

Molekylers struktur og egenskaber

De senere år har bestemmelsen af molekylers struktur ændret sig fra at være en eksperimentel videnskab til at være en disciplin, hvor teoretiske beregninger er kommet i centrum. Her beskrives udviklingen i metode og beregningsteknik

Af Poul Jørgensen, professor, Kemisk Institut, Aarhus Universitet, pou@kemi.aau.dk

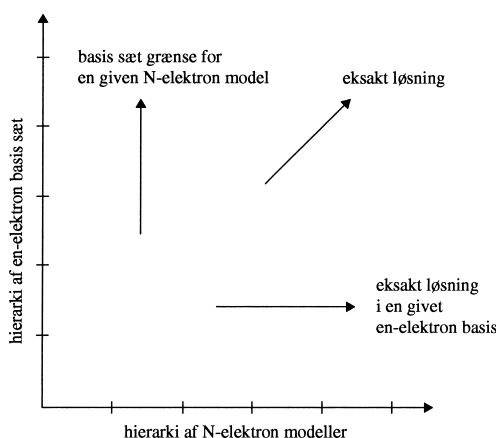
Molekylers struktur og egenskaber kan bestemmes ved at løse den elektroniske Schrödinger-ligning. Løsningen er uhyre kompleks, og det er kun muligt at finde approximationer til denne. I løbet af de sidste ti år har strategien for at finde approximative løsninger ændret sig [1]. Før udførte man beregninger med en given model. Tilfredsheden med modellen afhang i høj grad af den overensstemmelse, man i den enkelte beregning fik med eksperimentet. Hvis overensstemmelsen var god, var det en god model.

I dag er strategien anderledes. Man har indset, at det ikke alene er vigtigt at få det rigtige resultat, men også at få det af den rette grund og ikke som følge af flere fejl, der tilfældigvis ophæver hinanden. Man har derfor i de sidste år brugt megen energi på at udvikle standardmodelhierarkier til at løse Schrödinger-ligningen. Herved fås systematiske forbedringer, og man kan etablere typiske fejl på hvert enkelt niveau i hierarkiet. Når man i dag bestemmer en molekylær egenskab, udføres der ofte en sekvens af beregninger med et standardhierarki. Baseret på udviklingen i resultaterne gives der et kvalificeret bud på egenskabets størrelse og et estimat af fejlen. Det betyder, at man er godt rustet til at gå ind i en dialog omkring fortolkningen af eksperimentelle data og forudsigelsen af disse. Strategien har ført til, at bestemmelsen af molekylers struktur er blevet en disciplin, hvor teoretiske beregninger er kommet i centrum.

Systematisk forbedrede løsninger til den elektroniske Schrödinger-ligning

Den elektroniske Schrödinger-ligning

I ab initio elektronstruktur-teori er målet at løse den elektroniske Schrödinger-ligning.



Figur 1. Systematisk måde at nærme sig den eksakte løsning til Schrödinger-ligningen ved at foretage successive forbedringer i beskrivelsen af en- og n-elektron-rummet.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

hvor $\hat{H}$ er den elektroniske Hamiltonoperator for det molekylære system, Ψ er n -elektron-bølgefunktionen og E den elektroniske energi. Ud fra løsningen til Schrödinger-ligningen kan man så finde den ønskede molekylære egenskab.

Bølgefunktionen afhænger af koordinaterne til de n -elektroner. Den er ekspanderet i en basis af n -elektron-determinanter, der er antisymmetriske produkter af en -elektron-funktioner (molekylorbitaler).

Molekylorbitalerne er tilsvarende ekspanderet i et sæt af atomorbitaler, der udspænder en -elektron-basen. Den eksakte bølgefunktion og energi fås i grænsen, hvor ligning (1) er løst i en basis, hvor alle determinanter (der kan konstrueres ud fra et fuldstændigt sæt af atomorbitaler) er medtaget.

