

Dynamiske simuleringer av S_N2 - og $E2$ -reaksjoner i
gassfase

Kjetil André Jakobsen

7. januar 2005

Innhold

1	Introduksjon	7
1.1	Vitenskapelig motivasjon og problemstilling	7
1.1.1	Nukleofile substitusjonsreaksjoner	7
1.1.2	Hovedhypotese, testimplikasjoner og problemstilling	8
1.1.3	Problemløsning og metoder	9
1.2	Organisering og innhold	9
1.2.1	Del I: Teori	9
1.2.2	Del II: Resultater	10
1.2.3	Del III - Tillegg	11
I	Teori	13
2	Mange-partikkelproblemet	15
2.1	Kvantekjemi og datamaskinen	15
2.1.1	Datamaskinen som laboratorium	15
2.1.2	Datamaskinen løser ikke alle problemer!	16
2.2	Viktig bakgrunn - kvantemekanikken	17
2.2.1	Schrödinger-ligningen	17
2.2.2	Born–Oppenheimer-approksimasjonen	18
2.2.3	Kjernenes bevegelser på potensialflaten	19
2.3	Stasjonære punkter på potensialflaten	20
2.3.1	Geometriske deriverte	20
2.3.2	Lokale og globale minima	21
2.3.3	Førsteordens sadelpunkter	22
2.4	Klassiske trajektorier	23
2.4.1	Newtons bevegelsesligninger	23
2.4.2	Trajektorier i faserommet	24
3	Beregning av elektronisk struktur	27
3.1	Kvantekjemiske standardmodeller	27
3.1.1	Konstruksjon av bølgefunksjoner	27
3.1.2	Hartree–Fock-metoden	28
3.1.3	Korrelasjonsenergi	29
3.1.4	Korrelerte metoder	30
3.2	Basissett	34
3.2.1	Konstruksjon av basisfunksjoner	34
3.2.2	Pople Style Basis Set	35
3.3	Teorinivåenes nøyaktighet	36
3.3.1	Feil i kvantekjemiske beregninger	36
3.3.2	Beskrivelse av kjemiske reaksjoner	37

4	Molekylfysikk og statistisk mekanikk	39
4.1	Molekylfysikk	39
4.1.1	Molekylære rotasjoner	39
4.1.2	Molekylære vibrasjoner	40
4.2	Statistisk mekanikk	42
4.2.1	Boltzmanns fordeling	42
4.2.2	Den molekylære partisjonsfunksjonen	43
4.2.3	Modenes midlere energier	45
4.2.4	Ekvipartisjonsteoremet og hastighetsfordeling	45
4.2.5	Ensembler	46
5	Beregning av klassiske trajektorier	49
5.1	Sampling av initielle betingelser	49
5.1.1	Generelt om sampling	49
5.1.2	Monte Carlo-metoder	50
5.1.3	Sampling av rotasjonelle moder	50
5.1.4	Sampling av vibrasjonelle moder	50
5.1.5	Sampling av orientering og støtparameter	51
5.2	Integrasjon av bevegelsesligningene	52
5.2.1	Kartesisk integrasjon	52
5.2.2	Integrasjon i normalmoder	54
5.2.3	Predictor-corrector-metoden	55
5.3	Analyse av trajektorier	55
5.3.1	Produktanalyse	55
5.3.2	Fragmentanalyse	56
6	Kjemiske reaksjoner	57
6.1	Generelt om kjemiske reaksjoner	57
6.1.1	Elementære reaksjoner	57
6.1.2	Reaksjonsmekanismer og barrierer	58
6.2	Kinetikk og kollisjonsteori	59
6.2.1	Hastighetskonstanten	59
6.2.2	Kollisjoner i gassfase	59
6.3	Organiske reaksjoner	60
6.3.1	Polare prosesser	60
6.3.2	Nukleofile substitusjonsreaksjoner	61
6.3.3	Reaksjonsmekanismen S_N2	61
6.3.4	Reaksjonsmekanismen S_N1	62
6.4	Mer om reaksjonen S_N2	63
6.4.1	Nukleofil substitusjonsreaksjon - en klassiker	63
6.4.2	S_N2_F - et viktig reaksjonsalternativ?	65
II	Resultater	67
7	Reaktantene H_2O og $R-OH_2^+$	69
7.1	Vann og alkoholer	69
7.1.1	Vannmolekylet	69
7.1.2	Alkoholer	70
7.2	Bindingen $C_\alpha-O$ i alkoholer	71
7.2.1	Dissosiasjonsenergien til $R-OH_2^+$	71
7.2.2	Bindingsenergien til $t-Bu-OH_2^+$	73
7.2.3	Potensialscanning av bindingen $C_\alpha-O$	74
7.3	Reaktantene i gassfase	76

7.3.1	Trajektorier av t-Bu-OH ₂ ⁺	76
7.3.2	Tidsutviklingen til bindingslengden $R(C_{\alpha}O)$	78
7.3.3	Simuleringstid og tidsforbruk	80
7.4	Diskusjon og konklusjon	80
8	Potensialflatene til systemene [H₂O,R-OH₂⁺]	83
8.1	Reaktive scenarier i gassfase	83
8.1.1	Bimolekylære reaksjoner	83
8.1.2	Andre muligheter	85
8.2	Viktige strukturer	85
8.2.1	Konfigurasjoner for [H ₂ O,t-Bu-OH ₂ ⁺]	85
8.2.2	Optimeringsdetaljer	85
8.2.3	Kritiske punkter på PES til [H ₂ O,t-Bu-OH ₂ ⁺]	85
8.3	Potensialflaten og energibetraktninger	89
8.3.1	Beregning av energidifferanser	89
8.3.2	Energibarrierer for S _N 2-prosesser	90
8.3.3	Bølgefunksjon og BSSE	91
8.3.4	Potensial-energidagram for [H ₂ O,t-Bu-OH ₂ ⁺]	91
8.4	Trajektorier fra overgangstilstander	93
8.4.1	Sampling og symplektisk metodikk	94
8.4.2	Trajektorier fra TS(S _N 2 _B)	94
8.4.3	Trajektorier fra TS(S _N 2 _F)	96
8.4.4	Trajektorier fra TS(E2)	99
8.5	Trajektorier fra minima	101
8.5.1	Stabiliteten til forsidekomplekset	101
8.5.2	Stabiliteten til baksidekomplekset	101
8.6	Diskusjon og konklusjon	102
9	Direkte kollisjoner mellom H₂O og R-OH₂⁺	105
9.1	Forventninger og forutsetninger	105
9.2	Eksperimentelle betingelser	106
9.2.1	Oppsettet for bombardementet	106
9.2.2	Ion-molekyl-modell	107
9.2.3	Addering av translatorisk energi	108
9.3	Innledende kanonader	110
9.3.1	Overlagt bakholdsangrep	110
9.3.2	Kollisjoner på enkle flater	111
9.3.3	Regnetid for simuleringene	112
9.3.4	Ønskeliste for kollisjonsforsøkene	112
9.4	Klassifisering av trajektorieutfall	113
9.4.1	Forbipassering	114
9.4.2	Tilnærmede elastiske støtprosesser	114
9.4.3	Tilbakedissosiering til reaktanter	115
9.4.4	Dissosiasjonsreaksjonen	116
9.4.5	Reaksjonen E2	118
9.4.6	Reaksjonen S _N 2 _B og dens avarter	120
9.4.7	Reaksjonen S _N 2 _F og dens avarter	123
9.4.8	Dannelse av stabilt O-kompleks	130
9.4.9	Hydratisert t-Bu ⁺	131
9.5	Statistisk fordeling	132
9.6	Diskusjon og konklusjon	133
9.6.1	Modellering	133
9.6.2	<i>Sterisk effekt</i> - hensiktsmessig begrep?	134

10 Systemene [HF,R-FH⁺]	137
10.1 Reaktantene HF og R-FH ⁺	137
10.1.1 Hydrogenhalogenidet HF	137
10.1.2 Substratene R-FH ⁺	138
10.2 Konfigurasjoner og energidifferanser	139
10.2.1 Viktige strukturer	139
10.2.2 Konfigurasjonenes geometriske karakteristika	140
10.2.3 Relative energidifferanser	142
10.3 Trajektorier fra TS(S _N 2)	143
10.3.1 Simulering av Waldens inversjon	143
10.3.2 Simulering av retentiv transformasjon	145
10.4 Diskusjon og konklusjon	145
11 Dynamikkberegninger - en kjemisk kunnskapskilde?	149
11.1 Bruk av dynamiske simuleringer	149
11.2 Trajektorier og gassfase	149
11.3 Simuleringer er teoriavhengige!	150
11.4 Trajektorieberegning - <i>semiklassisk</i> metode	150
11.5 Helt nødvendig: Informasjonsteknologi	150
11.6 Fra reaktanter til direkte kollisjoner	151
III Tillegg	153
A Filmatiserte trajektorier	155
A.1 Filmer fra kapittel 7	155
A.1.1 Stabil t-Bu-OH ₂ ⁺	155
A.1.2 Bindingen C _α -O brytes i t-Bu-OH ₂ ⁺	155
A.2 Filmer fra kapittel 8	155
A.2.1 Simulering av Waldens inversjon fra TS(S _N 2 _B)	155
A.2.2 Simulering av retentiv reaksjon fra TS(S _N 2 _F)	155
A.2.3 Simulering av E2-reaksjonen fra TS(E2)	155
A.3 Filmer fra kapittel 9	156
A.3.1 Simulering av elastisk støt	156
A.3.2 Tilbakedissosiering av reaktantkompleks	156
A.3.3 Dissosiasjonsreaksjon	156
A.3.4 Eliminerasjonsreaksjonen E2	156
A.3.5 Kollisjonsaktivert Walden-inversjon	156
A.3.6 Eksempel 1 - retentiv transformasjon	156
A.3.7 Eksempel 2 - bakfra og så forfra	156
A.3.8 Eksempel 3 - variant av forsideombyting	156
A.4 Filmer fra kapittel 10	156
A.4.1 Simulering av reaksjonen S _N 2 _B for [HF,t-Bu-FH ⁺]	156
A.4.2 Simulering av reaksjonen S _N 2 _F for [HF,i-Pr-FH ⁺]	156

Kapittel 1

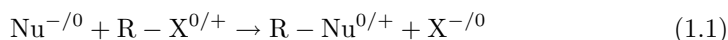
Introduksjon

Innledningen som følger er todelt: I seksjon 1.1 gjøres det kort rede for den vitenskapelige motivasjonen bak undersøkelsene. Deretter formuleres det hvordan problemstillingen som reises vil kunne besvares. Seksjon 1.2 inneholder en knapp beskrivelse av de etterfølgende kapitlene.

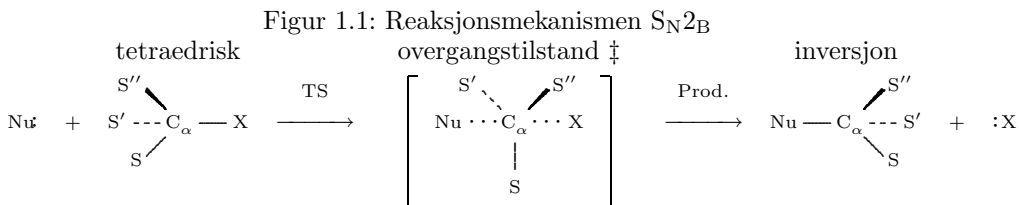
1.1 Vitenskapelig motivasjon og problemstilling

1.1.1 Nukleofile substitusjonsreaksjoner

Dersom man har en lærebok i grunnleggende organisk kjemi for hånden, går det frem at et *nukleofilt* molekyl $\text{Nu}^{-/0}$ og *substratet* $^1 \text{R-X}^{0/+}$ kan reagere kjemisk med hverandre ved *nukleofile substitusjonsreaksjoner*:



Faglitteraturen, se referansene [1] og [2], deler transformasjonen representert ved ligning (1.1) opp i to distinkte klasser: $\text{S}_{\text{N}}2$ og $\text{S}_{\text{N}}1$. Figur 1.1 viser at mekanismen $\text{S}_{\text{N}}2$ fører til at konfigurasjonen rundt det sentrale C-atomet C_{α} blir *invertert* etter nukleofilens bakholdsangrep:



Transformasjonen ovenfor er kinetisk av andre orden og fører til *Waldens inversjon*. *Kirale* substrater som følger alternativet $\text{S}_{\text{N}}1$, som kinetisk sett er av første orden i substratet, gir substitusjonsprodukter med enantiomerfordeling på 50:50. Det er videre allment akseptert at reaksjonsraten r for transformasjonen $\text{S}_{\text{N}}2$ til tertiære substrater i praksis er *neglisjerbar*. Transformasjonstreggheten til $\text{R-X}^{0/+}$, der eksempelvis $\text{R} = \text{t-Bu}$, forklares gjerne med at alle metylgruppene Me rundt alfakarbonet C_{α} *sterisk* sett *forhindrer* nukleofile *bakholdsangrep* av typen $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{B}}$.

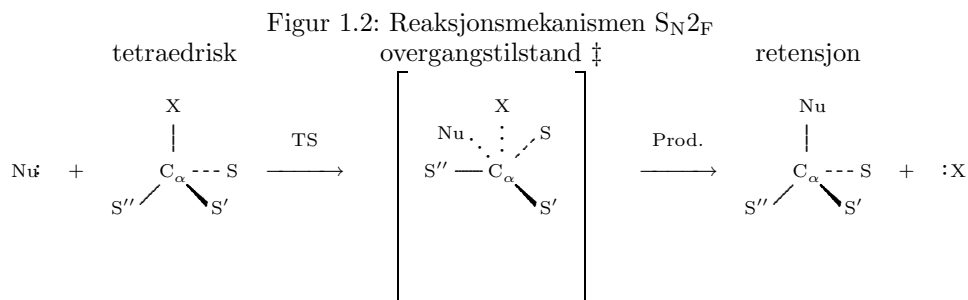
Dersom $\text{Nu} = \text{X} = \text{H}_2\text{O}$ og ligning (1.1) benyttes, fremkommer de *termonøytrale identitetsreaksjonene*: $\text{H}_2\text{O}^* + \text{R-OH}_2^{\dagger} \rightarrow \text{R-O}^*\text{H}_2^{\dagger} + \text{H}_2\text{O}$ der O^* er isotopen ^{18}O . I

¹Substratets *alkylgruppe* R kan være: $\text{Me} = \text{CH}_3$, $\text{Et} = \text{CH}_2\text{Me}$, $\text{i-Pr} = \text{CH}(\text{Me})_2$ og muligens $\text{t-Bu} = \text{C}(\text{Me})_3$.

1999 undersøkte Uggerud og Bache-Andreassen reaktiviteten mellom protonerte alkoholer og vannmolekyler i gassfase, se referanse [3], og oppdaget at den bimolekylære substitusjonsraten r øker i serien $R = \text{Me}, \text{Et}, \text{i-Pr}$ og t-Bu slik at

$$r(3^\circ) > r(2^\circ) > r(1^\circ) > r(\text{metyl}). \quad (1.2)$$

Teoretiske beregninger til Uggerud og Bache-Andreassen i referanse [3] tyder på at substratene med de *største* steriske lastene, t-Bu-OH_2^+ og i-Pr-OH_2^+ , har de beste mulighetene til å følge transformasjonen $\text{S}_{\text{N}}2$. Uggerud og Bache-Andreassen hevder videre at for de mest alkylerte systemene $[\text{H}_2\text{O}, \text{R-OH}_2^+]$, der $R = \text{i-Pr}$ og t-Bu , er det sannsynlig at en *retentiv* bimolekylær substitusjonsmekanisme $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{F}}$ gjør seg gjeldende i tillegg til Waldens invertive reaksjonsforskrift $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{B}}$. Denne mekanismen gir i følge figur 1.2 *retensjon* rundt C_α :



1.1.2 Hovedhypotese, testimplikasjoner og problemstilling

Selv om nukleofile substitusjonsreaksjoner - som er prosjektets hovedtema - har vært gjenstand for intens forskning i tiår, tyder resultatet i fremstilling (1.2) tilhørende seksjonen 1.1.1 at forståelsen av disse transformasjonene fremdeles er *mangelfull*. Den *vitenskapelige drivkraften* ernæres med at det *tviles* på *riktigheten* av en del fremsatte påstander, som danner grunnlaget for den etablerte oppfatningen av *hvordan* omvandlingene i reaksjonsuttrykket (1.1) kan skje, $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{B}}$ vs. $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{F}}$ - og om de kan skje, betydningen av såkalte *steriske effekter*. Undringen resulterer i en antakelse:

Oppgavens hovedhypotese :

For substrater av høy alkyleringsgrad er mekanismen $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{F}}$ vel så viktig som alternativet $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{B}}$ når slike forbindelser gjennomgår bimolekylære nukleofile substitusjonsreaksjoner i gassfase. (1.3)

Hypoteseformuleringen i (1.3) og de data som foreligger som eksperimentelle funn og teoretiske estimater i artikkelen til Uggerud og Bache-Andreassen i kilde [3], utgjør deler av *premissmaterialet*. Fra premissmaterialet kan det *deduseres* eller utledes *testimplikasjoner* eller *prøvbare konsekvenser* med følgende ordklang:

Viktig testimplikasjon :

I simuleringer av direkte kollisjoner mellom de innkommende nukleofiler Nu og tertiære substrater R-X vil antallet av substitusjonsreaksjonene som følger det mekanistiske alternativet $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{F}}$ være minst like stort som antallet av transformasjoner som går via mekanismen $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{B}}$. (1.4)

Dette prosjektet har som mål å klarlegge hvorvidt systemer som $[\text{Nu}, \text{R-X}^+]$ der $\text{Nu} = \text{X} = \text{H}_2\text{O}, \text{HF}$ og $\text{R} = \text{t-Bu}$ har preferanse for frontal- eller bakholdsangrep.

På bakgrunn av undersøkelsene til Uggerud og Bache-Andreassen om protonerte alkoholer, hovedhypotesens (1.3) *intenderte gyldighetsområde* og testimplikasjonen (1.4), formuleres følgende problemstilling:

Prosjektets problemstilling :

Hva blir fordelingen mellom retentive og invertive utfall i simuleringene av nukleofile substitusjonsreaksjoner for systemene $[\text{H}_2\text{O}, \text{t-Bu-OH}_2^+]$ og $[\text{HF}, \text{t-Bu-HF}^+]$ i gassfase? (1.5)

1.1.3 Problemløsning og metoder

For å angripe utfordringen ² i (1.5) vil systemene $[\text{Nu}, \text{R-X}^+]$ der $\text{Nu} = \text{X} = \text{H}_2\text{O}$, HF og $\text{R} = \text{Me}$, Et , i-Pr og t-Bu bli studert med *ab initio* Born–Oppenheimer-molekyldynamikk. Kvantekjemiske metoder og modeller kombineres med *Newtons ligninger* for å beregne de atomære bevegelsene. Molekylenes ulike *bevegelsesmoder* - som rotasjoner, vibrasjoner og translasjon - vil tilføres energimengder som bygger på statistisk fysikk. For å bygge opp de mest sannsynlige initialbetingelsene, slik at molekylene får tildelt representative egenskaper, brukes *sampling* eller *numerisk prøvetaking* for at de etterfølgende beregningene av de *klassiske trajektoriene* skal reflektere og vise de mest typiske særtrekk ved systemene. For å få et inntrykk av produktfordelingen - som er egnet til å *styrke* eller *svekke* hypotesen (1.3) - må det beregnes et betydelig antall trajektorier i håp om å få statistisk signifikante resultater for de største systemene.

For at *observasjonsmaterialet* - som kommer til å foreligge i form av beregnede trajektorier - skal ha nok kraft i seg til å fungere som en mer eller mindre god *bekreftelse* eller *gjendrivelse* av antakelse (1.3), trengs det kunnskaper for å vurdere de forutsetningene testen bygger på. Observasjonene - som skal være en kilde til *belegg* for antakelsens *riktighet* - eventuelt *uriktighet* - er opplagt avhengig av hva slags *modell* for *potensialflaten* som velges. Anvendt *teorinivå* og dets nøyaktighet, oppbygging av ensemblers initialbetingelser ved numerisk prøvetaking, og metoder for løsning av Newtons ligninger for å avsløre kjernenes bevegelser på PES - helst til akseptable regnekostnader - utgjør viktige deler av eksperimentets forutsetninger.

1.2 Organisering og innhold

Det teoretiske fundamentet i del I skal danne et bakteppe av generell kunnskap og etablerte lovmessigheter som trajektoriesimuleringer bygger på. Resultatene av beregningene - som enten styrker eller svekker hypotesen (1.3) - presenteres i del II mens del III inneholder et lite tillegg.

1.2.1 Del I: Teori

- I kapittel 2 presenteres *mange-partikkelproblemet*; molekylenes elektroner og protoner som ustanselig vekselvirker med hverandre og derfor danner karakteristiske strukturer. For å beskrive og behandle den dynamiske utviklingen til slike kjemiske systemer, introduseres viktige begreper som *trajektorie* og *faserom* før det skisseres hvordan *tidsutviklingen* til atomenes forflytninger kan beregnes.
- I Born–Oppenheimer-tilnærmelsen vil systemets *elektroniske energi* $E_e(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ representere den *potensielle energien* i Schrödinger-ligningen som bestemmer

²Fremstillingen i seksjon 1.1.2 gjenkjennes som *hypotetisk-deduktiv metode*.

kjernebevegelsene i molekylet. Kapittel 3 handler om hvordan en kan løse den elektroniske Schrödinger-ligningen $\hat{H}_e\Psi_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_e(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ for å skaffe til veie et *nøyaktig potensial* $E_e(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ de dynamiske beregningene trenger.

- I tillegg til ren translatorisk bevegelse vil molekyler ved romtemperatur både rotere og vibrere. Hovedingrediensene i kapittel 4 er kvantemekanisk behandling av rotasjon og vibrasjon, samt tildelingen av *sannsynlige energiporsjoner* til molekylets ulike *bevegelsesmoder* basert på *statistisk fysikk*.
- Kapittel 5 inneholder en redegjørelse for hvordan *initialbetingelsene* til ensembler av molekyler kan bygges opp ved *sampling* slik at kjernene får *hastigheter*. I tillegg presenteres metodikken som beskriver hvordan *Newtons bevegelsesligninger* for kjernene kan løses - i den hensikt å kunne beregne den dynamiske utviklingen til systemets atomer.
- I kapittel 6 vendes blikket mot kjemiske transformasjoner og *reaksjonsmekanismer* i den organiske kjemien. Begreper og terminologi som benyttes i seksjon 1.1.1 blir forhåpentligvis forklart, konkretisert og delvis illustrert i dette kapitlet. I tillegg er det viktig å bringe frem holdepunkter av nyere dato som kan rokke ved *paradigmet* knyttet til reaksjonen S_N2 .

1.2.2 Del II: Resultater

De kvantekjemiske programpakkene DALTON [4], Gaussian98 [5] og Gaussian03 [6] genererer *rådata* til fremstillingen i del II. Regnearbeid som benyttes er Linux-klyngen til gruppen for teoretisk kjemi ved UiO, og IBM 670 Regatta ved UiB. NOTUR³, Norwegian High Performance Computing Consortium, takkes for meget generøs tildeling av regneressurser.

- Dersom substitusjonen $H_2O^* + R-OH_2^+ \rightarrow R-O^*H_2^+ + H_2O$ skal kunne skje, må alfakarbon-oksygen-bindingen i substratene $R-OH_2^+$ i serien $R = Me, Et, i-Pr$ og $t-Bu$ *brytes* - uansett mekanisme. I kapittel 7 brukes resultater av kvantekjemiske simuleringer for å belyse hvor sterkt H_2O er knyttet til substratens *sentrale karbonatom* C_α . Naturligvis vil den dynamiske utviklingen til $t-Bu-OH_2^+$ i gassfase følges med stor interesse.
- I kapittel 8 undersøkes de stasjonære punktene på PES i tilknytning til aktuelle reaktive scenarier til systemet $[H_2O, t-Bu-OH_2^+]$ nærmere; hvor spesielt transformasjonene S_{N2B} og S_{N2F} vies stor oppmerksomhet. Til slutt presenteres resultater av dynamiske beregninger basert på numerisk prøvetaking av strukturene til *kjemiske overgangstilstander*, som $TS(S_{N2})$, for å visualisere de bimolekulære substitusjonstransformasjonene i gassfase.
- For å besvare problemstillingen (1.5), simuleres *direkte kollisjoner* mellom H_2O og $t-Bu-OH_2^+$ ved trajektorieberegninger. Resultatene av de numeriske eksperimenter fremstilles i kapittel 9. *Klassifiseringen* av utfallene bygger på bakgrunnskunnskaper fra kapitlene 7 og 8.
- *Fluorsystemene* $[HF, R-HF^+]$ i kapittel 10, der $R = Me, Et, i-Pr$ og $t-Bu$, behandles på samme måte som systemene $[H_2O, R-OH_2^+]$ i kapitlene 7 og 8; i den hensikt å finne holdepunkter for at den generelle substitusjonsreaksjonen i ligning (1.1) skjer via de mekanistiske alternativene S_{N2B} og S_{N2F} for molekylene HF og $R-HF^+$.

³Informasjon om NOTUR og *tungregning* ved de ulike anleggene finnes blant annet på net-tadressen: <http://www.notur.org/>

- Kapittel 11 handler om *metodekritiske refleksjoner* knyttet til trajektoriesimuleringer. Det er viktig å kunne gjøre seg opp en mening om hvorvidt *ab initio* Born–Oppenheimer-dynamikk kan gi troverdig kunnskap om kjemiske systemers reaksjonsdynamikk - og til hvilken pris.

1.2.3 Del III - Tillegg

- Mange av *animasjonene* som presenteres underveis i resultatkapitlene fra del II genereres fra trajektoriesimuleringer som er *filmatiserte*, og i tillegg A finnes en oversikt over disse filmsekvensene.

Del I
Teori

Kapittel 2

Mange-partikkelproblemet

Molekyler er sammensatt av ladde partikler der lette elektroner med negativ ladning beveger seg rundt positivt ladde kjerner med mye større masse. I kjemien er de *elektrostatisk kreftene* - som virker mellom partikler med ladning - helt dominerende, og andre fysiske krefter kan neglisjeres. Til enhver tid vil elektronene søke fra hverandre og trekkes mot kjernene. Samtidig vil kjernene unngå hverandre og heller søke mot elektronene. Som et resultat av disse *vekselvirkningene* dannes en *karakteristisk molekylær struktur* med bestemte kjemiske egenskaper.

For å kunne gjennomføre nøyaktige beregninger på molekylers strukturer og deres reaktivitet, må det benyttes presise fysiske lover. Systemer som lar seg eksakt løse består av kun én og to partikler, og er av begrenset kjemisk interesse. Om man derimot vil forsøke og behandle et molekyl som rommer et betydelig antall elektroner og kjerner - som er i konstant bevegelse og gjensidig påvirker hverandre med elektrostatisk krefter - stilles man overfor *mange-partikkelproblemet*.

I dette kapitlet argumenteres det for at utviklingen av raske regnemaskiner har gjort det mulig å håndtere molekyler eller *mange-partikkelsystemer* på en nøyaktig måte. Men rå regnekraft bør helst kombineres med teoretisk innsikt for å vurdere påliteligheten av resultatene som datamaskinen genererer. Deretter presenteres noen viktige ingredienser fra den teoretiske strukturen *kvantemekanikken*, som danner grunnlaget for behandlingen av mange-partikkelproblemet - og en viktig forenkling som gjør at denne vanskelige utfordringen likevel kan bli beregningsmessig overkommelig. Kjernenes bevegelser, som er viktige i forbindelse med kjemiske reaksjoner, beskrives til slutt.

2.1 Kvantekjemi og datamaskinen

2.1.1 Datamaskinen som laboratorium

Mange oppfatter kjemi som et eksperimentelt fag der skumle kjemikalier blandes i hop, og reagerer heftig med hverandre til nye spennende forbindelser. Men kjemisk grunnforskning kan også utføres uten bruk av reagensrør, bunsenbrennere og fargerike løsninger.

Den rivende utviklingen av elektroniske datamaskiner etter den annen verdenskrig har gjort det mulig å studere kjemiske reaksjoner - selv om man ikke står på et tradisjonelt laboratorium iført hvit frakk og vernebriller. Ved hjelp av kompliserte dataprogrammer kan man i dag teoretisk forutsi produktene av en reaksjon, og det er visuelt mulig å beskue reaktantenes ferd og skjebne på monitoren.

Kvantekjemien er den delen av kjemien som beskjeftiger seg med anvendelse av kvantemekanikken på molekyler og faste stoffer. Dette fagfeltet - som raskt ble et

eget, stort forskningsområde etter utviklingen av de raske regnemaskinene på 1960-tallet - forsøker å *modellere* kjemiske prosesser basert på fundamentale fysiske lover *uten* å benytte eksperimentell informasjon ¹.

Simuleringer eller *etterligninger* av kjemiske systemer med basis i *kvantefysikkens* lover kan være et verdifullt supplement til eksperimenter som allerede er gjort. Men kvantekjemien rommer også et betydelig arsenal av prediksjon - som gjør det mulig med stor pålitelighet å forutsi utfallet av forsøk lenge før de faktisk er gjort på laboratoriet. *Kvantekjemikeren* kan derfor bidra med verdifull innsikt i *mikrokosmos* og skaffe til veie informasjon som ellers er nærmest utilgjengelig ved tradisjonelle eksperimenter.

Utviklingen av kvantekjemien skjer i et skjæringspunkt mellom faglige nyvinninger innen kjemi, fysikk, matematikk og informasjonsteknologi. Mens målet er å tilegne seg større kunnskaper om kjemiske prosesser og systemer basert på presise fysiske lovmessigheter, er metodene matematiske og datamaskinen utgjør verktøyet.

Når en ekte kvantekjemiker skal gjøre forsøk, mikses ikke oppveide makroskopiske stoffmengder sammen i reagenskar etterfulgt av røring og oppvarming i håp om at en reaksjon skal finne sted. I stedet for bruk av spatel og erlenmeyerkolber, leses heller strukturenes geometriske koordinater inn i regneanlegget der disse punktene representerer molekylene. De *virtuelle* ² ansamlingene av atomer vil på sin tulleplass i datamaskinen straks utsettes for kreftene i mikrokosmos representert ved snedige *algoritmer* basert på kvantemekanikken.

Da tilgangen på regnekapasitet er raskt voksende, er det ingen grunn til å tro at kjemien fremover vil romme færre *numeriske forsøk* enn i dag. Et meget sannsynlig fremtidsscenario huser både tradisjonelle eksperimenter på laboratoriet og et stigende antall datasimuleringer. Numeriske beregninger igangsatt på regnemaskinene kan produsere resultater som er mer nøyaktige enn det mange eksperimentalister kan frembringe. Dessuten er simuleringer billige og lar seg lett repetere. Datamaskinen er i dag viktig som kjemisk laboratorium - og dens betydning vil øke i årene fremover som supplement til etablert viten og kilde til ny erkjennelse der kjemifaget fremdeles er i utvikling.

2.1.2 Datamaskinen løser ikke alle problemer!

Kombinasjonen av økt regnekraft med det faktum at dataprogrammene har blitt enklere å bruke, gjør det mulig å utføre avanserte beregninger uten gode forkunnskaper. Det er lett å igangsette et velde av regnejobber som produserer resultater - gjerne i form av en mengde tall - som ikke på noen måte gir en fornuftig beskrivelse av det kjemiske systemet.

Selv ikke de kraftigste regnemaskinene kan bekrefte at valgte metoder er hensiktsmessige eller gyldige for å gi en god beskrivelse av det kjemiske systemet en har for hånden. Om en ønsker å streve for at atomære ansamlinger skal røpe andre sider ved seg selv - og ikke bare bedrive reproduksjon av det kjente - trengs det viten for å vurdere kvaliteten på resultatene som skal danne grunnlaget for ny kunnskap.

Virkeligheten - slik vi kjenner den - er på alle nivåer meget kompleks. En fullstendig beskrivelse av den vil derfor også bli svært komplisert. Bare ved å innføre strenge *idealiseringer* og *hensiktsmessige approksimasjoner*, kan et systems kompleksitet reduseres til et nivå som gjør det håndterbart for en detaljert analyse der datamaskinen brukes som verktøy.

En kjemisk reaksjon på laboratoriet vil kanskje involvere så mange som 10^{20} molekyler ³ omgitt av enda flere molekyler i løsningen hvor de alle er i kontakt

¹Denne fremgangsmåten betegnes som *ab initio*. "*Ab initio*" betyr "*fra starten av*" - og utgangspunktet for behandlingen av molekyler er kvantemekanikkens lover og ligninger.

²*Virtuell* - tenkt og mulig, men faktisk ikke-eksisterende.

³Partikkeltallet kan ofte lett overstige *Avogadros tall* $N_A = 6.02 \times 10^{23}$ molekyler.

med reaktorens glassflater og atmosfærens gasser. I tillegg vil blandingen utsettes for lys av ulike farger samt mulige magnetiske og elektriske felter. *Dynamikken* eller *bevegelsene* til partiklene - kjerner og elektroner - er bestemt av sammenhenger i den *relativistiske kvantemekanikken* og *interaksjoner* eller *vekselvirkninger* mellom disse beskrives med lovmessigheter innen *kvante-elektrodynamikk*.

Selv om mye av den fundamentale fysikken er kjent, inneholder de kjemiske systemene så mange kjerner og elektroner som vekselvirker med hverandre og med omgivelsene på kompliserte måter, at en fullstendig beskrivelse er umulig - og vil derfor alltid være helt utenfor beregningsmessig rekkevidde.

Utfordringen for kvantekjemikeren består derfor i å plukke ut et egnet *teorinivå* fra fagfeltets rikholdige meny av metoder og tilnærmelser, som er egnet til å gi nøyaktig og verdifull informasjon om systemet uten at *beregningstiden* vil kreve for store ofre.

2.2 Viktig bakgrunn - kvantemekanikken

Den teoretiske strukturen som kalles kvantemekanikk ble skapt av europeiske fysikere i tidsrommet 1925-28. Det var en *intellektuell revolusjon*, og den nye teorien rommet elementer som var fullstendig fremmed for klassisk fysikk: *Kvantisering* - mange fysiske størrelser tar bare *diskrete* verdier. *Uskarphetsprinsippet* - naturen synes å legge fundamentale *begrensninger* på *presisjonen* enkelte fysiske størrelser kan måles med.

Det var eksperimentelle kjensgjerninger som bekreftet at klassisk fysikk var utilstrekkelig som *forklaringsmodell*. *Stabile atomer* er ubegripelig i klassisk elektrodynamikk - da aksellererte ladninger stråler, taper dermed energi og faller inn mot atomkjernen. For en mer fyldig dekning av *kvantefenomener*, fakta som voldt klassiske fysikere hodebry og eksperimenter som støtter "*den moderne fysikken*" vises det til litteraturen og kilder som [7] og [8].

Teoretisk kjemi bygger på fundamentale lover som kan avledes fra kvantefysikken. I denne delen presenteres de ligninger, den formalismen og en del begreper i den form og omfang som det er hensiktsmessig å bringe med seg videre når kjemiske reaksjoner skal studeres. Fremstillingen under bygger på *ikke-relativistisk kvantemekanikk* ⁴ og fagbøker som [9, 10, 11] innen feltet kvantekjemi og molekylfysikk.

2.2.1 Schrödinger-ligningen

Et molekyl er en ansamling av kjerner omgitt av elektroner. De *Coulombske interaksjonene* danner grunnlaget for oppbyggingen av molekyler. Den *potensielle energien* mellom to partikler med ladning q_i og q_j som befinner seg i en innbyrdes avstand r_{ij} er i *atomære enheter* ⁵ gitt ved følgende ligning:

$$V_{ij} = V(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.1)$$

I tillegg til *interaksjonspotensialet* gitt ved (2.1), trengs det også en ligning som beskriver systemets *tidsutvikling* eller *dynamikk*:

$$\mathbf{F} = m\mathbf{a} \quad (2.2)$$

hvor \mathbf{F} er *resultantkraften* som forårsaker *akselerasjonen* \mathbf{a} til partikkelen med massen m . *Newtons andre lov* ⁶ i (2.2) fra *klassisk mekanikk* er velegnet til å beskrive

⁴Beskrivelse av tyngre atomer og ikke-klassiske effekter som *spinn-bane-kobling* krever relativistisk behandling.

⁵I atomære enheter settes *vakuumpermittiviteten* $4\pi\epsilon_0$ lik 1.

⁶Newton brukte ikke selv *vektornotasjon* i formuleringen av denne loven.

hvorledes systemet utvikler seg i tid under forutsetning av at det ikke er spesielt smått eller beveger seg uhørt raskt. Da $\mathbf{F} = -dV/d\mathbf{r}$ og $\mathbf{a} = d^2\mathbf{r}/dt^2$ må følgende *differensialligning*

$$-\frac{dV}{d\mathbf{r}} = m \frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} \quad (2.3)$$

løses for at systemets tidsutvikling skal bli kjent.

Elektroner er svært små partikler, og kan ikke behandles med klassisk mekanikk. Elektroner kan fremvise både *bølge-* og *partikkelegenskaper*, og må beskrives ved en *bølgefunksjon* Ψ . I mikrokosmos må Newtons andre lov vike plassen for den *tidsavhengige Schrödinger-ligningen* fra kvantefysikken

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial\Psi}{\partial t} \quad (2.4)$$

der \hat{H} er systemets *Hamilton-operator* virkende på bølgefunksjonen mens i og \hbar er henholdsvis den imaginære enhet og *Plancks konstant* dividert på 2π . Om \hat{H} er tidsuavhengig - $\hat{H}(\mathbf{r}, t) = \hat{H}(\mathbf{r})$ - kan tidsavhengigheten i Ψ separeres ut som en fasefaktor - $\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi(\mathbf{r})e^{-iEt/\hbar}$ - og da vil (2.4) kunne skrives som en *egenverdiligning*

$$\hat{H}(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) \quad (2.5)$$

som kalles den *tidsuavhengige Schrödinger-ligningen* for systemet med energi E . *Bølge-partikkel-dualismen* beskrives av (2.5), og *kvadratet* av bølgefunksjonen gir *sannsynligheten* for å finne partikkelen ved en gitt posisjon i rommet.

For et generelt N -partikkelsystem vil Hamilton-operatoren \hat{H} inneholde både *kinetiske* \hat{T} og *potensielle* \hat{V} energibidrag fra alle partikler:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (2.6)$$

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^N \hat{T}_i = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \quad (2.7)$$

$$\nabla_i^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) \quad (2.8)$$

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \hat{V}_{ij} \quad (2.9)$$

V_{ij} fra ligning (2.1) oppfattes nå som en operator \hat{V}_{ij} .

2.2.2 Born–Oppenheimer-approksimasjonen

Siden kjernene har meget større masse⁷ enn elektronene, så beveger de seg mye langsommere enn elektronene. Schrödinger-ligningen kan derfor *separeres* i en *elektronisk bølgefunksjon* for et *fiksert kjernearrangement* og en *bølgefunksjon for kjernene* - hvor den elektroniske energien fra den første representerer den potensielle energien i den siste. Denne separasjonen kalles Born–Oppenheimer-approksimasjonen eller BO-tilnærmelsen. Den elektroniske bølgefunksjonen står derfor i et *parametrisk* avhengighetsforhold til kjernekoordinatene. Kjernene beveger seg på en *molekylær potensialflate* eller *Potential Energy Surface* - en *PES* - som er løsninger til den elektroniske Schrödinger-ligningen.

⁷Protonmassen er drøye 1800 ganger større enn elektronmassen!

Hvis vi lar vektorene \mathbf{R} og \mathbf{r} representere henholdsvis kjernenes og elektronenes koordinater samt at merkelappene n og e reserveres for partiklene i samme rekkefølge, kan resonnetet fremstilles med ligninger:

$$\hat{H}_{\text{tot}} \Psi_{\text{tot}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_{\text{tot}} \Psi_{\text{tot}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (2.10)$$

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \hat{H}_e + \hat{T}_n \quad (2.11)$$

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad (2.12)$$

$$\Psi_{\text{tot}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \Psi_n(\mathbf{R}) \Psi_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (2.13)$$

$$\hat{H}_e \Psi_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_e \Psi_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (2.14)$$

$$(\hat{T}_n + E_e(\mathbf{R})) \Psi_n(\mathbf{R}) = E_{\text{tot}} \Psi_n(\mathbf{R}) \quad (2.15)$$

Ligning (2.10) er den kvantemekaniske formuleringen av det vanskelige mange-partikkelproblemet - som en ikke makter å løse. Separasjonen av bølgefunksjonen i (2.13) forutsetter at de *elektroniske tilstandene* i liten grad vekselvirker med hverandre - ellers er det ikke mulig å komme frem til en Schrödinger-ligning for elektronene og kjernene; gitt i (2.14) og (2.15). Mange matematiske manipulasjoner har blitt utelatt i fremstillingen, men disse finnes i referanse [12] - der Born-Oppenheimer-approksimasjonen formelt utledes.

Feilen som innføres ved at man benytter Born-Oppenheimer-approksimasjonen er stort sett liten - og den blir mindre og mindre ved stigende kjernemasser. Det finnes i grunn få generelle teknikker som kan erstatte BO-tilnærmelsen hvis den ikke har gyldighet ⁸ for systemet som betraktes.

2.2.3 Kjernenes bevegelser på potensialflaten

Elektroniske strukturberegninger ⁹ er betegnelsen på de metoder og bestrebelser som er utviklet for å løse den elektroniske Schrödinger-ligningen i (2.14). En nøyaktig bestemmelse av den elektroniske bølgefunksjonen er meget utfordrende. Om det lykkes å løse (2.14) for et stort antall kjernearrangementer - og kanskje også for mange ulike elektroniske tilstander - vil den molekylære potensialflaten for det kjemiske systemet kunne betraktes som kjent.

Informasjonen om potensialflaten kan så brukes for å løse Schrödinger-ligningen for kjernene i (2.15). Om det finnes N kjerner i det polyatomære systemet, må $3N$ kartesiske koordinater reserveres den geometriske definisjonen. Av disse koordinatene trengs det tre for å beskrive molekylets *translasjon*, og like mange til om systemets *rotasjon* skal fastlegges i forhold til tre akser i rommet. For lineære arrangementer trengs det kun to koordinater til dette formålet. Dette etterlater da $3N-6(5)$ koordinater for beskrivelsen av de interne bevegelsene til systemets kjerner - *vibrasjonene*.

Konstruksjonen av en komplett molekylær potensialflate - en PES - for et system byr på både beregningsmessige og visuelle utfordringer: Det er generelt vanskelig å løse den elektroniske Schrödinger-ligningen punktvis for et meget stort antall frosne kjernearrangementer - selv om systemet er diatomært og bare inneholder et beskjedent antall elektroner. *Plottet* av den elektroniske energien E_e - det elektroniske potensialet ¹⁰ - som funksjon av kjernekoordinatene \mathbf{R} , vil representere en *hyperflate* som vanskelig lar seg beskue og fremstille.

Om et lineært arrangement ABC bestående av tre kjerner betraktes, er det mulig å definere to ¹¹ interatomære avstander R_1 og R_2 som henholdsvis representerer

⁸Om kjernene *roterer* så raskt at ikke elektronskya henger med, bryter BO-tilnærmelsen sammen.

⁹*Elektronstruktur-beregninger* er et like godt navn.

¹⁰Energien oppfattes som potensiell da den kinetiske energien til kjernene ikke inkluderes.

¹¹Det forutsettes at vinkelen $\angle ABC$ fastholdes under strekkeprosessene.

separasjonene mellom kjernen i midten og atomene på hver sin ytterkant. Potensialflaten vil bli et tre-dimensjonalt plott der det elektroniske potensialet $E_e(R_1, R_2)$ avsettes langs tredjeaksen mens de to avstandene R_1 og R_2 avtegnes i et plan. Det triatomære molekylet H_3 kan tjene som eksempel for et slikt system - og behandles i kilde [13]. Konstruksjonen av et kart som gir et fullstendig bilde av topografien til PES for et større kjemisk system - med sitt velde av topper, dalbunner og fjellpass - blir en umulig beregningsmessig utfordring og vil kreve nærmest ubegrenset tilgang på regnekraft.

Kompassnålen og ressursene må derfor vendes mot de mest *kjemisk interessante* områdene av potensialflaten: Arrangementer med lav energi i dalbunnen eller *minima* - som svarer til stabile molekyler - fortjener alltid en god porsjon oppmerksomhet. Likedan bør geografiske destinasjoner som ligger høyest energimessig på stien som forbinder to minima finnes. Slike lokaliteter kalles *sadelpunkter* og representerer fjellpasset i terrengeanalogien. Kjernenes bevegelser i et stabilt molekyl - nær et energiminimum på potensialflaten - kalles vibrasjoner. Kjemiske reaksjoner svarer til langt større bevegelser, og innebærer at systemet endres fra en stabil form til en annen. Det reaktive systemet starter sin ferd i en stabil *konformasjon* på bunnen av et dalsøkk, og når en kritisk konfigurasjon som sitt definitive klimaks før det ender i en ny energibunn. I følge Born-Oppenheimer-approksimasjonen vil elektronene tilpasse seg *øyeblikkelig* til ethvert kjernearrangement under hele reaksjonsforløpet.

Kjemisk innsikt bygger derfor i stor grad på viten om hvorledes energien varierer som funksjon av kjernenes koordinater. Brukbare geografikunnskaper om deler av potensialflaten til systemet er helt nødvendig hvis dets reaktivitet og stabilitet skal undersøkes. I neste seksjon behandles punkter på den molekylære potensialflaten - som minima og sadelpunkter - i større detalj. Slike "*kjemiske landemerker*" sorterer under kategorien *stasjonære punkter*.

2.3 Stasjonære punkter på potensialflaten

Kjerner oppfører seg til en god approksimasjon som *klassiske partikler* da kjerne-massen er tilstrekkelig stor. Den fysiske begrunnelsen for denne påstanden rettferdiggjøres av konsekvensene: Om kjernene som helhet hadde fremvist betydelige kvantale fenomener ¹² ville forestillingen om stabile molekylære strukturer være meningsløs - da kjernene ville ha *tunnelert*, begrepet forklares i referanse [14], eller *penetrert energimessige barrierer* og endt sine dager i dype energibrønner.

Tidligere har det blitt argumentert for at energien til et molekyl kan uttrykkes som en funksjon av kjernekoordinatene, og i denne delen kastes et nærmere blikk på hvordan energien endrer seg når kjernene flyttes. For at fremstillingen ikke skal bli for grunn og lettvtint om dette viktige emnet, benyttes en del begreper og lovmes-sigheter hentet fra *flervariabel analyse* - se i kildene [15, 16] - i matematikken.

2.3.1 Geometriske deriverte

Taylor-ekspansjonen rundt et *likevektspunkt* for et molekyl med kjernekoordinater \mathbf{R}_0 gir følgende uttrykk for dets multivariable energifunksjon $E_e = E(\mathbf{R})$:

$$E(\mathbf{R}) = E(\mathbf{R}_0) + \frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial \mathbf{R}^2}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)^2 + \frac{1}{6} \frac{\partial^3 E}{\partial \mathbf{R}^3}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)^3 + \dots \quad (2.16)$$

Av ligning (2.16) går det frem at i tillegg til å bestemme energien til det punktet vi utvikler rundt, må det også regnes ut *de deriverte* av energien med hensyn på kjernekoordinatene \mathbf{R} . Det antas at den elektroniske energifunksjonen $E(\mathbf{R})$ er *deriverbar* til ønsket orden.

¹²Slike effekter er av samme størrelsesorden som \hbar .

Den førstederiverte $\partial E/\partial \mathbf{R}$ kalles *gradienten* \mathbf{g} , den andrederiverte $\partial^2 E/\partial \mathbf{R}^2$ betegnes som *kraftkonstantmatrisen* eller *Hesse-matrisen* \mathbf{H} mens den tredjederiverte $\partial^3 E/\partial \mathbf{R}^3$ representerer det *anharmoniske bidraget*¹³ \mathbf{K} . Det er mulig å lage høyere ordens deriverte av energien med henblikk på posisjonene til kjernene. Men disse energibidragene blir meget beskjedne¹⁴ da faktoren $\frac{1}{n!}$ forekommer i hvert ledd i Taylor-ekspansjonen - så rekken brytes ofte av for små tallverdier av n . Oppmerksomheten rettes derfor først og fremst mot de første- og andrederiverte - svarende til at n er henholdsvis 1 og 2. Om notasjonen for de deriverte innføres, kan (2.16) skrives slik:

$$E(\mathbf{R}) = E(\mathbf{R}_0) + \mathbf{g}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) + \frac{1}{2}\mathbf{H}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)^2 + \frac{1}{6}\mathbf{K}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)^3 + \dots \quad (2.17)$$

I et stasjonært punkt *forsvinner* gradienten - hvilket innebærer at $\mathbf{g} = 0$ i (2.17). Dette betyr at i et uendelig lite område omkring det stasjonære punktet vil ikke energien endre seg, uansett i hvilken retning forflytningen skjer i. Områder der alle gradientelementene er null, betegnes som maksima, minima og sadelpunkter: Et energimaksimum fremstår som en topp på den molekylære potensialflaten, og energien vil avta om kjernene beveges en endelig avstand ut i hvilken som helst retning fra dette punktet. Et minimum svarer til den laveste energien som kan finnes i et område på PES, og funksjonsverdien vil øke om forflytningen skjer litt ut fra dette punktet. Sadelpunkter svarer til at energien stiger i én eller flere retninger mens den synker i de andre.

Ved å *diagonalisere* Hesse-matrisen \mathbf{H} kan de stasjonære punktene klassifiseres i de nevnte kategorier. Om et N -dimensjonalt system betraktes, har kraftkonstantmatrisen N *egenverdier*. Hvis j av disse egenverdiene er negative, kan følgende konklusjoner trekkes: Om $j = 0$ beskriver \mathbf{H} et minimum, og matrisen betegnes som *positiv definit*. Hvis derimot alle egenverdiene er negative - $j = N$ - røper *krumningen* rundt dette stasjonære punktet at det er et maksimum der \mathbf{H} er *negativ definit*. I de andre tilfellene der $1 \leq j < N$ finnes sadelpunkter av *orden* j . Kraftkonstantmatrisen \mathbf{H} kan også brukes til å regne ut de *vibrasjonelle harmoniske frekvensene* for molekylet samt *normalkoordinatene* \mathbf{Q} .

2.3.2 Lokale og globale minima

Potensialflaten for molekyler vil stort sett være glatte og kontinuerlige, og de vil inneholde kjemisk interessante områder i form av stasjonære punkter. Minima, maksima og sadelpunkter må finnes ved *geometrioptimeringer* - som er en av de mest utbredte former for kvantekjemiske beregninger. For en grundigere innføring i optimeringsteknikk anvendt på molekylære systemer vises det til litteraturen som kilde [17].

I tillegg til mulige *konvergensproblemer*¹⁵ i optimeringen, vil det faktum at PES inneholder både lokale og globale *ekstremalpunkter* ofte volde ytterligere besvær. Skal man finne *det globale minimum* for det kjemiske systemet, må man kjenne energiverdiene i alle de andre minima og sammenligne disse. Ekstremalpunktet som svarer til lavest energi, karakteriseres som det globale minimum - de andre klassifiseres som lokale minima. Kvantekjemikerens søken etter globale ekstremalpunkter for større molekyler kan derfor by på betydelige beregningsmessige utfordringer. Det globale energiminimum på potensialflaten representerer *likevektsgeometrien* til molekylet. Dette arrangementet kjennetegnes - som alle minima - av at kreftene

¹³Oftest betraktes ledd av tredje orden og høyere i (2.16) som det anharmoniske bidraget.

¹⁴I mange tilfeller må høyere ordens ledd inkluderes for å oppnå en god beskrivelse - om *den harmoniske approksimasjonen* blir for grovkalibrert.

¹⁵Geometrioptimeringen er sluttført om kreftene som virker på kjernene ikke overstiger en viss øvre skranke. Synes dette uoppnåelig etter mye strev, har konvergensproblemet meldt seg.

fra elektronene og de andre kjernene som virker på hver enkelt kjerne i sum blir null. Men andre lokale minima - som representerer stabile konformasjoner til det kjemiske systemet som betraktes - bør også vies oppmerksomhet i mange tilfeller.

For å unngå sammenblanding av minima og sadelpunkter, trengs det informasjon om krumningen til PES i de stasjonære punktene. Slik viten krever at de andredriverte - $\partial^2 E / \partial \mathbf{R}^2$ i (2.17) - må beregnes analytisk eller numerisk. For en mer omfangsrik dekning av de geometriske deriverte og utregninger av gradienter og Hesse-matriser vises det til kilder som [18, 19]. Det bør også advares mot reservasjonsløs bruk av begrepet ”*globalt energiminimum*”: En er gjerne opptatt med å finne likevekts-strukturen til et bestemt molekyl hvor atomene er bundet sammen på helt bestemte måter, ABCD. Men det kan jo godt være at det eksempelvis eksisterer *isomere* forbindelser ADBC, hvor bindingsforholdene er helt annerledes, med enda *lavere* energi, som i forhold til *the problem at hand* er uinteressante og periferiske. En løper mindre risiko om begrepet ”*lokalt energiminimum*” benyttes.

2.3.3 Førsteordens sadelpunkter

Strukturelle forandringer faller i to ¹⁶ hovedklasser: *Konformasjonelle endringer* er knyttet til rotasjon rundt enkelte bindinger i molekylet. *Bindingsdannelse og bindingsbrytning* henger sammen med reaktanter og produkter - og er av interesse om kjemiske reaksjoner skal studeres.

I begge tilfellene er imidlertid førsteordens sadelpunkter viktige for prosessene ovenfor da disse stasjonære punktene representerer *overgangstilstander* for systemet. Av de matematiske betraktningene i seksjon 2.3.1 følger det at en overgangstilstand - en TS - svarer til at Hesse-matrisen \mathbf{H} har én negativ egenverdi i tillegg til de resterende positive. *Egenvektoren* til matrisen, som er knyttet til den ene negative egenverdien, har fått betegnelsen *reaksjonsmoden*. Sadelpunktet av første orden er et potensielt energimaksimum langs en kjernekoordinat og et minimum langs alle de andre.

Om et kjemisk system som i utgangspunktet befinner seg i et minimum på PES skal gjennomgå en strukturell forandring, er det mest sannsynlig at prosessen går over en *minimalistisk energirute* - der TS er det definitive høydepunktet på ferden - før molekylet faller ned fra barrieren og ender i et annet minimum. I forbindelse med kjemiske reaksjoner er det viktig å lokalisere minima - som svarer til reaktanter og produkter - samt sadelpunkter - som representerer *kjemiske overgangstilstander* der gamle bindinger brytes og nye dannes.

Optimering av overgangstilstander er stort sett mye mer krevende enn å finne minima på energiflaten. Det eksisterer ingen metoder som garanterer at førsteordens sadelpunkter finnes. Hvis først en TS lokaliseres, må en forvise seg om at sadelpunktet på PES leder til de ønskede minima. Ved TS vil den *vibrasjonelle normalkoordinaten* med *imaginær frekvens* være *reaksjonskoordinaten* s . Veien som går fra overgangstilstanden til minimum ligger på den minimalistiske energiruten, og betegnes MEP etter Minimum Energy Path. Om MEP er gitt i *masseveide koordinater* kalles den minimalistiske energiruten for *den indre reaksjonskoordinaten* - og noters IRC etter Intrinsic Reaction Coordinate. IRC-analyser er svært viktige i studier av *reaksjonsdynamikk* da kjernene i molekylet vil befinne seg nær IRC, og en modell for *reaksjonsflaten* kan konstrueres ved å ekspandere energien til andre orden rundt punkter på IRC-banen. Tips om optimering av sadelpunkter og flere detaljer om IRC finnes i kilde [10].

Det er også mulig å analysere betydningen av overgangstilstander for strukturelle forandringer ved å forsøke og løse Newtons ligninger for bevegelsene til kjernene fra dette startpunktet - og deretter følge tidsutviklingen for de atomære forflytningene

¹⁶Bindinger som involverer *metallkoordinasjon* inntar et mellomtrinn i denne grove oppdelingen.

på systemets PES. Slike *tidsavhengige metoder* sorterer under *molekyldynamikk*; og betegnes som MD-beregninger i litteraturen. Marsjen som kjernene tilbakelegger på sin ferd fra en startgeometri til et nytt arrangement avtegnes som en *trajektorie* på systemets potensialflate. En rigorøs kvantemekanisk behandling av systemet, basert på å løse den tidsavhengige Schrödinger-ligningen for kjernene, er et alternativ til fremgangsmåten som bygger på den klassiske fysikken. De store regnekostnadene ved denne rene kvantemetodikken - som forøvrig er meget nøyaktig - begrenser dessverre systemets størrelse oppad til maksimalt å romme beskjedne fire atomer.

2.4 Klassiske trajektorier

Konstruksjonen av en global energiflate for ett spesifikt reaktivt system kan alene konsumere enorme mengder tid og regnekraft. Klassiske trajektorier kan gi nyttig informasjon om molekylets kjemiske dynamikk. Den tradisjonelle fremgangsmåten har bestått av konstruksjon av en *global PES* - basert på tilpasning til eksperimentelle data eller *ab initio* beregninger eller begge deler - etterfulgt av integrasjon av de klassiske ligningene. Men det er også mulig å beregne den potensielle energien og dens avledninger fortløpende ved elektroniske strukturberegninger for å løse Newtons ligninger. Før denne metoden introduseres og anvendes på atomære ansamlinger, er det i utgangspunktet hensiktsmessig å betrakte bare én partikkel underlagt det klassiske teoriregimet for å ekstrahere ut hva som egentlig menes med begrepet trajektorie.

2.4.1 Newtons bevegelsesligninger

Totalenergien E til en partikkel med masse m er summen av dens kinetiske T og potensielle V energi. Da $T = \frac{1}{2}mv^2$ der v er partikkelens hastighet, er totalenergien $E = \frac{1}{2}mv^2 + V$. Siden hastigheten er den tidsderiverte $v = dx/dt$ av posisjonen x , kan følgende differensialligning settes opp:

$$\frac{dx}{dt} = \left\{ \frac{2(E - V)}{m} \right\}^{1/2} \quad (2.18)$$

Om partikkelen utsettes for et *uniformt, konstant* potensial V der V er *uavhengig* av posisjon og tid, og som settes lik null i dette tilfellet, vil *integrasjon* av ligning (2.18) gi følgende posisjonsfunksjon:

$$x(t) = x(0) + \left(\frac{2E}{m} \right)^{1/2} t \quad (2.19)$$

Da den konstante energien E er relatert til partikkelens *initielle* bevegelsesmengde $p(0)$ ved relasjonen $E = p(0)^2/2m$, kan (2.19) formuleres med to funksjoner, $x(t)$ og $p(t)$, som kalles partikkelens *trajektorie*:

$$x(t) = x(0) + \frac{p(0)t}{m} \quad (2.20)$$

$$p(t) = m \frac{dx}{dt} = p(0) \quad (2.21)$$

Om partikkelens posisjon og bevegelsesmengde i utgangspunktet er kjent, kan relasjonene (2.20) og (2.21) predikere disse fysiske størrelsene ved enhver senere anledning. Kraften F som partikkelen utsettes for er lik den tidsderiverte dp/dt av bevegelsesmengden - $dp/dt = F$ - og om ligning (2.21) deriveres, fremkommer Newtons andre lov:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = F \quad (2.22)$$

Hvis kraften som virker på partikkelen kan klarlegges for enhver posisjon til alle tider, vil trajektorien fremkomme ved å løse differensialligningen (2.22).

2.4.2 Trajektorier i faserommet

I følge den klassiske tankegangen om trajektorier vil det til enhver tid være mulig å bestemme posisjonen og bevegelsesmengden til hvert av de N atomene i det kjemiske systemet. Det *multidimensjonale faserommet*, se i kilde [13], er definert av akser som svarer til samtlige atomposisjoner $\mathbf{R} = \{R_i, i = 1, \dots, 3N\}$ og deres bevegelsesmengde $\mathbf{P} = \{P_i, i = 1, \dots, 3N\}$. Vektorene \mathbf{R} og \mathbf{P} betegnes kollektivt som *koordinatene til faserommet* og symboliseres med Γ .

