

5. Lainefunktsiooni analüüs

Käsitus põhineb raamatu "F. Jensen, Introduction to Computational Chemistry" 9. (1st ed) / 10. (3rd ed) peatükil.

Keemikut huvitavad sageli aatomilaengud, mis MO lähenemise puhul ei ole üheselt määratud. Seetõttu kasutatakse palju erinevaid lähenemisi, mis annavad küllalt erinevaid tulemusi. Laias laastus saab mudelid jagada kolme gruppi:

- Lainefunktsiooni jagamine baasifunktsioonide alusel
- Elektrostaatilise potentsiaali sobitamisel põhinevad skeemid
- Jaotamine lainefunktsiooni enda alusel

Lainefunktsiooni jagamine baasifunktsioonide alusel

Elektronihedus (tõenäosus kohata elektroni) asukohas $\mathbf{r}$ on ühte elektroni sisaldava üksiku molekulorbitaali korral

$$\rho_i(\mathbf{r}) = \phi_i^2(\mathbf{r}). \quad (5.1)$$

Tavalistes MO meetodites esitatakse molekulorbitaal aatomorbitaalide lineaarkombinatsioonina:

$$\phi_i = \sum_{\alpha}^{AO} c_{\alpha i} \chi_{\alpha} \quad (5.2)$$

$$\phi_i^2 = \sum_{\alpha\beta}^{AO} c_{\alpha i} c_{\beta i} \chi_{\alpha} \chi_{\beta}. \quad (5.3)$$

Integreerimine ja summeerimine üle täidetud orbitaalide annab elektronide arvu:

$$\sum_i^{MO} \int \phi_i^2 d\mathbf{r} = \sum_i^{MO} \sum_{\alpha\beta}^{AO} c_{\alpha i} c_{\beta i} \int \chi_{\alpha} \chi_{\beta} d\mathbf{r} = \sum_i^{MO} \sum_{\alpha\beta}^{AO} c_{\alpha i} c_{\beta i} S_{\alpha\beta} = N. \quad (5.4)$$

Ühel determinandil põhinevate lainefunktsioonide korral on igal MO-l 0, 1, või 2 elektroni. Korreleeritud meetodite korral võivad MO-de asustatused olla ka murdarvulised.

MO koefitsientide ja MO-l olevate elektronide arvude korrutiste summa moodustab (elektron)tiheduse maatriksi.

$$\sum_i^{MO} n_i \int \phi_i^2 d\mathbf{r} = \sum_{\alpha\beta}^{AO} \left(\sum_i^{MO} n_i c_{\alpha i} c_{\beta i} \right) S_{\alpha\beta} = \sum_{\alpha\beta}^{AO} D_{\alpha\beta} S_{\alpha\beta} = N. \quad (5.5)$$

Tiheduse maatriksi ja kattumisintegraalide maatriksi elementhaaval korrutamisel ja tulemuste summeerimisel saame elektronide arvu.

Mullikeni meetod

Diagonaalelement $D_{\alpha,\alpha}S_{\alpha,\alpha}$ on elektronide arv AO-l α . Mitte-diagonaalelementid $D_{\alpha,\beta}S_{\alpha,\beta} = D_{\beta,\alpha}S_{\beta,\alpha}$ on (kumbki $1/2$) orbitaalide α ja β vahel jagatud elektronide arv, mis Mullikeni skeemi korral jagatakse aatomite vahel võrdset:

$$\rho_A = \sum_{\alpha \in A} \sum_{\beta}^{AO} D_{\alpha\beta} S_{\alpha\beta}. \quad (5.6)$$

Aatomi kogulaeng on tuuma ja elektronide panuste summa:

$$Q_A = Z_A - \rho_A \quad (5.7)$$

Mullikeni analüüsi on väga lihtne programmeerida ja läbi viia, mistõttu see on allpool käsitletavatele puudustele vaatamata väga populaarne.

Löwdini meetod

Löwdini meetodis kasutatakse analüüsiks maatriksite elementhaaval korrutise $\mathbf{D} \cdot \mathbf{S}$ asemel maatriksit $\mathbf{S}^{1/2} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}^{1/2}$ ja transformeeritud baasi

$$\chi' = \mathbf{S}^{-1/2} \chi \quad (5.8)$$

Maatriksite elementhaaval korrutamine $\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}$ ei ole maatrikskorrutis $\mathbf{AB}$!

