkelsystemet som et system av *uavhengige* elektroner som beveger seg i et *effektivt potensial* $V(\boldsymbol{r})$, der $V(\boldsymbol{r})$ inneholder både tiltrekningen fra kjernene og frastøtningen fra alle de andre elektronene.

Hartree-metoden
(D. R. Hartree, 1897-1958, UK)
Anta at elektronene befinner seg i *enpartikkeltilstander* (evt *orbitaler*) $\psi(\boldsymbol{r})$. Da er $|\psi_i(\boldsymbol{r}_i)|^2$ sannsynligheten for å finne elektron nr i i posisjonen $\boldsymbol{r}_i$, og $-e|\psi_i(\boldsymbol{r}_i)|^2$ representerer ladningstettheten i posisjon $\boldsymbol{r}_i$ på grunn av elektron nr i.
Potensialet som føles av elektron nr j blir da

$$V(\boldsymbol{r}_j) = -\sum_A \frac{Z_A e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{jA}} + \sum_{i\neq j} \int \frac{e^2|\psi_i(\boldsymbol{r}_i)|^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}\, d^3 r_i$$

og Schrödingerligningen for elektron nr j blir

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_j^2 + V(\boldsymbol{r}_j)\right]\psi_j(\boldsymbol{r}_j) = E_j\psi_j(\boldsymbol{r}_j)$$

Her er det som står i klammeparentesen på venstre side hamiltonfunksjonen H_j for elektron nr j. Ettersom H_j avhenger av alle de andre elektronenes bølgefunksjoner ψ_i ($i \neq j$), må problemet løses *iterativt*:

- gjett på et startpotensial $V^{(0)}(\boldsymbol{r})$
- løs SL og bestem bølgefunksjoner $\{\psi_i\}^{(0)}$

- beregn nytt potensial $V^{(1)}(\boldsymbol{r})$ ved å la systemets elektroner okkupere de av bølgefunksjonene $\{\psi_i\}^{(0)}$ som har lavest energi
- løs SL og bestem bølgefunksjoner $\{\psi_i\}^{(1)}$
- beregn nytt potensial $V^{(2)}(\boldsymbol{r})$ ...

osv osv inntil såkalt *selvkonsistens*, som er oppnådd når

$$\{\psi_i\}^{(n)} \simeq \{\psi_i\}^{(n-1)}$$

med den ønskede nøyaktighet. En slik løsningsmetode kalles gjerne SCF ("Self Consistent Field").

Hartree-Fock-metoden
(V. A. Fock, 1898-1974, USSR)
I Hartree-metoden er det greit å ivareta *Pauliprinsippet* (Hemmer kap 8.5), dvs maksimalt ett elektron i hver enpartikkeltilstand, simpelthen ved å konstruere potensialet slik at bølgefunksjonene med lavest energi fylles opp med ett elektron i hver.
I *Hartree-Fock-metoden* sørger man også for at mangepartikkeltilstanden Ψ er *antisymmetrisk* med hensyn på ombytte av koordinatene til to elektroner. (Stikkord her er produktbølgefunksjoner i Hartree-metoden og Slater-determinanter i Hartree-Fock-metoden, men for detaljer henvises det til senere kurs i kvantemekanikk, f.eks. TFY4210 Anvendt kvantemekanikk.) I regneøvingene i Spartan løses SL for ulike molekylære systemer med Hartree-Fock-metoden.

LCAO: Linear Combination of Atomic Orbitals
Anta nå at vår ambisjon er å løse SL for et eller annet molekyl. Følgende ide virker da ikke åpenbart urimelig: Anta at enpartikkeltilstandene ψ_i i molekylet har visse likehetstrekk med (de velkjente) bølgefunksjonene i hydrogenatomet.
Når alt kommer til alt, så er jo

$$\text{et molekyl} = \text{atom} + \text{atom} + \text{atom} + \ldots$$

så hvorfor skulle vi ikke kunne skrive

$$\text{en molekyltilstand} = \text{atomær tilstand} + \text{atomær tilstand} + \text{atomær tilstand} + \ldots?$$

Med andre ord, vi prøver å skrive molekyltilstandene, eller *molekylorbitalene* (MO) som vi skal kalle dem, som lineærkombinasjoner av atomtilstander kjent fra H-atomet, eller i hvert fall funksjoner som "ligner fælt" på disse:

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^{M} c_{\mu i}\phi_\mu \quad , \quad i = 1, 2, \ldots$$

Her er

- ψ_i = molekylorbital nr i
- ϕ_μ = atomtilstand, eller *basisfunksjon* nr μ

- $c_{\mu i}$ = molekylorbitalkoeffisienter, som angir i hvor stor grad basisfunksjonen ϕ_μ bidrar til MO ψ_i

For hver atomtype (dvs H, He, Li, ...) velges (evt konstrueres, evt beregnes) et *basissett* $\{\phi_\mu\}$, dvs (ortogonale) basisfunksjoner $\phi_1, \phi_2, \ldots, \phi_M$.
Her kan vi, som en tommelfingerregel, gå ut fra at jo større M (dvs jo flere basisfunksjoner i basissettet), desto bedre nøyaktighet i våre beregninger. Men flere basisfunksjoner betyr selvsagt en tyngre numerisk jobb.
Anta at molekylet har $2N$ elektroner. *Grunntilstanden* er da gitt ved de MO-koeffisientene $\{c_{\mu i}\}$ ($\mu = 1, 2, \ldots, M$; $i = 1, 2, \ldots, N$) som gir N molekylorbitaler $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_N$ slik at energien blir minst mulig.
Hvorfor N molekylorbitaler for $2N$ elektroner? Jo, Pauliprinsippet begrenser antall elektroner til 1 pr elektrontilstand. Hver elektrontilstand består av en romlig del (her: molekylorbitalen) og en spinndel. Et gitt elektron kan ha spinn opp eller spinn ned, altså to muligheter. Dermed er det plass til 2 elektroner i en gitt MO, et med spinn opp og et med spinn ned. Følgelig vil $2N$ elektroner okkupere N molekylorbitaler.
I molekylmodelleringsprogrammer som Spartan er det vanlig å bruke såkalte *gaussfunksjoner* som basisfunksjoner:

$$\phi(\boldsymbol{r}) = \phi(x, y, z) = Cx^a y^b z^c e^{-\alpha r^2}$$

Her er C en normeringskonstant. Fra H-atomet kjenner vi de ulike bølgefunksjonene, klassifisert etter verdien av kvantetallet l for (bane-)dreieimpulsen: $s-$, $p-$ og $d-$orbitaler tilsvarer $l = 0, 1, 2$ osv. De heltallige eksponentene a, b, c gir tilsvarende:

- s-orbitaler: $a = b = c = 0$
- p-orbitaler: $a = 1$ eller $b = 1$ eller $c = 1$ (hhv p_x, p_y, p_z), de to andre lik null
- d-orbitaler: $a + b + c = 2$

osv. For en gitt verdi av l har vi $2l+1$ mulige tilstander, en tilstand for hver verdi av kvantetallet $m = -l, \ldots, l$ (Hemmer kap 5.4). Det gir 1 s-tilstand og 3 p-tilstander. For d-tilstander er $l = 2$, dvs degenerasjonsgrad lik 5. Med gaussfunksjonene

$$\phi(x, y, z) = Cx^a y^b z^c e^{-\alpha r^2}$$

har man tilsynelatende 6 muligheter ($a = 2$, $b = 2$, $c = 2$, $a = b = 1$, $a = c = 1$, $b = c = 1$). De 5 "riktige" d-orbitalene, dvs de 5 som vi kjenner fra f.eks. hydrogenatomet, får vi ved å bruke

$$\begin{aligned} \phi_{xy} &= xye^{-\alpha r^2} \\ \phi_{xz} &= xze^{-\alpha r^2} \\ \phi_{yz} &= yze^{-\alpha r^2} \end{aligned}$$

samt to lineærkombinasjoner av de tre øvrige:

$$\begin{aligned} \phi_{x^2-y^2} &= \sqrt{\frac{3}{4}}\left(\phi_{xx} - \phi_{yy}\right) \\ \phi_{3z^2-r^2} &= \frac{1}{2}\left(2\phi_{zz} - \phi_{xx} - \phi_{yy}\right) \end{aligned}$$

(Her tok vi det ikke så nøye med normeringen av de tre førstnevnte.) Den siste,

$$\phi_{r^2} = \sqrt{5}\,(\phi_{xx} + \phi_{yy} + \phi_{zz})\,,$$

er kulesymmetrisk, dvs den har symmetri som en s-orbital, og er derfor ikke en d-orbital. Altså: Programmet Spartan *bruker* alle 6 basisfunksjonene av d-type, som grunnlag for å danne de 5 riktige d-orbitalene. Den sistnevnte, ϕ_{r^2}, med s-symmetri brukes ikke.

Hvis du ser på H-atomets bølgefunksjoner, vil du se at disse inneholder eksponentialfunksjoner på formen (Hemmer kap 5.7)

$$e^{-\alpha r}$$

og ikke

$$e^{-\alpha r^2}$$

Hovedgrunnen til at den sistnevnte formen brukes, er at integraler av typen

$$\int \phi_\mu^* \phi_\mu \, d^3r$$

blir enklere å løse. En ulempe er imidlertid at de valgte funksjonene går for raskt mot null når r blir stor, og dessuten har de feil form når $r \to 0$. En må derfor bruke flere gaussfunksjoner enn funksjoner av typen $\exp(-\alpha r)$ (såkalte Slater-orbitaler) for å oppnå tilsvarende nøyaktighet i beregningene.

I Spartan-øvingene benyttes et såkalt 3-21G basissett. Da inkluderes følgende basisfunksjoner for ulike atomer:

- H: 2 s-orbitaler: $1s$, $2s$
- C: 3 s- og 2×3 p-orbitaler: $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$, $3s$, $3p_x$, $3p_y$, $3p_z$
- Cl: 4 s-, 3×3 p- og 6 d-orbitaler: $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$, $3s$, $3p_x$, $3p_y$, $3p_z$, $3d_{xx}$, $3d_{yy}$, $3d_{zz}$, $3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$, $4s$

For N og O brukes like mange funksjoner som for C, dvs 3 s- og 2×3 p-orbitaler, i alt 9.

Eksempel: I molekylet C_4H_7Cl skrives de ulike molekylorbitalene som lineærkombinasjoner av $4 \cdot 9 + 7 \cdot 2 + 19 = 69$ basisfunksjoner. Antall elektroner i molekylet er $4 \cdot 6 + 7 \cdot 1 + 17 = 48$. Det betyr at MO $\Psi_1, \Psi_2, \ldots, \Psi_{24}$ er okkupert av elektroner (husk: 2 elektroner i hver MO), mens MO $\Psi_{25}, \ldots, \Psi_{69}$ er ubesatt (ledige, tomme).

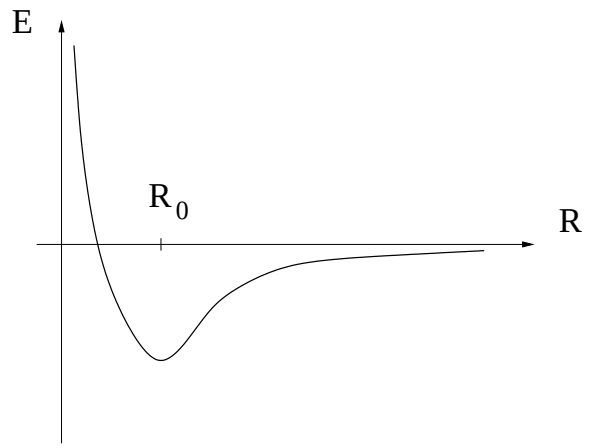
Som nevnt tidligere, beregnes molekylorbitalene $\{\Psi_i\}$ (evt MO-koeffisientene $\{c_{\mu i}\}$) iterativt, for eksempel med Hartree-Fock-metoden.

Geometrioptimering, energiminimering

Anta nå at vi har utført en Hartree-Fock-beregning og funnet molekylorbitaler $\{\Psi_i\}$ med tilhørende energiegenverdier $\{E_i\}$ for et antall atomer A i *gitte* posisjoner $\{R_j\}$ ($j = 1, 2, \ldots, A$). Neste naturlige spørsmål kan da være: Hvilke posisjoner $\{R_{j0}\}$ vil atomene innta i det gitte molekylet (i likevekt)? Atomenes likevektsposisjoner, og dermed molekylets *geometri*, fastlegges

ved at systemets energi E skal være så lav som mulig. Energien E avhenger parametrisk av atomposisjonene $\{R_j\}$.

