

Néhány egyszerű elméleti modell és az etánmolekula forgási gátja.

MAYER István*

MTA Kémiai Kutatóközpont, 1525 Budapest, Pf. 17

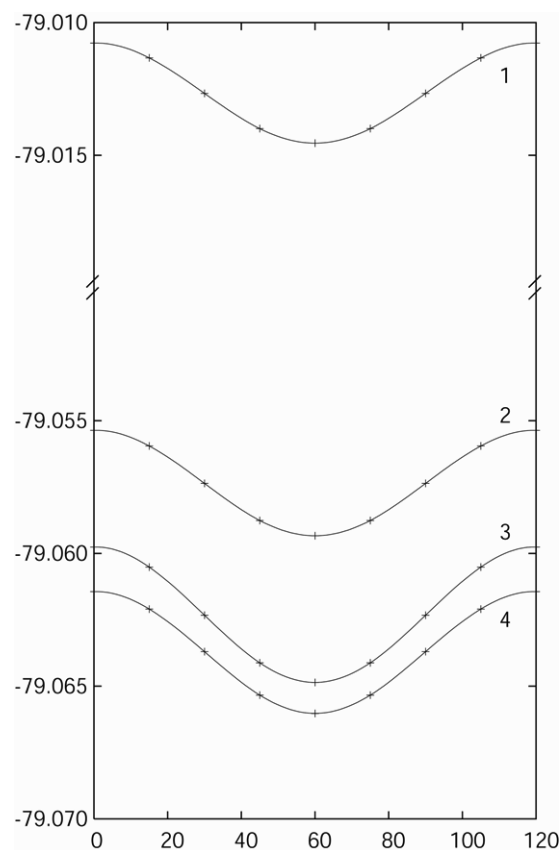
Ezt a kis dolgozatot évtizedeken keresztül volt kollegám és barátom, Lukovits István emlékére írtam. Mivel őt nem csak a kvantumkémikus kollegák szerették és tisztelték, egy remélhetően szélesebb érdeklődésre is számot tartó témát tárgyalok benne – képletek nélkül.

A modern kvantumkémia és a modern számítógépek egyre nagyobb molekuláris rendszerek egyre pontosabb számítását teszik lehetővé. A pontosabb eredmények azonban nem szükségszerűen jelentenek mélyebb megértést is, hiszen a bonyolult számítások eredményeit nehéz szemléletes módon értelmezni. Ezért mindmáig hasznos egyszerű félkvantitatív modelleken is vizsgálni, hogy melyek is azok az effektusok, amelyek a különböző kémiai fizikai problémák megértésében-leírásában elsődleges fontossággal bírnak. Érdekes ezért egy egyszerű modellprobléma kapcsán visszatérni olyan „egyszerű” kérdésekre, mint az atompályák hibridizációja, az atomi energianívók közötti különbségeknek a molekulákban való megnyilvánulásai, stb.

A szerves molekulák elektronszerkezetének klasszikus tárgyalása a különböző sp , sp^2 , sp^3 hibridizációs modelleken alapul. Ez a kép sokkal jobban működik annál, mint amennyire azt egy-egy nagy bázissal végzett számítás eredményeinek felületes megtekintése alapján gondolhatnánk. Ezt a látszólagos ellentmondást azonban részben feloldják azok a vizsgálataink,¹ amelyek azt mutatják, hogy a nagybázisú számítások eredményeiből (sőt esetleg még az elektronkorrelációt figyelembevevő számítások eredményeiből is) utólagos analízissel kinyerhető az az effektív minimális atomi bázis, amelynek függvényei a hullámfüggvény felépítésében érdemi szerepet játszanak. Ez a minimális bázis a szokványos (pl. nem hipervalens) molekulák esetében épp annyi függvényt tartalmaz, mint a hagyományos minimális bázis, bár természetesen a szabad atom pályáihoz ill. azok hibridjeihez képest több-kevesebb torzulást (polarizációs effektust) mutat. Ez az eredmény megerősíti azt a meggyőződésünket, hogy a legtöbb szerkezeti kémiai törvényszerűség kvalitatív-félkvantitatív értelmezése már az elektronszerkezet vizsgálatának minimális bázisú ab initio szintjén is lehetséges. (Ez természetesen csak a tendenciákra és nem néhány tized kcal/mol-os energia-különbségekre vonatkozik; ez utóbbiak meghatározása természetesen bonyolultabb számításokat igényel.) Az sp^3 hibridizáció közeli kapcsolatban áll az idealizált tetraéderez szénatom, ill. általában a molekulaszerkezetek egyszerűsített modelljeinek kérdésével is – ez utóbbira is érdemes ismét egy pillantást vetni.

Az ábrán az etánmolekula forgási gátjára kapott görbéket hasonlítjuk össze négy egyszerű elméleti modell keretében.