I praksis indfører man approximationer i



- Titratorer
- pH-metre
- Pipetter
- Iltmålere
- Densitetsmålere
- Refraktometre
- Termoanalyseudstyr
- Reometre
- Massekomparatorer
- Synteseudstyr
- Automatiseringsudstyr
- Tørstofmålere
- Vejerebotter
- Laboratorievægte
- Mikrovægte
- Industrivægte
- Lodder
- Akkrediteret prøvning
- Service

Mettler-Toledo A/S
Naverland 8
2600 Glostrup
Tlf. 43 27 08 00
Fax 43 27 08 28
www.mt.com
info.mtdk@mt.com



molekyle	bindingslængde	eksperimentelt	empirisk	CCSD(T)/ cc-pCVQZ
H ₂	R _{HH}	74.144	–	74.19
HF	R _{FH}	91.680(8)	91.69	91.58
H ₂ O	R _{OH}	95.72	95.75	95.71
HOF	R _{OH}	96.57(16)	96.78	96.57
H ₂ O ₂	R _{OH}	96.7	–	96.19
HNC	R _{NH}	99.40(8)	99.49	99.53
NH ₃	R _{NH}	101.1(6)	101.16	101.12
N ₂ H ₂	R _{NH}	102.9(1)	102.86	102.84
HNO	R _{NH}	–	105.17	105.24
C ₂ H ₂	R _{CH}	106.215(17)	106.13	106.21
HCN	R _{CH}	106.501(8)	106.53	106.55
C ₂ H ₄	R _{CH}	108.1(2)	108.07	108.09
CH ₄	R _{CH}	108.58(10)	108.59	108.64
N ₂	R _{NN}	109.768(5)	109.77	109.81
CH ₂ O	R _{CH}	110.05(20)	110.07	110.08
CH ₂	R _{CH}	110.7(2)	110.63	110.68
CO	R _{CO}	112.832	112.84	112.89
HCN	R _{CN}	115.324(2)	115.34	115.38
CO ₂	R _{CO}	115.995	116.01	116.04
HNC	R _{CN}	116.89(2)	116.87	116.93
C ₂ H ₂	R _{CC}	120.257(9)	120.37	120.37
CH ₂ O	R _{CO}	120.33(10)	120.47	120.43
HNO	R _{NO}	–	120.86	120.85
N ₂ H ₂	R _{NN}	124.7(1)	124.57	124.67
C ₂ H ₄	R _{CC}	133.4(2)	133.07	133.12
F ₂	R _{FF}	141.193	141.24	141.13
HOF	R _{FO}	143.50(31)	143.44	143.26
H ₂ O ₂	R _{OO}	145.56	–	144.97

Tabel 1. Bindingslængder i pm. For de eksperimentelle ligevægtsgeometrier er usikkerhederne givet i parentes. Reference til de eksperimentelle arbejder kan findes i reference [3].

en-elektron-basen ved valg af atomorbitaler og *n*-elektron-basen ved den benyttede bølgefunktionsmodel. De indførte approximationer kan kun henføres til disse valg. Derfor er der i de sidste ti år sket en stor udvikling mht. at indføre hierarkiske approximationer i *en*- og *n*-elektron-rummet - ved at gå et niveau op i hierarkiet kan man få en systematisk forbedret beskrivelse. Ved at udføre en sekvens af beregninger, hvor man systematisk forbedrer beskrivelsen i både *en*- og *n*-elektron-rummet, nærmer man sig systematisk den eksakte løsning. Dermed kan man give et kvalificeret bud på størrelsen af den molekylære egenskab med tilhørende fejlestimat. Den anvendte strategi er illustreret i figur 1.

Hierarkier af bølgefunktions-approximationer

Den simpleste bølgefunktionsmodel er Hartree-Fock (HF)-approximationen, hvor bølgefunktionen er approximeret med en enkelt determinant. Her bevæger hver elektron sig i middel-feltet fra de andre. HF-modellen er ude af stand til at beskrive den dynamiske (momentane) korrelation mellem elektronerne, forårsaget af elektron-elektron-frastødningen. Det kræver, at bølgefunktionen indeholder flere determinanter. De mest benyttede korrelerede modeller er Møller-Plesset perturbations-teori og coupled cluster (CC) teori. Begge disse har et hierarki af undermodeller, som kan anvendes til at få en stadig mere fuldstændig beskrivelse i *n*-elektron-rummet. Coupled cluster hierarkiet er det mest lovende. Undermodellerne består her af CCS, CCSD, CCSDT. I CCS inkluderes alle enkeltteksitationer relativt til HF-determinanten, i CCSD er alle dobbelteksita-