Tidsutviklingen til posisjonen R_i og bevegelsesmengden P_i for et atom med masse M_i i en bestemt retning finnes ved å løse Newtons ligninger:

$$M_i \frac{d^2 R_i}{dt^2} = -\frac{\partial V}{\partial R_i} \quad (2.23)$$

$$P_i = M_i \frac{dR_i}{dt} \quad (2.24)$$

Om initialbetingelsene ¹⁷ $R_i(t=0)$ og $P_i(t=0)$ er gitte, kan i prinsippet ligningene (2.23) og (2.24) løses for å bestemme $R_i(t)$ og $P_i(t)$ til enhver tid. Om dette gjøres for alle atomene i enhver romlig retning, vil tidsutviklingen av de klassiske tilstandene til det kjemiske systemet spesifisert i Γ , avtegne en trajektorie i det $6N$ -dimensjonale faserommet. Det er hensiktsmessig å uttrykke Newtons ligninger ved hjelp av Hamiltons formalisme for bevegelse. Den klassiske Hamilton-funksjonen H for systemet blir en sum av kinetiske og potensielle energibidrag:

$$H(P_1, \dots, P_{3N}; R_1, \dots, R_{3N}) = T(\mathbf{P}, \mathbf{R}) + V(\mathbf{R}) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{P_i^2}{2M_i} + V(R_1, R_2, \dots, R_{3N}) \quad (2.25)$$

Det kan vises at ved å derivere (2.25) fremkommer Hamiltons ligninger for kjernenes bevegelse og bevegelsesmengde:

$$\frac{dR_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial P_i} \text{ og } \frac{dP_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial R_i} \quad (2.26)$$

Løsningene av de $6N$ *koblede, førsteordens differensialligningene* krever spesifisering av initialbetingelsene gitt i $\Gamma(t=0) = \Gamma(\mathbf{R}(t=0), \mathbf{P}(t=0))$.

I seksjon 2.3.1 om geometriske deriverte ble det elektroniske potensialet presentert som en Taylor-utvikling. Den elektroniske energien $E(\mathbf{R})$ representerer potensialet $V(\mathbf{R})$ som kjernene beveger seg i, og da kan ligning (2.17) formuleres på følgende måte:

$$V(\mathbf{R}) = V(\mathbf{R}_0) + \mathbf{g}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) + \frac{1}{2}\mathbf{H}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)^2 + \frac{1}{6}\mathbf{K}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)^3 + \dots \quad (2.27)$$

Kreftene som virker på atomkjernene må avledes fra det kvantemekaniske potensialet $V = E(\mathbf{R})$ i (2.27), der V fremkommer ved å løse den elektroniske Schrödingerligningen (2.14) i seksjon 2.2.2. Integrasjon av de klassiske ligningne for kjernebevegelsene i (2.23) og (2.24) krever at potensialet og dens avledninger kan finnes enten analytisk eller numerisk.

Høye beregningskostnader og andre forhold medfører gjerne at ekspansjonen i (2.27) av potensialet V må begrenses til noen få ledd. En *lokal potensialflate* kan

¹⁷Initialbetingelsene innebærer blant annet at kjernene i utgangspunktet - ved $t=0$ - roterer, vibrerer og har translatorisk energi.

konstrueres om energien og dens avledninger til en gitt orden er tilgjengelige. En slik approksimasjon til systemets PES er kun gyldig innenfor et lokalt område rundt ekspansjonspunktet, og *tidsintervallet* eller *steglengden* for integrasjonen av bevegelseslikningene må tilpasses *trunkeringsgraden*¹⁸ i energiutviklingen. Etter å ha kalkulert kreftene som bringer atomene fra startposisjonen til et annet arrangement, må nye elektron-strukturberegninger - med utgangspunkt i den siste geometrien - til for å finne de kreftene som i løpet av et lite tidsrom bringer atomene videre på systemets potensialflate. Etter mange gjentatte integrasjoner med påfølgende beregninger av potensialet og dens deriverte, fremkommer en trajektorie.

Klassiske trajektorier kan altså beregnes direkte fra elektron-strukturberegninger da den elektroniske Schrödinger-ligningen *konvergeres* langs med kjernenes forflytninger på det kjemiske systemets Born–Oppenheimer-flate. Neste kapittel omhandler en del metoder som kan frembringe det potensialet kjernene beveger seg i.

¹⁸Jo færre ledd som tas med i (2.27), jo mindre må steglenden være.

Kapittel 3

Beregning av elektronisk struktur

Kvantekjemikerens primære oppgave er å løse den ikke-relativistiske tidsuavhengige elektroniske Schrödinger-ligningen $\hat{H}_e \Psi_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_e \Psi_e(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ for et kjemisk system bestående av n elektroner i kontinuerlig bevegelse og N kjerner i fikserte posisjoner. I *ab initio* beregninger velges en *modell* for Ψ_e , og man strever så for å løse den elektroniske Schrödinger-ligningen basert på fundamentale fysiske konstanter og kjernenes atomnumre. Da tilstanden til molekylet er fullstendig beskrevet av bølgefunksjonen, kan interessante *observerbare størrelser* - som energien E_e - til systemet bestemmes ved bruk operatorer virkende på Ψ_e .

Nøyaktigheten til *ab initio* kvantekjemi er i prinsippet veldig avhengig av hva slags modell for den elektroniske bølgefunksjonen som velges. Utfordringen blir å lage en bølgefunksjon innenfor Born–Oppenheimer-approksimasjonen som i best mulig grad kan beskrive elektronene uten at beregningskostnadene blir uoverstigelige. Vekselvirkningene mellom elektronene representert med frastøtningsleddet \hat{V}_{ee} i den elektroniske Hamilton-operatoren \hat{H}_e - se ligning (2.12) - forårsaker alltid besvær i elektron-strukturberegninger.

Dette kapitlet skal forsøke og presentere noen få modeller for den elektroniske bølgefunksjonen. Framstillingen har et noe summarisk preg mens grundigere behandling - i form av større bredde og dybde - av elektronstrukturen til molekylære systemer finnes i kilder som [20]. Basissett introduseres - før det gjøres et forsøk på å knytte noen kommentarer og refleksjoner rundt kvaliteten på de resultatene de ulike modellene i kombinasjoner med forskjellige basissett kan frembringe i sin beskrivelse av *kjemiske reaksjoner*.

3.1 Kvantekjemiske standardmodeller

3.1.1 Konstruksjon av bølgefunksjoner

Hvert elektron i et kjemisk system karakteriseres av romkoordinater $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ og spinnvariabelen s_i ¹. Den sammenfattende betegnelsen for disse fire koordinater blir $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, s_i)$. Bølgefunksjonen for et elektron kalles en *spinnorbital* $\psi(\mathbf{x}_i)$. Det antas at ψ kan faktoriseres i en *romorbital* ϕ og en *spinnfunksjon*² ν slik at

$$\psi(\mathbf{x}_i) = \phi(\mathbf{r}_i)\nu(s_i) \quad (3.1)$$

¹Spinnvariabelen har to verdier: +1 og -1.

²For spinnfunksjonene gjelder at $\alpha(1) = 1$, $\alpha(-1) = 0$, $\beta(1) = 0$ og $\beta(-1) = 1$.

der spinnfunksjonen er α_i eller β_i svarende til at kvantetallet m_s er henholdsvis $+\frac{1}{2}$ eller $-\frac{1}{2}$. I *én-partikkelmodellen* beveger n elektroner seg uavhengig av hverandre i *molekylorbitaler*³, og en approksimativ bølgefunksjon Φ til den eksakte Ψ_e kan skrives som et produkt av spinnorbitaler:

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) = \psi_1(\mathbf{x}_1)\psi_2(\mathbf{x}_2) \cdots \psi_n(\mathbf{x}_n) \quad (3.2)$$

Elektroner er *identiske partikler* og klassifiseres som *fermioner*⁴. Den generaliserte versjonen av *Paulis eksklusjonsprinsipp* krever at bølgefunksjonen til et system bestående av identiske fermioner, må være *totalt antisymmetrisk*⁵ i de kombinerte rom- og spinnkoordinatene til partiklene. Etter antisymmetriseringen av *Hartree-produktet* i (3.2) fremkommer den approksimative bølgefunksjonen Φ ved et bestemt atomært arrangement \mathbf{R} som en *Slater-determinant*:

$$\Phi(\mathbf{x}; \mathbf{R}) = (n!)^{-1/2} \det|\psi_1(\mathbf{x}_1)\psi_2(\mathbf{x}_2) \cdots \psi_n(\mathbf{x}_n)| \quad (3.3)$$

der vektoren \mathbf{x} representerer elektronenes samlede koordinater mens $(n!)^{-1/2}$ er en normeringsfaktor.

3.1.2 Hartree–Fock-metoden

Energien til en Slater-determinant representerer - i følge *variasjonsprinsippet* - en øvre skranke til den eksakte egenverdien til Hamilton-operatoren. Ved å minimere egenverdien for energien, kan en så god bølgefunksjon som modellen tillater finnes. De spinnorbitaler som minimerer energien til Slater-determinanten, fås som løsninger til egenverdligningen

$$\hat{F}\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad (3.4)$$

og kalles Hartree–Fock-ligningene. Størrelsen ε_i er egenverdien til den *hermiteske Fock-operatoren* \hat{F} , og kalles *orbitalenergi*.

Løsningene til (3.4) har følgende egenskaper: egenverdiene ε er *reelle*, egenfunksjonene danner et *komplett sett* og de er eller kan velges *ortogonale*. Ved hjelp av de n første spinnorbitalene med de laveste egenverdiene dannes Slater-determinanten Φ_0 for systemets grunntilstand. Disse orbitalene utgjør de *okkuperte* spinnorbitalene i molekylet. De resterende egenfunksjonene kalles *virtuelle* spinnorbitaler - og er potensielle husrom for elektroner som kan anvendes for å danne *eksiterte tilstander*.

Bølgefunksjonen som fremkommer ved Hartree–Fock-metoden eller HF-metoden beskriver systemets elektroner som uavhengige partikler: Via Coulomb- og exchange-operatorer - deres eksplisitte uttrykk er gitt i kilde [12] - er \hat{F} avhengig av sine løsninger. Disse operatorene representerer det potensialet som elektronene setter opp. Dette feltet danner - sammen med potensialet fra kjernene - et *effektivt potensial* som hvert fermion beveger seg i. Problemet er at elektronenes bevegelser må være kjent for å konstruere Fock-operatoren.

I praksis løses ligning (3.4) *iterativt*. Ut fra en elektronfordeling konstrueres Coulomb- og exchange-operatorene og HF-ligningene løses. Utregningene gir en ny elektronfordeling som kan gi håp om enda bedre tillaging av Coulomb- og exchange-operatorer i neste runde. *Konvergens* oppnås når spinnorbitalene som brukes for å lage \hat{F} er de samme som egenfunksjonene til denne operatoren. Løsningen til *pseudo-egenverdi-problemet* sies da å være *selvkonsistent*, og egenfunksjonene kalles SCF-orbitaler da Hartree–Fock-modellen betegnes som *Self Consistent Field method*.

³En slik orbital vil generelt være utstrekkt over hele molekylet.

⁴Partikler som har halvtallige spinverdier - som elektroner og protoner - kalles fermioner og følger Fermi–Dirac-statistikken.

⁵Dette innebærer at bølgefunksjonen skifter fortegn om to vilkårlige elektroner *permuteres*.

Lukkede elektronskall og RHF-metoden

Anta at det molekylære systemet inneholder m_α elektroner med $s = 1$ og m_β elektroner der $s = -1$ slik at summen av fermioner er $m_\alpha + m_\beta = n$. Hvis spinnfunksjonene i HF-ligningene (3.4) integreres ut, fremkommer et sett av ligninger for hver av molekylorbitalene ϕ_i^α og ϕ_i^β hvor indeksen i løper fra 1 til henholdsvis m_α og m_β :

$$\hat{F}^\alpha \phi_i^\alpha = \varepsilon_i^\alpha \phi_i^\alpha \quad (3.5)$$

$$\hat{F}^\beta \phi_i^\beta = \varepsilon_i^\beta \phi_i^\beta \quad (3.6)$$

Fock-operatorne \hat{F}^α og \hat{F}^β i (3.5) og (3.6) vil generelt være ulike;⁶ hvilket igjen betyr at molekylorbitaler med forskjellig spinn ikke er identiske.

Om føringen $m_\alpha = m_\beta = m$ legges til grunn, vil *totalspinnet* til systemet være null. I *elektronskall-modellen* vil enhver molekylorbital ϕ_i være okkupert av to elektroner med motsatt spinn. Hvert elektronskall består av et visst antall degenererte spinnorbitaler. Skallet betegnes som *lukket* om det er helt oppfylt av elektroner.

I *Restricted Hartree-Fock* - heretter betegnet som *RHF-metoden* - vil det for et molekyl med $n = 2m$ elektroner antas at systemets elektroniske bølgefunksjonen Φ_0 er et antisymmetrisk produkt av m molekylorbitaler der ϕ_i er løsninger til Hartree-Fock-ligningen:

$$\hat{F} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (3.7)$$

I (3.7) har spinnfunksjonene blitt integrert ut og vilkåret $\phi_i^\alpha = \phi_i^\beta$ benyttet. Spinindekseringen av orbitaler og operatører er nå unødvendig da \hat{F}^α og \hat{F}^β har blitt identiske.

De fleste molekyler har lukkede elektronskall, og deres elektroniske grunntilstand karakteriseres som en *singlett* der spinnkvantetallene S og M_S begge er null. Φ_0 representerer en *konfigurasjons-tilstandsfunksjon* - *Configuration State Function* - og betegnes med akronymet CSF. CSF'er er generelt egenfunksjoner til alle operatører \hat{A} som *kommuterer* med \hat{H} slik at kommutatoren $[\hat{H}, \hat{A}] = 0$.

3.1.3 Korrelasjonsenergi

Differansen mellom den eksakte egenverdien E_{eksakt} til den ikke-relativistiske formen av Hamilton-operatoren \hat{H} for molekylet i grunntilstanden og energien E_0 , som fremkommer ved en RHF-beregning med uendelig stor basis, kalles *korrelasjonsenergien* E_{kor} :

$$E_{\text{kor}} = E_{\text{eksakt}} - E_0 \quad (3.8)$$

I ligning (3.8) gå det frem at E_{kor} er en negativ størrelse. Selv om korrelasjonsenergien i følge kilde [10] generelt utgjør mindre enn én prosent av systemets totale energi, er det allikevel viktig - og ofte helt nødvendig - at dette bidraget inkluderes i beregningene da E_{kor} gjerne er betydelig sammenlignet med energier av kjemisk interesse⁷.

Med begrepet *korrelasjon* menes i denne sammenhengen at hvert elektrons bevegelse påvirkes av repulsive krefter forårsaket av de andre negativt ladde punktpartiklene som befinner seg i sine *momentane* posisjoner. HF-modellen er ikke

⁶Ulikheten skyldes at exchangeoperatoren - som inngår i \hat{F} - kun gir bidrag for elektroner med parallelle spinn.

⁷Ofte utgjør E_{kor} en betydelig del - se i referanse [12] - av *bindingsenergien* mellom atomene i molekylet.

kapabel til å fange opp de *øyeblikkelige* interaksjonene mellom elektronene, og underestimerer avstandene mellom identiske partikler i det kjemiske systemet. Én-partikkelmodellen i form av bølgefunksjonen bestemt ved HF-metoden, gir en *ukorrekt* beskrivelse av elektronenes bevegelser da to fermioner med antiparallele spinn ⁸ tillates å være i samme volumelement.

Sannsynligheten for å finne tre elektroner i volumelementet dV , bør være liten da to av fermionene nødvendigvis har parallelle spinn. Det kan derfor forventes at hovedbidraget til E_{korrt} stammer fra *parvise* vekselvirkninger mellom elektroner med motsatte spinn. Analyser i referanse [20] viser at *par*korrelasjoner i valensskallet må stå til rette for hele 70-80% av E_{korrt} mens effektene i de indre skall - på core-nivået - er langt mer beskjedne.

Behovet for å beskrive det kjemiske systemet med en metodikk som går utover én-determinanttilnærmelsen skyldes *dynamisk* og - i en del tilfeller - *statisk* korrelasjon. Dynamisk korrelasjon oppstår når den innbyrdes avstanden r_{ij} mellom to elektroner blir så liten - $r_{ij} \rightarrow 0$ - at operatoren $V_{ij} \propto 1/r_{ij}$ blir *singulær* ⁹. For en del molekyler lar den elektroniske grunntilstanden seg ikke beskrive ved én enkel CSF da andre konfigurasjoner som befinner seg energimessig meget nær HF-tilstanden også må inkluderes i bølgefunksjonen. Om det må investeres lite energi for å bringe partikler fra *Highest Occupied Molecular Orbital* - HOMO - til den virtuelle *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* - LUMO - i systemet, kommer én-partikkelmodellen til kort. Energisenkningen som finner sted når man gir opp kravet om at enhver molekylorbital skal være besatt av to partikler - og introduserer delvis *enkel* okkupasjon - tilskrives effekten av statisk korrelasjon.

3.1.4 Korrelerte metoder

Forskjellige kvantekjemiske modeller vektlegger dynamisk og statisk korrelasjon ulikt. Betydningen av å beskrive de to typene av korrelasjon på en tilfredsstillende måte, legger ofte føringer for valg av modell en skal beskrive det kjemiske systemet med. Det bør også bemerkes at det ikke finnes noen rigorøs måte som kan separere effekten av dynamisk og statisk korrelasjon. For å inkludere korrelasjon i beregningene kan det benyttes *Configuration Interaction*, *Many Body Perturbation Theory* og *Coupled Cluster*; der disse tre hovedmetodene i litteraturen henholdsvis betegnes med akronymene CI, MBPT og CC. I *Density Functional Theory* eller DFT erstattes det mentale bildet der elektroner beveger seg i orbitaler ¹⁰ med det mer fundamentale begrepet *elektrontetthet*. Korrelerte beregninger basert på DFT-metodikk har blitt populært.

Konfigurasjonsinteraksjon

En enkelt eksitert determinant svarer til at et elektron i en okkupert spinnorbital ψ_a *promoteres* til et virtuelt husrom ψ_p

$$\Phi_a^p = \det|\psi_1\psi_2 \cdots \psi_p\psi_b \cdots \psi_n| \quad (3.9)$$

der disse spinnorbitalene er løsninger til HF-problemet i (3.4). På tilsvarende manér kan to eller flere virtuelle orbitaler erstatte de okkuperte - slik at bølgefunksjonen Ψ_e kan skrives som en lineærkombinasjon av alle mulige N -elektron-Slater-determinanter

⁸Pauli-prinsippet forhindrer partikler med parallelle spinn å nå hverandre. Denne effekten betegnes som *Fermi-korrelasjon*, og gir opphav til *Fermi-hullet* - som manifesterer seg ved at rundt et elektrons umiddelbare nærhet er sjansen for finne et annet betydelig redusert.

⁹Den eksakte bølgefunksjonen inneholder *cusper* - diskontinuerlige deriverte - som kan uskadeliggjøre slike singulariteter i \hat{H} , se i [10] for detaljer.

¹⁰Orbitaler er *ikke-observerbare* størrelser, og en må ikke tilskrive disse for stor betydning.

fremkommet fra et uendelig stort antall spinnorbitaler:

$$\Psi_e = C_0\Phi_0 + \sum_{a,b} C_a^p \Phi_a^p + \sum_{\substack{a < b \\ p < q}} C_{ab}^{pq} \Phi_{ab}^{pq} + \sum_{\substack{a < b < c \\ p < q < r}} C_{abc}^{pqr} \Phi_{abc}^{pqr} + \dots \quad (3.10)$$

I prinsippet gir den hele og fulle ekspansjonen i (3.10) en eksakt beskrivelse av bølgefunksjonen, og betegnes *Full Configuration Interaction* eller FCI. Det første leddet i utviklingen gjenkjennes som HF-determinanten. Ekspansjonskoeffisientene foran hver konfigurasjon bestemmes ved variasjonsmetoden. Denne fremgangsmåten kalles *superposisjon av konfigurasjoner* eller CI-metoden, og kjennetegnes av langsom konvergens da mange ledd i utviklingen må tas med.

Raskere konvergens oppnås om også spinnorbitalene i (3.10) bestemmes variasjonelt. Dette leder til generaliserte HF-ligninger - som er meget kompliserte - for spinnorbitalene. Metoden betegnes som *Multi Configurational SCF* og vellykkede beregninger gir *totaloptimerte* MCSCF-bølgefunksjoner - gjerne til høye regnekostnader.

Perturbativ behandling av korrelasjon

Korrelasjonen for systemets grunntilstand kan også finnes ved å ta i bruk *perturbasjonsteori* som forkortes PT. Nullteordens elektroniske Hamilton-operator $\hat{H}^{(0)}$ kan settes lik Fock-operatoren \hat{F} som medfører at perturbasjonen $\hat{H}^{(1)} = \hat{H} - \hat{H}^{(0)} = \hat{H} - \hat{F}$. Funksjonen av nullte orden er HF-tilstanden Φ_0 . Energien til og med annen orden er da gitt ved

$$E = \langle \Phi_0 | \hat{F} | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | \hat{H}^{(1)} | \Phi_0 \rangle + \sum_{J \neq 0} \frac{\langle \Phi_J | \hat{H}^{(1)} | \Phi_0 \rangle \langle \Phi_0 | \hat{H}^{(1)} | \Phi_J \rangle}{E_0 - E_J} \quad (3.11)$$

der Φ_J er eksiterte determinanter. Det to første bidragene i (3.11) er HF-energien E_0 . For å regne ut energibidraget av annen orden $E^{(2)}$, utnyttes ortogonaliteten mellom determinantene for å fastslå at $\langle \Phi_0 | \hat{F} | \Phi_J \rangle = 0$. Ved å ta i bruk *Slater-Condon-reglene* og *Brillouins teorem* - se referanse [9] for detaljer - kan $E^{(2)}$ skrives på den kompakte formen

$$E^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{a,b}^{\text{okk}} \sum_{p,q}^{\text{vir}} \frac{(ab||pq)(pq||ab)}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_p - \varepsilon_q} \quad (3.12)$$

hvor følgende notasjon for matriseelementet $(ab||pq)$ i atomære enheter benyttes

$$(ab||pq) = \left\langle ab \left| \frac{1}{r_{12}} \right| pq \right\rangle - \left\langle ab \left| \frac{1}{r_{12}} \right| qp \right\rangle = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_{ab}^{pq} \rangle. \quad (3.13)$$

I (3.12) og (3.13) er det underforstått at bokstavindeksene a, b, \dots refererer til orbitalene ϕ_a, ϕ_b, \dots . Av de samme ligningene går det frem at det bare er dobbeltek-siterte determinanter Φ_{ab}^{pq} som gir bidrag til $E^{(2)}$, og om dette leddet adderes til E_0 fremkommer *MP2-energien* - avledet etter C. Møller og M. S. Plesset som innførte denne prosedyren i 1934.

MP2-metoden gir ofte en god beskrivelse av det elektroniske systemet. Bedre resultater kan oppnås ved å inkludere høyere ordens bidrag - som igjen medfører mer kompleks algebra. En kan ikke forvente at Møller-Plesset perturbasjonsteori - MPPT - gir energier som danner øvre skranke til de eksakte verdier ¹¹ da disse metodene ikke er variasjonelle som CI og MCSCF.

¹¹Det er ingen umulighet at molekylets grunntilstandsenergi beregnes *lavere* enn den faktiske ved en MP2-beregning.

Produktkombinasjoner av konfigurasjoner

Bølgefunksjonen i coupled cluster skrives som

$$\Psi_{CC} = e^{\hat{T}} \Phi_0 \quad (3.14)$$

der cluster-operatoren \hat{T} er gitt ved

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \cdots + \hat{T}_n \quad (3.15)$$

Operatoren \hat{T}_i virkende på Φ_0 genererer alle de eksiterte Slater-determinantene av promosjonsgrad i :

$$\hat{T}_1 = \sum_a^{\text{okk}} \sum_p^{\text{vir}} t_a^p \Phi_a^p \quad (3.16)$$

$$\hat{T}_2 = \sum_{a < b}^{\text{okk}} \sum_{p < q}^{\text{vir}} t_{ab}^{pq} \Phi_{ab}^{pq} \quad (3.17)$$

hvor størrelsen t er *amplituder* for eksitasjonene. Det kan vises at operatoren

$$e^{\hat{T}} = \hat{1} + \hat{T}_1 + \left(\hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \right) + \left(\hat{T}_3 + \hat{T}_2 \hat{T}_1 + \frac{1}{6} \hat{T}_1^3 \right) + \cdots \quad (3.18)$$

der første ledd produserer HF-tilstanden og det neste alle de enkelteksiterte determinantene. Innholdet i den første parentesen genererer alle de dobbelt-eksiterte tilstandene: \hat{T}_2 svarer til at to elektroner vekselvirker samtidig mens produktet \hat{T}_1^2 fysisk sett representerer to ikke-vekselvirkende partikler som eksiteres til virtuelle husrom. Tilsvarende vil innholdet i de neste parentesene gi alle de multiple eksiterte tilstandene i form av sanne \hat{T}_i -operatører - der i vekselvirkende elektroner promoteres - og produktkombinasjoner av operatører virkende på Φ_0 .

Om alle cluster-operatører opp til og med \hat{T}_n inkluderes i (3.15) vil Ψ_{CC} tilsvare FCI. Høye regnekostnader gjør at eksakte CC-beregninger begrenses til de minste systemene, og at \hat{T} ellers må trunkeres. *Coupled Cluster Singles and Doubles* - CCSD - svarer til at $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$, og fører til at amplitudene t beregnes approksimativt. Neste nivå er CCSDT hvor triple eksitasjoner - *Triples* - også inkluderes slik at $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3$.

I motsetning til CI - der et endelig antall konfigurasjoner tas med i utviklingen (3.10) - er trunkert CC *størrelsesekstensiv*. En metodikk karakteriseres som størrelsesekstensiv om energien til et system bestående av mange elektroner n beregnes proporsjonalt med antall elektroner i grensen hvor $n \rightarrow \infty$.

Metoder basert på elektrontetthet

Metoder som CI, MCSCF, MP2 og CC tar alle i bruk CSFer for å inkludere korrelasjon som en forbedring til utgangspunktet: én-determinanttilnærmelsen. Tetthetsfunksjonalteori er forankret i konseptet *elektrontetthets-sannsynlighet* $\rho(\mathbf{r})$. Størrelsen $\rho(\mathbf{r})$ representerer den totale elektrontettheten ¹² i en bestemt lokalitet \mathbf{r} i rommet for systemet bestående av n elektroner. Den elektroniske energien E er en *funksjonal* $E[\rho]$ av ρ , og energien og tettheten står i et entydig forhold til hverandre.

I 1964 ga P. Hohenberg og W. Kohn et formelt bevis for at enhver elektronisk egenskap systemet har i grunntilstanden - som energien - er bestemt av den *unike* elektrontettheten. Eksitensbeviset til Hohenberg og Kohn i referanse [21] forteller

¹²Elektrontettheten defineres som kvadratet av bølgefunksjonen integrert over $n - 1$ elektronkoordinater. ρ er bare avhengig av tre koordinater - og påvirkes ikke av systemets størrelse.

at en funksjonal finnes, men sier intet om dens *analytiske form* som forbinder ρ med E .

W. Kohn og L. J. Sham fant ut at den eksakte elektroniske energien E til grunntilstanden for et n -elektronsystem kan skrives - i atomære enheter - som

$$E[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}_1) \nabla_1^2 \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 - \sum_{k=1}^N \int \frac{Z_k}{r_{k1}} \rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \quad (3.19)$$

$$+ \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{\text{XC}}[\rho]$$

der ϕ_i^{KS} for $i = 1, 2, \dots, n$ er de romlige én-elektronorbitalene som i denne sammenhengen betegnes som Kohn-Sham-orbitaler. ϕ_i^{KS} er løsninger til de såkalte Kohn-Sham-ligningene eller KS-ekvasjonene. Det antas at enhver orbital er dobbeltokkupert som i RHF. Tettheten ρ i en gitt posisjon \mathbf{r} er i grunntilstanden eksakt gitt ved

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r})|^2 \quad (3.20)$$

hvor summasjonen er over alle okkuperte KS-orbitaler. Før ligningene som bestemmer ϕ_i^{KS} presenteres, faller det hensiktsmessig å kommentere ingrediensene som inngår i ligning (3.19): Det første leddet representerer elektronenes kinetiske energi mens det neste er et uttrykk for de tiltrekkende vekselvirkningene mellom kjernene og elektronene. Det tredje leddet viser den Coulombske interaksjonen mellom den totale ladningsfordelingen - summert over alle orbitaler - ved \mathbf{r}_1 og \mathbf{r}_2 . Bidraget $E_{\text{XC}}[\rho]$ kalles *exchange-korrelasjonsenergien* og er en funksjonal av ρ , og inkluderer alle ikke-klassiske vekselvirkninger mellom elektronene. Da det analytiske uttrykket til $E_{\text{XC}}[\rho]$ er ukjent, må funksjonalen approksimeres.

KS-ligningene kan utledes ved å anvende variasjonsprinsippet på den elektroniske energien $E[\rho]$ hvor ladningstettheten ρ er gitt i (3.20). Orbitalene $\phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}_1)$ finnes ved å løse KS-ligningene med formen

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{k=1}^N \frac{Z_k}{r_{k1}} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + V_{\text{XC}}(\mathbf{r}_1) \right) \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}_1) \quad (3.21)$$

hvor ε_i er de orbiale energiene mens V_{XC} er en *funksjonal derivert* av exchange-korrelasjonsenergien: $V_{\text{XC}}[\rho] = \delta E_{\text{XC}}[\rho] / \delta \rho$. Om E_{XC} er kjent, kan V_{XC} beregnes. Ved å løse (3.21) kan tettheten ρ finnes fra (3.20).

KS-ligningene løses til selvkonsistens ved en iterativ prosedyre: Man starter med en tetthet - som kan være en superposisjon av atomære ladningstettheter. Deretter anvendes en approksimativ form for E_{XC} - som holdes fiksert under iterasjonene - før V_{XC} beregnes som funksjon av posisjonen \mathbf{r} . KS-ligningene (3.21) løses og de første orbitalene danner håp om at en mer korrekt tetthet kan finnes ved å bruke (3.20). Rutinen gjentas til ρ og E_{XC} konvergerer innen en bestemt toleranse før ligning (3.19) benyttes for å regne ut den elektroniske energien.

DFT-beregninger ville gitt den eksakte verdien for den totale energien - korrelasjonsenergien inkludert - om den eksakte funksjonalen E_{XC} var kjent. Hovedkilden til feil i denne metodikken skyldes altså at approksimative funksjonaler må benyttes. I DFT finnes en rekke ulike metoder som tilnærmer E_{XC} - og de faller i tre hovedklasser: *Local Density Approximation*, *General Gradient Approximation* og *hybridmetoder* der forkortelsene LDA og GGA symboliserer de to første.

Alle metodene bygger til en viss grad på at elektronene er uniformt og homogent fordelt i rommet - uten at de forutsetter homogen elektrontetthet. Det kan

forventes at LDA-beregninger gir en god beskrivelse av systemer der ladningstettheten varierer lite ¹³. I molekyler vil ρ ha maksima på kjernene og asymptotisk gå mot null langt unna dem - slik at en uniform betrakningsmåte blir mangelfull. For å bedre beskrivelsen av den inhomogene elektrontettheten i mange kjemiske systemer, inkluderes gradienten $\nabla\rho$ til ρ i E_{XC} . Metoder som benytter gradienter av elektrontettheter, kalles GGA. Mange funksjonaler i GGA inneholder *empiriske parametre*, som er bestemt ved tilpasning til nøyaktige eksperimentelle data eller til *benchmarkverdier* ¹⁴. Metoder som også inkluderer eksakte exchange-bidrag ¹⁵ kalles hybridmetoder. En populær representant for hybridfunksjonaler er B3LYP.

Selv om beregninger med GGA og hybridmetoder har vist seg å gi gode beskrivelser av en rekke molekylære egenskaper, kritiseres DFT ofte for det faktum at empiriske elementer vanskeliggjør den systematiske forfiningen som må til for å nærme seg det eksakte svaret.

3.2 Basissett

Utgangspunktet i kvantekjemiske beskrivelser av elektronets bevegelser er molekylorbitalen ϕ - en MO - som ble innført i seksjon 3.1.1. Ekspansjon av en ukjent funksjon - som en MO - i et sett av kjente funksjoner er ingen approksimasjon om en *komplett basis* benyttes. Uhyrlige beregningskostnader gjør det umulig å benytte en komplett basis - som inneholder et uendelig stort antall funksjoner - slik at ϕ blir ikke eksakt i praksis. I *ab initio* kvantekjemi bør enhver basisfunksjon i størst mulig grad kunne reprodusere en ukjent molekylorbital for at antall basisfunksjoner kan holdes på et minimum - uten at nøyaktigheten lider for store ofre.

3.2.1 Konstruksjon av basisfunksjoner

En MO ϕ_i velges som en lineærkombinasjon av atomorbitaler

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} c_{m\mu} \chi_{\mu}(\mathbf{r}) \quad (3.22)$$

der summasjonen løper over et sett $\{\chi_{\mu}(\mathbf{r})\}$ av analytiske funksjoner. Atomorbitalene representeres gjerne som sfæriske Gauss-funksjoner med betegnelsen GTO etter *Gaussian Type Orbitals* og har formen:

$$\chi_{\mu}(\mathbf{r}) = P(r)e^{-\zeta r^2} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (3.23)$$

I (3.23) er $P(r)$ et polynom for den radielle delen, ζ en variasjonsparameter mens $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ gjenkjennes som de *sfæriske-harmoniske-funksjonene*. Den analytiske formen til GTO minner sterkt om Slater-funksjonene - STO etter *Slater Type Orbitals*

$$\chi_{\mu}(\mathbf{r}) = P(r)e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (3.24)$$

- som er løsninger til Schrödinger-ligningen for H-atomet.

En basis av atomorbitaler konstrueres imidlertid ikke fra Slater-funksjoner da disse volder besvær når multisenter integraler skal løses. Gauss-funksjoner er matematisk enklere å håndtere, men ulempen er at disse har *kontinuerlige førstederiverte* i $r = 0$ og konvergerer for raskt mot null når avstanden til kjerna øker. Løsningen er å bruke flere GTOer for å etterligne én STO; og dermed oppnås større nøyaktighet. Av hensyn til regnetiden brukes ofte en lineærkombinasjon av de *originale* eller

¹³I metaller kan det antas at $\rho \approx$ konstant.

¹⁴Diskusjonen om DFT-metoder kan betegnes som *ab initio*, overlates til referanse [10].

¹⁵Becke uviklet en metode - se i kildene [22, 23] - der en porsjon eksakt HF-exchange bygges inn i funksjonalen.

Primitive Gauss-funksjoner - PGTOer - som kalles en *Contracted* Gauss-funksjon - en CGTO - og noteres på følgende måte:

$$\chi_j^{\text{CGTO}} = \sum_i d_{ji} \chi_i^{\text{PGTO}} \quad (3.25)$$

Romlige orbitaler ϕ_i ekspanderes i kontraherte Gauss-funksjoner

$$\phi_i = \sum_j c_{ji} \chi_j^{\text{CGTO}} \quad (3.26)$$

der c_{ji} kan bestemmes ved variasjonsregning. Kontraksjonskoeffisientene d_{ji} og parametre i χ_i^{PGTO} i (3.25) fastholdes under beregningene - da fikserte lineærekombinasjoner av PGTOer gir tidsbesparelser med lite tap av nøyaktighet om CGTOer velges med omhu. Kontraksjon er egentlig en *projeksjon* av en én-elektronbasis - bestående av primitive Gauss-funksjoner - inn i en mindre, men likevel presis basis. Det kan gjøres *segmentert* eller *generelt*. I den første varianten kan en PGTO bidra kun *én* gang i ekspansjonen (3.25), mens i den generelle kontraksjonen kan *alle* primitive være med i dannelsen av *alle* CGTOer.

3.2.2 Pople Style Basis Set

Nøyaktigheten til *ab initio* beregninger er i stor grad avhengig av antall basisfunksjoner som brukes. I en *minimal basis* brukes kun én funksjon til å representere hver orbital. Basisen STO-3G er mye brukt som minimal basis der tre PGTOer brukes for å representere én STO.¹⁶ En betydelig forbedring oppnås om et *dobbel-zeta basissett*, en DZ-basis, eller et *trippel-zeta basissett*, en TZ-basis, benyttes der hver funksjon i den minimale basisen erstattes henholdsvis med *to* og *tre* funksjoner. I *Split-Valence basis Set*, SV-basis, innebærer enkel-zeta-representasjon av elektroner i core-skall og dobbel-zeta-representasjon av elektroner i valensskallet. Bruk av SV-basis kan være et fornuftig kompromiss mellom regnetid og nøyaktighet.

Når bindinger dannes mellom molekyler, vil atomorbitalene endre form som følge av naboatomenes tilstedeværelse. Denne deformasjonen av orbitaler kalles *polarisasjon*, og effekten kan modelleres ved at basisfunksjoner som representerer orbitaler med høyt kvantetall l for angulært moment inkluderes i beskrivelsen.¹⁷ Addisjon av polarisasjonsfunksjoner til en DZ-basis gir *Double-Zeta plus Polarization basis set*; og omtales som DZP-basis.

Et av de mest veletablerte og utprøvde basissett i kvantekjemien ble laget av J. A. Pople og medarbeidere med betegnelsen $k\text{-nlmG}$, og er av SV-type. Bokstaven k indikerer hvor mange PGTOer som representerer core-orbitalene. Kombinasjonen nlm angir hvor mange funksjoner valensorbitalene skal splittes opp i og antallet av PGTOer som brukes for deres representasjon. Basisen er av DZ-type om bare kombinasjonen nl benyttes - ellers er den av sorten TZ. Om polarisasjonsfunksjoner inkluderes, angis dette etter G.

Den velbrukte basisen 6-31G(d) er av sorten DZ. Core-orbitalene er en kontraksjon av seks primitive GTOer. De indre valensorbitalene består av tre PGTOer mens de ytre representeres av én primitiv GTO. Symbolikken (d) indikerer at hvert atom - med unntak av H-atomene - også beskrives med seks polarisasjonsfunksjoner av d-typen. I basisen 6-31G(d,p) adderes det til tre polarisasjonsfunksjoner av p-typen til hvert hydrogenatom i tillegg til funksjonene som finnes i 6-31G(d). Settene 6-31+G(d,p) og 6-31++G(d,p) svarer respektivt til en ytterligere utvidelse av

¹⁶STO-3G er en representant for basissettene STO- n G der $n \in \{2, 3, 4, 5, 6\}$ er antall PGTOer.

¹⁷p-orbitaler introduseres for å beskrive polariseringen til s-orbitaler - mens d-orbitaler kan ta hånd om deformeringen av p-orbitaler ved bindingsdannelse.

DZP-basis hvor også *diffuse funksjoner*¹⁸ - av s- og p-type - legges til atomene bortsett fra hydrogenatomene - og så til absolutt alle atomene basisen måtte beskrive. Skrivemåtene 6-31G* og 6-31G** betyr det samme som henholdsvis 6-31G(d) og 6-31G(d,p).

Skal en *balansert beregning* gjøres - der kvaliteten på basissettet står i forhold til metodikken - trengs det kunnskaper om den rike floraen av tilgjengelige sett i *ab initio* kvantekjemi. Ellers er sjansen stor for at gevinsten ved innføring av flere funksjoner, blir marginal i forhold til det eksplosivt større¹⁹ CPU-konsumet. Eksempelvis vil man tape meget i tid ved bruk av STO-6G fremfor STO-3G uten at nøyaktigheten bedres mye. Skal en korrelert beregning gjøres, må det først velges en metodikk som inkluderer korrelasjon, dernest trengs et basissett som inneholder funksjoner med høyt angulært moment - ellers er nøyaktigheten utenfor rekkevidde. Kombinasjonen av bølgefunksjon og basissett betegnes som et *teorinivå*²⁰ i kvantekjemien. Bruk av et håndterbart teorinivå i beregninger fører til avvik i forhold til det eksakte svaret - og slike *feil* fortjener en utdypning.

3.3 Teorinivåenes nøyaktighet

3.3.1 Feil i kvantekjemiske beregninger

Feil i forhold til den sanne løsningen av Schrödinger-ligningen - som oppnås etter en FCI-beregning med komplett basis - kalles *beregningsfeilen*. Avvik eller feil som fremkommer ved at det benyttes en ufullstendig basis og en utvalgt metodikk fremfor en komplett basis og samme metode eller lik *N-elektronmodell*, betegnes som *basissettfeilen*. Forskjellen mellom beregningsresultatet som fås ved en valgt basis og modell og det samme basissettet anvendt ved FCI, har fått navnet *N-elektronfeilen* - og avhenger av basisen.

I kvantekjemiske beregninger er det ofte interessant å finne *interaksjonsenergien* mellom to fragmenter A og B i komplekset AB. Det faller naturlig å beregne de fragmentariske energiene E_A og E_B hver for seg med det samme teorinivået. Deretter brukes samme metode og basis for å finne energien til komplekset E_{AB} . Interaksjonsenergien $\Delta E_{AB} = E_{AB} - E_A - E_B$ beregnes systematisk for stor da beskrivelsen av fragment A *forbedres* av basisfunksjonene på B - og omvendt - i komplekset. Dette ufysiske bidraget til ΔE_{AB} kalles *Basis-Set Superposition Error* og forkortes med akronymet BSSE. BSSE forårsakes av at en endelig basis brukes i beregningen, og kan være av samme størrelse som den faktiske interaksjonen for komplekser som holdes sammen av svake, *dispersive krefter*. For å kvantisere denne effekten, kan hvert fragment beskrives med den samme kombinerte basisen som komplekset - se referanse [9] for detaljer. I kovalente forbindelser er vanligvis BSSE liten sammenlignet med bindingsstyrken, og kan derfor neglisjeres. Det bør også tilføyes at BSSE avtar med økende størrelse på basissettene.

Trunkering av *N*-elektronrommet - ved at en ukomplett basis benyttes - og en approksimativ behandling av *N*-elektronproblemet - der en annen metode enn FCI brukes - gir hver for seg opphav til feil som i mange tilfeller opphever virkningen av hverandre.

¹⁸Dette er basisfunksjoner med små eksponenter.

¹⁹For *ab initio* metoder skalerer tidsforbruket generelt som minimum M^4 av antall valgte basisfunksjoner M , se i [10].

²⁰Det var J. A. Pople som innførte dette viktige begrepet.

3.3.2 Beskrivelse av kjemiske reaksjoner

Den *eksperimentelle energien* til et molekyl kan deles opp på følgende måte:

$$E_{\text{eksp}} = E_0 + E_{\text{kor}} + E_{\text{rel}} + E_{\text{ZPVE}} \quad (3.27)$$

der E_0 er HF-energien, E_{kor} korrelasjonsenergien, E_{rel} de relativistiske energibidragene mens E_{ZPVE} representerer *nullpunktsenergien* for kjernebevegelser. Å finne en nøyaktig verdi for totalenergien E_{eksp} ²¹ er ikke nødvendigvis viktig om målet er å beregne *energiforandringen* når systemet går fra en tilstand til en annen. Hvis det videre antas at den kjemiske prosessen ikke medfører noen forandringer i de indre elektronskallene, kan endringer i den relativistiske energien neglisjeres. I tillegg forsømmes ofte endringen i vibrasjonsenergien $\Delta E_{\text{ZPVE}} \approx 0$. Med disse føringene kan forandringen i den eksperimentelle energien ΔE_{eksp} for den kjemiske prosessen skrives slik:

$$\Delta E_{\text{eksp}} = \Delta E_0 + \Delta E_{\text{kor}} \quad (3.28)$$

I (3.28) er ΔE_0 den energidifferansen som fremkommer ved HF-beregninger. Det kan være besværlig å finne et godt mål for ΔE_{kor} . HF-metoden bør imidlertid kunne levere gode resultater i studiet av prosesser hvor det forventes eller vites at endringene i ΔE_{kor} er beskjedne da antall elektronpar er konstant.

Om de ulike elektronskallenes relative fordeling i rommet ikke endres, blir endringen i korrelasjonsenergien liten. I følge referanse [20] viser studier at HF-metoden kan estimere *konformasjonelle barrierer* som er i meget godt samsvar med den eksperimentelle kjemien - under forutsetning av at studieobjektene er molekyler fullstendig dominert av én enkel konfigurasjon²². Kjemiske reaksjoner blant molekyler som under hele reaksjonsforløpet har lukkede elektronskall, sorteres under kategorien *isogyriske reaksjoner* - og de kan beskrives med HF-metoden. For andre reaksjoner der antall elektronpar i reaktanter og produkter blir *ulikt*, blir en en korrelert N -elektronmodell viktigere.

Beskrivelsen av prosesser til systemer som ikke er dominert av én elektronisk konfigurasjon, kan behandles med MCSCF-bølgefunksjoner. Vanligvis betyr inklusjon av statisk korrelasjon i beregningen lite for nøyaktigheten om molekylene har lukkede skall under prosessen - mens dynamisk korrelasjon representerer langt større bidrag. Metodene CI, CC og MPPT fanger opp den ikke-statistiske korrelasjonsenergien til systemer dominert av HF-determinanten. CI brukes lite grunnet langsom konvergens og mangel på størrelseskonsistens. Metoden CCSD(T) viser seg å representere en fornuftig balanse mellom regnetid og nøyaktighet mens CCSDT begrenses til de minste systemene grunnet høye beregningskostnader. Studier viser at MPPT i form av MP2 gjerne har litt problemer med å beskrive molekylet utenfor likevektsgeometrien på en god måte, men at denne metoden ellers produserer resultater av høy kvalitet til akseptabel tid. Populære funksjonaler som B3LYP i DFT frembringer gjerne resultater av samme eller bedre kvalitet enn MP2, men til et CPU-konsum sammenlignbart med HF-beregninger. Visse indikasjoner tyder på at beskrivelsen som DFT gir av TS-strukturer og relative energier er mindre nøyaktig enn andre *ab initio* metoder.

I studiet av isogyriske reaksjoner blant molekyler som ikke inneholder tyngre atomer enn Ne, kan DZP-basisen 6-31G** benyttes. Om det videre antas at reaksjonene ikke involverer *protonoverføringer*, er det ikke nødvendig at basisen inneholder polarisasjonsfunksjoner for H-atomene. Diffuse funksjoner trengs ikke om kovalente molekyler skal behandles. Det bør derfor kunne forventes at bruken av 6-31G* ikke fører til vesentlig tap av nøyaktighet.

²¹I fysikken måles alltid *energidifferanser* - mens *absolutte energier* er av mindre interesse.

²²Dette svarer til at koeffisienten $C_0 \sim 1$ i utviklingen (3.10).

Regnekostnadene begrenser i mange tilfeller hva slags teorinivå som kan benyttes i en analyse av kjemiske problemstillinger. Selv om den valgte basisen eller metoden hver for seg eller samlet sett skulle tilsi resultater langt unna *kjemisk nøyaktighet*²³, kan en likevel håpe på at *kansellering av feil* gir grunnlag for optimisme. Eksempelvis er det et kjent faktum at bindingslengder gjerne beregnes kortere og kortere ved addering av flere basisfunksjoner - uansett bølgefunksjon. Byttes den valgte N -elektronmodellen ut med en metode som i større grad kan fange opp korrelasjon, øker de teoretiske avstandene mellom atomene igjen - da denne beskrivelsen inkorporerer effekten av repulsjonen mellom elektronene på kort hold - og resultatene kan allikevel bli verdifulle.

²³Teorinivået CCSDT/cc-pVTZ kan frembringe resultater som stemmer godt overens med eksperimentalistenes estimater. En kalibrering av de elektroniske strukturmodellene er gitt i kilde [20].

Kapittel 4

Molekylfysikk og statistisk mekanikk

Beregning av trajektorier i faserommet Γ kan klargjøre systemets *reaksjonsdynamikk* hvor de detaljerte bevegelsene til atomene i en kjemisk reaksjon avsløres. I prinsippet er enhver trajektorie på PES *unik* da ulike initialbetingelser $\Gamma(0) = \{\mathbf{R}(0), \mathbf{P}(0)\}$ bestemmer systemets tidsutvikling $\Gamma(t) = \{\mathbf{R}(t), \mathbf{P}(t)\}$ i hvert enkelt tilfelle. Ved $t = 0$ vil molekylet rotere, vibrere og dets massesenter kan ha translatorisk bevegelse.

For å predikere hva slags reaksjonsscenarier som er mulige for et system, må det beregnes mange trajektorier ut fra initialbetingelser basert på *statistiske betraktninger*. Dette kapitlet behandler molekylære rotasjoner og vibrasjoner samt hvilke sannsynlige energier disse modene skal tilskrives. Den numeriske prøvetakingen - som er et av temaene i neste kapittel - baserer seg på middelverdier for å bygge opp systemets initialbetingelser. Føringerne spesifisert i $\Gamma(0)$ er avgjørende for hvordan kjernene marsjerer i topografien til PES. Mye av den teoretiske fremstillingen i de neste seksjonene bygger på kilder som [9] og [24].

4.1 Molekylfysikk

4.1.1 Molekylære rotasjoner

I klassisk fysikk vil den kinetiske energien til et *stivt legeme*¹ med masse M og *tregghetsmoment* I_{qq} om en akse q , som det med *sirkelfrekvensen* ω_q roterer rundt, være $\frac{1}{2}I_{qq}\omega_q^2$. For et legeme som roterer i tre dimensjoner vil den totale kinetiske energien bli

$$T = \frac{1}{2} \sum_q I_{qq} \omega_q^2 = \frac{1}{2} \sum_q \frac{J_q^2}{I_{qq}} \quad (4.1)$$

der den klassiske komponenten for *angulært moment* $J_q = I_{qq}\omega_q$ har blitt innført. Hamilton-operatoren for rotasjoner har samme form som (4.1), men J_q tolkes som operatorer \hat{J}_q .

Et molekyl er en *symmetrisk rotor* om det har to *like* tregghetsmomenter langs to av systemets hovedtregghetsakser - $I_{xx} = I_{yy} = I_{\perp}$ - og et tregghetsmoment langs molekylets *hovedsymmetriakse*, som velges til å være z-aksen slik at $I_{zz} = I_{\parallel}$ der

¹I et stivt legeme vil *avstanden* mellom to vilkårlige punkter forholde seg *konstant*.

$I_{\perp} \neq I_{\parallel}^2$. Den rotasjonelle Hamilton-operatoren kan nå skrives som

$$\hat{H}_{\text{rot}} = \frac{1}{2I_{\perp}} \hat{\mathbf{J}}^2 + \left[\frac{1}{2I_{\parallel}} - \frac{1}{2I_{\perp}} \right] \hat{J}_z^2 \quad (4.2)$$

hvor relasjonen $\hat{\mathbf{J}}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2$ har blitt benyttet. Fra den generelle teorien om angulært moment blir rotasjonsenergien

$$E = \frac{\hbar^2}{2I_{\perp}} J(J+1) + \left[\frac{\hbar^2}{2I_{\parallel}} - \frac{\hbar^2}{2I_{\perp}} \right] K^2 \quad (4.3)$$

hvor rotasjonskvantetallene $J = 0, 1, 2, \dots$ og $K = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$. Hvis *rotasjonskonstantene* $A = \frac{\hbar}{4\pi c I_{\parallel}}$ og $B = \frac{\hbar}{4\pi c I_{\perp}}$ innføres, kan (4.3) noteres som

$$\frac{E}{hc} = BJ(J+1) + (A - B)K^2 \quad (4.4)$$

der c er lysfarten i vakuum. Størrelsen $\frac{E}{hc}$ i (4.4) betegnes gjerne som *bølgetallet* $\tilde{\nu}$ - og er av stor interesse for *spektroskopikere*. Om $J \sim K$ roterer molekylet raskt om hovedsymmetriaksen og tregt om en perpendikulær akse. Tilfellet $K = 0$ innebærer ingen rotasjon om hovedsymmetriaksen, men at systemet heller snurrer om en akse som står vinkelrett på hovedaksen. Hvis $I_{\parallel} < I_{\perp}$ vil $A > B$, og rotoren betegnes som *prolat*. Den *oblate* utgaven kjennetegnes av at $I_{\parallel} > I_{\perp}$ som medfører at $A < B$. Med stigende verdier for K fremgår det av (4.4) at rotasjonsenergien øker for prolate molekyler mens den synker for oblate. Rotasjonsnivåenes energimessige degenerasjon er $2J + 1$ for $K = 0$ - og $4J + 2$ ellers da kvantetallet K inngår som kvadrat i energiuttrykket (4.4).

Om $A = B$ kalles molekylet en *sfærisk rotor*, og rotasjonsenergien blir uavhengig av K . Et annet spesialtilfelle av symmetriske rotorer er *lineære* molekyler - som ikke kan dreies om sin egen hovedakse slik at bidraget fra \hat{J}_z^2 nødvendigvis blir null. Selv om energinivåene for sfæriske og lineære systemer er like, blir degenerasjonen forskjellig³. Asymmetriske systemer hvor $I_{xx} \neq I_{yy} \neq I_{zz}$ lar seg ikke behandle med elementære metoder.

4.1.2 Molekylære vibrasjoner

Vibrasjonene til en polyatomær ansamling vil i følge ligning (2.27) involvere hele molekylet. Om en binding mellom to atomer blir vibrasjonelt eksitert, vil energien meget raskt overføres til andre deler av systemet som betyr større utslag om likevektsgeometrien \mathbf{R}_0 .

En kvantemekanisk behandling av molekylvibrasjoner i den *harmoniske approximasjonen* må ta utgangspunkt i Hamilton-operatoren av følgende form:

$$\hat{H}_{\text{vib}} = -\frac{1}{2} \sum_i \frac{1}{M_i} \frac{\partial^2}{\partial \xi_i^2} + \frac{1}{2} \sum_{ij} k_{ij} \xi_i \xi_j \quad (4.5)$$

der ξ_i er en *kartesisk forskyvningskoordinat* relativt til molekylets likevektsgeometri slik at ved likevekt er $\xi_i = 0$. I denne tilnærmelsen settes $V(\mathbf{R}_0)$ lik null mens de førstederiverte \mathbf{g} i potensialutviklingen (2.27) forsvinner ved likevekt. Innholdet i den første summen i (4.5) representerer den kinetiske energien til kjernene, mens

²Det antas at systemets *tensor* for treghetsmomentet har blitt *diagonalisert* for å klarlegge *hovedtreghetsmomenter* og *hovedtreghetsakser*, og at de interne aksene i koordinatsystemet ligger langs treghetsaksene.

³Sfæriske molekyler har høyere *varmekapasitet* enn lineære - da sfæriske rotorer har et større antall tilgjengelige *termiske nivåer* grunnet flere degenererte tilstander.

den neste er potensialet trunkert etter annen orden hvor k_{ij} er et element i en Hesse-matrise. Innføres den masseveide koordinaten $q_i = \sqrt{M_i}\xi_i$ kan det vises at (4.5) for små utslag kan skrives som:

$$\hat{H}_{\text{vib}} = -\frac{1}{2} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \frac{1}{2} \sum_{ij} K_{ij} q_i q_j \quad (4.6)$$

der $K_{ij} = k_{ij}/\sqrt{M_i M_j}$ er et element i den masseveide Hesse-matrisen \mathbf{K} . \mathbf{K} er symmetrisk og lar seg *diagonalisere* med en *ortogonal* matrise \mathbf{L} slik at $\kappa = \mathbf{L}^T \mathbf{K} \mathbf{L}$ er diagonal. Ved å innføre *normalkoordinater* $\mathbf{Q} = \mathbf{L} \mathbf{q}$ kan det argumenteres for at Hamilton-operatoren får formen:

$$\hat{H}_{\text{vib}} = -\frac{1}{2} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2} \sum_i \kappa_i Q_i^2 \quad (4.7)$$

hvor både den kinetiske og potensielle energien er på separert form. Vibrasjonene som svarer til forflytninger langs normalkoordinaten $Q_i = \sum_j L_{ij} q_j$ betegnes som molekylets *normalmoder*. Av (4.7) er det mulig å skrive opp den *vibrasjonelle bølgefunksjonen* for molekylet bestående av N kjerner som et produkt av $3N-6$ (5) *harmoniske oscillatorer*:

$$\psi_{\text{vib}} = \prod_{i=1}^{3N-6(5)} \psi_i(Q_i) \quad (4.8)$$

Hver faktor i (4.8) er en løsning til Schrödinger-ligningen for en harmonisk oscillator med kraftkonstant κ_i . Energinivåene til hver oscillator er gitt ved

$$E_i(\nu_i) = \left(\nu_i + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_i \quad (4.9)$$

der $\omega_i = \sqrt{\kappa_i}$ og kvantetallet $\nu_i = 0, 1, 2, \dots$. Den totale vibrasjonelle energien til molekylet i den harmoniske beskrivelsen summeres til

$$E_{\text{vib}}^{\text{tot}} = \sum_{i=1}^{3N-6(5)} \left(\nu_i + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_i. \quad (4.10)$$

Energien som forbindes med systemets vibrasjonelle grunntilstand der kvantetallet $\nu_i = 0$ for enhver mode i , betegnes som *Zero-Point Vibrational Energy* ⁴ ZPVE-energien:

$$E_{\text{ZPVE}} = \sum_{i=1}^{3N-6(5)} \frac{1}{2} \hbar \omega_i \quad (4.11)$$

Egenskapene til harmoniske oscillatorer fra fysikken har direkte overføringsverdi ved beskrivelsen av kjemiske bindinger mellom atomer. Små molekyler som holdes i hop av sterke bindinger - som kan tilordnes store kraftkonstanter κ - vibrerer raskere enn større molekyler. Når vibrasjonsenergien stiger, øker *amplituden* eller utslaget i bindingslengden - men ikke frekvensen ω . Et stort molekyl vil generelt ha flere vibrasjonelle energinivåer mellom grensen for *dissosiasjon* og E_{ZPVE} enn små systemer da ω er mindre for større strukturer.

Det bør også bemerkes at det ikke har blitt tatt hensyn til anharmoniske bidrag forårsaket av høyere ordens ledd i potensialet. Anharmonisiteter påvirker hver enkelt mode - og kobler dem slik at den vibrasjonelle bølgefunksjonen ikke kan skrives som

⁴Om $E = 0$ for en én-dimensjonal oscillator blir forventningsverdiene $\langle T \rangle = \langle V \rangle = 0$ som impliserer at $\langle p_x^2 \rangle = \langle x^2 \rangle = 0$. Da må både p_x og x være null. Men *Heisenbergs uskarphetsprinsipp* forbyr at disse *observablene* kan måles med en slik nøyaktighet samtidig slik at $E > 0$.

et produkt av harmoniske oscillatorer som i ligning (4.8). I tillegg til anharmoniske korreksjoner, må en mer komplett beskrivelse av molekylets fysikk også ta hensyn til koblinger mellom rotasjon og vibrasjon: *Sentrifugaldistorsjoner*⁵ - avvik fra stiv rotor - og *Coriolis-koblinger*⁶ - vibrasjonelle bidrag til rotasjon.

4.2 Statistisk mekanikk

Statistisk mekanikk er den delen av fysikken som behandler store systemer, *makrosystemer*, som består av et meget stort antall ensartede byggesteiner, *mikrosystemer*, og hvor makrosystemenes egenskaper forklares ut fra særtrekkene ved molekylene.

Til en bestemt tid kan en tenke seg at hver enkelt partikkel i et system - som hvert molekyl i en gass - befinner seg i en bestemt *bevegelsestilstand* på et bestemt sted. I prinsippet kunne man ut fra begynnelsestilstanden regne seg til tilstanden på et senere tidspunkt. Men i praksis er dette umulig når systemet består av et meget stort antall byggeklosser. Derimot kan man finne *sannsynligheten* for at en partikkel - et molekyl - har en bestemt hastighet. På denne måten beskrives mikrosystemet statistisk, ved sannsynlighetsbetraktninger, og *makroskopiske egenskaper* som trykk, temperatur og indre energi kan finnes som *middelverdier*.

I denne bolken presenteres blant annet *Boltzmanns fordeling*, *partisjonsfunksjonen*, *midlere størrelser* og det viktige konseptet om *ensembler*.

4.2.1 Boltzmanns fordeling

Anta at et system består av M molekyler - og at dets totale energi E er konstant. Et gjennomsnittlig antall molekyler m_i *okkuperer* en tilstand med energi ε_i . På grunn av kollisjoner oppstår *øyeblikkelige konfigurasjoner* $\{m_0, m_1, \dots\}$ der m_0 molekyler befinner seg i tilstanden med energi ε_0 , m_1 molekyler befinner seg i tilstanden med energi ε_1 , Til tross for støt holder populasjonene seg i overveiende grad konstant.

Den generelle konfigurasjonen $\{m_0, m_1, \dots\}$ kan fremskaffes på W ulike måter der

$$W = \frac{M!}{m_0!m_1!\dots} \quad (4.12)$$

kalles konfigurasjonenes vekt. Det er hensiktsmessig å finne de verdiene for m_i som leder til at W får sin maksimalverdi. I toppunktet forsvinner den deriverte; $dW = 0$. I søket etter konfigurasjonen med størst vekt, må det tas hensyn til at at både den totale energien E og antall byggeklosser M er *fikserte*. Disse føringene kan henholdsvis formuleres med ligningene

$$\sum_i m_i \varepsilon_i = E \text{ og } \sum_i m_i = M . \quad (4.13)$$

Ved å anvende *metoden om ubestemte multiplikatorer* av Lagrange kan det vises at den mest sannsynlige populasjonen består av $m_i = e^{\alpha - \beta \varepsilon_i}$ molekyler som befinner seg i energitilstanden ε_i . Den siste betingelsen i (4.13) medfører at $e^\alpha = M / \sum_j e^{-\beta \varepsilon_j}$. Størrelsen $\beta = 1/kT$ der k er Boltzmanns konstant og den *termodynamiske temperaturen* har symbolet T . Boltzmanns fordeling kan formuleres på følgende måte

$$p_i = \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_j e^{-\beta \varepsilon_j}} \quad (4.14)$$

⁵Treghetsmomenter øker som følge av bindings-strekk.