Eksempel: To-atomig molekyl. Da er molekylets geometri bestemt ved *en* koordinat, nemlig R = avstanden mellom de to atomene. Energien vil, som funksjon av avstanden R, typisk se omtrent slik ut:



Med andre ord, en sterk frastøtning hvis avstanden mellom atomene blir veldig liten, og en svak tiltrekning når avstanden blir stor. Minimal energi tilsvarer at $R = R_0$ = likevektsavstanden mellom de to atomene, dvs *bindingslengden*. Vi ser av figuren at likevektsgeometrien er karakterisert ved at

$$\begin{aligned} E'(R_0) &= \left(\frac{dE}{dR}\right)_{R=R_0} = 0 \\ E''(R_0) &= \left(\frac{d^2E}{dR^2}\right)_{R=R_0} > 0 \end{aligned}$$

Bindingslengden R_0 kan bestemmes iterativt. Anta at $E(R)$ kan tilnærmes med et 2. ordens Taylorpolynom i nærheten av $R = R_0$:

$$E(R) \simeq E(R_0) + (R - R_0)E'(R_0) + \frac{1}{2}(R - R_0)^2 E''(R_0)$$

Derivasjon en og to ganger gir da henholdsvis

$$E'(R) \simeq E'(R_0) + (R - R_0)E''(R_0) = (R - R_0)E''(R_0)$$

og

$$E''(R) \simeq E''(R_0)$$

Løsning med hensyn på R_0 gir

$$R_0 \simeq R - \frac{E'(R)}{E''(R_0} \simeq R - \frac{E'(R)}{E''(R)}$$

Følgende iterasjonsskjema skulle da fungere fint, under forutsetning av at vi starter med en lengde R som ikke ligger altfor langt unna R_0:

- gjett på en startlengde $R^{(1)}$
- beregn tilhørende energi $E(R^{(1)})$ og dens deriverte, $E'(R^{(1)})$, og andrederiverte, $E''(R^{(1)})$
- beregn ny lengde

$$R^{(2)} = R^{(1)} - \frac{E'(R^{(1)})}{E''(R^{(1)})}$$

- beregn tilhørende energi $E(R^{(2)})$ og dens deriverte, $E'(R^{(2)})$, og andrederiverte, $E''(R^{(2)})$
- beregn ny lengde

$$R^{(3)} = R^{(2)} - \frac{E'(R^{(2)})}{E''(R^{(2)})}$$

osv osv, inntil konvergens er oppnådd. Sammenhengen mellom gammel og ny lengde i iterasjonstrinn nr n blir

$$R^{(n+1)} = R^{(n)} - \frac{E'(R^{(n)})}{E''(R^{(n)})},$$

og et *konvergenskriterium* må spesifiseres, f.eks.

$$|R^{(n+1)} - R^{(n)}| < \delta,$$

der δ er en passende valgt (liten) lengde, f.eks. 0.001 Å.

I et molekyl med A atomer vil geometrien være bestemt ved $3A$ koordinater, f.eks. x_j, y_j og z_j for atom nr j ($j = 1, 2, \ldots, A$). En generalisering av metoden skissert ovenfor blir da som følger:
Molekylets geometri er gitt ved vektoren

$$\boldsymbol{R} = (x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \ldots, x_A, y_A, z_A)$$

Sammenhengen mellom gammel og ny geometri i iterasjonstrinn nr n blir

$$\boldsymbol{R}^{(n+1)} = \boldsymbol{R}^{(n)} - (\nabla E)^{(n)} \cdot \left(\boldsymbol{H}^{(n)}\right)^{-1}$$

med

$$\nabla E = \left(\frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial y_1}, \frac{\partial E}{\partial z_1}, \ldots, \frac{\partial E}{\partial x_A}, \frac{\partial E}{\partial y_A}, \frac{\partial E}{\partial z_A}\right)$$

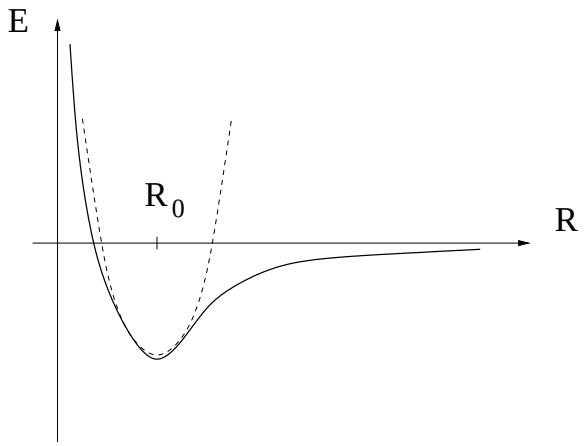
og *hessian-matrisen*

$$\boldsymbol{H} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial y_1} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial z_A} \\ \vdots & & & \vdots \\ \frac{\partial^2 E}{\partial z_A \partial x_1} & \cdots & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial z_A^2} \end{bmatrix}$$

dvs matrisen med matriseelementer lik de andrederiverte av energien mhp alle mulige kombinasjoner av to koordinater.

Vibrasjonsfrekvenser

Som nevnt tidligere, vil atomene i et molekyl svinge fram og tilbake omkring sine likevektsposisjoner. Igjen er det illustrativt å ta utgangspunkt i det enklest tenkelige eksemplet, et toatomig molekyl:



Vi ser at molekylets to atomer beveger seg i et potensial $E(R)$ som i nærheten av likevekt med god tilnærmelse kan oppfattes som *harmonisk* (dvs *kvadratisk*) (den stiplede kurven i figuren):

$$E(R) \simeq \frac{1}{2} m\omega^2 (R - R_0)^2$$

(m = oscillatorens masse = redusert masse = $m_1 m_2/(m_1 + m_2)$ for toatomig molekyl dersom vi har atomer med masse m_1 og m_2) Da vet vi at systemet vil utføre oscillasjoner omkring likevektsavstanden R_0, med frekvens $f = \omega/2\pi$. Vibrasjonsfrekvensen er bestemt av (kvadratroten av) *krumningen* til potensialet:

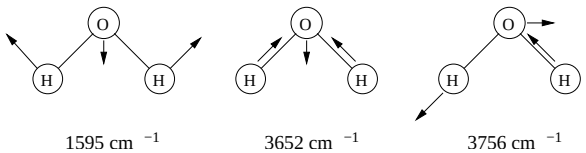
$$f = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{E''(R_0)}{m}}$$

Vi generaliserer (uten detaljer!) til et A-atomig molekyl: Hessian-matrisen $\boldsymbol{H}$ inneholder da all informasjon om mulige vibrasjonsbevegelser (såkalte *normale moder*) og tilhørende vibrasjonsfrekvenser i molekylet. *Diagonalisering* av $\boldsymbol{H}$ gir egenverdier som er proporsjonale med ω_α^2 ($\alpha = 1, 2, \ldots, 3A$). De tilhørende egenvektorene $\boldsymbol{A}_\alpha$ har elementer $A_{\alpha i}$ ($i = 1, 2, \ldots, 3A$) som angir amplituden til utsvinget av de ulike atomene (i $x-$, $y-$ og $z-$retning) i de ulike normale modene α.

For et ikke-lineært molekyl (dvs: atomene ligger ikke alle langs en rett linje) vil 6 av egenverdiene ω_α^2 være lik null. Disse tilsvarer ren translasjon (3 stykker) og ren rotasjon (3 stykker) av hele molekylet. Det er med andre ord $3A - 6$ vibrasjonsmoder for et molekyl med A atomer.

For et lineært molekyl (f.eks. CO_2 og C_2H_2) vil bare 5 av egenverdiene ω_α^2 være lik null: Det er fortsatt 3 frihetsgrader assosiert med ren translasjon av molekylet, men bare 2 frihetsgrader assosiert med rotasjon. (Rotasjon omkring molekylets lineære akse representerer ingen, eller i hvert fall svært liten, kinetisk energi ettersom det tilsvarende treghetsmomentet er lik null, eller i hvert fall svært lite.)

Eksempel: Vannmolekylet, H_2O, har 3 atomer. Det er ikke lineært, vinkelen H-O-H er ca 105 grader. Antall frihetsgrader totalt er 9. Antall vibrasjonsmoder er 9 - 6 = 3. Figuren nedenfor angir bølgetallet k (dvs: bølgetallet til en elektromagnetisk bølge med frekvens $f = c/\lambda = ck/2\pi$) og, med piler, den tilhørende bevegelsen for molekylets tre atomer i hver normale mode:



Legg merke til at vibrasjonsbevegelsen hele tiden er slik at molekylets massesenter ligger i ro.

Kjemiske reaksjoner og likevekter

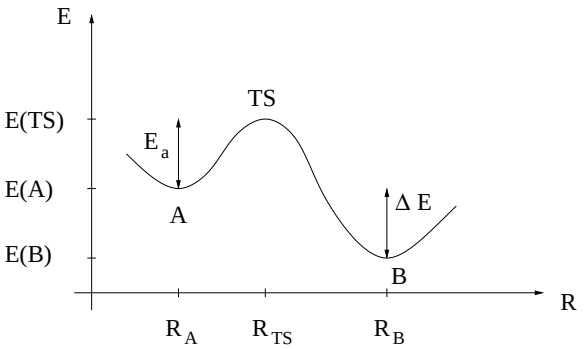
I forbindelse med kjemiske reaksjoner vil vi typisk være interessert i to forhold:

- Kinetikken: *Hvor raskt* går en kjemisk reaksjon?
- Termodynamikken: *I hvilken grad* går reaksjonen, fra reaktant(er) til produkt(er)? (Dvs, bare vi venter lenge nok...)

La oss se på en kjemisk reaksjon

$$A \rightleftharpoons B$$

Her kan A representere en eller flere reaktanter, og B kan tilsvarende representere en eller flere produkter. Systemets energi E vil typisk se ut som i figuren nedenfor, langs en eller annen *reaksjonskoordinat* R:



Her kan R eksempelvis være avstanden mellom to atomer, slik at en binding brytes når R økes fra R_A til R_B. Reaksjonen går via et (lokalt) energimaksimum, den såkalte *overgangstilstanden* ("Transition State") angitt med TS.
Reaksjonens hastighet (kinetikken) bestemmes av *aktiveringsenergien* (energibarrieren)

$$E_a = E(TS) - E(A)$$

ved at *hastighetskonstanten* k vil avhenge eksponensielt av forholdet mellom E_a og den tilgjengelige termiske energi k_BT:

$$k \sim e^{-E_a/k_BT}$$

Venter vi lenge nok, vil det innstille seg en *termodynamisk likevekt* mellom reaktant(er) A og produkt(er) B. Likevekten bestemmes av energidifferansen

$$\Delta E = E(A) - E(B)$$

ved at forholdet mellom konsentrasjonene $[A]$ og $[B]$ vil avhenge eksponensielt av forholdet mellom ΔE og $k_B T$:

$$\frac{[A]}{[B]} = e^{-\Delta E/k_B T}$$

Kommentar: I det ovenstående refererer vi til "energien" nokså lettsindig. Vi sier f.eks. ingenting om hva slags eksperimentelle betingelser som ligger til grunn, om det er trykket eller volumet som holdes konstant osv. Slike detaljer vil jo avgjøre om det er entalpien, Helmholtz' fri energi eller Gibbs' fri energi som er den relevante energi-funksjonen i det enkelte tilfelle, jfr emner som Kjemi, Termisk fysikk og Statistisk fysikk. La oss her unngå alle slike detaljer og anta at $E(R)$ gjenspeiler de relevante energiforholdene, både i forhold til kinetikken og termodynamikken.

Kvantemekanisk modellering av kjemiske reaksjoner
Flere strategier er mulige hvis vi ønsker å modellere en kjemisk reaksjon med kvantemekaniske metoder. Her beskrives kun *en* metode. Den går ut på å identifisere en fornuftig reaksjonskoordinat R, og deretter endre denne skrittvis, med utgangspunkt i reaktantgeometrien A. La oss illustrere metoden med et konkret eksempel (se øving 2).