tioner også medtaget, og i CCSDT er yderligere alle tredobbelteksitationerne medtaget. Hvis dobbelteksitationerne i CCSD kun bestemmes som foreskrevet af anden ordens perturbationsteori fås MP2-modellen, mens en perturbations-baseret hensyntagen til tredobbelteksitationerne i CCSDT giver CCSD(T)-modellen. Et meget benyttet bølgefunktions-model-hierarki er HF, MP2, CCSD, CCSD(T), CCSDT,..., der anvendes i forbindelse med bestemmelse af grundtilstandsegenskaber. Har man brug for at bestemme eksiterede tilstande og disses egenskaber, er der udviklet andre modelhierarkier [1]. I standardprogrammet GAUSSIAN er de lavest korrelerede modeller implementeret, mens f.eks. programmerne ACESII og DALTON også har højere korrelerede modeller implementeret.

Hierarkier af basissæt

I ab initio elektronstrukturberegningernes barndom valgte man basissæt uden stor tanke for systematik. Man bestemte nogle basissæt og adderede ofte ekstra funktioner af såkaldte fysiske grunde. Derved opnåedes god overensstemmelse med eksperimentet. I dag er situationen en anden. Man benytter standardbasissæt, der giver en systematisk forbedret beskrivelse af *en*-elektron-rummet. Det mest succesfulde hierarki er de korrelations-konsistente basissæt, som Dunning indførte i 1989 [2]. Disse betegnes cc-pCV_xZ, hvor *x* er kardinaltallet, der angiver niveauet i basissæt-hierarkiet. Standardbasissæt er udviklet for kardinaltallene 2-6. I stedet for kardinaltallene 2, 3, 4 anvendes ofte betegnelserne D, T, Q for at understrege at antallet af basisfunktioner er det samme som i tidligere traditionelle basissæt.

Fejl i bølgefunktions/basissæt-beregninger

Udfører man en standard-bølgefunktions/basissæt-beregning af en given molekylær egenskab, hvor et nøjagtigt eksperimentelt resultat findes, kan fejlen i beregningen bestemmes. Er fejlen lille, betyder det ikke umiddelbart, at modellen er god. Fejlene i *en*- og *n*-elektron-rummet er ofte modsat rettede og kan derfor tilfældigt ophæve hinanden. Bestemmes fejlene derimod for et sæt af molekyler, og behandles de statistisk ved at beregne middelfejlen $\bar{\Delta}$, standardafvigelsen Δ_{std} , den absolutte middelfejl $\bar{\Delta}_{\text{abs}}$, og den maximale absolutte fejl Δ_{max} , kan man opnå en god forståelse for de typiske fejl. En lille middelfejl knyttet til en lille standardafvigelse (spredning) giver efter alt at dømme en højkvalitetsmodel.

Bestemmelse af ligevægtsstrukturer

Som et eksempel ses på bestemmelsen af typiske fejl i bølgefunktions/basissæt-beregninger af ligevægtsstrukturer. Der betragtes et sæt på 19 molekyler H₂, CH₂, CH₄, H₂O, NH₃, HF, N₂, F₂, CO, HCN, HNC, C₂H₂, C₂H₄, CH₂O, N₂H₂, HOF, H₂O₂, CO₂ og HNO. Dette er et standardsæt, der også har været anvendt til at bestemme typiske fejl for andre molekylære egenskaber. Ved at benytte det sæt er undersøgelsens betydning indskrænket til kun at omfatte molekyler, der indeholder brint og første række atomer bundet sammen af enkelt-, dobbelt- og tredobbelte-bindinger.

Eksperimentelle ligevægtsstrukturer og deres nøjagtighed

Eksperimentelle ligevægtsstrukturer kan findes i litteraturen. Ligevægtsstrukturer og usikkerheden for de bestemte strukturer er for det betragtede sæt af molekyler givet i tabel 1. For den statistiske analyse er det vigtigt, at de eksperimentelle data er af høj og ensartet kvalitet. De forudsætninger, der ligger bag bestemmelsen af de eksperimentelt bestemte strukturer er forskellige, hvorfor man må forvente, at de eksperimentelle strukturer har forskellig nøjagtighed.

