Subject:
Date

شیمی فیزیک آلی

فصل ۱: اوربیتال‌های اتمی و مولکولی

در ابتدا مدل اتمی بوهر را بررسی می کنیم :

۱) الکترون فقط روی مدارهای مشخصی حرکت می کند!!

۲) جابه جا شدن الکترون بین دو مدار انرژی جذب / نشر می کند و داریم :

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

۳) هر مدار یک مدار دایره‌ای شکل به شعاع r_n است :

$$r_n =$$

۴) تکانه زاویه‌ای در هر مدار کوانتیده است :

$$m v r = n\hbar$$

پس از مدل بوهر، به نظریه دوبروی و مدل شرودینگر می پردازیم :

$$① \; E = mc^2 \qquad ② \; E = h\nu \Rightarrow h\nu = mc^2 \xrightarrow{\nu = \frac{c}{\lambda}} \frac{h}{\lambda} = mc$$

$$\xrightarrow{P = mc} \boxed{\lambda = \frac{h}{P}}$$

شرودینگر نیز با استفاده از معادلات موجی خواص الکترون را بررسی کرد :

$$\psi = A \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} x\right) \xrightarrow{\frac{d^2}{dx^2}} \frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{-4\pi^2}{\lambda^2}\psi$$

note: $T = \frac{1}{2}mc^2 = \frac{P^2}{2m} = \frac{h^2}{2m\lambda^2} \rightarrow \lambda^2 = \frac{h^2}{2mT} \rightarrow \frac{1}{\lambda^2} = \frac{2mT}{h^2}$

$$\longrightarrow \frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{-8\pi^2 m}{h^2} T\psi \longrightarrow \frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{-8\pi^2 m}{h^2}(E-V)\psi$$

$$\longrightarrow -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + V.\psi = E\psi \longrightarrow \boxed{H\psi = E\psi}$$

تذکر: در مورد معادله شرودینگر، در فضا سه بعد خواهیم داشت:

$$\hat{H}\psi = E\psi \longrightarrow \left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2 + V(\vec{r})\right]\psi = E\psi$$

تذکر: برای تبدیل کردن مختصات به مختصات کروی، داریم:

$$\psi(x,y,z) = R(r)\,\Theta(\theta)\,\Phi(\varphi)$$

از حل معادله شرودینگر توابع مختلف بدست می آید که توابع موج اوربیتال های اتمی هستند:

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\pi^{1/2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-Zr/a}, \quad \psi_{2p_z} = \frac{1}{4(2\pi)^{1/2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a}\cos\theta$$

اوربیتال های مولکولی برای سیستم های دو اتمی:

برای بدست آوردن اوربیتال های مولکولی از روش ترکیب خطی اوربیتال های اتمی (LCAO) استفاده می کنیم:

$$\psi = c_a\phi_a + c_b\phi_b$$

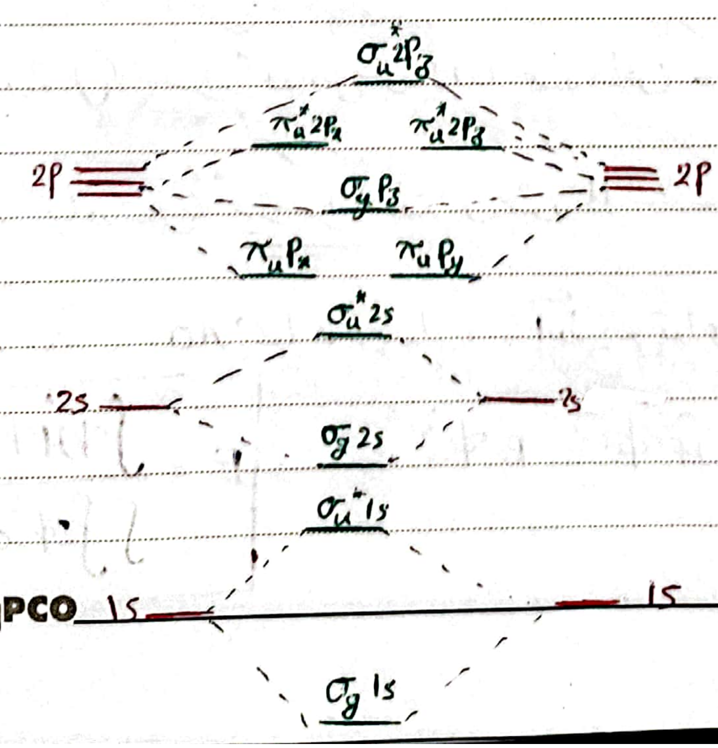
تذکر: برای ایجاد پیوند، توابع موج (اوربیتال‌ها) باید شروط زیر را داشته باشد

۱) سطوح انرژی مشابه 2) تقارن مشابه 3) برخورد موثر (همپوشانی)

