

Teoretisk kjemi

Trygve Helgaker

Centre for Theoretical and Computational Chemistry

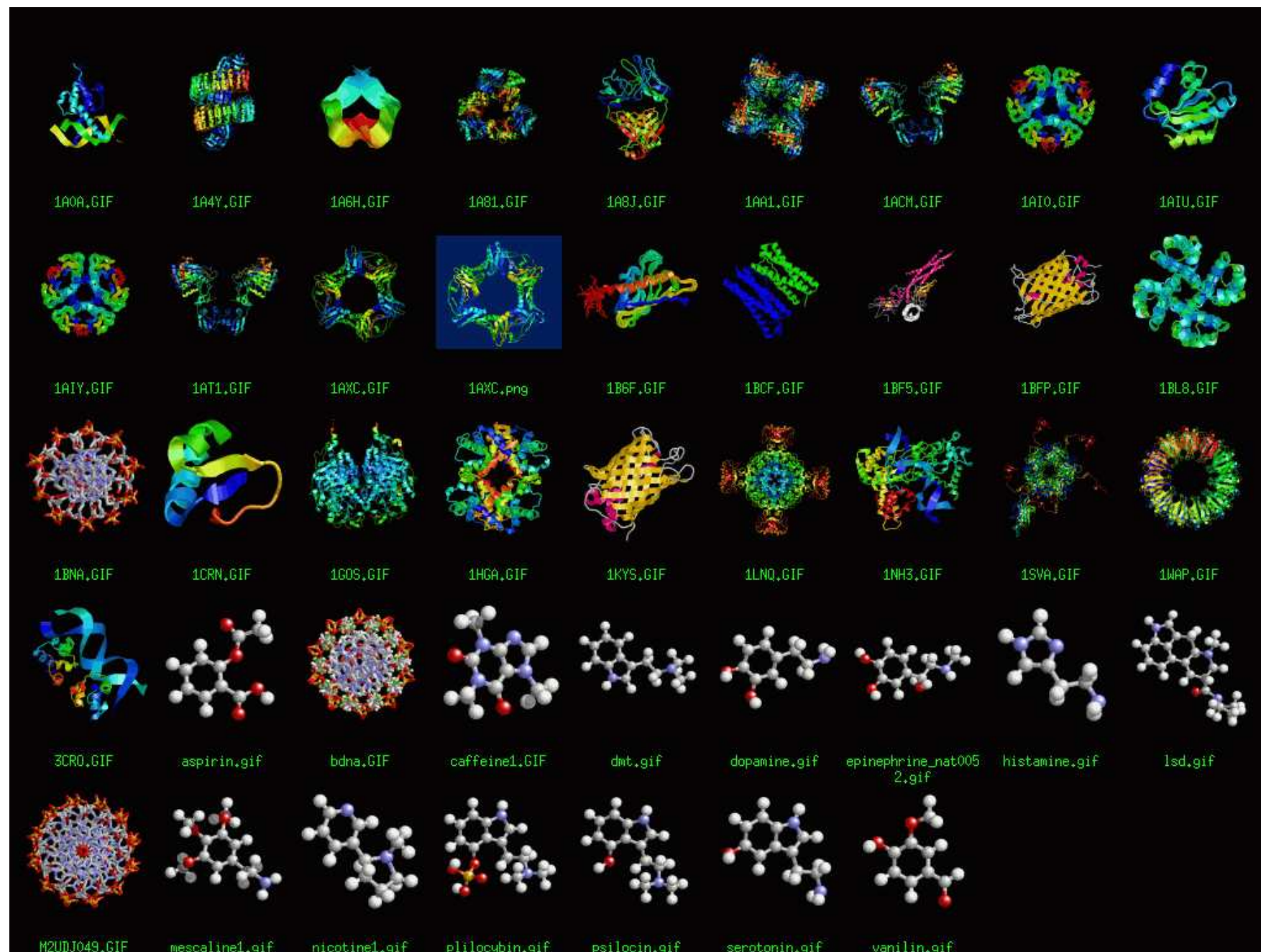
Kjemisk institutt, Universitetet i Oslo

Onsdag 13. august 2008

## Kjemi er komplisert!

- Kjemi er utrolig variert og utrolig sammensatt!
  - kompliserte forbindelser og kompliserte reaksjoner
- Hvorfor ser forbindelsene ut som de gjør?
  - hvorfor er noen forbindelser stabile og andre ustabile?
  - hvorfor slites ikke molekyler ut?