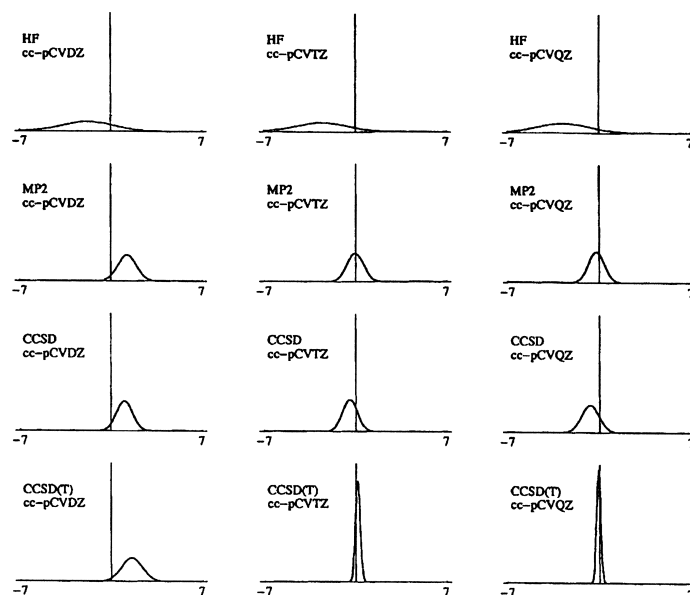
De eksperimentelle strukturer er ofte bestemt ud fra ligningen:

$$B_0 = B_e + \sum \alpha_r^B \quad (2)$$

hvor B_0 er en rotationskonstant for den vibrationelle grundtilstand, og a_r^B er vibration-rotation-vekselvirkningskonstanten for den r 'te normal koordinat. B_e er omvendt proportional med inertimomentet for ligevægtsstrukturen. Denne kan bestemmes fra »least square fits«, når eksperimentelle rotations- og vibration-rotation-vekselvirkningskonstanter er bestemt for et molekyle og dets isotopomere. Eksperimentelle rotationskonstanter er for de valgte standardsæt bestemt med stor nøjagtighed. I princippet kan vibration-rotation-vekselvirkningskonstanterne bestemmes fra højtopløselige vibration-rotations-spektre. Vanskeligheder ved at analysere de eksperimentelle spektre sammenholdt med tilstedeværelsen af Corioliskoblinger kan vanskeliggøre dette. Vanskelighederne vokser i takt med molekylets størrelse. Ofte gøres der i eksperimentelle undersøgelser antagelser f.eks. mht. anharmoniciteten af kraftfeltet.

Vibration-rotation-vekselvirkningskonstanternes bidrag til ligevægtsgeometrien er relativt lille. Konstanterne kan beregnes relativt nøjagtigt og med uniform kvalitet for det betragtede sæt af molekyler. Derfor kan man bestemme ligevægtsgeometrier af ensartet kvalitet ved at benytte eksperimentelle rotationskonstanter og beregnede vibration-rotation-vekselvirkningskonstanter. Sådanne er givet i tabel 1 under empirisk [3].

Sammenlignes de eksperimentelle og empiriske ligevægtsstrukturer, er afvigelserne meget små for de små molekyler. Afvigelserne mellem de eksperimentelle og de empiriske strukturer vokser med molekylets størrelse, dvs. i takt med vanskelighederne i den eksperimentelle bestemmelse af vibration-rotation-vekselvirkningskonstanterne. De empiriske strukturer har samme kvalitet for alle molekylerne, hvorfor de specielt for de større molekyler må have en større nøjagtighed



Figur 2. Normalfordelingen af fejl i de beregnede ligevægtsafstande. For at lette sammenligningen er alle fordelinger normaliseret til 1 og plottet med samme vertikale og horisontale skala.

end de eksperimentelt bestemte ligevægtsstrukturer. Den største forskel mellem de eksperimentelle og empiriske ligevægtsstrukturer er 0.33 pm for CC-afstanden i ethylen. Den eksperimentelle værdi bygger på antagelser omkring det anharmoniske kraftfelt, hvilket understøtter, at den empiriske

Første danske laboratorium akkrediteret af DANAK i henhold til DS/EN ISO 17025
Nu godkendt af Miljøstyrelsen til mere end 80 komponenter i NOVA 2003 program

DANAK
 Reg. nr. 153

Screening og kvantitative analyser ved LC-MS-MS triplequadropol, HPLC, GC, GC-MS og headspace.