⁶En observatør som befinner seg i et *roterende referansesystem*, vil forklare bevegelsen rundt seg med Coriolis-krefter - som ikke er krefter i Newtonsk forstand.

hvor *fraksjonen* $p_i = m_i/M$ av mikrosystemene befinner seg i tilstanden i .

Det er alltid ønskelig å finne den konfigurasjonen som har så stor vekt at de resterende arrangementene kan neglisjeres uten særlig tap av nøyaktighet. Egenkapene ved systemet vil kunne bestemmes eller avledes av det dominerende bidraget.

4.2.2 Den molekylære partisjonsfunksjonen

Ligning (4.14) kan skrives som $p_i = e^{-\beta\epsilon_i}/q$ hvor q betegnes som den *molekylære partisjonsfunksjonen*:

$$q = \sum_j e^{-\beta\epsilon_j} \text{ der } \beta = \frac{1}{kT} \quad (4.15)$$

Den molekylære partisjonsfunksjonen q gir et mål på det gjennomsnittlige antallet av tilstander som er *termisk tilgjengelige* for et molekylet ved en gitt temperatur T . Ved $T = 0$ blir kun grunntilstanden *populert*. Når temperaturen stiger, øker q . Om T blir svært stor, blir $\epsilon_j\beta \approx 0$ og summen i (4.15) blir lik antallet av molekylære tilstander - som gjerne er uhørt mange.

Summen av translatoriske T, rotasjonelle R, vibrasjonelle V og elektroniske E energibidrag utgjør molekylets energi:

$$\epsilon_j = \epsilon_j^T + \epsilon_j^R + \epsilon_j^V + \epsilon_j^E \quad (4.16)$$

Ligning (4.16) er bare gyldig om de ulike *modene* for bevegelse er *uavhengige*. Hvis mikrosystemet lar seg behandle innenfor Born–Oppenheimer-tilnærmelsen, kan koblingene mellom vibrasjonelle og elektroniske bevegelser neglisjeres. Om molekylet i tillegg oppfører seg som en stiv rotor, rettferdiggjøres også en uavhengig behandling av rotasjonelle og vibrasjonelle moder.

Gitt at molekylenergien lar seg separere som i (4.16), kan mikrosystemets partisjonsfunksjon faktoriseres i bidrag fra hver mode:

$$q = q^T q^R q^V q^E = \prod_X \left(\sum_j e^{-\beta\epsilon_j^X} \right) \text{ hvor } X = T, R, V \text{ og } E \quad (4.17)$$

Det er hensiktsmessig å skrive opp uttrykkene for faktorene som inngår i produktet (4.17).

Det translatoriske bidraget

De tillatte kvantetilstandene for den translatoriske energien kan finnes ved å plassere molekylet i en energimessig brønn hvor potesialet er null på innsiden og ellers uendelig stort. Løsningen til Schrödingers ligning er *stående bølger*, og energinivåene ligger meget tett. Summasjonen i partisjonsfunksjonen kan derfor erstattes med integraltegn. Den translatoriske partisjonsfunksjonen blir

$$q^T = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \quad (4.18)$$

der V er volumet til ett mol av den ideelle gassen som består av byggesteiner hver med masse m .

Det rotasjonelle bidraget

Fra bolken om molekylære rotasjoner i seksjon 4.1.1, er energinivåene i følge formel (4.4) til en *lineær rotor* gitt ved $E(J) = hcBJ(J+1)$. Hvert J -nivå består av

$2J+1$ tilstander med samme energi - som gjør at den rotasjonelle partisjonsfunksjonen fremkommer ved å summere over *energinivåene* - ikke over de *individuelle tilstandene*:

$$q^R = \sum_J (2J+1)e^{-\beta hc B J(J+1)} \quad (4.19)$$

Da rotasjonskonstantene for mange molekyler er små, og siden et betydelig antall nivåer allerede er populert ved romtemperatur, kan (4.19) approksimeres med et integral som har den analytiske løsningen:

$$q^R \approx \int_{J=0}^{\infty} (2J+1)e^{-\beta hc B J(J+1)} dJ = \frac{kT}{hcB} \quad (4.20)$$

For et generelt polyatomært system lar ikke de rotasjonelle energinivåene seg uttrykke på en enkel form. Men ved å ty til klassisk mekanikk kan q^R skrives som

$$q^R = \frac{1}{\sigma} \left(\frac{kT}{hc} \right)^{3/2} \left(\frac{\pi}{ABC} \right)^{1/2} \quad (4.21)$$

der A, B, C er molekylets rotasjonskonstanter mens σ er dets *symmetritall*⁷.

Det vibrasjonelle bidraget

I den harmoniske approksimasjonen vil de vibrasjonelle partisjonsfunksjonene være

$$q^V = \sum_{\nu_i=0}^{\infty} e^{-(\nu_i+\frac{1}{2})\beta\hbar\omega_i} = e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_i} \sum_{\nu_i=0}^{\infty} e^{-\nu_i\beta\hbar\omega_i} \quad (4.22)$$

hvor energiuttrykket (4.9) for en oscillator har blitt benyttet. Summen av den *uendelige geometriske rekka* (4.22) *konvergerer* til:

$$q^V = \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_i}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_i}} \quad (4.23)$$

Den totale vibrasjonelle partisjonsfunksjonen for det polyatomære molekylet blir et produkt av de individuelle partisjonsfunksjonene fra hver mode:

$$q^V = \prod_{i=1}^{3N-5(6)} \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_i}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_i}} \quad (4.24)$$

For en kjemisk overgangstilstand vil antall faktorer i (4.24) være $3N-6(7)$.

Det elektroniske bidraget

Den elektroniske partisjonsfunksjonen - vil i følge ligning (4.15) - utgjøre en sum av elektroniske kvantetilstander. Tilstandene - både den som forbindes med den laveste energien og de andre eksiterte - er løsninger til den elektroniske Schrödingerligningen. For de fleste molekyler er det elektroniske energigapet mellom grunntilstanden og de eksiterte så stort at $q^E = 1$. Ellers er $q^E = g^E$ der størrelsen g^E angir graden av degenerasjon for systemets elektroniske grunntilstand. Eksempelvis er $g^E = 2$ for nøytrale atomer av alkaliementene da elektronspinnets har *to* mulige orienteringer som begge svarer til samme energi.

⁷ σ finnes ved å betrakte molekylets *rotasjonelle subgruppe*. For H_2O er $\sigma = 2$.

4.2.3 Modenes midlere energier

Totalenergien E til M uavhengige molekyler er gitt i ligning (4.13). Da den mest sannsynlige konfigurasjonen er så dominerende kan det noteres at

$$E = \frac{M}{q} \sum_i \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i}. \quad (4.25)$$

Da $\frac{de^{-\beta \varepsilon_i}}{d\beta} = -\varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i}$ kan (4.25) formuleres på følgende måte:

$$E = \frac{-M}{q} \frac{d}{d\beta} \sum_i \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i} = \frac{-M}{q} \frac{dq}{d\beta} \quad (4.26)$$

E representerer den *interne energien* til systemet i forhold til verdien ved $T = 0$ K. Siden den molekylære partisjonsfunksjonen lar seg faktorisere - slik det fremgår av (4.17) - i bidrag fra hver mode, vil den interne energien bli en sum av middelverdier

$$E = M \sum_X \langle \varepsilon^X \rangle \quad (4.27)$$

der hver mode i gjennomsnitt ansvarliggjøres for tilførselen

$$\langle \varepsilon^X \rangle = -\frac{1}{q^X} \left(\frac{\partial q^X}{\partial \beta} \right)_V \quad \text{for } X = T, R, V \text{ og } E. \quad (4.28)$$

Ved å derivere partisjonsfunksjonene med henblikk på β ved konstant volum V for de ulike modene for bevegelse - som angitt i (4.28) - fremkommer molekylenes gjennomsnittlige temperaturavhengige middelenergi for translasjon, rotasjon og vibrasjon.

Et molekyl som fritt kan bevege seg i tre dimensjoner har den midlere translatoriske energien ⁸

$$\langle \varepsilon^T \rangle = \frac{3}{2} kT. \quad (4.29)$$

Deriveres svaret i (4.20) med hensyn på β samtidig som at (4.28) benyttes, vil den midlere rotasjonelle energien for et lineært molekyl være

$$\langle \varepsilon^R \rangle = \frac{1}{\beta} = kT. \quad (4.30)$$

Den midlere vibrasjonelle energien for ett enkelt molekyl regnes ut på tilsvarende vis og beløper seg til

$$\langle \varepsilon^V \rangle = \sum_{i=1}^{3N-5(6)} \left(\frac{1}{2} \hbar \omega_i + \frac{\hbar \omega_i}{e^{\hbar \omega_i \beta} - 1} \right) \quad (4.31)$$

der første ledd i parentesen gjenkjennes som nullpunktenergien - mens den andre delen gir bidrag fra moder som er eksiterte der kvantetallet $\nu_i > 0$.

4.2.4 Ekvipartisjonsteoremet og hastighetsfordeling

Ekvipartisjonsteoremet og frihetsgrader

Den tilgjengelige energien - summen av ε^T , ε^R og ε^V - fordeles likt til hver av de *uavhengige* måtene molekylet kan lagre energi på. Antallet av uavhengige moder avgjør hvor mange *frihetsgrader* mikrosystemet har.

Under forutsetning av at partikkeltallet er stort og at Newtons mekanikk holder, vil enhver uavhengig form for bevegelse tilskrives energien $\frac{1}{2} kT$. Denne læresetningen ble utledet av Maxwell - og kalles *ekvipartisjonsteoremet*. Resultatene i (4.29) og (4.30) er helt i samsvar med denne satsen - hvor hvert *kvadratisk ledd* ⁹ i uttrykket

⁸Ligning (4.29) kan betraktes som en definisjon av temperaturen.
⁹ x^2, y^2, z^2 og p_x^2 kan tjene som eksempler for begrepet.

for totalenergien i middel birar med $\frac{1}{2}kT$ ved temperaturen T .

Et diatomært molekyl i en gass som uten begrensninger kan bevege seg i rommet, rotere i to dimensjoner og vibrere har $3+2+2 = 7$ frihetsgrader. Den midlere interne energien per partikkel blir i dette tilfellet følgelig $\frac{7}{2}kT$.

Maxwells hastighetsfordeling

Det bør påpekes at et molekyl i en *perfekt gass* vil generelt ha et bredt utvalg av translatorisk energi tilgjengelig da partikkelens hastighet følger statistiske fordelinger f . I det én-dimensjonale tilfellet vil molekylhastigheten v_x følge *Maxwells distribusjon*

$$f(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-mv_x^2/2kT} \quad (4.32)$$

hvor m er molekylmassen. Det kan vises at fordelingen $f(v)$ for et molekyl der hastigheten $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ er gitt ved at

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-v^2/2kT}. \quad (4.33)$$

Det følger av Maxwells hastighetsfordeling (4.33) at økende temperatur gjør distribusjonen bredere.

4.2.5 Ensembler

Kanonisk distribusjon

Anta at det eksisterer et bestemt lukket system av spesifisert volum V , sammensetning og temperatur T som *kopieres* \mathcal{N} ganger. Alle de identiske lukkede systemene betraktes å være i termisk likevekt med hverandre. Den samlede energisummen til alle replikatene er \mathcal{E} . Den tenkte kolleksjonen av \mathcal{N} gjentakelser av det samme systemet kalles et *ensemble*. \mathcal{N} kan velges fritt uten hensyn til antall molekyler M som finnes i hvert system. Ensembles samlede energi er konstant \mathcal{E} , men det antas at denne energien fritt kan distribueres mellom replikatene - et såkalt *NVT-ensemble*. Om det kreves at alle replikatene har samme energi E , klassifiseres kolleksjonen av systemer som et *mikrokanonisk ensemble* - et såkalt *NVE-ensemble*.

Det er lite sannsynlig at hele energien \mathcal{E} akkumuleres i bare ett system - som ville gi opphav til konfigurasjonen $\{\mathcal{N}, 0, 0, \dots\}$. Ved å bruke de samme argumentene som i seksjon 4.2.1, lar det seg vise at det eksisterer en dominerende konfigurasjon som bestemmer ensembles egenskaper. Konfigurasjonen med størst vekt er gitt ved den *kanoniske distribusjonen*

$$\frac{n_i}{\mathcal{N}} = \frac{e^{-\beta E_i}}{Q} \text{ der } Q = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad (4.34)$$

kalles den *kanoniske partisjonsfunksjonen*. Fraksjonen $p_i = \frac{n_i}{\mathcal{N}}$ i (4.34) er sannsynligheten for at n_i medlemmer av ensemblet befinner seg i energitilstanden E_i .

Multipliseres sannsynligheten for at et medlem av ensemblet har en bestemt energi - som er en *sterkt avtagende* funksjon - med antall tilstander som svarer til denne energien - som er en *sterkt økende* funksjon - vil produktet fremtre som en skarp topp. Toppen representerer middelenergien - som illustrer at nesten alle replikatene nettopp har denne middelveiden.

Den ergodiske hypotesen

Om N atomer eller molekyler er innesluttet i et fiksert volum V vil tilstanden til dette systemet være gitt ved et punkt i det $6N$ -dimensjonale faserommet $\Gamma(\mathbf{R}, \mathbf{P})$; der vektorene \mathbf{R} og \mathbf{P} representerer henholdsvis systemets samlede koordinater og bevegelsesmengde. La systemets energi E være konstant slik at $E(\mathbf{R}, \mathbf{P}) = \tau$. Den *ergodiske hypotesen* i statistisk mekanikk slår fast at *banen* til den representative faseromskoordinaten for NVE -ensemblet vil gjennomløpe *hele* Γ .

Kanonisk partisjonsfunksjon

Den kanoniske partisjonsfunksjonen Q er mer generell enn den molekylære varianten q da den ikke bygger på antakelsen om at molekylene er *uavhengige*. Q må benyttes om eksempelvis reelle gasser skal studeres da interaksjoner mellom partiklene gjør seg gjeldende.

Totalenergien til M uavhengige molekyler kan finnes ved å summere sammen energien til alle partiklene. Systemets totalenergi for en tilstand j beløper seg til $E_j = \varepsilon_j(1) + \varepsilon_j(2) + \dots + \varepsilon_j(M)$ der $\varepsilon_j(1)$ representerer energien til molekyl 1 når systemet er i tilstanden j , $\varepsilon_j(2)$ er energien til molekyl 2 når systemet er i tilstanden j , Den kanoniske partisjonsfunksjonen lar seg uttrykke på følgende måte:

$$Q = \sum_j e^{-\beta\varepsilon_j(1) - \beta\varepsilon_j(2) - \dots - \beta\varepsilon_j(M)} \quad (4.35)$$

I stedet for å summere over alle tilstandene j til systemet, er det mulig å summere over alle de individuelle tilstandene j til molekyl 1, over alle de individuelle tilstandene j til molekyl 2, Dette leder til at

$$\begin{aligned} Q &= \left(\sum_j e^{-\beta\varepsilon_j} \right) \left(\sum_j e^{-\beta\varepsilon_j} \right) \dots \left(\sum_j e^{-\beta\varepsilon_j} \right) \\ &= \left(\sum_j e^{-\beta\varepsilon_j} \right)^M = q^M. \end{aligned} \quad (4.36)$$

Resultatet i (4.36) er *ikke* korrekt for identiske molekyler som kan bevege seg fritt i rommet. Om eksempelvis molekyl 1 befinner seg i tilstanden a , molekyl 2 i tilstanden b mens molekyl 3 okkuperer husrommet c vil et medlem av ensemblet ha energien $E = \varepsilon_a + \varepsilon_b + \varepsilon_c$. Et slikt replikat kan ikke skilles fra et arrangement hvor molekyl 1 befinner seg i tilstand b , molekyl 2 i tilstand c mens molekyl 3 er i tilstand a eller en annen permutasjon. For molekyler hvor identiteten er ukjent, må den kanoniske partisjonsfunksjonen multipliseres med korreksjonsfaktoren $\frac{1}{M!}$ slik at

$$Q = \frac{\left(\sum_j e^{-\beta\varepsilon_j} \right)^M}{M!} = \frac{q^M}{M!}. \quad (4.37)$$

Kapittel 5

Beregning av klassiske trajektorier

Ab initio beregninger av trajektorier inkluderer *numerisk prøvetaking* eller *sampling* av initielle betingelser, integrasjon av de klassiske bevegelsesligningene og endelig en analyse av atomenes bevegelser på PES.

5.1 Sampling av initielle betingelser

Et generelt mange-partikkelsystem kan være i uendelig mange ulike tilstander med forskjellige energier. Men i følge statistisk mekanikk vil nesten alle molekylene i en større ansamling befinne seg på samme energinivå. En rent tilfeldig utplukking av mulige tilstander som systemet kan besitte, og etterfølgende beregninger av energier og andre egenskaper ved det, er derfor enda mer meningsløst enn praktisk umulig.

Kvantekjemikeren trenger derfor metoder som bringer frem *representative* ensembler hvor flesteparten av molekylene egenskaper faller innenfor middelverdiens fluktasjoner. Generering av ensembler kan skje ved to måter: Monte Carlo-metoder og molekuldynamikk [10]. *Numerisk prøvetaking* eller *sampling* gir systemet de mest sannsynlige særtrekk slik at de egenskapene som beregnes, virkelig er de typiske. I denne fremstillingen legges det vekt på *termisk sampling*, men den numeriske prøvetakingen kan også eksempelvis skje ved *orthant sampling* og ved at systemets normalmoder får tilførsler av *fikserte energimengder*.

5.1.1 Generelt om sampling

Forut for den numeriske prøvetakingen forflyttes molekylet slik at dets massesenter ligger i origo. Rotasjoner sørger videre for at systemets treghetsakser faller sammen med koordinataksene. Den etterfølgende samplingen gjøres mest hensiktsmessig om den spesifiserte strukturen svarer til et stasjonært punkt på systemets potensialflate.

Før systemets tidsskorrelerte punkter i faserommet $\Gamma(t)$ kan beregnes, må alle kjernene som inngår i molekylet gis posisjoner \mathbf{R} og bevegelsesmengde \mathbf{P} ved tiden $t = 0$. Ved termisk sampling må en temperatur T velges for å reflektere de eksperimentelle betingelsene.

De initielle føringene - spesifisert i $\Gamma(t = 0)$ - samples fra en kanonisk fordeling mens enhver trajektorie i løpet av sin ferd innhenter konfigurasjoner samlet fra et mikrokanonisk ensemble ¹. Den numeriske prøvetakingen bygger på *Monte Carlo-teknikker* der generering av tilfeldige tall r_i benyttes for å bygge opp $\Gamma(0)$.

¹Molekuldynamikk må generelt være en *NVE*-metode i følge [10]; siden Newtons ligninger bevarer energien.

5.1.2 Monte Carlo-metoder

I følge referanse [25] vil *Monte Carlo-metoder* eller *MC-teknikker* gi systemet en initiell konfigurasjon som deretter kan *endres* eller *perturberes* ved tilfeldige geometriforandringer. Molekylets nye geometri *aksepteres* som et utgangspunkt for det neste perturbende trinnet om dette arrangementet har *lavere* energi enn den forrige konfigurasjonen. Om energien *øker* - $\Delta E > 0$ - beregnes Boltzmanns faktor $e^{-\Delta E\beta}$ som sammenlignes med et tilfeldig tall ² mellom 0 og 1. Hvis $e^{-\Delta E\beta}$ er mindre enn det tilfeldige tallet, aksepteres den nye geometrien - ellers tar neste steg utgangspunkt i den forrige strukturen.

Denne prosedyren ³ genererer en sekvens av konfigurasjoner som vil utvikle seg mot en likevektsfordeling av tilstander. MC-teknikker er velegnede for å produsere *NVT*-ensembler som følger Boltzmanns fordeling i statistisk fysikk slik at de viktige midlere egenskapene beregnes.

5.1.3 Sampling av rotasjonelle moder

En termisk sampling av rotasjonelle energier for et polyatomært system skjer ved at molekylet behandles som en symmetrisk rotor: To av systemets mest *størrelseslike* treghetsmomenter langs to av treghetsaksene beregnes til den geometriske middelverdien $\sqrt{I_{xx}I_{yy}}$. Det totale angulære momentet J og dets z-komponent J_z samples fra følgende fordelinger for sannsynlighet:

$$P(J_z) = e^{-\frac{J_z^2}{2I_{zz}}\beta} \text{ for } 0 \leq J_z < \infty \quad (5.1)$$

$$P(J) = J e^{-\frac{J^2}{2I_{xx}}\beta} \text{ for } J_z \leq J < \infty \quad (5.2)$$

Om et tilfeldig tall r_2 er større enn $P(J_z)$ for en vilkårlig valgt J_z , forkastes J_z og prosessen gjentas - ellers aksepteres J_z . Fortegnet til J_z bestemmes av et annet tilfeldig tall r_3 . For en symmetrisk rotor med $I_{xx} = I_{yy}$ kan J og dens komponenter uttrykkes på følgende måte:

$$J_z = r_1 \sqrt{NI_{zz}kT} \frac{(r_3 - 0.5)}{|r_3 - 0.5|} \text{ der } r_2 \leq P(J_z) \quad (5.3)$$

$$J = \sqrt{J_z^2 - 2I_{xx}kT \ln(1 - r_4)} \quad (5.4)$$

$$J_x = \sqrt{J^2 - J_z^2} \sin(2\pi r_5) \quad (5.5)$$

$$J_y = \sqrt{J^2 - J_z^2} \cos(2\pi r_5) \quad (5.6)$$

der r_i for $i = 1, \dots, 5$ er tilfeldige tall.

Systemets samlede rotasjonsenergi er E_{rot}^0 . I denne fremstillingen samples det angulære momentet som en *kontinuerlig variabel*. Fremgangsmåten kan forsvares med at molekylets rotasjonelle energinivåer ligger såpass tett at en klassisk behandling er tilstrekkelig.

5.1.4 Sampling av vibrasjonelle moder

En kvantemekanisk beskrivelse av molekylvibrasjoner er nødvendig da den energetiske forskjellen mellom to vibrasjonsnivåer generelt er langt større enn energidifferansen mellom to rotasjonstrinn.

Det vibrasjonelle kvantetallet ν_i til normalmoden med merkeklapp i og sirkelfrekvens ω_i kan samples fra en termisk distribusjon der sannsynlighetsfordelingen

$$P(\nu_i) = e^{-\nu_i \hbar \omega_i \beta} (1 - e^{-\hbar \omega_i \beta}) \quad (5.7)$$

²Generatorer som produserer tilfeldige tall spiller en viktig rolle i Monte Carlo-metoder.

³Den skisserte fremgangsmåten kalles *the Metropolis algorithm* i følge kilde [26].

benyttes. Et tilfeldig tall r_i trekkes ut etterfulgt av at den kumulative fordelingsfunksjonen $F(\nu_i) = P(\mathcal{V} \leq \nu_i)$ for den diskrete, stokastiske variabelen \mathcal{V} bygges opp. Når $F(\nu_i) > r_i$, beholdes det siste kvantetallet. Denne prosessen gjøres for enhver oscillator i molekylet, og dets samlede samplede vibrasjonsenergi betegnes E_{vib}^0 .

Et førsteordens sadelpunkt for et system bestående av N kjerner har $3N-7$ (6) reelle vibrasjonsmoder. Den eneste egenvektoren med negativ egenverdi kalles reaksjonskoordinaten s [13]. Denne moden må behandles som en translasjon - og ikke som en vibrasjonell bevegelse. Reaksjonsmodens bevegelsesmengde p_s kan samples fra en termisk fordeling ved formularet $p_s = \sqrt{-2kT \ln(1 - r_i)}$ - der tallet r_i er tilfeldig - enten mot reaktanter eller mot produkter.

Koordinater og bevegelsesmengde til de andre atomene som inngår i normalmodene kan så bestemmes gjennom sampling. Oscillatorens amplitude A_i finnes ved at $A_i = \sqrt{2E_i/\omega_i}$. Fasen til vibratorens utslag Q_i og hastighet \dot{Q}_i bestemmes av et nygenerert tall r_i på følgende måte:

$$Q_i = A_i \cos(2\pi r_i) \text{ og } \dot{Q}_i = -\omega_i A_i \sin(2\pi r_i) \quad (5.8)$$

Separasjon av vibrasjonell og rotasjonell bevegelse på den kvadratiske flaten er kun gyldig for likevekts-strukturer og overgangstilstander - og gjelder bare for meget små oscillatorutslag. Forskyvningene i (5.8) er ikke *infinitesimale* slik at vibrasjonell og rotasjonell bevegelse ikke er uavhengige. Sentrifugaldistorsjonen medfører at et vibrasjonelt bidrag til rotasjon \mathbf{J}_{vib} introduseres i tillegg til det samlede angulære momentet \mathbf{J} . Bevaring av totalt angulært moment \mathbf{J} krever da at komponenter som bidrar til \mathbf{J}_{vib} må fjernes for å sikre at $\mathbf{J} = \mathbf{J}_{\text{rot}}$.

Molekylets samlede interne energi E_{int}^0 er summen av E_{rot}^0 og E_{vib}^0 minus bidrag det var nødvendig å projisere vekk av hensyn til bevaring av totalt angulært moment. Systemets faktiske interne energi $E_{\text{int}}'^0$ beregnes *ab initio* fra de samlede koordinatene til faserommet \mathbf{R}_0 og \mathbf{P}_0 . Hvis avviket mellom E_{int}^0 og $E_{\text{int}}'^0$ er større enn 0.1%, skaleres koordinatene med faktoren $\sqrt{E_{\text{int}}^0/E_{\text{int}}'^0}$. De resulterende punktene $\{\mathbf{R}'(i) = \mathbf{R}_0(i)\sqrt{E_{\text{int}}^0/E_{\text{int}}'^0}\}$ og hastighetene $\{\mathbf{P}'(i) = \mathbf{P}_0(i)\sqrt{E_{\text{int}}^0/E_{\text{int}}'^0}\}$ for enhver kjerne i i systemet danner startpunktet i faserommet $\Gamma(0)$ for en trajektorieberegning.

5.1.5 Sampling av orientering og støtparameter

Sammenstøt mellom to reaktantmolekyler A og B kan resultere i en kjemisk transformasjon hvor det dannes produkter C etter uttrykket: $A + B \rightarrow C$. For å simulere slike kollisjonsaktiverte reaksjoner, må avstanden mellom massemidtpunktene til A og B bestemmes. Det er mest hensiktsmessig at massesenteret til A faller sammen med origo. Fragment B kan så plasseres en avstand l fra origo. Denne tankegangen kommer til uttrykk i figur 5.1.

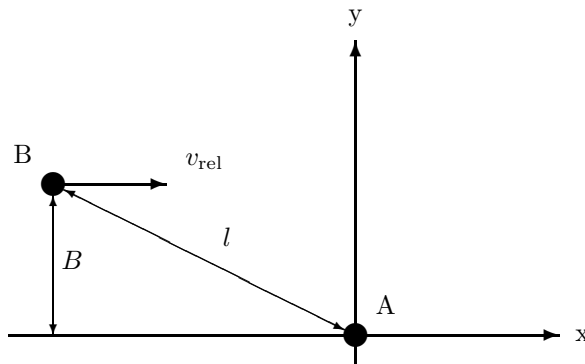
Den initielle avstanden l mellom fragmentene bør være av en slik størrelse at interaksjonen mellom A og B er liten. I figur 5.1 har størrelsen støtparameter B blitt innført. B er den initielle perpendikulære avstanden mellom massesentrene til de to kolliderende spesiene A og B. Støtparameteren eller *the impact parameter* må være så stor at resultatet av kollisjoner mellom A og B i prinsippet vil kunne dekke alle mulige reaktive utfall. B kan samples ved uttrykket

$$B = \sqrt{r_i} B_{\text{maks}} \quad (5.9)$$

der r_i er et tilfeldig tall mens B_{maks} er støtparameterens maksimalverdi. I følge figur 5.1 vil nå massesentervektorene til reaktantene A og B bli $\mathbf{R}_A^{\text{CM}} = (0, 0, 0)$ og $\mathbf{R}_B^{\text{CM}} = (-\sqrt{l^2 - B^2}, B, 0)$.

Molekylene A og B bør også være tilfeldig rotert i forhold til hverandre - da det kan tenkes at kjemiske transformasjoner bare kan skje om reaktantene kolliderer i

Figur 5.1: Orientering og støtparameter



Kommentar: Reaktantenes orienteringer, den intermolekulære avstanden l , støtparameteren B og den relative hastigheten v_{rel} må samples i simuleringer av kollisjoner.

helt bestemte relative orienteringer. Rotasjonsmatriser dreier strukturene tilfeldig i rommet for å unngå at reaktantene vender de *samme sidene* til hverandre i de etterfølgende trajektorieberegningene.

Den *relative hastigheten* v_{rel} mellom reaktantene finnes fra statistisk mekanikk, og en sampling må avspeile Maxwells hastighetsfordeling sentrert om middelverdien \bar{c}

$$\bar{c} = \langle v_{\text{rel}} \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \text{ der } \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (5.10)$$

kalles det kolliderende systemets *reduuerte masse*.

5.2 Integrasjon av bevegelsesligningene

I studiet av dynamikken til kjemiske systemer blir de klassiske ligninger for bevegelse av Newton (2.23) og Hamilton (2.26) - presentert i seksjon 2.4.2 - integrert for et ensemble av initielle betingelser spesifisert i $\Gamma(0)$. I BO-approksimasjonen blir bølgefunksjonen optimert ⁴ ved hvert integrasjonstrinn i trajektoriesimuleringen, og N -elektronmodellen propageres i et hensiktsmessig koordinatsystem. I de fleste simuleringene av polyatomære systemer blir bevegelsesligningene integrert i kartesiske koordinater. Men det finnes også direkte dynamiske simuleringer der integrasjonen gjøres i normalkoordinater.

5.2.1 Kartesisk integrasjon

En klasse av integrasjonsmetoder for å propagere systemets bevegelsesmengde og koordinater er de *symplektiske* algoritmene, som bevarer *Poincaré' integralinvarianter*, se kilde [28], i tråd med den eksakte dynamikken til Hamilton. Eksplisitte symplektiske metoder for integrasjon av Hamiltons ligninger har i følge referanse

⁴I en metode, se [27], utviklet av Car og Parrinello konvergeres ikke bølgefunksjonen ved hvert steg - så orbitalene utvikler seg med endringene i kjerneposisjonene [10]. Dette fører gjerne til at kjernekreftene ikke blir korrekte.

[29] den generelle *repeterende* løkkestrukturen

$$P_i(h + \Delta h) = P_i(h) + b_k \Delta h \left[- \frac{\partial H(h + \Delta h)}{\partial R_i} \right] \quad (5.11)$$

$$R_i(h + \Delta h) = R_i(h) + a_k \Delta h \left[- \frac{\partial H(h + \Delta h)}{\partial P_i} \right] \quad (5.12)$$

hvor ligningene (5.11) og (5.12) ⁵ gjentas M ganger slik at hvert integrasjonstrinn Δt består av M delsteg Δh : $\Delta t = M\Delta h$. Størrelsene M , a_k og b_k bestemmer integrasjonens nøyaktighet og *orden*. Antall delsteg per integrasjonstrinn avgjør dens orden. I (5.11) og (5.12) regnes $P_i(h + \Delta h)$ og $R_i(h + \Delta h)$ ut ved hjelp av verdiene til $P_i(h)$ og $R_i(h)$ i det nåværende delsteget. Den integrerte bevegelsesmengden $P_i(h + \Delta h)$ brukes til å integrere posisjonen $R_i(h)$. Integrasjon i diskrete tidssteg sikrer at Poincaré integralinvarianter bevares.

Verlets algoritme, se referanse [30], er en symplektisk og tidsreversibel metode som brukes mye i dynamikkberegninger. Utgangspunktet er $\partial H(h)/\partial P_i = P_i(h)/M_i$ og $\partial H(h)/\partial R_i = -F_i(h)$ og hvis størrelsene $M = 2$, $b_1 = 0$ og $b_2 = a_1 = a_2 = 1$ introduseres i (5.11) og (5.12) vil en integrasjon over tidsintervallet Δt gi:

$$P_i(h + \Delta h) = P_i(h) \quad (5.13)$$

$$R_i(h + \Delta h) = R_i(h) + \Delta h P_i(h + \Delta h)/M_i \quad (5.14)$$

$$P_i(h + 2\Delta h) = P_i(h + \Delta h) + \Delta h F_i(h + \Delta h) \quad (5.15)$$

$$R_i(h + 2\Delta h) = R_i(h + \Delta h) + \Delta h P_i(h + 2\Delta h)/M_i \quad (5.16)$$

Om ligningene (5.14) og (5.15) *substitueres* i (5.16) fremkommer

$$R_i(h + 2\Delta h) = 2R_i(h + \Delta h) - R_i(h) + (\Delta h)^2 F_i(h + \Delta h)/M_i. \quad (5.17)$$

Ved å identifisere h som tida t og tilordne $t + \Delta t \rightarrow t$ skrives (5.17) som

$$R_i(t + \Delta t) = 2R_i(t) - R_i(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 F_i(t)/M_i, \quad (5.18)$$

og kalles Verlets ligning. Selv om utledningen er basert på Hamiltons ligninger for bevegelse, har (5.18) samme form som Newtons ligninger da bevegelsesmengden ikke eksplisitt fremkommer. Kraftene som avledes fra potensialet - $F_i = -\partial V(\mathbf{R})/\partial R_i$ - flytter atomene på systemets BO-flate og må beregnes i hvert steg. Når steglen Δt reduseres, kan det forventes at den beregnede trajektorien blir en bedre tilnærming til den sanne marsjen som kjernene tilbakelegger på PES.

I Verlet-algoritmen fremkommer ikke hastighetene ⁶ V_i eksplisitt. Disse kan imidlertid beregnes med *leap frog-metoden*:

$$V_i(t) = \frac{R_i(t + \Delta t) - R_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (5.19)$$

Symplektiske metoder gir i følge referanse [29] god energibevaring når det skal beregnes trajektorier for større systemer over et lenger tidsrom - og foretrekkes fremfor *ikke-symplektiske* som gjerne gir en kontinuerlig drift i energien. Ikke-symplektiske algoritmer favoriseres når mindre atomære ansamlinger skal integreres for et kortere tidsrom.

Metoder som ikke er tidsreversible er blant annet fremgangsmåten til Bulirsch-Stoer for integrasjon og Runge-Kutta-algoritmen, og omtales henholdsvis i kildene [31] og [32]. I ikke-symplektisk metodikk er strategien å beregne en *representativ* kraft $F_i(t)$ for hele integrasjonstrinnet Δt . Gevinsten er forbedret nøyaktighet og at Δt kan tillates å velges større. Effektiviteten til algoritmen svekkes betydelig da mange iterasjoner og korrigerende prosedyrer må til for å finne $F_i(t)$.

⁵I (5.11) og (5.12) viser indeksen i til en kjerne - mens k er et løpetall for hvor mange ganger M disse ligningene repeteres; $k = 1$ svarer til første gjennomløp, $k = 2$ svarer til andre gjennomløp,...

⁶I ligning (5.19) symboliserer V_i en hastighetskomponent - ikke et potensial.

5.2.2 Integrasjon i normalmoder

Som en approksimasjon V_{model} til systemets sanne *ab initio* energiflate trunkeres det elektroniske potensialet - gitt i ligning (2.27) - til en harmonisk beskrivelse:

$$V_{\text{harm}}(\mathbf{R}) = V_0(\mathbf{R}_0) + \mathbf{g}^T \Delta \mathbf{R} + \frac{1}{2} (\Delta \mathbf{R})^T \mathbf{H} \Delta \mathbf{R} \quad (5.20)$$

hvor vektoren $\Delta \mathbf{R} = \mathbf{R} - \mathbf{R}_0$ viser de kartesiske forskyvningene fra ekspansjonspunktet \mathbf{R}_0 , som gradienten \mathbf{g} og Hesse-matrisen \mathbf{H} i (5.20) regnes ut i. Newtons klassiske ligninger gir at

$$\mathbf{M} \Delta \ddot{\mathbf{R}} = -\frac{\partial V_{\text{harm}}}{\partial \Delta \mathbf{R}} = -\mathbf{g} - \mathbf{H} \Delta \mathbf{R} \quad (5.21)$$

hvor \mathbf{M} er en diagonal matrise som inneholder kjernemassene til systemet. På tilsvarende vis som i behandlingen av molekylære vibrasjoner i seksjon 4.1.2 innføres masseveide matriser $\mathbf{q} = \mathbf{M}^{1/2} \mathbf{R}$, $\mathbf{G} = \mathbf{M}^{-1/2} \mathbf{g}$ og $\mathbf{K} = \mathbf{M}^{-1/2} \mathbf{H} \mathbf{M}^{-1/2}$. Ligning (5.21) får nå formen

$$\Delta \ddot{\mathbf{q}} = -\mathbf{G} - \mathbf{K} \Delta \mathbf{q} \quad (5.22)$$

$$\Delta \ddot{q}_i = -G_i - \sum_j K_{ij} \Delta q_j \quad (5.23)$$

der de masseveide forskyvningene $\Delta \mathbf{q}$ er koblet til hverandre gjennom den masseveide kraftkonstantmatrisen \mathbf{K} . Da \mathbf{K} er hermitesk, lar den seg diagonalisere ved en ortogonal transformasjon \mathbf{L}

$$\kappa = \text{diag}(\kappa_1, \kappa_2, \dots, \kappa_{3N}) = \text{diag}(\omega_1^2, \omega_2^2, \dots, \omega_{3N}^2) = \mathbf{L}^T \mathbf{K} \mathbf{L} \quad (5.24)$$

der dens elementer κ_i kan være positive, negative eller null som medfører at frekvensene $\omega_i = \sqrt{\kappa_i}$ er reelle, imaginære eller null. Innføres normalkoordinater $\mathbf{Q} = \mathbf{L}^T \mathbf{q}$ formuleres bevegelsesligningen (5.22) som

$$\ddot{\mathbf{Q}} = -\tilde{\mathbf{g}} - \kappa \mathbf{Q} \text{ eller } \ddot{Q}_i = -\tilde{g}_i - \omega_i^2 Q_i \quad (5.25)$$

der $\tilde{\mathbf{g}} = \mathbf{L}^T \mathbf{G}$. Den konjugerte bevegelsesmengden $\tilde{\mathbf{P}}$ er knyttet til det kartesiske momentet \mathbf{P} gjennom relasjonen $\tilde{\mathbf{P}} = \mathbf{L}^T \mathbf{M}^{-1/2} \mathbf{P}$ og $\tilde{\mathbf{P}} = \dot{\mathbf{Q}}$. Bevegelsesligningen (5.25) er nå på separert form og kan løses for enhver normalmode. Med de gitte initialbetingelsene $Q_i = 0$ og $\tilde{P}_i = \tilde{P}_i^0$ for $t = 0$ kan løsningene for ulike frekvensverdier skrives opp som:

$$Q_i(t) = \frac{\tilde{P}_i^0}{\omega_i} \sin(\omega_i t) - \frac{\tilde{g}_i}{\omega_i^2} [1 - \cos(\omega_i t)], \quad \omega_i > 0 \quad (5.26)$$

$$= \tilde{P}_i^0 t - \frac{1}{2} \tilde{g}_i t^2, \quad \omega_i = 0 \quad (5.27)$$

$$= \frac{\tilde{P}_i^0}{|\omega_i|} \sinh(|\omega_i| t) + \frac{\tilde{g}_i}{|\omega_i|^2} [1 - \cosh(|\omega_i| t)], \quad \omega_i < 0 \quad (5.28)$$

$$\tilde{P}_i(t) = \tilde{P}_i^0 \cos(\omega_i t) - \frac{\tilde{g}_i}{\omega_i} \sin(\omega_i t), \quad \omega_i > 0 \quad (5.29)$$

$$= \tilde{P}_i^0 - \tilde{g}_i t, \quad \omega_i = 0 \quad (5.30)$$

$$= \tilde{P}_i^0 \cosh(|\omega_i| t) - \frac{\tilde{g}_i}{|\omega_i|} \sinh(|\omega_i| t), \quad \omega_i < 0 \quad (5.31)$$

Når $\mathbf{Q}(t)$ og $\tilde{\mathbf{P}}(t)$ har blitt beregnet - finnes de kartesiske koordinatene og hastighetene henholdsvis ved relasjonene $\mathbf{R} = \mathbf{R}_0 + \mathbf{M}^{-1/2} \mathbf{L} \mathbf{Q}$ og $\mathbf{P} = \mathbf{M}^{1/2} \mathbf{L} \tilde{\mathbf{P}}$.

Integrasjonen av en komplett trajektorie starter ved at den elektroniske energien V_0 , gradienten \mathbf{g} og Hesse-matrisen \mathbf{H} beregnes i startpunktet \mathbf{R}_0 . Den harmoniske approksimasjonen er generelt bare gyldig i et lite område omkring \mathbf{R}_0 kalt *the trust region*. En lokal trajektorie fra \mathbf{R}_0 til grensen av the trust region beregnes, og den ytre grensen - *the boundary of the trust region* - danner startpunktet for den neste lokale trajektorien i den kommende iterative prosedyren. En ny lokal annenordens flate konstrueres ved at energien, gradienten og Hesse-matrisen rekalkuleres, og integrasjoner til grensen av the new trust region produserer nok en lokal trajektorie. Prosessen gjentas til kjernene har tilbakelagt en passende marsj på systemets energiflate.

Effektiviteten av integrasjonene begrenses av at små steg må tas for at energien til en viss toleranse skal bevares. Steglengden kan justeres ved at man sammenligner energien $V_{\text{harm}}(\mathbf{R})$ som fremkommer fra annenordens flate med den faktiske i neste iterasjon.

5.2.3 Predictor-corrector-metoden

Metodikken med integrasjon i normalmoder ble introdusert av Helgaker, Uggerud og Jensen, se i kilde [33], og algoritmens effektivitet kan forbedres ved at et *korreksjonstrinn - a corrector step* - innføres i integrasjonsprosedyren, se i kilde [34]. *Prediksjonstrinnet - the predictor step* - anvendt på det foregående punktet R_i i den lokale harmoniske tilnærmelsen frembringer en ny lokalitet R'_{i+1} . Energien, gradienten og Hesse-matrisen beregnes i R'_{i+1} - og da disse størrelsene også er kjente i R'_i nær R_i - brukes et polynom av femte grad til å *tilpasse* energiflaten best mulig mellom R_i og R'_{i+1} .

Korreksjonstrinnet bruker den *interpolerte flaten* til å integrere trajektorien fra R_i til R_{i+1} . Gevinsten med å innføre et femteordens polynom er at *the trust radius* kan økes opptil flere ganger - uten at nøyaktigheten svekkes. Da regnekostnadene ved femteordens tilpasninger er lave, forventes det at effektivitetsforbedringen, som omtales i kilde [35], er av samme kaliber. Femteordens metoder bruker Bulirsch-Stoer i integrasjonen.

5.3 Analyse av trajektorier

I sin streben etter å simulere kjemiske reaksjoner blant reaktanter, er kvantekjemikeren spesielt opptatt av om den beregnede trajektorien faktisk viser *reaktive egenskaper* - og eventuelt hvilke produkter som dannes. Tidsutviklingen av sentrale bindingslengder og informasjon om avstanden mellom de ulike massesentrene til molekylene - det være seg reaktanter og produkter - er nyttige data som kan ekstraheres fra de store filene regnemaskinen genererer.

Det er også hensiktsmessig å analysere hvorledes energien fordeles i det kjemiske systemet etterhvert som kjernene beveger seg på potensialflaten. Energien kan tilskrives de ulike bevegelsesmodene - translasjon, vibrasjon og rotasjon - for systemet som helhet og for de individuelle fragmentene.

5.3.1 Produktanalyse

For et kjemisk system bestående av N -kjerner beregnes dets potensielle energi $E_{\text{pot}} = E(\mathbf{R})$ ved arrangementet \mathbf{R} . Atomansamlingens totale kinetiske energi E_{kin} finnes ved

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N M_i V_i^2 \text{ der } V_i = |\mathbf{V}_i| = \sqrt{\sum_{q=x,y,z} \dot{R}_{i,q}^2} \quad (5.32)$$

hvor V_i representerer hastigheten til kjerna med masse M_i og kjennemerke i .

Systemets *massesenter* ved trajektoriens slutt har koordinatkomponentene

$$R_q^{\text{CM}} = \frac{\sum_{i=1}^N M_i R_{i,q}}{M_{\text{tot}}} \text{ der } M_{\text{tot}} = \sum_{i=1}^N M_i. \quad (5.33)$$

Ved å tidsderivere R_q^{CM} for $q = x, y, z$ finnes hastigheten til the Center of Mass og dets translatoriske energi:

$$\dot{R}_q^{\text{CM}} = \frac{\sum_{i=1}^N M_i \dot{R}_{i,q}}{M_{\text{tot}}}; E_{\text{trans}} = \frac{1}{2} M_{\text{tot}} \sum_{q=x,y,z} (\dot{R}_q^{\text{CM}})^2 \quad (5.34)$$

I mange tilfeller kan det være hensiktsmessig å beskrive kjernenes posisjoner og hastigheter relativt til systemets massesenter. Ved å bruke transformasjonene $R'_{i,q} = R_{i,q} - R_q^{\text{CM}}$ og $\dot{R}'_{i,q} = \dot{R}_{i,q} - \dot{R}_q^{\text{CM}}$ samt definisjonene $\mathbf{R}'_i = \{R'_{i,x}, R'_{i,y}, R'_{i,z}\}$ og $\dot{\mathbf{R}}'_i = \{\dot{R}'_{i,x}, \dot{R}'_{i,y}, \dot{R}'_{i,z}\}$, blir produktsystemets totale angulære moment

$$\mathbf{J} = \sum_{i=1}^N M_i \mathbf{R}'_i \times \dot{\mathbf{R}}'_i. \quad (5.35)$$

Den rotasjonelle energien beløper seg til

$$E_{\text{rot}} = \frac{\mathbf{J}^2}{2I} = \frac{\mathbf{J}^2}{2 \sum_{i=1}^N M_i (\mathbf{R}'_i)^2}. \quad (5.36)$$

Hvis energimengdene E_{trans} og E_{rot} subtraheres fra systemets totale kinetiske energi E_{kin} gitt i ligning (5.32), vil differansen $E_{\text{kin}} - (E_{\text{trans}} + E_{\text{rot}})$ knyttes til kjernenes vibrasjoner.

Ved beregningens slutt må en forvise seg om at totalenergien til det lukkede kjemiske systemet $E_{\text{tot}} = E_{\text{pot}} + E_{\text{kin}}$ har forholdt seg konstant under integrasjonene. I mange tilfeller kan det være helt nødvendig å justere ned steglengden for å sikre at energifeilen ikke overstiger en viss toleranse. Det er stort sett mye enklere å oppfylle kravet om at det angulære momentet \mathbf{J} skal bevares ⁷.

5.3.2 Fragmentanalyse

Det kjemiske systemet vil generelt bestå av flere individuelle molekyler. Hvert *fragment* F rommer N_F atomer og har massen M_F . Ved å overføre ideene fra seksjon 5.3.1 kan en tilsvarende analyse av fragmentene gjøres.

Ved å regne ut komponentene for fragmentenes massesentre $R_{F,q}^{\text{CM}}$ og hastigheter $\dot{R}_{F,q}^{\text{CM}}$, lar det seg gjøre å finne relative hastigheter mellom molekylene. Ved å transformere koordinatene til de kjernene som inngår i fragmentet til det individuelle molekylets massesenter, kan det fragmentariske angulære momentet \mathbf{J}_F og den tilhørende rotasjonsenergien $E_{F,\text{pot}}$ finnes. Informasjon om fragmentets vibrasjoner kan skaffes til veie gjennom en analyse av dets normalmoder.

⁷Denne føringen medfører ikke med nødvendighet at rotasjonsenergien E_{rot} er konstant under beregningen.

Kapittel 6

Kjemiske reaksjoner

Kjemiske reaksjoner innebærer omorganisering av systemets atomer og endringer i bindingsforholdene mellom dem. Hensikten med å introdusere begrepet trajektorie, modeller for potensialflaten, molekylfysikk, statistisk mekanikk og endelig beregning av tidsskorrelerte punkter i faserommet er for å lage en nøkkel som åpner kjemiens hjerte: reaksjonene.

Dette kapitlet skal forsøke og presentere begreper, formalisme og forklaringsmodeller som er egnet til å kaste lys over det fenomenet hvor bindinger mellom atomer og atomgrupper brytes og dannes. Først diskuteres reaksjoner helt generelt før teorier om kollisjoner og overgangstilstander introduseres. Deretter vendes blikket - i samsvar med introduksjonen i kapittel 1 - mot *reaksjonsmekanismer* i den organiske kjemien.

6.1 Generelt om kjemiske reaksjoner

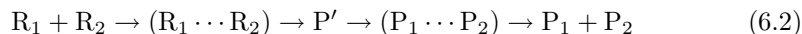
6.1.1 Elementære reaksjoner

Når reaktantene R_1 og R_2 kommer meget nær hverandre kan produktene P_1 og P_2 dannes etter følgende *reaksjonsuttrykk*:



Denne modellen representerer ofte en forenkling av den kjemiske virkeligheten da en kjemisk reaksjon generelt vil gå over *flere trinn* før sluttproduktene endelig dannes. Bildet som avtegnes i (6.1) gir kun informasjon om hvilke produkter som ble skapt til slutt etter at elektronskyene til to reagerende spesier vekselvirket.

For å få en fyldigere - og mer korrekt - beskrivelse av den kjemiske endringen, kan *reaksjonen* i (6.1) suppleres med følgende trinn mellom reaktanter og produkter:



Den forbedrede modellen i (6.2) indikerer at det først dannes et *reaktantkompleks* ($R_1 \cdots R_2$) - som deretter gjennomgår en *kjemisk transformasjon* til mellomproduktet P' . Så kan det tenkes at atomene til P' rearrangeres til *produktkomplekset* ($P_1 \cdots P_2$). *Dissosiasjonen* av ($P_1 \cdots P_2$) til frie spesier P_1 og P_2 markerer det *sammensatte* reaksjonsforløpets avslutning.

Kjemiske endringer skjer i en sekvens av grunntrinn kalt *elementære reaksjoner*. *Molekylariteten* røper *antallet* av molekyler, ioner eller atomer som deltar som reaktanter i den elementære reaksjonen. Om den kjemiske transformasjonen beskrevet i (6.1) virkelig er en reaksjon av den elementære sorten, betegnes den som *bimolekylær* - da *to* spesier reagerer med hverandre. En *unimolekylær reaksjon* innebærer at *ett*

enkelt reaktantmolekyl dissosierer eller at dets atomer og bindinger gjennomgår en *reorganisering*. Transformasjonen av mellomproduktet P' til spesiene P_1 og P_2 i modellen (6.2) kan betraktes som unimolekylær - under forutsetning av at P' er én reaktant. I læreboka *Theory of Unimolecular and Recombination Reactions* av Gilbert og Smith, se kilde [13], behandles uni- og bimolekylære reaksjoner på et detaljert nivå.

6.1.2 Reaksjonsmekanismer og barrierer

En *reaksjonsmekanisme* gir detaljert informasjon om hvordan en reaksjon skjer. Av betraktningene i seksjon 6.1.1 lar mange reaksjoner seg dele opp i elementære transformasjoner. Mekanismens oppgave er å beskrive hvilke bindinger som brytes og dannes for hvert trinn - og i hvilken rekkefølge.

I de elementære prosessene vil kjernene flyttes fra \mathbf{R} til \mathbf{R}' på PES, og nye kerneposisjoner medfører endringer i den potensielle energien: $\Delta E = E(\mathbf{R}) - E(\mathbf{R}')$. En fremstilling av energiendringene ΔE som skjer fra reaktanter til produkter via de elementære transformasjonene, gir i tillegg til et godt mekanistisk bilde også informasjon om de kjemiske prosessene i forløpet er *raske* eller *langsomme*.

I reaksjonsmodellen (6.2) vil kollisjonen mellom R_1 og R_2 - til tross for de *repulsive kreftene* mellom deres elektronskyer - føre til at reaktantene nærmer seg hverandre med påfølgende stigning i energien. En ny binding mellom systemets atomer begynner å ta form før en struktur med maksimal energi fremtrer: den kjemiske overgangstilstanden TS_1 for den bimolekylære transformasjonen av R_1 og R_2 til P' .

Overgangstilstanden er et *hypotetisk*, ustabilt arrangement av systemets atomer hvor det kan tenkes at gamle bindinger brytes og nye etableres. *Aktiveringsenergien* E_A er energidifferansen mellom reaktanter og TS. En kjemisk transformasjon vil kunne finne sted under forutsetning av at de reagerende spesiene har tilstrekkelig med energi til å kunne bestige barrieren E_A . Transformasjonens observerte *reaksjonshastighet* kan knyttes direkte til energidifferansen mellom reaktanter og overgangstilstanden. *Reaksjonstrege* prosesser kjennetegnes ofte av at E_A er energimessig uoverstigelig for hovedandelen av spesiene. I *raske* reaksjoner vil hovedtyngden av de kolliderende molekylene kunne nå den tenkte konfigurasjonen - TS - som markerer skillet mellom reaktanter og produkter uten større besvær.

I modellen (6.2) kan altså R_1 og R_2 overvinne den første barrieren $E_{A,1}$ - under forutsetning av at de kolliderer med tilstrekkelig energi - før *mellomproduktet* P' dannes. P' er imidlertid ikke *sluttproduktet*, og betegnes som et *intermediat*. Intermediater dannes under reaksjoner som går over flere elementære trinn, og representerer et lokalt minimum i energidiagrammet for den samlede transformasjonen. For at sluttproduktene P_1 og P_2 skal kunne dannes, må intermediet gjennomgå en unimolekylær endring som lar seg beskrive med sin egen aktiveringsenergi $E_{A,2}$ og overgangstilstand TS_2 der P' omdannes til P_1 og P_2 . Intermediater er gjerne mer stabile enn TSene de er omgitt av i energidiagrammet.

For å få et godt bilde av en sammensatt kjemisk reaksjon er det derfor hensiktsmessig å analysere dens elementære transformasjoner. Hvert trinn har sine egne reaktanter, struktur for TS, barriere E_A , produkter og energidifferanser mellom transformasjonens reaktanter og produkter gitt ved ΔH .

Selv om den sammensatte reaksjonen totalt sett drives frem av sterke *termodynamiske krefter* - prosessen er overmåte *eksoterm* eller meget *varmeavgivende* der $\Delta H \ll 0$ - vil én høy aktiveringsbarriere E_A til ett elementært trinn nedbremse reaksjonsraten til et neglisjerbart intet. Den totale reaksjonshastigheten er derfor bestemt av den tregeste elementære transformasjonen.

6.2 Kinetikk og kollisjonsteori

6.2.1 Hastighetskonstanten

Reaksjonshastigheten r for en generell kjemisk reaksjon $aA + bB \rightarrow cC + dD$ er definert som *endringen i konsentrasjonen* av en reaktant eller et produkt per tidsenhet hvor $r \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$. I *hastighetsligningen*

$$r = k'[A]^p[B]^q[C]^r[D]^s \quad (6.3)$$

har generelt *eksponentene* p, q, r og s ingenting med koeffisientene a, b, c og d å gjøre. I elementære reaksjoner settes $r = s = 0$ mens p og q er positive heltall. Reaksjonens *orden* er bestemt av summen til p og q .

Størrelsen k' som inngår i (6.3) kalles *hastighetskonstanten*. Om k' er kjent, er det mulig fra startbetingelsene å beregne tidsutviklingen av konsentrasjoner for de ulike spesierne som inngår i reaksjonen. På det mikroskopiske nivået er k' en funksjon av kvantetilstandene til A, B, C og D for de ulike modene for bevegelse. I makrokosmos blir hastighetskonstanten et gjennomsnitt av de mikroskopiske vektet med sannsynligheten for å finne molekylet med gitte kvantetall.

6.2.2 Kollisjoner i gassfase

I den bimolekylære reaksjonen



kan det tenkes at kollisjoner mellom A og B kan danne produktet C. Reaksjonshastigheten for denne elementære prosessen er

$$r = k_2[A][B] \quad (6.5)$$

der k_2 er en hastighetskonstant av annen orden. Det kan være kvalitativt hensiktsmessig å nevne hvilke forhold og størrelser som kan ha betydning for raten r .

Tetthetene av reaktanter, \mathcal{N}_A og \mathcal{N}_B , inngår i r da disse størrelsene er proporsjonale med konsentrasjonene av spesierne: $[A]$ og $[B]$. Det er opplag at molekylenees gjennomsnittlige relative hastighet \bar{c} påvirker r . I samsvar med statistisk mekanikk er molekylets middelvei for den kinetiske energien temperaturavhengig så det kan forventes at

$$r \propto \bar{c}[A][B] \Rightarrow r \propto \sqrt{\frac{T}{\mu}}[A][B] \quad \text{der } \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (6.6)$$

kalles den *reduerte massen* til de kolliderende molekylene.

Molekylenees fysiske utstrekning kan også ha betydning. I *kollisjonsteori*, som presenteres i referanser som [24], innføres det nyttige begrepet *kollisjonstverrsnittet* definert ved *arealet* $\sigma = \pi d^2$ der d er avstanden mellom de molekylære sentrene som faktisk leder til kollisjon. Om molekylene betraktes som *harde kuler* eller *struktureløse partikler*, vil d være den geometriske diameteren. Det kan derfor forventes at kollisjonstverrsnittet også er en faktor som r proporsjonalt avhenger av slik at

$$r \propto \sigma \sqrt{\frac{T}{\mu}}[A][B] \quad \text{der } \sigma = \pi d^2 \quad \text{hvor } d = \frac{1}{2}(d_A + d_B). \quad (6.7)$$

I følge betraktningene i seksjon 6.1.2 må sammenstøtet mellom A og B skje med et minimum av kinetisk energi E_A for å frembringe en kjemisk omvandling. Bare en mindre *fraksjon* f av kollisjonene mellom reaktantene kan tenkes å involvere en energimengde som er større eller lik E_A . I følge statistisk mekanikk vil Boltzmanns *fordeling* $f(E)$ av translatorisk energi E i én dimensjon være $f(E) = \beta e^{-E\beta}$ der

$\beta = 1/kT$ sørger for at distribusjonen kan normeres til 1. Kollisjonsfraksjonen f hvor $E \geq E_A$ er gitt ved det *uekte integralet*

$$f = \int_{E_A}^{\infty} f(E) dE = \beta \int_{E_A}^{\infty} e^{-E\beta} dE = e^{-E_A\beta}. \quad (6.8)$$

Multipliseres f gitt i (6.8) med de andre faktorene som inngår i (6.7) blir r proporsjonalt avhengig av

$$r \propto \sigma \sqrt{\frac{T}{\mu}} e^{-E_A\beta} [A][B]. \quad (6.9)$$

Selv om den kinetiske energien overstiger E_A i kollisjonen, trenger allikevel ikke støtet føre til kjemisk reaksjon. Det kan være helt nødvendig at reaktantene kolliderer i helt bestemte *relative orienteringer*. Kollisjonstverrsnittet σ bør derfor erstattes med det *reaktive kollisjonstverrsnittet* $\sigma^* = P\sigma$. For mange kollisjonsaktiverte reaksjoner kan det tenkes at $P \ll 1$ - og da blir k_2 beskjedent.

For en gitt temperatur T får hastighetskonstanten k_2 for den bimolekulære prosessen (6.4) *Arrhenius' form*

$$k_2 = K e^{-E_A\beta} \quad (6.10)$$

der konstanten K blant annet inneholder σ^* og faktoren $\sqrt{T/\mu}$. Mange reaksjoner kan fremvise - i hvert fall over et begrenset temperaturområde - *Arrhenius' karakter* hvor k_2 lar seg beskrive med modell (6.10). Hastighetskonstanten øker med temperaturen - og det kan forventes at reaksjoner med høy E_A er mer følsomme for temperaturstigning enn transformasjoner med lavere barrierer.

