

2. Keemilise sideme katkemise modelleerimine

Käsitlus põhineb raamatu "F. Jensen, Introduction to Computational Chemistry" (3rd ed.) 4. ja 12. peatükil.

Kuna sideme katkemine ja moodustumine on teineteise pöördprotsessid, kehtib käesolevas peatükis kirjeldatav ka sideme moodustumise kohta. Traditsioonilised käsitlused aga lähenevad probleemile just olemasoleva sideme lõhkumise vaatevinklist.

Kui teisiti pole öeldud, on vaatluse all kaheaatomiline molekul.

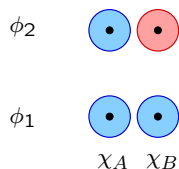
Side H_2 molekulis

Vaatleme H_2 molekuli minimaalse baasikomplektiga, mis koosneb ühest s -funktsioonist (AOst) kummalgi aatomil, χ_A ja χ_B . RHF arvutus moodustab neist kaks MOd, ϕ_1 ja ϕ_2 : siduva ja lõdvendava. Siduvas MOs on AOd päri faasis, lõdvendavas — vastandfaasis:

$$\phi_1 = N_1(\chi_A + \chi_B) \quad (2.1)$$

$$\phi_2 = N_2(\chi_A - \chi_B) \quad (2.2)$$

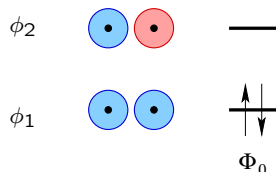
N_1 ja N_2 on normaliseerimiskonstandid.



Põhioleku lainefunktsioon on Slateri determinant

$$\Phi_0 = \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \bar{\phi}_1(1) \\ \phi_1(2) & \bar{\phi}_1(2) \end{vmatrix} \quad (2.3)$$

kus funktsiooni kohal olev kriips viitab, et sellel olev elektron on β spinniga, kriipsuta juhul — α spinniga.



Sellise baasi korral on võimalikud ainult viis ergastatud (asendatud) determinanti. Neist Φ_1 on kahekordselt ergastatud, ülejäänud — ühekordselt.

$$\Phi_1 = \begin{vmatrix} \phi_2(1) & \bar{\phi}_2(1) \\ \phi_2(2) & \bar{\phi}_2(2) \end{vmatrix} \quad (2.4)$$

$$\Phi_2 = \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \bar{\phi}_2(1) \\ \phi_1(2) & \bar{\phi}_2(2) \end{vmatrix} \quad (2.5)$$

$$\Phi_3 = \begin{vmatrix} \bar{\phi}_1(1) & \phi_2(1) \\ \bar{\phi}_1(2) & \phi_2(2) \end{vmatrix} \quad (2.6)$$

$$\Phi_4 = \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) \end{vmatrix} \quad (2.7)$$

$$\Phi_5 = \begin{vmatrix} \bar{\phi}_1(1) & \bar{\phi}_2(1) \\ \bar{\phi}_1(2) & \bar{\phi}_2(2) \end{vmatrix} \quad (2.8)$$

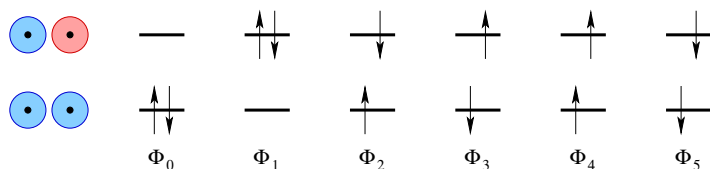
Lainefunktsioonide $\Phi_0 \dots \Phi_5$ lineaarkombinatsioon moodustab täieliku CI (full CI) lainefunktsiooni selles minimaalses baasis.

Konfiguratsioonid $\Phi_2 \dots \Phi_5$ võivad vastata tripletsele või singletsele olekule:

Φ_4 ja Φ_5 moodustavad tripletse oleku komponendid, kus vastavalt $S_z = 1$ ja $S_z = -1$;

Φ_2 ja Φ_3 pärifaasis annavad tripleti komponendi, milles $S_z = 0$;

vastandfaasis Φ_2 ja Φ_3 kombinatsioon on singletne ergastatud olek.