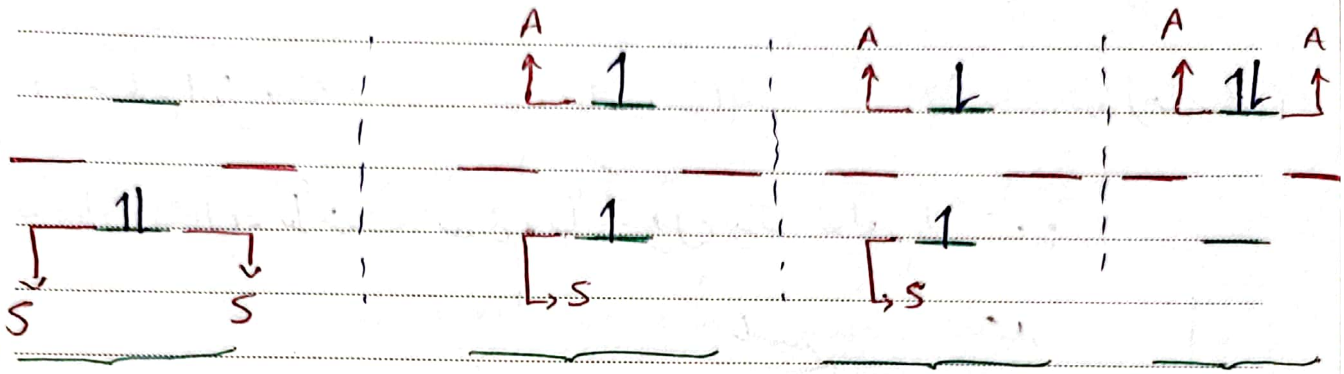
به عنوان مثال، جهت محور z، برای تشکیل پیوند خواهیم داشت:

	مجاز	ممنوع
s	s, p_z	p_x, p_y
p_x	p_x	s, p_y, p_z
p_y	p_y	s, p_x, p_z
p_z	s, p_z	p_x, p_y

تذکر: دیاگرام اوربیتال‌های مولکول‌های دواتمی به شکل زیر است:



تذکر: به عنوان ساده‌ترین مثال، مولکول H_2 را بررسی می‌کنیم:



$S \times S = S$ $\quad$ $S \times A = A$ $\quad$ $S \times A = A$ $\quad$ $A \times A = S$

زیرا σ_g ها، متقارن $(S,\ \oplus\ \oplus)$ ، σ_u^* ها، پادمتقارن $(A,\ \oplus\ \ominus)$ هستند!!

اوربیتال‌های مولکولی متمرکز و غیرمتمرکز:

اوربیتال‌های σ به علت اینکه اسکلت مولکول را می‌سازند، مستقر هستند و به آنها اوربیتال‌های "متمرکز" گفته می‌شوند؛ اما همه خواص مولکول‌ها به اوربیتال‌های π مربوط است که به اوربیتال‌های "غیرمتمرکز" گفته می‌شود!!

از روش LCAO، می‌توان انرژی و توابع موج را بدست آورد:

$$\hat{H}\psi = E\psi \longrightarrow \psi\hat{H}\psi = E\psi^2 \longrightarrow \boxed{E = \frac{\int \psi \hat{H} \psi \, d\tau}{\int \psi^2 \, d\tau}}$$

note: $\psi = C_1\phi_1 + C_2\phi_2 + \cdots + C_n\phi_n$

$$\Rightarrow E = \frac{\int (C_1\phi_1 + C_2\phi_2 + \cdots + C_n\phi_n)\hat{H}(C_1\phi_1 + C_2\phi_2 + \cdots + C_n\phi_n)\,d\tau}{\int (C_1\phi_1 + C_2\phi_2 + \cdots + C_n\phi_n)^2\,d\tau}$$

مثال :) سیستم اتیلن :

برای یک سیستم دو اتمی، می‌توان نوشت :

$$\psi = C_1\phi_1 + C_2\phi_2 \longrightarrow E = \frac{\int (C_1\phi_1 + C_2\phi_2)\hat{H}(C_1\phi_1 + C_2\phi_2)\,d\tau}{\int (C_1\phi_1 + C_2\phi_2)^2\,d\tau}$$

$$\longrightarrow E = \frac{\int C_1^2\phi_1\hat{H}\phi_1\,d\tau + \int C_2^2\phi_2\hat{H}\phi_2\,d\tau + \int C_1C_2\phi_1\hat{H}\phi_2\,d\tau + \int C_2C_1\phi_2\hat{H}\phi_1\,d\tau}{\int C_1^2\phi_1^2\,d\tau + \int C_2^2\phi_2^2\,d\tau + 2\int C_1C_2\phi_1\phi_2\,d\tau}$$