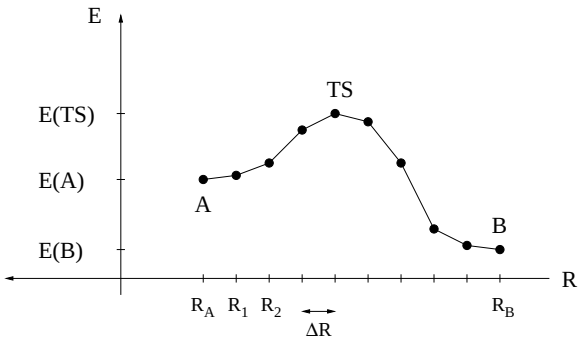
Kjemisk reaksjon som ønskes modellert:

$$\mathrm{ClCH_3} + \mathrm{Br^-} \rightarrow \mathrm{BrCH_3} + \mathrm{Cl^-}$$

Her vil anionet $\mathrm{Br^-}$ "angripe" C-atomet på "baksiden" av C-Cl-bindingen slik at bindingen mellom C og Cl brytes mens en ny binding mellom Br og C dannes.
Reaktanten A vil være et "kompleks" med $\mathrm{Br^-}$ "koordinert" til $\mathrm{CH_3Cl}$-molekylet, med en bestemt likevektsavstand R_A mellom $\mathrm{Br^-}$ og C. Produktet B vil være et tilsvarende kompleks, men nå med $\mathrm{Cl^-}$ koordinert til $\mathrm{CH_3Br}$-molekylet, og med en (kortere) avstand R_B mellom Br og C.
Vi velger Br-C-avstanden som reaksjonskoordinat og endrer denne skrittvis, fra startverdien R_A til sluttverdien R_B. La skrittlengden være ΔR.
Aller først foretas en geometrioptimering, uten føringer, av det koordinerte komplekset A. Det gir oss likevektsavstanden R_A og den tilhørende energien E_A.
Br-C-avstanden settes deretter lik $R_1 = R_A - \Delta R$ og *holdes fast*, mens resten av systemets geometri optimeres. Dette gir oss punktet (R_1, E_1) på energikurven $E(R)$.
Og slik fortsetter vi. I skritt nr n har vi $R_n = R_A - n \cdot \Delta R$, og når øvrige koordinater er optimert, får vi punktet (R_n, E_n) på energikurven. I skritt nr N, med

$$N = \frac{R_A - R_B}{\Delta R},$$

har vi $R_N = R_A - N \cdot \Delta R = R_B$, dvs vi har modellert oss gjennom reaksjonen fram til produktet B, som her er molekylet $\mathrm{BrCH_3}$, med $\mathrm{Cl^-}$ koordinert til C-atomet.
Et plott av E som funksjon av R_j blir seende omtrent slik ut (avtagende R mot høyre i figuren):



Aktiveringsenergien er dermed beregnet å være

$$E_a = E(TS) - E(A)$$

mens

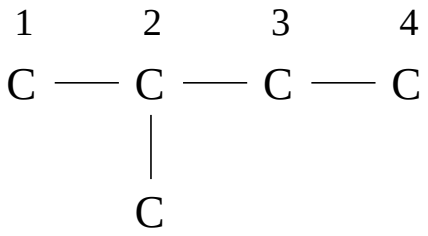
$$\Delta E = E(A) - E(B)$$

Vi starter og ender her i energiminima A og B, karakterisert ved en *positiv krumning* på energikurven $E(R)$. Mer generelt vil et energiminimum være karakterisert ved at hessianmatrisen $\boldsymbol{H}$ har *bare positive egenverdier*.

Reaksjonen går via et lokalt energimaksimum TS, karakterisert ved en *negativ krumning* på energikurven $E(R)$. Mer generelt vil en slik overgangstilstand være karakterisert ved at hessianmatrisen $\boldsymbol{H}$ har *en negativ egenverdi* (mens de resterende er positive).

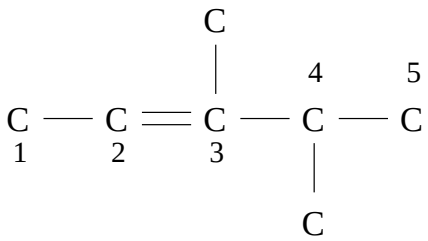
2. Navnsetting i organisk kjemi

La oss starte med et par enkle eksempler (som skal være kjent fra TMT4110 Kjemi):



Vedlegg, Figur 1

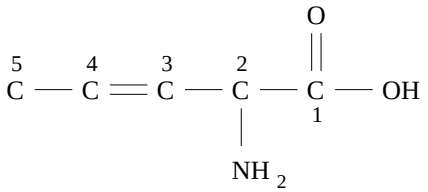
Vi identifiserer den lengste sammenhengende karbonkjeden og nummererer slik at den viktigste substituenten er plassert på så lavt nummer som mulig. Da har vi her en *butan*, med en *metyl*-substituent i posisjon 2. Forbindelsen heter dermed 2-metyl-butan.



Vedlegg, Figur 2

Lengste sammenhengende karbonkjede har her 5 C-atomer. Vi nummererer slik at dobbeltbindingen er plassert på så lavt nummer som mulig. Da har vi her en pent-2-en (evt 2-penten), med metyl-substituenter i posisjon 3 og 4. Forbindelsen heter dermed 3,4-dimetyl-pent-2-en (evt 3,4-dimetyl-2-penten).

Men hvordan skal vi kunne vite at følgende forbindelse,



Vedlegg, Figur 3

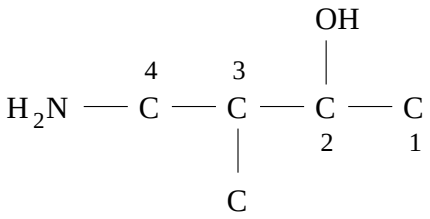
skal ha navnet 2-amino-pent-3-en-syre? Vi trenger noen regler. Forbindelsens navn bygges opp av 3 deler:

- En eller flere forstavelser, inklusive nummerering
- Hovedskjelettet
- Endelsen

Vi identifiserer først hva som skal være *endelse*. Reglene sier da at vi skal velge den *funksjonelle gruppen* i molekylet som har *høyest prioritet* i følge Tabell 1 (nedenfor). *Hovedskjelettet* bestemmes deretter av lengste sammenhengende karbonkjede. Navnets *forstavelse* må så inneholde informasjon om samtlige substituenter (med unntak av den som har blitt utnevnt til endelse, selvsagt), inklusive hvor disse er plassert, og i alfabetisk rekkefølge. *Nummerering* foretas slik at endelsen sitter ved lavest mulig posisjon (nummer) på hovedskjelettet. En kan spørre seg om karbonatomet i, for eksempel, karboksylsyregruppen -COOH skal telles med ved bestemmelsen av hva som er hovedskjelett. Svaret er at det skal det, også hvis endelsen er en ester, amid, nitril, aldehyd, keton osv.