Orbitaalide sümmeetria kaalutlused viivad järeldusele, et CI ülesande saab lahendada eraldi järgmiste olekute jaoks:

- singletne Σ_g olek (2 CSFi)
- singletne Σ_u olek (1 CSF)
- tripletne Σ_u olek (3 CSFi).

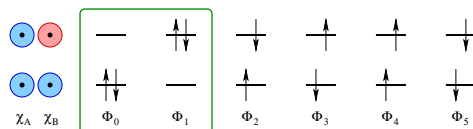
Vastav tuleuskäik ei ole keeruline, kuid on ruumi kokkuhoiuks ära jäetud. Õpikus on see olemas (ptk 4.3).

$1\Sigma_g$ oleku CI kirjeldusse panustavad lainefunktsioonid saab väljendada aatom-orbitaalide kaudu järgnevalt (elektroni asukohad alati järjekorras 1 ja 2):

$$\Phi_0 = \chi_A \chi_A + \chi_B \chi_B + \chi_A \chi_B + \chi_B \chi_A \quad (2.9)$$

$$\Phi_1 = \chi_A \chi_A + \chi_B \chi_B - \chi_A \chi_B - \chi_B \chi_A \quad (2.10)$$

Lainefunktsioonide kaks esimest liiget kirjeldavad mõlemat elektroni asuvana samal tsentril, ehk *ioonset* panust lainefunktsiooni, H^+H^- . Kolmas ja neljas liige kirjeldavad *kovalentset* panust, H^+H^+ . HF lainefunktsioonis on ioonilise ja kovalentse sideme osakaalud võrdsed.



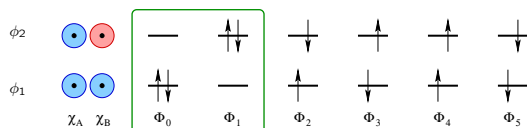
Singletse oleku täieliku CI lainefunktsiooni võib väljendada AOdes järgnevalt:

$$\Psi_{CI} = a_0 \Phi_0 + a_1 \Phi_1 = a_0(\phi_1 \phi_1) + a_1(\phi_2 \phi_2) \quad (2.11)$$

$$\Psi_{CI} = (a_0 + a_1)(\chi_A \chi_A + \chi_B \chi_B) + (a_0 - a_1)(\chi_A \chi_B + \chi_B \chi_A) \quad (2.12)$$

kus koefitsiendid a_0 ja a_1 leitakse variatsiooniliselt.

Erinevalt HF lainefunktsioonist (2.1, 2.9), mis sunnib elektronid alati ühele, siduvalle MOle, on nüüd elektronidel kasutada ka kahekordselt ergastatud olek, mis võimaldab neil üksteist paremini vältida. Seda nimetatakse ka *vasak-parem* korrelatsiooniks, sest elektronid saavad viibida molekuli poolitava sümmeetriasandi eri pooltel.



Vaatleme HF lainefunktsiooni (2.9) käitumist olukorras, kus sidemepikkust suurendatakse pikkamööda kuni sideme katkemiseni. Lainefunktsioonil ei ole võimalust muuta olukorda, kus see on 50% kovalentne ja 50% iooniline: arvutatud dissotsiatsioonienergia tuleb liiga kõrge. Tegelikult gaasifaasis sidemed katkevad homolüütiliselt ja ioonse liikme osatähtsus peaks kahanema nullini.

See on RHF lainefunktsioonide **üldine probleem**: kõik elektronid sunnitakse moodustama elektronipaare ja sideme katkemisel ei ole lubatud radikaalideks jagunemine. Korrektne dissotsiatsioon on võimalik vaid juhtudel, kus nii lähteaine kui mõlema fragmendi elektronide arv on paarisarv ning kõik kolm on oma elektroonides põhiolekus. Samuti peavad klappima orbitaalide sümmeetriad. Sellistele nõuetele vastavaid süsteeme on pigem vähe kui palju.

