

6. Molekulide omadused

Rääkides “omadustest” (properties, molecular properties) mõeldakse enamasti selliseid suurusid, mis on arvutatavad molekuli lainefunktsiooni alusel, kuid mida tavalise SCF protseduuri käigus ei leita. Vaid osad “omadused” on võimalik eksperimentaalselt mõõta.

Mitte kõik ainete makroskoopilised omadused (näit. sulamis- ja keemistemperatuur, aururõhk, tihedus) ei ole määratud üksikmolekuli omadustega, või siis on vastavad seosed keerukad ja empiirilised.

Rohkem või vähem täpseid ennustusi on võimalik teha ainete keemiliste omaduste (reaktsioonivõime, nukleofiilsed ja elektrofiilsed tsentrid, stabiilsus) kohta.

Regressioon- ja faktoranalüüsi meetodeid kasutades on võimalik leida korrelatsioone selliste aine omaduste nagu toksilisus või efektiivsus teatava ravimina ning molekulaarsete omaduste vahel. Need seosed on empiirilised ning nende arvutamist me siinkohal ei vaatle.

Suhteliselt lihtsalt arvutatavad ja eksperimentaalsetega võrreldavad omadused on näiteks:

- Dipoolmoment ja kõrgemad elektrilised momendid
- Polariseeritavus
- Hüperpolariseeritavus
- Magnetiline vastuvõtlikkus (*Magnetic susceptibility*)
- Keemilised nihked (NMR)
- Spinn-spinn sidestatus (*Spin-Spin coupling*)
- Nähtav/UV spekter
- IP ja Raman spekter, sh joonte intensiivsus

Mõnikord loetakse molekuli omaduste hulka ka molekuli geomeetria ning sellest tulenevad suurused (mõõtmed, aatomitevahelised kaugused, inertsmoment). Need leitakse otseselt tavalise kvantkeemilise arvutuse (geomeetria optimeerimise) käigus.

Mitmete omaduste arvutamine on võimalik otse lainefunktsioonist, kasutades vastava füüsikalise suuruse operaatorit:

$$\langle B \rangle = \int \Psi^* \hat{B} \Psi d\tau \quad (6.1)$$

Meenutame, et kvanditud suuruste korral ei pruugi keskväärtus olla ühegi konkreetse mõõtmise tulemuseks (“keskmiselt 2,3 last perekonnas”).

Juhul, kui operaator $\hat{B}$ sisaldab ainult ühe elektroni koordinaate, nimetatakse sellist omadust vahel *üheelektroonseks omaduseks* (one-electron property). Rohkemale elektronide koordinaate sisaldavate operaatorite korral räägitakse vastavalt *kahe-* ja *mitme-elektroonsetest* omadustest.

Üheelektroonseid omadusi on üldiselt lihtsam programmeerida ja arvutada, sest vastavate integraalide arv on suhteliselt väike ning arvutusmahu kasv pole liialt kiire.

Üheelektroonsed omadused on näiteks Mullikeni laengud, dipool- ja kõrgemad momendid, spinntihedus, elektrivälja tugevus antud punktis.

Kaheelektroonsed omadused on näiteks energia, elektronidevaheline kaugus ja selle mitmesugused astmed, näit. $\langle r_{12}^2 \rangle$, jt.

Mitmeelektroonsete omaduste hulka kuuluvad elektrontihedus ning polariseerumisega seotud suurused.

Elektrilised momendid

Kui molekuli laengujaotus arendada ritta, siis esimese liikme selles reas moodustab laeng (monopool). Järgnevad dipool-, kvadrupool- jne momendid.

Laeng on skalaarne suurus, dipoolmoment on vektor, kõrgemat järku momendid on üha kasvavat järku tensorid.

Üheselt on leitav ainult kõige madalamat järku nullist erinev elektriline moment. Ioonidel on selleks laeng, enamikel neutraalsetel molekulidel dipoolmoment. Kõrgemat järku momentide komponendid sõltuvad koordinaatide alguspunkti valikust. Enamasti kasutatakse alguspunktina süsteemi massikeset või laengutihetuse kaalutud keskpunkti.

Eri programmidega saadud tulemuste võrdlemisel tuleb kontrollida, kas on kasutatud sama koordinaatide alguspunkti.

Dipoolmomendi operaator on asukohavektor:

$$\hat{\mu} = \mathbf{r} \quad . \quad (6.2)$$

Elektronide asukoha keskväärtus on sõltuv koordinaatide alguspunktist:

$$\langle \mu_{\text{el}} \rangle = \langle \psi^* | \mathbf{r} | \psi \rangle \quad (6.3)$$

Dipoolmomendi saamiseks tuleb $\langle \mu_{\text{el}} \rangle$ -le liita tuumade asukohavektorid:

$$\mu = \langle \mu_{\text{el}} \rangle + \sum_A Z_A \mathbf{R}_A \quad (6.4)$$

kus $\mathbf{R}_A$ on A -nda tuuma asukohavektor.