Mind a négy modell minimális STO-6G bázist használ, a felső három görbe esetén idealizált tetraéderez atomelrendezést – $R(CC)=1,54\text{Å}$, $R(CH)=1,07\text{Å}$, minden vegyértékszög $109,471^\circ$ – alkalmaztunk, s a hullámfüggvényt fokozatosan javítottuk; a negyedikben a hullámfüggvényt is és a molekula geometriai paramétereit is teljes mértékben optimalizáltuk, csak a két metilcsoport egymáshoz viszonyított elfordítását tartottuk fixen (és változtattuk lépéssenként).



Az etánmolekula energiája (atomi egységek) a két metil-csoport közötti elfordulási szög (fokok) függvényében, STO-6G bázissal számítva, négyféle modell alkalmazása mellett.

Az első, az összenergia (de csak az összenergia) szempontjából a többinél sokkal rosszabb modell esetén – ezt jelzi a függőleges tengelyen a szakadás – a hullámfüggvényt olyan szigorúan lokalizált molekulapályákkal (strictly localized molecular orbitals, SLMO) építettük fel, amelyeknél az atomtörzset egy $1s$ pályával írtuk le, s a szénatom kötéseit pedig tiszta sp^3 hibrid atompályák segítségével építettük fel. A szén-szén kötés esetén ez egyszerűen az egymás felé irányított hibridek normált összege volt, míg

* Tel.: (+361) 438-4141; fax: (+361) 438-1143; e-mail: mayer@chemres.hu

a CH kötések a szénatom megfelelő hibridje és a szóban forgó hidrogén 1s pályájának olyan lineáris kombinációja alkotta, amelyben a hidrogénatom relatív súlyát (a kötés ionos jellegét) optimalizáltuk. Fontos hangsúlyozni, hogy bár az ugyanazon atomon felvett sp^3 hibridek egymásra ortogonálisak, a különböző atomokon felvett atompályák nem azok, s így az SLMO-k is átfedők. Ezt a sűrűségmátrix és az energia kiszámításánál explicite figyelembe vettük, anélkül azonban, hogy a pályákat először ortogonalizációnak vetettük volna alá, majd az így kapott ortonormált molekulapályákkal számoltunk volna energiát. (A számszerű eredmény szempontjából ez a különbség természetesen lényegtelen, de konceptuálisan nem az.)

Rendkívül fontosnak tartjuk azt, hogy már ez az egyszerű modell is kvalitatíve helyesen adja vissza a forgási gát alakját. Ebből a nagyon egyszerű képből az is nyilvánvaló, hogy a gát eredete a CH kötések közötti átfedési taszításban keresendő: az átfedés sokkal nagyobb a fedő állásban, mint a nyitottban. Ennek a görbének a viselkedése ugyan évtizedek óta ismert, ennek ellenére újra és újra visszatérnek azok a kísérletek, amelyek a gátat delokalizációs-hiperkonjugációs effektusokkal akarják értelmezni (pl. nemrégén²). Véleményünk szerint ez csak akkor lenne helyes, ha a kiindulási hullámfüggvényektől megkívánnánk, hogy csak ortogonális pályákat tartalmazhatnak; a jelen esetben azonban a fizikailag releváns kiindulási modell épp a nem-ortogonális irányított hibridek és a belőlük képzett SLMO-k használata. A nem-ortogonalitás figyelembevétele elegendő a gát kvalitatív értelmezéséhez, hiszen ebben a modellben semmiféle delokalizáció nem szerepel, a gát leírása mégis kifogástalan.

Az, hogy a legfelső görbe lefutása a nagy abszolút energiakülönbségek ellenére olyan jó, azt mutatja, hogy a klasszikus sp^3 modell valóban zseniálisan tükrözi a molekulaszervezet legfontosabb aspektusait. Azonban ebben a modellben az atomi s- és p-pályák energiái közötti különbséget nem veszik figyelembe, pedig a mélyebben fekvő s-pályák populációja számottevően nagyobb kell legyen mint a magasabban fekvő p-pályáké. Ezért javasoltuk a 2-es görbének megfelelő modellt, ami az előzőtől abban különbözik, hogy az sp^3 hibridekben az s-pálya súlyát optimális mértékben megnöveltük. Ekkor természetesen az ugyanazon atomon centrált hibridek sem ortogonálisak többé. (Az újfajta hibridek alkalmazása megkívánta a CH-kötések ionicitását leíró koefficiens újraoptimalizálását is.) Ilyen számítás tudomásunk szerint még nem végeztek.

A nem ortogonális sp^3 hibridekre való áttérés drámai módon megjavította a hullámfüggvény összenergiáját. Ebben a sémában is még mindig szigorúan az egyes kötésekre lokalizált molekulapályákat használunk, s a hullámfüggvény mindössze két variációs paramétert (az s-pálya súlya a hibridben és a CH-kötések ionos jellege) tartalmaz. Mivel SLMO-kból épül fel a hullámfüggvény, erről a görbéről is elmondható, hogy nem tartalmaz valódi delokalizációs effektusokat. Ennek ellenére a 2-es görbe már egészen közel megy a 3-as görbéhez, amelyet a teljesen optimalizált SCF hullámfüggvénnyel kaptunk ugyanarra az idealizált tetraéderes atomelrendezésre. Mivel ez utóbbi már minden lehetséges effektust figyelembe vesz, mondhatjuk azt, hogy az etán gátjának kialakításában a delokalizációs effektusok-

nak az az árnyalatnyi jelentőség tulajdonítható, amennyivel a 3-as görbén a gát nagyobb, mint a 2-esen.