- Hvorfor reagerer noen forbindelser og andre ikke?
  - hvorfor dannes noen produkter og ikke andre?
- Hvorfor reagerer forbindelsene ulikt når de bestråles?
  - hvorfor absorberer ikke  $O_2$  og  $N_2$  sollys?
  - hvorfor ødelegges molekyler av UK-stråling, men ikke av synlig lys?
  - hvorfor avgir og opptar molekyler alltid lys av de samme bølgelengder?





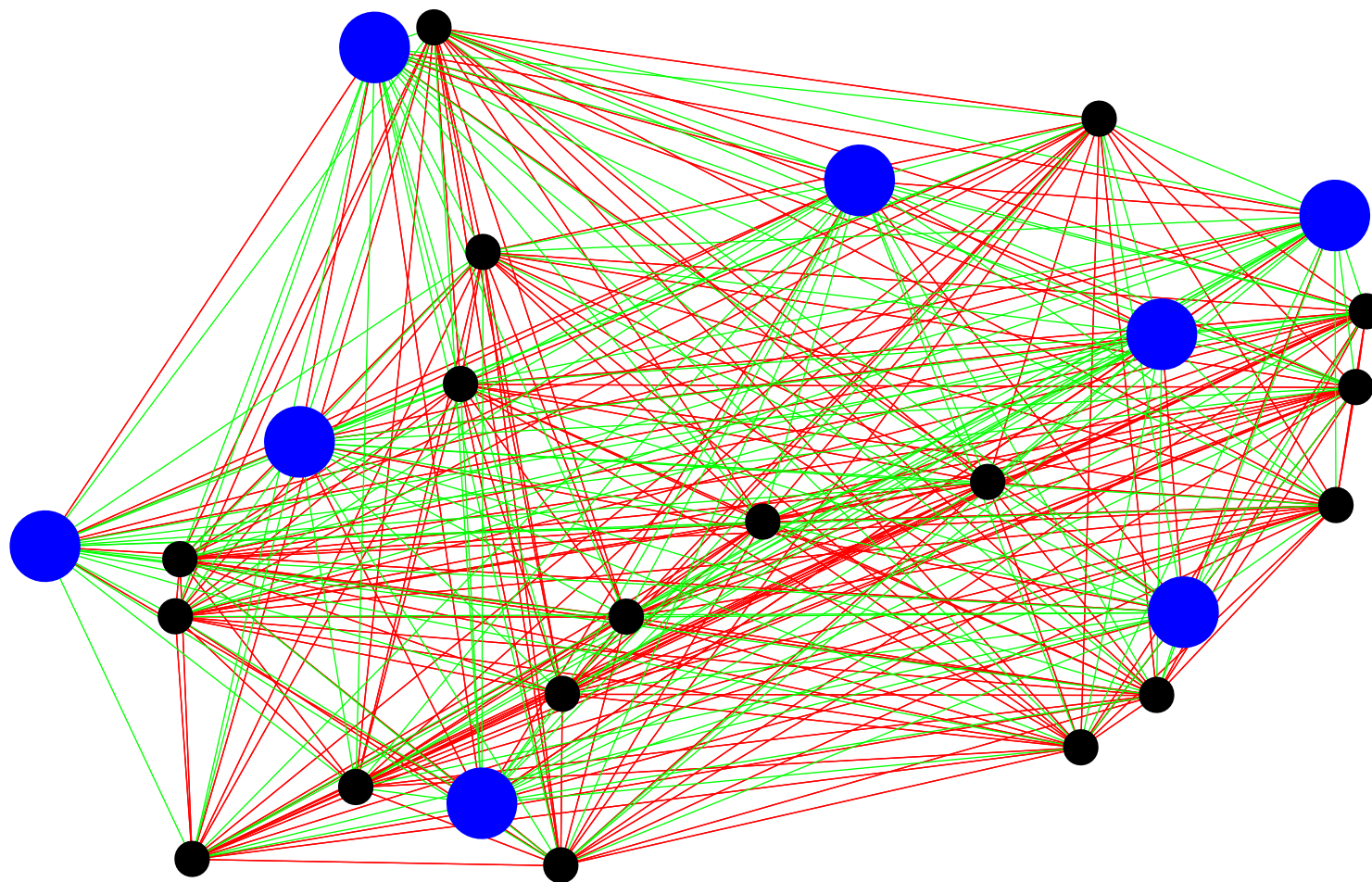
## Kjerner og elektroner og Coulomb-krefter