Mõlemal viisil jõuame elektronide arvuni N :

$$\sum \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} = N \quad (5.9)$$

$$\sum \mathbf{S}^{1/2} \cdot (\mathbf{D} \cdot \mathbf{S}) \cdot \mathbf{S}^{-1/2} = \mathbf{S}^{1/2} \mathbf{N} \mathbf{S}^{-1/2} \quad (5.10)$$

$$\sum \mathbf{S}^{1/2} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}^{1/2} = N \quad (5.11)$$

Mullikeni ja Löwdini meetoditel on rida puudusi:

- (1) Diagonaalelementid võivad olla suuremad kui 2. See on vastuolus Pauli printsiibiga (maks 2 elektroni orbitaali kohta).
- (2) Mitte-diagonaalelementid võivad olla negatiivsed, mis tähendab negatiivset elektronide arvu vastaval orbitaalil.
- (3) Elektronide võrdset jagamisel aatomite vahel puudub füüsikaline alus.
- (4) Väikese eksponendiga (difuussed) baasifunktsioonid kirjeldavad tegelikult naaberaatomite elektrontihedust, kuid arvesse lähevad elektronid alati oma orbitaali tsentri juures.
- (5) Saadud punktlaengute kogum ei oma üldjuhul lähtemolekuliga sama dipool-, kvadrupool- jne momente.

Mullikeni meetodil on kõik loetletud puudused, Löwdini meetodil on (1), (2) ja (3) lahendatud. Suurimaks puuduseks peetakse (4), mis teatud baasikomplektide korral annab väga ebamõistlikke laenguid.

Näiteks gaussiaan eksponendiga 0,15 omab $r^2\phi^2$ maksimumi 0,97 Å kohal, mis on parasjagu OH-sideme pikkus. Seega saaks sellise orbitaaliga hapniku aatomil lähendada vesiniku aatomit vee molekulis, kuid laengute arvutamisel arvestatakse kogu vastav elektrontihedus hapnikule.

Praktika näitab, et Mullikeni ja Löwdini laengud on "mõistlikud" pigem väikeste baasikomplektide korral. Suurte baasidega on veidrate laengute ilmnemise tõenäosus suurem.

Mullikeni analüüsist on võimalik leida ka sideme kordsuse näitajad:

$$BO_{AB} = \sum_{\alpha \in A} \sum_{\beta \in B} (DS)_{\alpha\beta} (DS)_{\beta\alpha} \quad (5.12)$$

Ka need sõltuvad baasikomplektist, kuid erinevused ei ole nii drastilised kui laengute korral.

Elektrostaatilise potentsiaali sobitamisel põhinev analüüs

Üks aatomilaengute suurimaid "tarbijaid" on molekulaarmehaanikas tarvitatavad jõuväljad. Keemilise sidemega mitteseotud fragmentide vastastikmõju kirjeldatakse suures osas elektrostaatilisena. Kirjeldus põhineb ühe molekuli poolt tekitatud *elektrostaatilise potentsiaali* (ESP) ja teise molekuli aatomilaengute vastastikmõjul.

Kvantmehaanilise molekuli poolt tekitatud ESP punktis $\mathbf{r}$ on

$$V_{\text{ESP}}(\mathbf{r}) = \sum_A^{\text{tuumad}} \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} - \int \frac{|\psi(\mathbf{r}_i)|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} d\mathbf{r}_i \quad (5.13)$$

Kui tuumade laengud on MM mudelisse otseselt üle kantavad, siis lainefunktsiooni poolt tekitatud potentsiaali püütakse asendada sobitatud (parametriseeritud) punktlaengute poolt tekitatuga.

Üks võimalus selliseid punktlaenguid leida on lähendada vähimruutude meetodil laenguid etteantud punktides, reprodutseerimaks hulgas (tüüpiliselt mõnisada) molekulilähedastes punktides kvantmehaaniliselt arvutatud ESP väärtusi.

Leitud laengutele võidakse rakendada empiirilisi parandusi, näiteks suurendada neid 10–20 %, võtmaks arvesse asjaolu, et polaarses solvendis (vesi) suureneb ka lahustunud molekulide polaarsus.

Kogemus näitab, et ESP kvaliteet ei parane oluliselt kvantmehaanilise mudeli parendamisel, piisab H–F arvutusest DZP baasiga.