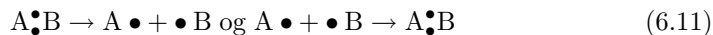
6.3 Organiske reaksjoner

6.3.1 Polare prosesser

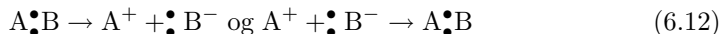
Reaksjoner i den organiske kjemien innebærer - nesten uten unntak - at kovalente bindinger bestående av to elektroner brytes eller dannes. Elektronparbindingen kan brytes opp enten *homolytisk* eller *heterolytisk*. I et *homolytisk* bindingsbrudd fører oppspaltingen til at de to elektronene deles *symmetrisk* mellom produktene. Dissosiasjonen skaper to fragmenter som har et *odde antall* elektroner - og oppfyller dermed kravet til å være *radikaler*. Elektronparbindingen kan også brytes opp *heterolytisk*, som innebærer at de to elektronene forblir hos bare *ett* produktfragment etter transformasjonen.

I en *homogen* bindingsdannelse vil to reaktantradikaler donere hvert sitt elektron for å etablere ett produkt. *Heterogen* nyetablering av kovalent binding finner sted når bare den ene reaktanten bidrar med begge elektronene i omvandlingen.

Reaksjonsuttrykkene



kan tjene som modeller for henholdsvis homolytiske og homogene transformasjoner av elektronparbindinger. Heterolytiske og heterogene reaksjoner kan i følge referanse [1] representeres ved pennestrøkene:

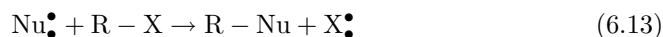


De *usymmetriske* elektroniske transformasjonene i (6.12) betegnes som *polare reaksjoner*. Kovalent bindingsdannelse i polare reaksjoner finner sted når en *elektronrik* reaktant - kalt *nukleofilen* - donerer ett elektronpar til en *elektronfattig* reaktant - kalt *elektrofilen*. De fleste kjemiske reaksjoner i den organiske kjemien

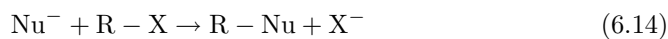
kan karakteriseres som polare ¹, og slike transformasjoner involverer alltid spesier som inneholder et partallig antall elektroner slik at molekylene orbitaler er besatte av *elektronpar*.

6.3.2 Nukleofile substitusjonsreaksjoner

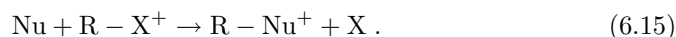
I 1896 oppdaget den tyske kjemikeren Paul Walden at den *optisk aktive* forbindelsen (+)-malonsyre - som dreier *planpolarisert lys* mot *høyre* - kan omformes til utgaven (-)-malonsyre - som dreier det planpolariserte lyset mot *venstre* - i en *sykel* av enkle transformasjoner. I dag betegnes de kjemiske omvandlingene i Waldens sykel som *nukleofile substitusjonsreaksjoner* da hvert trinn innebærer at en nukleofil *substituerer* eller *erstatte* en annen. Transformasjonen kan generelt formuleres med modellen



der nukleofilen $\text{Nu}\bullet$ substituerer *nukleofugen* X i *substratet* R-X til produktet R-Nu. I (6.13) underslås det faktum at spesierne som inngår i reaksjonsuttrykket ofte er ladde. En nukleofil substitusjonsreaksjon kan enten klassifiseres som *anionisk* ved modellen



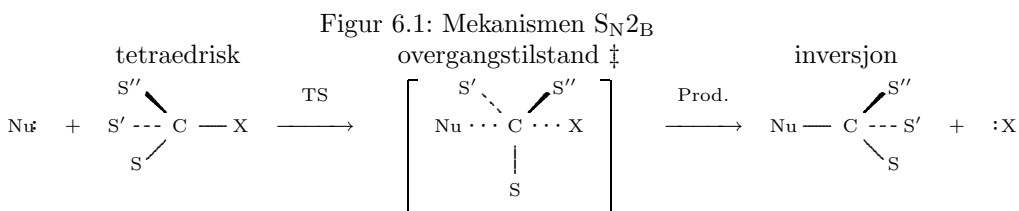
eller som *kationisk* ved reaksjonsuttrykket



Reaksjonen (6.13) kan finne sted ved to mekanismer som har fått betegnelsene $\text{S}_{\text{N}}1$ og $\text{S}_{\text{N}}2$. *Nucleophilic Substitution reactions* eller S_{N} -prosesser er en av de viktigste generelle reaksjonstypene i den organiske kjemien.

6.3.3 Reaksjonsmekanismen $\text{S}_{\text{N}}2$

Elektronparet til nukleofilen $\text{Nu}\bullet$ forårsaker at X forlater R med ett elektronpar fra den brutte bindingen C-X. Omdanningen skjer i en kjemisk overgangstilstand der det kan tenkes at den nye bindingen Nu-C delvis etableres parallellt med at den gamle bindingen C-X forvitrer. Mekanismen - som er illustrert i figur 6.1 - fortjener betegnelsen *bakholdsangrep* - da Nu knytter seg til det sentrale C-atomet på *motsatt side* som X opprinnelig var bundet til - og symboliseres $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{B}}$.



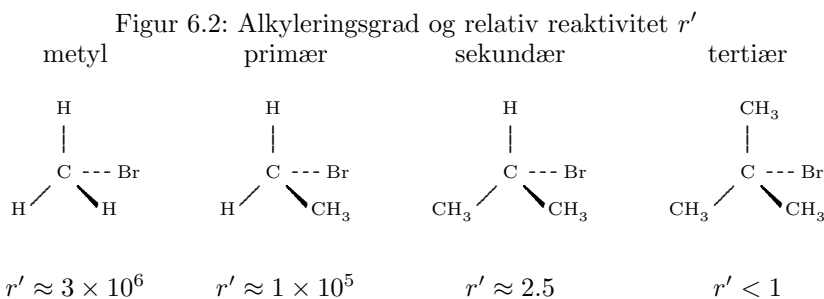
Nukleofilens bakholdsangrep på det tetraedriske substratet fører til at *konfigurasjonen* - det eksakte tre-dimensjonale kjernearrangementet - rundt det sentrale C-atomet blir *invertert*. Strukturen til den kjemiske overgangstilstanden for den bimolekulære prosessen $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{B}}$ karakteriseres som *flat* - da en kan tenke seg at C-atomet og substituentene S, S' og S'' alle ligger i samme plan.

¹Mange bindinger i *funksjonelle grupper* har en usymmetrisk elektronfordeling forårsaket av forskjeller i *elektronegativitet* mellom C-atomet og atomer som O, N, F, Cl, Mg og Li.

Reaksjonsraten til S_N2-reaksjoner

Reaksjonshastigheten til den elementære reaksjonen i figur 6.1 er helt opplagt påvirket av aktiveringsbarrieren E_A . Raten r avhenger også meget av *stabiliteten* til TS. I mange S_N2-reaksjoner vil den innkommende nukleofilen og den utgående nukleofugen være ladde - som i de *ioniske modellene* (6.14) og (6.15) - og da vil evnen som overgangstilstanden har til å *delokalisere* ladning bli helt maktpåliggende.

Det er også grunn til å tro at det finnes en sammenheng mellom den tredimensjonale strukturen rundt substratets sentrale C-atom og reaksjonshastigheten. Den geometriske utstrekningen til substituentene S, S' og S'' avgjør hvor tilnærmelig C-atomet er for nukleofilens angrep. Om S, S' og S'' består av større atomgrupper, blir det sentrale karbonatomet *skjermet* - og dermed *sterisk forhindret* fra å delta i nukleofile substitusjonsreaksjoner ved mekanismen S_N2_B. Studier viser at den steriske naturen til substratet påvirker reaktiviteten. I figur 6.2 kommer det frem at økende *alkyleringsgrad* rundt det sentrale C-atomet, reduserer den *relative reaktiviteten* r' til et ubetydelig minimum for *tertiære* forbindelser.



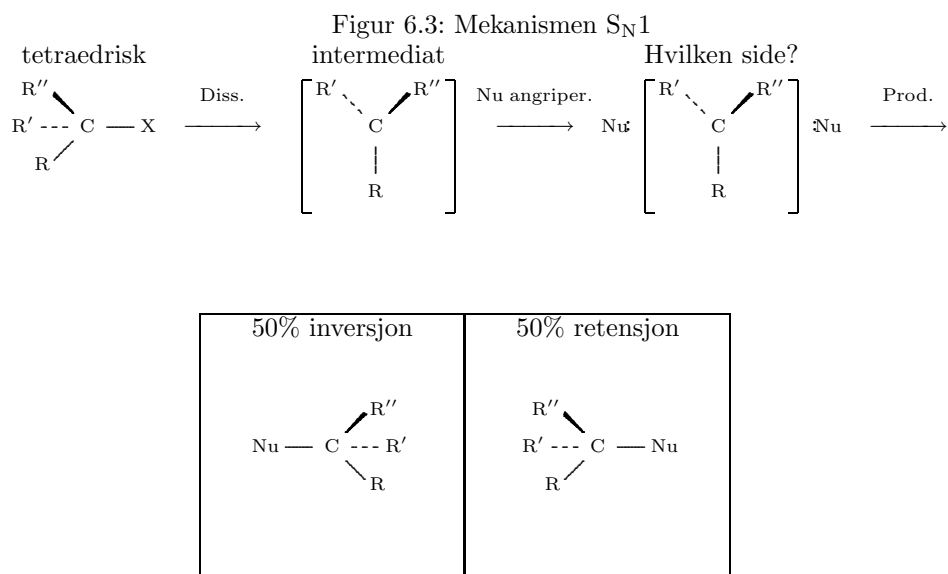
Kommentar: De relative reaksjonshastighetene er hentet fra kilde [1]: *Fundamentals of Organic Chemistry* av McMurry. Slike trender er presentert i nesten alle lærebøker som behandler den grunnleggende organiske kjemien.

I figur 6.2 vil X = Br mens S, S' og S'' er H-atomer og Me-grupper der Me = CH₃. Det finnes gode grunner til å tro at den *steriske faktoren* P - som inngår i det reaktive kollisjonstverrsnittet $\sigma^* = P\sigma$ for mekanismen S_N2_B - er dramatisk mye mindre for tertiære substrater enn for primære reaktanter som metylhalider av typen Me-Br.

6.3.4 Reaksjonsmekanismen S_N1

De fleste nukleofile substitusjonsreaksjoner i den organiske kjemien følger mekanismen S_N2_B; slik som beskrevet i figur 6.1 fra seksjon 6.3.3. Men det er kjent at tertiære substrater også kan gjennomgå nukleofile substitusjonsreaksjoner som følger den mekanistiske forskriften S_N1.

I denne alternative transformasjonen vil først det tertiære substratet RR'R''C-X *dissosiere* til et *karbokation* RR'R''C⁺ og en X. Avstanden mellom intermedietet og nukleofugen blir altså betydelig før den innkommende nukleofilen Nu angriper. Nu kan deretter angripe den flate strukturen RR'R''C⁺, og hele forløpet av reaksjonen S_N1 er enkelt skissert i figur 6.3.



Rater og stereokjemi

I motsetning til S_N2 -prosesser² - hvor raten er avhengig av konsentrasjonene til begge reaktantene - er reaksjonshastigheten til S_N1 -reaksjoner *kun* avhengig av konsentrasjonen til substratet. Forklaringen er at den tertiære strukturen *spontan* må spalte av X - som antydnet i figur 6.3 - før nukleofilen Nu nærmer seg. Reaksjonsraten *r* er derfor bare avhengig av at det dannes et stabilt karbokation som prosessens intermediat. Karbokationets stabilitet hviler på den evnen denne strukturen har til å delokalisere den positive ladningen. Det er grunn til å anta at jo flere atomer ladningen kan fordeles over, jo mer stabilt blir intermediet. Substitusjonsraten øker derfor med stigende grad av alkylsubstitusjon på substratets sentrale C-atom - faktisk helt motsatt av den trenden som ble presentert i figur 6.2.

Om en makroskopisk mengde *kirale* substratmolekyler av bare én type *enantiomer* - som er optisk aktiv - reagerer via en S_N1 -mekanisme, blir substitusjonsproduktene likevel ikke kapable til å dreie planpolarisert lys. Den optiske inaktiviteten begrunnes ved at nukleofilen Nu kan angripe det plane, akirale intermediet fra begge sider som totalt sett fører til en blanding - se figur 6.3 - der hvert molekyl finner sitt speilbilde i et annet. Om de samme substratmolekylene gjennomgår en reaksjon via mekanismen S_N2_B , vil *Waldens inversjon* forårsake at substitusjonsmolekylene dreier det planpolariserte lyset i *motsatt* retning av den opprinnelige.

6.4 Mer om reaksjonen S_N2

6.4.1 Nukleofil substitusjonsreaksjon - en klassiker

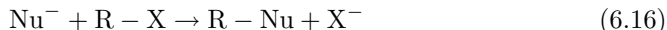
Ingolds bidrag

Nukleofile substitusjonsreaksjoner har vært gjenstand for omfattende studier i mer enn 100 år - og få temaer i den organiske kjemien har fått mer oppmerksomhet. Mye av kunnskapen om disse transformasjonene - som er presentert i teoriseksjon 6.3 - bygger på vitenskapelige bidrag fra Hughes og Ingold. En betydningsfull kilde til forståelsen av nukleofile substitusjonsreaksjoner finnes i Ingolds lærebok, se kilde

²"*Uni*" betyr "1" mens "*bi*" betyr "2". I S_NZ -prosesser er *Z* knyttet til *hvor mange* molekyler som bestemmer raten *r*.

[36]. Hughes og Ingolds oppdeling av substitusjonsmekanismen i to *distinkte* klasser - mekanismene S_N1 og S_N2 - danner på mange måter et *paradigme*³ for disse transformasjonene.

I følge den etablerte læren vil reaksjonen

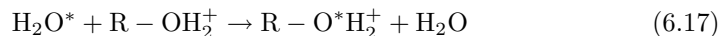


skje ved at nuklofilens bakholdsangrep resulterer i Walden-inversjon etter det mekanistiske alternativet S_N2 . Det er videre allment akseptert at substitusjonsraten for alkylhalider - der $\text{Nu} = \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ - avtar med økende grad av alkylsubstitusjon rundt substratets sentrale karbonatom slik at reaktivitetens foreligger som: metyl $> 1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$. Disse forventningene - inversjon av konfigurasjon og effekten av sterisk hindring - innfris stort sett av både eksperimenter og teoretiske beregninger som er utført på mange slike systemer.

Paradigmet utfordres

Men det finnes også empirisk evidens og teoretiske beregninger som taler for at det klassiske bildet til Ingold av nukleofile substitusjoner bør revideres. I praksis viser det seg at mange substitusjonsreaksjoner i løsninger som tilsynelatende følger en S_N1 -mekanisme, gir en enantiomfordeling et sted mellom 100:0 og 50:50. Disse resultatene stemmer ikke overens med den produktfordelingen figuren 6.3 predikerer.

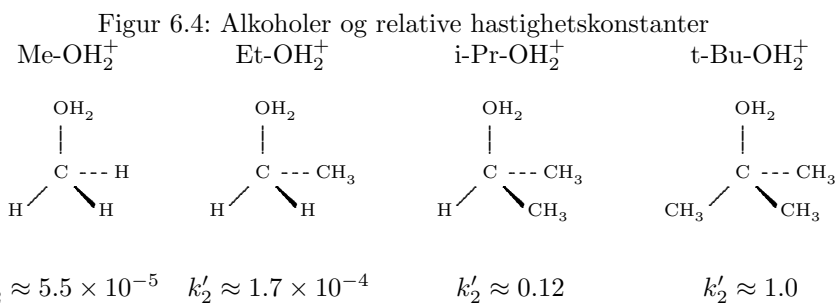
I studiet, se kilde [3], av reaksjoner i *gassfase* mellom *vannmolekyler* H_2O og *protonerte alkoholer* $\text{R}-\text{OH}_2^+$ i serien $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{i-Pr}$ og t-Bu , fant Uggerud og Bache-Andreassen ut at substitusjonsraten øker med stigende alkyleringsgrad rundt substratets sentrale C-atom. For de *termoneøytrale identitetsreaksjonene*



som følger mekanismen S_N2 - der O^* er isotopen ^{18}O - øker utskiftingsraten r med substratets alkyleringsgrad slik at reaktivitetens orden blir

$$r(3^\circ) > r(2^\circ) > r(1^\circ) > r(\text{metyl}). \quad (6.18)$$

Strukturene til de *protonerte alkoholene* er angitt figur 6.4 sammen med de *relative hastighetskonstantene* k'_2 av annen orden.



Kommentar: Denne oppstillingen er basert på resultater av undersøkelsene, se kilde [3], som ble gjort av Uggerud og Bache-Andreassen i 1999. NB! Tallene gjelder for substratene i *gassfase* - og ikke i løsning.

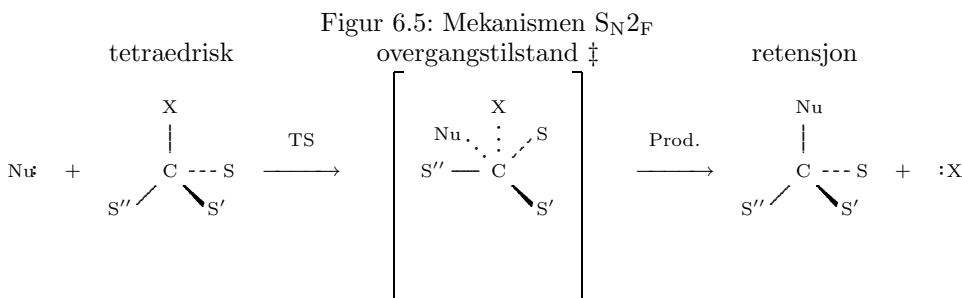
I følge ulikhetene i (6.18) er de forbindelsene i figur 6.4 med de *største steriske forhindringene* - der substratets sentrale C-atom er omgitt av flest Me-grupper -

³*Paradigme* betyr forbilde eller mønster. En problemløsning som blir forbilde for løsninger av lignende problemer innen samme vitenskap, danner en *vitenskapelig tradisjon*.

mest reaktive! Disse funn står helt klart i et motsetningsforhold til den trenden som ble presentert i figur 6.2 - og er stikk motsatt av det reaktivitetsmønsteret som Uggerud og Bache-Andreassen, se kilde [3], finner for substratene i *løsning*.

6.4.2 S_N2_F - et viktig reaksjonsalternativ?

I tillegg til den tradisjonelle substitusjonsreaksjonen som følger det mekanistiske alternativet S_N2_B , undersøker Uggerud og Bache-Andreassen i kilde [3] muligheten for at substitusjonstransformasjoner i den organiske kjemien også kan skje ved mekanismen S_N2_F . Denne bimolekulære prosessen er fremstilt i figur 6.5 - med notasjon og symbolikk adoptert fra figur 6.1 av mekanismen S_N2_B .



I denne bimolekulære mekanismen angriper nuklofilen Nu substratet fra *samme side* som nukleofugen X opprinnelig befinner seg på. Prosessens definitive klimaks er - i følge figur 6.5 - den kjemiske overgangstilstanden der en ny binding mellom Nu og substratets sentrale C-atom etableres mens nukleofugen rives løs fra samme side som angriperens plassering. Mekanismen i figur 6.5 må kunne betegnes som et *frontalangrep* - i motsetning til det bakholdet som substratet utsettes for i figur 6.1 der vinkelen $\angle(\text{NuCX}) \approx 180^\circ$ i TS. Reaksjonen S_N2_F gir retensjon av konfigurasjonen rundt det sentrale C-atomet mens vellykkede bakholdsangrep altså medfører Walden-inversjon.

De kvantekjemiske beregningene til Uggerud og Bache-Andreassen i kilde [3] viser at barriereshøydene for de bimolekulære substitusjonsmekanismene S_N2_B og S_N2_F for systemene $[\text{H}_2\text{O}^*, \text{R-OH}_2^+]$ avtar med økende alkyleringsgrad rundt substratets sentrale karbonatom i serien Me, Et, i-Pr og t-Bu. For både R = i-Pr og t-Bu taler energiberegningene for at det frontale alternativet S_N2_F kan være en reell reaksjonsmulighet.

Løsning og gassfase

Mye av kunnskapen om nukleofile substitusjonsreaksjoner - og organisk reaktivitet generelt - støtter seg på resultater og empiri fra eksperimenter i *løsning* der de reagerende spesiene er omgitt av løsemiddelmolekyler. I de siste ti årene har mange organiske reaksjoner også blitt studert i *gassfase* som har gitt ny innsikt om hvordan bindinger brytes og dannes mellom atomene.

Polare ioniske reaksjoner - som de kationiske identitetsreaksjonene i ligning (6.17) - er velegnede for massespektrometriske studier da spesiene har elektrisk ladning. Eksperimentelle undersøkelser med massespektrometre og kvantekjemiske simuleringer av systemer i gassfase gjør det mulig å studere det reaktive systemet *uten påvirkning* fra løsemiddelmolekyler. Studier av systemer i gassfase vil derfor kunne forhindre at en tillegger substratet tilsynelatende *indre egenskaper* - som i virkeligheten mer eller mindre skyldes andre spesiers nærvær. I en *oppsummering* av nukleofile substitusjonsreaksjoner i referanse [37] påpeker Lærdahl og Uggerud at reaktiviteten avhenger meget av hvilket medium transformasjonene skjer i. Barrierer

for kjemiske reaksjoner i gassfase kan være helt *annerledes* enn de energimengdene som må til for at molekylene i løsningen skal gjennomgå tilsvarende transformasjoner.

Del II

Resultater

Kapittel 7

Reaktantene H_2O og R-OH_2^+

For å studere egenskapene til sammensatte systemer som $[\text{H}_2\text{O}, \text{R-OH}_2^+]$ der $\text{R} = \text{Me}$, Et , i-Pr og t-Bu er det alltid fordelaktig å ha bakgrunnskunnskaper om de byggeklossene som de består av: vannmolekylet og protonerte alkoholer. Det er grunn til å tro at forståelsen av de reaksjonsdynamiske sidene ved systemene $[\text{H}_2\text{O}, \text{R-OH}_2^+]$ bedres om det erverves viten om viktige særtrekk ved reaktantmolekylene. Derfor reserveres dette første resultatkapitlet nesten i sin helhet til de protonerte alkoholene R-OH_2^+ i serien $\text{R} = \text{Me}$, Et , i-Pr og t-Bu . Av spesiell interesse er den *kvantekjemiske beskrivelsen* av bindingen mellom det sentrale karbonatomet C_α og oksygenatomet i de største substratmolekylene R-OH_2^+ for $\text{R} = \text{i-Pr}$ og t-Bu .

For få pålitelige teoretiske estimater om de protonerte alkoholene i gassfase brukes også kapittel 7 i *modelleringens* tjeneste: Det er viktig av hensyn til den vitenskapelige problemstillingen (1.5) i kapittel 1 å avklare *hvilke* kombinasjoner av bølgefunksjoner og basissett som kan beskrive reaktantene tilstrekkelig nøyaktig - uten at CPU-taksameteret løper løpsk.

7.1 Vann og alkoholer

7.1.1 Vannmolekylet

Vannmolekylet, som består av ett oksygen- og to hydrogenatomer, danner et ikke-lineært arrangement - se figur 7.1 - hvor vinkelen $\angle(\text{HOH}) = 104.5^\circ$. O-atomet er i dette molekylet omgitt av fire ytre elektronpar. I hvert vannmolekyl danner to av disse parene kovalente bindinger med H-atomene - mens de to andre parene er ubundne. Ved å bruke modellen for *elektronparfrastøtning*, se referanse [38], kan det argumenteres for at $\angle(\text{HOH}) = 104.5^\circ$ blir noe mindre enn *tetraedervinkelen* på 109.5° på grunn av *maksimal repulsjon* mellom de ubundne elektronparene. Bindingen O-H karakteriseres som polarkovalent da oksygenatomet er langt mer elektronegativt enn hydrogenatomet. Strukturen har derfor et betydelig dipolmoment. Tabell 7.1 fremstiller hvordan *ab initio* beregninger posisjonerer seg i forhold til eksperimentalistenes viten om molekylets *likevektsgeometri*.

H_2O -molekylet rommer 10 elektroner og tilhører *punktgruppa* C_{2v} etter Schönflies' *symmetriklassifisering*. Energidifferansen $E(\text{LUMO})-E(\text{HOMO})$ beregnet ved nivået MP2/6-31G* beløper seg til drøye 19 eV, og indikerer at molekylets grunntilstand er fullstendig dominert av én enkel CSF. De naturlige okkupasjonstallene, som alle er meget nær to, røper at én-determinanttilnærmelsen bør være et glimrende utgangspunkt for en forbedret beskrivelse med en metodikk som hviler sterkt på nullte ordens bølgefunksjon: HF-grunntilstanden.

Tabell 7.1: Vannmolekylets likevektsgeometri

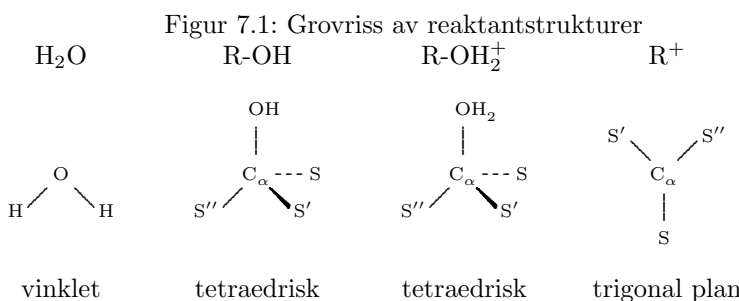
Teorinivå	Bindingslengde $R_e(OH)$ i Å	Bindingsvinkel $\angle(HOH)$ i °
RHF/STO-3G	0.9894	100.02
RHF/4-31G	0.9505	111.23
RHF/6-31G*	0.9473	106.49
B3LYP/6-31G*	0.9687	103.65
MP2/6-31G*	0.9687	103.97
CCSD(T)/cc-pV5Z	0.9580 ^a	104.38 ^a
Eksperiment	0.9572 ^b	104.52 ^b

^aResultatene fra høynivåberegningene finnes i kilde [10].

^bDe empiriske estimatene er hentet fra referanse [20].

Oppstillinger som i tabell 7.1 vil til en viss grad prege den etterfølgende fremstillingen av resultatene. Det er viktig å ha en metodekritisk tilnæringsmåte når en vet - eller har gode grunner for å mistenke - at enkelte teorinivåer synes mindre kapable til å levere troverdige data enn andre. Derfor er det hensiktsmessig å benytte resultater fra beregninger utført ved mer sofistikerte teorinivåer og eksperimentelle kjensgjerninger som et sammenligningsgrunnlag - og ikke minst rettesnor - for det tallmaterialet som fremkommer ved bruk av håndterbare kombinasjoner av metoder og basissett.

En skal også være oppmerksom på at et teorinivå kan ha en *ujevn funksjonsprofil*; idet beskrivelsen av enkelte egenskaper ved et molekyl er i bedre samsvar med gode holdepunkter - som den eksperimentelle verdien og sofistikerte beregninger - enn andre. I følge tabell 7.1 beregnes eksempelvis avstanden mellom oksygen- og hydrogenatomet $R_e(OH)$ på nivået RHF/4-31G i likevekt omlag 0.7 % for kort i forhold til den eksperimentelle kjemien. Beskrivelsen av vannmolekylets bindingsvinkel - om samme bølgefunksjon og basissett legges til grunn - er langt mindre tilfredsstillende da $\angle(HOH)$ er drøye 6 % større enn det eksperimentelle estimatet.



Kommentar: Det er underforstått at substituentene S, S', S'' - som er bundet til det sentrale karbonatomet C_α - i denne konteksten er H-atomer og Me-grupper.

7.1.2 Alkoholer

Alkoholer $R-OH$ kan sees på som *derivater* eller *avledninger* av vann - se grovrisset i figur 7.1 - der ett av hydrogenatomene har blitt erstattet med en organisk gruppe. Oksygenatomet betraktes å være sp^3 -hybridisert - som i vannmolekylet - og bindingsvinkelen $\angle(HOH)$ faller innenfor en modifisert tetraedrisk beskrivelse. Alfakarbonet C_α og oksygenatomet O holdes sammen av en σ -binding; idet den er

et resultat av et overlapp mellom to sp³-orbitaler fra bidragsyterne: hydroksyl- og alkylgruppa.

Bindingen C_α-O er av spesiell kjemisk interesse i studiet av nukleofile substitusjonsreaksjoner til protonerte alkoholer. Om substratmolekylet R-OH₂⁺ skal gjennomgå slike transformasjoner, må bindingen C_α-O brytes - og en ny må etableres mellom alkylstrukturen og nukleofilen. Uansett hvilke av de foreslåtte mekanistiske alternativene presentert i tidligere teoriseksjoner systemene måtte følge, er det viktig - av hensyn til den videre behandlingen - at det skaffes til veie kjemisk innsikt om den bindingen som sørger for at hydroksylgruppa er bundet til det sentrale karbonatomet C_α.

7.2 Bindingen C_α-O i alkoholer

7.2.1 Dissosiasjonsenergien til R-OH₂⁺

Generelt sett må det investeres betydelige energimengder for å bryte bindingen C-O i alkoholer. En homolytisk spalting av karbon–oksygen-bindingen krever i følge de opplistede dissosiasjonsenergiene D i tabell 7.2 snaue 400 kJ/mol eller ¹ omtrent 4 eV per alkoholmolekyl.

Tabell 7.2: Dissosiasjonsenergien D til R-OH

Binding R-OH	D i kJ/mol	D i eV/binding
Me-OH	385	3.99
Et-OH	394	4.07
i-Pr-OH	394	4.07
t-Bu-OH	389	4.03

Kommentar: De tabulerte dissosiasjonsenergiene finnes i referanse [2].

Ved å *protonere* alkoholen R-OH svekkes bindingen C-O betydelig. I tabell 7.3 listes dissosiasjonsenergien D opp for den heterolytiske oppspaltingen av den protonerte alkoholen



i gassfase ved $T = 298\text{K}$ for serien R = Me, Et, i-Pr og t-Bu. Størrelsene D_e og $D_{e,\text{ZPVE}}$ representerer henholdsvis spaltingsenergien for prosessen gitt ved reaksjonsuttrykket (7.1) *uten* og *med* korreksjon for nullpunktsenergien, og beregnes etter oppskriftene:

$$D_e = E_e(\text{H}_2\text{O}) + E_e(\text{R}^+) - E_e(\text{R} - \text{OH}_2^+) \quad (7.2)$$

$$D_{e,\text{ZPVE}} = E_{e,\text{ZPVE}}(\text{H}_2\text{O}) + E_{e,\text{ZPVE}}(\text{R}^+) - E_{e,\text{ZPVE}}(\text{R} - \text{OH}_2^+) \quad (7.3)$$

Energimengden E_e som inngår i (7.2) representerer den elektroniske energien til en forbindelse i et minimum. Størrelsen $E_{e,\text{ZPVE}}$ i (7.3) er summen av E_e og nullpunktskorreksjonen.

Ved å sammenligne dissosiasjonsenergiene D i tabell 7.2 for R-OH med energitilførsene D_e og $D_{e,\text{ZPVE}}$ i oppstilling 7.3 som må til for å *dehydrere* R-OH₂⁺, er det opplagt at bindingen C_α-O svekkes ved protoneringen: R-OH + H⁺ → R-OH₂⁺. Denne prosessen medfører at ett av vannmolekylets ubundne elektronpar må deles mellom oksygenatomet og det innkommende protonet. Den positive ladningen i R-OH₂⁺ befinner seg formelt sett på oksygenatomet - og dette atomet bærer tre

¹ 1 J per mol stoff tilsvarer 1.0362×10^{-5} eV per partikkel.

Tabell 7.3: Dissosiasjonsenergiene D_e og $D_{e,ZPVE}$ samt ZPVE-energien til $R-OH_2^+$

Teorinivå	$R-OH_2^+$	D_e i eV	$D_{e,ZPVE}$ i eV	$E_{0,ZPVE}$ i eV
RHF/6-21G*	Me- OH_2^+	2.66	2.33	1.87
MP2/6-31G*		3.36	3.05	1.78
B3LYP/6-31G*		3.43	3.12	1.75
RHF/6-31G*	Et- OH_2^+	1.77	1.46	2.69
MP2/6-31G*		2.04	1.76	2.57
B3LYP/6-31G*		2.05	1.77	2.52
RHF/6-31G*	i-Pr- OH_2^+	1.13	0.84	3.49
MP2/6-31G*		1.61	1.32	3.34
B3LYP/6-31G*		1.37	1.09	3.27
RHF/6-31G*	t-Bu- OH_2^+	0.68	0.41	4.27
MP2/6-31G*		1.20	0.93	4.11
B3LYP/6-31G*		0.89	0.64	4.00

Kommentar: Størrelsene D_e og $D_{e,ZPVE}$ er definerte i ligningene (7.2) og (7.3). Nullpunktsenergien eller ZPVE-energien $E_{0,ZPVE} = E_{e,ZPVE}(R-OH_2^+) - E_e(R-OH_2^+)$.

σ -bindinger i protonerte alkoholer. Den positive ladningen induserer polarisering av bindingene $C_\alpha-O$ og $O-H$ i favør O -atomet. Det er ikke overraskende at bindingen $C_\alpha-O$ strekkes når alkoholen protoneres. Tabell 7.4 viser at bindingslengden $R_e(C_\alpha O)$ for likevektstilstanden beregnes progressivt lengre når én ekstra H-kjerne skal knyttes til alkoholstrukturene i serien Me, Et, i-Pr og t-Bu.

Tabell 7.4: $R_e(C_\alpha O)$ i R-OH og $R-OH_2^+$ beregnet med MP2/6-31G*

Alkylgruppe R	$R_e(C_\alpha O)$ for R-OH i Å	$R_e(C_\alpha O)$ for $R-OH_2^+$ i Å
Me	1.424	1.517, 1.518 ^a
Et	1.428	1.548, 1.549 ^a
i-Pr	1.433	1.580, 1.580 ^a
t-Bu	1.439	1.611, 1.611 ^a

^aLikevektsavstandene $R_e(C_\alpha O)$ beregnet på nivået MP2/6-31G* for $R-OH_2^+$ finnes blant annet i referanse [39].

Av tallmaterialet i tabell 7.3 er det helt opplagt at dehydreringen beskrevet i reaksjonsuttrykk (7.1) øker med stigende grad av alkylsubstitusjon rundt alfakarbonet. Denne trenden forklares gjerne med den tiltagende graden av stabilitet til karbokationet R^+ i serien: tertiær > sekundær > primær > metyl. Når bindingen $C_\alpha-O$ brister vil alfakarbonet omorganiseres til et sp^2 -hybrid med seks elektroner i valensskallet, og strukturen til R^+ danner et trigonalt plant arrangement - se figur 7.1 - der en *tom* p-orbital kan tenkes å stå vinkelrett på planet som substituentene S, S', S'' og C_α ligger i.

Med økende størrelse på de protonerte alkoholene stiger antallet av normalmoder i systemene. Dette manifesterer seg tydelig i tabell 7.3 ved at nullpunktsenergien $E_{0,ZPVE}$ øker for $R-OH_2^+$ i serien Me, Et, i-Pr og t-Bu. For t-Bu- OH_2^+ utgjør ZPVE-energien omlag 4 eV per molekyl eller 400 kJ per enhet stoffmengde.

7.2.2 Bindingsenergien til t-Bu-OH₂⁺

Tabell 7.5 presenterer hvordan beregninger med ulike kombinasjoner av N -elektronmodeller og basissett teoretisk estimerer dissosiasjonsenergien til t-Bu-OH₂⁺.

Tabell 7.5: Dissosiasjonsenergien til t-Bu-OH₂⁺

Teorinivå	D_e i eV	$D_{e,ZPVE}$ i eV
RHF/STO-3G	2.69	2.33
RHF/3-21G	1.62	1.36
RHF/4-31G	0.96	0.73
RHF/6-31G*	0.68	0.41
RHF/6-31+G*	0.55	0.30
RHF/6-31++G**	0.48	0.24
RHF/6-311++G**	0.44	0.22
MP2/6-31G*	1.20	0.93, 0.94 ^a
MP2/6-31G**	1.19	0.92
SVWN5 ^b /3-21G	2.49	2.21
SVWN5 ^b /6-31G*	1.50	1.24
SVWN5 ^b /6-31G+G*	1.21	0.95
MPW1K [†] /3-21G	1.88	1.61
MPW1K [†] /6-31G*	0.94	0.70
B3LYP/3-21G	1.85	1.57
B3LYP/4-31G	1.15	0.92
B3LYP/6-31G	1.06	0.84
B3LYP/6-31G*	0.89	0.64
G2 [‡]	-	0.63 ^b
G3 [‡]	-	0.61 ^b
Eksperiment	-	(0.56±0.10) ^c

^a $D_{e,ZPVE}$ finnes i referanse [3].

^bSVWN5 er en LDA-funksjonal.

[†]MPW1K er en hybridfunksjonal med en litt annen *parametrisering* enn B3LYP. Detaljer finnes i kilde [40].

[‡]G2 og G3 er sammensatte metoder som består av en sekvens med beregninger etterfulgt av *ekstrapoleringsprosedyrer* for å fange opp korrelasjonsenergien og effekten av at en ufullstendig basis benyttes. Resultatene fra beregningene med G2 og CCSD(T)/cc-PVTZ forventes å være av samme kvalitet, men tidsforbruket tilsier at førstnevnte metodikk bør velges.

^bDisse tallene stammer fra beregningene til Lærdahl.

^cDen eksperimentelle dissosiasjonsenergien finnes blant annet i referanse [3]. Ugerud anslår at den eksperimentelle usikkerheten maksimalt er 10 kJ/mol eller 0.10 eV/molekyl. I *NIST Chemistry WebBook*, se referanse [41], kan det leses at det eksperimentelle estimatet på 0.49 eV er bestemt ved metoden PHPMS; Pulsed High Pressure Mass Spectrometry.

Anvendelser av kombinasjonene MP2/6-31G* og B3LYP/6-31G* som modeller for PES i trajektorieberegninger, vil kreve mye regnekraft for det store systemet [H₂O,t-Bu-OH₂⁺]. Derfor er det hensiktsmessig å finne ut hvordan *andre teorinivåer* posisjonerer seg i forhold til resultater og informasjon som betraktes å være mer nøyaktig. Tabell 7.5 viser dissosiasjonsenergien til t-Bu-OH₂⁺ som fremkommer ved bruk av én-determinanttilnærmelsen, perturbasjonsteori og metodikk basert på elektrontetthet i lag med ulike basissett.

Av denne fremstillingen er det helt tydelig at de ulike teorinivåene gir forskjellige svar på hvor mye energi som må tilføres for at vannmolekylet skal separeres fullstendig fra alkylgruppa. Tabell 7.5 gir inntrykk av at D_e og $D_{e,ZPVE}$ beregnes mindre og mindre med økende størrelse på basissettene - uansett hvilkken metode de kombineres med.

Det synes å være sammenfall mellom den eksperimentelle dissosiasjonsenergien og de beregnede verdiene av $D_{e,ZPVE}$ på nivåene G2 og G3. Ut fra disse energiverdiene fortjener bindingen $C_\alpha-O$ i $t-Bu-OH_2^+$ å bli karakterisert som *svak* - da bare omlag 0.6 eV per molekyl eller omtrent 60 kJ per mol stoff er tilstrekkelig for at dehydreringen (7.1) skal skje. Styrken på karbon-oksygen-bindingen kan være én av flere *styringsparametre* som kan gi en pekepinn på teorinivåenes egnethet i beskrivelsen av molekylene. I så måte kan resultatene i tabell 7.5 inngå som en *liten kalibrering* av elektroniske strukturmodeller.

Beregninger med kombinasjonen RHF/STO-3G overestimerer dissosiasjonsenergien kraftig. Anvendelsen av teorinivået RHF/4-31G gir en verdi for $D_{e,ZPVE}$ som samsvarer brukbart med den eksperimentelle kjemien. Benyttes HF-bølgefunksjonen i lag med større basissett enn 6-31G*, kan det reises en berettiget tvil om slike teorinivåer i det hele tatt er kapable til å beskrive tilknytningen mellom alfakarbonet og oksygenatomet som en elektronparbinding. Resultater utgått fra teorinivået RHF/6-311++G** gir inntrykk av at vekselvirkningen mellom H_2O og $t-Bu^+$ mer er av *elektrostatisk natur* snarere enn av den kovalente sorten. Tallmaterialet i tabell 7.3 sammen med opplysningene i oppstilling 7.5 kan gi holdepunkter for at RHF i kombinasjon med 6-31G* - og enda større basissett - antakelig beregner karbon-oksygen-bindingen for svak i hele serien av protonerte alkoholer.

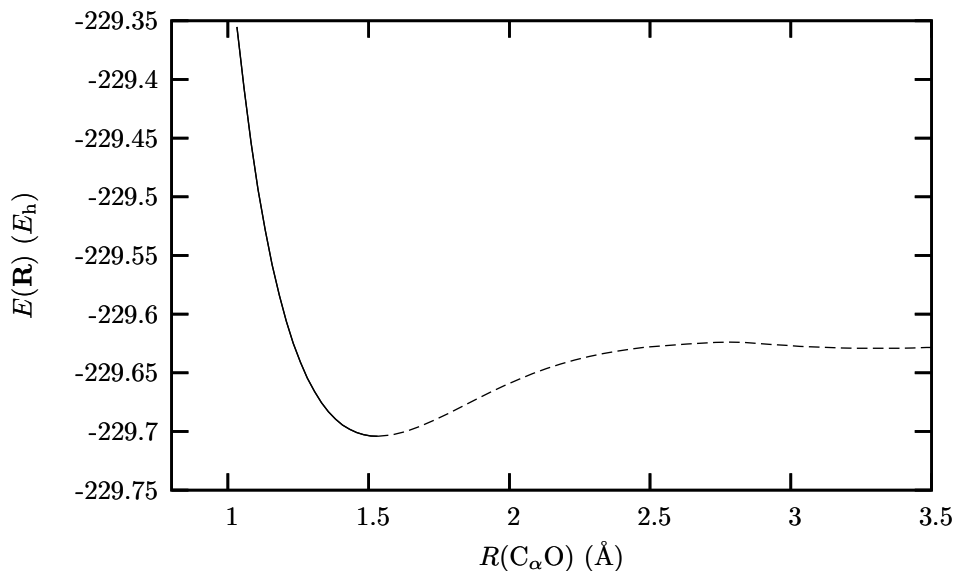
MPPT i form av MP2 i lag med middels store sett som 6-31G* og 6-31G** overestimerer dissosiasjonsenergien med omlag 0.3 eV per molekyl eller 30 kJ per mol partikler i forhold til eksperimentalistenes målinger og resultater fra beregninger på nivåene G2 og G3.

Hybridfunksjonale MPW1K og B3LYP ser ut til å kunne beskrive de protonerte alkoholene på en tilfredsstillende måte. Av tabell 7.5 vil beregninger med teorinivåene MPW1K/6-31G*, MPW1K/6-31G**, B3LYP/4-31G, B3LYP/6-31G og B3LYP/6-31G* kunne levere verdier for $D_{e,ZPVE}$ som er i nærheten av den eksperimentelle kjemien og resultater fra mer sofistikerte beregninger. Funksjonale B3LYP i partnerskap med basissettet 6-31G* gir faktisk en verdi for dissosiasjonsenergien til $t-Bu-OH_2^+$ som faller innenfor det eksperimentelle estimatet.

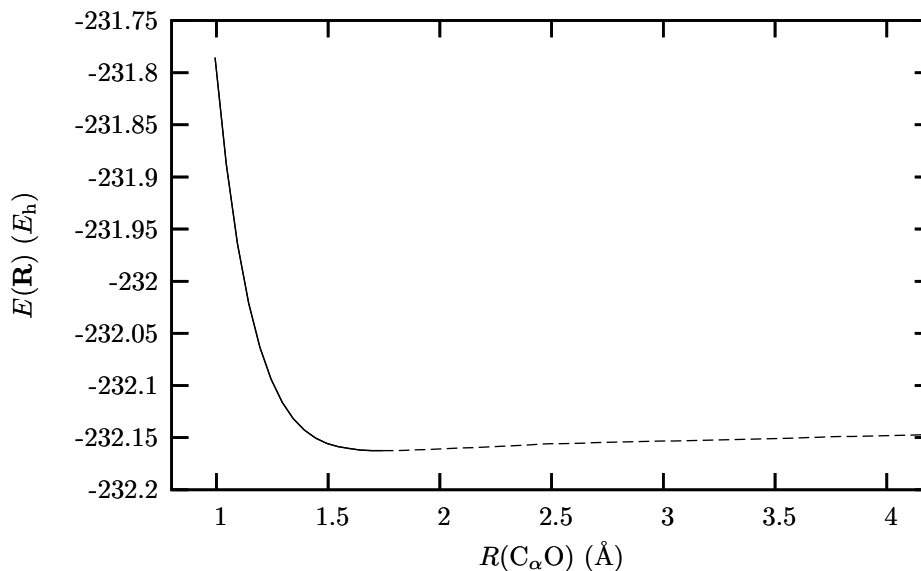
7.2.3 Potensialscanning av bindingen $C_\alpha-O$

I følge statistisk fysikk vil molekylene i en gass nesten alltid befinne seg i den rotasjonelle og vibrasjonelle grunntilstanden. For å simulere kollisjonsaktiverte reaksjoner mellom molekyler, må en forvisse seg om at de atomære arrangementene som skal støtes sammen virkelig representerer energiminima på sine respektive potensialflater. For å finne likevekts-strukturer benyttes geometrioptimeringer. Ved å ta utgangspunkt i en konfigurasjon av $t-Bu-OH_2^+$ som synes å ha lavest mulig energi, kan en forsøke å geometrioptimere alkoholen under den føringen at bindingen $R(C_\alpha O)$ endres i *diskrete* steg fra den lengden $R_e(C_\alpha O)$ som ble funnet i det stasjonære punktet. En fremstilling av den potensielle energien $E(\mathbf{R})$ som funksjon av $R(C_\alpha O)$, kan gi en pekepinn på om den optimerte strukturen en tok utgangspunkt i virkelig representerer *likevektsgeometrien* til molekylet.

I figurene 7.2 og 7.3 endres lengden på karbon-oksygen-bindingen fra den antatte likevektsavstanden $R_e(C_\alpha O)$. Potensialplottenes form gir holdepunkter for at energiscanningene tok utgangspunkt i energiminima.

Figur 7.2: $E(\mathbf{R})$ og $R(C_\alpha O)$ på nivået RHF/STO-3G

Kommentar: På teorinivået RHF/STO-3G beregnes $R_e(C_\alpha O)$ i likevekt til 1.532 Å. Energiscanningen i fremstillingen over starter i et minimum på potensialflaten til den protonerte alkoholen t-Bu-OH₂⁺ med denne karakteristikken. Den potensielle energien i fremstillingen $E(\mathbf{R})$ ovenfor og i figur 7.3 er gitt i energienheten *hartree* E_h - og 1 E_h tilsvarer 27.21138 eV \approx 27.2 eV.

Figur 7.3: $E(\mathbf{R})$ og $R(C_\alpha O)$ på nivået RHF/4-31G

Kommentar: På teorinivået RHF/4-31G beregnes $R_e(C_\alpha O)$ i likevekt til 1.744 Å. Dette potensialplottet røper at bindingen C_α -O beregnes langt svakere enn med kombinasjonen RHF/STO-3G - da figur 7.2 gir uttrykk for at mer energi må tilføres for å oppnå dehydrering - i samvar med de teoretiske estimatene i tabell 7.5.

Dersom alfakarbonet og oksygenatomet presses sammen, stiger den potensielle energien $E(\mathbf{R})$ til arrangementet som optimeres. Ved å øke avstanden $R(C_\alpha O)$ meget - betydelig mer enn det figurene 7.2 og 7.3 gir uttrykk for - er det grunn til å tro at $E(\mathbf{R})$ *asymptotisk* nærmer seg dissosiasjonsenergien D .

7.3 Reaktantene i gassfase

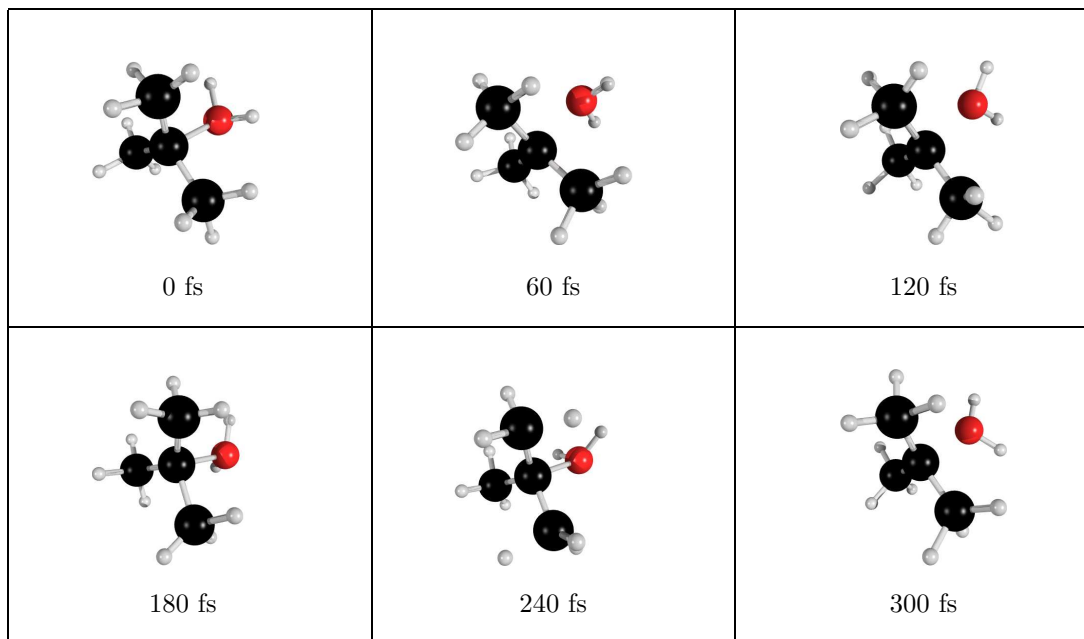
Atomære arrangementer som har lavest mulig energi kan være interessante og viktige i seg selv ved vurdering av deres stabilitet og reaktivitet. Men ved å tilføre likevekts-strukturenes ulike moder for bevegelse sannsynlige energiporsjoner - slik at enhver kjerne også får hastighetskomponenter i tillegg til sin geometriske plassering - vil molekylets dynamiske oppførsel kunne avsløres. En realistisk beskrivelse av et molekyl i gassfase må ta høyde for at det vibrerer, roterer og har translatorisk energi for alle temperaturer $T > 0$ K.

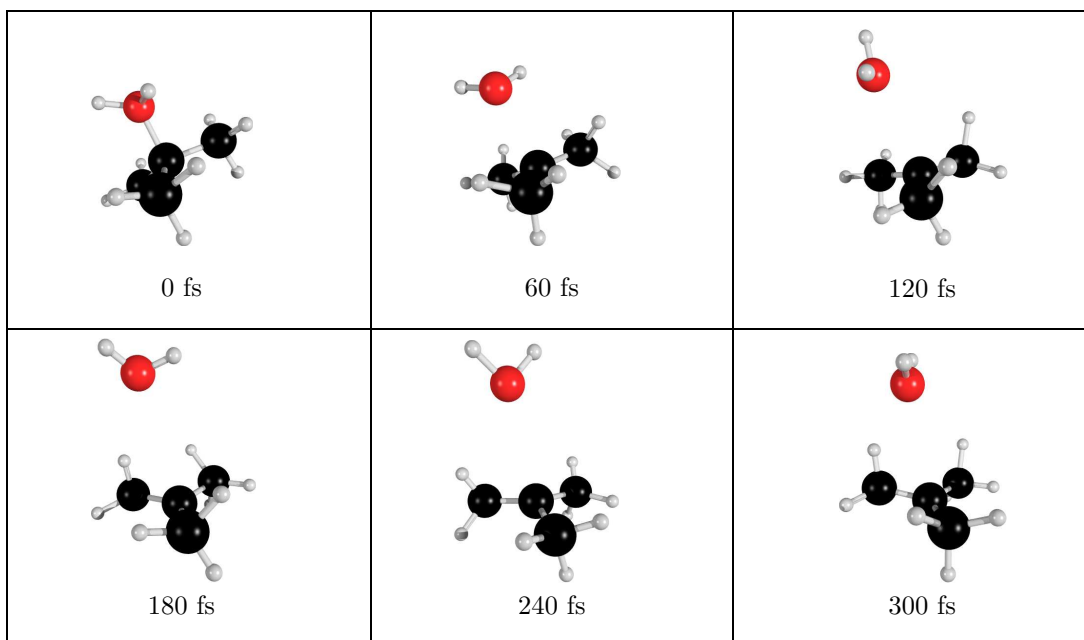
Ved å bruke numerisk prøvetaking basert på Monte Carlo-teknikker og deretter løse Newtons ligninger, er det mulig å få et innblikk i tidsutviklingen av kjernebevegelesene til de protonerte alkoholene i faserommet Γ . Ved å generere *NVT*-ensembler av alkoholer etterfulgt av trajektorieberegninger, bør det la seg gjøre at representative egenskaper ved reaktantene avsløres - som stemmer godt overens med de faktiske - under forutsetning av at valget av modell for PES er tilstrekkelig nøyaktig.

7.3.1 Trajektorier av $t\text{-Bu-OH}_2^+$

I figurene 7.4 og 7.5 presenteres to representative simuleringer av oppførselen til den mest metylsubstituerte alkoholen i gassfase ved romtemperatur, $T = 298$ K, der modellen for potensialflaten er B3LYP/6-31G*.

Figur 7.4: Stabil $t\text{-Bu-OH}_2^+$ på nivået B3LYP/6-31G* - se del III



Figur 7.5: Bindingen C_{α} -O brytes i $t\text{-Bu-OH}_2^+$ på nivået B3LYP/6-31G* - se del III

Slike trajektorier fremkommer først ved å sample alle modene til alkoholen i likevekt for deretter å løse de klassiske bevegelsesligningene. For å simulere de interne forholdene i alkoholen, er det *unødvendig* å addere til translatorisk energi E_{trans}^0 - som bare vil føre til forflytning av strukturens massesenter. Den termiske samplingen av $t\text{-Bu-OH}_2^+$ - som betraktes å være en symmetrisk rotor - resulterer i at molekylet i *middel* får en *indre energi* E_{int}^0 på 4.26 eV; der 4.2 eV skyldes tilførsler E_{vib}^0 i de vibrasjonelle modene mens rotasjoner representerer de resterende $E_{\text{rot}}^0 = 0.06$ eV. Alkoholens kinetiske energi E_{kin}^0 vil da være summen av E_{rot}^0 og $\frac{1}{2}E_{\text{vib}}^0$ - og beløper seg til snau 2.2 eV.

Trajektoriene i figurene 7.4 og 7.5 baserer seg på bruk av en femteordens ikke-symplektisk metodikk - som det redegjøres for i seksjon 5.2 - implementert i programpakken Gaussian. Ved å sette steglengden ² for hvert integrasjonstrinn - *trust radius* - til $0.150\sqrt{\text{amuBohr}}$ og deretter utføre 800 etterfølgende energi- og gradientberegninger, lar det seg gjøre å følge tidsutviklingen ³ til strukturene i drøye 300 fs. Hesse-matrisen oppdateres for hvert femte integrasjonstrinn - slik at det er nødvendig å rekalkulere Hesse-matrisen **H** 134 ganger for å få frem de resultatene som fremstillingene bygger på. Ved bruk av modellen B3LYP/6-31G* for PES og de nevnte initialbetingelsene for trajektorieberegningene, blir absoluttverdien av den *maksimale energifeilen* mindre enn $8 \mu E_h$ eller høyst 0.2 meV per trajektorie. Det angulære momentet **J** forholder seg i praksis konstant under beregningene, og er godt bevart. Disse observasjonene støtter seg på et ensemble av 10 protonerte alkoholer med etterfølgende beregning av kjernenes bevegelser på den valgte potensialflaten.

Simuleringene av $t\text{-Bu-OH}_2^+$ med *ab initio* Born-Oppenheimer-dynamikk gir holdepunkter for å hevde at for en betydelig andel av disse molekylene vil avs-

²Størrelsen på dette trinnet kan ikke direkte knyttes til tiden. Den kjappeste kjernebevegelsen bestemmer hvort stort tidspranget blir.

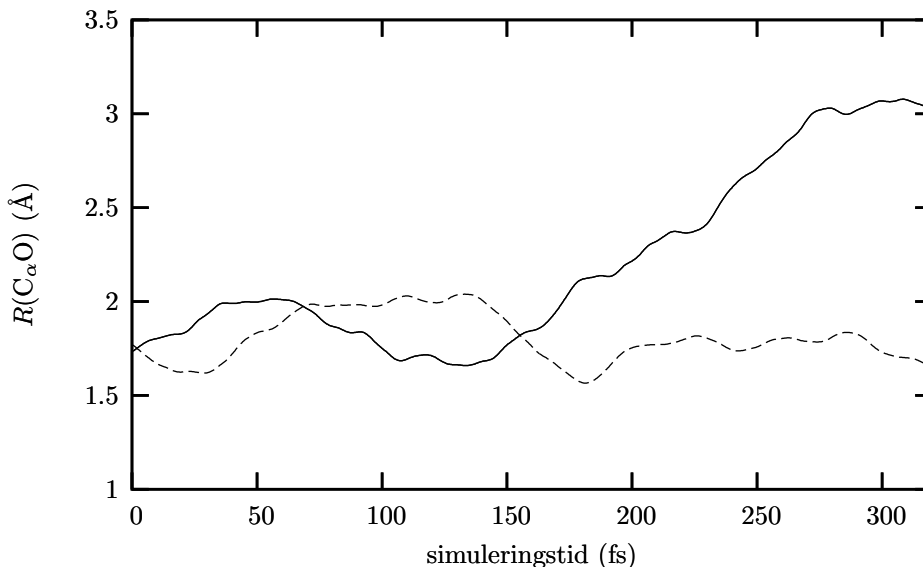
³Tidsperspektivet i *femtosekund-kjemien* er multipler av det lille steget $1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$.

tanden $R(C_\alpha O)$ være forholdsvis lang. Figur 7.5 kan tjene som et eksempel for det mindretallet av trajektorier - 20% - der *initialbetingelsene* fører til at karbon–oxygen-bindingen brytes opp. Men samplingen av modene til t-Bu- OH_2^+ bidrar til at flertallet av molekylene i ensemblet - hvis følger tidsutviklingen som i figur 7.4 - oppfattes å være *stabile* strukturer i gassfase.

7.3.2 Tidsutviklingen til bindingslengden $R(C_\alpha O)$

For å få et inntrykk av stabiliteten til den mest kompliserte reaktanten, er det hensiktsmessig å fremstille avstanden mellom alfakarbonet og oksygenatomet $R(C_\alpha O)$ som funksjon av simuleringstiden. I figur 7.6 har lengden $R(C_\alpha O)$ blitt ekstrahert fra de beregningene, som danner utgangspunktet for de to ulike forløpene som kan beskues med bilder i figurene 7.4 og 7.5.

Figur 7.6: Simulering av $R(C_\alpha O)$ på nivået B3LYP/6-31G*



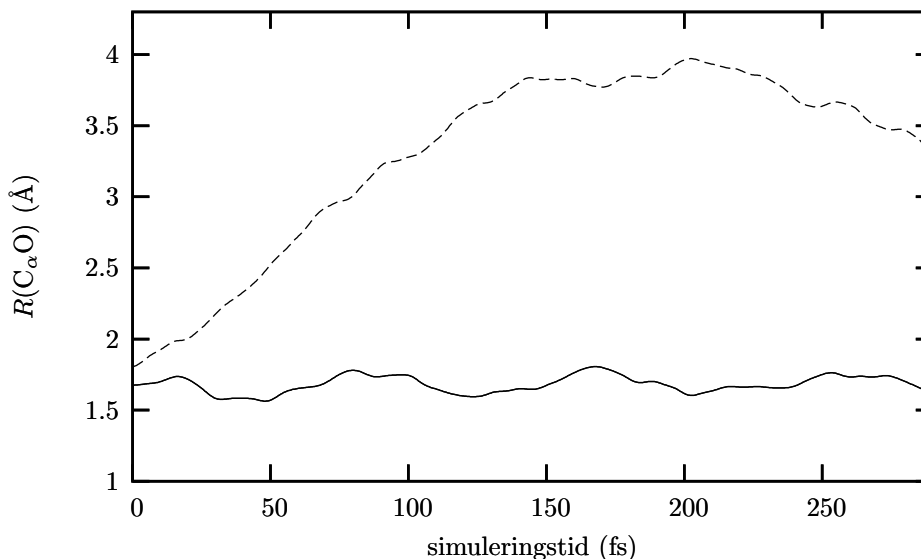
Kommentar: Tidsutviklingen til $R(C_\alpha O)$ fremstilles for de to simuleringene som ligger bak figurene 7.4 og 7.5 med henholdsvis *stiplet* og *heltrukken* linje.