Juhul, kui molekul on elektroneutraalne, ei sõltu selliselt arvutatud dipoolmoment koordinaatide alguspunkti ja telgede suuna valikust.

Polariseeritavus ja hüperpolariseeritavus

Dipoolmoment on defineeritud ka kui potentsiaalse energia tuletis välise elektrivälja tugevuse järgi:

$$\mu = \frac{-\partial V}{\partial E} \quad (6.5)$$

kus E on elektrivälja tugevus.

Polariseeritavus näitab, mil määral on dipoolmoment mõjutatav välise elektrivälja poolt, olles seega energia teine tuletis:

$$\alpha = \frac{-\partial^2 V}{\partial E^2} \quad . \quad (6.6)$$

Kui dipoolmoment sõltub väljatugevusest lineaarselt, kehtib seos

$$\mu' = \mu + \alpha E \quad (6.7)$$

kus μ' on indutseeritud dipoolmoment ja α on polariseeritavus.

Paljude molekulide korral ei ole dipoolmomendi ja elektrivälja vaheline seos lineaarne; seda saab lähendada astmereaga, mis sageli lõpetatakse ruutliikme kohal:

$$\mu' = \mu + \alpha E + \frac{1}{2}\beta E^2 + \dots \quad (6.8)$$

Suurust β nimetatakse *hüperpolariseeritavuseks*.

Hüperpolariseeritavus on seotud aine mittelineaarsete optiliste omadustega, nagu valguse sageduse kordistamine, valguskiirte sageduste liit(u)mine, Kerr'i efekt (murdumisnäitaja sõltumine elektriväljast), Brillouin'i hajumine (footonite ja foononite vahelised vastastikmõjud), jt.

Kuna mittelineaarsel optikal on palju rakendusi tehnikas, siis on polariseeritavuse ja hüperpolariseeritavuse teoreetiline arvutamine suure praktilise tähtsusega.

Polariseeritavust ja hüperpolariseeritavust on võimalik arvutada teiste tuletiste matriksi (hessiaani) arvutamise käigus. Näiteks Gaussian arvutab polariseeritavuse välja koos analüütilise hessiaaniga; numbrilise meetodi korral nõuab see lisatööd ja on vaja eraldi tellida (võtmesõnad Freq Polar).

Tihedusfunktsionaalide teooria (enamik kaasaegseid funktsionaale) kipub hüperpolariseeritavusi tunduvalt (kordades!) üle hindama, kusjuures viga sõltub molekuli lineaarmõõtmetest. On töötatud välja (2007) spetsiaalseid parandusi ja korrigeeritud funktsionaale, et seda viga parandada.

Paremaid tulemusi annab ajast sõltuva tihedusfunktsionaalide teooria (TDDFT) kasutamine, kusjuures on kasutusel mitu lähenemist: olekute summa (sum over states, SOS), Tamm-Dancoff'i lähendus (Tamm-Dancoff approximation, TDA) ja juhusliku faasi lähendus (random phase approximation, RPA). Nende erinevuse selgitamine väljub käesoleva kursuse raamest.

Tuumamagnetresonants-spektrite ennustamine

Tuumamagnet-resonantsi (NMR) spektrijoonte asukohta mõjutab peamiselt kaks suurust: keemiline nihe ja spinn-spinn lõhestumine.

Joonte asukoht spektris määratakse referents-aine suhtes, milleks ^1H ja ^{13}C puhul on tetrametüülsilaan (TMS). Kvantkeemiline arvutus leiab “absoluutsed” keemilised nihked, mille kokkuvõimiseks eksperimendiga on tarvis kasutataval meetodil arvutada ka referents-aine ning leida uuritava ja referents-aine vastavate tuumade keemiliste nihete erinevus.

Keemilise nihke arvutamiseks tuleb arvutada elektronide magnetilise varjestamise võime (*shielding tensor*) tuumade asukohas. Paneme tähele, et see eeldab kõigi elektronide arvessevõtmist - enamik poolempiirilisi meetodeid, samuti efektiivsete tüvepotentsiaalide kasutamine, ei anna soovitud tulemusi.

Keemiliste nihete täpseks arvutamiseks on tarvis oluliselt suuremaid baasikomplekte kui energia või geomeetria arvutusteks. “Tavaliste” baasidega tehtud arvutused kannatavad tulemuste sõltuvuse all meetodi detailidest (nn *gauge origin problem*, *vahe lähte probleem*).

Samuti tuleb molekuli geomeetria optimiseerida võimalikult täpselt ja tingimata sama baasikomplekti kasutades, millega tehakse NMR arvutus.