RHF meetodil leitud geomeetrial (nii aktiveeritud olekute kui miinimumide omadel) on järgmised tüüpilised puudused:

- Väljavenitatud sidemete energiad on liiga kõrged. See toob kaasa liiga kõrged aktivatsioonibarjäärid, sest aktiveeritud olekutes on sidemed katkemise piiril.
- Kuna sideme venitamisel kasvab energia liiga kiiresti (tegelikuga võrreldes), on energia miinimum liiga lühikese sidemepikkuse juures: RHF sidemed on tegelikest lühemad.
- Energia kiire suurenemine sidemepikkuse kasvades põhjustab sideme liigset jäikust, mis viib arvutatud võnkeenergiate suurenemisele ja nihetele infrapunaspektrite arvutustes.
- Lainefunktsioonis on liiga palju "ioonilist" komponenti, mistõttu arvutatud dipoolmomentid (ja ka aatomilaengud) on liiga suured.

Samas tasub tähele panna, et doonor-aktseptorsidemed (näit. kompleksühendites) dissotsieeruvad heterolüütiliselt, on suuremal määral ioonilised, ja RHF meetod annab neile pigem liiga pikki sidemepikkuseid.

Täieliku CI lainefunktsioon võimaldab korrektset dissotsiatsiooni, sest iooniline komponent saab järk-järgult nullini langeda, kui $a_0 = -a_1$ võrrandis (2.12). Nimetatud koefitsiendid leitakse iga geomeetria jaoks variatsiooniliselt.

Üldisel, mitmeaatomilise molekuli juhul tuleks täieliku CIga hõlmata vähemalt valentsorbitaalid, mis väiksemate molekulide ja baaside korral võib isegi võimalik olla. Vt. ka CASSCF meetod kvantkeemia kursusest, elektronide korrelatsiooni peatükk.

Sideme katkemine UHF lainefunktsiooni korral

Sideme katkemise ülesandele võib läheneda ka UHF lainefunktsiooniga, mis võimaldab α ja β siduvatel MOdel sõltumatult lokaliseeruda (molekuli elektronstruktuuri sümmeetria on $C_{\infty v}$).

$$\phi_1 = N(\chi_A + c\chi_B)\alpha \quad (2.13)$$

$$\bar{\phi}_1 = N(c\chi_A + \chi_B)\beta \quad (2.14)$$

$$\Phi_0^{\text{UHF}} = \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \bar{\phi}_1(1) \\ \phi_1(2) & \bar{\phi}_1(2) \end{vmatrix} \quad (2.15)$$

Koefitsiendi c optimaalne väärtus leitakse variatsiooniliselt. Kui $c = 1$, on UHF lainefunktsioon identne RHF omaga. See on tavaline tasakaalulise sidemepikkuse lähikonnas. Sideme venitamisel saavad elektronid lokaliseeruda eri tuumadele, c muutub pikkamööda nulliks.

Punkti, kus RHF ja UHF lainefunktsioonid hakkavad erinema, nimetatakse RHF/UHF ebastabiilsuse punktiks (RHF/UHF instability point).

Paraku toob UHF lainefunktsioon kaasa soovimatu elektronide korrelatsiooni ja spinnsaastuse. Kirjutame välja RHF determinandid 2.3...2.8 AODE kaudu:

$$\Phi_0 = [\chi_A \chi_A + \chi_B \chi_B + \chi_A \chi_B + \chi_B \chi_A](\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (2.16)$$