I 8 av 10 trajektorier beregnet fra t-Bu- OH_2^+ i likevekt er $R(C_\alpha O) \in (1.5 \text{ \AA}, 2.2 \text{ \AA})$, og svingeperioden er på 150 fs - se også figur 7.4. I de resterende tilfellene vil den kovalente karbon–oxygen-bindingen bli brutt, sammenlign med figur 7.5, og en kan observere at $R(C_\alpha O)$ bli drøye 3 Å etter noen hundre femtosekunder. Tilsvarende stabilitetsanalyser basert på beregninger av tidsskorrelerte punkter i faserommet kan også gjøres med programpakken DALTON. De dynamiske simuleringene baserer seg på gjentatte beregninger av energier og gradienter, og følgelig er metodikken av første orden. Da det foreløpig ikke er mulig å benytte MP2/6-31G* i trajektorieberegningene med DALTON, er det av sammenligningshensyn ikke tatt med konkrete resultater beregnet med en førsteordens metodikk i denne sammenhengen.

Tilsvarende stabilitetsanalyser kan også baseres på dynamiske beregninger der kjernene til den protonerte alkoholen beveger seg på en annen flate enn modellen B3LYP/6-31G* representerer. Velges teorinivået RHF/STO-3G vil en registrere at $R(C_\alpha O) \in (1.4 \text{ \AA}, 1.7 \text{ \AA})$ mens karbon–oxygen-bindingens svingeperiode bare er omtrent 50 fs. Med kombinasjonen RHF/4-31G beregnes oscillasjonstiden av samme varighet - 150 fs - som på nivået B3LYP/6-31G*, og utslaget synes å være minst like stort. På nivået RHF/4-31G vil en også observere at den kovalente bindingen

brytes opp slik at $R(C_\alpha O)$ blir forholdsvis lang - 3-4 Å - i drøye 30% av trajektoriene. Benyttes Hartree-Fock-bølgefunksjonen vil amplituden øke og svingeperioden bli lenger når flere basissettfunksjoner adderes til. På bakgrunn av de beregnede disosiasjonsenergiene i tabell 7.5 kommer neppe denne observasjonen overraskende: Atomer og atomgrupper som holdes i hop av sterkere bindinger vibrerer raskere enn de som knyttes sammen av svakere krefter. Resultater fra trajektorieberegninger der atomene til den mest metylsubstituerte alkoholen beveger seg på BO-flaten representert ved modellen RHF/6-31G*, gir inntrykk av at dette teorinivået ikke er i stand til å beskrive reaktanten t-Bu-OH₂⁺ som en stabil kovalent forbindelse. Etter meget kort simuleringstid blir avstanden mellom det sentrale C-atomet og O-atomet såpass stor - se figur 7.7 - at det blir vanskelig å argumentere for at det eksisterer en *kovalent binding* mellom karbokationet og vannmolekylet. Selv i-Pr-OH₂⁺ - hvor karbon-oksygen-bindingen i følge tabell 7.3 er langt sterkere - viser samme kvalitative tendens for mer enn halvparten av molekylene i ensemblet beregnet på dette nivået. I figur 7.7 fremstilles også tidsutviklingen til $R(C_\alpha O)$ ved bruk av teorinivået MP2/6-31G* som modell for PES.

Figur 7.7: $R(C_\alpha O)$ på nivåene RHF/6-31G* og MP2/6-31G*



Kommentar: Den *heltrukne linjen* viser tidsutviklingen til $R(C_\alpha O)$ beregnet på nivået MP2/6-31G* for t-Bu-OH₂⁺. Den *stiplede linjen* er et resultat av dynamiske simuleringer med kombinasjonen RHF/6-31G*.

Samtlige trajektoriesimuleringer - 10 stykker - med kombinasjonen RHF/6-31G* får et forløp som følger den *stiplede linjen* i figur 7.7; hvor avstanden $R(C_\alpha O)$ raskt blir 4 Å. Vannmolekylet ser heller ikke ut til å danne ny binding med alfakarbonet dersom karbon-oksygen-bindingen først ryker. Ingen dynamiske simuleringer gir holdepunkter for å hevde at den tyngste reaktanten *dissosierer* til to *frie* fragmenter: t-Bu⁺ og H₂O. Beregninger på teorinivået MP2/6-31G* viser at t-Bu-OH₂⁺ er en stabil struktur. Den *heltrukne linjen* - som beskriver variasjonen av $R(C_\alpha O)$ - viser at bindingen C_α-O har en *amplitude* på 0.15 Å og at dens svingning er et *periodisk fenomen* som gjentar seg selv hvert 80. fs.

7.3.3 Simuleringstid og tidsforbruk

Bekymringer knyttet til stort CPU-konsum og enda større reell regnetid gjør seg også gjeldende for beregninger av klassiske trajektorier til protonerte alkoholer i gassfase. I tabell 7.6 presenteres tidsforbruket ved simulering av $t\text{-Bu-OH}_2^+$ i omtrent 300 fs med anvendelse av en femteordens polynomial tilpasningsmetodikk for trajektorieberegninger der kjernene beveger seg på ulike potensialflater.

Tabell 7.6: CPU-tid ved trajektoriesimulering av $t\text{-Bu-OH}_2^+$ i 300 fs

Teorinivå	CPU-tid i timer
RHF/STO-3G	6
RHF/3-21G	11
RHF/6-31G*	22
B3LYP/6-31G	40
B3LYP/6-31G*	120
MP2/6-31G*	150

Alle de opplistede beregningstidene i tabell 7.6 hviler på resultater av simuleringer med programpakken Gaussian. For å få en *rettferdig* sammenligning må steglengden i trajektorieberegningene for hvert enkelt tilfelle justeres slik at den maksimale energifeilen ikke overskrider en viss øvre skranke, som i disse beregningene settes til $8 \mu E_h$ - uansett teorinivå. På tk-klyngen for tungregning i Oslo går slike simuleringer med tilnærmet 100% effektivitet, slik at reell regnetid er det oppgitte CPU-konsumet - heldigvis.

Trajektorieberegninger med Hartree–Fock-bølgefunksjonen i lag med et lite basisset tar bare noen timer. Men tabell 7.6 viser med all tydelighet at ei snau uke må reserveres til simuleringer med funksjonale B3LYP og Møller–Plesset-bølgefunksjonen MP2 med det middels store settet 6-31G*. Ventetiden går meget kraftig opp når en ønsker at polarisasjonsfunksjoner skal adderes til de tyngste elementene: karbon og oksygen. Ved å erstatte settet 6-31G* med 6-31G i beregningene av $t\text{-Bu-OH}_2^+$, reduseres antall basissetfunksjoner ⁴ fra 97 til 67 med tidsbesparelser som gevinst.

7.4 Diskusjon og konklusjon

Vannmolekylet i seg selv er den strukturen som volder minst beregningsmessig besvær blant reaktantene. Da kreves det langt mer innsats for finne kombinasjoner av bølgefunksjoner og basisset som kan danne gode tilnæringer til potensialflatene som kjernene til de protonerte alkoholene skal bevege seg på i trajektoriesimuleringene. En skal være i besittelse av meget gode talegaver om det skal la seg gjøre å bortforklare at styrken på alfakarbon–oksygen-bindingen i $R-OH_2^+$ svekkes betydelig - se tabell 7.3 - om rekkefølgen Me, Et, i-Pr og t-Bu legges til grunn. Beregninger på ulike teorinivåer resulterer i at styrken på bindingen $C_\alpha\text{-O}$ til $t\text{-Bu-OH}_2^+$ beregnes ulikt i følge tabell 7.5, men resultater basert på bruk av nivået B3LYP/6-31G* er i stand til å reprodusere den eksperimentelle dissosiasjonsenergien. Statistiske beregninger utgått fra teorinivået MP2/6-31G* overestimerer styrken til bindingen $C_\alpha\text{-O}$ i den mest metylsubstituerte alkoholen med 0.3 eV per molekyl - i forhold til mer nøyaktige beregninger av høyere nivåer. Til tross for dette avviket, tilsier merittene

⁴Antall primitive GTOer synker fra 184 til 154 i denne substitusjonen.

i litteraturen dedisert N -elektronmodellen MP2 at denne bølgefunksjonen er hensiktsmessig, da den ofte gir god beskrivelse av det elektroniske systemet der dets grunntilstand er dominert av HF-determinanten. Dessuten fungerer resultater fra beregninger med MP2/6-31G* som styringsparameter og sammenligningsgrunnlag da denne kombinasjonen danner en slags øvre grense for hva som er beregningsmessig håndterlig. Det bør også sies at MPPT-metoder gjerne krever en større basis - av TZ2P-kvalitet eller bedre - enn det middels store settet 6-31G*.

Optimerte strukturer - som svarer til minima på PES - er interessante i seg selv, men i et dynamisk perspektiv er resultater fra *statiske beregninger* utilstrekkelige til å forklare molekylets oppførsel i gassfase. Ved å tilføre hver mode i strukturen sannsynlige energiporsjoner vil etterfølgende løsning av Newtons ligninger for kjernebevegelsene kunne gi et realistisk bilde av atomenes virkelige forflytninger om potensialflaten velges med omhu. Dersom en skal studere hvilke kjemiske reaksjoner molekylet $t\text{-Bu-OH}_2^+$ kan gjennomgå - basert på trajektorieberegninger - må det kreves at modellen for PES som velges er slik at denne reaktanten beskrives som en *stabil struktur*. Om kjernene til $t\text{-Bu-OH}_2^+$ får utfolde seg på flaten gitt ved teorinivået RHF/6-31G*, opplever alle medlemmene i reaktantensemblet at bindingen $C_\alpha\text{-O}$ møter skjebnen som er illustrert i figuren 7.7. *Variasjonsprinsippet*, som RHF-metoden bygger på, sikrer at grunntilstandsenergien $E_{e,ZPVE}$ til $t\text{-Bu-OH}_2^+$ nærmer seg den eksakte om *variasjonsrommet* blir større, men *ikke* nødvendigvis at bindingen $C_\alpha\text{-O}$ beskrives på en mer *korrekt* måte om antall basissettfunksjoner økes. En bør i grunn ikke være overrasket over at kjernebevegelsene i $t\text{-Bu-OH}_2^+$ vil *varierte* fra trajektorie til trajektorie: Vekselvirkningene mellom $t\text{-Bu}^+$ og H_2O er de *samme*. Men den numeriske prøvetakingen, som skal gjenspeile molekylers statistiske oppførsel, fører til at *initialbetingelsene* blir *ulike* for hvert medlem av ensemblet.

Bindingen mellom alfakarbonet og oksygenatomet blir også brutt i et mindretall av trajektoriene hvor potensialflaten er modellert med funksjonale B3LYP i partnerskap med settet 6-31G*. Det kan vel være at en betydelig andel av NVT -ensemblet bestående av $t\text{-Bu-OH}_2^+$ i gassfase reelt sett ikke vil foreligge som stabile kovalente strukturer - da bindingen $C_\alpha\text{-O}$ er svak. Men en må unngå å velge modeller for PES som på sett og vis definerer bort den vitenskapelige problemstillingen i kapittel 1. Dersom man godtar at de beregnede vekselvirkningene mellom H_2O og R^+ hovedsakelig skyldes nærmest van der Waalske krefter og ion-dipol potensialer, blir det meningsløst å spørre seg om sekundære og tertiære substrater kan gjennomgå bimolekylære substitusjonsreaksjoner ⁵ hvor *kovalente bindinger* skal brytes og dannes samtidig.

Selv om trajektoriesimuleringer av R-OH_2^+ der $\text{R} = i\text{-Pr}$ og $t\text{-Bu}$ på teorinivået RHF/6-31G* ikke gir en tilfredsstillende beskrivelse av disse reaktantene, må ikke skuffende observasjoner bare forklares ved at denne modellen for potensialflaten er lite egnet. En skal også være klar over at ved bruk av semiklassiske metoder - som trajektorieberegninger - i studiet av reaksjonsdynamikk, kan deler av systemets *nullpunktsenergi* spres rundt i det etter hvert som tiden går, se i referanser som [42] og [43]. Dette kan føre til at energiporsjoner - større enn de faktiske - kanaliseres til bevegelsesmoder slik at bindinger brytes for lett.

Selv om både modellene for potensialflaten og selve trajektoriemetodikken rommer svakheter, må ikke *ufullkommenheten* bli et argument for at det ikke er mulig å studere reaktiviteten til de protonerte alkoholene i gassfase.

⁵Alternativet er å betrakte *elektrostatisk substitusjoner* rundt det flate karbokationet der et vannmolekyl tar plassen til et annet - og hvor denne prosessen ikke krever at begrepet *elektronparbinding* trekkes inn som forklaringsmodell.

Kapittel 8

Potensialflatene til systemene $[\text{H}_2\text{O}, \text{R-OH}_2^+]$

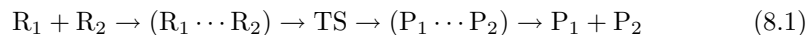
For å studere *reaktiviteten* til de sammensatte systemene $[\text{H}_2\text{O}, \text{R-OH}_2^+]$ der $\text{R} = \text{Me}$, Et , i-Pr og t-Bu er det fordelaktig å ha kjennskap til relevante stasjonære punkter, som svarer til viktige strukturer i kjemisk sammenheng, på deres respektive potensialflater. I dette kapitlet undersøkes blant annet sannsynligheten for bimolekylære substitusjonsreaksjoner, $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{B}}$ og $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{F}}$, som funksjon av økende alkyleringsgrad¹ rundt C_α . Et viktig argument i den sammenhengen er de kjemiske overgangstilstandenes $\text{TS}(\text{S}_{\text{N}}2)$ *energimessige plasseringer* relativt til reaktantenes. Deretter presenteres beregninger av tidsskorrelerte punkter i faserommet Γ av samlede strukturer for å fastslå betydningene av disse arrangementene i et reaksjonsdynamisk perspektiv. Målet med simuleringene er å erverve større innsikt om hvordan reaktantene tilhørende det tyngste systemet $[\text{H}_2\text{O}, \text{t-Bu-OH}_2^+]$ kan reagere kjemisk med hverandre i gassfase ved $T = 298 \text{ K}$; og interessen er - med bakgrunn i *hovedhypotesen* (1.3) i kapittel 1 - først og fremst knyttet til substitusjonsreaksjonene $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{B}}$ og $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{F}}$.

8.1 Reaktive scenarier i gassfase

Reaktantene i de sammensatte systemene $[\text{H}_2\text{O}, \text{R-OH}_2^+]$ med $\text{R} = \text{Me}$, Et , i-Pr og t-Bu kan i prinsippet reagere kjemisk med hverandre på mange ulike måter. I tidligere seksjoner har det blitt argumentert for at slike systemer kan gjennomgå substitusjonsreaksjoner som følger både bi- og unimolekylære mekanismer. I tillegg til substitusjonsreaksjoner viser undersøkelsene til Uggerud og Bache-Andreassen i 1999, se referanse [3], at flere av disse systemene også kan gjennomgå *eliminajons- og dissosiasjonsreaksjoner*.

8.1.1 Bimolekylære reaksjoner

Reaksjonsmodellen som kan benyttes - der *begge* molekyler er hastighetsbestemende - kan generelt formuleres på følgende måte:



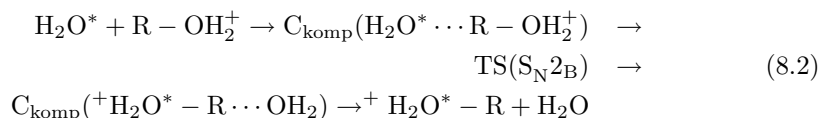
I modell (8.1) er det underforstått at reaktantene R_1 og R_2 i denne konteksten er henholdsvis vannmolekylet H_2O og en protonert alkohol R-OH_2^+ - svarende til den

¹Les: Økende *steriske hindringer* i rekkefølgen $\text{R} = \text{Me}$, Et , i-Pr og t-Bu .

innkommende nukleofilen og substratmolekylet. Reaktantene danner først et reaktantkompleks som i løpet av sin levetid når en kritisk konfigurasjon - et klimaks som kalles *overgangstilstanden* - som ender opp i et produktkompleks før produktmolekylene forlater hverandre.

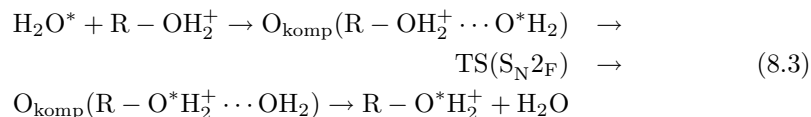
Substitusjonsreaksjonene S_N2

De bimolekulære ombytingstransformasjonene følger de mekanistiske alternativene S_N2_B og S_N2_F presentert i seksjonene 6.3.3 og 6.4.2. Ved å adoptere ideene fra ligning (8.1) kan et vellykket bakholdsangrep forenklet representeres med pennestrøkene



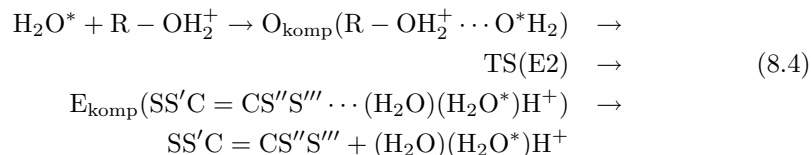
der atomet O^* tilhører den innkommende nukleofilen, hvor $*$ er en merkelapp av hensyn til bokholderiet. I følge modell (8.2) vil S_N2_B -angrepet innledes ved at det dannes et *baksidekompleks* eller *C-kompleks*: $C_{\text{komp}}(H_2O^* \cdots R - OH_2^+)$. Om denne strukturen - som er et stasjonært punkt på systemets PES - har tilstrekkelig med energi, kan dens atomer reorganiseres til en kritisk konfigurasjon $TS(S_N2_B)$, som markerer skillet mellom reaktanter og produkter. Transformasjonen er endelig over når produktkomplekset - som er et invertert C-kompleks - frigir nukleofugen H_2O , som opprinnelig var bundet til alfakarbonet, og alkoholen $R-O^*H_2^+$.

Forsideangrepet innledes med at det dannes et *forsidekompleks* eller *O-kompleks* som tilordnes følgende notasjon: $O_{\text{komp}}(R - OH_2^+ \cdots O^*H_2)$. Dersom dette arrangementet går over $TS(S_N2_F)$, dannes produktkomplekset $O_{\text{komp}}(R - O^*H_2^+ \cdots OH_2)$ før produktspesiene separeres. Den retentive omvandlingen kan formuleres med følgende modell:



Eliminasjonsreaksjonen E2

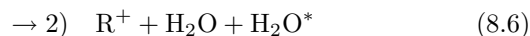
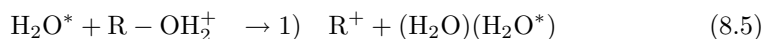
Systemene $[H_2O, R-OH_2^+]$ der $R = Et, i-Pr$ og $t-Bu$ kan også gjennomgå det bimolekulære mekanistiske alternativet E2 som resulterer i *alkendannelse*. Vannmolekylene plukker av ett H-atom på karbokationet, og en *dobbeltbinding* mellom to karbonatomer etableres. Eliminerasjonsreaksjonen innledes med at det dannes et O-kompleks - som i S_N2_F -mekanismen gitt ved ligning (8.3) - før kjernene når det kritiske arrangementet $TS(E2)$. I overgangstilstanden makter vannmolekylene i lag å rive til seg ett H-atom på R^+ , og en dobbeltbinding dannes. Når de intermolekulære kreftene som holder produktkomplekset eller eliminerasjonskomplekset sammen - som består av alkenet $SS'C=CS''S'''$ og den *protonerte vanddimeren* $(H_2O)(H_2O^*)H^+$ - slipper taket, er E2-reaksjonen fullført. Med reaksjonsuttrykk kan prosessen uttrykkes slik:



I (8.4) er det underforstått at S, S', S'' og S''' er H-atomer og Me-grupper.

8.1.2 Andre muligheter

I tillegg til substitusjonstransformasjonen som følger den mekanistiske oppskriften S_N1 , som nevnes i seksjon 6.3.4, kan også systemene $[H_2O, R-OH_2^+]$ spaltes opp til frie karbokationer og vannmolekyler etter modellene:



Da vekselvirkningene mellom vannmolekylene domineres av hydrogenbindinger og van der Waalske krefter, er det mest sannsynlig at oppspaltingen vil følge alternativ 1) gitt ved ligningen (8.5). Med dissosiasjonsenergiene D for de mest metylsubstituerte alkoholene friskt i minne fra kapittel 7, er det meget mulig at skjebnen til systemene $[H_2O, R-OH_2^+]$ for $R = i\text{-Pr}$ og $t\text{-Bu}$ vil underkaste seg transformasjonsligning (8.5).

8.2 Viktige strukturer

Potensialflatene til de reaktive systemene er meget komplekse. I denne seksjonen presenteres og diskuteres først og fremst de stasjonære punktene på PES som har en klar funksjon og tilknytning til de bimolekulære reaksjonsmulighetene som behandles i seksjon 8.1.

8.2.1 Konfigurasjoner for $[H_2O, t\text{-Bu-OH}_2^+]$

De stasjonære punktene som nevnes i sammenheng med de bimolekulære transformasjonene - representert ved reaksjonsuttrykkene (8.2), (8.3) og (8.4) - kan beskues i figur 8.1 for det tertiære systemet $[H_2O, t\text{-Bu-OH}_2^+]$.

8.2.2 Optimeringsdetaljer

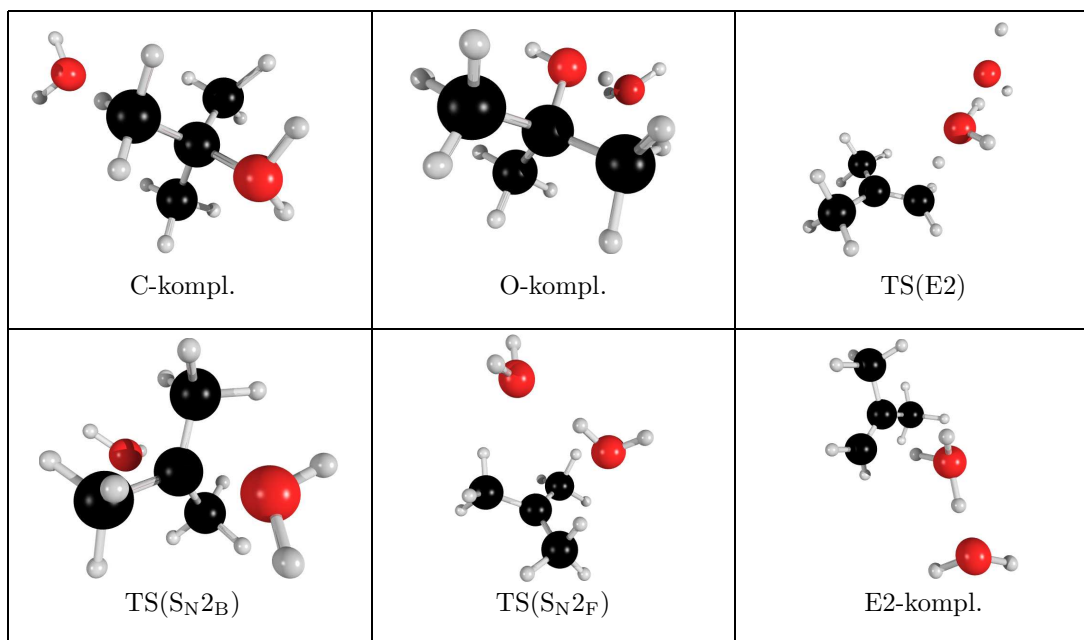
Strukturene i figur 8.1 - som representerer kritiske punkter på den molekylære potensialflaten - optimeres med programpakken Gaussian. Strenge konvergenskrav må benyttes for å finne de aktuelle strukturene. Det volder langt mer bry å finne de relevante stasjonære punktene på energiflatene til de sammensatte systemene $[H_2O, R-OH_2^+]$ enn å beregne likevektsgeometrien til reaktantene H_2O og $R-OH_2^+$. Spesielt kan sadelpunktoptimeringene by på mange mange skuffelser i form av konvergensproblemer og lang regnetid.

Arrangementenes harmoniske frekvenser avsløres ved å diagonalisere den *masseveide kartesiske kraftkonstant-matrisen* beregnet fra den *analytiske andrederiverte av energien*². Frekvensene benyttes til å gi teoretiske estimater av strukturenes nullpunktsenergi. Det er meget viktig at geometrioptimeringer - som resulterer i strukturer som i figur 8.1 - inkluderer frekvensanalyser for at det stasjonære punktet skal kunne klassifiseres etter den metodikken og formalismen som ble innført i seksjon 2.3.

8.2.3 Kritiske punkter på PES til $[H_2O, t\text{-Bu-OH}_2^+]$

Siden teorinivåene ikke er helt samstemte om eksempelvis hvor sterk alfakarbon-oksygen-bindingen er, kan det også forventes en viss variasjon blant de kvantekjemiske estimatene av størrelser som kan karakterisere de optimerte strukturene avbildet i figur 8.1. For å sammenligne merittene til ulike kombinasjoner av metoder

²Hesse-matrisen \mathbf{H} kan substituere de fire siste termene.

Figur 8.1: Sentrale strukturer for systemet $[H_2O, t-Bu-OH_2^+]$ 

Kommentar: Disse strukturerne representerer viktige stasjonære punkter på PES for det mest alkylsubstituerte systemet. Tilsvarende minima og sadelpunkter kan også finnes for $[H_2O, R-OH_2^+]$ der $R = Me, Et$ og $i-Pr$. Av opplagte grunner eksisterer ikke TS(E2) og E2-komplekset for det minste systemet. Rissene i figurene 6.1 og 6.5 - som illustrerer overgangstilstandene for de bimolekulære ombytingstransformasjonene - inneholder grunntrekkene som finnes i de strukturerne ovenfor som representerer tilsvarende førsteordens sadelpunkter.

og basissett er det hensiktsmessig å definere noen geometriske størrelser - som avstander R og vinkler \angle - egnet til å beskrive arrangementene. I tillegg til lengden $R(C_\alpha O)$, gir henholdsvis $R(C_\alpha O^*)$ og $R(OO^*)$ informasjon om avstanden mellom alfakarbonet til substratet og oksygenatomet til den innkommende nukleofilen samt lengden mellom de to oksygenatomene i strukturerne. Størrelsen $\angle(OC_\alpha O^*)$ er vinkelen mellom de to linjestykkene $C_\alpha O$ og $C_\alpha O^*$ - som egentlig begge ligger på de to *strålene* som går ut fra det samme *toppunktet*: substratets sentrale karbonatom. Et minimum kan også tilordnes en minste harmonisk frekvens ω_{\min} mens sadelpunktet av første orden har en *imaginær* frekvens ω_{TS} .

C-komplekset

I følge tabell 8.1 er avstanden mellom de to oksygenatomene omtrent 5 Å. Bindingen $C_\alpha-O$ er omtrent like lang eller litt lengre enn i reaktanten $t-Bu-OH_2^+$. Beregninger med de ulike teorinivåene ser ut til å gi en noenlunde lik beskrivelse av denne strukturerens tre-dimensjonale arrangement, skjønt vinkelen $\angle(OC_\alpha O^*)$ med modellen RHF/STO-3G blir omlag 10° mindre enn med de andre kombinasjonene.

Tabell 8.1: Teoretiske estimater for C-komplekset

Teorinivå	$R(C_\alpha O)$ i Å	$R(C_\alpha O^*)$ i Å	$R(OO^*)$ i Å	$\angle(OC_\alpha O^*)$ i °	ω_{\min} i cm^{-1}
RHF/STO-3G	1.53	3.51	4.99	161	29.8
RHF/3-21G	1.64	3.30	4.94	174	65.8
RHF/6-31G*	1.74	3.49	5.22	173	36.1
B3LYP/6-31G*	1.72	3.39	5.10	170	34.3
MP2/6-31G*	1.63	3.42	5.04	173	39.8

Tabell 8.2: Teoretiske estimater for $TS(S_N2_B)$

Teorinivå	$R(C_\alpha O)$ i Å	$R(C_\alpha O^*)$ i Å	$R(OO^*)$ i Å	$\angle(OC_\alpha O^*)$ i °	ω_{TS} i cm^{-1}
RHF/STO-3G	1.96	1.95	3.92	179	-652
RHF/3-21G	2.37	2.39	4.86	179	-211
RHF/6-31G*	2.79	2.81	5.46	179	-135
B3LYP/6-31G*	2.79	2.83	5.62	177	-157
MP2/6-31G*	2.69	2.73	5.41	179	-166

 $TS(S_N2_B)$

De teoretiske estimatene i tabell 8.2 tilsier nesten at de to oksygenatomene og alfakarbonet ligger på ei rett linje. Ved hvert teorinivå blir $R(C_\alpha O) \approx R(C_\alpha O^*)$, som viser at de to vannmolekylene befinner seg omtrent like langt fra det sentrale karbonatomet, men på motsatte sider av det planet karbokationet definerer.

Med modellen RHF/STO-3G beregnes - i følge oppstilling 8.2 - avstanden mellom C_α -atomet og O-atomene vesentlig kortere enn med de andre kombinasjonene av metoder og basissett. Den imaginære frekvensen på dette teorinivået er meget stor sammenlignet med de andre verdiene for ω_{TS} . Reaksjonskoordinaten synes å være dominert av en kraftig *asymmetrisk strekkebevegelse* langs virkelinjen $O^* - C_\alpha - O$. På nivået RHF/3-21G indikerer *forskyvningsvektorene* i tillegg at to Me-grupper roterer.

Ved bruk av kombinasjonene B3LYP/6-31G* og MP2/6-31G* reduseres det asymmetriske strekket kraftig, og en simulering av moden knyttet til den imaginære frekvensen viser at én Me-gruppe snurrer.

O-komplekset

Tabell 8.3: Teoretiske estimater for O-komplekset

Teorinivå	$R(C_\alpha O)$ i Å	$R(C_\alpha O^*)$ i Å	$R(OO^*)$ i Å	$\angle(OC_\alpha O^*)$ i °	ω_{\min} i cm^{-1}
RHF/STO-3G	1.48	3.29	2.33	38.7	53.8
RHF/3-21G	1.54	3.50	2.43	36.4	34.9
RHF/6-31G*	1.56	3.61	2.63	40.5	47.8
B3LYP/6-31G*	1.58	3.46	2.54	43.1	49.5
MP2/6-31G*	1.55	3.44	2.56	44.3	59.2

Oksygenkomplekset danner et minimum på PES, og dette arrangementet har den laveste energien ³ blant de optimerte strukturene. Bindingen $R(C_\alpha O)$ beregnes gjerne litt *kortere* i O-komplekset enn for den isolerte reaktanten t-Bu-OH₂⁺ i gassfase. Hydrogenbindingene mellom vannmolekylene er betydelige ⁴, og disse vekselvirkningene kan bidra til å stabilisere den kovalente bindingen C_α-O i arrangementet.

Av tabell 8.3 ser det ut til at bruk av ulike kombinasjoner av bølgefunksjoner og basisset i beregningene *ikke* fører til de helt store variasjonene blant de opplistede størrelsene. O-komplekset er avgjort den strukturen som lettest lar seg geometrioptimere.

TS(S_N2_F)

Tabell 8.4: Teoretiske estimater for TS(S_N2_F)

Teorinivå	$R(C_\alpha O)$ i Å	$R(C_\alpha O^*)$ i Å	$R(OO^*)$ i Å	$\angle(OC_\alpha O^*)$ i °	ω_{TS} i cm ⁻¹
RHF/STO-3G	2.71	3.62	2.69	47.6	-175
RHF/3-21G	2.88	3.19	2.73	53.1	-73.3
RHF/6-31G*	3.01	3.44	2.99	54.7	-43.1
B3LYP/6-31G*	2.52	3.39	2.89	56.1	-80.6
MP2/6-31G*	2.84	3.32	2.83	54.1	-53.5

Alle de teoretiske estimatene tilsier at begge vannmolekylene H₂O og H₂O* ligger - se bildet i figur 8.1 - over det planet karbokationet t-Bu⁺ definerer i den kjemiske overgangstilstanden TS(S_N2_F). Den positivt ladde alkylstrukturen kan nærmest betraktes å være *hydratisert*: omgitt av vannmolekyler. Dersom en endrer en geometrisk størrelse en smule - eksempelvis forkorter $R(C_\alpha O)$ noen få pikometer - vil en ny geometrioptimering med søken etter et minimum lede til at forsidekomplekset finnes.

Reaksjonskoordinaten er dominert av at Me-gruppene roterer: to medsols og én motsols. I tillegg indikerer forskyvningsvektorene at H₂O foretar en bevegelse *fra* det sentrale karbonatomet mens H₂O* strekkes *mot* C_α.

TS(E2) og E2-komplekset

Tabell 8.5: Teoretiske estimater for TS(E2)

Teorinivå	$R(C_\alpha O)$ i Å	$R(C_\alpha O^*)$ i Å	$R(OO^*)$ i Å	$\angle(OC_\alpha O^*)$ i °	ω_{TS} i cm ⁻¹
RHF/STO-3G	3.35	3.45	3.38	59.6	-49.7
RHF/3-21G	3.13	4.04	2.62	40.4	-515
RHF/6-31G*	3.06	5.04	2.67	26.6	-1527
B3LYP/6-31G*	3.18	4.96	2.66	28.1	-644
MP2/6-31G*	2.98	4.27	2.70	38.8	-399

³Det er fristende å bruke begrepet *globalt energiminimum* om dette stasjonære punktet - selv om stor forsiktighet må utvises.

⁴Det kreves typisk 20-30 kJ per enhet stoffmengde for å bryte opp H-bindingene.

I eliminasjonsprosessen snapper vannmolekylene av ett H-atom fra ei Me-gruppe. Geometrioptimeringer av eliminasjonsklimakset viser at både H₂O og H₂O* ligger over den Me-gruppa som angripes. Bildet av TS(E2) i figur 8.1 viser at C-H bindingen mellom metylgruppas C-atom og H-atomet i denne kritiske konfigurasjonen er i ferd med å bryte. Dette inntrykket forsterkes ved visualisering av reaksjonsmoden: H-atomet beveger seg opp og ned i tomrommet mellom det ene vannmolekylet og Me-gruppas karbonatom.

I likevekt er kovalente C-H-bindinger i den protonerte alkoholen nær 1 Å lang. I TS(E2) beregnes avstanden mellom Me-gruppas C-atom og H-atomet til 1.28 Å på nivået MP2/6-31G*. Videre ligger oksygenatomet i H₂O bare 1.40 Å over hydrogenatomet om samme teorimodell legges til grunn. Nesten tilsvarende tall kan finnes ved å bruke kombinasjonen B3LYP/6-31G*.

Tabell 8.6: Teoretiske estimater for E2-komplekset

Teorinivå	$R(C_{\alpha}O)$ i Å	$R(C_{\alpha}O^*)$ i Å	$R(OO^*)$ i Å	$\angle(OC_{\alpha}O^*)$ i °	ω_{\min} i cm^{-1}
RHF/STO-3G	3.10	5.00	2.32	19.5	15.4
RHF/3-21G	3.23	5.10	2.40	21.3	13.8
RHF/6-31G*	3.21	5.11	2.55	24.3	14.4
B3LYP/6-31G*	3.17	4.89	2.51	26.8	16.8
MP2/6-31G*	3.05	4.75	2.51	28.2	15.2

Etter passering av TS(E2) bærer ferden videre til et lokalt minimum på PES kalt E2-komplekset. Det visuelle inntrykket av dette arrangementet preges av at alkylstrukturen har blitt frarøvet protonet, og dannet alken. Netthinnen vil også utsettes for det bildet - i følge figur 8.1 - der den protonerte vanddimeren vil befinne seg temmelig nær den nydannede dobbeltbindingen. Avstanden mellom C-atomet - som ble frastålet H-atomet - og det nærmeste H-atomet i den protonerte vanddimeren beregnes til 1.87 Å på nivået MP2/6-31G*. Dobbeltbindingen mellom de to karbonatomene er 1.35 Å lang, og er vesentlig kortere enn de andre karbon-karbon-bindingene som beregnes til 1.50 Å med kombinasjonen MP2/6-31G*.

8.3 Potensialflaten og energibetraktninger

Sannsynligheten for at en bimolekylær kjemisk transformasjon skal bli vellykket avhenger meget av om det reagerende systemet har nok energi til å forsere *hinderne* på sin vei til produkter. Når en skal gjøre seg opp en mening om hvorvidt systemer som [H₂O,t-Bu-OH₂⁺] kan gjennomgå nukleofile substitusjonsreaksjoner - hvor energimessige barrierer må passeres - bør slike vurderinger støtte seg på det tankegodset og de refleksjonene som finnes i blant annet seksjonene 6.1 og 6.2.

8.3.1 Beregning av energidifferanser

Energien til reaktantene er gitt ved at

$$E_{\text{reak}} = E_{e,\text{ZPVE}}(\text{H}_2\text{O}) + E_{e,\text{ZPVE}}(\text{R} - \text{OH}_2^+), \quad (8.7)$$

som også er lik energien til produktene ved de nukleofile substitusjonstransformasjonene. Energiene til dissosiasjons- og eliminasjonsproduktene defineres ved de to neste ligningene i den nevnte rekkefølgen:

$$E_{\text{dispr}} = E_{e,\text{ZPVE}}(\text{H}_2\text{OH}_2\text{O}) + E_{e,\text{ZPVE}}(\text{R}^+) \quad (8.8)$$

$$E_{\text{elpr}} = E_{\text{e,ZPVE}}(H_5O_2^+) + E_{\text{e,ZPVE}}(SS'C = CS''S''') \quad (8.9)$$

For å studere systemenes kjemiske reaktivitet, er det nyttig å vite hvordan arrangementene posisjonerer seg i forhold til reaktantenergien E_{reak} . *Energidifferansene* mellom komplekser og reaktanter beregnes generelt med følgende formel:

$$\Delta E_{Z\text{-komp}} = E_{\text{e,ZPVE}}(Z\text{-komp}) - E_{\text{reak}} \quad (8.10)$$

der $Z = C, O$ eller $E2$. Barrierehøydene for de bimolekulære transformasjonene relativt til reaktantenergiene blir da

$$\Delta E_{\text{TS}(Y)} = E_{\text{e,ZPVE}}(\text{TS}(Y)) - E_{\text{reak}} \quad (8.11)$$

der $Y = S_{N2B}, S_{N2F}$ og $E2$. Energidifferansene mellom dissosiasjons- og eliminasjonsproduktene begge sett i forhold til reaktantenergiene beløper seg til

$$\Delta E_{\text{dispr}} = E_{\text{dispr}} - E_{\text{reak}} \text{ og } \Delta E_{\text{elpr}} = E_{\text{elpr}} - E_{\text{reak}} \cdot \quad (8.12)$$

8.3.2 Energibarrierer for S_{N2} -prosesser

Tabell 8.7 fremstiller hvordan energiene til de kjemiske overgangstilstandene for bimolekulære substitusjoner posisjonerer seg i forhold til reaktantenergiene. Barrierene for bakholdsangrepet S_{N2B} avtar i rekkefølgen $\text{Et} > \text{Me} > \text{i-Pr} > \text{t-Bu}$. For frontalangrepet S_{N2F} tilsier de teoretiske estimatene at serien får følgende fremtoning: $\text{Me} > \text{Et} > \text{i-Pr} > \text{t-Bu}$.

Tabell 8.7: Barrierer for S_{N2} -prosesser

Teorinivå	System	ΔE_{reak} i eV	$\Delta E_{\text{TS}(S_{N2B})}$ i eV	$\Delta E_{\text{TS}(S_{N2F})}$ i eV
B3LYP/6-31G*	$[H_2O, \text{Me-OH}_2^+]$	0.00	-0.24	0.97
MP2/6-31G*		0.00	-0.08	1.22
G2 _m		0.00	0.05 ^a	1.27 ^a
B3LYP/6-31G*	$[H_2O, \text{Et-OH}_2^+]$	0.00	-0.14	0.49
MP2/6-31G*		0.00	0.01	0.63
G2 _m		0.00	0.11 ^a	0.59 ^a
B3LYP/6-31G*	$[H_2O, \text{i-Pr-OH}_2^+]$	0.00	-0.16	-0.02
MP2/6-31G*		0.00	-0.16	-0.02
G2 _m		0.00	0.01 ^a	0.13 ^a
B3LYP/6-31G*	$[H_2O, \text{t-Bu-OH}_2^+]$	0.00	-0.37	-0.32
MP2/6-31G*		0.00	-0.21	-0.11
G2 _m		0.00	-0.26 ^a	-0.15 ^a

Kommentar: De beregnede energidifferansene - som regnes ut med oppskriftene i seksjon 8.3.1 - inkluderer ZPVE-korreksjoner ved $T = 298$ K.

^aDisse barrierehøydene finnes i artikkelen til Lærdahl og Uggerud - se referanse [39] - og for disse tallene benyttes simuleringstemperaturen 0 K.

Statistisk sett er det eksemplevis meget liten sannsynlighet for at systemet $[H_2O, \text{Et-OH}_2^+]$ skal gjennomgå en substitusjonstransformasjon via det mekanistiske alternativet S_{N2F} . De teoretiske estimatene i tabell 8.7 tilsier at aktiveringsenergien E_A er drøye 50 kJ/mol. I følge statistisk fysikk vil færre enn *to av hundre millioner* kollisjoner føre til vellykkede frontalangrep! Men for $[H_2O, R-OH_2^+]$ der $R = \text{i-Pr}$ og t-Bu kreves det ikke at reaktantene har uhørt store hastigheter i kollisjonsøyeblikket, da arrangementene til sadelpunktene har en langt mer gunstig energimessig plassering i forhold til reaktantene. Energibarrierene i seg selv skal derfor ikke kunne forhindre de mest metylsubstituerte systemene fra å gjennomgå S_{N2} -prosesser.

8.3.3 Bølgefunksjon og BSSE

For å vurdere egnetheten til én-determinantbeskrivelsen av det mest alkylerte systemet $[\text{H}_2\text{O}, \text{t-Bu-OH}_2^+]$, er det lurt å beregne differansen $E(\text{LUMO})-E(\text{HOMO})$ for å avsløre den eventuelle multikonfigurasjonelle karakteren til problemet. I tabell 8.8 fremstilles *gapet* $\Delta E_{\text{gap}} = E(\text{LUMO})-E(\text{HOMO})$ for noen viktige stasjonære punkter på PES til det største systemet.

Tabell 8.8: ΔE_{gap} for $[\text{H}_2\text{O}, \text{t-Bu-OH}_2^+]$

Struktur	H ₂ O	t-Bu-OH ₂ ⁺	C-komp	O-komp	TS(S _N 2 _B)	TS(S _N 2 _F)	TS(E2)
ΔE_{gap} i eV	19.3	17.4	16.7	17.8	15.3	14.0	14.2

Kommentar: Differansen $\Delta E_{\text{gap}} = E(\text{LUMO})-E(\text{HOMO})$ beregnes med teorinivået MP2/6-31G* og programpakken DALTON.

I følge tabell 8.8 er $E(\text{LUMO})-E(\text{HOMO})$ såpass stor at det ikke er nødvendig å benytte en MCSCF-bølgefunksjon for å beskrive reaktiviteten til det største systemet $[\text{H}_2\text{O}, \text{t-Bu-OH}_2^+]$. Overgangstilstandene har - i tråd med forventningene - et noe mindre gap ΔE_{gap} enn reaktanter og komplekser.

For å få et estimat av basissett-superponeringsfeilen, BSSE, beregnes *the counterpoise correction* til interaksjonsenergien med formelen:

$$\Delta E_{e,\text{corr}}^{\text{CP}} = (E_{e,\text{A}} - E_{e,\text{A}}^{\text{CP}}) + (E_{e,\text{B}} - E_{e,\text{B}}^{\text{CP}}) \quad (8.13)$$

I ligning (8.13) er $E_{e,\text{A}}^{\text{CP}}$ den korrigerte interaksjonsenergien til fragment A, vannmolekylet, beregnet med full basis i komplekset AB, eksempelvis C- eller O-komplekset, der *ghost functions* lokalisert på B, en protonert alkohol, inkluderes. Tilsvarende gjelder for $E_{e,\text{B}}^{\text{CP}}$. På nivået RHF/3-21G utgjør BSSE-feilen omlag 0.23 eV om utregningen ⁵ tar utgangspunkt i forsidekomplekset til det mest alkylsubstituerte systemet. Benyttes Hartree-Fock-metoden i lag med DZP-settet 6-31G* skrupmer $\Delta E_{e,\text{corr}}^{\text{CP}}$ inn til 0.054 eV. Dette tyder på at superponeringsfeilen avhenger meget av størrelsen på basissettet. Det må kunne forventes at BSSE-energien er liten i denne sammenhengen om eksempelvis sett av TZ2P-kvalitet eller bedre benyttes.

8.3.4 Potensial-energidigram for $[\text{H}_2\text{O}, \text{t-Bu-OH}_2^+]$

På samme måte som det er gunstig å ha kjennskap til de teoretiske estimatene for dissosiasjonsenergiene D til de protonerte alkoholene, er det også en fordel å vite hvordan teorinivåene beskriver viktige energidifferanser på potensialflaten til det sammensatte systemet med de beste mulighetene - etter energibetraktningene å dømme i seksjon 8.3.2 - for substitusjon: $[\text{H}_2\text{O}, \text{t-Bu-OH}_2^+]$. Merittene til ulike kombinasjoner av metoder og basissett i det meget forenklete potensial-energidigrammet til det mest alkylsubstituerte systemet kan avleses i tabell 8.9.

Hovedtyngden av kvantekjemiske beregninger tyder på at både eliminasjonsreaksjonen E2 og dissosiasjonsprosessen - gitt ved ligningene (8.4) og (8.5) - er *endoterm* transformasjoner for systemet $[\text{H}_2\text{O}, \text{t-Bu-OH}_2^+]$. Tallmaterialet i tabell 8.9 viser at forsidekomplekset har lavest energi av samtlige arrangementer - mens baksidekomplekset posisjonerer seg energimessig noe høyere på systemets PES. Bortsett fra simuleringene med RHF/STO-3G, viser tabell 8.9 at arrangementene til overgangstilstandene for de bimolekylære substitusjonstransformasjonene har en *lavere*

⁵Den nyeste utgaven av programpakken Gaussian, g03, kvantiserer BSSE-effekten.

Tabell 8.9: Energidifferanser for $[\text{H}_2\text{O}, \text{t-Bu-OH}_2^+]$ relativt til reaktanter i eV

Teorinivå	$\Delta E_{\text{C-kom}}$	$\Delta E_{\text{O-kom}}$	$\Delta E_{\text{TS}(\text{S}_{\text{N}2\text{B}})}$	$\Delta E_{\text{TS}(\text{S}_{\text{N}2\text{F}})}$	$\Delta E_{\text{TS}(\text{E2})}$	ΔE_{dispr}	ΔE_{elpr}
RHF/STO-3G	-0.27	-1.75	1.28	1.47	1.41	2.21	0.86
RHF/3-21G	-0.63	-1.51	-0.11	0.00	-0.17	1.02	0.13
RHF/4-31G	-0.48	-1.09	-0.43	-0.26	-0.23	0.49	0.08
RHF/6-31G*	-0.41	-0.88	-0.57	-0.40	0.09	0.26	0.61
B3LYP/3-21G	-0.79	-1.84	-0.09	-0.21	-1.09	1.08	-0.33
B3LYP/4-31G	-0.54	-1.41	-0.30	-0.29	-0.37	0.59	0.18
B3LYP/6-31G	-0.48	-1.29	-0.34	-0.30	-0.90	0.53	0.19
B3LYP/6-31G*	-0.44	-1.06	-0.37	-0.32	-0.50	0.41	0.20
MP2/6-31G*	-0.46	-1.10	-0.21	-0.11	-0.17	0.71	0.37
MP2/6-31G*	-0.46 ^a	-1.11 ^a	-0.21 ^a	-0.11 ^a	-0.17 ^a	0.72 ^a	0.37 ^a
G2 _m	-0.34 ^b	-0.90 ^b	-0.29 ^b	-0.15 ^b	-0.18 ^b	0.50 ^b	0.41 ^b
G3 _m	-0.35 ^b	-0.92 ^b	-0.29 ^b	-0.19 ^b	-0.22 ^b	0.48 ^b	0.36 ^b

Kommentar: Ved beregning av energidifferanser tas det utgangspunkt i notasjonen og formler i seksjon 8.3.1. I denne tabellen er $\Delta E_{\text{C-kom}} = \Delta E_{\text{C-komp}}$ og $\Delta E_{\text{O-kom}} = \Delta E_{\text{O-komp}}$ av hensynet til tekstbehandlingen.

^aDette tallmaterialet finnes i et arbeid av Bache-Andreassen og Uggerud; se referanse [3].

^bG2_m- og G3_m-verdiene har Lærdahl og Uggerud beregnet, og nærmere opplysninger finnes i kilde [39].

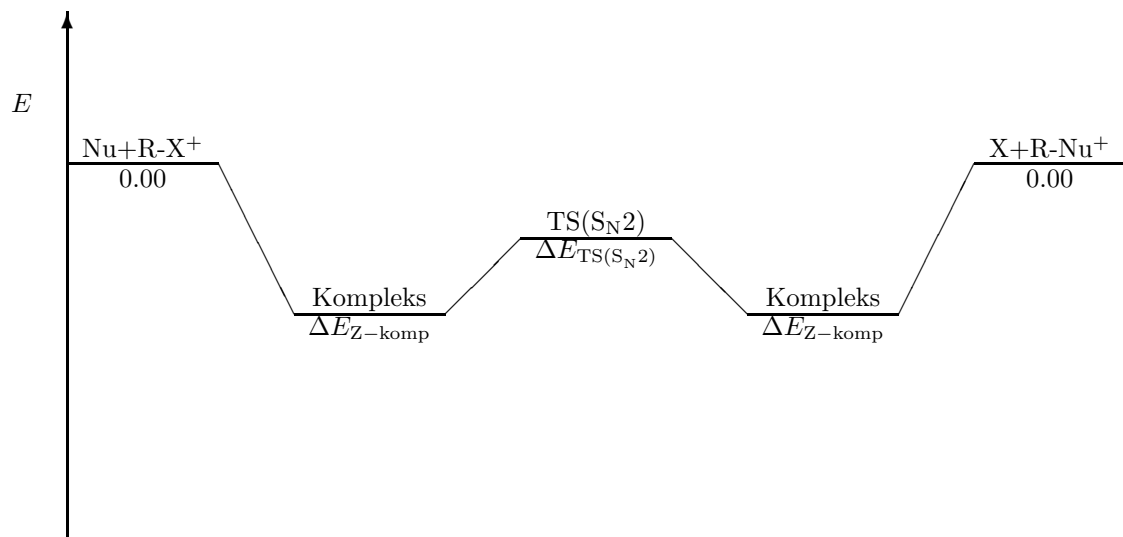
Beregningene i tilknytning til dissosiasjonen legger til grunn at denne prosessen følger alternativ 1) i (8.5), da den første muligheten er energetisk gunstigere enn alternativ 2).

energi enn reaktantenergiene tilsammen. Veien fra separerte reaktanter til dannelsen av frie substitusjonsprodukter kan tenkes å følge den energimessige ruten som er illustrert i figur 8.2.

Energidifferansen $\Delta E_{\text{TS}(\text{S}_{\text{N}2})} - \Delta E_{\text{Z-komp}}$ kan oppfattes som en slags aktiveringsenergi E_A for $\text{S}_{\text{N}2}$ -prosessene. Teorinivåene ⁶ gir ulike svar på hvor stor den energetiske avstanden er mellom potensialbrønnene - i form av C- og O-komplekser - og overgangstilstandene $\text{TS}(\text{S}_{\text{N}2})$. Potensialflaten til systemet $[\text{H}_2\text{O}, \text{t-Bu-OH}_2^+]$ er meget komplisert, og en må selvfølgelig nærme seg de få utvalgte kritiske punktene med respekt og ydmykhet. Men dersom man er overbevist om at resultater fra korrelerte beregninger som G2_m og G3_m er i stand til å fange opp viktige sider ved molekylene, bør i alle fall de teorinivåene som gir et tallmateriale som etteraper simuleringene på disse nivåene være interessante. Beregninger med MP2/6-31G* gir energidifferanser som samsvarer godt med resultatene som beregnes med modellene G2_m og G3_m. Simuleringer med hybridfunksjonalen B3LYP i kombinasjoner med settene 4-31G, 6-31G og 6-31G* posisjonerer seg også gunstig i forhold til de mest avanserte teoretiske estimatene. RHF-bølgefunksjonen og det minste basissettet STO-3G gir med stor sikkerhet et kvalitativt galt bilde av potensialflaten da energiene til $\text{TS}(\text{S}_{\text{N}2})$ overstiger E_{reak} betydelig. Men i følge tabell 8.9 produserer eksempelvis RHF/4-31G ved flere anledninger gode energiestimater, så metoden kan allikevel være hensiktsmessig ⁷.

⁶På grunn av blant annet basissett-superponeringsfeil er det neppe grunnlag for å være opptatt med hundre- og tusendeler av ett elektronvolt når størrelsene i tabell 8.9 diskuteres.

⁷DALTON bruker bare noen timer for å simulere kjernebevegelser til det tyngste systemet i noen hundre femtosekunder på de enkleste flatene: RHF/STO-3G og RHF/3-21G.

Figur 8.2: Energi og S_N2-prosesser

Kommentar: Figuren ovenfor representerer et *kvalitativt* bilde av energien til viktige stasjonære punkter sett i forhold til reaktantenergien i forbindelse med S_N2-transformasjoner. Fremstillingen bygger på de teoretiske estimatene i tabell 8.9, og det er underforstått at Nu = X = H₂O, R = t-Bu og Z = C eller O. Dette bildet kan også benyttes for de mindre alkylsubstituerte systemene, men i disse tilfellene kan det godt være at $\Delta E_{TS(S_N2)} > 0$ - dersom resultatene i tabell 8.7 legges til grunn.

8.4 Trajektorier fra overgangstilstander

IRC-analyser er et viktig verktøy i studier av systemers reaktivitet. Strategien er å finne de mest betydningsfulle kjemiske strukturene: konfigurasjoner med lav og høy energi som svarer til henholdsvis minima og sadelpunkter på potensialflaten. Ved å beregne de indre reaksjonskoordinatene fra sadelpunkter kan en finne ut hvilke kritiske punkter som er knyttet sammen på den konstruerte reaktive flaten. Slike beregninger - se kildene [3] og [39] - har blitt gjort for systemene [H₂O, R-OH₂⁺] der R = Me, Et, i-Pr og t-Bu.

Selv om beregninger av den minimalistiske energiruten fra TS til stabile strukturer i mange tilfeller gir både nyttig og troverdig informasjon om kjernebevegelsene til molekylene i reaksjoner, finnes det også dokumentasjon i litteraturen, se referanse [44], på at resultater fra trajektorieberegninger og IRC-baner ikke nødvendigvis er sammenfallende. Det kan vel være at det faktiske reaksjonsforløpet ikke følger MEP-prediksjonen i masseveide koordinater på PES, men er i større grad bestemt av dynamiske forhold - som vibrasjonelle og kinetiske effekter - i den aktuelle transformasjonen. Dersom man betrakter systemets potensialflate som en scene, vil rommet for atomenes utfoldelse bli kraftig utvidet ved å erstatte metodikken IRC med trajektorieberegninger. Ved å tilføre molekylene bevegelsesmoder sannsynlige energiporsjoner, blir en meget større del av PES, scenen, tilgjengelig. Løsning av Newtons ligninger kan derfor i prinsippet by på overraskelser i forhold til beregninger av minimalistiske energibaner som en tror at systemet vil følge.

8.4.1 Sampling og symplektisk metodikk

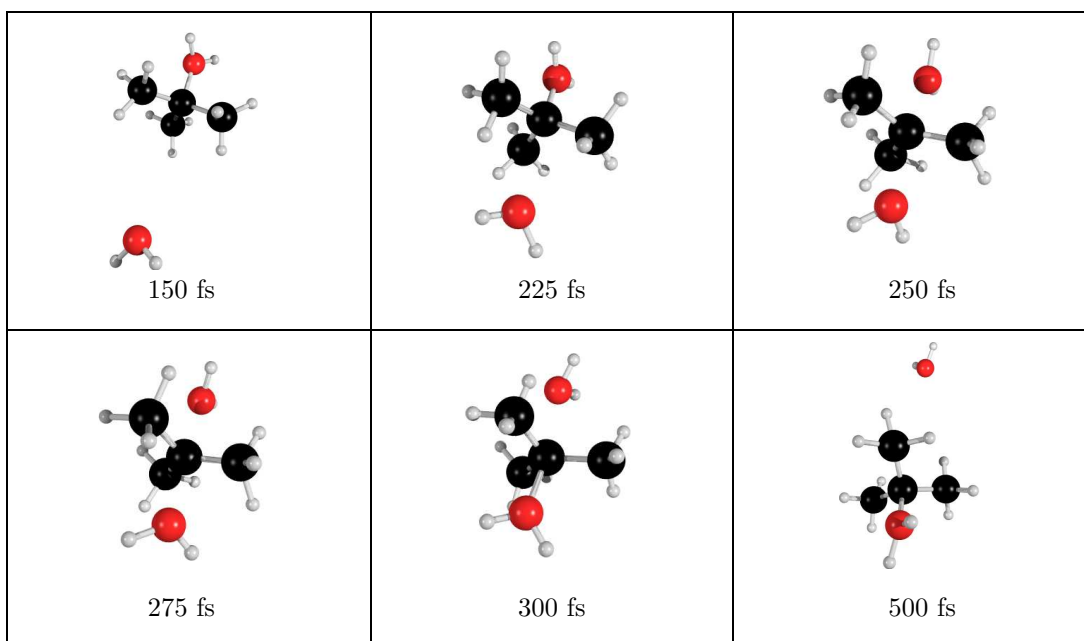
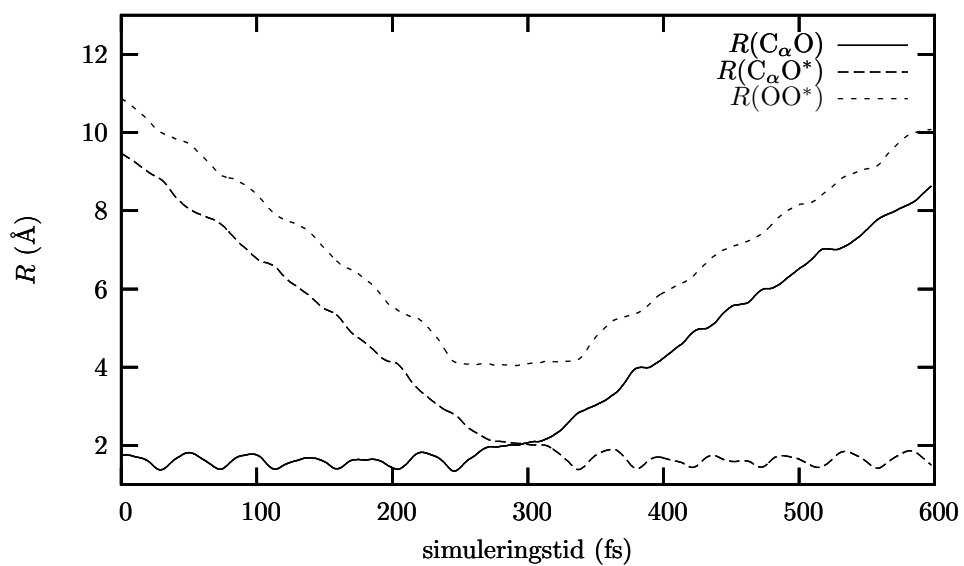
Den numeriske prøvetakingen av de kjemiske overgangstilstandene innebærer at normalmodene til de optimerte arrangementene gis energitilførsler basert på termiske sannsynlighetsbetraktninger. I tillegg må den vibrasjonelle normalkoordinaten med imaginær frekvens - som er reaksjonskoordinaten - samples som en translasjon. Denne fremgangsmåten innebærer at et NVT -ensemble av de kritiske strukturene - på lik linje med reaktantene - behandles statistisk: geometrioptimeringen baseres på Monte Carlo-metoder og bevegelsesmodene tilføres energiporsjoner med bakgrunn i statistisk fysikk. I tillegg vil den etterfølgende tidsutviklingen av kjernene i hvert molekyl bygge på innhenting av konfigurasjoner fra NVE -ensembler.

Trajektoriesimuleringene i de neste seksjonene som fremstilles i figurene 8.3, 8.5 og 8.7 bygger på numerisk prøvetaking i Gaussian. Dynamikpakken i DALTON integrerer bevegelsesligningene med en førsteordens symplektisk metodikk: Verlets algoritme. I DALTON benyttes *diskrete tidssteg*, og i beregningene som ligger til grunn for bildene i figurene 8.3, 8.5 og 8.7 er steglengden 0.2 fs. Hver av disse simuleringene består *ikke* av to separate trajektorier - én kjøring mot reaktanter og én mot produktsiden - som så settes i sammen til én reaktiv sekvens. For å teste ut *tidsreversibiliteten* til DALTON, kjøres heller hver TS mot reaktantsiden noen hundre femtosekunder først. Deretter *inverteres* systemets masseveide hastigheter før disse og reaktantenes geometri mates inn DALTON. Verlets algoritme bringer deretter reaktantene over det kritiske arrangementet til produktsiden som i figurene 8.3, 8.5 og 8.7. Med ikke-symplektisk metodikk kan en slik fremgangsmåte ofte by på skuffelser.