Kasutatav lainefunktsioon võib olla Hartree-Fock, või mõne lihtsama korrelatsioonimeetodi oma, näit. MP2. Mõningad väikesed molekulid (N_2 , CO, HCN, F_2 , N_2O) on “patoloogilised” ja nendele on tarvis rakendada täpsemaid korrelatsioonimeetodeid, näit. MCSCF. DFT lainefunktsioonide kasutamisel tuleks rakendada gradient-korrigeeritud funktsionaale.

Keemiliste nihete arvutamiseks kasutatavaid lähendusi on mitmeid, tuntumad on GIAO (Gauge Invariant Atomic Orbitals), IGLO (Individual Gauge for Localized Orbitals), LORG (Localized Orbital Local Origin) ja IGAIM (Individual Gauges for Atoms in Molecules).

GIAO on häiritusteoreetiline meetod, IGLO ja LORG on analüütilised meetodid, mis lõpmatu baasikomplekti korral oleksid identsed, IGAIM põhineb AIM (Atoms in Molecules) populatsioonianalüüsi teoorial ja arvutusmahu tõttu on praktiline ainult juhul, kui teisi meetodeid pole käepärast ja AIM analüüs on niikuinii plaanis.

On tuntud ka mõned spetsiaalselt NMR jaoks loodud poolempiirilised meetodid, nagu TNDO (typed neglect of differential overlap) ja nimetu meetod, mis on kasutusel tarkvarapaketis VAMP. Nagu ikka, tasub kontrollida, milliste ühendite peal on meetod parametrizeeritud.

Kui molekul sisaldab raskemate elementide aatomeid, on tarvis arvesse võtta relativistlikke efekte, sh spinn-orbitaal vastastikmõju, mille jaoks sobiliku tarkvara leidmine võib olla komplitseeritud. Igal juhul tuleb vältida efektiivsete tüvepotentsiaalide kasutamist, mistõttu vastavad SCF või DFT arvutused on tavalisest mahukamad. Tasub küsida nõu vastava ala spetsialistidelt.

NMR spektrijoonte lõhenemist põhjustavad spinn-spinn sidestuse liikmed on arvutatavad rahuldava täpsusega praktiliselt igal meetodil. Vajaminevad algoritmide on aga mahukad programmeerida ja programmid selle tõttu suhteliselt haruldased.

Gaussian seerias on spinn-spinn vastastikmõju tensorid saadaval alates Gaussian03 versioonist. Täielike tensorite teadmine võimaldab muuhulgas identifitseerida sama aine erinevaid konformeere NMR spektrite põhjal.

Nähtava ja UV piirkonna spektrid

Valguse neeldumist nähtavas ja UV piirkonnas põhjustavad peamiselt elektroonsed ergastused (elektroni üleminek kõrgema energiaga orbitaalile). Sellega seotud, kuid siiski omaette valdkonna moodustavad elektronide põhiolekusse tagasi-pöördumisega seotud luminescents-spektrite arvutused.

Ligikaudselt saab elektronide spektreid lähendada täidetud ja täitmata orbitaalide energiavahede alusel. Enamike rakenduste jaoks on see meetod liiga ebatäpne. Kõige sagedamini hinnatakse sel meetodil HOMO-LUMO energiavahet, mis on paljude värviliste ainete värvust põhjustavaks üleminekuks.

Täpsemaid tulemusi saab, kui kasutada elektronide ergastusi sisaldavaid korrelatsioonimeetodeid, ennekõige CI'd. CI lainefunktsioonide täitmata orbitaalid on üldiselt täpsemad, mistõttu ka spektrid paremini lähendatud.

Spetsiaalselt spektrite arvutuseks on loodud meetod CI-Singles (CIS), mis ei paranda põhioleku lainefunktsiooni, kuid annab täpsemaid virtuaalsete (täitmata) orbitaalide energiasid. Põhioleku lähenduseks võib olla Hartree-Fock või ka poolempiirilised meetodid.

DFT on olemuslikult põhioleku lainefunktsiooni lähendav teooria ja Kohn-Sham'i orbitaalide energiavahed ei sobi üldiselt spektrite kohta ennustuste tegemiseks.

DFT'l põhinevateks spektriarvutusteks kasutatakse ajast sõltuva DFT (time-dependent density functional theory, TDDFT) meetodit. Meetod on olemas muuhulgas Gaussian'is. Soovitatakse kasutada "puhtaid" funktsionaale, näit. BP86. Populaarne B3LYP annab suhteliselt kehvi virtuaalsete orbitaalide energiad TDDFT lähenduses.

On võimalik arvutada ka orbitaalide vaheliste elektronide üleminekute tõenäosusi, samuti üleminekuga kaasnevaid dipoolmomendi muutusi (transition dipoles). Mõlemad on tarvilikud selleks, et hinnata spektrijoone intensiivsust.