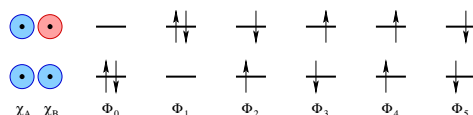
$$\Phi_1 = [\chi_A \chi_A + \chi_B \chi_B - \chi_A \chi_B - \chi_B \chi_A](\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (2.17)$$

$$\Phi_2 = [\chi_A \chi_A + \chi_B \chi_B](\alpha\beta - \beta\alpha) - [\chi_A \chi_B + \chi_B \chi_A](\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (2.18)$$

$$\Phi_3 = [\chi_A \chi_A + \chi_B \chi_B](\alpha\beta - \beta\alpha) + [\chi_A \chi_B + \chi_B \chi_A](\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (2.19)$$

$$\Phi_4 = [\chi_A \chi_B + \chi_B \chi_A](\alpha\alpha) \quad (2.20)$$

$$\Phi_5 = [\chi_A \chi_B + \chi_B \chi_A](\beta\beta) \quad (2.21)$$

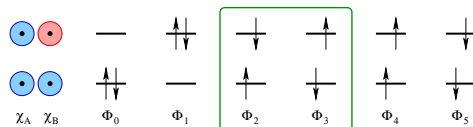


Lahutades ja liites Φ_2 ja Φ_3 saame vastavalt singleti $^1\Phi_-$ ja $S_z = 0$ komponendi tripletist $^3\Phi_+$:

$$^1\Phi_- = \Phi_2 - \Phi_3 = [\chi_A \chi_A - \chi_B \chi_B](\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (2.22)$$

$$^3\Phi_+ = \Phi_2 + \Phi_3 = [\chi_A \chi_B - \chi_B \chi_A](\alpha\beta + \beta\alpha) \quad (2.23)$$

Alaindeksid + ja - viitavad vastavate spinnosade päri- ja vastandfaasis liitumisele (ehk liitumisele ja lahutamisele).

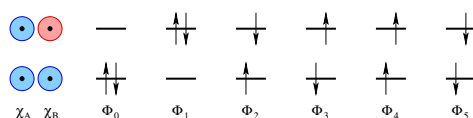


UHF lainefunktsiooni saab viia kujule

$$\Phi_0^{\text{UHF}} = [c(\chi_A \chi_A + \chi_B \chi_B) + (\chi_A \chi_B + \chi_B \chi_A)](\alpha\beta - \beta\alpha) + (1 - c^2)[\chi_A \chi_B \beta\alpha - \chi_B \chi_A \alpha\beta]$$

Kuna $0 \leq c \leq 1$, näitab esimene liige, et UHF orbitaalides on väiksem ioonse komponendi osakaal kui RHF lainefunktsioonis (2.9). Seda liiget saab esitada Φ_0 ja Φ_1 summana ja tegemist on puhtalt singletse olekuga.

UHF lainefunktsiooni teine osa aga sisaldab samu komponente kui tripletne $^3\Phi_+$ (võrrand 2.23). Seega sisaldab UHF lainefunktsioon nii singletset kui tripletset osa: tegemist ei ole puhta spinnoolekuga. See on näide *spinnsaastatusest* (spin contamination).



UHF lainefunktsioon on meil kujul (kordus):

$$\Phi_0^{\text{UHF}} = [c(\chi_{AXA} + \chi_{BXB}) + (\chi_{AXB} + \chi_{BXA})](\alpha\beta - \beta\alpha) + (1 - c^2)[\chi_{AXB}\beta\alpha - \chi_{BXA}\alpha\beta]$$

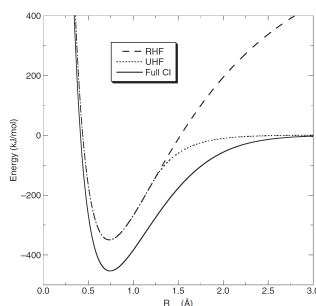
Kui $c = 1$, on UHF lainefunktsioon identne RHF-ga ja on ühtlasi puhas singlett.

Kui aga $c = 0$, sisaldab UHF lainefunktsioon üksnes kovalentseid liikmeid, mis võimaldab korrektset dissotsieerumist, kuid ühtlasi koosneb võrdse määral singlettest ja triplettest komponendist.

Vahepealsetel juhtudel toob UHF sisse osa elektronide korrelatsiooni energiast.