Dynamiksimuleringer som baseres på gjentatte energi- og gradientberegninger med det fastlagte steget, bevarer ikke nødvendigvis energien like godt som femteordens metoder, selv om steget justeres ned. Nå bør det også sies at dersom det er nødvendig å kjøre simuleringene for systemet i mange tusen femtosekunder - som ofte er regelen snarere enn unntaket - forholder den absolutte energifeilen i DALTON seg noenlunde konstant - og overskrider sjelden en øvre tålegrense - mens man kan oppleve at energikonserveringen i Gaussian utvikler seg negativt med økende simuleringstid. I beregningene, som er transformert til enkelte øyeblikksbilder i figurene 8.3, 8.5 og 8.7, overstiger ikke den absolutte energifeilen $0.0004 E_h$. Men erfaringene med Gaussian tilsier at et slikt avvik kan bli uakseptabelt mye større; spesielt om kjernebevegelsene skjer meget hurtig. Dette kan bety at god energibevaring i beregningene ikke nødvendigvis bare sikres ved at tidssteget velges med omhu, men at bølgefunksjonen også må konvergeres skikkelig. Med DALTON oppleves langt færre konvergensproblemer enn med pakken Gaussian.

8.4.2 Trajektorier fra TS(S_N2_B)

Beregninger av noen trajektorier fra en kolleksjon av samlede kritiske strukturer, bør ha potensial i seg til å avsløre arrangementets betydning i et kjemisk mekanistisk perspektiv. Bildene i figur 8.3 viser helt klart at den plane bipyramidale strukturen, som nevnes med betegnelsen TS(S_N2_B), må knyttes til bakholdsangrepet: Waldens inversjon. Modellen for potensialflaten er kombinasjonen RHF/STO-3G. Det observeres at det reaktive systemet danner et C-kompleks etter 225 fs før kjernene like etter organiseres til et plant bipyramidalt arrangement. Deretter fester den innkommende nukleofilen seg til det sentrale C-atomet - på motsatt side som det andre vannmolekylet opprinnelig var bundet til - før baksidekomplekset dannes. Plottene av $R(C_\alpha O)$, $R(C_\alpha O^*)$ og $R(OO^*)$ i oppstilling 8.4 kan avledes fra trajektorien som bildene i figur 8.3 bygger på. Legg spesielt merke til avstanden $R(OO^*)$ - som er på omlag 4 Å - ved TS(S_N2_B) i tidsrommet 240-350 fs.

Figur 8.3: Simulering av Waldens inversjon fra TS(S_N2_B) - se del IIIFigur 8.4: $R(C_{\alpha}O)$, $R(C_{\alpha}O^*)$ og $R(OO^*)$ i bakholdsangrepet

På nivået RHF/STO-3G er det altså fullt mulig å simulere separerte reaktanter som går over den kritiske barrieren $TS(S_N2_B)$ før frie produkter dannes. Ut fra potensial-energiagrammet i tabell 8.9 vil denne modellen for PES innebære at systemet i utgangspunktet ved TS har en energi, som inkluderer ZPVE-korreksjon, som overstiger summen av reaktantenergiene. Ut fra en energetisk synsvinkel vil det derfor være gunstig at kjernene omorganiseres til et fritt substrat og en nukleofil. Da trajektoriesimuleringer er en *NVE*-metode må deler av den elektroniske energien omformes til kinetisk energi som resulterer i at fragmentene har store hastigheter før og etter passering av TS.

Simuleringer av reaksjonen S_N2_B med RHF/3-21G fra overgangstilstanden fører til at det er mulig å følge kjernenes ferd fra $C_{\text{komp}}(H_2O^* \cdots R-OH_2^+)$ over $TS(S_N2_B)$ til arrangementet $C_{\text{komp}}(^+H_2O^*-R \cdots OH_2)$ der $R = t\text{-Bu}^+$. Tilsvarende observasjoner gjøres for teorinivået RHF/4-31G; skjønt i en del tilfeller danner ikke vannmolekylet kjemisk binding med alfakarbonet i det hele tatt - og H_2O og H_2O^* beveger seg rundt karbokationen i mange hundre femtosekunder. Trajektorieberegninger med den teoretiske modellen RHF/6-31G* synes neppe å være kapabel til å etterligne bakholdsangrepet S_N2_B da vannmolekylet ikke fester seg til det sentrale C_α -atomet. Resultatene peker nærmest *ensidig* mot at de tre spesiene - H_2O , H_2O^* og R^+ - bare vekselvirker elektrostatisk med hverandre.

Beregninger av tidsskorrelerte punkter i Γ med hybridfunksjonale B3LYP i lag med basissettene 3-21G og 4-31G reproducerer kvalitativt sett det som observeres i figur 8.3 fra 225 fs til 300 fs: fra $C_{\text{komp}}(H_2O^* \cdots R-OH_2^+)$ over $TS(S_N2_B)$ til $C_{\text{komp}}(^+H_2O^*-R \cdots OH_2)$. Bakholdsangrep med B3LYP og det middles store settet 6-31G* har mye til felles med simuleringene på nivået RHF/4-31G; idet nukleofilen av og til fester seg til C_α - andre ganger ikke.

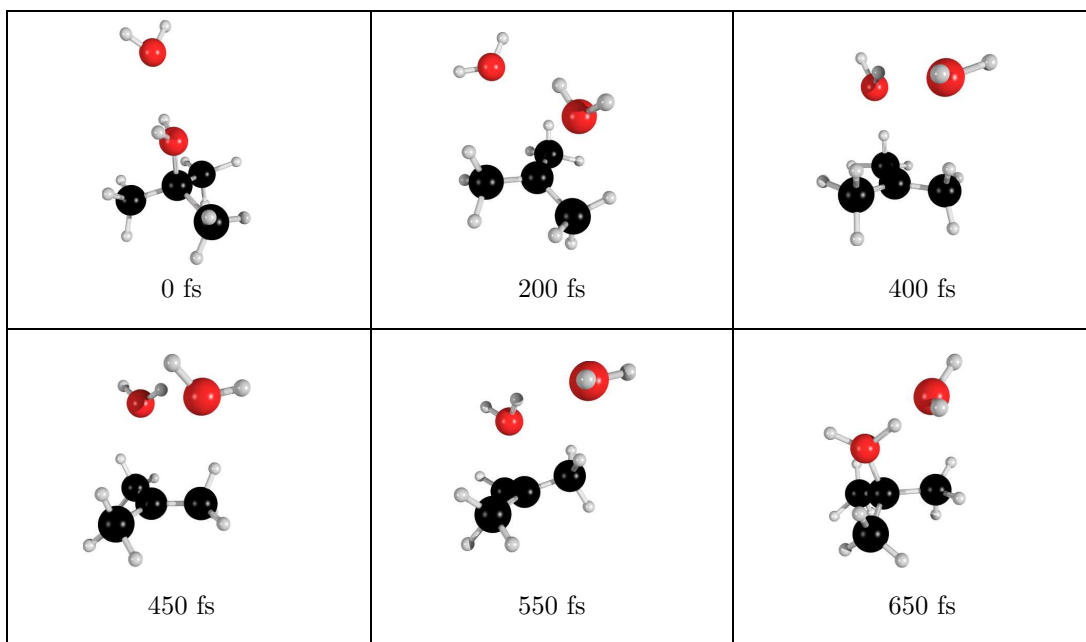
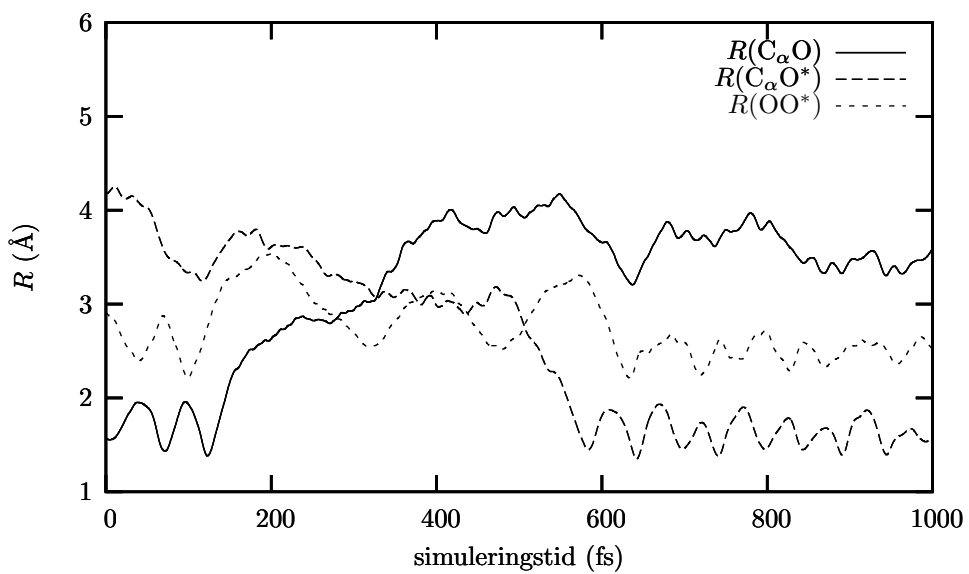
Da de teoretiske estimatene i tabell 8.9, som tyder på at $\Delta E_{TS(S_N2_B)} < 0$, er det ikke overraskende når systemet ender i det lokale minimum - konfigurasjonen $C_{\text{komp}}(^+H_2O^*-R \cdots OH_2)$ - på energiflaten. Naturen til PES, effekten av BSSE - som antakelig fører til at potensialbrønnene beregnes for dype ved bruk av de minste basissettene - og hydrogenbindingene mellom molekylene, kan bidra til at frie substitusjonsprodukter ikke så lett dannes. Simuleringer med initialbetingelser $\Gamma(0)$ bestemt av TS, kan altså føre til at det blir litt for knapt med energi til at spesiene løsrives fullstendig. En annen forklaring kan være *utålmodighet*: Komplekser kan ha lang levetid og fremtre som meget stabile, men man har ikke tid ⁸ til å vente på at arrangementet skal dissosiere til H_2O og $R-O^*H_2^+$.

8.4.3 Trajektorier fra $TS(S_N2_F)$

Frontalangrepet, som kan tenkes å skje gjennom det mekanistiske alternativet S_N2_F , vil kunne simuleres ved å tillegge kjernene i overgangstilstanden hastigheter for deretter å løse Newtons ligninger for de atomære bevegelsene på den valgte modellen for PES. Bildene i figur 8.5 viser de vitale overgangene fra reaktantkomplekset $O_{\text{komp}}(R - OH_2^+ \cdots O^*H_2)$ over $TS(S_N2_F)$ til den stabile konfigurasjonen $O_{\text{komp}}(R - O^*H_2^+ \cdots OH_2)$. I denne simuleringen, som danner grunnlaget for de arrangementene som vises i figur 8.5, benyttes den teoretiske modellen RHF/3-21G.

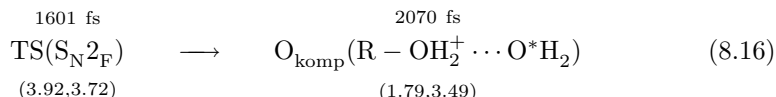
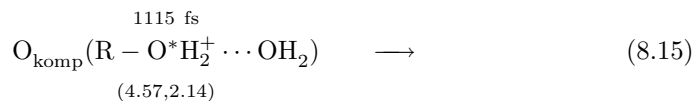
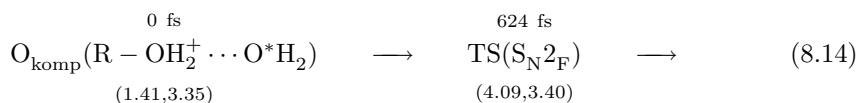
Avstandene $R(C_\alpha O)$, $R(C_\alpha O^*)$ og $R(OO^*)$ avledes fra denne beregningen og fremstilles i figur 8.6. Legg spesielt merke til at plottene for $R(C_\alpha O)$ og $R(C_\alpha O^*)$ krysser hverandre ved tida $t \approx 280$ fs. Da er både $R(C_\alpha O)$ og $R(C_\alpha O^*)$ omtrent 3 Å - som ikke er i strid med de geometriske data i tabell 8.4 for $TS(S_N2_F)$ ved teorinivået RHF/3-21G. $R(OO^*)$ svinger omkring snaue 2.8 Å i denne simuleringen.

⁸Sagt med andre ord: En har ikke nok prosessorer og CPU-tid.

Figur 8.5: Simulering av retentiv reaksjon fra TS(S_N2_F) - se del IIIFigur 8.6: Avstandene R i frontalangrepet

Omorganiseringene som finner sted i figur 8.5 kan også beregnes med teorinivået RHF/STO-3G. Trajektorieberegninger med den enkleste modellen for potensialflatene sørger for at det er mulig⁹ å beskue separerte substrater og nukleofile vannmolekyler som danner den kritiske konfigurasjonen før substitusjonsproduktene ender som frie molekyler. Hartree-Fock-metoden i partnerskap med settet 6-31G* synes ikke å være en stor suksess for denne transformasjonen heller - da det er meget vanskelig å få til kjernebevegelser som bildene i fremstilling 8.5 viser. Med teorinivået MP2/6-31G* er det mulig å simulere fra TS både mot produkt- og reaktantsiden slik at *to* trajektorier kan settes sammen som i lag vil visuelt fremstå som de atomære forflytningene i figur 8.5. Hovedproblemet er at CPU-taksameteret¹⁰ løper løpsk.

Med hybridfunksjonalen B3LYP og basissett som 4-31G og 6-31G* lar det seg gjøre - etter mye strev - å simulere kjernenes forflytninger på disse flatene slik det kommer til uttrykk i visualiseringen i figur 8.5. I en trajektoriesimulering med modellen B3LYP/4-31G viser det seg at vannmolekylene bytter på å være bundet til karbokationet R^+ , der $R = t\text{-Bu}$, i en sekvens av *ombyttinger* som ender opp i et forsidekompleks som dannet utgangspunktet for trajektorien. Hele *sykelen* fremstilles summarisk med ligningene (8.14), (8.15) og (8.16). Simuleringstiden er notert *over* hver struktur mens tallparet $(R(C_\alpha O), R(C_\alpha O^*))$ *under* representerer avstandene mellom alfakarbonet og oksygenatomene gitt i Å.



For slike seanser - gitt ved ligningene (8.14), (8.15) og (8.16) - må det avsettes omtrent tre harde uker med tungregning om programpakken Gaussian skal benyttes, og for å unngå at energifeilen overgår $2 \times 10^{-5} E_h$.

Selv om utgangspunktet for trajektoriesimuleringene er samplede kritiske konfigurasjoner av $TS(S_N2_F)$, er det allikevel *ikke* sikkert kjernene følger et forløp som i figur 8.5. På nivået RHF/3-21G vil eksempelvis bare fire av ti beregninger vise transformasjonen S_N2_F . De resterende trajektoriene - fire stykker - følger mekanismen E2 - mens drivkreftene i de to gjenværende sørger for at begge vannmolekylene driver rundt karbokationet uten at nukleofilen fester seg til alfakarbonet. Slike opplevelser kan en også få med andre teorinivåer som RHF/STO-3G, B3LYP/4-31G, B3LYP/6-31G og B3LYP/6-31G*.

En skulle tro at de kritiske arrangementene legger såpass sterke føringer på de etterfølgende kjernebevegelserne at systemet ville falle ned i energibrønnen: forsidekomplekset. Denne forventningen innfris antakelig hver gang med IRC-analyser basert på potensialflatens natur. Men når atomene gis hastigheter, vil en mye større del av PES være tilgjengelig for deres utfoldelse. Ferden fra TS er ikke bare bestemt

⁹Med RHF/STO-3G er $\Delta E_{TS(S_N2_F)} > 0$ - se tabell 8.9 - og separasjon er mer sannsynlig.

¹⁰For å få lov til å beskue søndagsturen til det tyngste systemets kjerner i denne topografien, krever regneanlegget omtrent 150 timer i salærer for hvert hundrede femtosekund tilbaketragt ferd.

av arrangementer som svarer til energiminima, men systemets dynamikk spiller også inn.

Dersom man er interessert i å beregne reaktive trajektorier fra kjemiske overgangstilstander, må det selvfølgelig erkjennes at teorinivåets beskrivelse av TS i stor grad bestemmer hvor *vellykket* slike beregninger blir.

Det er også fristende å trekke frem *den ergodiske hypotesen* - som en mental krykke - i denne sammenheng: Trajektorier som starter nær hverandre i faserommet *divergerer* hurtig på grunn av rask energirandomisering, de blir ukorrelerte og sprer seg tilfeldig i Γ .

8.4.4 Trajektorier fra TS(E2)

Meget tyder på at det er enklere å simulere reaksjonen E2 enn den bimolekulære substitusjonen S_N2_F . Idet kjernene tildeles hastigheter fra TS(S_N2_F) skal det lite til for at atomene organiseres til et arrangement som er i nærheten av strukturen til TS(E2).

Tilblivelsen av bildene i figuren 8.7 kan skaffes til veie ved trajektorieberegninger hvor initialbetingelsene er bestemt av den antatte kjemiske overgangstilstanden for den bimolekulære eliminasjonsreaksjonen E2. Simuleringene som ligger til grunn for denne fremstillingen baseres på det enkleste teorinivået: RHF/STO-3G. Bruk av BO-flater som RHF/3-21G, B3LYP/4-31G, B3LYP/6-31G og LDA-funksjonaler sammen med middels store basissett kan gi tilsvarende reaktive forløp.

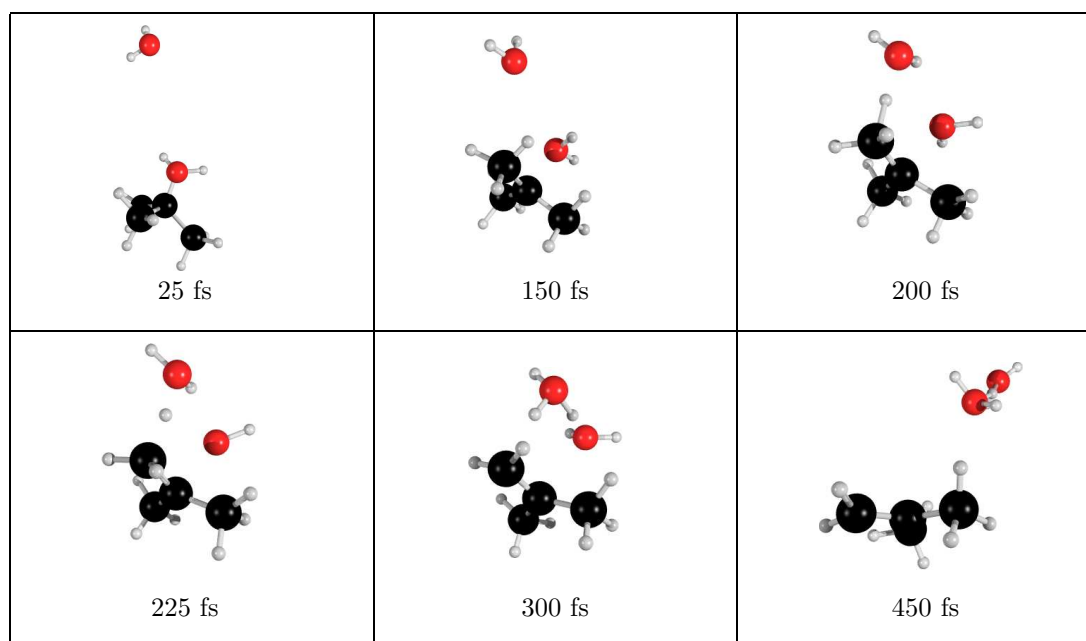
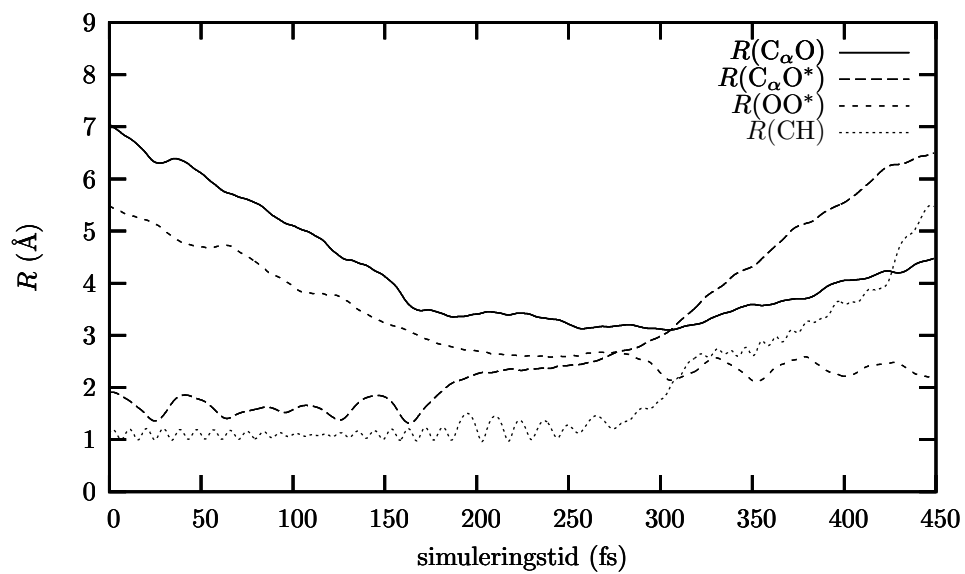
Størrelsene $R(C_\alpha O)$, $R(C_\alpha O^*)$ og $R(OO^*)$ for transformasjonen E2 fremstilles i figur 8.8 som funksjon av simuleringstiden t . Det faller også hensiktsmessig å plote opp avstanden $R(CH)$ mellom *karbonatomet* - som frem til overgangstilstanden er tetravalent mens etterhvert må karakteriseres som sp^2 -hybridisert - og *hydrogenatomet* - som vannmolekylene hekter av i reaksjonen. Utviklingen av $R(CH)$ finnes sammen med de andre avstandene i figur 8.8.

Bildene i figur 8.7 genereres fra en simulering som altså viser det reaktive forløpet E2. Legg merke til at den innkommende nukleofilen og alkoholen først danner et forsidekompleks før TS(E2) trer frem ved 225 fs. I denne kritiske konfigurasjonen vil bindingen mellom C_α og O-atomet delvis brytes mens en binding mellom et H-atom fra ei Me-gruppe og atomet O^* er i ferd med å etableres. Ved omtrent $t = 300$ fs kommer produktkomplekset til syne før alkenet og den protonerte vanddimeren skiller lag.

Avstandene $R(C_\alpha O)$, $R(C_\alpha O^*)$, $R(OO^*)$ og $R(CH)$ er ekstrakter fra de dynamiske beregningene som kan beskues med bilder i figur 8.7. Ved 180 fs begynner C-H-bindingens utslag på Me-gruppa å øke kraftig, og ved 300 fs er bruddet et faktum. Ved dette tidspunktet får $R(OO^*)$ en oscillerende oppførsel i plottet, som bevitner oksygenatomenes fellesskap i den protonerte vanddimeren. I følge informasjonen i figurene 8.7 og 8.8 ved simuleringens slutt er det åpenbart at effekten av H-bindinger kan brukes til å begrunne hvorfor den protonerte vanddimeren henger sammen.

I forbindelse med E2-reaksjonen faller det naturlig å nevne at to vannmolekyler i lag har større *protonaffinitet* PA enn ett alene. Dette faktum kommenteres nærmere i kapittel 9.

Figur 8.7: Simulering av E2-reaksjonen fra TS(E2) - se del III

Figur 8.8: Avstandene R i reaksjonen E2

8.5 Trajektorier fra minima

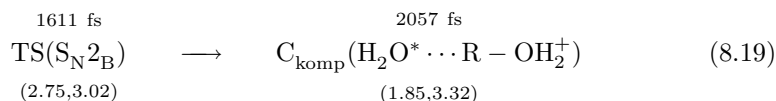
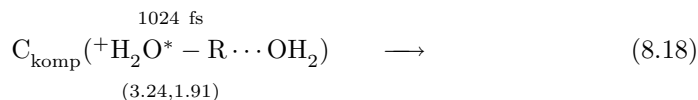
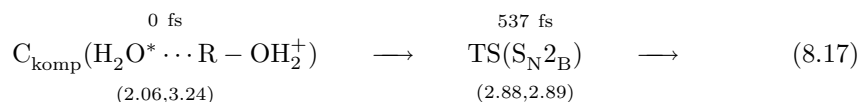
8.5.1 Stabiliteten til forsidekomplekset

Ved å gi kjernene til forsidekomplekset $O_{\text{komp}}(\text{R-OH}_2^+ \cdots \text{O}^*\text{H}_2)$ hastigheter for deretter å løse Newtons ligninger for bevegelse, er det mulig å få innsyn i dette arrangementets egenskaper i gassfase. Alle trajektoriesimuleringer, som baseres på numerisk prøvetaking av denne strukturens rotasjonelle og vibrasjonelle moder, tyder på at kjernebevegelser i O-komplekset for det tyngste systemet må betegnes som utslag om *likevektsposisjoner*. Selv ved å la atomene utfolde seg fritt i mange hundre femtosekunder på Born–Oppenheimer-flaten modellert med kombinasjonen RHF/6-31G* - som det forøvrig har vært sagt lite fordelaktig om så langt i dynamiske sammenhenger - beholdes atomenes plasseringer.

Disse observasjonene indikerer at forsidekomplekser er stabile strukturer, og nærværet til nukleofilen - som resulterer i hydrogenbindinger mellom substratet og H_2O^* - bidrar til å stabilisere dette arrangementet.

8.5.2 Stabiliteten til baksidekomplekset

De opplistede teoretiske estimatene i tabell 8.9 tyder stort sett på det faktum at $\Delta E_{\text{TS}(\text{S}_{\text{N}}2_{\text{B}})} - \Delta E_{\text{C-komp}} < \Delta E_{\text{TS}(\text{S}_{\text{N}}2_{\text{F}})} - \Delta E_{\text{O-komp}}$, som innebærer at baksidekomplekset har større muligheter for å nå $\text{TS}(\text{S}_{\text{N}}2_{\text{B}})$ enn O-kompleksets energetiske utsikter for å ende opp i $\text{TS}(\text{S}_{\text{N}}2_{\text{F}})$. Disse vurderingene kan også belyses ved å beregne trajektorier fra et ensemble av C-komplekser. Enkelte simuleringer gir holdepunkter for å tro at *begge* vannmolekylene deler på oppgaven ved å være bundet til karbokationet t-Bu^+ *vekselvis*. Den *repeterende* oppførselen simuleres med teorinivået RHF/4-31G, og er meget enkelt fremstilt i en sekvens av transformasjoner:



Notasjonen i ligningene (8.17), (8.18) og (8.19) er adobtert fra den *sykelen* - se transformasjonene (8.14), (8.15) og (8.16) som ble presentert i seksjon 8.4.3. En fellesnevner for disse to trajektoriene er at nukleofilen og nukleofugen - henholdsvis H_2O^* og H_2O - vekselvis bindes til alfa-karbonet. Disse beregningene viser at dersom reaktantkompleksene har tilstrekkelig med energi, kan kjernene reposisjoneres til konfigurasjoner som spiller viktige mekanistiske roller i de kjemiske reaksjonene $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{B}}$ og $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{F}}$.

Slike kjernebevegelser tyder dessuten på at C_{α} i det tyngste, reaktive systemet [$\text{H}_2\text{O}, \text{t-Bu-OH}_2^+$] neppe er så utilnærmelig for nukleofilens angrep likevel; i strid med det klassiske paradigmet knyttet til nukleofile substitusjonsreaksjoner.

8.6 Diskusjon og konklusjon

De numeriske undersøkelsene av de protonerte alkoholene $R-OH_2^+$ i kapittel 7 tyder på at bindingen $C_\alpha-O$ svekkes betydelig i serien Me, Et, i-Pr og t-Bu. Kvantekjemiske estimater av barrierehøydene for de bimolekulære substitusjonstransformasjonene i dette resultatkapitlet gir holdepunkter for å hevde at aktiveringsenergien E_A generelt avtar kraftig i den samme rekkefølgen. De statiske energidifferansene i tabell 8.7 tilsier at det tyngste systemet $[H_2O, t-Bu-OH_2^+]$, hvis inneholder slike substrater som på faglitterært hold lider av uheldredelige *steriske laster*, bestitter de beste mulighetene til å gjennomgå de termonøytrale identitetsreaksjonene S_{N2B} og S_{N2F} . Det bør advares mot å tro for sterkt på *sammenhengen* mellom *svake* bindinger og *lave* aktiveringsenergi E_A generelt sett. I referanse [45] kommer det frem at for S_N2 -reaksjoner mellom Y^- og Me-Y for serien $Y = F, Cl, Br$ og I *varierer* E_A lite mens styrken på bindingene $C_\alpha-Y$ er spredt over et *større* energiområde - slik at det neppe finnes grunnlag for å påstå at en sådan automatikk eksisterer.

Til tross for at den mest alkylsubstituerte alkoholen har en problematisk kjemisk diagnose, viser trajektorieberegningene i seksjonene 8.4 og 8.5.2 at det likevel er mulig å simulere de mest vitale kjerneforflytningene for de bimolekulære prosessene på valgte modeller for energiflaten. Ved å foreta en numerisk prøvetaking av en optimert struktur, det være seg antatte likevektsarrangementer som svarer til energiminima - forside- og baksidekomplekser - eller ustabile overgangstilstander - av typen $TS(S_N2)$ - og deretter løse Hamiltons ligninger, er det mulig å belyse slike konfigurasjoners betydning i kjemiske transformasjoner. Beregningene i 8.4.2 og 8.4.3 utelukker ikke at bakholds- og frontalangrep innledes ved at det dannes reaktantkomplekser, C- og O-komplekser, som i løpet av sine levetider omorganiseres til kritiske arrangementer, $TS(S_{N2B})$ og $TS(S_{N2F})$, før produktkompleksene kan dissosiere til frie molekyler. Trajektoriesimuleringer hvor kjernene forflyttes fra *kjente* arrangementer til *nye* konfigurasjoner kan faktisk være til hjelp for å finne ut hvordan de atomære konstellasjonene henger sammen langs reaktive baner.

Simuleringer av et ensemble av strukturer som representerer et helt bestemt klimaks for én bestemt reaksjonsvei, må ikke kopiere hverandre. Initialbetingelsene $\Gamma(0)$ bestemmer de etterfølgende kjernebevegelser på potensialflaten, og bare små forskjeller i $\Gamma(0)$ kan føre til at trajektoriene får helt forskjellig tidsutvikling. I seksjon 8.4.3 viser det seg at simuleringer med utgangspunkt i $TS(S_{N2F})$ gir reaktive forløp som mekanistisk sett både kan klassifiseres som S_{N2F} og E2. Tidsutviklingen til en kolleksjon av samplede strukturer, som svarer til et bestemt stasjonært punkt, kan bidra til å avsløre det kjemiske systemets *multiple* reaksjonsveier. I et dynamisk perspektiv er det utilstrekkelig å begrunne systemets kjernebevegelser alene ut fra potensialflatens topografi. Atomenes vibrasjoner og kinetiske effekter bidrar til at systemets kjerner ikke nødvendigvis organiseres til arrangementer med den laveste elektroniske energien. Meget tyder jo på at energien til eliminasjonsproduktene overgår energisummen av substitusjonsmolekylene.

I *ab initio* molekylodynamiske beregninger vil den tilgjengelige energien for det kjemiske systemet fordeles mellom postene potensiell og kinetisk energi. Molekylene er i stand til å gå over barrierer - $TS(S_N2)$ - som separerer minima - komplekser - såfremt terskelhøyden er mindre enn differansen mellom totalenergien og den potensielle energien. Disse betraktningene kan brukes til å kaste lys over den sykliske oppførselen til det tyngste systemet hvor det ser ut til - basert på resultatene av de to simuleringene som omtales i seksjonene 8.4.3 og 8.5.2 - at H_2O og H_2O^* kan veksle på å være kovalent bundet til alfakarbonet C_α .

Jakten på og søken etter hensiktsmessige teoretiske modeller for PES setter sitt preg på de to første resultatkapitlene. Siden kombinasjonen RHF/6-31G* ikke beskriver $t-Bu-OH_2^+$ i kapittel 7 som en stabil reaktant, faller det ikke spesielt

overraskende at simuleringer av de mekanistiske alternativene S_N2_B og S_N2_F stort sett mislykkes på denne flaten. Det kan godt være at Hartree–Fock-bølgefunksjonen i partnerskap med en DZP-basis underestimerer vannmolekylets *nukleofilisitet*; evnen som H_2O har for å knytte seg til R^+ .

Heldigvis viser andre teorinivåer at det er mulig - dog vanskelig - å simulere de bimolekulære substitusjonstransformasjonene for det mest alkylerte systemet [$H_2O, t\text{-Bu-OH}_2^+$]. Beregningene i seksjon 8.3.3 viser at basissett-superponeringsfeil, BSSE, absolutt gjør seg gjeldende ved trajektorieberegninger - spesielt hvis basisen er liten. Det finnes dessverre ingen effektiv måte som kan korrigere eller eliminere BSSE i molekylsimuleringene. Sannsynligvis beregnes potensialbrønnene - i form av komplekser - dypere enn de faktiske. Transformasjonene som bringer kompleksene til kritiske konfigurasjoner ledsages av store geometriendringer for substratene, og av den grunn kan det være problematisk å kvantisere effekten av BSSE i de kjemiske overgangstilstandene.

Da det generelt blir for beregningskrevende å bruke en basis av kaliber TZP eller bedre, som sannsynligvis reduserer BSSE-feilen til et neglisjerbart intet i denne sammenheng, må heller de relative energidifferansene i tabell 8.9 brukes som en rettesnor for å få en fornemmelse av hvor systemet omtrent befinner seg i potensial-energiagrammet idet Newtons ligninger integreres.

Kapittel 9

Direkte kollisjoner mellom H_2O og R-OH_2^+

I kapittel 8 var målet å simulere de bimolekylære substitusjonsreaksjonene *ab initio* fra stasjonære punkter på potensialflaten til systemet $[\text{H}_2\text{O}, \text{t-Bu-OH}_2^+]$. Nå er hensikten å forsøke og få reaktantene H_2O og t-Bu-OH_2^+ til å reagere med hverandre ved *kollisjonsaktivering*. De numeriske eksperimentene i dette kapitlet bygger på andre initialbetingelser $\Gamma(0)$ enn de forutsetningene som ligger bak beregningene i seksjonen 8.4 ; idet samlede separerte likevekts-strukturer fra kapittel 7 tilføres *kinetisk energi* i håp om at *noen* av de etterfølgende interaksjonene mellom molekylene skal føre til kjemiske transformasjoner.

Først gjøres det rede for *hvordan* slike kollisjonseksperimenter kan arrangeres, og hvilke initialbetingelser som ligger til grunn for disse simuleringene. Deretter presenteres resultatene av de numeriske forsøkene. Klassifiseringen av trajektoriene må blant annet bygges på den bakgrunnskunnskapen og de erfaringene som kommer til uttrykk i de to foregående resultatkapitlene - i form av kvantekjemiske estimater - om reaktanter og potensialflater til de sammensatte systemene i tillegg til simuleringene av arrangementenes oppførsel i gassfase ved $T = 298$ K. Forventningene til disse resultatene knytter seg primært til om det er mulig å simulere noen reaktive forløp som lar seg sortere under kategoriene $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{B}}$ og $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{F}}$, som gjør det mulig å få et inntrykk av hvilket mekanistisk alternativ som det tertiære systemet har størst preferanse for. Fordelingen av reaktive utfall vil kunne gi svar på den vitenskapelige problemstillingen som reises i kapittel 1 og formuleres i seksjon 1.1.2.

9.1 Forventninger og forutsetninger

I utgangspunktet er det generelt grunn til å tro at kun en mindre fraksjon av kollisjonene mellom to reaktanter fører til kjemiske reaksjoner. Molekylers oppførsel i gasser har meget til felles med harde kuler, og majoriteten av støtprosessene vil mest sannsynlig la seg karakterisere som elastiske. Selv om energibarrierene E_{A} er lave - eller sogar ikke-eksisterende - kan det være helt nødvendig at spesiene kolliderer i helt bestemte relative orienteringer. Slike krav fører gjerne til, i samsvar med bemerkningene i tidligere seksjoner, at reaksjonseffektiviteten blir lav.

Det kan godt være at kjernene i reaktantmolekylene A og B, der A representerer nukleofilen mens B er substratet, danner en konstellasjon C^\ddagger som kalles et *aktivert kompleks*, AC, men som allikevel ikke fører til produktdannelse. Årsaken er at ikke enhver oscillasjon langs reaksjonskoordinaten s bringer AC til TS. Sentrifugalkrefter kan bidra til at AC forvitrer. Rotasjoner kan være for langsomme eller skje for

raskt og om ugunstige akser. En bør derfor ikke være spesielt overrasket om det blir vanskelig å simulere reaktive forløp for mange-partikkelsystemet $[H_2O, t-Bu-OH_2^+]$.

Gasser inneholder et uhørt stort antall molekyler per volumenhet som ustanselig støter sammen og vekselvirker med hverandre på kompliserte måter. Det kan lett oppfattes som at de formidable utfordringene en står overfor håndteres på en arrogant - ja, kanskje nedlatende - måte når beskrivelsen av egenskapene til så kompliserte systemer skal baseres på noen få utvalgte trajektorier. Beregningstiden gjør det ikke mulig å følge tidsutviklingen til de *nitten* kjernene i $[H_2O, t-Bu-OH_2^+]$ på flaten MP2/6-31G* i *ett nanosekund*, $1 \text{ ns} = 10^{-9} \text{ s}$, engang - med mindre man tror at investeringen på drøyt *én million* CPU-timer gir solid avkastning. Rent statistisk vil hvert molekyl i gassen, som adlyder føringene *Standard Temperature and Pressure*, ha kollidert med en annen partikkel i dette tidsrommet - og det betyr at hvert mikrosystem i middel krasjer med de andre byggesteinene minst en milliard ganger i sekundet. Avstanden ¹ ℓ mellom molekylene i en STP-gass er omtrent $\ell \approx 30 \text{ \AA}$, og vil grovt sett være ti ganger større enn diameteren d_{mol} til byggesteinene. Den midlere *frie veilengden* d_{fri} , som er distansen partikkelen tilbakelegger mellom to sammenstøt ², er $d_{\text{fri}} \approx \frac{\ell^3}{\pi d_{\text{mol}}^2} \approx 300 \text{ \AA}$.

Generelt, uansett gassens trykk, er det slik at $d_{\text{mol}} \ll \ell \ll d_{\text{fri}}$. Dersom en ønsker å studere egenskapene til systemet $[H_2O, t-Bu-OH_2^+]$, kan det tas utgangspunkt i en tynn gass av disse spesierne, og det vil være tilstrekkelig å ta for seg to reaktantmolekyler av gangen. Rettferdiggjørelsen for denne fremgangsmåten hviler på det faktum at i en reaktor hvor partialtrykkene til reaktantene er mange størrelsesordner mindre enn atmosfæretrykket, vil de intermolekylære avstandene i middel være så store at en kan studere mulige *kurtiser* mellom nukleofilen og substratet uten at andre molekyler interfererer.

Reaktorcellene, som er en del av utrustningen i massespektrometre, inneslutter utgangsforbindelsene - hvis virker med små krefter på beholderens flater. I MS-studiene av systemene $[H_2O, R-OH_2^+]$ for $R = \text{Me, Et, i-Pr og t-Bu}$ rapporterer Uggerud og Bache-Andreassen i referanse [3] om reaktanter med et lavere trykk enn 10^{-10} bar , og under slike betingelser vil i middel forholdet mellom ℓ og d_{mol} bli meget stort: $\frac{\ell}{d_{\text{mol}}} > 10^3$. I slike tynne gasser, vil et raskt reaktantmolekyl med hastigheten $v \approx 1 \text{ km/s}$ minst bruke tida $t = \frac{\ell}{v} \approx 1 \text{ ns}$ på å nå en annen byggestein.

9.2 Eksperimentelle betingelser

I simuleringene, hvor en forsøker å gjenskape de eksperimentelle betingelsene i reaktoren med teoretiske modeller, kan en derfor trygt på bakgrunn av betraktningene i seksjon 9.1, studere kjernebevegelsene til reaktantparet H_2O og $R-OH_2^+$ alene i mange tusen femtosekunder - vel vitende om at det er realistisk å neglisjere nærværet av de andre molekylene i gassen. For å simulere kollisjoner mellom den innkommende nukleofilen og substratet benyttes blant annet grunntankene fra seksjon 5.1.5.

9.2.1 Oppsettet for bombardementet

I gassfase vil nesten alle molekylene okkupere den laveste energitilstanden. Modelleringen av kollisjonen mellom reaktantene A og B må derfor først ta utgangspunkt i likevektsgeometriene til gassens byggesteiner. Dernest må molekylene vibrasjonelle og rotasjonelle moder tilføres sannsynlige energiporsjoner. Programpakken Gaussian

¹Fra den *ideelle gassloven* $PV = NRT$ vil ett mol gass okkupere volumet $V = 22.4 \text{ L}$, og da blir $\ell^3 \approx \frac{V}{N_A}$.

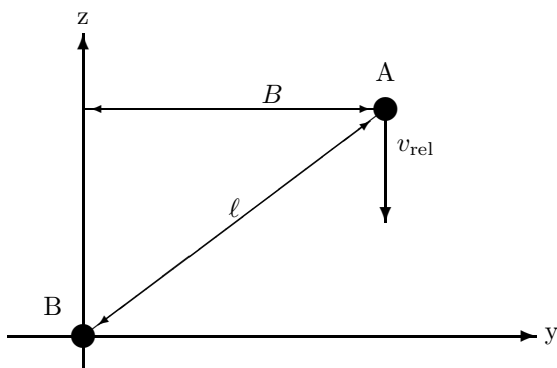
²Kollisjonen er et faktum om to byggesteiner i gassen kommer nærmere hverandre enn d_{mol} . Volumet som sveipes ut av en sylinder med diameter d_{mol} og lengde d_{fri} må tilsvare volumet som rommer ett molekyl slik at $\pi d_{\text{mol}}^2 d_{\text{fri}} \approx \ell^3$.

foretar en numeriske prøvetaking av reaktantenseblene ved $T = 298$ K. Da verken A og B er kulesymmetriske som atomer, må strukturene roteres tilfeldig i forhold til hverandre. DALTON dreier molekylene slik at ingen bestemte relative orienteringer favoriseres, og for å unngå at antall mulige frihetsgrader synker. Ved kollisjonssimuleringens begynnelse, tida $t = 0$ fs, er avstanden ℓ mellom massesentrene til A og B gitt ved at

$$\ell = \sqrt{z^2 + B^2} . \quad (9.1)$$

Størrelsene som inngår i formel (9.1) forklares og anskueliggjøres i figur 9.1.

Figur 9.1: Modell for kollisjoner



Forklaring: Den intermolekylære avstanden ℓ er et resultat av at tyngdepunktet til molekyl A først forflyttes som et stivt legeme langs den positive tredjeaksen en avstand z fra origo $(0,0,0)$ til $(0,0,z)$. Den pålagte translatoriske energien, som er et uttrykk for den relative hastigheten v_{rel} mellom spesiene, transformeres til masseveide hastigheter. Og tredjekomponentene av de samlede hastighetene til kjernene som inngår i A vil få additive bidrag som er parallelle med vektoren $(0,0,-z)$. Fra den nye posisjonen $(0,0,z)$ forflyttes massesenteret til A langs den positive andreaksen til *bestemmelsesstedet* $(0,B,z)$. Størrelsen B er da systemets støtparameter. Merk at disse operasjonene ikke endrer plasseringen \mathbf{R} og bevegelsesmengden \mathbf{P} til atomene i reaktant B. Det er underforstått at A representerer H_2O mens skyteskiven B er t-Bu-OH_2^+ .

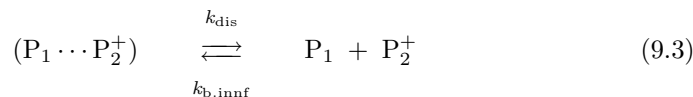
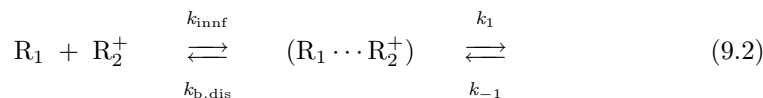
De numeriske eksperimentene som tar sikte på å etterligne sammenstøt mellom A og B, der partialtrykkene til H_2O og t-Bu-OH_2^+ er meget lave, baseres på oppsettet i figur 9.1. For å generere reaktantensebler, rotere strukturene, produsere kjørbare filer for hvert reaktantpar, flytte tyngdepunktet til molekyler og endelig vektorielt addere til translatorisk energi, kreves det en mengde småprogrammer eller *skript*³ for å automatisere og effektivisere slike følger av operasjoner.

9.2.2 Ion–molekyl-modell

En nødvendig forutsetning for at nukleofilen skal reagere kjemisk med substratet er at det innkommende *nøytrale* molekylet $A = \text{R}_1$ i figur 9.1 *fanges inn* av ionet $B = \text{R}_2^+$ slik at reaktantkomplekser dannes. I løpet av kompleksets levetid kan dets kjerner endre posisjonene så meget at forandringene må betegnes som en kjemisk transformasjon. Til slutt dissosierer ion–molekyl-komplekset - og frie produkter dannes. En hensiktsmessig reaksjonsmodell, som muligens hjelper tanken videre i forbindelse med kollisjonseksperimentene, kan være denne:

³Koden til slike skript kan skrives i språket Perl. Kollisjonsprosedyrene i figur 9.1 løses av kodelinjer i Perl. Språkets syntaks finnes i manualen *The Camel Book*, se referanse [46].

Figur 9.2: Reaksjoner mellom ioner og molekyler



Kommentar: Denne reaksjonsmodellen kan være nyttig å ha som et utgangspunkt når reaktanten $R_1 = H_2O$ skytes mot $R_2^+ = t\text{-Bu-OH}_2^+$. På bakgrunn av de bimolekulære substitusjonstransformasjonene som det mest alkylsubstituerte systemet kan gjennomgå, bør kjernearrangementene $(R_1 \cdots R_2^+)$ og $(P_1 \cdots P_2^+)$ i ligningene (9.2) og (9.3) gjenkjennes som forside- og baksidekomplekser. Fremstillingen i denne figuren er inspirert av referanse [47].

Alle trinnene i figur 9.2 antas å være *reversible*, og reaktantkomplekset kan falle fra hverandre til et elektrisk nøytralt molekyl og et ion. I RRKM-teori derimot, se referanse [13], antas det eksempelvis at alle trajektorier som krysser TS - den kritiske flaten - *irreversibelt* ender opp på produktsiden, noe som modell 9.2 på ingen måte garanterer. Størrelsene k med indekser er hastighetskonstantene for de ulike trinnene i modellen. *Innfangingskonstanten* k_{innf} setter en øvre grense for prosessens totale rate. Ingen molekylinnfangning av nukleofilen er jo selv garantisten for at den kjemiske reaksjonen aldri vil skje!

9.2.3 Addering av translatorisk energi

I følge statistisk mekanikk er den relative hastigheten v_{rel} mellom $A = R_1$ og $B = R_2^+$ gitt ved formel (5.10): $v_{rel} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}}$. Molekyl A, *the bullet*, i figur 9.1 må derfor minimum skytes mot B, *the target*, med en kinetisk energi som tilsvarer v_{rel} .

A og B er ikke strukturløse partikler, og ved addering av bevegelsesenergi til A må det også tas hensyn til de intermolekulære kreftene som virker mellom reaktantene for de avstandene ℓ - som av beregningsmessige årsaker - kan brukes som initialbetingelser $\Gamma(0)$ i kollisjonssimuleringene. Trajektorieberegninger som tar utgangspunkt i en situasjon hvor separasjonen ℓ mellom reaktantene er så stor at vekselvirkningene mellom dem kan neglisjeres, vil kreve meget store regneressurser. De numeriske forsøkene bygger derfor på tanken om at reaktantene bringes sammen fra det uendelig fjerne til en oppstilling som fremvises i figur 9.1, og hvor beregningene av de tidsskorrelerte punktene i faserommet ikke starter før avstanden ℓ mellom A og B er så liten at interaksjonene mellom spesiene gjør seg gjeldende. Mellom A og B virker det tiltrekkende krefter, og i bevegelsesprosessen som fører til at molekylene nærmer seg hverandre omdannes potensiell energi til kinetisk energi.

Ved å bruke en modell av Langevin, se kildene [48] og [47], lar ionet $B = R_2^+$ seg beskrive som en punktladning mens det nøytrale molekylet $A = R_1$ i denne tilnærmelsen ikke har et permanent dipolmoment. For store ℓ vil interaksjonspotensialet $V(\ell)$ mellom reaktantene approksimativt kvantiseres til

$$V(\ell) = -\frac{e^2\alpha'}{8\pi\epsilon_0\ell^4} \quad \text{der} \quad \alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} \quad (9.4)$$

Vekselvirkningen $V(\ell)$ i ligning (9.4) er av sorten *ion-indusert-dipol*. Størrelsen α kalles *polarisabiliteten*, og er et mål på hvordan elektriske felter påvirker elek-

tronskya til A. Da den innkommende nukleofilen har et meget stort ⁴ *permanent dipolmoment* μ_D bør et nytt ledd ⁵ adderes til det *sentralsymmetriske potensialet* i formel (9.4) slik at

$$V(\ell) = -\frac{e^2\alpha'}{8\pi\epsilon_0\ell^4} - \frac{\mu_D e \cos\theta}{4\pi\epsilon_0\ell^2}. \quad (9.5)$$

Størrelsen θ i ligning (9.5) er vinkelen mellom dipolen og den *øyeblikkelige interaksjonslinjen*. Potensialet i formel (9.5) sorterer under kategorien *ion-permanent dipol*, og det siste leddet fører til - på grunn av vinkelavhengigheten θ - at $V(\ell)$ ikke har sentralsymmetriske egenskaper. For å komme frem til et enkelt analytisk uttrykk for V kan den *den fastlåste dipolapproximasjonen benyttes*, hvis omtales i kilde [50] og benyttes i referanse [47], som innebærer at $\cos\theta = 1$.

Når reaktantene A og B befinner seg svært langt fra hverandre vil den *multi-pole interaksjonsenergien* mellom molekylene gå mot null da $\lim_{\ell \rightarrow \infty} V(\ell) = 0$. Hvis reaktantene bringes sammen til oppsettet i figur 9.1 - hvor den intermolekylære avstanden ℓ blir beregningsmessig overkommelig - *omformes* den potensielle energimengden $E_{\text{omf}} = 0 - V(\ell) = -V(\ell)$ til bevegelsesenergi. Reaktant A i kollisjonsoppsettet må derfor tilføres energimengden E_{add} , hvis opphav består av både kinetiske og potensielle energibidrag:

$$\begin{aligned} E_{\text{add}} &= E_{\text{k,rel}} + E_{\text{omf}} \\ &= \frac{1}{2}m_A v_{\text{rel}}^2 + \frac{e^2\alpha'}{8\pi\epsilon_0\ell^4} + \frac{\mu_D e}{4\pi\epsilon_0\ell^2} \\ &= \frac{4m_A kT}{\pi\mu} + \frac{e^2\alpha'}{8\pi\epsilon_0\ell^4} + \frac{\mu_D e}{4\pi\epsilon_0\ell^2} \end{aligned} \quad (9.6)$$

I ligning (9.6) har formelen (5.10) for v_{rel} blitt benyttet. For å estimere E_{add} for systemet [A = H₂O, B = t-Bu-OH₂⁺] må det tas utgangspunkt i molekylmassene $m_A = 18.0$ u og $m_B = 75.1$ u som fører til at den reduserte massen $\mu = 14.5$ u der u er *atommasse-enheten*. Ved å benytte at $kT \approx \frac{1}{40}$ eV må A tilføres energien

$$E_{\text{k,rel}} = \frac{4}{\pi} \times \frac{18.0 \text{ u}}{14.5 \text{ u}} \times \frac{1}{40} \text{ eV} = 0.0395 \text{ eV} \approx 0.040 \text{ eV} \quad (9.7)$$

hvis den ideelle gassloven legges til grunn. For å regne ut de elektrostatiske bidragene i (9.6) må det vites at $4\pi\epsilon_0 = 1.112 \times 10^{-10} \text{ J}^{-1}\text{C}^2\text{m}^{-1}$ og $1 \text{ e} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$. Siden $1 \text{ J} = 6.241 \times 10^{18} \text{ eV}$ blir $4\pi\epsilon_0 = 1.782 \times 10^{-29} \text{ C}^2\text{m}^{-1}(\text{eV})^{-1}$. *Polarisabilitetsvolumet* og det *permanente dipolmomentet* for vannmolekylet kan finnes i læreverk som *Physical Chemistry* av Atkins, og i referanse [24] går det frem av tabeller at $\alpha' = 1.48 \times 10^{-30} \text{ m}^3$ mens $\mu_D = 6.17 \times 10^{-30} \text{ Cm}$. Dersom en tenker seg at massemidtpunktene til A og B i figur 9.1 befinner seg omtrent $\ell = 10 \text{ \AA}$ fra hverandre idet trajektorieberegningen startes, har følgende mengde potensiell energi blitt konvertert til bevegelsesenergi:

$$\begin{aligned} E_{\text{omf}} &= \frac{1}{2} \frac{(1.602 \times 10^{-19} \text{ C})^2 (1.48 \times 10^{-30} \text{ m}^3)}{1.782 \times 10^{-29} \text{ C}^2\text{m}^{-1}(\text{eV})^{-1} (10 \times 10^{-10} \text{ m})^4} + \frac{(6.17 \times 10^{-30} \text{ Cm})(1.602 \times 10^{-19} \text{ C})}{1.782 \times 10^{-29} \text{ C}^2\text{m}^{-1}(\text{eV})^{-1} (10 \times 10^{-10} \text{ m})^2} \\ &= 0.001065 \text{ eV} + 0.05546 \text{ eV} \\ &\approx 0.0011 \text{ eV} + 0.055 \text{ eV} \end{aligned} \quad (9.8)$$

Ligning (9.8) viser at de intermolekylære kreftene mellom A og B er dominert av vekselvirkningen mellom ionet og den permanente dipolen ⁶, mens potensialet av

⁴I vannmolekylet vil ikke tyngdepunktet for positiv og negativ ladning falle sammen da oksygenatomet er meget elektronegativt.

⁵Formelen for potensialet fra en elektrisk dipol utledes i fagbøker om *elektromagnetisme*; se eksempelvis i *PHYSICS* og kilde[49].

⁶I følge *Physical Chemistry*, kilde [24], kan interaksjonspotensialet forårsaket av ion-dipol-vekselvirkninger utgjøre typisk 15 kJ per enhet stoffmengde.

typen ion-momentan dipol forventes å gi et energibidrag som i hvert fall er en størrelsesorden mindre enn det mest betydningsfulle. Adderes ligningene (9.7) og (9.8) sammen skal derfor A ved simuleringens begynnelse tilføres den translatoriske energiporsjonen

$$E_{\text{add}} \approx 0.10 \text{ eV} \quad (9.9)$$

som innebærer at *utskytnings hastigheten*⁷ til nukleofilen ved $t = 0$ s er omtrent 1.0 km/s.

9.3 Innledende kanonader

Målet med *prøveskytingen* er blant annet å få et inntrykk av forventet tidsforbruk - når ulike teorinivåer beskriver PES - samt å prøve og bestemme systemets støtparameter B . Resultatene av de litt eksperimenterende tilnærmelsene vil inngå i beslutningsgrunnlaget som avgjør hvilke kombinasjoner av metoder og basissett som bør benyttes i kollisjonssimuleringene.

9.3.1 Overlagt bakholdsangrep

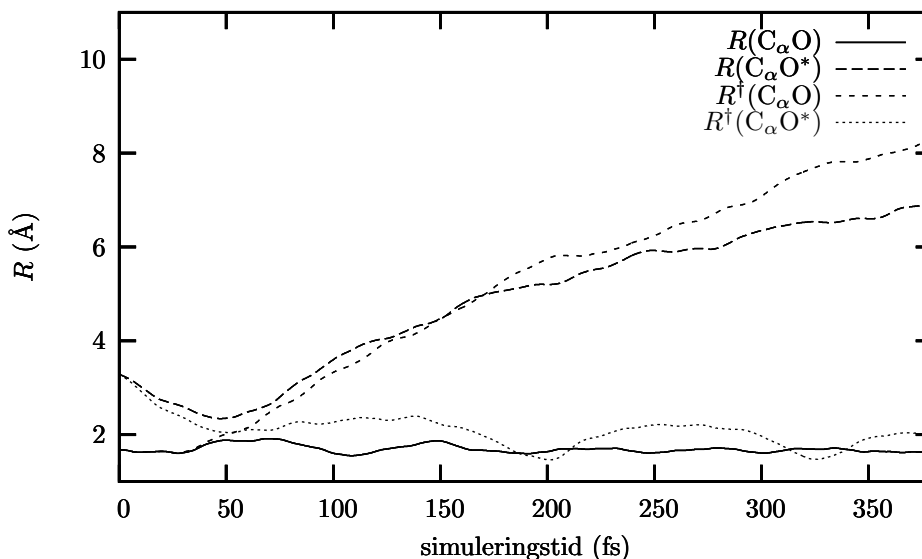
For å forsøke og simulere transformasjonen S_{N2B} , benyttes oppsettet i figur 9.1 til å danne en konstellasjon av A og B som nesten svarer til systemets baksidekompleks. I det etterfølgende trinnet skytes nukleofilen rett mot substratets alfakarbon C_α med en pålagt energi E_{add} . Deretter løses Newtons ligninger for bevegelse i håp om at en kjemisk transformasjon skal skje.

Undersøkelser av hvordan ulike porsjoner av E_{add} påvirker kjernebevegelsene på PES, baseres på et samplet reaktantpar som tilordnes fikserte posisjoner ved $t = 0$ fs. Av hensyn til CPU-taksameteret benyttes modellen RHF/3-21G for få et inntrykk av hvilken effekt den variable E_{add} har på de atomære forflytningene i denne topografien.

Dersom de statiske energidifferansene i tabell 8.9 legges til grunn, bør $E_{\text{add}} = 0.65$ eV være en tilstrekkelig energimengde for å *fremprovosere* vellykkede bakholdsangrep. De intermolekulære avstandene $R(C_\alpha O)$ og $R(C_\alpha O^*)$ viser imidlertid at denne tilsatsen under disse betingelsene ikke fører til Waldens inversjon. Plottet av $R(C_\alpha O^*)$ i figur 9.3 røper at en kovalent binding mellom C_α og O^* aldri etableres. Hvis nukleofilen A skytes inn med $E_{\text{add}} = 1.25$ eV mot substratet B, fremtvinges transformasjonen S_{N2B} . Tidsutviklingen av de intermolekulære avstandene $R^\ddagger(C_\alpha O)$ og $R^\ddagger(C_\alpha O^*)$, der \ddagger knyttes til *vellykket angrep*, fremstilles også i figur 9.3.

På bakgrunn av plottene i 9.3 er det kanskje lett å begynne og tro at dersom bare nukleofilen tilføres nok bevegelsesenergi E_{add} , blir resultatet atomære forflytninger som kan karakteriseres som en kjemisk reaksjon. Men beregninger viser at selv om energikravet er til overmål oppfylt, er det tvilsomt om en slik automatikk eksisterer. Dersom reaktantparet - som benyttes til simuleringene hvis resulterer i figur 9.3 - tilføres $E_{\text{add}} = 1.35$ eV, sørger A for at B først blir et flatt arrangement. Men det harde nukleofile angrepet fører bare til at A returnerer, og idet vannmolekylet spretter tilbake er bindingen mellom C_α og O intakt. En kan plukke ut andre reaktantpar fra molekylkolleksjonene og sende den nukleofile av sted med variable energimengder - uten at $E_{\text{add}} = 1.25$ eV garanterer suksess under disse betingelsene. I noen tilfeller inntreffer Waldens inversjon, men oftest returnerer H_2O^* med uforrettet sak. Slike observasjoner kan tyde på at substratet må være *fertilt*; i den forstand at molekylets totale kjernebevegelser avgjør om transformasjonen vil skje.

⁷Om den translatoriske energien E gis i eV vil hastigheten v til vannmolekylet i km/s være $v(E) \approx 3.3\sqrt{E}$. Ved romtemperatur er $\frac{3}{2}kT = 0.0375$ eV som føret til at $v \approx 0.64$ km/s.