La oss se på noen flere eksempler.

Eksempel 1:

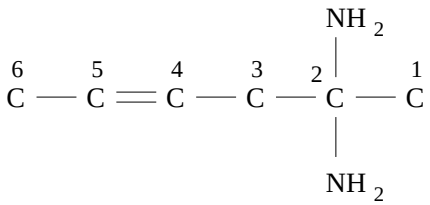


Vedlegg, Figur 4

Dette kunne være en alkohol eller en amin. I følge Tabell 1 har en alkohol høyere prioritet enn en amin, så det er en alkohol. Hovedskjelettet er C-C-C-C, dvs butan. Vi har to substituenter, en metyl- (CH_3) og en amino-gruppe (NH_2). Vi skal nummerere hovedskjelettet slik at den funksjonelle gruppen som gir navn til endelsen er plassert ved så lavt nummer som mulig. Her betyr det at -OH sitter på karbon nr 2. Følgelig er metylgruppen plassert i posisjon 3 og aminogruppen i posisjon 4. Forbindelsens navn blir

3-metyl-4-amino-butan-2-ol
(evt 3-metyl-4-amino-2-butanol)

Eksempel 2:

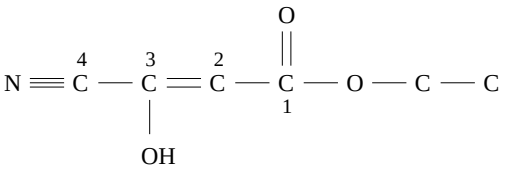


Vedlegg, Figur 5

Den funksjonelle gruppen med høyest prioritet er her -NH_2, og siden vi har to stykker, blir dette en diamin. Hovedskjelettet består av 6 C-atomer, med en dobbeltbinding mellom karbonatom nr 4 og 5. Aminogruppene skal plasseres på så lavt nummer som mulig, her nr 2. Det var det hele, så forbindelsens navn blir

heks-4-en-2,2-diamin
(evt 4-heksen-2,2-diamin)

Eksempel 3:



Vedlegg, Figur 6

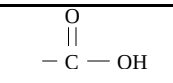
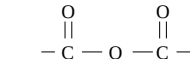
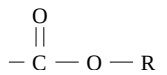
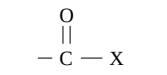
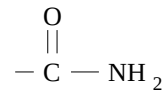
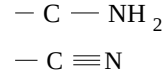
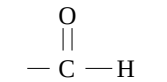
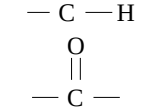
Høyest prioritet har gruppen -COOR, med R = C_2H_5, dvs etyl. Forbindelsen er altså en ester, og navnet skal slutte med -oat eller -at. (Dersom vi hadde hatt R = H, hadde vi hatt en karboksylsyre.) Hovedskjelettet starter med karbonatomet i estergruppen og består av 4 C-atomer, med en dobbeltbinding mellom nr 2 og 3. Altså er dette en but-2-enoat (evt 2-butenoat), og med R = etyl, blir det en etyl-but-2-enoat. Mellom "etyl" og "but-2-enoat" må vi få sagt noe om substituentene. Substituentene er her en hydroksylgruppe i posisjon 3 og en nitrilgruppe i posisjon 4. Dermed kan jeg ikke forstå annet enn at navnet må bli

Etyl-4-cyano-3-hydroksy-but-2-enoat
(evt Etyl-4-cyano-3-hydroksy-2-butenoat)

(Substituentene (her cyano og hydroksy) i alfabetisk rekkefølge.)

Det som står på denne siden vil bli lagt ved eksamensoppgavene.

Tabell 1. Noen funksjonelle grupper rangert etter avtagende prioritet

Rang	Hovedgruppe	Funksjonell gruppe		Forstavelse	Endelse
1	Karboksylsyre	-COOH		(karboksy-)	-syre
2	Syreanhydrid	-CO–O–CO-			-syreanhydrid
3	Ester †	-COOR			-oat eller -at
4	Syrehalid †	-COX		halokarbonyl-	-oylhalid
5	Amid	$-CONH_2$		amido-	-amid
6	Nitril	-CN		cyano-	-nitril
7	Aldehyd	-COH		okso-	-al
8	Keton	-CO-		okso-	-on
9	Alkohol	-OH		hydroksy-	-ol
10	Thiol	-SH		merkapto-	-thiol
11	Amin	$-NH_2$		amino-	-amin
12	Imin	>C=N-		imino-	-imin
13	Alken	-C=C-			-en
14	Alkyn	-C≡C-			-yn
15	Alkan	-C–C-			-an

Underordnede grupper (ingen rangering)	Funksjonell gruppe	Forstavelse	Endelse
Eter	-C–O–C-	alkoksy-	-eter
Halid †	-X	halo- (f.eks. kloro-)	
Nitro	$-NO_2$	nitro-	

† X = en halogen (F, Cl, Br eller I), R = (normalt) en alkylgruppe (C_nH_{2n+1})

Navnsetting av organiske forbindelser:

[Forstavelse(r) inklusive nummerering] - [Hovedskjelett] - [Endelse]

- Endelse: funksjonell gruppe med høyest rang
- Hovedskjelett: lengste sammenhengende karbonkjede, nummerert slik at "endelsesgruppen" sitter på lavest mulig nummer
- Forstavelse(r) inkl nummerering: alle substituenter på hovedskjelettet, i alfabetisk rekkefølge

3. Stereokjemi

Stereokjemi dreier seg om forbindelser med samme bruttoformel, men som likevel ikke er identiske forbindelser. Vi har da ulike *isomere*.
Vi klassifiserer videre ulike isomere som

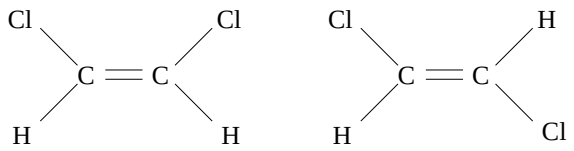
- konstitusjonsisomere: ulik rekkefølge av atomene/substituentene
- stereoisomere: samme rekkefølge, men ulik romlig plassering av atomene/substituentene

Eksempelvis er 1-buten og 2-buten ulike konstitusjonsisomere av C_4H_8. Her skal vi se litt nærmere på stereoisomere.

