

Ab initio kvantumkémiai számítások alifás szénhidrogén-molekulákra, I.

A Hartree-Fock SCF állandó elektromos dipólusmomentum-vektorok minőségének vizsgálata

TASI Gyula

National Institute of Materials and Chemical Research, Molecular Recognition Laboratory, 1-1, Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan és József Attila Tudományegyetem, Alkalmazott Kémiai Tanszék, 6720 Szeged, Rerrich Béla tér 1.

MIZUKAMI Fujio

National Institute of Materials and Chemical Research, Molecular Recognition Laboratory, 1-1, Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

PÁLINKÓ István

József Attila Tudományegyetem, Szerves Kémiai Tanszék, 6720 Szeged, Dóm tér 8.

Az állandó elektromos molekuláris dipólusmomentum, μ , az egyik leggyakrabban tanulmányozott és alkalmazott fizikai mennyiség: alapvető információt szolgáltat a molekula szerkezetéről és polaritásáról. A mindennapi gyakorlatban általában skaláris értékeket használunk, tudva azonban, hogy a dipólusmomentum vektormennyiség. Definíció szerint a dipólusmomentumvektor iránya olyan, hogy a pozitív töltéssel az centrumából mutat a negatív töltéssel az centruma felé. A gyakorlatban használt skaláris érték a dipólusmomentum-vektor normája (hossza): $\text{Norm}(\mu) = \langle \mu | \mu \rangle^{1/2} = \mu$. Egy igen fontos tulajdonsága a dipólusmomentumnak, hogy érzékenyen függ a molekula geometriájától (konformációjától). Végeredményben ez a függés nyilvánul meg az infravörös spektrumban megfigyelhető abszorpciós sávok intenzitásában is.

Ezek alapján nem meglepő, hogy a napjainkban széles körben alkalmazott szemiempirikus kvantumkémiai módszerek (MNDO¹, AM1², PM3³, SAM1⁴) paraméterezésekor is figyelembe vették a bázist alkotó molekulák kísérleti dipólusmomentumát, mint azok alapvető fizikai tulajdonságát. Hasonló módon a különböző módon számított molekuláris ponttöltésrendszerek jóságának az ellenőrzésekor is az egyik legfontosabb teszt az, hogy a ponttöltésrendszer dipólusmomentuma milyen mértékben egyezik a kvantumkémiailag számított, vagy a kísérleti dipólusmomentummal⁵. Azt a töltésrendszert, amelynek a dipólusmomentuma jelentősen különbözik, el kell vetni. Azonban azt sem szabad elfelejteni, hogy ugyanazt a dipólusmomentumot több, egymástól jelentősen külön-

böző töltésrendszer is visszaadhatja, így egy molekuláris ponttöltésrendszer jóságának csak szükséges feltétele a kísérleti dipólusmomentum visszaadása. Található néhány példa az irodalomban, amikor a populációs analízis alapján számított töltésrendszer és az egzakt kvantumkémiai molekuláris elektrosztatikus potenciál (MEP) térképek alapján számított ún. EP-töltésrendszer gyakorlatilag azonos és visszaadják a kvantumkémiailag számított dipólusmomentumot⁶.

Az utóbbi időben egy új szemiempirikus kvantumkémiai módszer kifejlesztésén dolgozunk. A kísérleti molekuláris geometriák mellett kísérleti dipólusmomentumokat is figyelembe akartunk venni referenciaként. Egy-egy új programot írtunk a kvantumkémiai számítások és a paraméterezés végrehajtására. A paraméterezés során számos esetben azt tapasztaltuk, hogy a referenciamolekula irodalomban közölt kísérleti dipólusmomentuma nincs összhangban a kísérleti geometriájával. Ha a kísérleti adatok helyett ab initio Hartree-Fock (HF) számítási eredményeket (pl. HF/6-31G*) használtunk ezekben az esetekben referenciaként, sokkal jobb illesztést kaptunk. Egy szemiempirikus módszertől azonban többet várunk el: a paraméterezés során befektetett munka akkor térül meg igazán, ha a kísérleti értékekre kapunk becslést. Ekkor határoztuk el, hogy alapos vizsgálatnak vetjük alá az irodalomban közölt, mikrohullámú spektroszkópiával (MW) meghatározott, gázfázisú kísérleti geometriákat és állandó elektromos dipólusmomentumokat, először a szénhidrogén-molekulák esetén.

Ebben a cikkünkben az alifás szénhidrogénekre kapott számítási eredményeink egy részét mutatjuk be.

Számítási eredmények

Az ab initio számításokat a GAUSSIAN 94 programmal⁷ végeztük CRAY C90 és IBM RISC/6000-es számítógépeken. A kiindulási molekulageometriák készítését és a számítási eredmények kiértékelését a PcMol programmal⁸ hajtottuk végre. Minden esetben először meghatároztuk az alapállapotú egyensúlyi molekulageometriákat teljes geometriai optimalizálással HF; majd — az elektronkorreláció részleges figyelembevétele érdekében — Möller-Plesset (MP)⁹ szinteken. A számításokhoz standard STO-3G, 3-21G, 4-31G, 6-31G, 6-31G*, 6-31G**, 6-311G** és 6-311++G** bázisokat használtunk¹⁰. A Hess-mátrix sajátértékeinek a számítása (normálkoordináta-analízis) révén minden esetben ellenőriztük, hogy a kapott stacionárius pont lokális minimum-e. A kapott egyensúlyi molekulageometriáknak megfelelő állandó elektromos dipólusmomentum-vektorokat az SCF és az MP hullámfüggvények segítségével számítottuk.