Pika (lõplikult katkenud) sideme korral on singlett ja triplett võrdse energiaga ja spinnsaastatus ei ole tulemuse seisukohalt oluline. Lühemate venitatud sidemete korral on aga energia täieliku CI-ga võrreldes kõrgem, sest lainefunktsioon sisaldab singletti ja ergastatud tripletset olekut. Tänu variatsiooniprintsiibile on UHF energia siiski võrdne või madalam kui RHF oma, sest UHF lainefunktsioonis on rohkem variatsioonilist paindlikkust.

Joonis kujutab H_2 dissotsiatsiooni kõveraid, arvutatuna täieliku CI, UHF ja RHF meetoditel.



Joonis 4.8 F. Jenseni õpikust.

UHF lainefunktsioonis on rohkem biradikaali tüüpi komponenti kui RHF omas. Mõne aine (näit. osoon) modelleerimisel on see hädavajalik.

Enamasti omab biradikaalne komponent tähtsust venitatud sidemete korral, milised esinevad aktiveeritud olekute modelleerimisel. Sellistel juhtudel võib biradikaalne (paardumata elektronidega) olek saada väga oluliseks ja UHF energiakõveral võib tekkida lokaalne miinimum.

UHF meetodil arvutatud aktivatsioonienergiad on reeglina madalamad RHF-ga saadustest, ja võivad olla tugevalt spinnsaastatud. Selliste arvutuste korral tuleb hoolikalt jälgida $\langle S^2 \rangle$ väärtust (vt kvantkeemia kursus, peatükk "SCF arvutused", slaid 22:7) ja mitte usaldada rohkem kui 2–3% saastatud tulemust.

O–H sideme katkemine

Järgnevalt vaatleme O–H sideme katkemise modelleerimist vee molekulis. Suur osa seniõeldust kehtib ka sellel juhul, kuid lisaks omab olulisemat mõju baasikomplekt ning erinevused korrelatsioonimeetodite vahel on silmatorkavamad kui H₂ korral.

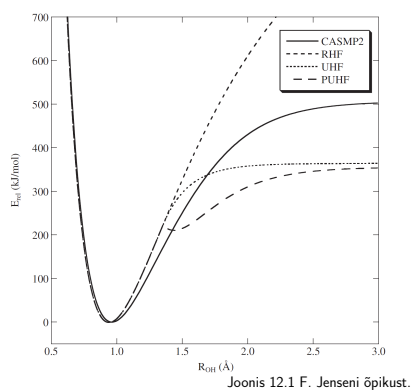
Võrdluseks kasutame [8,8]-CASMP2 arvutust baasiga aug-cc-pVTZ.

Baasikomplekt on väga suur ja [8,8]-CASMP2 on väga täpne, hõlmates kõik valentsorbitaalid ja enamgi. Tulemus on võrreldav täieliku CI omaga.

Dissotsiatsioonienergia on 503 kJ/mol; katseline on 525 kJ/mol.

Lainefunktsiooni tüübi mõju

Nagu varem kirjeldatud, ebastabiilsuse punktist kaugemal on UHF madalama energiaga kui RHF, kusjuures energia näib olevat isegi madalam kui CASMP2 korral. Viimane on siiski väärtõlgendus, mis tingitud miinimumide kunstlikust ühele tasemele viimisest.



Tegelikult on miinimumis UHF lainefunktsioon identne RHF omaga; selles puudub elektronide korrelatsiooni energia (u. 35 kcal/mol elektronipaari kohta), mistõttu UHF miinimum pole piisavalt sügav, võrreldes eksperimentaalse või CASMP2 tulemusega. Korrektses võrdluses oleks pigem dissotsiatsioonipiirid kohakuti ja miinimumid eri sügavusega.

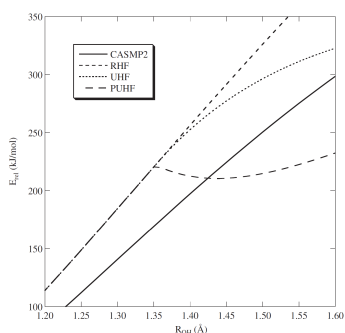
Projitseeritud UHF (PUHF) lainefunktsioonist on eemaldatud spinnsaastav komponent, mis parandab kirjeldust vahepealsetel sidemepikkustel.