- Kjemien gir oss mange forklaringsmodeller...
  - men kan tingene forstås på en mer fundamental måte?
- Molekyler består av **kjerner** og **elektroner**
  - små partikler av ulik ladning og ulik masse
- Mellom disse partiklene virker **elektrostatisk krefte**
  - elektronene frastøter hverandre, kjernene frastøter hverandre
  - men elektroner og kjerner tiltrekker hverandre...
- Disse “vekselvirkningene” er meget enkle:

$$\mathbf{F}_{12} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_1 Q_2}{r_{12}^2} \hat{\mathbf{r}}_{21}$$

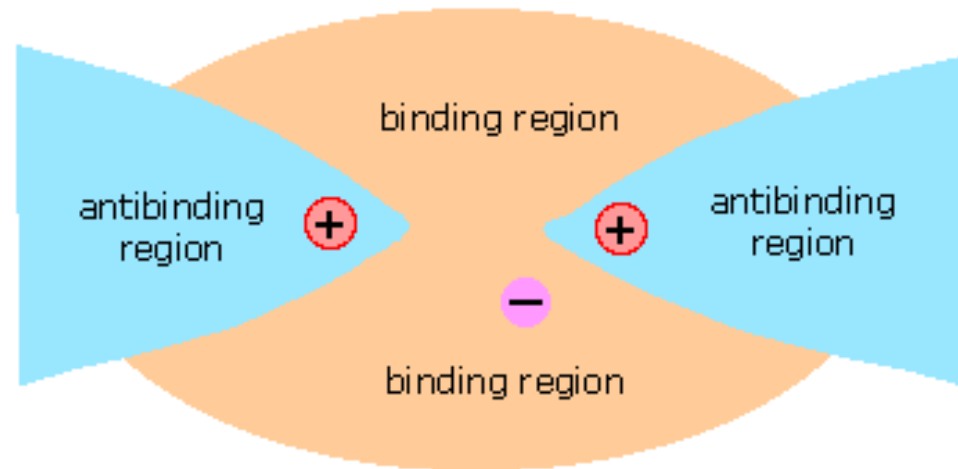
- kreftene avtar omvendt proporsjonalt med avstanden mellom partiklene
  - kreftene er proporsjonale med produktet av de to ladningene
- Med disse kreftene kan vi forklare “all” kjemi... .. nesten

Parvise Coulomb-vekselvirkninger



## Kjemisk binding

- Elektroner tiltrekkes av kjerner og danner nøytrale atomer
  - dette er lett å skjønne: de har motsatt ladning
- Men hvordan kan nøytrale atomer bindes sammen i molekyler?
  - hvis elektronene er mellom kjernene, så vil disse trekkes sammen
  - hvis elektronene er andre steder, så vil kjernene gå fra hverandre



- Binding er altså avhengig av **elektronenes tilstand**
  - er elektronene i en tilstand der de befinner seg mellom atomene?
  - **bindende** og **antibindende** tilstander