Az 1. táblázatban az RMP2(FC)/6-311G** egyensúlyi molekulageometriákon, különböző bázisokkal számított RHF dipólusmomentum-vektorok normáit adtuk meg. (A zárójelben levő FC (frozen core) azt jelzi, hogy az elektronkorrelációs számításokból kizártuk a belső elektronokat.)

Az 2. táblázat második oszlopában a számított értékek, $\mu(\text{calc})$, az RHF/6-311G**/RMP2(FC)/6-311G** dipólusmomentum-vektorok normái.

A kísérleti dipólusmomentum-vektorok

Az alapállapotú molekulák alaprezgési állapotára vonatkozó, gázfázisú kísérleti dipólusmomentumainak nagy részét egy kézikönyvből¹¹ vettük. Ezt a dipólusmomentum-gyűjteményt szeretnénk volna elsődleges forrásnak tekinteni a munkánk kezdetén. A 2. táblázat első oszlopa mutatja a skaláris kísérleti értékeket, $\mu(\text{exp})$, az irodalmi forrással együtt. A legtöbb esetben — az eredeti cikkek alapján — ellenőriztük az értékek helyességét, így ezekre a cikkekre általában külön nem hivatkozunk. A kézikönyvben¹¹ a következő jelöléseket alkalmazzák a kísérleti dipólusmomentumok minőségének jellemzésére: A, B, C, D esetben a becsült mérési hiba abszolút értéke rendre kisebb, mint 0,01, 0,02, 0,05 és 0,1 Debye, ha az experi-

mentális érték kisebb, mint 1 Debye. A Q jelölés jelzi, hogy az érték igen bizonytalan. Az i jelöli, hogy több rotációs izomer is előfordulhat. A táblázatban az experimentális adatok minőségét hasonló jelöléssel adtuk meg.

Néhány kiegészítő megjegyzést szeretnénk tenni. Az 1-butin-molekula esetén pontosabb értéket is találtunk az irodalomban¹². A 3-metil-1-butin-molekula dipólusmomentuma¹³ a kézikönyvben¹¹ nem szerepelt. Az irodalomban sok esetben a dipólusmomentum vektorkomponenseit is megadják egy adott molekuláris koordináta-rendszerben (rendszerint a tehetetlenségi főtengelyrendszerben), ami részletesebb összehasonlítást tesz lehetővé a számított dipólusmomentum-vektorral. Néhány esetben az alaprezgési állapoton túlmenően a gerjesztett rezgési állapotokra is található információk. A 2. táblázatból látható, hogy alifás szénhidrogén-molekulák esetén a kísérleti dipólusmomentumok skaláris értéke általában kicsi, s 0,05 és 1,1 közé esik.

A számítási eredmények értékelése

Az elektromos dipólusmomentum-vektor és különböző deriváltjainak kvantumkémiai számításával kapcsolatban egy kitűnő összefoglaló munkára hivatkozunk¹⁴. Mivel az elektromos dipólusmomentum-vektor egy-elektron tulajdonság, ezért az alapállapotban levő alifás szénhidrogén-molekulák esetén az várható, hogy a HF SCF hullámfüggvény minősége elégséges, hogy megfelelő pontosságú eredményt kapjunk. A HF szinten kapott eredményeink azonban azt mutatták, hogy az ezen a szinten számított egyensúlyi molekulageometriák jelentősen eltérnek a kísérleti értékektől, s ezért nem meglepő, hogy ugyanez igaz a számított dipólusmomentumokra is. (Az RHF/6-31G**/RHF/6-31G* dipólusmomentumok esetén a kísérleti dipólusmomentumoktól való eltérés a 20 %-ot is elérheti. A HF szinten kapott számítási eredményeinkről a későbbiekben részletesen beszámolunk¹⁵.) Ezért azt remélve, hogy jobb minőségű egyensúlyi molekulageometriák használata esetén a kísérleti értékektől való eltérés sokkal kisebb mértékű lesz, a molekulageometriákat MP2 és MP3 szinteken is meghatároztuk, teljes geometriai optimalizálást végezve.

Az MP egyensúlyi molekulageometriák és a kísérleti MW molekulageometriák összehasonlítása révén megállapítottuk, hogy az RMP2(FC)/6-311G** egyensúlyi molekulageometriák igen közel állnak a kísérleti értékekhez. A későbbiekben ezt néhány molekula példáján be is mutat-

1. táblázat

Alifás szénhidrogén-molekulák különböző bázisokkal számított RHF//RMP2(FC)/6-311G** dipólusmomentumainak a normái (Debye) (a zárójelben a kísérleti eredménytől való százalékos relatív eltérés abszolút értéke szerepel)