Kemiske analyser:

- Over 100 pesticider
- Chlorerede opløsningsmidler inkl. vinylchlorid
- BTEX og mineralolie
- Vandblandbare opløsningsmidler inkl. MTBE
- PAH
- Phenoler
- NSO forbindelser
- Metaller
- Boringskontrol

Mikrobiologi:

- Varmtvandsproblemer
- Drikkevandskvalitet
- Legionella
- Mikrobiologisk rådgivning

ajl **Alfred Jørgensen Laboratorium a/s**
 Frydendalsvej 30 Tlf. 33 55 88 00 ajl@ajl.dk
 1809 Frederiksberg C Fax 33 55 88 01 www.ajl.dk

Vi vil være DIN PARTNER

Sammen optimerer vi slambehandling, filtrering og spildevand.

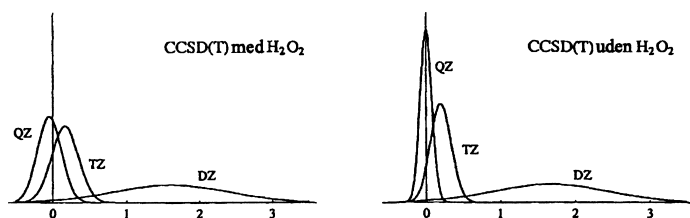
Vi påtager os alt arbejdet med tests, driftsforsøg og service for at finde den optimale løsning

Dette arbejde er en del af vor service - vi gør det faktisk ganske gratis!

Vil du vide mere, så kontakt

Bo Jensen,
 Vandbehandling A/S

Bistrupvej 172 • 3460 Birkerød
 Tlf: 45 94 09 94



Figur 3. Normalfordelingen af fejl i CCSD(T)-beregninger med og uden H_2O_2 inkluderet i molekylsættet.

struktur er den mest nøjagtige. I analysen af den nøjagtighed, der kan opnås i standard-bølgefunktions/basissæt-beregninger, benyttes de empiriske strukturer som reference. For H_2O_2 hvor eksperimentelle rotationskonstanter ikke er bestemt, benyttes den eksperimentelle struktur som reference.

Statistisk analyse af fejlen i ligevægtsstruktur-beregninger

I tabel 2 er der for de enkelte bølgefunktions/basissæt-modeller givet middelfejlen $\bar{\Delta}$, standardafvigelsen Δ_{std} , den absolutte middelfejl $\bar{\Delta}_{abs}$, og den maksimale absolutte fejl Δ_{max} for det betragtede sæt af molekyler [3]. I figur 2 er normalfordelingen for fejlene givet

$$\rho(x) = N \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{x - \bar{\Delta}}{\Delta_{std}}\right)^2\right) \quad (3)$$

hvor N er en normeringskonstant. For at lette sammenligningen er alle normalfordelinger normeret til en. Normalfordelingerne giver et hurtigt og relativt godt overblik over den nøjagtighed, der kan opnås i en givet bølgefunktions/basissæt-beregning.

Ser man på de forandringer, der fås i bindingslængderne, når kardinaltallet øges, må man konstatere, at resultaterne for $x=4$ er tæt på basissæt-grænsen. Hartree-Fock-modellen har fejl på omkring 2pm, og der er for denne model ingen grund til at benytte basissæt af bedre end $x=2$ kvalitet. De korrelerede modeller CCSD og MP2 giver en signifikant forbedring i bindingslængderne. Basissæt af $x=3$ kvalitet er nødvendig for at opnå dette. Bemærk at der til en lille middelfejl i MP2 knytter sig en stor spredning. Med

	D	T	Q
HF:			
$\bar{\Delta}$	-1.70	-2.52	-2.60
Δ_{abs}	1.82	2.52	2.60
Δ_{max}	6.47	8.40	8.51
Δ_{std}	1.93	2.00	2.03
MP2:			
$\bar{\Delta}$	1.28	0.00	-0.18
Δ_{abs}	1.28	0.46	0.46
Δ_{max}	3.07	1.68	1.70
Δ_{std}	0.70	0.64	0.59
CCSD:			
$\bar{\Delta}$	1.06	-0.43	-0.67
Δ_{abs}	1.08	0.45	0.67
Δ_{max}	2.02	2.09	2.45
Δ_{std}	0.61	0.57	0.66
CCSD(T):			
$\bar{\Delta}$	1.61	0.17	-0.04
Δ_{abs}	1.61	0.22	0.09
Δ_{max}	4.42	0.49	0.59
Δ_{std}	0.78	0.18	0.16

Tabel 2. Statistiske fejl i ligevægtsgeometrier i HF, MP2, CCSD og CCSD(T)-beregninger med cc-pCVxZ, $x=D, T, Q$ basissæt.