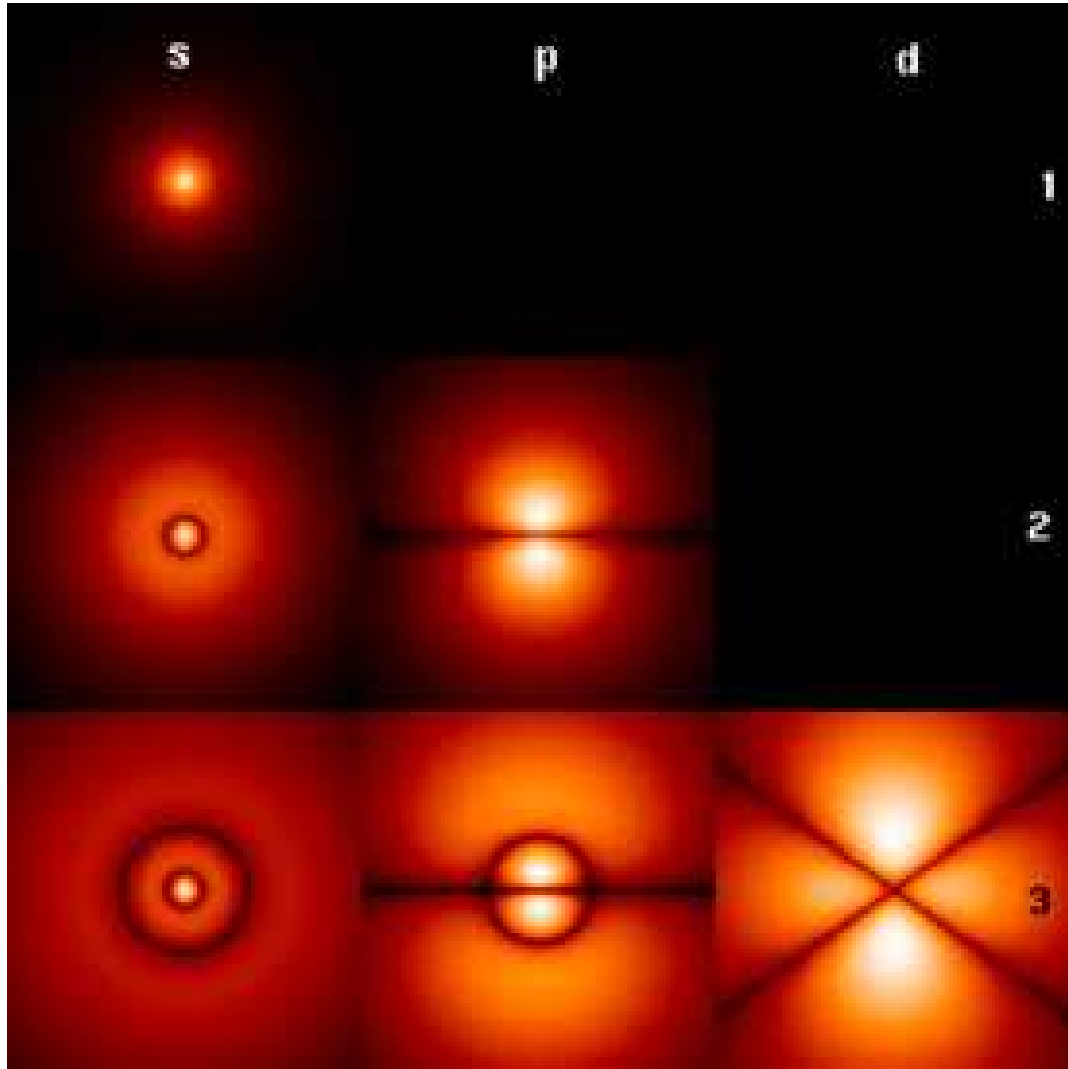
## Kvantemekanikk og Schrödinger-ligningen

- Elektronens tilstand bestemmes av deres **bølgefunksjon**  $\Psi$
- Kun visse slike tilstander er mulige
  - disse finnes ved å løse en matematisk ligning

$$\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n$$

- i noen tilstander henger molekylet sammet (bindende)
  - i andre tilstander faller det fra hverandre (antibindende)
- Hver tilstand har en karakteristisk energi  $E_n$ 
  - energien er altså **kvantisert** (dvs. alle energier er ikke mulige)
- Vi kan beregne disse tilstandene å datamaskiner
  - tilstandene gir all informasjon om molekylet
  - struktur, stabilitet, frekvens av opptatt og utsendt lys
  - en gitt tilstand  $\Psi_n$  er alltid den samme, uforanderlig