Molekulák	RHF/STO-3G	RHF/3-21G	RHF/4-31G	RHF/6-31G
propán	0,0206 (75)	0,0396 (53)	0,0522 (38)	0,0567 (33)
izobután	0,0292 (78)	0,0659 (50)	0,0826 (37)	0,0903 (32)
izopentán	0,0256 (80)	0,0496 (62)	0,0599 (54)	0,0661 (49)
propén	0,2571 (30)	0,3211 (12)	0,3439 (6)	0,3625 (1)
cisz-1-butén	0,3096 (29)	0,3677 (16)	0,3892 (11)	0,4110 (6)
skew-1-butén	0,2716 (24)	0,3047 (15)	0,3179 (11)	0,3399 (5)
cisz-2-butén	0,1766 (30)	0,2538 (0)	0,2374 (6)	0,2477 (2)
izobutén	0,4126 (18)	0,4996 (1)	0,5329 (6)	0,5603 (11)
1-pentén	0,2804 (44)	0,3199 (36)	0,3290 (34)	0,3530 (29)
transz-3-metil-1-butén	0,2698 (16)	0,2763 (14)	0,2782 (13)	0,2996 (6)
gauche-3-metil-1-butén	0,3059 (23)	0,3350 (16)	0,3447 (13)	0,3680 (8)
1,2-butadién	0,3149 (22)	0,3798 (6)	0,3878 (4)	0,4089 (1)
transz-1,3-pentadién	0,3900 (33)	0,5236 (10)	0,5505 (6)	0,5795 (1)
cisz-1,3-pentadién	0,3506 (30)	0,4599 (8)	0,4834 (3)	0,5063 (1)
izoprén	0,1825 (27)	0,2252 (10)	0,2254 (10)	0,2380 (5)
propin	0,4930 (37)	0,7244 (8)	0,7067 (10)	0,7231 (8)
1-butin	0,5391 (31)	0,7235 (7)	0,6957 (11)	0,7163 (8)
transz-1-pentin	0,5766 (32)	0,7761 (8)	0,7381 (12)	0,7616 (10)
gauche-1-pentin	0,5352 (30)	0,6784 (12)	0,6499 (16)	0,6768 (12)
3-metil-1-butin	0,5494 (24)	0,6888 (4)	0,6498 (10)	0,6714 (7)
1-hexin	0,5995 (28)	0,8213 (1)	0,7850 (5)	0,8112 (3)
3,3-dimetil-1-butin	0,5494 (17)	0,6590 (0)	0,6075 (8)	0,6282 (5)
1-butén-3-in	0,3294 (50)	0,5164 (134)	0,4741 (115)	0,4805 (118)
1-pentén-3-in	0,3346 (49)	0,4490 (32)	0,4602 (30)	0,4751 (28)
cisz-3-pentén-1-in	0,6498 (17)	0,8706 (12)	0,8355 (7)	0,8657 (11)
transz-3-pentén-1-in	0,7546 (29)	1,0859 (2)	1,0551 (0)	1,0876 (3)
2-metil-1-butén-3-in	0,3382 (34)	0,4835 (6)	0,4480 (13)	0,4608 (11)
Molekulák	RHF/6-31G*	RHF/6-31G**	RHF/6-311G**	RHF/6-311++G**
propán	0,0648 (22)	0,0589 (30)	0,0742 (12)	0,0853 (1)
izobután	0,1005 (24)	0,0923 (30)	0,1148 (13)	0,1269 (4)
izopentán	0,0728 (44)	0,0670 (48)	0,0826 (36)	0,0924 (29)
propén	0,3128 (15)	0,3289 (10)	0,3711 (1)	0,4125 (13)
cisz-1-butén	0,3659 (16)	0,3788 (14)	0,4227 (3)	0,4803 (10)
skew-1-butén	0,2967 (17)	0,3114 (13)	0,3544 (1)	0,4179 (16)
cisz-2-butén	0,1956 (23)	0,2165 (14)	0,2536 (0)	0,3166 (25)
izobutén	0,4736 (6)	0,5012 (0)	0,5540 (10)	0,5980 (19)
1-pentén	0,3101 (38)	0,3255 (35)	0,3682 (26)	0,4351 (13)
transz-3-metil-1-butén	0,2572 (20)	0,2735 (15)	0,3112 (3)	0,3816 (19)
gauche-3-metil-1-butén	0,3268 (18)	0,3397 (15)	0,3822 (4)	0,4501 (13)
1,2-butadién	0,3647 (10)	0,3784 (6)	0,4179 (4)	0,4738 (18)
transz-1,3-pentadién	0,5106 (13)	0,5331 (9)	0,6015 (3)	0,6712 (15)
cisz-1,3-pentadién	0,4379 (12)	0,4581 (8)	0,5111 (2)	0,5678 (14)
izoprén	0,1928 (23)	0,2096 (16)	0,2407 (4)	0,2730 (9)
propin	0,6584 (16)	0,6889 (12)	0,7715 (2)	0,8278 (6)
1-butin	0,6587 (16)	0,6850 (12)	0,7730 (1)	0,8502 (9)

<i>transz</i> -1-pentin	0,7027 (17)	0,7335 (13)	0,8219 (2)	0,9051 (7)
<i>gauche</i> -1-pentin	0,6219 (19)	0,6422 (17)	0,7398 (4)	0,8291 (8)
3-metil-1-butin	0,6123 (15)	0,6371 (12)	0,7269 (1)	0,8094 (12)
1-hexin	0,7569 (9)	0,7855 (5)	0,8812 (6)	0,9715 (17)
3,3-dimetil-1-butin	0,5629 (15)	0,5871 (11)	0,6775 (2)	0,7632 (15)
1-butén-3-in	0,4908 (123)	0,5016 (128)	0,5557 (152)	0,5760 (161)
1-pentén-3-in	0,3963 (40)	0,4190 (37)	0,4663 (29)	0,5231 (21)
<i>cisz</i> -3-pentén-1-in	0,8323 (7)	0,8546 (10)	0,9583 (22)	1,0374 (33)
<i>transz</i> -3-pentén-1-in	1,0450 (1)	1,0790 (2)	1,2027 (13)	1,2873 (21)
2-metil-1-butén-3-in	0,4330 (16)	0,4527 (12)	0,5284 (3)	0,5742 (12)