Azonban a delokalizációnak még ez a szerepe is vitatható. A 4-es görbe a teljesen optimalizált hullámfüggvénynek és szerkezeti paramétereknek felel meg, és körülbelül ugyanakkora gátat mutat, mint a 2-es. Ugyanis a fedő állásban a CCH szögeknek az ideális tetraéderestől való eltérése kb. egy fél fokkal nagyobb, mint a nyitottban. Ez azt jelenti, hogy idealizált atomelrendezés és teljesen optimalizált hullámfüggvény használata esetén a fedő állásban a molekula feszülése kicsit nagyobb, mint a nyitottban, ami a 3-as görbén egy picit eltúlzott gátat eredményez.

Befejezésül hangsúlyozni szeretnénk, hogy a standard lokalizációs eljárások, melyek ortogonális pályákat eredményeznek, természetesen jelentős delokalizációs komponenseket mutatnának, amelyek részben azért jelennek meg, hogy biztosítsák az ortogonalitást („orthogonality tails”). Ha kiindulásnak a tiszta sp^3 hibridekkel felépített SLMO-kat tekintjük, akkor fellépnek fizikai jelentéssel bíró delokalizációs komponensek is, amelyek a p-pályákhoz képest megnövelt s-populációk megjelenéséért felelősek, mégpedig oly módon, hogy az egyes kötőpályákhoz hozzákeverednek más kötések lazítópályái; ekkor az irányfüggő p-komponensek többé-kevésbé kiejtik egymást, az s-komponensek pedig összeadódnak.³ Tehát azt az energianyereséget, amit nálunk a hibrid összetételének megváltoztatása az SLMO kép keretén belül tett lehetővé, más leírások csak delokalizációk bevezetésével képesek figyelembe venni. Fontos azonban látni azt, hogy ezek irrelevánsak a gát kialakulása szempontjából – azt már a legegyszerűbb 1-es modell is kielégítő módon leírja.

Hivatkozások

1. Mayer, I. *Chem. Phys. Letters* **1995**, 242, 499; *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 6249.
2. Pophiristic, V.; Goodman, L. *Nature* **2001**, 511, 565
3. Mayer, I.; Révész, M. *Kémiai Közlemények* **1980**, 54, 205.

Some simple models for the barrier of rotation in the ethane molecule

Four simple minimal basis (STO-6G) models are compared to discuss the main factors responsible for forming the barrier of rotation in the ethane molecule. Curves 1 to 3 have been computed by using idealized tetrahedral geometries - $R(CC)=1.54$ Ang., $R(CH)=1.07$ Ang., all valence angles equal 109.471 degrees - by improving the wave function in consecutive steps, while curve 4 is obtained with full geometry optimization of the SCF energy using the minimal basis set in question.

Curve 1 has been calculated by using very simple strictly localized molecular orbitals (SLMO-s): the 1s core of carbon atoms and SLMO-s constructed of the simple sp^3 hybrids and the 1s orbitals of the respective hydrogen. The single parameter optimized was the ionicity of the CH bonds. Although the sp^3 hybrids of the same atom are orthogonal to each other, that does not hold for the orbitals of different atoms and thus for the SLMO-s. This non-orthogonality has been properly taken into account when computing the density matrix and the energy. As known for decades, this strictly localized but overlapping model gives a rather poor global energy but is able to account correctly for the barrier; in the eclipsed conformation

the overlap of the CH bonds and thus the overlap repulsion is much bigger than for the staggered one.

In the sp^3 hybrids the weight of the s and p orbitals is the same. As the atomic s -orbitals have much lower energies than do the p -orbitals, the true SCF wave functions exhibit much larger electron populations on the s -orbitals. In usual schemes of analysis based on SMO-s this is accounted for by considering delocalization corrections: there is an admixture of the antibonding orbitals of other bonds to each bonding orbital. Instead of that here we have introduced hybrids with optimized s -character, exceeding that in the pure sp^3 hybrids. (As to our knowledge no such approach has been previously considered.) This scheme leads to a dramatic

improvement of the total energy without influencing appreciably the barrier; the full SCF energy (curve 3) is very closely approached by using only two parameters (the optimal s -content of the hybrid and the ionicity of the CH bonds). It is important to stress that this is still an SMO model, showing that the explanation of the barrier in ethane can be accomplished on the basis of overlap effects and delocalizations are not essential from that point of view.

Finally, the closeness of the SCF curves 3 and 4 with the idealized and fully optimized geometries, respectively, indicates that the deviations of the molecular geometry from the ideal tetrahedral one has a rather minor significance only.