Kasulik on teada, et kui elektroni üleminekuga ei kaasne molekuli dipoolmomendi muutust, siis valgus sellise üleminekuga esimeses lähenduses vastastikmõju ei oma ning vastavat spektrijoont ei ole võimalik vaadelda. Mittelineaarse optika nähtused võivad siiski ka selliseid üleminekuid nähtavaks muuta, milleks on enamasti tarvis väga intensiivset ja spetsiifilist valgust (lasereid).

Luminestsents-spektrite arvutamiseks tuleb eraldi arvutada ergastatud oleku lainefunktsioon, sest nüüd on meil ergastatud olek lähteolekuks, millest väljumine põhjustab valguskvandi kiirgamise.

Sõltuvalt ergastatud oleku elueast võib muutunud lainefunktsioon põhjustada suuremaid või väiksemaid muutusi molekuli geomeetrias, millest tulenevalt võib olla tarvilik ka uus geomeetria optimeerimine. Pimedas helenduvate ainete (luminofooride) korral võib ergastatud oleku eluiga küündida minutitesse ja tundidesse ning luminestsentsnähtuse uurimise hulka kuulub põhiolekusse tagasimineku tee arvutamine, mis võib olla initsieeritud väikseste geomeetria muutuste poolt.

Enamasti aga hajub ergastusel molekulile antud energia molekuli võnkumistesse ning soojendab ainet; nähtava valguse footoneid ei kiirata.

UV/Vis spektrid on küllalt tundlikud ümbritseva keskkonna, eelkõige lahusti suhtes. Tavalised, põhioleku jaoks mõeldud solvendiefektide arvutusmeetodid ei arvesta solvendi polariseerumisega arvutatava molekuli ergastamisel, mistõttu nendega ei saa arvutada solvatokroomseid nihkeid.

Ergastusega kaasnev elektronstruktuuri muutus mõjutab lähedalasuvaid solvendimolekulide elektrone. Kui ergastatud olek on pikaealine, siis jõuavad ümber paikneda ka solvendimolekulide tuumad. Kui ajas keskmistatud dielektrilist vastastikmõju iseloomustab solvendi dielektriline läbitavus ϵ , siis ainult elektronide reaktsiooni muutuvale elektriväljale iseloomustatakse murdumisnäitajast n tulenevate suurustega. Seega vajab programm solvatokroomse nihke arvutamiseks nii solvendi n kui ka ϵ väärtust.

Arvutused teostatakse kas eeldusel, et ergastus on momentaalne (solvendi tuumad ei jõua ümber paikneda) või pika elueaga (tuumad paiknevad ümber, enamasti puudutab luminesentsi arvutusi). Kui tegemist on millegi vahepealsega, siis kasutatavad lähendused ei tööta.

Vibratsioonilised spektrid

Vibratsiooniliste spektrite (IP, Raman) arvutuseks on tarvis teada võnkesagedusi, millised saadakse vibratsioonanalüüsist (energia teised tuletised koordinaatide järgi).

Samuti kui UV/Vis spektrite korral, põhjustavad spektrijoone moodustumise (valguskvandi neeldumise) ainult need üleminekud, millega kaasneb dipoolmomendi muutus. Väiksemate ja sümmeetriliste molekulide korral on palju nähtamatuid üleminekuid, mis lihtsustab spektrit kuid võib teha aine identifitseerimise keerukaks.

Spektrijoone intensiivsust on võimalik hinnata dipoolmomendi muutuse määra põhjal. Üldiselt ei ole need arvutused kuigi täpsed.

Raman-spektrijoonte korral (kus mõõdetakse hajunud, mitte neeldunud, valgust), sõltub joone intensiivsus valguse neeldumisega kaasnevast polariseeritavuse muutusest. Enamik programme (sh Gaussian) arvutab iga võnkesageduse jaoks nii selle IP kui Raman-intensiivsuse.

Nagu varem mainitud, kipuvad IP võnkesagedused olema süstemaatiliselt ülehinnatud (vahel harva ka alahinnatud) ning tulemusi saab parandada, korrutades need läbi empiiriliselt leitud *skaleerimiskordajaga* (scaling factor). Kordajad erinevate meetodite jaoks on tabuleeritud ja leitavad internetist.

Kasulik on teada, et skaleerimiskordaja kasutamine muudab ka teisi vibratsioonianalüüsi tulemusi (ennekõike nullvõnkumiste energiat), mistõttu enamik programme lubavad selle kordaja sisestada arvutuse lähteandmete hulka.

Eksperimendiga võrdlust välja kannatavate IP ja Raman spektrite (eriti intensiivsuste) saamiseks on tarvis kasutada korreleeritud meetodit, vähemalt MP2. Suhteliselt häid tulemusi annab ka DFT, kusjuures skaleerimiskordaja on sageli nii lähedane 1,0-le, et selle kasutamine võib osutuda tarbetuks.