2. táblázat

Alifás szénhidrogének kísérleti és számított dipólusmomentumai (Debye) (a jelöléseket illetően a szövegre hivatkozunk)

Molekulák	Kísérleti értékek, $\mu(\text{exp})$	Számított értékek, $\mu(\text{calc})$	Különbségek, $\mu(\text{exp}) - \mu(\text{calc})$	Becsült értékek, $\mu(\text{est})$
propán	0,084 (A, [11])	0,0742 (*)	0,0098	0,074
izobután	0,132 (A, [11])	0,1148 (*)	0,0172	0,115
izopentán	0,13 (C, [11])	0,0826 (+)	0,0474	0,083
propén	0,366 (A, [11])	0,3711 (*)	-0,0051	0,372
<i>cisz</i> -1-butén	0,438 (A, [11])	0,4227 (*)	0,0153	0,423
<i>skew</i> -1-butén	0,359 (A, [11])	0,3543 (*)	0,0047	0,355
<i>cisz</i> -2-butén	0,253 (A, [11])	0,2536 (*)	-0,0006	0,254
izobutén	0,503 (A, [11])	0,5540 (-)	0,0510	0,555
1-pentén	0,5 (Q, [11])	0,3682 (!)	0,1318	0,369
<i>transz</i> -3-metil-1-butén	0,320 (A, [11])	0,3112 (*)	0,0088	0,312
<i>gauche</i> -3-metil-1-butén	0,398 (A, [11])	0,3822 (*)	0,0158	0,383
1,2-butadién	0,403 (A, [11])	0,4179 (*)	-0,0149	0,419
<i>transz</i> -1,3-pentadién	0,585 (A, [11])	0,6015 (*)	-0,0165	0,602
<i>cisz</i> -1,3-pentadién	0,500 (B, [11])	0,5111 (*)	-0,0111	0,512
izoprén	0,25 (A, [11])	0,2407 (*)	0,0093	0,241
propin	0,784 (A, [11])	0,7715 (*)	0,0125	0,773
1-butin	0,80 (C, [11])			
		0,7730 (*)	0,0090	0,774
<i>transz</i> -1-pentin	0,842 (A, [11])	0,8219 (*)	0,0201	0,823
<i>gauche</i> -1-pentin	0,77 (C, [11])	0,7398 (+)	0,0302	0,741
3-metil-1-butin	0,721 (A, [13])	0,7269 (*)	-0,0059	0,728
1-hexin	0,83 (Ci, [11])	0,8812 (+)	-0,0512	0,883
3,3-dimetil-1-butin	0,661 (A, [11])	0,6775 (*)	-0,0165	0,679
1-butén-3-in	0,22 (B, [11])	0,5556 (!)	-0,3356	0,556
1-pentén-3-in	0,66 (B, [11])	0,4663 (!)	0,1937	0,467
<i>cisz</i> -3-pentén-1-in	0,78 (B, [11])	0,9581 (!)	-0,1781	0,960
<i>transz</i> -3-pentén-1-in	1,06 (C, [11])	1,2027 (!)	-0,1427	1,205
2-metil-1-butén-3-in	0,513 (B, [11])	0,5284 (*)	-0,0154	0,529

jük. A belső elektronok figyelembevétele az elektronkorrelációs számításokban — mások tapasztalataival összhangban¹⁶ — elhanyagolható mértékű változást okozott a számított molekulageometriákban. Az 1. táblázatban az RMP2(FC)/6-311G**

egyensúlyi molekulageometriákon, különböző bázisokkal számított RHF dipólusmomentum-vektorok normáit adtuk meg. A táblázatban zárójelben feltüntettük a kísérleti eredményektől való százalékos relatív eltérés abszolút értékét is. A kísérleti

eredmények részletekbe menő vizsgálata előtt végezzünk egyszerű lineáris regressziós számításokat — a $\mu(\text{exp}) = \beta \cdot \mu(\text{számított})$ formula alapján — a számított és a kísérleti értékek között. A különböző ab initio kvantumkémiai modellekre kapott β regressziós koeficiens, ρ lineáris korrelációs koeficiens és σ rmsd (root mean square deviation = az átlagos négyzetes eltérés négyzetgyöke) paraméterek a 3. táblázatban láthatók. A 3. táblázat adataiból megállapítható, hogy az RHF/6-31G és az RHF/6-311G** skaláris értékek állnak legközelebb a skaláris kísérleti értékekhez. A kísérleti dipólusmomentum-vektorokkal való összehasonlítás után, az RHF/6-311G** dipólusmomentum-vektorok adódtak a legjobbaknak. A következőkben a kísérleti eredményeket összevetjük a legjobbnak talált RHF/6-311G**/RMP2(FC)/6-311G** ab initio kvantumkémiai modellel kapott számítási eredményekkel.