0,5...0,8 Å võrra venitatud sidemete piirkonnas (tüüpilised aktiveeritud olekute geomeetriad) on RHF ilmselt liiga kõrge energiaga — sel meetodil saadud aktivatsioonienergiad on liiga kõrged.

UHF võib eksida mõlemale poole, PUHF annab pea alati liiga madalaid aktivatsioonienergiat. Spinnsaastatud UHF dissotsiatsioonikõverad on liiga lamedad (madalad), PUHF-l võib esineda vigane miinimum ebastabiilsuse punkti piirkonnas.

Lainefunktsiooni tüübi mõju

Joonisel on kujutatud sama-de kõverate osa ebastabiilsuse punkti lähistel. Selgelt on näha lokaalne miinimum PUHF kõveral.

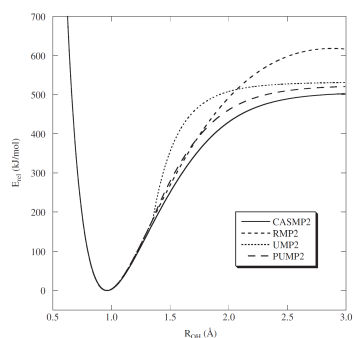


Joonis 12.3 F. Jensen'i õpikust.

Lõppkokkuvõttes ei sobi ükski Hartree-Focki lainefunktsioon aktiveeritud olekute arvutamiseks. On vaja kasutada elektronide korrelatsiooni arvestavaid meetodeid.

MP2 meetod

Lisatud on korrelatsioonienergia arvutamine MP2 meetodil (häiritusteooria). Piiramata (U) lainefunktsiooni kasutamine annab suhteliselt hea dissotsiatsioonipiiri CASMP2-ga võrreldes, kuid vahepealses piirkonnas on eriti UMP2 energia liiga kõrge.

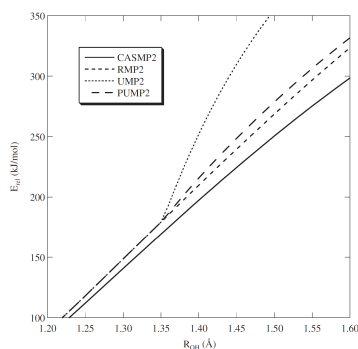


Joonis 12.4 F. Jensen'i õpikust.

Peamiseks UMP2 energia liiga suure väärtuse põhjuseks on spinnsaastatus.

MP2 meetod

Sellel joonisel on välja toodud MP2 meetodil saadud dissotsiatsioonikõverad ebastabiilsuse punkti lähedal.



Joonis 12.5 F. Jensen'i õpikust.

Kui sideme katkemise modelleerimiseks on vaja kasutada MP2 meetodit, siis annab PUMP2 (projitseeritud piiramata MP2) üldiselt parimaid tulemusi.

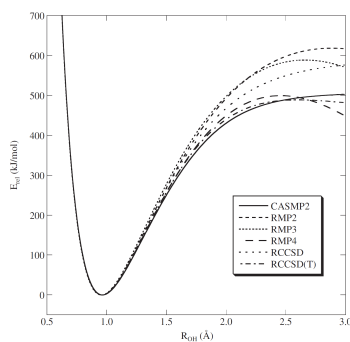
MP seeria jätkamine

Siin on kujutatud dissotsiatsiooni-
kõverad MP2, MP3, MP4, CCSD
ja CCSD(T) meetodite jaoks piira-
tud Hartree-Focki lainefunktsiooni
korral.

Kolmandat järku parandus ei
anna olulist paranemist MP2-ga
võrreldes, kuid MP4 lähendab kõ-
verat CASMP2 omale märgatavalt.