Figur 9.3: Avstandene R i fremprovoserte bakholdsangrep

Kommentar: Initialbetingelsene som ligger bak disse to beregningene avviker på ett eneste punkt: mengde pålagt translatorisk energi E_{add} . Ved $t = 0$ fs er avstanden mellom C_α og O 1.68 Å mens C_α og O^* befinner seg 3.29 Å fra hverandre. Ved simuleringens begynnelse er vinkelen $\angle(OC_\alpha O^*) = 174^\circ$ og $B = 0$ Å.

9.3.2 Kollisjoner på enkle flater

Nukleofilen A som sendes inn mot et *spredningssentrum* - mot massesenteret til substratet B - vil *endre* retning som følge av vekselvirkningene mellom reaktantene. Dersom A og B skal reagere med hverandre, er det *ønskelig* at *potensialspredningen* i et betydelig antall av kollisjonssimuleringene resulterer i innfangning av A. Den kjemiske gevinsten blir liten om systemets støtparameter B er så stor at reaktantenes elektronskyer ikke får sjansen til å overlape skikkelig med hverandre.

I tabell 9.1 presenteres spredningsresultatene fra tretti numeriske støtforsøk der A sendes mot B med tilførselen $E_{\text{add}} = 0.25$ eV i translatorisk energi. Vannmolekylets massesenter plasseres i punktet $(0, B, z = 7 \text{ \AA})$ mens støtparameteren plukkes tilfeldig ut i intervallet $(0 \text{ \AA}, 7 \text{ \AA})$. Disse initialbetingelsene innebærer at de intermolekylære avstandene $\ell \in (7 \text{ \AA}, 10 \text{ \AA})$ ved $t = 0$ fs.

Tabell 9.1: Spredningsresultater på flaten RHF/3-21G etter $t = 600$ fs

Utfall	Bemerkning	Antall
Forbipassering	<i>Liten elektroninteraksjon</i> : A beveger seg forbi B, og fanges ikke inn.	6
Innfangning	<i>Hard kule-modell</i> : A kolliderer nærmest elastisk med B.	6
	<i>O-kompleks</i> : Systemet danner et forsidekompleks.	17
	<i>C-kompleks</i> : Systemet danner et baksidekompleks.	1

Den meget grove oppdelingen av trajektorieresultatene i tabell 9.1 viser at nukleofilen A stort sett fanges inn av B, og derfor finnes det ingen grunn til å redusere størrelsen B . På bakgrunn av vekselvirkningene mellom vannmolekylene og naturen til systemets potensialflate, er det neppe overraskende at reaktantenes kjerner dan-

ner et arrangement i form av et minimum på PES: forsidekomplekset. Atomære bevegelser som leder til at baksidekomplekset etableres, synes å opptre med en langt lavere hyppighet.

Om elektronskya til nukleofilen støter sammen med fermiontåken til metylgrupene på substratet, lar slike hendelser seg beskrive som kollisjoner mellom to harde kuler i mange tilfeller. En kan tenke seg at A spretter tilbake som et resultat av at reaktanten møter en *uoverstigelig* potensialbarriere om den intermolekylære avstanden faller under et visst nivå.

9.3.3 Regnetid for simuleringene

For å simulere kollisjonsaktiverede reaksjoner mellom A og B - med betingelsene $z = 7 \text{ \AA}$, $B \in (0 \text{ \AA}, 7 \text{ \AA})$ og $E_{\text{add}} \geq 0.10 \text{ eV}$ - må systemets kjerner minimum ⁸ kunne følges i $t = 1000 \text{ fs}$. Tabell 9.2 gir et inntrykk av CPU-konsumet når det tyngste systemet simuleres i $t = 1000 \text{ fs}$.

Tabell 9.2: CPU-tid ved simulering av $[H_2O, t\text{-Bu-OH}_2^+]$ i $t = 1000 \text{ fs}$

Teorinivå	Programpakke	Regnetid i dager
RHF/STO-3G	DALTON	0.6
RHF/3-21G		0.9
RHF/4-31G		1.5
RHF/6-31G*		4.0
B3LYP/4-31G		17
B3LYP/6-31G	Gaussian 98	10
B3LYP/6-31G*		23
MP2/6-31G*		50

Kommentar: Fremstillingen gir en *fornemmelse* av hvor meget som må investeres i regneressurser for følge kjernenes ferd på en teoretisk potensialflate - fra startblokken i figur 9.1 - for det tyngste systemet i 1 ps. Sammenligningen er på ingen måter rettfærdig: Dynamikkberegningene i DALTON baseres på en førsteordens metode mens simuleringene i Gaussian hviler på algoritmer av orden fem. Dessuten benyttes de to programpakkene på *ulike* regnearbeid; DALTON løser Hamiltons ligninger på IBM Regatta 670 i Bergen mens Gaussian forsøker å gjøre det samme på Linux-klyngen i Oslo.

Tidsangivelsene i tabell 9.2 tilsier at modeller for PES som støtter seg på Hartree-Fock-bølgefunksjonen i kompaniskap med små basissett opp til og med sett av DZP-kvalitet, gir forholdsvis lave regnekostnader. Men storskala bruk av teoretiske nivåer som B3LYP/6-31G* og MP2/6-31G* i kollisjonseksperimentene for det største systemet synes å kreve for mye datakraft.

9.3.4 Ønskeliste for kollisjonsforsøkene

I simuleringer av direkte kollisjoner mellom reaktantparene kan det være - på bakgrunn av resultatene og bemerkningene som er omtalt så langt - fornuftig å notere ned noen momenter som det bør tas særlig hensyn til når det skal tas stilling til egnede modeller for potensialflater:

- a) For $t\text{-Bu-OH}_2^+$ bør $D_{e,ZPVE} \in (0.6 \text{ eV}, 0.9 \text{ eV})$.

⁸A vil bruke en del femtosekunder for å nærme seg B. Dessuten er det meget som tyder på at forsidekomplekset kan ha lang levetid.

- b) Beregnede energidifferanser i potensial-energidagrammet bør samsvare med høyere ordens teoretiske estimater.
- c) Resultater av valgte N -elektronmodeller bør kunne komme troverdige data i møte om trunkeringen av N -elektronrommet reduseres.
- d) Det er ingen ulempe om korrelerte metoder kan benyttes.
- e) BSSE-feilen må ikke være for stor.
- f) Det er fordelaktig om de kritiske trinnene i de aktuelle kjemiske transformasjonene kan beregnes *ab initio* fra overgangstilstandene.
- g) For å kollisjonsaktivere reaktantene bør ikke $E_{\text{add}} \gg 0.10$ eV.
- h) Det tillates ikke at regnekostnadene sprenger alle grenser!

Flere av de første punktene i ønskelista er allerede kommentert i seksjoner av tidligere kapitler, og det ofres ingen flere pennestrøk på poster som a), b) og e). Ønsket g) er formulert på bakgrunn av beregningene i seksjon 9.2.3. For å unngå at A i startblokken må tilføres helt urealistiske, store energimengder⁹ i den hensikt å fremprovosere kjemiske transformasjoner, bør det velges teorinivåer som ikke overestimerer aktiveringsenergiene E_A . Av hensyn til regnekostnadene bør det kunne tillates at nukleofilen får et ekstra pådriv; slik at reaktantene kan oppnå raskere kontakt.

Hybridfunksjonalen B3LYP, som N -elektronmodell, i partnerskap med settene 4-31G og 6-31G synes å kunne innfri flest krav - selv om CPU-konsumet forventes å bli meget stort¹⁰. Beregningskostnadene ved bruk av nivået B3LYP/6-31G* gjør det vanskelig å bruke denne flaten som modell i kollisjonssimuleringene; skjønt noen trajektorier kan beregnes under dette regimet. MPPT-metoden MP2 i kompaniskap med en DZP-basis vil neppe innfri ønsket h).

9.4 Klassifisering av trajektorieutfall

Reaktantparene, generert fra representative NVT -ensembler, vil ved $t = 0$ fs utgjøre en sky av punkter i faserommet - i tråd med aktiveringsoppsettet fra figur 9.1. For $t > 0$ fs vil hvert molekyl utvikle seg etter Hamiltons ligninger. Det kan forventes at enkelte trajektorier vil krysse TS til produkter etter tida t , mens de gjenværende poulasjoner av tilstander befinner seg i reaktantområdet. Ved å forsøke og gruppere resultatene av de tidskorrelerte punktene i faserommet for mange reaktantpar, kan det skjeles til seksjonene 8.1 og 8.4. Denne resultatseksjonen eksemplifiserer hvordan molekylene ferd og skjebne i topografien kan arte seg ved kollisjonssimuleringer av systemet $[\text{H}_2\text{O}, \text{t-Bu-OH}_2^+]$. De atomære bevegelsene finner sted på energiflatene modellert med DFT-funksjonalen B3LYP og basissettene 4-31G, 6-31G og 6-31G*.

Hver kollisjonssimulering er unik da initialbetingelsene varierer, men utvalget av trajektoriene skal forsøke og bringe frem en del representative fellestrekk fra hver kategori. Eksempelene som følger i de neste seksjonene skal forsøke og reflektere hvordan atomene til det tertiære systemet beveger seg på potensialflatene - og danner i så måte *utfallsrommet* Ω , om den statistiske sjargongen benyttes, for de numeriske eksperimentene.

⁹Stor E_{add} kan rokke ved energibevaringen og føre til konvergensproblemer i simuleringene. Dessuten vil svært raske bevegelser redusere mulighetene for energitveksling, og setter den er-godiske hypotesen i fare.

¹⁰Tidkrevende simuleringer gjør en selvfølgelig sårbar for avbrudd og unntak ved regneanlegget.

Hovedtyngden av det statistiske materialet frembringes ved å la 122 reaktantpar utfolde seg på potensialflaten modellert med teorinivået B3LYP/6-31G. Algoritmene i Gaussian predikerer kjerneforflytningene som hviler på en metodikk av femte orden. Før denne programpakken forsøker å løse Newtons ligninger, vil nukleofilen A i kollisjonsfiguren 9.1 først tilføres energimengden $E_{\text{add}} = 0.15$ eV.

Utvalget av trajektorier bygger i tillegg på 20 kollisjonseksperimenter der atomene til A og B beveger seg på BO-flaten B3LYP/4-31G, og hvor dynamikkmodulene til DALTON forsøker å løse bevegelsesligningene ved hjelp av gjentatte energi- og gradientberegninger. Integrasjonen i DALTON settes i gang etter at *the bullet* A har mottatt tilførselen $E_{\text{add}} = 0.20$ eV.

9.4.1 Forbipassering

Kollisjonsforsøk som ikke engang fører til kontakt mellom reaktantene, har i denne sammenhengen liten verdi. Målet med de innledende kanonadene i seksjon 9.3.2 er nettopp å forsøke og maksimalisere innfangingen av A - for å unngå et stort, unødig tidsspille bare for å oppdage at A farer forbi B. 7 av i alt 122 simuleringer i Gaussian kjennetegnes ved at reaktantene A og B ikke oppnår tilstrekkelig kontakt slik at kjemiske transformasjoner er utelukket. 2 av 20 trajektorieberegninger i DALTON fører til at A ikke fanges inn.

9.4.2 Tilnærmede elastiske støtprosesser

Eksempler

I samsvar med tidligere forventninger og erfaringer - basert på resultatene i seksjon 9.3.2 - er det selvfølgelig ikke uventet at mange av kollisjonseksperimentene resulterer i at nukleofilen spretter tilbake etter et nesten elastisk sammenstøt med substratets Me-grupper. Figur 9.4 fremstiller hvordan en elastisk kollisjon mellom reaktantene til det tyngste systemet [$H_2O, t\text{-Bu-OH}_2^+$] kan arte seg.

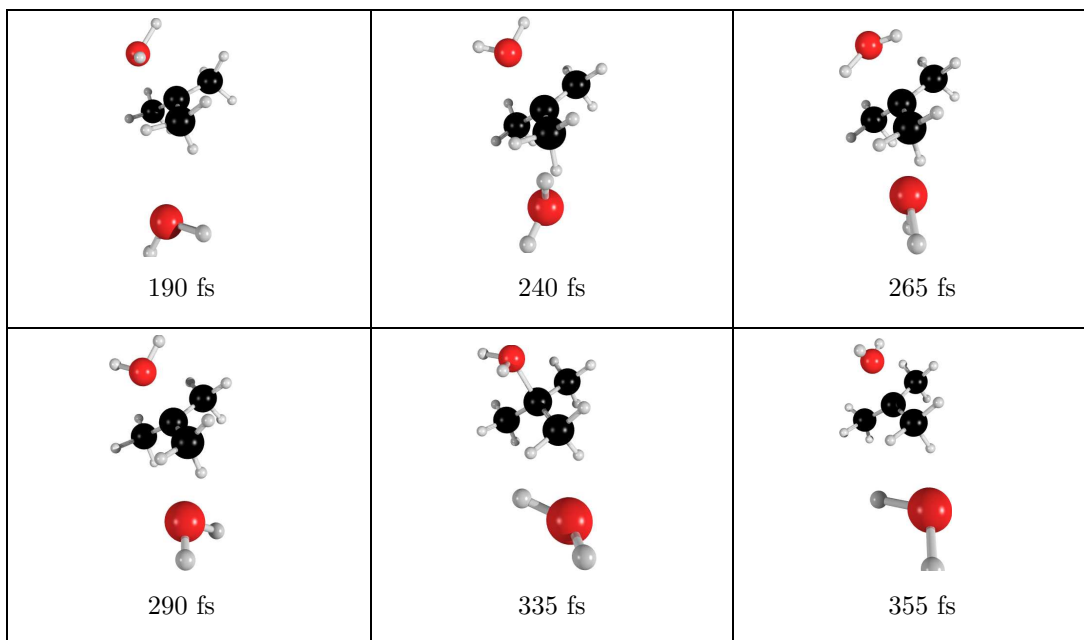
Trajektoriesimuleringen som ligger til grunn for akkurat denne støtprosessen, illustrert i figur 9.4, beregnes med pakken Gaussian. Den samlede støtparameteren $B = 2.83$ Å benyttes, og bevegelsesligningene løses i $t = 450$ fs. B3LYP/6-31G er teorinivået og $E_{\text{add}} = 0.15$ eV. Ved $t = 0$ fs er avstanden $R(C_{\text{Me}}O^*)$ mellom nukleofilens oksygenatom O^* og metylgruppas karbonatom C_{Me} , som peker mot leseren i figur 9.4, $R(C_{\text{Me}}O^*) = 6.01$ Å. Den minimale distansen $R(C_{\text{Me}}O^*) = 2.44$ Å registreres ved tida $t = 231.6$ fs, og ved eksperimentets slutt er $R(C_{\text{Me}}O^*) = 6.11$ Å.

Forekomst

Prediksjonskraften til Gaussian gjør det mulig å påstå at 33 av 122 direkte kollisjoner mellom A og B resulterer i bevegelser på flaten B3LYP/6-31G som har meget til felles med eksemplet i figur 9.4. 5 av de 20 resultatene fra regnejobbene i DALTON blir også klassifisert som elastiske støtprosesser.

Etter at A har støtt sammen med B, kan man i en del tilfeller dessuten observere at alfakarbon-oksygen-bindingen blir litt *lengre* enn avstanden $R_e(C_\alpha O)$ til substratet i likevekt. A vil kunne overføre energi til substratet B, som igjen kan kanaliseres videre til vibrasjonelle moder i den protonerte alkoholen med den følge at bindingen strekkes. Antallet av trajektorier med lignende forløp som i figur 9.4, bidrar til at gruppa bestående av elastiske støtprosesser blir volummessig den aller største; uansett valg av modell for PES og måten Newtons ligninger løses på.

Figur 9.4: Simulering av elastisk stöt - se del III



Kommentar: Bildene viser at nukleofilen returnerer etter å ha kommet for nær elektronskya til substratets ene Me-gruppe.

9.4.3 Tilbakedissosiering til reaktanter

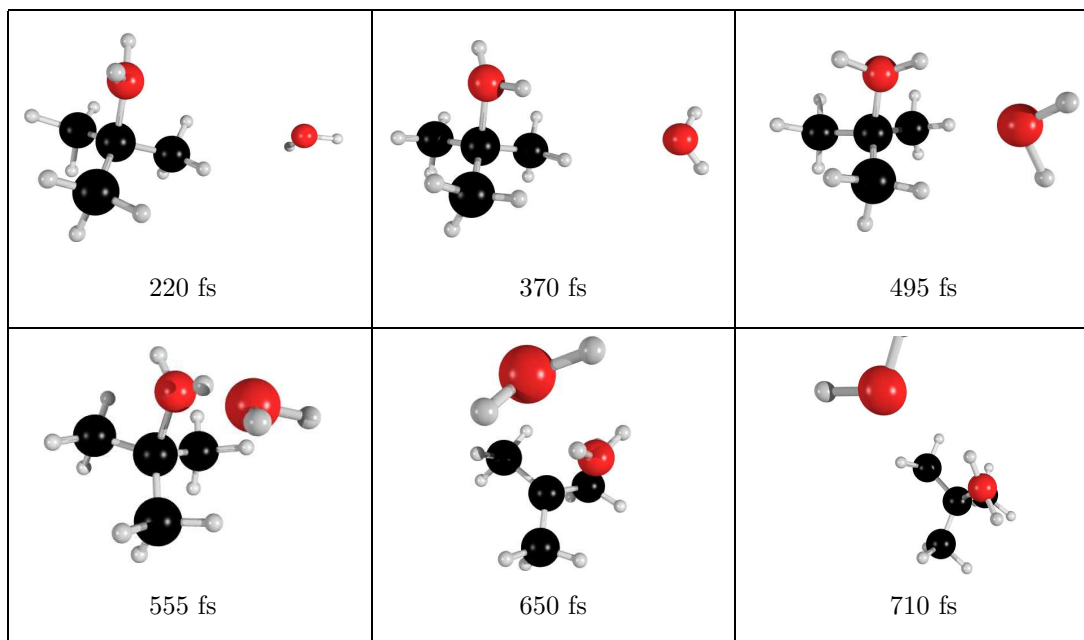
Eksempler

Dannelse av reaktantkomplekser medfører *ikke* med nødvendighet at kjemiske transformasjoner igangsettes. Kjernebevegelsene som vises i figur 9.5 bekrefter at resultater av slike eksperimenter må forstås og tolkes på bakgrunn av reaksjonsmodellen i figur 9.2 - hvor alle trinn i utgangspunktet betraktes å være *reversible*.

Simuleringen i figur 9.5, hvor initialbetingelsene bygges på $E_{\text{add}} = 0.15$ eV og $B = 6.05$ Å - fremstiller hvordan vannmolekylet fanges inn av den protonerte alkoholen. Atomene forflytter seg på flaten B3LYP/6-31G, og de implementerte algoritmene i Gaussian løser Hamiltons ligninger. Ved simuleringens begynnelse, $t = 0$ fs, er $R(\text{OO}^*) = 9.75$ Å, og fra bildene i figur 9.5 kan det forventes at denne avstanden reduseres da reaktantenes atomer arrangeres til O-komplekset. Når $t \in (510 \text{ fs}, 580 \text{ fs})$ synes systemet å være ganske stabilt da $R(\text{OO}^*) \in (2.58 \text{ Å}, 2.70 \text{ Å})$. Men i det H-bindingene brytes opp, øker avstanden jevnt og trutt mellom oksygenatomene: Ved $t = 650$ fs er $R(\text{OO}^*) = 3.80$ Å, ved $t = 959$ fs er $R(\text{OO}^*) = 5.85$ Å - og da tyder alt på at reaktantene beveger seg fra hverandre.

Kollisjonseksperimenter viser også at kjernene til systemet $[\text{H}_2\text{O}, \text{t-Bu-OH}_2^+]$ kan tilnærmet forholde seg til hverandre som i C-komplekset, men at også denne strukturen ofte brytes opp slik at tyngdepunktene til H_2O og t-Bu-OH_2^+ befinner seg minst like langt fra hverandre ved simuleringens slutt som ved $t = 0$ fs. I kapittel 8 argumenteres det for at C- og O-kompleksene kan være *initiatorer* for transformasjonene $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{B}}$ og $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{F}}$. Men om det kjemiske systemet skal nå $\text{TS}(\text{S}_{\text{N}}2)$, må rekken av interndynamiske prosesser i reaktantkompleksene lede til at kjernene danner konstellasjoner som forbindes med aktiverte komplekser AC. I tillegg til reaktantkomplekser som tilbakedissosierer direkte til A og B, vil denne resultatgruppen

Figur 9.5: Tilbakedissosiering av reaktantkompleks - se del III



også inneholde trajektorier der tidsutviklingen til $O_{\text{komp}}(t - \text{Bu} - \text{OH}_2^+ \cdots \text{O}^* \text{H}_2)$ og $C_{\text{komp}}(\text{H}_2\text{O}^* \cdots t - \text{Bu} - \text{OH}_2^+)$ tyder på at disse arrangementene nærmer seg $\text{TS}(\text{S}_N2)$. Men AC brytes opp, og bevegelsene videre preges av at A og B fjerner seg fra hverandre. Etter sammenbruddet av de aktiverte kompleksene, registreres det ikke sjelden at substratets alfakarbon-oksygen-binding blir vesentlig *lengre* enn bindingslengden $R_e(\text{C}_\alpha\text{O})$ i likevekt - som belyses med teoretiske estimater i reaktantkapittel 7. En typisk verdi for størrelsen $R(\text{C}_\alpha\text{O})$ kan være 3 Å.

Forekomst

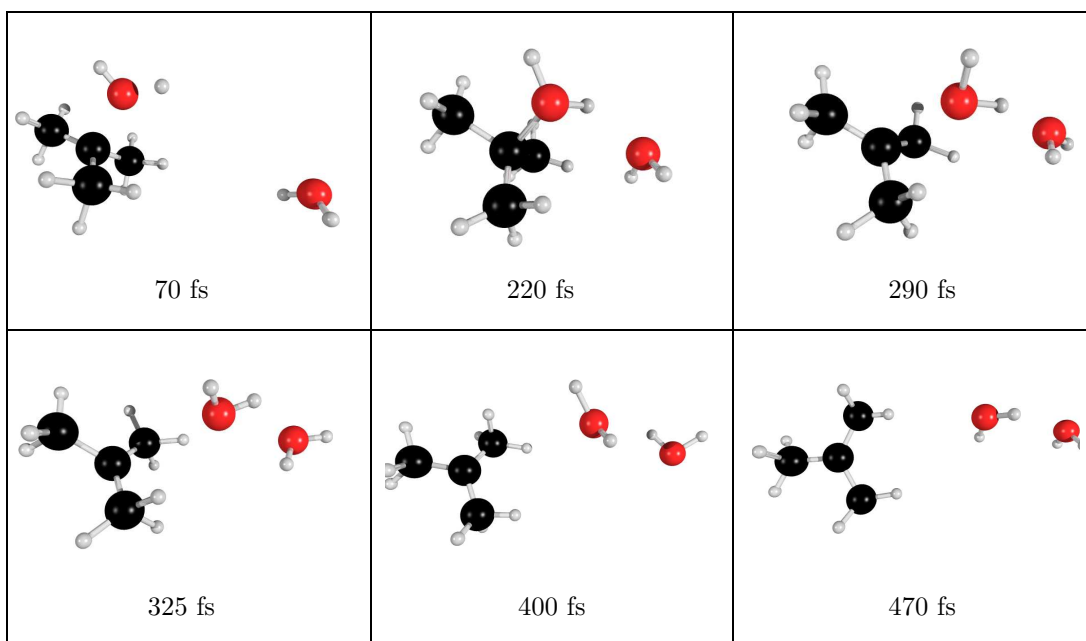
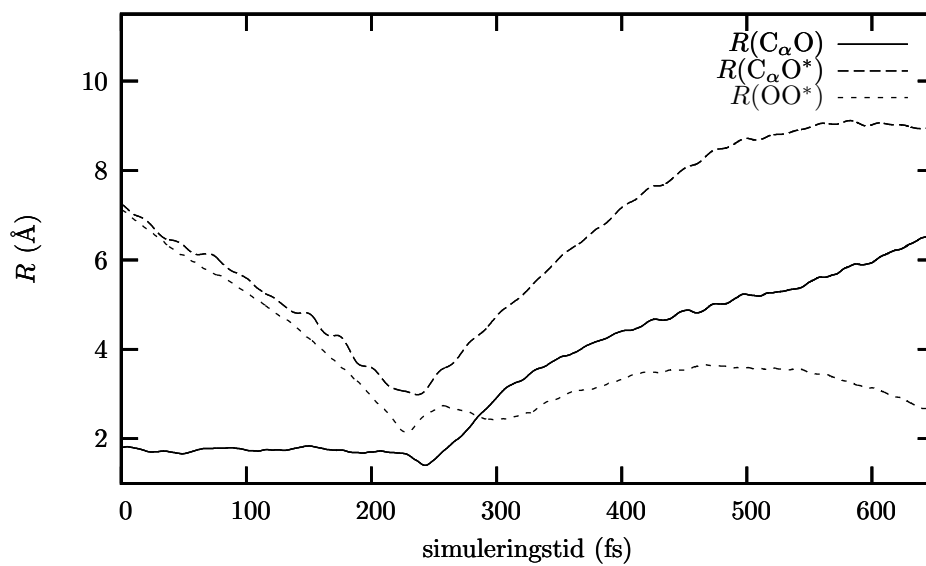
Bildesekvensen i figur 9.5 er bare én av mange trajektorieresultater hvor A fanges inn, A og B danner reaktantkomplekser, noen komplekser transformeres til AC, men komplekser og eventuelt AC faller fra hverandre til frie reaktanter. Hele 28 av 122 simuleringresultater fra Gaussian og 2 av 20 numeriske eksperimenter fra DALTON plasseres i denne kategorien.

9.4.4 Dissosiasjonsreaksjonen

Eksempler

I seksjon 8.1 tas det høyde for at systemet $[\text{H}_2\text{O}, t\text{-Bu-OH}_2^+]$ i prinsippet kan transformeres til et karbokasjon og en vanddimer. Figurene 9.6 og 9.7 er den *visualiserte* bekreftelsen på at *dissosiasjonen* som ligning (8.5) illustrerer ei må glemmes når A og B vekselvirker.

Figur 9.6: Dissosiasjonsreaksjon - se del III

Figur 9.7: Avstandene R i dissosiasjonen

Sekvensen av bilder i figur 9.6 viser at den innkommende nukleofilen og substratet først danner et forsidekompleks. Dette arrangementet faller fra hverandre til et karbokation t-Bu^+ og en vanddimer $(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})$. Animasjonene i figur 9.6 bygger på et numerisk eksperiment hvor $E_{\text{add}} = 0.15$ eV og $B = 1.50$ Å. Kombinasjonen B3LYP/6-31G benyttes som modell for BO-flaten, og Gaussians tar hånd om de dynamiske beregningene. Tidsutviklingen til $R(\text{C}_\alpha\text{O})$, $R(\text{C}_\alpha\text{O}^*)$ og $R(\text{OO}^*)$ for dissosiasjonen fremstilles i figur 9.7.

I følge plottene i figur 9.7 brytes alfakarbon–oksygen-bindingen ved simuleringstiden $t \approx 240$ fs. Etter bruddet viser utviklingen til $R(\text{OO}^*)$ at de to vannmolekylene holdes sammen av H-bindinger. *Energisenkningen* som finner sted om to vannmolekyler bringes sammen fra det uendelig fjerne til en konfigurasjon som vises i figur 9.6 ved $t = 470$ fs, beløper seg til 0.31 eV om teorinivået B3LYP/6-31G legges til grunn. Energien som knytter seg til hydrogenbindinger er altså ikke veldig mye mindre enn dissosiasjonsenergien $D_{\text{e,ZPVE}}$ til substratet.

Forekomst

11 av i alt 122 numeriske kollisjonsforsøk som beregnes av Gaussians algoritmer, klassifiseres som dissosiasjoner. 2 av 20 eksperimenter i det virtuelle laboratoriet til DALTON, der atomene til A og B beveger seg på energiflaten B3LYP/4-31G, leder til utfall som i figur 9.6.

9.4.5 Reaksjonen E2

Eksempler

Animasjonene i figur 9.8 er en representant for trajektorieforløp som ender med dannelse av 2-metylpropen, $(\text{Me})_2\text{CCH}_2$, og en protonert vanddimer, $(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})\text{H}^+$. Den samlede støtparameter er i dette tilfellet $B = 6.01$ Å, og nukleofilen A tilføres $E_{\text{add}} = 0.15$ eV før Gaussian regner ut systemets marsj på flaten B3LYP/6-31G i $t = 1258$ fs. Plottene av R i figur 9.9 viser hvordan avstandene $R(\text{C}_\alpha\text{O})$, $R(\text{C}_\alpha\text{O}^*)$, $R(\text{OO}^*)$ og $R(\text{CH})$ - se seksjon 8.4.4 for definisjon av den siste størrelsen - utvikler seg med tida t i denne bimolekylære reaksjonen.

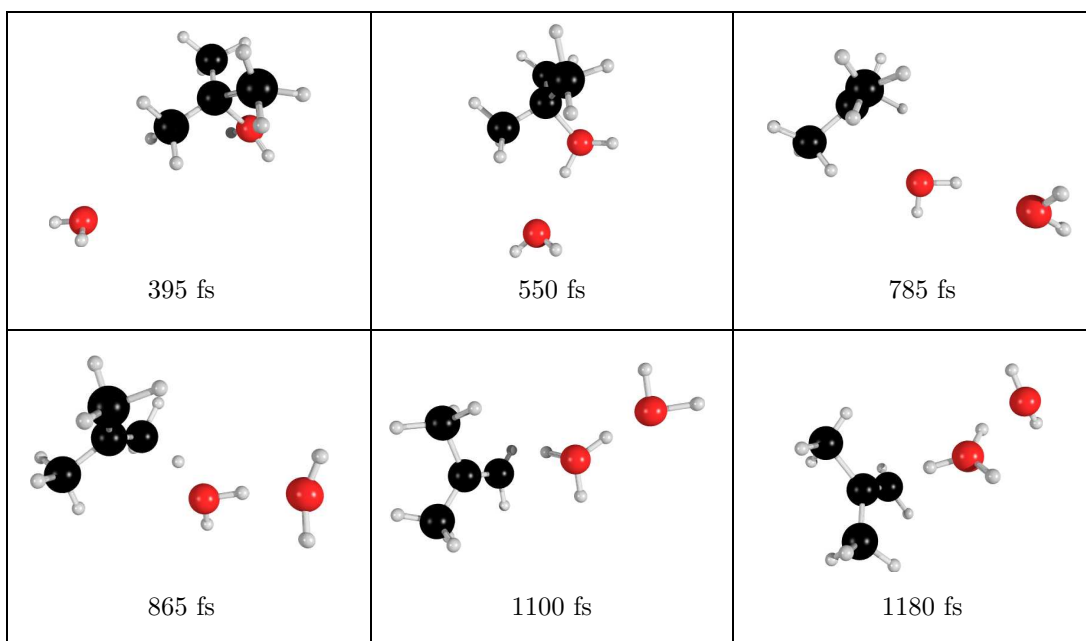
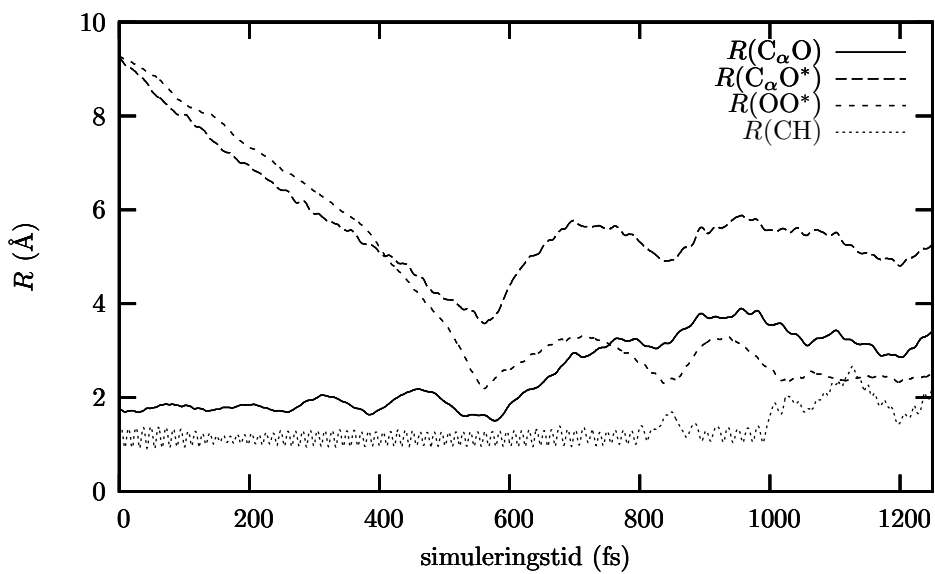
Sekvensen av bilder i figur 9.8 viser eliminasjonsreaksjonen E2. Legg spesielt merke til TS(E2) ved 865 fs hvor den *felles* innsatsen til vannmolekylene bidrar til å fjerne ett H-atom fra alkylstrukturen. Arrangementet som vises ved 1180 fs minner meget om E2-komplekset. I følge plottene i figur 9.9 utsettes karbon–hydrogen-bindingen for harde angrep når $t \geq 865$ fs.

Fremstillingen av eliminasjonsreaksjonen i figurene 9.8 og 9.9 tyder på at de to vannmolekylene til sammen er kapable til å tilrane seg H-atomet fra karbokasjonen. *Protonaffiniteten* PA til *vannklustere* $(\text{H}_2\text{O})_n$ viser seg å øke med størrelsen; slik at dimeren $(\text{H}_2\text{O})_2$ har større muligheter til å adopterer ett proton enn ett vannmolekyl som opererer alene. Teoretiske beregninger på nivået MP2/6-31G* av Uggerud og Bache-Andreassen, se referanse [3], estimerer PA for H_2O og $(\text{H}_2\text{O})_2$ til henholdsvis 704 kJ/mol og 839 kJ/mol. Litteraturverdiene, se eksempelvis i NISTs Chemistry WebBook hvor nettadressen oppgis i referanse [41], tilsier at PA for H_2O er 691 kJ/mol mens dimeren har verdien 806 kJ/mol.

Fra E2-kompleks til dissosiasjon

En skulle forvente at en trajektorie som først røper at atomene til A og B danner O-komplekset, går over TS(E2) og endelig danner E2-komplekset, vil i sin *fortsettelse* dokumentere at det dannes fritt alken og en protonert vanddimer - slik at hele seansen kan klassifiseres som en bimolekylær eliminasjonsreaksjon. Slik er det ofte, men neppe *alltid!*

Figur 9.8: Eliminerasjonsreaksjonen E2 - se del III

Figur 9.9: Avstandene R i reaksjonen E2

I enkelte tilfeller kan man observere at det nydannede E2-komplekset, se siste bildet i figur 9.8, *ikke* dissosierer til produktene $(Me)_2CCH_2$ og $(H_2O)(H_2O)H^+$, snarere at alkenet trekker *tilbake* ett H-atom fra den protonerte vanddimeren. Deretter separeres kationet $t-Bu^+$ og dimeren $(H_2O)(H_2O)$ slik at transformasjonen rettmessig fortjener å bli betegnet som en dissosiasjon - og ikke som reaksjonen E2.

Slike eksempler viser at en løper en viss *risiko* - som absolutt er til stede om den *reversible* reaksjonsmodellen i figur 9.2 danner et bakteppe av forståelse i simuleringene - ved å plassere et observert reaktivt forløp i én bestemt gruppe basert på dannelse av produktkomplekser alene. Tidsutviklingen til slike strukturer trenger ikke å følge forventningene.

Forekomst

7 av 122 numeriske eksperimenter, der programpakken Gaussian og teorinivået B3LYP/6-31G benyttes, resulterer i alkendannelse. I 2 av 20 kollisjonsforsøk mellom A og B, hvor DALTON gjør regnejobben og kombinasjonen B3LYP/4-31G er teorinivået, fører til eliminasjonsreaksjoner av typen E2.

9.4.6 Reaksjonen S_N2_B og dens avarter

Eksempler

Resultatet av kollisjonseksperimentet som vises i figur 9.10 må klassifiseres som en nukleofil substitusjonsreaksjon av den mekanistiske sorten S_N2_B . Tidsutviklingen til systemets kjerner bestemmes i dette tilfellet i $t = 300$ fs av gjentatte energi- og gradientberegninger med DALTONs rutiner, $B = 4.11$ Å og $E_{add} = 0.20$ eV. Størrelsene $R(C_\alpha O)$, $R(C_\alpha O^*)$ og $R(OO^*)$ avtegnes i figur 9.11 etter hvert som atomene forflytter seg.

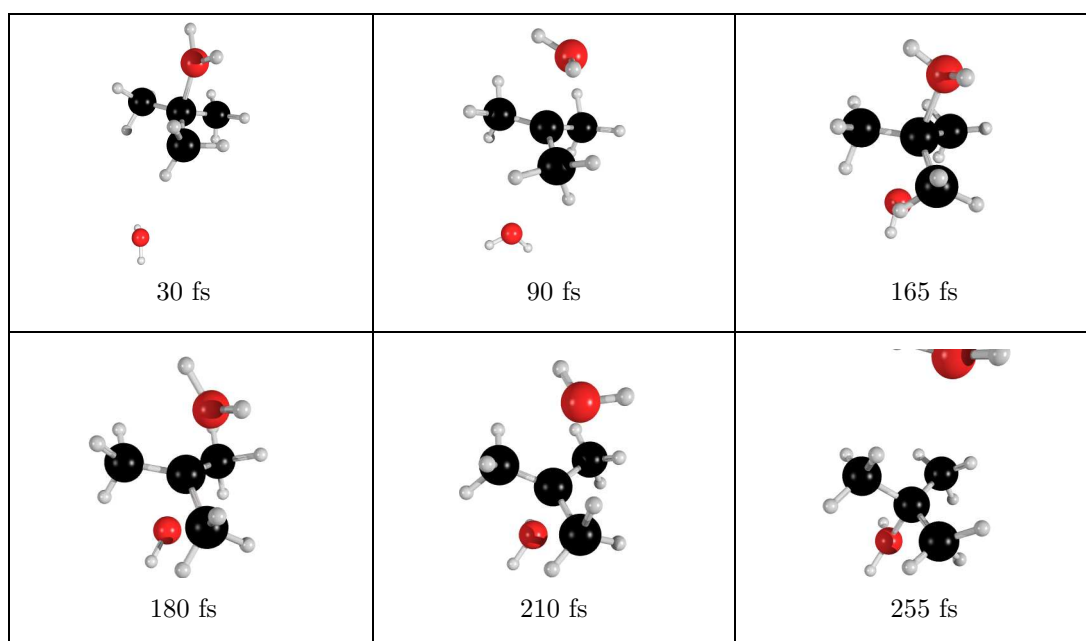
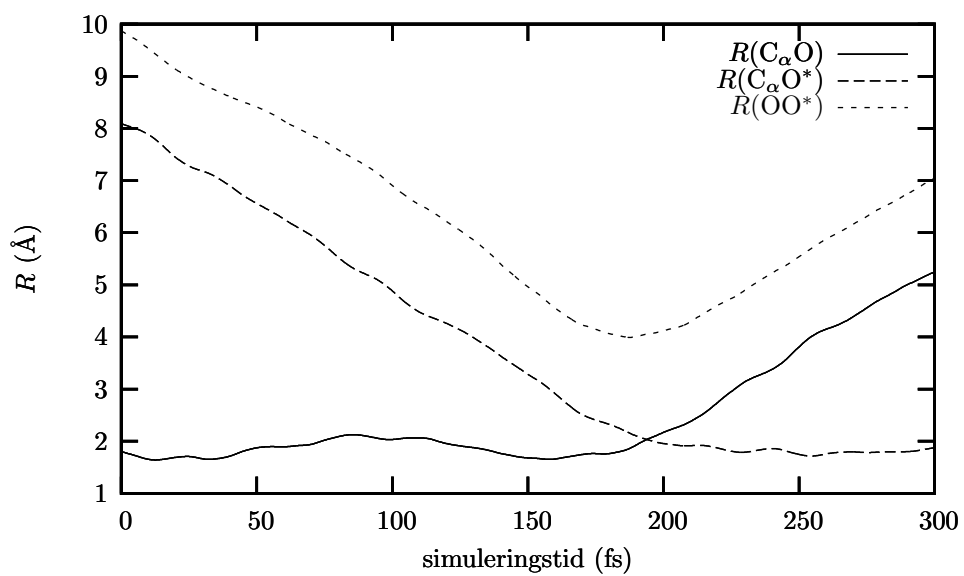
Bildene i figur 9.10 viser at nukleofilens bakholdstilmærmer leder til at systemet *stimuleres* til det trigonale bipyramidale klimakset $TS(S_N2_B)$. Etter $t = 180$ fs ender trekantdramaet med at H_2O^* binder seg til alfakarbonet, og nukleofugen driver vekk.

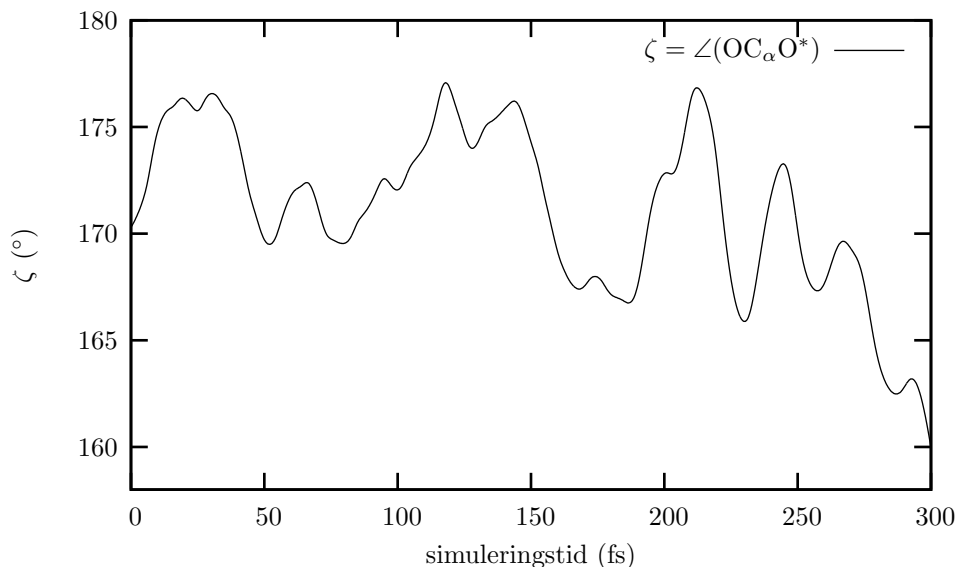
Tidsutviklingen til vinkelen $\zeta = \angle(OC_\alpha O^*)$, som defineres i seksjon 8.2.3, fremstilles i plottet 9.12. I referanse [1], *Fundamentals of Organic Chemistry* av McMurry, kan man lese at reaksjonen S_N2_B "takes place in a single step without intermediates when the entering nucleophile attacks the substrate from a direction 180° away from the leaving group." Tidsutviklingen til vinkelen ζ i figur 9.12 viser imidlertid at atomene O^* , C_α og O *aldri* befinner seg på en *helt rett linje* i Waldens bakholdreaksjon. De teoretiske estimatene av de geometriske størrelsene for C-komplekset i seksjon 8.2.3 gir heller ikke holdepunkter for å si at den invertive igangsetteren, C-komplekset, oppfyller at $\zeta = 180^\circ$.

Varianter av S_N2_B

Bildene i figur 9.10 er muligens et *skole-eksempel* på hvordan transformasjonen S_N2_B kan tenkes å skje. Men i observasjonsmaterialet finnes det også holdepunkter for å si at de atomære forflytningene i forbindelse med Waldens invertive reaksjon ikke nødvendigvis må reprodusere bevegelsene i figur 9.10.

Figur 9.10: Kollisjonsaktivert Walden-inversjon - se del III

Figur 9.11: Avståndene R i Waldens inversjon

Figur 9.12: Tidsutviklingen til ζ i Waldens transformasjon

Kommentar: Figuren over viser at vinkelen ζ varierer forholdsvis lite i dette vellykkede bakholdsangrepet - i samsvar med de visuelle inntrykkene som figur 9.10 gir.

Ett numerisk kollisjonseksperiment i DALTONs virtuelle laboratorium - med betingelsene $B = 2.13 \text{ \AA}$ og $E_{\text{add}} = 0.20 \text{ eV}$ - viser at reaktantene etter 400 fs danner en kjernekonstellasjon som ligner meget på O-komplekset. Trajektorien kjøres videre, og det observeres at nukleofilen H_2O^* beveger seg forbi Me-gruppene og *angriper* C_α fra *baksiden*, omtrent på samme måte som bildet ved $t = 165 \text{ fs}$ viser i figur 9.10. Bindingen $C_\alpha-O$ brister mens O^* knytter seg til akylstrukturens elektrophile karbonatom. Ved $t = 800 \text{ fs}$ ser det ut til at nukleofugen H_2O fjerner seg fra $t\text{-Bu-O}^*H_2^+$ da $R(C_\alpha O) \approx 5 \text{ \AA}$. Lignende forløp kan også simuleres med Gaussian.

Resultatene av kollisjonsforsøkene tyder *ikke* på at det volder stort besvær for den innkommende nukleofilen å forårsake at substratets tetravalente natur endres til et flatt arrangement; idet bindingen $C_\alpha-O$ strekkes kraftig når H_2O^* presser på bakfra. Simuleringene av $t\text{-Bu-OH}_2^+$ i kapittel 7 og de teoretiske energiestimatene knyttet til Waldens inversjon i kapittel 8, viser at energitilførslene som trengs for overgangen $sp^3 \rightarrow sp^2$ er beskjedne for det største substratet. Når bindingen $C_\alpha-O$ strekkes, blir det sentrale karbonatomet mer sårbart for nukleofile bakholdsangrep da elektronskyene til Me-gruppene i den nærmest sp^2 -hybridiserte tilstanden vil virke med mindre repulsive krefter på Nu enn når strukturen er tetravalent.

Siden alfakarbon-oksygen-bindingen er svak, betyr det samtidig at det ikke eksisterer noen sterke termodynamiske krefter for at den skal bli dannet mellom C_α og O^* . I simuleringen av vellykkede bakholdsangrep kommer denne kjensgjerningen gjerne til uttrykk ved at $R(C_\alpha O^*)$ i substitusjonsproduktet har en tendens til å bli vesentlig *lengre* enn eksempelvis likevektsavstanden $R_e(C_\alpha O)$ til $t\text{-Bu-OH}_2^+$ i tabell 7.5. I trajektorier, som beregnes av Gaussian, kan man registrere at reaktantene danner et aktivert kompleks, H_2O fjerner seg fra C_α , H_2O^* danner først binding med C_α på motsatt side som H_2O opprinnelig var bundet til, men etter kort tid forblir $R(C_\alpha O^*) \approx 3.5 \text{ \AA}$ i resten av simuleringen. I seksjon 9.4.7 presenteres en trajektorie der $R(C_\alpha O^*)$ også forblir mye lengre enn den geometrioptimerte størrelsen $R_e(C_\alpha O)$.

Forekomst

5 av i alt 122 kollisjonsforsøk med bruk av Gaussian, teorinivået B3LYP/6-31G og $E_{\text{add}} = 0.15$ eV plasseres i klassen for bakholdsangrep. De samlede støtparametre er $B = 4.81 \text{ \AA}$, 0.52 \AA , 3.12 \AA , 2.50 \AA og 0.23 \AA . Vannmolekylet kan i utgangspunktet komme bakfra, slik figur 9.10 viser, men også forfra. 2 av i alt 20 trajektorier som baseres på simuleringer i DALTON med kombinasjonen B3LYP/4-31G sorterer under reaksjonen $S_{\text{N}2\text{B}}$, og $B = 2.14 \text{ \AA}$, 4.11 \AA .

9.4.7 Reaksjonen $S_{\text{N}2\text{F}}$ og dens avarter

Eksempler

I denne seksjonen presenteres noen smakebiter på kurtiser mellom reaktantene A og B som leder til *retentive* utfall. Figurene 9.13, 9.15 og 9.17 er eksempler på transformasjoner som følger - eller i hvert fall er utgaver av - den mekanistiske forskriften $S_{\text{N}2\text{F}}$.

I det første eksemplet, se figur 9.13, er den samlede støtparameteren $B = 5.01 \text{ \AA}$ og $E_{\text{add}} = 0.15$ eV. Systemets atomer beveger seg på energiflaten B3LYP/6-31G, og bevegelsesligningene løses i $t = 1180$ fs i Gaussian. Simuleringen som ligger bak fremstillingen i det neste eksemplet, se bildene i figur 9.15, tar også utgangspunkt i teorinivået B3LYP/6-31G og metoder av femte orden - og bygger ellers på initialbetingelsene $B = 2.11 \text{ \AA}$ og $E_{\text{add}} = 0.15$ eV. Tidsutviklingen til de atomære forflytningene følges i $t = 940$ fs. Bildene i figur 9.17 kan skaffes til veie ved å la DALTON regne ut kjernebevegelserne på flaten B3LYP/4-31G i $t = 800$ fs etter innmating av størrelsene $B = 1.49 \text{ \AA}$ og $E_{\text{add}} = 0.20$ eV i kollisjonsoppsettet. De interatomære avstandene $R(\text{C}_\alpha\text{O})$, $R(\text{C}_\alpha\text{O}^*)$ og $R(\text{OO}^*)$ avledet fra de tre beregningene som kommer til uttrykk i figurene 9.13, 9.15 og 9.17 plottes opp i figurene 9.14, 9.16 og 9.18.

Reaksjonstiden til transformasjonene $S_{\text{N}2}$

Direkte kollisjoner mellom A og B som resulterer i transformasjonene $S_{\text{N}2}$ og deres avarter gir grunnlag for å *antydde* at substitusjonstransformasjonen $S_{\text{N}2\text{F}}$ antakelig tar *lenger* tid enn den mekanistiske varianten $S_{\text{N}2\text{B}}$. Bakholdsprosessen som fremstilles i seksjon 9.4.6, se figur 9.10, tar bare noen få hundre femtosekunder. Men dersom man skal få til transformasjoner av typen $S_{\text{N}2\text{F}}$, som eksemplifiseres i figurene 9.13, 9.15 og 9.17, må man som et absolutt minimum kunne følge atomenes ferd i et firesiftret antall femtosekunder.

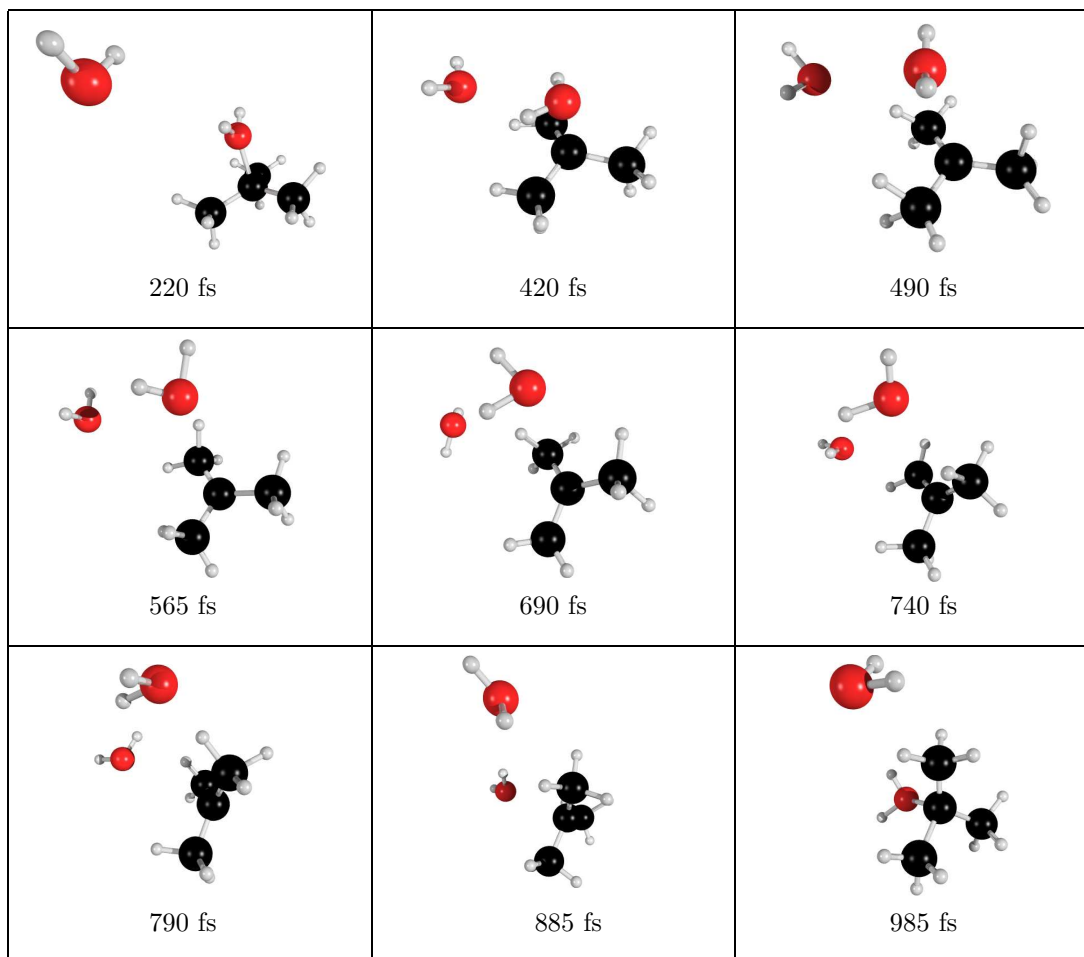
Disse erfaringene står heller ikke i et motsetningsforhold til enkelte simuleringer i kapittel 8, der blant annet overgangen fra $\text{O}_{\text{komp}}(\text{t} - \text{Bu} - \text{OH}_2^+ \cdots \text{O}^*\text{H}_2)$ over $\text{TS}(S_{\text{N}2\text{F}})$ til produktkomplekset $\text{O}_{\text{komp}}(\text{t} - \text{Bu} - \text{O}^*\text{H}_2^+ \cdots \text{OH}_2)$ tar minst 1000 fs, se i seksjon 8.4.3. Siden O-komplekset er mer stabilt enn C-komplekset, er det ikke overraskende at forsidesubstitusjonen kan være mer tidkrevende enn Waldens inversjon.

Forside og bakside

Substratets alfakarbon C_α er omgitt av tre metylgrupper. Romkoordinatene til karbonatomene i metylgruppene kan benyttes til å finne ligningen for planet \mathcal{P} som går gjennom disse tre punktene P, Q og R. *Kryssproduktet* $\mathbf{PQ} \times \mathbf{PR}$ står ortogonalt på både \mathbf{PQ} og \mathbf{PR} , og er derfor en *normalvektor* $\mathbf{n} = (a, b, c)$ til \mathcal{P} . Da $\text{P}(x_0, y_0, z_0) \in \mathcal{P}$ er planet gitt ved ligningen:

$$\mathcal{P}: ax + by + cz + d = 0 \text{ der } d = -(ax_0 + by_0 + cz_0) \quad (9.10)$$

Figur 9.13: Eksempel 1 - retentiv transformasjon - se del III



Kommentar: Kjeden av atomære forflytninger representerer et nukleofilt forsideangrep som resulterer i reaksjonen S_N2_F .

Avstanden h fra punktet $E(x_1, y_1, x_1)$ til planet \mathcal{P} i ligning (9.10) er lik:

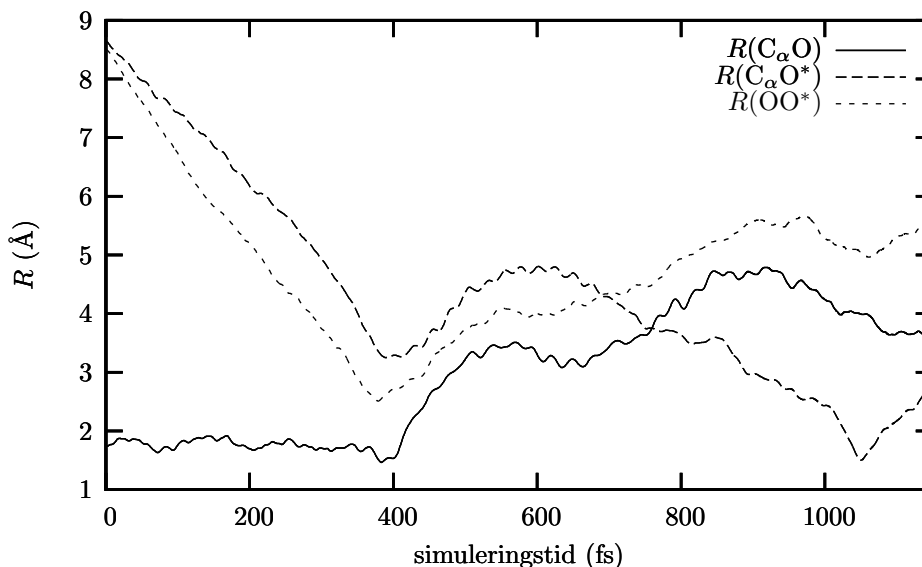
$$h = \frac{ax_1 + by_1 + cx_1}{\sqrt{a^2 + b^2 + c^2}} \quad (9.11)$$

Fortegnet til brøken ¹¹ i ligning (9.11) forteller om *hvordan* punktet E ligger i forhold til \mathcal{P} . Om brøken er *positiv*, ligger E på den siden av planet som $\mathbf{n} = (a, b, c)$ peker mot. Hvis brøken er *negativ*, befinner E seg på den siden som normalvektoren \mathbf{n} *ikke* peker mot.

Planet \mathcal{P} deler det tre-dimensjonale rommet, tumleplassen til atomene i de numeriske eksperimentene, i to: Mengden av de punkter som ligger på den siden som \mathbf{n} peker mot, og de som ikke gjør det. Dersom punktet E representerer posisjonen til massesenteret til den innkommende nukleofilen H_2O^* i kollisjonsforsøkene, hvor romkoordinatene til O^* kan benyttes, vil størrelsen h mellom O^* og \mathcal{P} i alkylstrukturen kunne være både positiv, negativ og null ¹². I slike utregninger er det viktig

¹¹Egentlig skal tellerens *absoluttverdi* i ligning (9.11) benyttes.

¹²I dette tilfellet ligger E selv i planet, noe som ikke er usannsynlig

Figur 9.14: R i eksempel 1 - retentiv transformasjon

Kommentar: Tidsutviklingen til $R(\text{C}_\alpha\text{O}^*)$ gir inntrykket av - som i figur 9.13 - at nukleofilen H_2O^* binder seg til C_α .

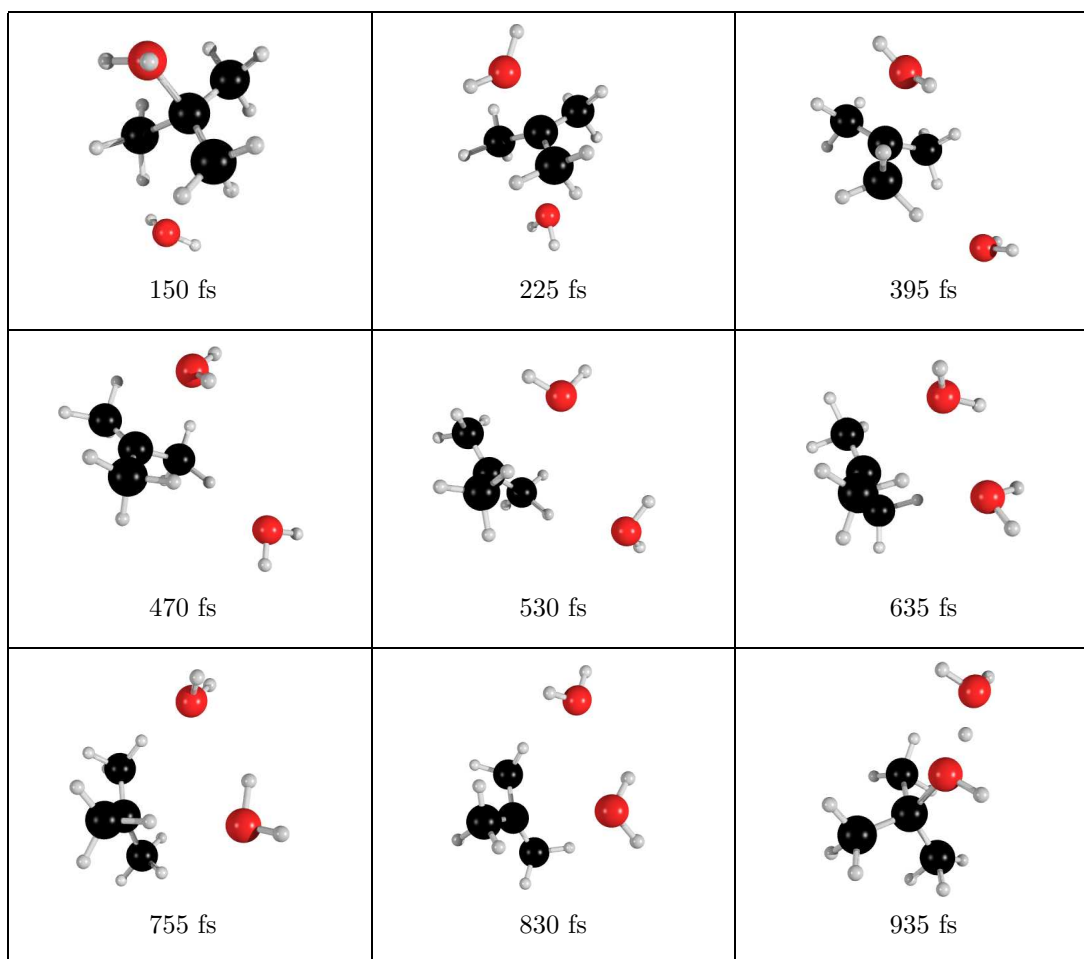
at vektorene \mathbf{PQ} , \mathbf{PR} og \mathbf{n} konsekvent danner et høyresystem.