3. táblázat

A kísérleti adatokra végzett lineáris regressziós számítások eredményei (β : regressziós koeficiens, ρ : lineáris korrelációs koeficiens, σ : rmsd (Debye))

Modell	β	ρ	σ/D
RHF/STO-3G	1,37826	0,98962	0,08201
RHF/3-21G	1,03802	0,98747	0,09006
RHF/4-31G	1,06668	0,98989	0,08095
RHF/6-31G	1,02873	0,99044	0,07873
RHF/6-31G*	1,11534	0,98627	0,09423
RHF/6-31G**	1,07400	0,98714	0,09122
RHF/6-311G**	0,95438	0,98791	0,08849
RHF/6-311++G**	0,86821	0,99023	0,07959

A 2. táblázat második oszlopa az RMP2(FC)/6-311G** geometriákon számított RHF/6-311G** elektromos dipólusmomentum-vektorok normáit ($\mu(\text{calc})$) tartalmazza. A harmadik oszlop az experimentális és a számított skaláris értékek közötti különbséget adja meg. Nem szabad azonban megfeledkeznünk arról, hogy

$$\text{Norm}[\mu(\text{exp}) - \mu(\text{calc})] \geq \text{Norm}[\mu(\text{exp})] - \text{Norm}[\mu(\text{calc})] = \mu(\text{exp}) - \mu(\text{calc}) \quad (1)$$

azaz a reálisabb összehasonlítás érdekében a dipólusmomentum-vektorok különbségvektorának a normáját kell számítanunk.

Az 2. táblázat adataiból látszik, hogy legtöbb esetben a számított érték igen közel esik a kísérleti értékhez. Az igen jó egyezést (sok esetben a becsült kísérleti hibán belül) a számított érték mellett a (*) szimbólum jelzi. A 27 esetből 18 eset tartozik ebbe a kategóriába. Ezek túlnyomó

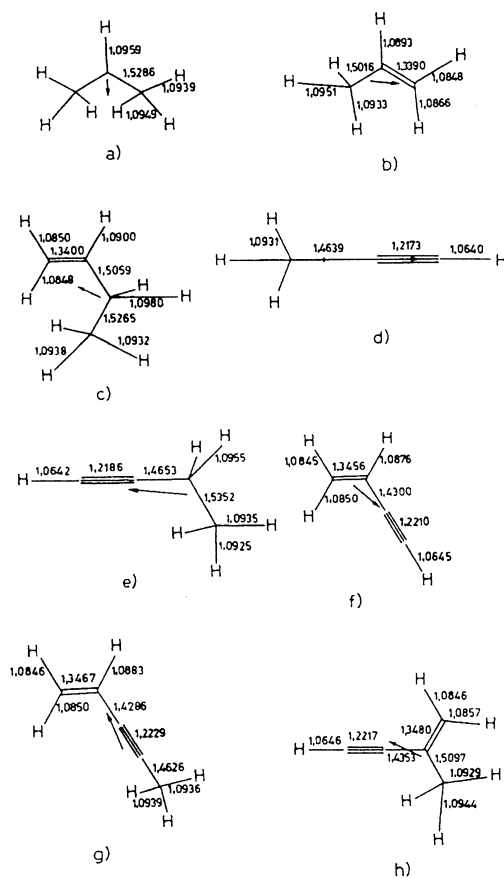
része (16) A osztályba tartozó kísérleti érték, azaz igen pontos. A maradék kettő B osztályba tartozik. A 18 kitűnő egyezéssel túl 3 esetben (*gauche*-1-pentin, 1-hexin és izopentán) az eltérés gyakorlatilag a becsült kísérleti pontosságon belül van. A táblázatban (+) jel áll a számított értékek mellett. Ezek a kísérleti eredmények azonban a C osztályba tartoznak.

A fennmaradó 6 esetben jelentős az eltérés a kísérleti értékektől. A 2. táblázatban a (!) jel hívja fel a figyelmet erre a tényre. Ezen kísérleti értékek közül egy esik az A osztályba (izobutén), 3 esik a B osztályba, egy esik a C osztályba és egy esik a Q osztályba. (Ez utóbbi esetben a jelentős eltérés — figyelembe véve, hogy a kísérleti érték igen bizonytalan — nem meglepő.) Az izobuténmolekulát kivéve az eltérések igen súlyosak: pl. az 1-butén-3-in-molekula esetén a számított érték több, mint kétszerese a kísérleti értéknek. Az 1-pentén-3-in és az 1-butén-3-in-molekulák polarítására elméletileg fordított sorrend adódik. A kísérleti eredmények szerint az 1-pentén-3-in-molekula polárisabb, mint az 1-butén-3-in-molekula.

Lineáris regressziót végezve a $\mu(\text{exp}) = \beta \cdot \mu(\text{calc})$ összefüggés alapján a (*)-gal jelölt értékpárookra, a következő eredményeket kapjuk a β regressziós koeficiensre, a ρ lineáris korrelációs koeficiensre és a σ rmsd paraméterre: $\beta = 1,00158$, $\rho = 0,99970$ és $\sigma = 0,0126$ D. Látható, hogy az illesztés igen jó: a β jó közelítéssel 1-nek vehető, s a ρ értéke igen közel áll az 1-hez. A σ kis értéke pedig azt jelzi, hogy a számított dipólusmomentumok alapján jó becslést tehetünk a kísérleti értékekre. A 2. táblázat negyedik oszlopában a lineáris összefüggés alapján számított dipólusmomentumok, $\mu(\text{est})$, láthatók.