Sidestatud klatri meetodite puhul
on oluline kasutada kolmekordsete
ergastuste parandust (T), et saa-
vutada enam-vähem korralik dis-
sotsiatsioonikõver.

MP4 on umbes sama kallis meetod [$O(N^7)$] kui CCSD(T). Kumbki ei sobi
suuremate süsteemide arvutamiseks, väiksemate korral tuleks eelistada viimast.



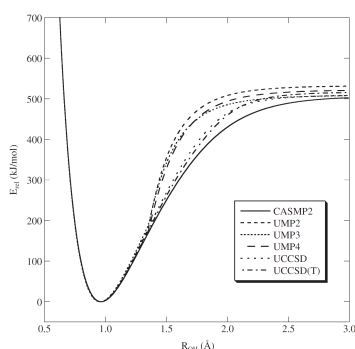
Joonis 12.6 F. Jenseni õpikust.

MP seeria jätkamine

UHF lainefunktsiooni kombineeri-
misel MP seeria korrelatsiooni-
meetoditega ei too kõrgemat järku
lähenduste kasutamine märgatavat
tulu.

Keskistel sidemepikkustel jäävad
energiad liiga suurteks spinnsaasta-
tuse tõttu, mida MP meetodid ei
kompenseeri.

CC meetodid annavad ka natuke
liiga kõrgeid energiad keskistel
sidemepikkustel, kuid on paremad
MP seeriast.



Joonis 12.7 F. Jenseni õpikust.

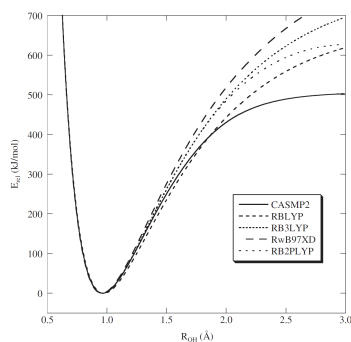
Dissotsiatsioonipiiril suudavad CC meetodid oluliselt paremini spinnsaastet kont-
rolli all hoida.

DFT mudelid

Piiratud lainefunktsiooni korral on
DFT-l sama, füüsikaliselt vale, dis-
sotsiatsioonipiiri probleem kui RHF
meetodil.

Samas on vahepealsetel sideme-
pikkustel käitumine sujuvam ja ül-
latustevaba.

Kvalitatiivset vahet eri funktsio-
naalide vahel ei ole. Tundub,
et joonise parema serva lähedal
keerab horisontaalsemaks B2PLYP
funktsionaal, mis sisaldab MP2
meetodi komponente.



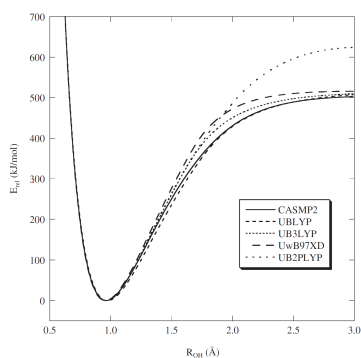
Joonis 12.8 F. Jenseni õpikust.

DFT mudelid

Piiramata lainefunktsiooni kombineerimisel DFT-ga on spinnsaastatuse mõju minimaalne. Samas on näidatud, et PUHF ei sobi üldse kombinatsioonis DFT-ga, seega edasine parandamine pole võimalik.

Mõnede autorite väitel pole spinnsaastatuse mõiste DFT korral üldse hästi defineeritud.

Eelmisel slaidil end hästi näidanud B2PLYP ei suuda piiramata lainefunktsiooni eeliseid ära kasutada ning jääb siin teistele selgelt alla.



Joonis 12.9 F. Jenseni õpikust.

Kokkuvõte

Kokkuvõttes võib väita, et kõige paremini saavad sideme katkemise modelleerimisega hakkama DFT ja CCSD(T) meetodid.

Eelistatud on piiramata (U) lainefunktsioonid, kuid kindlasti on vaja jälgida spinnsaastatuse mõju ($\langle S^2 \rangle$).