Lähenedamise üks olulisemaid puudusi on, et ESP sõltub oluliselt molekuli konformatsioonist, kuid jõuväljades kasutamiseks on vaja konstantseid laenguid. Samuti on näiteks mõistlik nõuda, et metüülrühma vesinike laengud oleksid võrdsed.

On olemas jõuvälju, kus laengud võivad konformatsioonist sõltuda, kuid need on enamikeks rakendusteks liiga arvutusmahukad.

Samuti näitab praktika, et kuigi mõne kuni mõnekümne laengu parametriseerimiseks saab kasutada mitmesajast punktis leitud ESP väärtust, on lahendid siiski numbriliselt ebastabiilsed. Nii näiteks ei mõjuta molekuli "sisemuses" asuvad punktlahendused oluliselt ESP-d molekuli ümbruses. Seega ei saa neid ka kvaliteetselt üheselt määrata.

Üksnes aatomitele tsentreeritud laengute kasutamine toob kuitahes kvaliteetse ESP korral ikkagi sisse märkimisväärse vea arvutatud energiates. Paremates mudelites lisatakse täiendavaid laenguid ka mujale kui aatomituumade asukohtadesse, et laengujaotust paremini kirjeldada. Samas pole selliste punktide valikuks mingeid rangeid, süstemaatilisi reegleid.

On kasutusel lähendusi, kus lisaks punktlahendustele arvutatakse punkt-dipoolid, punkt-kvadrupoolid, jne. Üks selline lähenemine nimega DMA (Distributed Multipole Analysis) lähtub üksnes lainefunktsioonist, ilma ESP-d välja arvutamata. Kasuks tuleb siin asjaolu, et kõrgeim vajaminev multipool on üheselt määratud kasutatava baasikomplekti poolt.

Lähendamise puuduseks on, et eraldi multipooli on vaja põhimõtteliselt iga elektronipaari jaoks, mis viib nende arvu molekulaarmehaanikas kasutamiseks liiga suureks.

Jaotamine lainefunktsiooni enda alusel

Levinuim meetod selles kategoorias on (*Quantum Theory of Atoms in Molecules*): AIM, QTAIM. Meetodit käsitlesime kvantkeemia kursuses, ptk "SCF arvutused" lõpuosas.

Põhiidee siin on, et molekul jagatakse kõige hõredama elektrontiheduse pindu pidi osadeks, millesse tüüpiliselt jääb parasjagu üks tuum: selliselt saadakse "aatomid", millele saab arvutada laengu jm omadusi. Samuti saab elektrontiheduse analüüsist leida keemiliste sidemete võrgustiku, nn sidemekriitilised punktid, jm kasulikke.

Meetod töötab väga hästi paljude süsteemide korral ning on saavutanud suure populaarsuse. Vaid mõningates metalliklastrites on täheldatud tuumi mitte sisalduvate "aatomite" moodustumist, mis rikub ära ilusa pildi aatomitest koosnevast molekulist.

AIM'i üheks puuduseks loetakse ka suurt arvutusmahtu, mis võib suurte süsteemide korral ületada (korreleeritud) lainefunktsiooni leidmiseks vajaliku.

Lokaliseeritud orbitaalid

Hartree-Focki lainefunktsioon on vaid üks võimalikest ekvivalentsetest lahenditest, mis kõik annavad sama energia. MO-sid on võimalik "pöörata", moodustades neist lineaarkombinatsioone:

$$\Phi' = U\Phi \quad (5.14)$$

$$\phi'_i = \sum_{j=1}^N u_{ij}\phi_j \quad (5.15)$$

Üks võimalikke eesmärgi maatriksi U moodustamiseks on saada orbitaalid, mis võimalikult hästi langevad kokku keemilise intuitsiooniga keemilistest sidemetest ning on analoogsetes süsteemides (näit. alkaanide reas) analoogse kujuga.

Lokaliseeritud molekulorbitaalide (LMO) mudelites optimeeritakse kaheelektronse operaatori Ω oodatavat väärtust:

$$\langle \Omega \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \phi'_i \phi'_i | \Omega | \phi'_i \phi'_i \rangle \quad (5.16)$$

Konkreetsed lähenemised erinevad Ω valiku poolest.