Az 1. ábra néhány molekula esetén mutatja a számított egyensúlyi molekulageometriákat és dipólusmomentum-vektorokat. A jobb áttekinthetőség érdekében csak a kötőhosszakat tüntettük fel. A dipólusmomentum-vektorokat skáláztuk, s a pozitív töltésseloszlás centruma a dipólusmomentum-vektorok felezőpontjára esik.

A számítási eredményekből a következő általános következtetések vonhatók le: (i) alifás alkánok esetén a metilcsoport elektronszívó a metilén-csoportéhoz képest, azaz a metilcsoport a molekula negatív végén található, (ii) alifás alkének és alkinek esetén az alkilcsoport a molekula pozitív végét alkotja. Ezek a megállapítások összhangban vannak a kísérleti eredményekkel¹⁷ és a korábbi elméleti vizsgálatokkal^{18,19}. Az is látszik, hogy (iii) az etinilcsoport a vinilcsoportéhoz képest elektronszívó. A következőkben néhány molekula esetén



1. ábra

Néhány alifás szénhidrogén-molekula
RMP2(FC)/6-311G** egyensúlyi molekulageometriája
(Å) és RHF/6-311G**/RMP2(FC)/6-311G**
dipólusmomentum-vektora

összehasonlítjuk a számítási és a kísérleti eredményeket.

A propánmolekula kísérletileg meghatározott főtételenségi momentumai²⁰: $I_a = 17,3083$, $I_b = 59,8540$ és $I_c = 67,7748$ amu Å². Az r_s molekulageometria²⁰ esetén számított értékek: $I_a = 17,205$, $I_b = 59,542$ és $I_c = 67,397$ amu Å². Ha az RMP2(FC)/6-311G** egyensúlyi molekulageometriát tekintjük, akkor a következő értékeket kapjuk: $I_a = 17,2344$, $I_b = 59,6661$ és $I_c = 67,4826$ amu Å². Látható, hogy ezek az értékek közelebb állnak a kísérleti értékekhez, mint az r_s molekulageometriára kaptak. Az r_s molekulageometrián számított RHF/6-311G** dipólusmomentumvektor skaláris értéke: $\mu = 0,0734$ D. A 2. táblázat mutatja, hogy az RMP2(FC)/6-311G** mo-

lekulageometrián számított RHF/6-311G** érték igen közel áll ehhez.

Az izobutánmolekula esetén is hasonló következtetések vonhatók le. A számított RMP2(FC)/6-311G** egyensúlyi molekulageometria közelebb áll az r_e molekulageometriához, mint az r_s molekulageometria²¹. Az RMP2(FC)/6-311G** molekulageometria esetén számított főtételenségi momentumok: $I_a = I_b = 64,6869$ és $I_c = 111,4419$ amu Å².

Az 1. és a 2. táblázatokból az is látható, hogy alifás alkánok esetén az RHF/6-311+G** dipólusmomentumok közelebb állnak a kísérleti értékekhez, mint az RHF/6-311G** dipólusmomentumok. Ez a tény összhangban van mások tapasztalataival¹⁹ is. Az 1. táblázat adatai szerint az RMP2(FC)/6-311G** egyensúlyi molekulageometriákon a következő RHF/6-311+G** dipólusmomentumok adódnak: propán: 0,0853 D, izobután: 0,1269 D és izopentán: 0,0924 D. Több, mint valószínű, hogy ez utóbbi érték sokkal jobb becslés az experimentális értékre, mint a 2. táblázatban megadott 0,13 D érték. Meg kell azonban azt is említenünk, hogy alifás alkánok esetén az RMP2/6-311+G** egyensúlyi molekulageometriák rosszabbak, mint az RMP2/6-311G** egyensúlyi molekulageometriák, s ugyanez általánosan igaz az alifás szénhidrogénekre.

A propilénmolekula esetén több MW kísérleti molekulageometriát is találhatunk az irodalomban^{22,23}. A Lide és Christensen által közölt alapállapotú r_s molekulageometria²² az általunk megadott pontosságon belül megegyezik az általunk számított egyensúlyi molekulageometriával. Érdekes azonban megemlíteni, hogy a metilcsoport hidrogénatomjai esetén nagy a kísérleti bizonytalanság. (A hidrogénatomok pontos helyzetét általában egyébként is nehéz meghatározni²⁴.) Ha az általunk közölt r_s molekulageometria esetén számítjuk a főtételenségi momentumokat, akkor a következő értékeket kapjuk²²: $I_a = 10,927$, $I_b = 54,159$ és $I_c = 61,981$ amu Å². Ezek azonban különböznek az általunk meghatározott experimentális értékektől: $I_a = 10,97 \pm 0,05$, $I_b = 54,3274$ és $I_c = 62,1491$ amu Å². (Az I_a esetén jelentős a kísérleti bizonytalanság.) Látható, hogy a számított I_b és I_c értékek kisebbek az experimentális értékeknél. Az általunk számított RMP2(FC)/6-311G** egyensúlyi molekulageometriára a következő főtételenségi momentumok adódnak: $I_a = 10,932$, $I_b = 54,334$ és $I_c = 62,173$ amu Å². Azonnal látszik, hogy ezek az értékek közelebb állnak a kísérleti értékekhez. (I_a esetén az egyezés a kísérleti pontosságon belül teljesül.) Ez is azt mutat-