تذکر: قرار می‌دهیم :

$$\boxed{H_{ij} = \int \phi_i\hat{H}\phi_j\,d\tau} \qquad \boxed{S_{ij} = \int \phi_i\phi_j\,d\tau}$$

Calumb & Resonance integral!! overlap integral!!

$$\boxed{H_{ij} = H_{ji}}$$

همچنین به علت هرمیتی بودن عملگر هامیلتونی، می‌توان گفت :

$$\longrightarrow E = \frac{C_1^2H_{11} + C_2^2H_{22} + 2C_1C_2H_{12}}{C_1^2S_{11} + C_2^2S_{22} + 2C_1C_2S_{12}}$$

حال، ضرایب باید به گونه‌ای انتخاب شوند که انرژی کمینه شود!! پس داریم:

$$E\frac{\partial}{\partial c_1}\left(c_1^2S_{11}+c_2^2S_{22}+2c_1c_2S_{12}\right)+\left(c_1^2S_{11}+c_2^2S_{22}+2c_1c_2S_{12}\right)\left(\frac{\partial E}{\partial c_1}\right)_{c_2}$$

$$=E\left(2c_1S_{11}+2c_2S_{12}\right)+\left(c_1^2S_{11}+c_2^2S_{22}+2c_1c_2S_{12}\right)\left(\frac{\partial E}{\partial c_1}\right)_{c_2}\xrightarrow{\text{شرط کمینه بودن}}\left(\frac{\partial E}{\partial c_1}\right)_{c_2}=0$$

$$E\left(2c_1S_{11}+2c_2S_{12}\right)=\frac{\partial}{\partial c_1}\left(c_1^2H_{11}+c_2^2H_{22}+2c_1c_2H_{12}\right)$$

$$\longrightarrow E\left(2c_1S_{11}+2c_2S_{12}\right)=2c_1H_{11}+2c_2H_{12}\longrightarrow$$

$$\boxed{c_1\left(H_{11}-ES_{11}\right)+c_2\left(H_{12}-ES_{12}\right)=0}$$

همچنین به علت برقراری شرط مشابه برای ضریب c_2 نیز خواهیم داشت:

$$\boxed{c_1\left(H_{12}-ES_{12}\right)+c_2\left(H_{22}-ES_{22}\right)=0}$$

نکته: به عنوان بحث فراتر، می‌توان حالت عام را نیز بررسی کرد:

$$E=\frac{\int\psi\hat{H}\psi\,d\tau}{\int\psi^2\,d\tau}\longrightarrow E=\frac{\sum_i\sum_j c_ic_jH_{ij}}{\sum_i\sum_j c_ic_jS_{ij}}$$

$$\longrightarrow E\left(\sum_i\sum_j c_ic_jS_{ij}\right)=\sum_i\sum_j c_ic_jH_{ij}\quad\xrightarrow{\left(\frac{\partial}{\partial c_k}\right)_{c_{k'\neq k}}}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial c_k}\right)_{c_{k'\neq k}}\left(\sum_i\sum_j c_i c_j S_{ij}\right)+E\left(\sum_i\sum_j S_{ij}\left(\frac{\partial (c_i c_j)}{\partial c_k}\right)_{c_{k'\neq k}}\right)$$

$$=\sum_i\sum_j H_{ij}\left(\frac{\partial (c_i c_j)}{\partial c_k}\right)_{c_{k'\neq k}}$$

با بررسی سه حالت $i=j=k$ ، $i=j\neq k$ ، $i\neq j=k$ می‌توان گفت :

note: $\left(\frac{\partial E}{\partial c_k}\right)_{c_{k'\neq k}}=0 \longrightarrow$!! شرط بهینه بودن انرژی

استفاده از سه حالت گفته شده $\longrightarrow$ $E\left(2\sum_i c_i S_{ij}\right)=2\sum_i c_i H_{ij}$

$$\longrightarrow \sum_i c_i H_{ij}-E\sum_i c_i S_{ij}=0 \xrightarrow{\text{انرژی پارامتر مستقل است}}$$

$$\sum_i c_i H_{ij}-\sum_i c_i E S_{ij}=0 \longrightarrow \boxed{\sum_i c_i (H_{ij}-ES_{ij})=0 \quad (j=1,2,\dots)}$$

Secular Equations!!

معادلات سکولار (عام) ، بوسیله دترمینان ، دستگاه معادلات خطی حل خواهد شد :

$$\begin{vmatrix} H_{11}-ES_{11} & H_{12}-ES_{12} & \cdots & H_{1n}-ES_{1n} \\ H_{21}-ES_{21} & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ H_{n1}-ES_{n1} & \cdots & \cdots & H_{nn}-ES_{nn} \end{vmatrix}=0$$

برای حل این دترمینان، چند تقریب بکار می بریم:

1) انتگرال های همپوشانی (S_{ij} ، $i \neq j$) برابر صفر هستند!!