Stereoisomere kan deles inn i to grupper:

- Enantiomere: forbindelser som er speilbilder av hverandre
- Diastereomere: forbindelser som ikke er speilbilder av hverandre

Et eksempel på diastereomere er såkalte *cis*- og *trans*-forbindelser:

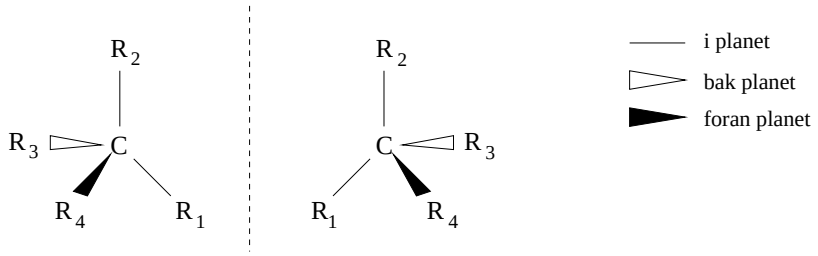


Vedlegg, Figur 7

Figuren over viser henholdsvis *cis*-1,2-dikloreten (til venstre) og *trans*-1,2-dikloreten (til høyre). Navnene kommer fra latin og betyr henholdsvis "på denne siden" (cis) og "på den andre siden" (trans). En alternativ nomenklatur for cis og trans er henholdsvis Z og E, fra tysk: zusammen og entgegen.

Av størst interesse for en fysiker er antagelig de såkalte enantiomere. Grunnen er at slike forbindelser er *optisk aktive*: Hvis en av de enantiomere dreier polarisasjonsplanet til planpolariserte elektromagnetiske bølger i en bestemt retning (f.eks. mot høyre), vil den andre enantiomere (speilbildet av den første) dreie polarisasjonsplanet i motsatt retning (f.eks. mot venstre). En gass med 50 % av hver av de to enantiomere vil ikke dreie polarisasjonsplanet. Avvik fra like store konsentrasjoner vil dermed kunne måles ved å sende planpolarisert lys gjennom gassen.

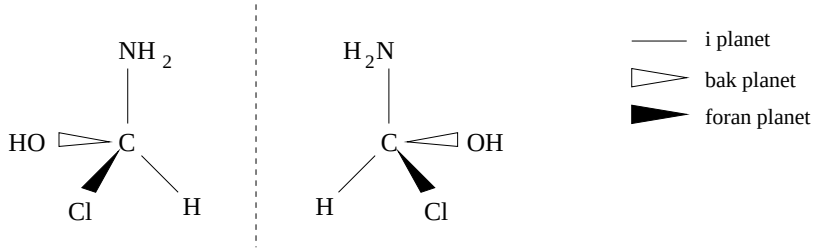
Vi skal ikke gå særlig inn på den mikroskopiske forklaringen på denne optiske effekten, men en "klassisk" forklaring med utgangspunkt i mediets brytningsindeks er tatt med nedenfor. Men aller først tar vi en titt på hvordan slike forbindelser generelt ser ut. Felles for dem er at de har et sp^3-hybridisert karbonatom med fire forskjellige substituenter R_1, R_2, R_3 og R_4:



Merk notasjonen angitt til høyre i figuren, for å vise om en substituent ligger i, foran eller bak planet. Med fire ulike substituenter er det ikke mulig å superponere disse to forbindelsene. (Noe som *er* mulig hvis bare 3, 2 eller 1 substituenter er forskjellige.) Vi kaller det sentrale C-atomet i slike forbindelser for et *kiralt senter*.

For å skille slike forbindelser fra hverandre, trenger vi en notasjon: Først rangeres de 4 substituentene etter standard regler (høyere atomnummer gir høyere prioritet osv), slik at R_1 får lavest prioritet osv. Tenk deg deretter at du ser ned langs C-R_1-aksen. Gå deretter fra R_4 til R_3 til R_2. Hvis du går med klokka, har du en R-isomer (R for rectus - høyre). Hvis du går mot klokka, har du en S-isomer (S for sinister - venstre).
Etter denne konvensjonen har vi i figuren ovenfor en R-forbindelse til venstre og en S-forbindelse til høyre.

Et konkret eksempel til slutt:



Vedlegg, Figur 8

Begge molekylene har kjemisk formel $HCNH_2OHCl$ og heter amino-kloro-metanol. De to molekylene er imidlertid ikke identiske - de er hverandres speilbilder. Rangering av de 4 substituentene etter avtagende atomnummer gir Cl > OH > NH_2 > H. Hvis vi kikker ned langs C-H-bindingen på molekylet til venstre, ser vi at vi må gå *med klokka* fra Cl til OH til NH_2. Følgelig er dette R-isomeren. Gjør vi tilsvarende for molekylet til høyre, finner vi at vi må gå mot klokka, altså er det S-isomeren.

Forklaring på hvorfor kirale molekyler er optisk aktive.
Når elektromagnetiske bølger propagerer gjennom et medium, innebærer det et oscillerende elektrisk felt $\boldsymbol{E}$ og magnetisk felt $\boldsymbol{B}$ som påvirker molekylenes ladninger og resulterer i oscillerende elektriske og magnetiske dipoler, som igjen representerer *sine* bidrag til det totale elektriske og magnetiske feltet. Som kjent fra bølgefysikken (og la oss her anta lineære og ikke-dispersive medier, for enkelhets skyld), kommer nettoeffekten av denne tilsynelatende komplisерte vekselvirkningen mellom den innkommende bølgen og mediet til uttrykk ved at hastigheten

til den propagerende elektromagnetiske bølgen endrer seg, fra verdien c i vakuum til verdien $v = c/n$ i det aktuelle mediet. Her er n mediets brytningsindeks.
La oss nå gjøre følgende – ikke direkte urimelige – antagelse: For et medium bestående av kirale molekyler, dvs molekyler som er enten "høyrehendt" eller "venstrehendt", er brytningsindeksen forskjellig for en høyredreiende og en venstredreiende sirkulærpolarisert elektromagnetisk bølge:

$$n_R \neq n_L$$

Vi skal ikke gjøre noe forsøk på å bevise dette her, men bare konstatere at det både kan verifiseres eksperimentelt, og at det kan vises teoretisk ved hjelp av (ikke helt trivielle) kvantemekaniske beregninger.
Videre må det være slik at en høyredreiende bølge "oppfattes" av en R-isomer som en venstredreiende bølge oppfattes av en S-isomer, og omvendt. Med andre ord,

$$n_R^R = n_L^S$$

og

$$n_R^S = n_L^R$$

slik at

$$\Delta n(R) \equiv n_R^R - n_L^R = -\Delta n(S) \equiv -(n_R^S - n_L^S)$$

Her er notasjonen slik at n_α^j angir brytningsindeksen for en α-dreiende ($\alpha = R, L$) sirkulærpolarisert e.m. bølge når mediet består av j-isomeren (j =R,S).
Vi antar nå at den innkommende bølgen er lineærpolarisert, f.eks. med polarisasjonsretningen langs x, og at forplantningsretningen er langs z:

$$\boldsymbol{E}(z,t) = \hat{x}\, E_0 \cos(kz - \omega t)$$

Denne bølgen kan vi oppfatte som en superposisjon av en høyredreiende og en venstredreiende sirkulærpolarisert bølge, henholdsvis

$$\boldsymbol{E}_R(z,t) = [\hat{x}\, E_0 \cos(kz - \omega t) - \hat{y}\, E_0 \sin(kz - \omega t)]/2$$

og

$$\boldsymbol{E}_L(z,t) = [\hat{x}\, E_0 \cos(kz - \omega t) + \hat{y}\, E_0 \sin(kz - \omega t)]/2$$

Da ser vi at vi kan skrive

$$\boldsymbol{E}(z,t) = \boldsymbol{E}_R(z,t) + \boldsymbol{E}_L(z,t)$$

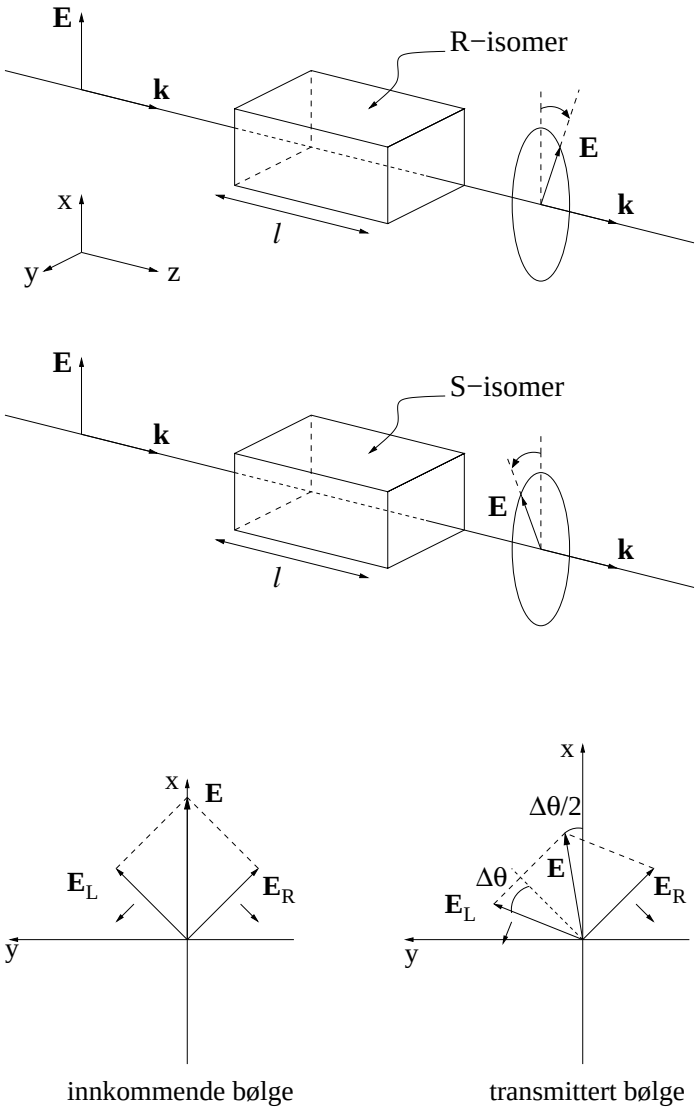
Siden brytningsindeksen ikke er like stor for de to sirkulærpolariserte delbølgene, har de ikke like stor hastighet gjennom mediet. Vi kaller veilengden gjennom mediet for l. De to sirkulærpolariserte delbølgene bruker ikke like lang tid på å propagere gjennom mediet, og tidsforskjellen blir

$$\Delta t = t_R - t_L = \frac{l}{v_R} - \frac{l}{v_L} = (n_R - n_L)\,\frac{l}{c}$$

Dette tilsvarer en opparbeidet faseforskjell $\Delta\theta$ mellom de to sirkulærpolariserte delbølgene, gitt ved

$$\Delta\theta = \omega\Delta t = ck\Delta t = c\frac{2\pi}{\lambda}\Delta t = \frac{2\pi l}{\lambda}\,(n_R - n_L)$$

Den transmitterte bølgen er følgelig fremdeles en lineærpolarisert bølge, der polarisasjonsretningen ikke lenger er langs x, men rotert en vinkel $\Delta\theta/2$ i forhold til x-aksen.



Ettersom R og L bytter roller når R-isomeren byttes ut med S-isomeren, er det klart at den eneste forskjellen på et medium med R-isomere og et medium med S-isomere nettopp blir fortegnet på faseforskjellen $\Delta\theta$. Har vi en såkalt rasemisk blanding, dvs 50% av R- og S-isomeren, blir det ingen netto dreining av polarisasjonsplanet. Avvik fra rasemisk blanding kan detekteres ved at polarisasjonsplanet i den transmitterte bølgen er rotert.

Oppgave: Vis at dersom $\boldsymbol{E}_L$ og $\boldsymbol{E}_R$ har opparbeidet en innbyrdes faseforskjell $\Delta\theta$ ved transmisjon gjennom mediet, så har polarisasjonsplanet til $\boldsymbol{E} = \boldsymbol{E}_L + \boldsymbol{E}_R$ rotert en vinkel $\Delta\theta/2$. Tips: Bruk trigonometriske relasjoner for "summer av cosinuser og sinuser" fra Rottmann.