Bølgefunksjoner i hydrogenatomet

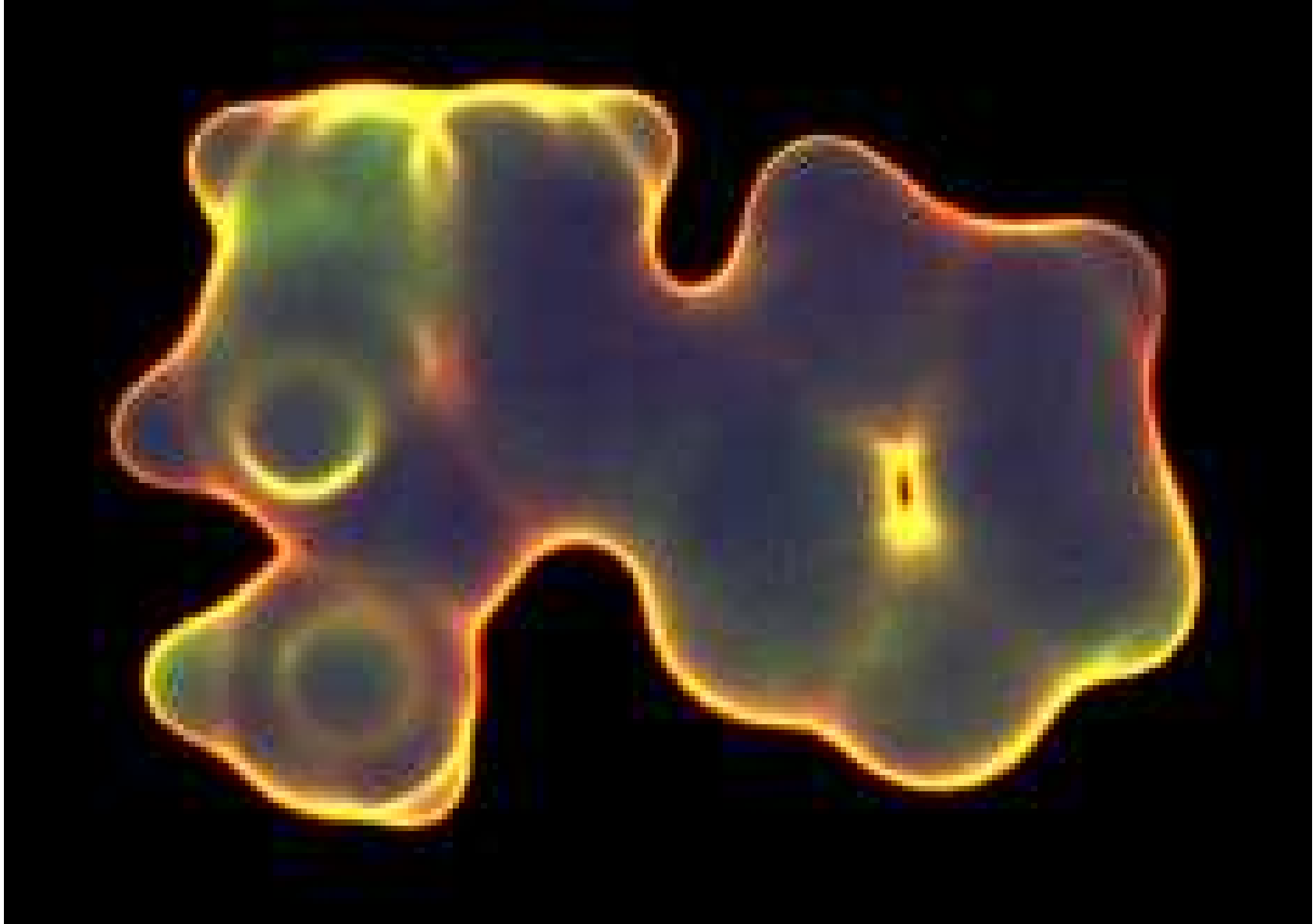




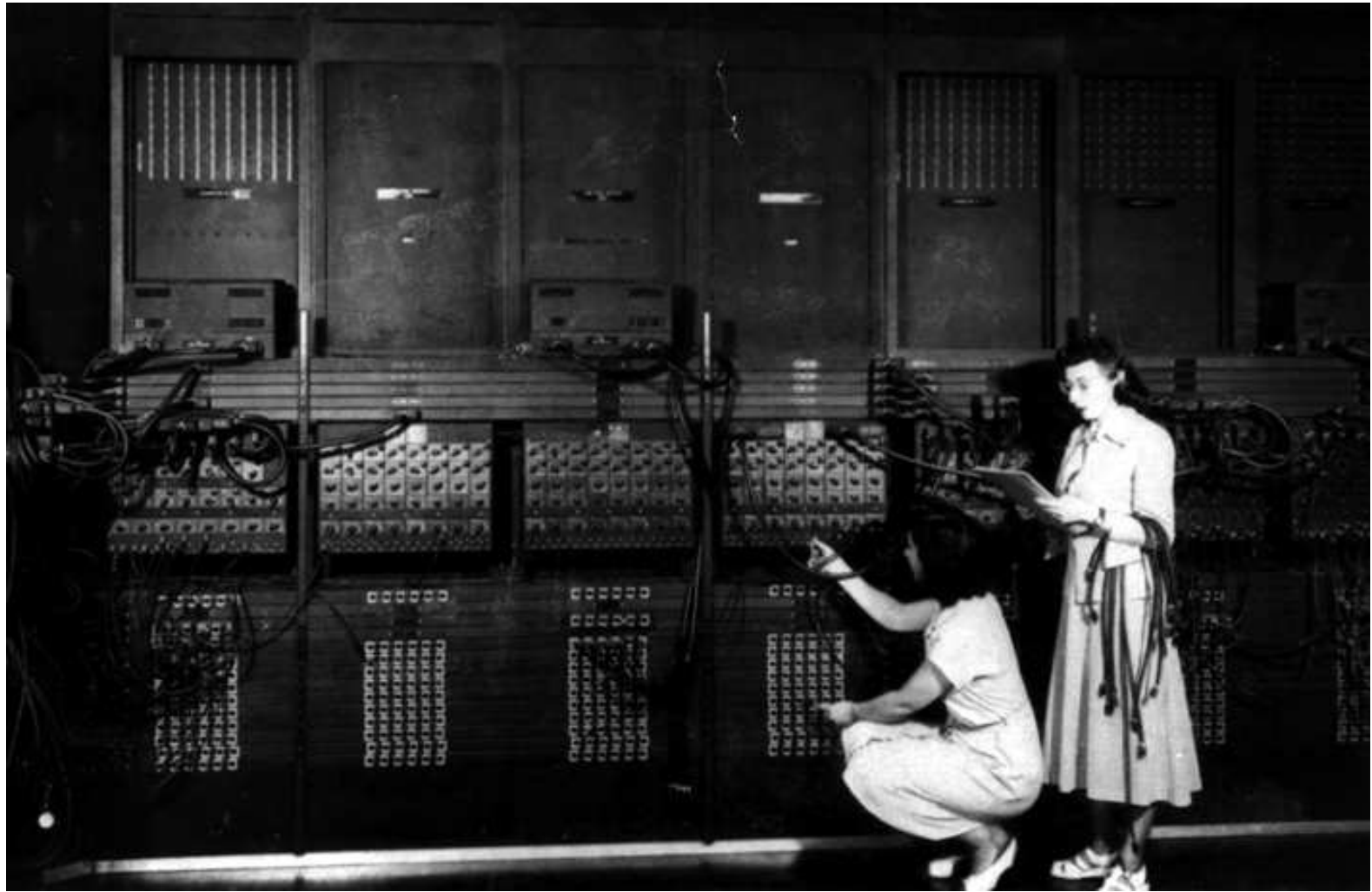
## Kvantekjemiske beregninger

- Kvantemekanikkens lover ble oppdaget for snart hunder år siden
  - man kunne hurtig forklare hydrogenatomet og heliummolekylet
  - vanlige kjemiske systemer var for kompliserte til å studeres
- Et vanlige molekylet inneholder et stort antall partikler
  - ligningene er da langt vanskeligere å løse
  - med moderne computere kan vi nå studere molekyler kvantemekanisk
- I kvantekjemi løses kjemiske problemer ved å løse Schrödinger-ligningen
  - slike metoder benyttes i stadig større omfang i kjemien
  - hver tredje forsker ved KI benytter slike metoder, direkte eller indirekte
  - ved Kjemisk institutt utvikler vi nye beregningsmetoder