Boys'i lokaliseerimismeetod kasutab operaatorina kahe elektroni vahekaugust:

$$\langle \Omega \rangle_{\text{Boys}} = \sum_{i=1}^N \langle \phi'_i \phi'_i | (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)^2 | \phi'_i \phi'_i \rangle \quad (5.17)$$

Sellisel saadakse võimalikult kompaktsed orbitaalid.

Edmiston-Ruedenberg'i meetod minimeerib elektronide vahekauguse pöördväärtust.

$$\langle \Omega \rangle_{\text{ER}} = \sum_{i=1}^N \left\langle \phi'_i \phi'_i \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| \phi'_i \phi'_i \right\rangle \quad (5.18)$$

Sellisel saadakse tõukumise energiat minimeeriv lahend.

Pipek-Mezey skeemi korral maksimeeritakse Mullikeni laengute summat. Selleks arvutatakse iga aatomi panus

$$\rho_i(A) = \sum_{\alpha \in A}^{\text{AO}} \sum_{\beta}^{\text{AO}} c_{\alpha i} c_{\beta i} S_{\alpha \beta} \quad (5.19)$$

ja maksimeeritakse

$$\langle \Omega \rangle_{\text{PM}} = \sum_{A=1}^{\text{aatomid}} [\rho_i(A)]^2. \quad (5.20)$$

Kogemused näitavad, et toodud skeemid annavad üsna sarnaseid lõpptulemusi.

Üks tähelepanuväärseid erinevusi ilmneb kaksiksidemete korral. Pipek-Mezey protseduur annab traditsioonilised σ ja π sidemed, samas kui Edmiston-Ruedenberg ja Boys moodustavad kaks võrdväärset "banaansidet".

Tasapinnaliste vabade elektronipaaridega molekulide korral (nt vesi) annab Pipek-Mezey meetod molekuli tasandil asuva σ tüüpi vaba elektronipaari ja sellega risti asuva π -tüüpi elektronipaari, samas kui ülejäänud kaks annavad kaks võrdväärset "jänesekõrva kujulist" orbitaali.

Edmiston-Ruedenbergi meetodi kasutamist piirab selleks vajalike arvutuste $O(M^5)$ skaleeruvus, samas kui ülejäänud kaks meetodit skaleeruvad kui $O(M^3)$.

Orbitaalide lokaliseerimine on rajatud eeldusele, et lainefunktsiooni saab jagada üksikute elektronipaarideks. Seetõttu võivad nad töötada halvasti süsteemide korral, milles on delokaliseeritud elektrone (nt konjugeeritud süsteemid).

Naturaalsed orbitaalid

Lähemise idee on jagada orbitaalid "aatomite" ja "molekuli" omadeks, kirjeldamaks nende baasil sidemeid molekulis. Vastavaid lähenemisi tuntakse nimede "Natural Atomic Orbitals" (NAO) ja "Natural Bond Orbitals" (NBO) all.

Tiheduse maatriks jagatakse plokkideks, mis sisaldavad eri tsentritele kuuluvaid baasifunktsioone, ja iga ploki naturaalsed orbitaalid valitakse selliselt, et need diagonaliseerivad vastava ploki tiheduse maatriksi. Saadavad orbitaalid ei ole ortogonaalsed ja vastavate energiatega summa ei ole molekuli koguenergia. Seetõttu lõpuks tulemus ortogonaliseeritakse.

Saadud plokid klassifitseeritakse nendele jäävate elektronide arvu järgi. Kui plokis on (näiteks) üle 1,99 elektroni, on tegemist "naturaalse aatomi orbitaaliga" ja see omistatakse vastavale aatomile. Natuke madalama (üle 1,9) elektronide arvuga plokid klassifitseeritakse kui vabad elektronipaarid.

Nimetatud kahte liiki plokkide tihedused lahutatakse kogu elektrontihedusest maha ja saadud jääk jagatakse aatomipaaride vahel. Diagonaliseeritakse igale paarile vastavate orbitaalide alamplokid. Orbitaalid omaväärtusega üle (näiteks) 1,9 klassifitseeritakse vastavate aatomite vahelise sideme orbitaalideks.

Kui saadud summaarne elektronide arv jääb oluliselt alla molekulis olema pidanud elektronide arvule, võib proovida otsida kolme-, nelja- jne tsentrilisi sidemeid (näit. boori ühendites).

NAO'de ja NBO'de põhjal saab arvutada rida omadusi, mh aatomilaengud.