2) انتگرال های S_{nn} برابر 1 هستند!!

3) انتگرال های کولنی، H_{nn}، برابر α هستند !!

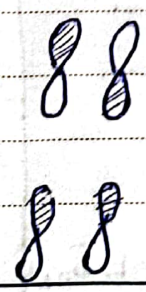
4) انتگرال های H_{ij} که $i \neq j$، برابر β هستند !! به این انتگرال، انتگرال رزونانس گفته می شود !! ($\beta < 0$)

حال مجدداً سیستم اتیلن را بررسی می کنیم:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0 \longrightarrow \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

$$\xrightarrow{x = \frac{\alpha - E}{\beta}} \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0 \longrightarrow x = \pm 1 \longrightarrow \begin{cases} E = \alpha - \beta \\ E = \alpha + \beta \end{cases}$$

این انرژی ها بیانگر انرژی اوربیتال های پیوندی و ضدپیوندی هستند:



2ϕ

$\pi^* (\psi_2)$, $E = \alpha - \beta$ ___ (LUMO)

$\pi (\psi_1)$, $E = \alpha + \beta$ $\uparrow\downarrow$ (HOMO)

Subject:
Date

تذکر: انرژی مولکول اتیلن، برابر $2(\alpha+\beta)=2\alpha+2\beta$ است !!

حال به یافتن سهم (ضرایب) هر اوربیتال می پردازیم:

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0 \rightarrow \begin{cases} C_1 + C_2 x = 0 \\ C_1 x + C_2 = 0 \end{cases}, \quad \boxed{C_1^2 + C_2^2 = 1}$$

بهنجارش !!

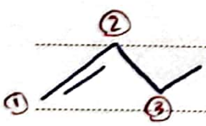
$$\xrightarrow{if\ x=-1} C_1 - C_2 = 0 \rightarrow \boxed{C_1 = C_2}$$

$$\Rightarrow \boxed{C_1 = C_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}} \rightarrow \boxed{\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2}$$

$$\xrightarrow{if\ x=1} C_1 + C_2 = 0 \rightarrow \boxed{C_1 = -C_2}$$

$$\Rightarrow C_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad C_2 = \frac{-1}{\sqrt{2}} \rightarrow \boxed{\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2}$$

مثال: سیستم آلیل:



X , $X = \oplus, \ominus, \odot$

برای راحتی کار، هر اتمی که به اتم دیگر متصل باشد دارای کاراکتر 1 و اگر ارتباطی نباشد:

کاراکتر صفر خواهد داشت:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - \beta \end{vmatrix} = 0 \rightarrow \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

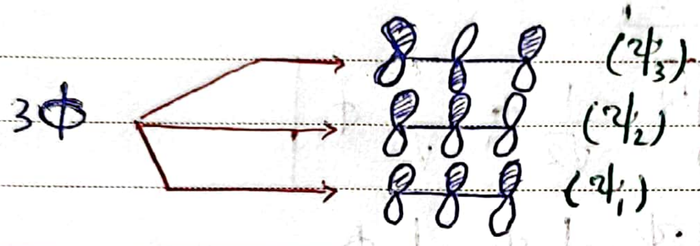
$$\rightarrow x(x^2-1) - (x) + 0 = x^3 - 2x = 0 \rightarrow \boxed{x = 0, \pm\sqrt{2}}$$

Subject:
Date

if $x=0 \longrightarrow \dfrac{\alpha-E}{\beta}=0 \longrightarrow E=\alpha$

if $x=\sqrt{2} \longrightarrow \dfrac{\alpha-E}{\beta}=\sqrt{2} \longrightarrow E=\alpha-\sqrt{2}\beta$

if $x=-\sqrt{2} \longrightarrow \dfrac{\alpha-E}{\beta}=-\sqrt{2} \longrightarrow E=\alpha+\sqrt{2}\beta$



معادلات سکولار را به ما می‌دهد :

$$\longrightarrow \begin{cases} C_1x+C_2=0 \\ C_1+C_2x+C_3=0 \\ C_2+C_3x=0 \end{cases} \quad , \quad C_1^2+C_2^2+C_3^2=1$$

i) $x=-\sqrt{2}$: $\quad C_1=\dfrac{C_2}{\sqrt{2}} \quad , \quad C_3=\dfrac{C_2}{\sqrt{2}}$ $\quad$ شرط بهنجارش

$$\left(\frac{C_2^2}{2}\right)+C_2^2+\left(\frac{C_2^2}{2}\right)=1 \longrightarrow 2C_2^2=1 \longrightarrow \boxed{C_2=\frac{1}{\sqrt{2}} \; , \; C_1=C_3=\frac{1}{2}}$$

$$\longrightarrow \boxed{\psi_1=\frac{1}{2}\phi_1+\frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2+\frac{1}{2}\phi_3}$$