Nikotin-molekylet



# ENIAC



Playstation PS3s



## Eksakte og approksimative beregninger

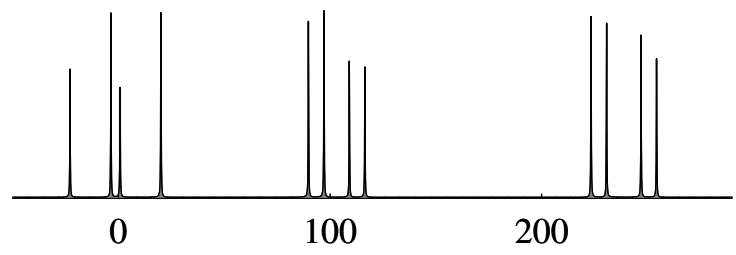
- Selv om datamaskinene er blitt meget raske, kan vi i praksis **ikke løse Schrödinger-ligningen eksakt**.
  - Vi må isteden gjøre forenklinger—dvs. lage gode **beregningsmodeller** som tar hensyn til de viktigste effektene.
  - Dette må fortrinnsvis gjøres på en **ordnet måte**, slik at beregningene kan forbedres systematisk mot den eksakte løsningen.
- Slik etableres et **hierarki av approksimasjoner**—dvs. et system av stadig mer nøyaktige og kostbare beregningsmodeller.
  - Selv om vi således **i prinsippet** kan løse Schrödinger-ligningen eksakt, løser vi den **i praksis** approksimativt, men på en kontrollert måte.
  - Da man er vant til eksakte (dvs. riktige eller gale) løsninger fra skolen og studiene, finner man ofte denne bruken av modeller og tilnærmede løsninger vanskelig i begynnelsen.

## Reaksjonsentalpier (kJ/mol)

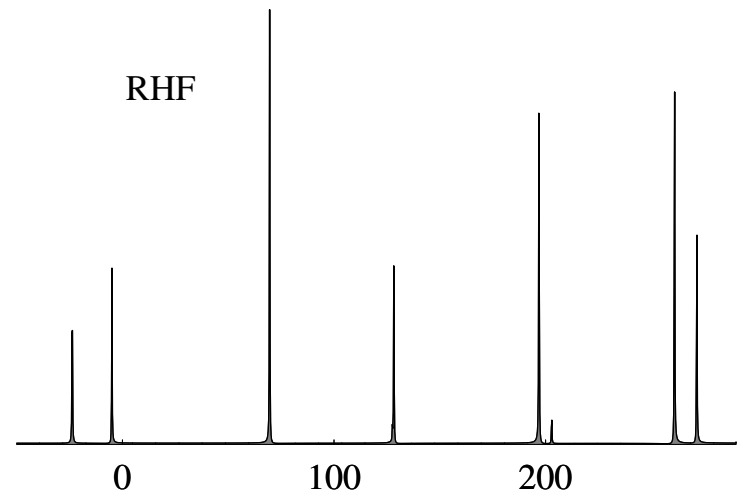
	billig	dyrt	eksperiment
$\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$	-543	-543	-544(2)
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$	-208	-206	-203(2)
$\text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{CH}_4$	-450	-447	-446(2)
$\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O}$	-34	-23	-21(1)
$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_2$	-166	-165	-164(1)
$\text{F}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HF}$	-540	-564	-563(1)
$\text{O}_3 + 3\text{H}_2 \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$	-909	-946	-933(2)
$\text{CH}_2\text{O} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-234	-250	-251(1)
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	-346	-362	-365(2)
$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-268	-273	-272(1)
$\text{HCN} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{NH}_2$	-320	-321	-320(3)
$\text{HNO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_2$	-429	-446	-444(1)
$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-211	-244	-244(1)
$2\text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$	-845	-845	-844(3)

Simulerte NMR-spektra av vinylitium (200 MHz)

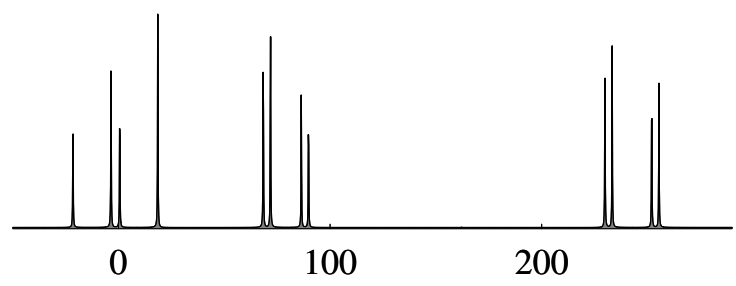
experiment



RHF



MCSCF



B3LYP