ja, hogy a számított egyensúlyi molekulageometria igen közel van az r_e molekulageometriához. (Közlebb, mint az r_s molekulageometria.) A kísérleti alapállapotú dipólusmomentum-vektor a és b tengelyekre vonatkozó komponensei: $\mu_a = 0,360$ D és $\mu_b = 0,066$ D. Az általunk számított értékek: $\mu_a = 0,362$ D és $\mu_b = 0,082$ D. Az egyezés itt is kitűnő. Ha az r_s molekulageometrián²² számítjuk az RHF/6-311G** dipólusmomentumot, akkor $\mu = 0,3748$ D-t kapunk. A Harmony és munkatársai által javasolt r_m^p molekulageometria²³ esetén a számított dipólusmomentum: $\mu = 0,3753$ D. Ez gyakorlatilag nem különbözik az előbbi értéktől, s mindkettő közel áll az általunk számított 0,3711 D értékhez.

Az 1-butin molekula esetén a kísérleti alapállapotú dipólusmomentum-vektor a és b tengelyekre vonatkozó komponensei¹²: $\mu_a = 0,763$ és $\mu_b = 0,170$ D. Az általunk számított értékek: $\mu_a = 0,758$ és $\mu_b = 0,150$ D. Az egyezés kitűnő. A kérdéses cikkben azonban nem közöltek kísérleti molekulageometriát, így nem tudunk összehasonlítást tenni.

Tekintsük most az 1-butén-3-in²⁵ és az 1-pentén-3-in²⁶ molekulákat. Pople és munkatársai részletesen tanulmányozták az 1-butén-3-in molekula geometriáját és elektronszerkezetét HF szinten¹⁸. Érdemes megemlíteni, hogy ők a kérdéses molekula kísérleti dipólusmomentumaként 0,4 D-t említenek²⁷. Sobolev és munkatársai által megadott experimentális érték 0,44 D²⁸. Ezek jóval nagyobbak a kézikönyvben¹¹ szereplő 0,22 D értéknél²⁵. Ha az 1-butén-3-in molekula esetén az RMP2(FC)/6-311G** egyensúlyi molekulageometria helyett az elektrondiffrakciós módszerrel meghatározott r_g molekulageometriát²⁹ használjuk, akkor a dipólusmomentum-vektor nagyságára 0,51 D-t kapunk az RHF/6-311G** SCF hullámfüggvény segítségével. Ez az érték közel van az általunk számított 0,556 D értékhez. Meg kell azonban említenünk, hogy az r_g kísérleti molekulageometria meghatározásakor a vinilesoport hidrogénatomjai helyzetére vonatkozóan bizonyos feltételezéssel éltek: jelesen a C-H távolságokat azonosnak vették. Ez a kérdéses kísérleti geometria pontosságát nyilvánvalóan befolyásolja. A kísérleti kötéshosszak: C=C: 1,344 Å, =C-C=: 1,430 Å és C≡C: 1,215 Å. Az első két esetben az értékek gyakorlatilag a mérési pontosságon belül megegyeznek az általunk számítottakkal és ugyanez mondható el a kötésszögekre is. Mindezek alapján megállapítható, hogy a kísérleti és a számított molekulageometriák közel esnek egymáshoz. A propén, a propin és az 1-butén-3-in molekulákra kapott számítási eredmények alapján pedig kvalita-

tíve is belátható, hogy az 1-pentén-3-in molekula kevésbé poláris, mint az 1-butén-3-in molekula és a dipólusmomentum-vektor az 1. ábrán közölt irányú.

Érdemes egy kicsit részletesebben megvizsgálni az RHF dipólusmomentumokat a problematikusabb esetekben. Az 1. táblázatban közölt számítási eredmények szerint — nem számítva az RHF/STO-3G modellt — az 1-pentén-3-in-molekula dipólusmomentuma minden esetben kisebb, mint az 1-butén-3-in-molekula dipólusmomentuma. A 2-metil-1-butén-3-in-, a trans-3-pentén-1-in- és a cis-3-pentén-1-in-molekulák esetén a számítási eredmények összhangban vannak a kísérleti eredményekkel. Az 1-butén-3-in- és az 1-pentén-3-in-molekulák esetén a kérdésre a végső választ a kísérletnek kell megadni.

Ezt a munkát az Agency of Industrial Science and Technology (AIST, MITI, Japán) támogatta. A szerzők egyike (T. Gy.) AIST vendégkutatóként dolgozott Tsukubában (Japán). Ezúton is köszönjük az AIST Supercomputer Center által biztosított CPU időt.

Összefoglalás

Az alifás szénhidrogénmolekulák esetén részletesen vizsgáltuk az RHF SCF elektromos dipólusmomentum-vektorok függését a molekuláris elektron-hullámfüggvény és az egyensúlyi molekulageometria minőségétől. Megállapítottuk, hogy az MP2 szinten számított alapállapotú egyensúlyi molekulageometriák igen közel vannak a kísérleti értékekhez. A rezgési alapállapotra vonatkozó kísérleti állandó elektromos dipólusmomentum-vektorokkal való összehasonlítás révén az RHF/6-311G** dipólusmomentum-vektorokat találtuk a legjobbaknak. A számítási eredmények alapján jobb becslést tudtunk adni az izopentán és az 1-pentén molekulák kísérleti dipólusmomentumára az irodalomban közölt értékeknél.