CCSD(T) kan bindingslængderne bestemmes med næsten eksperimentel nøjagtighed. For $x=2,3,4$ reduceres den absolutte middelfejl fra 1.6pm til 0.22pm og videre til 0.09pm, der nok ligger nær basissæt-grænsen for CCSD(T)-modellen.

For at understrege nøjagtigheden af bindingslængderne i CCSD(T)/cc-pCVQZ-beregningerne, er disse givet i tabel 1. De maksimale fejl i CCSD(T)/cc-pCVQZ-beregningerne er for H_2O_2 , hvor både OH- og OO-bindingslængderne er mere end 0.5pm kortere end de eksperimentelt bestemte bindingslængder. Det er omkring en faktor seks større end den absolutte middelfejl. Der er ingen grund til større fejl i beregningerne for H_2O_2 end for de andre molekyler. Da den eksperimentelle bestemmelse af ligevægtsstrukturen, pga. molekylets ikke-stive karakter, også er vanskeligere for H_2O_2 end for de øvrige molekyler, må den rigtige ligevægtsstruktur forventes at ligge tæt på den beregnede med en usikkerhed, der svarer til den absolutte middelfejl. Tages H_2O_2 -bindingslængderne ud fra den statistiske undersøgelse, fås normalfordelingerne, der er givet i figur 3. Når H_2O_2 er fjernet, opnås der fra $x=3$ til $x=4$ en formindskelse i middelfejlen og især i spredningen. Det understøtter, at der er problemer med den eksperimentelle ligevægtsstruktur for H_2O_2 .

Konklusion

Eksperimentelle rotationskonstanter kan sammen med beregnede vibration-rotation-vekselvirkningskonstanter benyttes til at få meget nøjagtige ligevægtsstrukturer. Den opnåede nøjagtighed vil især for de lidt større molekyler overstige den, der fås alene ud fra eksperimentelle data. Som oftest har man ikke brug for ligevægtsstrukturer af så høj kvalitet. Afhængig af den kvalitet, der ønskes, kan man udføre en beregning, hvor valget af bølgefunktions/basissæt er bestemt under hensyntagen til de statistiske fejl i tabel 2. Eventuelt udføres en sekvens af beregninger for at bekræfte, at de beregnede strukturer følger et mønster, der er i overensstemmelse med de statistiske fejl. Det skal her bemærkes, at der med CCSD(T)-modellen kan opnås en nøjagtighed på omkring 0.1pm. Ovenstående analyse og beregningsstrategi har ført til en revurdering af mange standardmolekylers ligevægtsgeometri (ethylen, benzen og propadienyliden).

Undersøgelser, der svarer til den, der er beskrevet for geometrier, er også lavet for andre molekyleres egenskaber. Generelt gælder, at det er nødvendigt at tage hensyn til tredobbelteksitationer for at få en kvalitet, der nærmer sig den eksperimentelle. For atomiseringsenergier og reaktionsentalpier viser en tilsvarende undersøgelse, at man ved at udføre en sekvens af CCSD(T)-beregninger kan opnå en nøjagtighed på en til to kJ/mol [4]. For øjeblikket undersøges elektroniske eksitationsenergier og fundamentale vibrationsfrekvenser. For sidstnævnte ser det ud til, at man med CCSD(T)-modellen kan opnå en nøjagtighed på 10-15 cm^{-1} , mens vertikale eksitationsenergier kan bestemmes med en usikkerhed på noget mindre end en tiendedel eV. Molekyler med op til 8-10 første række atomer kan behandles med ovennævnte teknikker uden væsentlig forringelse i kvaliteten af de beregnede egenskaber.

Referencer

1. T. Helgaker, P. Jørgensen og J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory*, Wiley 2000.
2. T.H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **90**,1007 (1989).
3. K.L. Bak, J. Gauss, P. Jørgensen, J. Olsen, T. Helgaker og J. Stanton, *J. Chem. Phys.* i trykken.
4. K.L. Bak, P. Jørgensen, J. Olsen og W. Klopper, *J. Chem. Phys.* **112**, 9229 (2000).