Näiteid

Table 9.1 Atomic charges for carbon in CH₄

Basis	Mulliken	Löwdin	ESP Fit	NAO	AIM
STO-3G	-0.26	-0.15	-0.38	-0.21	+0.25
3-21G	-0.80	-0.38	-0.45	-0.89	-0.01
6-31G(d,p)	-0.47	-0.43	-0.36	-0.88	+0.26
6-311G(2d,2p)	-0.14	-0.13	-0.36	-0.69	+0.19
6-311++G(2d,2p)	-0.18	-0.20	-0.36	-0.71	+0.19
cc-pVDZ	-0.13	-0.76	-0.31	-0.79	+0.32
cc-pVTZ	-0.37	-0.21	-0.35	-0.72	
cc-pVQZ	-0.27	-0.07	-0.36		
aug-cc-pVDZ	+0.63	-0.43	-0.35	-0.77	+0.33
aug-cc-pVTZ	-1.20	+0.05	-0.37	-0.72	

Tabel F. Jenseni õpikust.

Suured ja difuusseid funktsioone sisaldavad baasikomplektid viivad absurdsete Mullikeni ja Löwdini laengu väärtusteni. Ka väikeste baaside korral on varieeruvus lubamatult suur. NAO ja AIM on stabiilsemad, kuid omavahel väga erinevad.

Näiteid

Table 9.2 Atomic charges for oxygen in H₂O

Basis	Mulliken	Löwdin	ESP Fit	NAO	AIM
STO-3G	-0.39	-0.27	-0.65	-0.41	-0.89
3-21G	-0.74	-0.46	-0.90	-0.87	-0.93
6-31G(d,p)	-0.67	-0.44	-0.81	-0.97	-1.24
6-311G(2d,2p)	-0.52	-0.00	-0.74	-0.91	-1.24
6-311++G(2d,2p)	-0.47	-0.12	-0.76	-0.93	-1.25
cc-pVDZ	-0.29	-0.58	-0.76	-0.91	-1.27
cc-pVTZ	-0.48	-0.11	-0.75	-0.92	
cc-pVQZ	-0.51	+0.23	-0.75		
aug-cc-pVDZ	-0.26	-0.39	-0.74	-0.96	-1.26
aug-cc-pVTZ	-0.41	+0.12	-0.74	-0.93	

Tabel F. Jenseni õpikust.

Võrdluses eelmise slaidiga paneme tähele, et mõnede suurte baaside korral saadakse Mullikeni ja Löwdini meetoditel süsinikule CH₄-s negatiivsem laeng kui hapnikule H₂O-s!

Näiteid

Table 9.3 Bond orders for CH₄ and H₂O

Basis	CH ₄ , DS	CH ₄ , AIM	H ₂ O, DS	H ₂ O, AIM
STO-3G	0.99	1.00	0.95	0.81
3-21G	0.93	1.00	0.83	0.80
6-31G(d,p)	0.98	1.00	0.89	0.62
6-311G(2d,2p)	1.00	1.00	0.99	0.63
6-311++G(2d,2p)	1.00	1.00	0.96	0.62
cc-pVDZ	1.00	0.99	1.03	0.60
cc-pVTZ	0.98		1.01	
cc-pVQZ	0.98		1.01	
aug-cc-pVDZ	0.91	0.99	1.11	0.62
aug-cc-pVTZ	0.86		1.04	

The bond order denoted **DS** is calculated from eq. (9.11).

Tabel F. Jenseni õpikust.

Sideme kordsused on palju stabiilsemad kui laengud, vaid H₂O molekul AIM meetodiga annab üllatavalt madalaid väärtusi.

Kokkuvõtteks

Täiuslikku meetodit lainefunktsiooni analüüsiks pole välja töötatud. Võimalik, et sellist polegi olemas, sest keemia põhimõisted on palju üldistatumad lähendused kui lainefunktsioon või elektrontihedus.

Paljude omaduste kvalitatiivseks kirjeldamiseks on käsitletud analüüsimeetodid siiski sobivad. Tuleb teada meetodite sisu ja täpsuse piire, samuti olukordi, kus need tüüpiliselt halvasti käituvad (eriti nt Mullikeni ja Löwdini meetodid suurte baaside korral).

Ühegi analüüsimeetodi poolt genereeritud arvudesse ei maksa liigselt uskuda ega neile suurt tähendust omistada.