Ab initio quantum chemical calculations for aliphatic hydrocarbon molecules, I. Analysis of Hartree-Fock SCF permanent electric dipole moment vectors. Gy. Tasi, F. Mizukami and I. Pálinkó

In this work the influence of the quality of the molecular electronic wavefunction and equilibrium molecular geometry on the RHF SCF electric dipole moment vectors has been studied. The MP2 ground state equilibrium molecular geometries were found to be close to the experimental ones. The RHF/6-311G** dipole moment vectors

proved to be superior to others as was revealed by comparison with the experimental ground vibrational state electric dipole moment vectors. Moreover, we could give better predictions for the experimental dipole moments of isopentane and 1-pentene molecules than those reported previously.

IRODALOM

- ¹ M.J.S. Dewar, W.J. Thiel: *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4899. 1977.
- ² M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart: *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3902. 1985.
- ³ J.J.P. Stewart: *J. Comp. Chem.*, **10**, 209. 1989.
- ⁴ M.J.S. Dewar, C. Jie, J. Yu: *Tetrahedron*, **49**, 5003. 1993.
- ⁵ G. Tasi, I. Pálinkó: *Topics in Current Chemistry*, **174**, 45. 1995.
- ⁶ Tasi, G., Kíricsi, I., Förster, H.: *Magy. Kém. Folyóirat*, **97**, 441. 1991; G. Tasi, I. Kíricsi, H. Förster: *J. Comp. Chem.*, **13**, 371. 1992; G. Tasi, I. Pálinkó, L. Nyerges, P. Fejes, H. Förster: *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **33**, 296. 1993.
- ⁷ Gaussian 94, Revision B.3, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, T. Keith, G.A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham, V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, C.Y. Peng, P.Y. Ayala, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, E.S. Replogle, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, J.S. Binkley, D.J. Defrees, J. Baker, J.P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J.A. Pople: Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.
- ⁸ G. Tasi, I. Pálinkó, J. Halász, G. Náray-Szabó: *PcMol: Semiempirical Calculations on Microcomputers*, CheMicro Limited, Budapest, 1992.
- ⁹ C. Möller, M.S. Plesset: *Phys. Rev.*, **46**, 618. 1934.
- ¹⁰ W.J. Hehre, L. Radom, P.R. Schleyer, J.A. Pople: *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, 1986.
- ¹¹ D.R. Lide, H.P.R. Frederikse, (eds.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics* 76th ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 1995.
- ¹² B.M. Landsberg, R.D. Suenram: *J. Mol. Spectr.*, **98**, 210. 1983.
- ¹³ A.R. Mochel, A. Bjoerseth, C.O. Britt, J.E. Boggs: *J. Mol. Spectr.*, **48**, 107. 1973.
- ¹⁴ Y. Yamaguchi, Y. Osamura, J.D. Goddard, H.F. Schaffer III: *A New Dimension to Quantum Chemistry: Analytic Derivative Methods in Ab Initio Molecular Electronic Structure Theory*, Oxford University Press, New York, 1994.
- ¹⁵ G. Tasi, F. Mizukami, I. Pálinkó: előkészületben.
- ¹⁶ J.A. Pople, M. Head-Gordon, D.J. Fox, K. Raghavachari, L.A. Curtiss: *J. Chem. Phys.*, **90**, 5622. 1989.
- ¹⁷ J.S. Muentner and W.W. Laurie: *J. Chem. Phys.*, **45**, 855. 1966.
- ¹⁸ W.J. Hehre J.A. Pople: *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6941. 1975.
- ¹⁹ D.E. Williams: *J. Comp. Chem.*, **15**, 719. 1994.
- ²⁰ D.R. Lide: *J. Chem. Phys.*, **33**, 1514. 1960.
- ²¹ D.R. Lide: *J. Chem. Phys.*, **33**, 1519. 1960.
- ²² D.R. Lide, D. Christensen: *J. Chem. Phys.*, **35**, 1374. 1961.
- ²³ H.S. Tam, J.I. Choe, M.D. Harmony: *J. Phys. Chem.*, **95**, 9267. 1991.
- ²⁴ H.W. Kroto: *Molecular Rotation Spectra*, Dover Publications, New York, 1992.
- ²⁵ C. Hirose: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **43**, 3695. 1970.
- ²⁶ T.D. Gierke, S.L. Hsu, W.H. Flygare: *J. Mol. Spectr.*, **40**, 328. 1971.
- ²⁷ R.D. Nelson, D.R. Lide, A.A. Maryott: *Natl. Stand. Ref. Data Ser., Natl. Bur. Stand.*, No. 10. 1967.
- ²⁸ G.A. Sobolev, A.M. Scherbakov, P.A. Akishin: *Optics and Spectry.*, **12**, 78. 1962.
- ²⁹ T. Fukuyama, K. Kuchitsu, Y. Morino: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42**, 379. 1969.

Szeged, JATE Alkalmazott Kémiai Tanszék
Érkezett: 1996. VIII. 21.
Közlésre elfogadtuk: 1996. XI. 21.