På bakgrunn av substratets geometriske natur i likevekt kan en danne en vektor som er parallell med det tenkte linjestykket som forbinder atomet C_α med O. Denne vektoren $\mathbf{C}_\alpha\text{O}$, som peker mot O-atomet, inneholder opplagt en komponent som er parallell med \mathbf{n} til \mathcal{P} . Men siden alfakarbon-oksygen-bindingen er svak, og målet er å bryte den; kan det være uheldig å knytte begreper som *forside* og *bakside* til den retningen som $\mathbf{C}_\alpha\text{O}$ kan peke i under simuleringene. Da er det er rensligere å si at alle punkter i rommet som ligger på den siden av planet \mathcal{P} som \mathbf{n} peker mot forbindes med alkylstrukturens *forside*, resten med *baksiden*. Når trajektorieresultatene skal kommenteres, kan det være hensiktsmessig å knytte karakteristikken *forside* og *bakside* opp til et mer presist begrepsapparat fra romgeometrien.

For trajektoriene som ligger til grunn for figurene 9.13 og 9.17 er avstanden h positive størrelser ved simuleringenes begynnelse. Men brukes ligningene (9.10) og (9.11) på det andre eksemplet - se figur 9.15 - vil man regne ut at størrelsen $h < 0$ Å, som innebærer at \mathbf{n} til \mathcal{P} *ikke* peker mot den innkommende nukleofilen. Utviklingen av de atomære forflytningene i de første tohundre femtosekundene i figur 9.15 synes å ha meget til felles med transformasjonen $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{B}}$ som illustreres i figur 9.10 tilhørende seksjonen 9.4.6: Nukleofilen $\text{A} = \text{H}_2\text{O}^*$ nærmer seg substratets alfakarbon C_α på samme vis som i et velregissert bakholdsangrep. I følge de to første bildene - ved $t = 150$ fs og $t = 225$ fs - i figur 9.15 er det opplagt at størrelsen h øker idet nukleofilen nærmer seg planet \mathcal{P} , som metylgruppens karbonatomer i den protonerte alkoholen utspenner. A makter imidlertid ikke å bringe systemet til det kritiske arrangementet $\text{TS}(\text{S}_{\text{N}}2_{\text{B}})$, og nukleofilen beveger seg rundt metylgruppene og gjennom \mathcal{P} - før det innkommende molekylet interfererer med t-Bu-OH_2^+ på den siden av planet som \mathbf{n} peker mot. For simuleringstider $t \geq 530$ fs, tyder fremstillingen i figur 9.15 på at $h > 0$.

I det første simuleringseksemplet for den bimolekulære transformasjonen $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{F}}$, se figur 9.13, befinner vannmolekylet H_2O - som opprinnelig var knyttet til C_α på substratets *forside* - seg på *baksiden* etter transformasjonen da $h < 0$ ved beregningens slutt.

Figur 9.15: Eksempel 2 - bakfra og så forfra - se del III

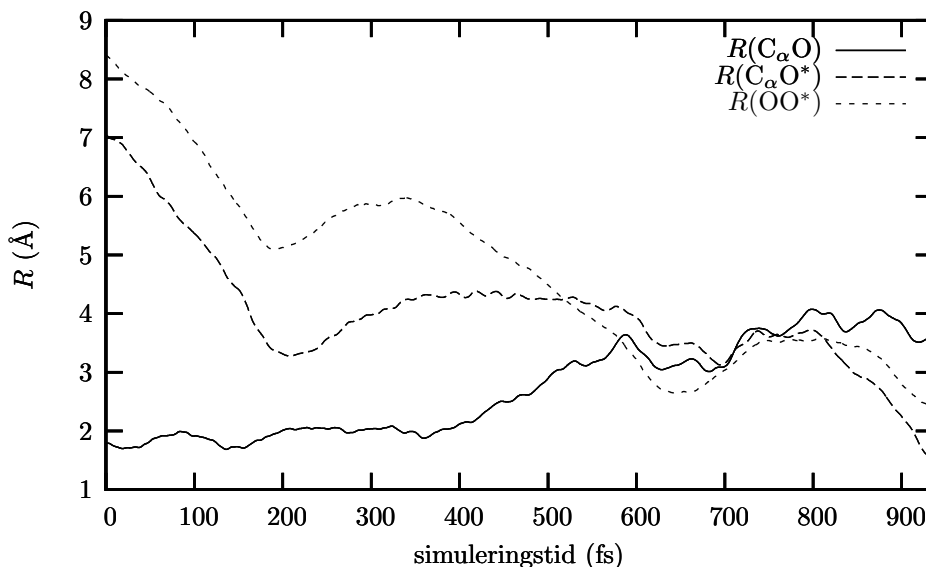


Kommentar: Nukleofilen H_2O^* angriper substratet først fra baksiden, deretter fra forsiden før den fortrenger H_2O og binder seg til C_α .

Basert på trajektorieberegningene som ligger bak figurene 9.13 og 9.15 finnes det ingen grunn til å tro at reaksjonsalternativet S_N2_F krever at nukleofilen H_2O^* i utgangspunktet må oppholde seg på substratets forside, og at det utgående vannmolekylet H_2O etter substitusjonen skal befinne seg på bare én bestemt side av planet \mathcal{P} .

Avarter av transformasjonen S_N2

I kollisjonssimuleringen som figur 9.17 illustrerer, brytes bindingen $C_\alpha-O$ og tidstviklingen til $R(C_\alpha O)$, se figur 9.18, røper at H_2O etterhvert fjerner seg fra $t-Bu^+$ og H_2O^* . Disse to figurene viser også at det kan reises en berettiget tvil om prosessen resulterer i at tilknytningen mellom alkylstrukturen og H_2O^* bare blir av den *kovalente* sorten: Avstanden mellom C_α og O^* ser ut til å overskride bindingslengden til den protonerte alkoholen i likevekt med omlag 2 Å; da $R(C_\alpha O^*) \approx 4$ Å i mange hundre femtosekunder etter at H_2O beveger seg bort fra det ene substitusjonsproduktet. Kraftene som holder konstellasjonen $t-Bu^+ \cdots O^*H_2$ sammen, når $t \geq 650$ fs

Figur 9.16: R i eksempel 2 - bakfra og så forfra

Kommentar: De interatomære avstandene R bekrefter det bildene i figur 9.15 viser: forsidearrangementet O-komplekset dannes. Men kjøres denne beregningen videre, ryker produktkomplekset og $t\text{-Bu-O}^*\text{H}_2^+$ og H_2O separeres. Ved $t = 1862$ fs er $R(\text{C}_\alpha\text{O}) = 6.52$ Å.

i figuren 9.17, skyldes antakelig like mye effekten av ion-dipol-vekselvirkninger som kovalente innslag.

Dersom man henter ut kjernekoordinatene \mathbf{R} til den *protonerte alkoholen*, som vises i figur 9.17 ved $t = 650$ fs, og foretar en *geometrioptimering* på nivået B3LYP/6-31G, finnes et *stasjonært punkt* på *substratets energiflate* som har 0.16 eV høyere energi, $E_{e,\text{ZPVE}}$, enn likevekts-strukturen, som kjennetegnes ved at vannmolekylet er kovalent bundet til C_α . Den minste positive frekvensen til dette arrangementet er $\omega_{\min} = 40.1$ cm^{-1} , og avstanden mellom alfakarbonet og vannmolekylets O-atom estimeres til 3.48 Å. Vannmolekylet ligger over den ene Me-gruppa, og avstanden mellom et H-atom på Me-gruppa og O-atomet er bare 1.66 Å. En karbon-hydrogen-binding, pekende mot oksygenatomet, på *metylgruppa* er 1.17 Å lang - som oppfattes å være et argument for at *komplekset* $t\text{-Bu}^+ \cdots \text{O}^*\text{H}_2$ holdes sammen av ikke-bundne elektrostatiske krefter. Eksemplet i figur 9.17 synliggjør derfor det faktum at dynamiske simuleringer kan være til hjelp for å finne minima på molekylære potensialflater - som ellers vanskelig lar seg avdekke med geometrioptimeringer *alene*.

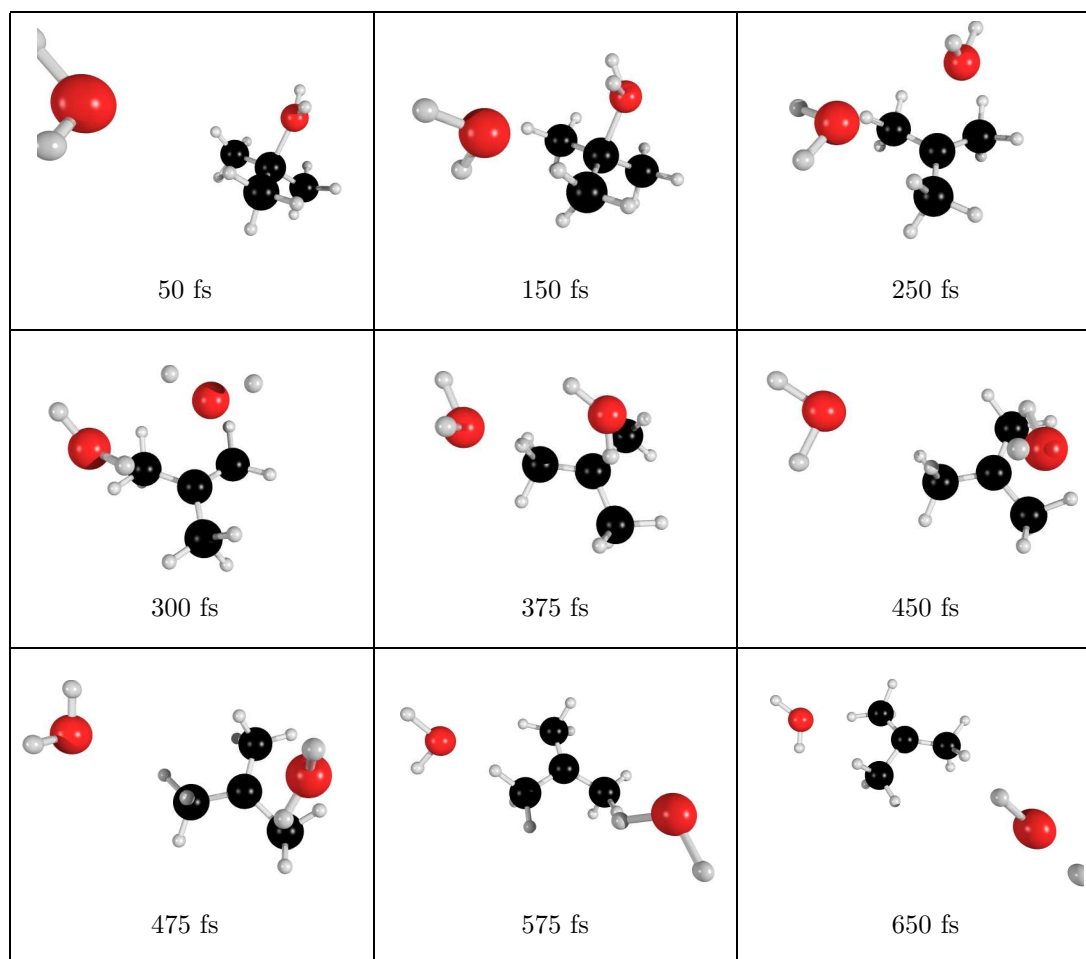
Sluttresultatet i figur 9.18, hvor $R(\text{C}_\alpha\text{O}^*)$ synes å bli lang, er på ingen måte overraskende: De kvantekjemiske beregningene i kapittel 7, som skulle belyse stabiliteten og oppførselen til substratene i gassfase, mer enn antyder at en betydelig andel av de tyngste substratene kan forventes å bli funnet i en slik tilstand.

Når reaktantene kolliderer, kan det forventes at nukleofilen A i mange tilfeller vil avgi energi til substratet B. Denne overføringen kan lede til at substratets moder blir eksiterte ¹³, som kommer til uttrykk ved at eksempelvis lengden av karbon-oksygen-bindingen overgår likevektsavstanden i den geometrioptimerte strukturen.

Dersom en kjede av atomære forflytninger forløper som figur 9.17 viser i *reaktoren*, som benyttes i *massespektrometriske undersøkelser*, vil man temmelig sikkert fastslå at reaktantene gjennomgikk en bimolekylær substitusjonsreaksjon av typen

¹³Moder med forholdsvis lave vibrasjonsfrekvenser ω_i er de enkleste å eksitere.

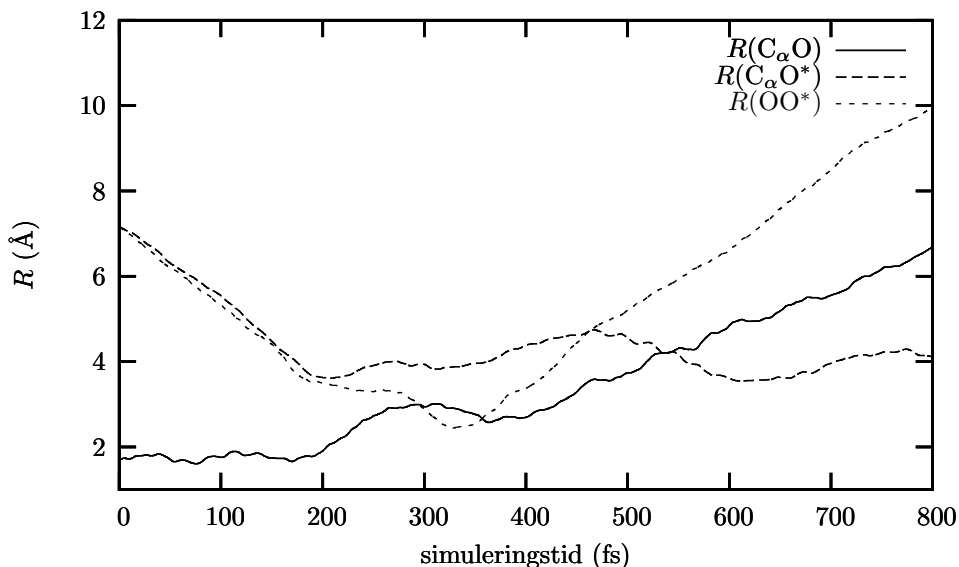
Figur 9.17: Eksempel 3 - variant av forsideombyting - se del III



Kommentar: Det innkommende vannmolekylet H_2O^* trenger vekk det fastbundne H_2O , men det kan diskuteres om det virkelig dannes en kovalent binding mellom C_α og O^* : $\text{R}(\text{C}_\alpha\text{O}^*)$ synes å forbli i største laget.

$\text{S}_{\text{N}}2$. Begrunnelsen for at slike transformasjoner skjer baseres på nøyaktig veiing: arrangementet t-Bu-OH_2^+ vil *ikke* ha samme masse som konstellasjonen $\text{t-Bu}^+ \cdots \text{O}^*\text{H}_2$ da O og O^* er ulike utgaver av samme grunnstoff. Man kan også tenke seg at bakholdsreaksjonen $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{B}}$ ender med frie substitusjonsprodukter i form av H_2O og et karbokation t-Bu^+ knyttet til H_2O^* gjennom ikke-bindende vekselvirkninger. Poenget med disse betraktningene er ikke å forsøke og gjendrive påstander som støttes av massespektrometriske studier, se kilde [3], om at reaksjonene kalt $\text{S}_{\text{N}}2$ faktisk skjer, snarere å påpeke at selv om de "rette" substitusjonsproduktene registreres, er ikke det et endelig bevis for at bindinger dannes og brytes *fullstendig simultant* slik som bimolekylære forskrifter krever. Dersom beregningen som ligger bak figur 9.17 fanger opp viktige sider av den kjemiske virkeligheten til det tertiære systemet $[\text{H}_2\text{O}^*, \text{t-Bu-OH}_2^+]$, er det store muligheter for at *avarter* eller ulike *varianter* av de bimolekylære substitusjonsreaksjonene også klassifiseres som rene treff av typen $\text{S}_{\text{N}}2$ i eksperimentelle sammenhenger.

De atomære forflytningene som kommer til uttrykk i figur 9.17 passer heller

Figur 9.18: R i eksempel 3 - variant av forsideombyting

Kommentar: Avstandene R genereres fra de samme regnejobbene som ligger til grunn for figur 9.17. Kjøres simuleringen i ytterligere 400 fs til, slik at total simuleringstid er $t = 1200$ fs, blir $R(\text{C}_\alpha\text{O}^*) = 4.12$ Å og $R(\text{C}_\alpha\text{O}) = 12.2$ Å.

ikke med den mekanistiske forskriften $\text{S}_{\text{N}}1$: Bildene i denne fremstillingen viser *ikke* en "spontaneous loss of the leaving group before the incoming nucleophile approaches" slik *Fundamentals of Organic Chemistry* av McMurry i referanse [1] krever. Da transformasjonen $\text{S}_{\text{N}}1$ går over *to* trinn, ikke *ett* som den bimolekylære varianten, forventes det at reaksjonstiden blir lenger for det unimolekylære alternativet.

Kombineres N -elektronmodellene B3LYP og MP2 med basissettet 6-31G* viser simuleringresultatene fra kapittel 7 at det største substratet $t\text{-Bu-OH}_2^+$ i gassfase neppe foreligger slik at det kan være snakk om "spontaneous loss" for alle disse molekylene i NVT -ensemblet.

Substitusjon av PES

Dersom enkelte trajektorier viser interessante kjernebevegelser på én bestemt BO-flate, kunne man tenke seg å *erstatte* det anvendte teoretiske nivået med andre kombinasjoner av N -elektronmodeller og basissett, og deretter la regneprogrammet forsøke og løse Hamiltons ligninger på nytt. Hensikten med denne prosedyren knytter seg til håpet om at systemets dynamiske utvikling vil *kopieres* - når dets atomer beveger seg i en mer *sofistikert* topografi.

For å tydeliggjøre hvilke anskuelser som ligger bak *den teoretiske substitusjonen*, hvordan dette kan skje i praksis og om en slik ombyting kan tilføre ny reaksjonsdynamisk innsikt, er det hensiktsmessig å ta utgangspunkt i konkrete simuleringer. I et kollisjonsforsøk er systemets samlede støtparameter $B = 5.27$ Å og nukleofilen tilføres bevegelsesenergien $E_{\text{add}} = 0.15$ eV i startblokken representert ved figur 9.1. Reaktantene, A og B, er tilfeldig rotert i forhold til hverandre, og akkurat i dette tilfellet ligger A på den siden av planet \mathcal{P} som normalvektoren \mathbf{n} peker mot ved $t = 0$ fs. Filer med faseinformasjon, \mathbf{R} og \mathbf{P} , mates inn i Gaussian og bevegelsesligningene løses på flaten B3LYP/6-31G. I det virtuelle laboratoriet kan en beskue at den positive størrelsen h avtar idet A fanges inn av B - nesten på samme måte ved $t = 420$ fs i figur 9.13 Etter drøye 450 fs ser det ut til at A og B danner et ak-

tivert kompleks AC, som kan være forløperen til en vellykket retentiv substitusjon. Men tidsutviklingen videre røper at AC faller fra hverandre til frie reaktanter igjen; og resultatklassen i seksjonen 9.4.3 får påfyll.

Trajektorier som *underveis* danner forsidekonstellasjoner, som i figur 9.13 ved $t = 565$ fs, er opplagte kandidater til å bli kjørt på nytt under et annet teoriregime. Den *eneste* endringen som må gjøres i Gaussians input-filer er å *substituere* nivået B3LYP/6-31G med B3LYP/6-31G*; de andre initialbetingelsene beholdes. I følge betraktningene i teoriseksjonen 3.2, forventes det at inklusjon av *polarisasjons-funksjoner* på de tyngste atomene vil gi en mer nøyaktig beskrivelse av den dynamiske utviklingen til systemet.

Benyttes teorinivået B3LYP/6-31G* i simuleringen identifiseres O-komplekset ved 554 fs. Når $t = 831$ fs brytes reaktantkomplekset opp. Følges utviklingen i 263 fs til, kan det registreres at nukleofilen H_2O^* befinner seg rett over C_α , som indikerer at størrelsen $h > 0$. Det andre vannmolekylet H_2O har krysset planet \mathcal{P} , og befinner seg *ikke* lenger på den siden av \mathcal{P} som dets normalvektor \mathbf{n} peker mot slik at $h < 0$. Ved simuleringens slutt, der $t = 1368$ fs, foreligger en situasjon som har meget til felles med det bildet som vises frem i figur 9.13 når $t = 985$ fs, og hele seansen kan betegnes mer som en retentiv forvandling - og ikke som tilbakedissosiasjon til reaktanter.

Dette eksemplet viser at en av og til kan lykkes med å frembringe interessante trajektorier beregnet på et høyere nivå fra initialbetingelser, representert av vektorene \mathbf{R} og \mathbf{P} , som fikk atomene til A og B til å bevege seg på en bestemt måte på en mindre nøyaktig modell for PES. Men det finnes ingen garantier for at to trajektorier - hvis bygger på identiske initialbetingelser, bortsett fra *ulike* N -elektronmodeller og basissett - vil kvalitativt sett fremstå som *like* etter mange integrasjoner.

Forekomst

Gaussian predikerer at 6 av 122 klassiske trajektorier på energiflaten B3LYP/6-31G viser kjernebevegelser som faller innenfor rammen til substitusjonsforskriften $\text{S}_\text{N}2_\text{F}$ med samplede støtparametre $B = 5.01 \text{ \AA}$, 2.11 \AA , 3.65 \AA , 1.85 \AA og 2.86 \AA , 2.37 \AA . Figur 9.17 er det eneste eksemplet fra DALTON og flaten B3LYP/4-31G som hører hjemme i denne kategorien.

9.4.8 Dannelse av stabilt O-kompleks

Alle geometrioptimeringer i kapittel 8 tilsier at strukturen $\text{O}_{\text{komp}}(\text{t-Bu-OH}_2^+ \cdots \text{O}^*\text{H}_2)$ danner et minimum på PES til systemet $[\text{H}_2\text{O}, \text{t-Bu-OH}_2^+]$. *Ab initio* dynamiske simuleringer tyder på at dette arrangementet kan ha lang levetid. Dersom estimert CPU-konsum i tabell 9.2 legges til grunn, vil $t = 1000$ fs være *lenge* i denne konteksten - som egentlig er et meget lite tidsrom i reaksjonsdynamisk sammenheng.

Disse inntrykkene befestes ved at kollisjonseksperimentene ofte resulterer i at reaktantenes atomer forholder seg til hverandre som i O-komplekset i lang tid. Trajektorier som får et utfall der reaktantkomplekset $\text{O}_{\text{komp}}(\text{t-Bu-OH}_2^+ \cdots \text{O}^*\text{H}_2)$ først etableres, vil alltid være interessante å kunne følge videre da teoretiske beregninger tyder på at denne strukturen kan være en *igangsetter* for blant annet transformasjonen $\text{S}_\text{N}2_\text{F}$. Problemet er det kreves mye regnekraft å følge tidsutviklingen til dette arrangementet i flere tusen femtosekunder - om hybridfunksjonalen B3LYP skal benyttes sammen med settene 4-31G og 6-31G - og det finnes grenser for hvor store ressurser det kan legges ned i hver trajektorie.

Av hensyn til CPU-konsumet må derfor noen utfall av de numeriske eksperimentene plasseres i en gruppe som kjennetegnes ved at den innkommende nukleofilen A fanges inn av substratet B og at bevegelsene til kjernene i komplekset

$O_{\text{komp}}(\text{t-Bu-OH}_2^+ \cdots \text{O}^*\text{H}_2)$ i overskuelig regnetid nærmest bare består av forflytninger om dets likevektsposisjoner.

Forekomst

9 av 122 numeriske eksperimenter, basert på ikke-symplektisk metodikk i Gaussian, fører til dannelse av oksygenkomplekser med så lang levetid at det dessverre blir beregningsmessig vanskelig å fastslå hvilken skjebne $O_{\text{komp}}(\text{t-Bu-OH}_2^+ \cdots \text{O}^*\text{H}_2)$ møter. 3 av 20 kollisjonsforsøk, tuftet på den tidsreversible metodikken i DALTON, viser lignende utfall.

9.4.9 Hydratisert t-Bu⁺

Årsakene til tilknytningen vannmolekylet H_2O har til alkylstrukturen t-Bu^+ i den protonerte alkoholen t-Bu-OH_2^+ skyldes blandingen av kovalent karakter og ikke-bundne elektrostatisk vekselvirkninger; der det sistnevnte bidraget åpenbart er av stor betydning for det tertiære substratet. Vannmolekylets svake nukleofile egenskaper og den økende stabiliteten til R^+ i rekkefølgen $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{i-Pr}$ og t-Bu gjør seg gjeldende ved at i den kjemiske overgangstilstanden $\text{TS}(\text{S}_{\text{N}}2_{\text{F}})$ for det største systemet, må karbokationen t-Bu^+ oppfattes å være nærmest *hydratisert*.

Mange kollisjonseksperimenter viser også at t-Bu^+ ved simuleringens slutt ofte *omgir* seg med vannmolekyler - der de innbyrdes interaksjonene mellom t-Bu^+ , H_2O og H_2O^* synes å være preget av elektrostatikk og polarisasjon. Simuleringsresultater som plasseres i denne gruppen synes å ha noen fellestrekk: 1) H_2O^* fanges inn enten på forsiden eller baksiden, som svarer til at den innkommende nukleofilen da befinner seg i rommet karakterisert ved at henholdsvis størrelsen $h < 0 \vee h > 0$. 2) Nærværet til H_2O^* fører til at bindingen $\text{C}_{\alpha}\text{-O}$ brytes. 3) I mange tilfeller dannes bindingen $\text{C}_{\alpha}\text{-O}^*$ enten på forsiden eller baksiden, men bare *midlertidig*, og H_2O fjerner seg ikke. 4) Idet t-Bu^+ roterer, vil enten H_2O eller H_2O^* eller begge bevege seg på den siden av planet \mathcal{P} som \mathbf{n} peker mot eller ikke mot. 5) Det er vanlig å observere at det ene vannmolekylet trekker seg et stykke bort fra t-Bu^+ og det andre vannmolekylet, slik at $R(\text{C}_{\alpha}\text{O}^*)$ eller $R(\text{C}_{\alpha}\text{O})$ blir omtrent 5-6 Å, før det fanges inn igjen. 7) I tillegg kan det i enkelte simuleringsforløp observeres at komplekset av den protonerte alkoholen $\text{t-Bu}^+ \cdots \text{X}$, som omtales i seksjon 9.4.7, kan nærmest gjennomgå gjentatte elektrostatisk substitusjoner på følgende måte: $\text{Nu} + \text{t-Bu}^+ \cdots \text{X} \rightleftharpoons \text{t-Bu}^+ \cdots \text{Nu} + \text{X}$. $\text{Nu} = \text{H}_2\text{O}^*$ og $\text{X} = \text{H}_2\text{O}$ kan finnes på både forsiden og baksiden, men ingen av vannmolekylene befinner seg langt unna C_{α} på noe tidspunkt.

Selv om simuleringer av kollisjoner mellom H_2O^* og t-Bu-OH_2^+ fører til forsideangrep, dannelse av AC som ligner meget på $\text{TS}(\text{S}_{\text{N}}2_{\text{F}})$ og at produktkomplekset $O_{\text{komp}}(\text{t-Bu-O}^*\text{H}_2^+ \cdots \text{OH}_2)$ registreres - slik som ved $t = 935$ fs i figur 9.15 - må ikke de etterfølgende kjernebevegelsene vise dannelse av frie produkter: H_2O og $\text{t-Bu-O}^*\text{H}_2^+$. I enkelte beregninger vil den nydannede bindingen $\text{C}_{\alpha}\text{-O}^*$ brytes opp, og utviklingen videre vil preges av at de to vannmolekylene beveger seg rundt karbokationen på både forsiden og baksiden. I kapittel 6 oppfattes t-Bu^+ å være et *intermediat* for reaksjonen $\text{S}_{\text{N}}1$, og slike resultater kan betraktes som *hydratiserte intermediater*. Forløp der $O_{\text{komp}}(\text{t-Bu-O}^*\text{H}_2^+ \cdots \text{OH}_2)$ og $C_{\text{komp}}(+\text{H}_2\text{O}^*\text{-t-Bu} \cdots \text{OH}_2)$ transformeres til $\text{t-Bu}^+ \cdots \text{H}_2\text{O}^* \cdots \text{H}_2\text{O}$, hvor vekselvirkningene mellom molekylene er av ikke-kovalent natur, sorterer neppe under reaksjonene $\text{S}_{\text{N}}2$.

Forekomst

Hele 16 av 122 eksperimenter, med Gaussian, B3LYP/6-31G og $E_{\text{add}} = 0.15$ eV, ender med at de to vannmolekylene beveger seg *rundt* t-Bu^+ . 1 av 20 trajektorier basert på DALTON, B3LYP/4-31G og $E_{\text{add}} = 0.20$ eV viser samme tendens.

9.5 Statistisk fordeling

Underseksjonene 9.4.1-9.4.9 representerer utfallsrommet $\Omega = \{U_1, U_2 \dots\}$ i eksperimentet. U_i er en bestemt *begivenhet* eller *hendelse* svarende til at kjernebevegelsene i systemet $[H_2O, t-Bu-OH_2^+]$ fremtrer på et karakteristisk vis. De *relative frekvensene* $P(U_i)$ for de ulike begivenhetene U_i er å oppfatte som *sannsynligheter*¹⁴ for at de skal skje, og $P(U_i)$ i prosent fremstilles i tabellene 9.3 og 9.4.

Tabell 9.3: $P(U_i)$ basert på Gaussian og ikke-symplektisk metodikk

Utfall U_i	Antall	Sannsynlighet $P(U_i)$ i %
Forbipassering	7	5.7
Elastisk støt	33	27
Tilbakedissosiasjon til reaktanter	28	23
Dissosiasjonsreaksjon	11	9.0
Eliminasjonsreaksjonen E2	7	5.7
Bimolekylær substitusjon S_N2_B	5	4.1
Bimolekylær substitusjon S_N2_F	6	4.9
Dannelse av stabilt O-kompleks	9	7.4
Hydratisert $t-Bu^+$	16	13

Kommentar: Tallmaterialet i tabellen bygger på 122 trajektoriesimuleringer som beregnes av programpakken Gaussian. Modellen for BO-flaten er B3LYP/6-31G.

Tabell 9.4: $P(U_i)$ basert på DALTON og symplektisk metodikk

Utfall U_i	Antall	Sannsynlighet $P(U_i)$ i %
Forbipassering	2	10
Elastisk støt	5	25
Tilbakedissosiasjon til reaktanter	2	10
Dissosiasjonsreaksjon	2	10
Eliminasjonsreaksjonen E2	2	10
Bimolekylær substitusjon S_N2_B	2	10
Bimolekylær substitusjon S_N2_F	1	5.0
Dannelse av stabilt O-kompleks	3	15
Hydratisert $t-Bu^+$	1	5

Kommentar: Tallmaterialet i tabellen bygger på 20 trajektoriesimuleringer som beregnes av programpakken DALTON. Modellen for BO-flaten er B3LYP/4-31G.

Dersom man mener at kjemiske reaksjoner skal knyttes til observasjoner som viser at kovalente bindinger brytes og dannes, viser simuleringresultatene i tabellene 9.3 og 9.4 at flertallet av trajektoriene må betegnes som ikke-reaktive. Et stikk motsatt svar ville ha blitt oppfattet som urealistisk.

Fordelingen av de ulike trajektorieresultatene i tabell 9.4, med bakgrunn i simuleringer av direkte kollisjoner mellom H_2O og $t-Bu-OH_2^+$ på flaten B3LYP/4-31G, viser med all tydelighet at det er nødvendig med et betydelig datamateriale for å kunne forsvare at begrepsapparatet fra statistikk og sannsynlighetsregning brukes for å behandle simuleringresultatene. Om en vil unngå at enhver beregning skal

¹⁴Det er underforstått at $P(U_i)$ som brukes i denne sammenhengen støtter seg på den *frekventistiske definisjonen* av sannsynlighet.

danne sin egen resultatklasse, er det neppe hensiktsmessig å operere med nesten like mange ulike forløp for kjernebevegelser som antall direkte kollisjoner. En tresifret mengde spredningsforsøk er antagelig et absolutt minimum for å kunne få et innblikk i det *mangfoldet* av ulike former for trajektorier som oppstår idet H_2O og t-Bu-OH_2^+ vekselvirker.

9.6 Diskusjon og konklusjon

9.6.1 Modellering

En reaksjonsdynamisk innsikt som bygger på simuleringresultater av *direkte kollisjoner* mellom H_2O og t-Bu-OH_2^+ er åpenbart mer verdifull enn en erkjennelse som bare støttes på å følge tidsutviklingen til de *stasjonære punktene* fra kapittel 8. Gevinsten ved å bruke grunntankene som kommer til uttrykk ved kollisjonsoppsettet i figur 9.1 er å oppdage kjemiske transformasjoner og atomære forflytninger på potensialflaten som ikke kan finnes ved å løse Newtons ligninger for kjernebevegelser om bare konfigurasjonene i seksjon 8.2 først samples. Simulering av *dissosiasjonsreaksjonen*, slik den fremstår i seksjon 9.4.4, lar seg neppe virkeliggjøre med de initialbetingelsene $\Gamma(0)$ som benyttes i kapittel 8.

Simuleringer av sammenstøt mellom to reaktantmolekyler i likevekt gir den mest realistiske og generelle beskrivelsen av kjemien til systemet $[\text{H}_2\text{O}, \text{t-Bu-OH}_2^+]$ i gassfase. For å unngå at de numeriske eksperimentene i dette kapitlet danner et statistisk materiale av *artifacts*, må en *reservasjonsløs* bruk av teorinivåer unngås. Resultatene fra kapittel 8 viser at det er mulig å simulere substitusjonsreaksjonene $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{B}}$ og $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{F}}$ kvalitativt sett riktig *ab initio* til lave regnekostnader om de enkleste teoretiske modellene RHF/STO-3G og RHF/3-21G benyttes. Hartree–Fock-bølgefunksjonen sammen med de minste basissettene overestimerer styrken til bindingen $\text{C}_\alpha\text{-O}$ i t-Bu-OH_2^+ , se oversikt for $D_{\text{e,ZPVE}}$ i tabell 7.5, og eksempelvis den energimessige avstanden fra O-komplekset til strukturen $\text{TS}(\text{S}_{\text{N}}2_{\text{F}})$, se tabell 8.9 for relative energidifferanser på PES, sammenlignet med resultater av høyere ordens beregninger. Brukes RHF i kombinasjon med Pople-basisen 6-31G* eller større sett som en modell for Born–Oppenheimer-flaten i de dynamiske beregningene, beskrives ikke flertallet av substratmolekylene i *NVT*-ensemblet som stabile.

N-elektronmodellen MP2 krever et *betydelig antall* basissettfunksjoner som i følge tabell 9.2 gjør det beregningsmessig for krevende å repetere kollisjonene mellom reaktantene H_2O og t-Bu-OH_2^+ tilstrekkelig mange ganger på en slik energiflate.

Merittene til kombinasjonen B3LYP/6-31G* i de to foregående kapitlene - det være seg gode estimerer for styringsparametre som $D_{\text{e,ZPVE}}$ og energidifferanser relativt til reaktanter - indikerer at denne hybridfunksjonalen kan sammen med *opptil* middels store basissett brukes som modell for PES i de numeriske eksperimentene. De innledende forsøkene i seksjon 9.3 viser at det største systemet $[\text{H}_2\text{O}, \text{t-Bu-OH}_2^+]$ må kunne følges i minimum $t = 1000$ fs. Om *polarisasjonsfunksjonene* sløyfes på karbon- og oksygenatomene i dynamikkberegningene, spares mange CPU-timer. Det er grunn til å tro at nøyaktigheten *reduseres* noe om settet 6-31G erstatter basisen 6-31G* da beskrivelsen av den ulike *elektronfordelingen* i forskjellige retninger i molekylene svekkes. Tetthetsfunksjonalteori er - i likhet med Hartree–Fock - én-dimensjonal i den forstand at bruk av økende antall basissettfunksjoner fører til bedre beskrivelse av Kohn–Sham-orbitalene ϕ_i^{KS} , som introduseres i kapittel 3.

Benyttes ion–molekyl-modellen i seksjon 9.2.3 sammen med middelveidien til den relative hastigheten mellom H_2O og t-Bu-OH_2^+ , skal nukleofilen tilføres den translatoriske energimengden $E_{\text{add}} \approx 0.10$ eV i startblokken gitt ved figur 9.1. Det kan reises en *berettiget kritikk* mot estimeringen av størrelsen E_{add} : På grunn av regnekostnadene settes avstanden ℓ mellom molekylet H_2O og ionet t-Bu-OH_2^+ til

maksimalt 10 Å, mens modellen egentlig krever lengre ℓ . Av hensyn til regnetiden er $E_{\text{add}} \in (0.15 \text{ eV}, 0.25 \text{ eV})$ i kollisjonseksperimentene, som selvfølgelig er langt mer enn $\frac{3}{2}kT$. Allikevel bør ikke E_{add} oppfattes å være en *urealistisk* stor energimengde i denne sammenhengen. Egentlig bør E_{add} - i likhet med støtparameteren B - samples.

Simuleringer av direkte kollisjoner mellom H_2O og $t\text{-Bu-OH}_2^+$ er meget beregningskrevende, men det store CPU-konsumet rettferdiggjøres av *hovedhypotesen* (1.3) og *problemstillingen* (1.5) i kapittel 1. Med bruk av den generelle fremgangsmåten som skisseres i figur 9.1, kunne det ikke forventes at *flertallet* av beregnede trajektorier *verken* er egnet til å styrke eller svekke antagelsen om at tertiære forbindelser kan gjennomgå substitusjonsreaksjonene S_N2 - i samvar med simuleringresultatene som oppsummeres i tabellene 9.3 og 9.4 fra seksjon 9.5.

9.6.2 Sterisk effekt - hensiktsmessig begrep?

Begrepet *sterisk effekt* eller *sterisk tilgjengelighet* brukes i flere sammenhenger til å forklare molekylers eller ioners evne - eller fullstendig mangel på sådan - til å reagere med andre spesier. I *Fundamentals of ANALYTICAL CHEMISTRY*, se kilde [51], argumenterer forfatterne Skoog, West og Holler for at den høye stabiliteten til *EDTA-komplekser* $MY^{(n-4)+}$ med heksadentat ligand skyldes at metallkationene M^{n+} effektivt *skjermes* av de koordinerende atomene i Y^{4-} - og dermed *isoleret* M^{n+} fra potensielle kjemiske angripere i løsningen. McMurry bruker også *skjermingseffekten* i referanse [1] til å begrunne hvorfor tertiære substrater i den organiske kjemien generelt er reaksjonstrege med hensyn på Waldens invertive transformasjon S_N2_B : "*Bulky substrates in which the halid-bearing carbon is shielded from attack by the rest of the molecule should react more slowly than substrates in which the carbon is more accessible.*" Nå er det altså alkylgruppene rundt C_α som reduserer "*the steric accessibility*" i så stor grad at den angripende nukleofilen Nu ikke har en sjanse til å nå frem til og danne kjemisk binding med det sentrale karbonatomet.

Simuleringresultatene i seksjonene 9.4.6 og 9.4.7, der transformasjonene S_N2_B og S_N2_F fremvises, kommer åpenbart i *konflikt* med de tradisjonelle oppfatningene som er knyttet til bimolekylære substitusjonsreaksjoner av flere grunner: Sekvensen av bilder i figurer som 9.10 og 9.15 gjør det *problematiske* å innse at nærværet til Me-gruppene, som i følge teoriseksjon 6.3.3 betraktes å være den protonerte alkohols *protective agents*, *forhindrer* nukleofilen $Nu = H_2O^*$ å nå frem til det *kjemisk aktive setet* C_α i substratet $t\text{-Bu-OH}_2^+$. Dessuten tyder trajektoriesimuleringene i resultatseksjonene 9.4.6 og 9.4.7 på at mekanismen S_N2_B , som gir inversjon rundt C_α , er i konkurranse med reaksjonsmekanismen S_N2_F , som gir retensjon rundt C_α .

Erfaringene som bygger på simuleringer av direkte kollisjoner mellom H_2O og $t\text{-Bu-OH}_2^+$ viser at C_α er tilnærmelig for innkommende nukleofiler - i strid med det presenterte paradigmet. Simuleringene av frontalangrepene i seksjon 9.4.7 må betraktes å være observasjoner i form av S_N2_F -trajektorier som mer eller mindre er en god bekreftelse av hovedhypotesen (1.3). Oppsummeringen av kollisjonsresultatene i seksjon 9.5 tyder på at dersom H_2O og $t\text{-Bu-OH}_2^+$ støter sammen, vil de mekanistiske alternativene S_N2_B og S_N2_F med stor sannsynlighet *konkurrere*.

Tabellene 9.3 og 9.4 indikerer at kurtisene S_N2_B og S_N2_F synes å opptre omtrent like hyppig, og derfor kan det ikke utelukkes at det sistnevnte mekanistiske alternativet er *mindre* betydningsfullt enn det første. Dessuten tilsier de numeriske eksperimentene i det virtuelle kjemiske laboratorium at reaktantene H_2O og $t\text{-Bu-OH}_2^+$ med stor frekvens arrangeres til igangsetteren $O_{\text{komp}}(R - OH_2^+ \cdots O^*H_2)$, som går i den retentive transformasjonens favør. På substratets forside - som forbindes med at størrelsen $h > 0$ etter konvensjonene i seksjon 9.4.7 - kan det neppe være spesielt fruktbart å bruke *steriske effekter* til å forklare, snarere bortforklare, de atomære bevegelsene i eksempelvis figur 9.15; hvis dediseres mekanismen S_N2_F . Beregninger viser også at $t\text{-Bu-OH}_2^+$ ikke lider av mer *steric hinderance* enn at nukleofilen *can*

expel the leaving group i bakholdsangrep.

Dersom *mangelen* på bimolekylære substitusjonsprodukter R-Nu og X i reaksjonen $\text{Nu} + \text{R-X} \rightarrow \text{R-Nu} + \text{X}$ forklares ved at det tertiære substratet R-X besitter en indre egenskap i form av *sterisk utilgjengelighet*, tyder beregningene i kapitlene 8 og 9 at en viss risiko løpes. Siden det er mulig å simulere transformasjonene $\text{S}_{\text{N}}2$ for det tertiære systemet $[\text{H}_2\text{O}, \text{t-Bu-OH}_2^+]$ - der C_α er desidert best kamuflert - kan det tviles på om *steriske effekter* virkelig er en generell egenskap som i stor grad bestemmer raten r til reaksjonene $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{B}}$ og $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{F}}$.

Det er en viss fare for at den påståtte betydningen av den *indre steriske naturen* i substratene har blitt en *for* rommelig forklaringsmodell i den organiske kjemien: Mulighetene er til stede for at skjermingen av C_α i meget alkylerte substrater feilaktig tildeles ansvaret for neglisjerbar substitusjonsrate, mens de *faktiske* årsakene kan være høye aktiveringsbarrierer E_{A} , den svake evnen som enkelte *leaving groups* har til å stabilisere ladning, effekten av løsemiddelmolekyler og muligens koblingsledd mellom de nevnte faktorene. Det er opplagt at størrelsen E_{A} i forbindelse med $\text{S}_{\text{N}}2$ ikke er upåvirket av hvilken fase substitusjonsreaksjonene skjer i: PES og dermed r til systemet $[\text{H}_2\text{O}, \text{t-Bu-OH}_2^+]$ i gassfase vil endres når substratet istedet omgis med sfærer av vannmolekyler, som kommer til uttrykk ved at *ulike* substitusjonsrater registreres, se i kilde [3]. I referanse [37] peker Lærdahl og Uggerud på at nærværet til løsemiddelmolekyler *endrer* ion-dipol-potensialet, molekylene innbyrdes orienteringer og relative energidifferanser i forhold til gassfasen.

Grunnelementene i kjemiens tankebygninger er *begreper*, som helst skal være målbare og observerbare størrelser. For begreper man kan måle og tallfeste, søkes det etter klart formulerte kvantitative sammenhenger - helst uttrykt i matematikkens språk. Et av grunnelementene fra byggverket som rommer den tradisjonelle forståelsen av reaksjonen $\text{S}_{\text{N}}2$, er begrepet *sterisk effekt*¹⁵. For å måle eller tallfeste den *steriske effekten* kan antall alkylgrupper R rundt C_α i substratet telles opp, og med denne *operasjonaliseringen* vil denne størrelsen øke i serien Me, 1° , 2° , 3° .

Fremstillingen av reaksjonen $\text{S}_{\text{N}}2$ i faglitteraturen, se i referansene [1] og [2], vitner om at et samfunn av forskere har blitt enige om at det eksisterer en klar *sammenheng* mellom størrelsene *sterisk effekt* og reaksjonsraten r . Resultatkapitlene 8 og 9 angriper *overbevisningen* - som nyter status av å være lov og opphøyd til sannhet i den organiske kjemien - om at *økende sterisk effekt* gir *avtagende* r . *Arven* etter Hughes og Ingold, som presenteres i kapittel 6 kan åpenbart ikke forklare hvorfor tertiære systemer som $[\text{H}_2\text{O}, \text{t-Bu-OH}_2^+]$ - mot alle odds - likevel kan gjennomgå bimolekylære nukleofile substitusjonsreaksjoner. Hvis kollisjonssimuleringene i kapittel 9 er tilstrekkelig nøyaktige, vil det være grunn til å tvile på om det i hele tatt finnes en *generell sammenheng* mellom alkyleringsgraden til C_α og mekanismene $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{B}}$ og $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{F}}$. Konstruksjonen *sterisk effekt* tilfredsstillende neppe kravet om det skal være et allmenngyldig, hensiktsmessig *redskap* for å beskrive og forstå substitusjonsreaksjoner i den organiske kjemien *mye bedre*.

¹⁵Begrepet må oppfattes å være et produkt av *konstruktivismen*; designet for å beskrive og forstå organiske reaksjoner bedre.

Kapittel 10

Systemene [HF, R-FH⁺]

Ved å erstatte vannmolekylene i systemene [H₂O, R-OH₂⁺] med *hydrogenfluorid* HF dannes systemene [HF, R-FH⁺] der R = Me, Et, i-Pr og t-Bu. Da disse reaktantparene inneholder like mange elektroner som [H₂O, R-OH₂⁺], kan det forventes at behandlingen av *N*-elektronproblemet er like besværlig.

Målet med den kvantekjemiske analysen i dette kapitlet er å undersøke om det finnes holdepunkter for at systemene [HF, R-FH⁺] gjennomgår termonøytrale bimolekylære substitusjonsreaksjoner HF* + R-FH⁺ → R-F*H⁺ + HF via de mekanistiske alternativene S_N2_B og S_N2_F. Igjen vil innsatsen motiveres av *hovedhypotesen* (1.3) i kapittel 1. Først benyttes numeriske simuleringer til å beregne relevante egenskaper og avlede viktige særtrekk ved HF og R-FH⁺. Deretter presenteres sentrale konfigurasjoner for det mest alkylerte systemet [HF, t-Bu-FH⁺] før de statiske energidifferansene i potensialdiagrammene benyttes til å forutsi sjansene for Waldens inversjon og retentive transformasjoner. Resultatdelen i dette kapitlet - som forøvrig kan betraktes å være en komprimert versjon av kapitlene 7 og 8 - avsluttes med at beregninger av tidsskorrelerte punkter i faserommet Γ fremlegges.

10.1 Reaktantene HF og R-FH⁺

10.1.1 Hydrogenhalogenidet HF

Elektronkonfigurasjonen til fluor F, 1s²2s²2p⁵, røper at dette grunnstoffet kun mangler ett elektron for å oppnå fullt L-skall. Fluors søken etter *edelgass-struktur* manifesterer seg ved at dette grunnstoffets *elektronegativitet*¹ X_F rangeres aller høyest på *Paulings skala*: X_F = 4.0. I den samme oversikten tilordnes oksygen O verdien X_O = 3.5.

På bakgrunn av fluors store *elektronaffinitet* kan det forventes at *hydrogenhalogenidet* HF har et meget stort permanent dipolmoment μ_D. Geometrioptimeringer av HF på teorinivået MP/6-31G* resulterer i at μ_D = 6.50 × 10⁻³⁰ Cm samt at likevekstsavstanden R_e beregnes til 0.934 Å. Tabulert verdi for dipolmomentet til HF i referanse [24] tilsier at μ_D = 6.37 × 10⁻³⁰ Cm. Eksperimentelle estimater av bindingslengden til dette polarkovalente molekylet anslår - i følge kilde [20] - at avstanden mellom hydrogen- og fluoratomet i likevekt er 0.917 Å. HF, som forøvrig tilhører den *kontinuerlige punktgruppa* C_{∞v}, fremvises i figur 10.2 tilhørende seksjonen 10.2.

¹En oversikt over grunnstoffenes elektronegativitet finnes i de fleste kjemibøker, se eksempelvis i referanse [38]: *En innføring i grunnstoffenes kjemi* av Kofstad.

10.1.2 Substratene R-FH⁺

Før det gjøres et forsøk på å vurdere hvilke muligheter systemene [HF,R-FH⁺] har for å gjennomgå substitusjonstransformasjonene S_N2_B og S_N2_F, er det fornuftig å bruke kvantekjemiske simuleringer til å estimere likevektslengden $R_e(C_\alpha F)$ i substratene og energimengdene som må til for å skille HF fra R-FH⁺ i serien R = Me, Et, i-Pr og t-Bu. Dissosiasjonsenergiene med nullpunkts-korreksjoner beregnes etter prosedyren

$$D_{e,ZPVE} = E_{e,ZPVE}(X) + E_{e,ZPVE}(R^+) - E_{e,ZPVE}(R - X^+) \quad (10.1)$$

der X representerer enten HF eller H₂O. I tabell 10.1 fremstilles likevektsavstandene $R_e(C_\alpha F)$ for substratene R-FH⁺ sammenlignet med lengdene $R_e(C_\alpha O)$ for serien av protonerte alkoholer. Dissosiasjonsenergiene $D_{e,ZPVE}$ til reaktantene R-X⁺ for X = HF, H₂O finnes i oppstilling 10.2.

Tabell 10.1: $R_e(C_\alpha F)$ i R-X⁺ ved nivået MP2/6-31G*

Substrat	$R_e(C_\alpha F)$ i Å for X = HF	$R_e(C_\alpha O)$ i Å for X = H ₂ O
Me-X ⁺	1.61	1.52
Et-X ⁺	1.74	1.55
i-Pr-X ⁺	2.16	1.58
t-Bu-X ⁺	2.56	1.61

Kommentar: Likevektsavstandene $R_e(C_\alpha F)$ til de mest metylsubstituerte fluorsubstratene er større enn lengdene $R_e(C_\alpha O)$ til i-Pr-OH₂⁺ og t-Bu-OH₂⁺.

Tabell 10.2: $D_{e,ZPVE}$ til R-X⁺ ved nivået MP2/6-31G*

Substrat	$D_{e,ZPVE}$ i eV for X = HF	$D_{e,ZPVE}$ i eV for X = H ₂ O
Me-X ⁺	0.64	3.05
Et-X ⁺	0.54	1.76
i-Pr-X ⁺	0.49	1.32
t-Bu-X ⁺	0.48	0.93

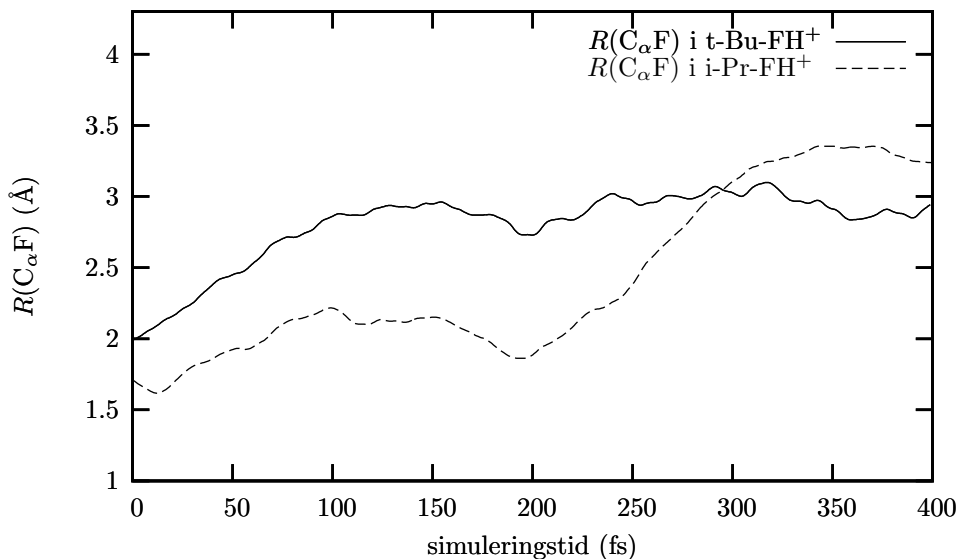
Kommentar: $D_{e,ZPVE}$ er energitilførselen som må til for å fullføre separasjonsprosessen R-X⁺ → R⁺ + X. Av denne oppstillingen er det åpenbart at de kjemiske bindingene i R-FH⁺ er enda svakere enn i R-OH₂⁺.

I vanlige kjemiske forbindelser er gjerne bindingsenergiene større enn 40-50 kJ for hver enhet stoffmengde eller 0.4-0.5 eV per binding i hvert molekyl. På bakgrunn av tallmaterialet i tabell 10.2 må derfor kreftene som holder karbokationene R⁺ og HF sammen karakteriseres som *forholdsvis svake*. For de protonerte alkoholene R-OH₂⁺ avtar $D_{e,ZPVE}$ kraftig i serien Me, Et, i-Pr og t-Bu, men økende alkylingsgrad gir ikke samme markante nedgang i bindingsenergiene for R-FH⁺. For de mest alkylerte substratene, i-Pr-FH⁺ og t-Bu-FH⁺, tyder de store likevektsavstandene $R_e(C_\alpha F)$ i tabell 10.1 på at disse reaktantstrukturene holdes sammen av intermolekulære krefter som blant annet skyldes ion-dipol vekselvirkninger. Derfor kan det ikke utelukkes at for de tyngste reaktantenssemblene vil en betydelig andel av den investerte dissosiasjonsenergien i mange tilfeller $D_{e,ZPVE}$ nettopp brukes til å bryte opp slike krefter mellom R⁺ og HF.

I likevekts-strukturen til t-Bu-FH⁺ tilsier beregninger med det teoretiske nivået MP2/6-31G* at det nærmeste H-atomet på ei Me-gruppe posisjonerer seg bare 2.42 Å unna F-atomet.

Tidsutviklingen til $R(C_\alpha F)$ fremstilles i figur 10.1 for de mest metylerte reaktantene. Dette plottet er et resultat av *ab initio* trajektoriesimuleringer av bevegelsene til de fluorsubstituerte forbindelsenes atomer på BO-flaten MP2/6-31G*. Likevekts-strukturer av substratene R-FH⁺ tildeles sannsynlige rotasjonelle og vibrasjonelle energibidrag gjennom numerisk prøvetaking før Newtons ligninger for bevegelse løses. I figur 10.2 i seksjon 10.2 vises det tre-dimensjonale arrangementet til substratet t-Bu-FH⁺ i likevekt.

Figur 10.1: Tidsutviklingen til $R(C_\alpha F)$ for R-FH⁺ på nivået MP2/6-31G*



Kommentar: Plottet fremstiller hvordan avstanden $R(C_\alpha F)$ utvikler seg på energi-flaten MP2/6-31G* for de *geometrioptimerte* substratene R-FH⁺ der R = i-Pr og t-Bu. Trajektorieberegningene illustrerer at karbokationet R⁺ og HF holdes sammen av svake krefter, og det synes meget sannsynlig at innslaget av *kovalent karakter* blant de mest alkylerte forbindelsene er beskjedent. Det faktum at karbokationet R⁺ stabiliseres i rekkefølgen Me, Et, i-Pr og t-Bu kan selvfølgelig heller ikke neglisjeres når egenskapene til de protonerte fluorforbindelsene skal diskuteres.

10.2 Konfigurasjoner og energidifferanser

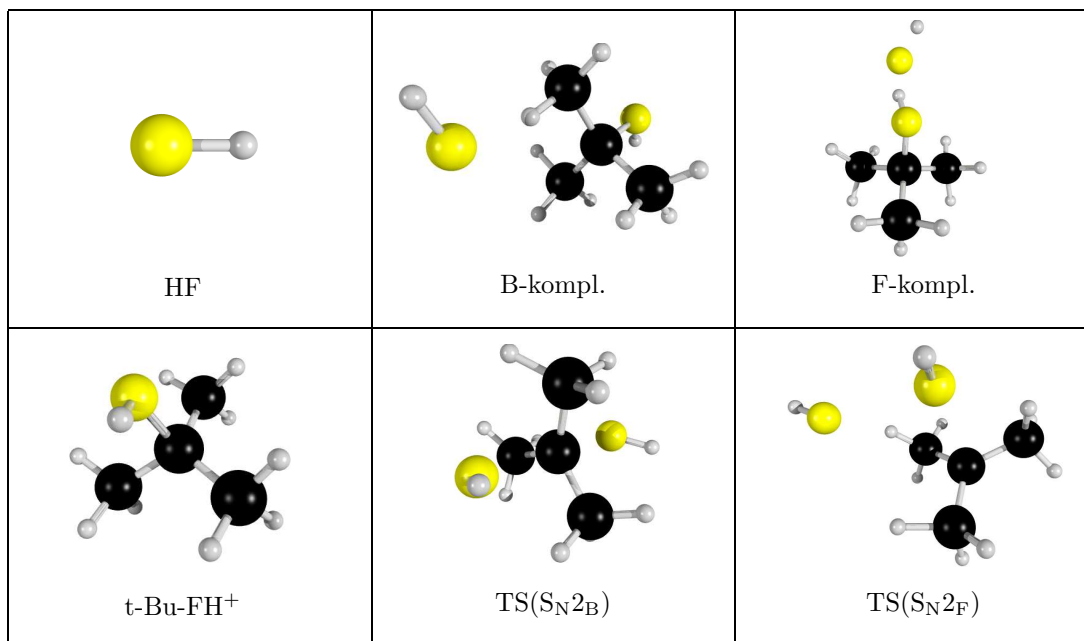
10.2.1 Viktige strukturer

Den svært høye elektronegativiteten til fluor F volder i mange tilfeller beregningsmessig hodebry. Og erfaringene tilsier at det kan være tungt å geometrioptimere de atomære konstellasjonene for de sammensatte systemene [HF,R-FH⁺] for serien R = Me, Et, i-Pr og t-Bu til strukturer som har klare fellestrekk med konfigurasjonene til [H₂O,R-OH₂⁺] presentert i figur 8.1.

Teoretiske beregninger viser likevel at det finnes holdepunkter for å hevde at mange-partikkelsystemene [HF,R-FH⁺] og [H₂O,R-OH₂⁺] har en del fellestrekk: Fluorforbindelsene HF og R-FH⁺ kan også organiseres til *Forside-* og *Baksidekomplekser* eller F- og B-komplekser. Hydrogenfluorid og substratene R-FH⁺ kan -

i likhet med vannmolekylet og de protonerte alkoholene R-OH₂⁺ - arrangeres til kritiske konfigurasjoner kalt TS(S_N2_B) og TS(S_N2_F). Reaktantkompleksene og de kjemiske overgangstilstandene for de bimolekylære substitusjonstransformasjonene vises frem i figur 10.2, og de er *strukturelt* meget like med flere av arrangementene i figur 8.1.

Figur 10.2: Konfigurasjoner for systemet [HF,t-Bu-FH⁺]



Kommentar: Bildene ovenfor gir et inntrykk av hvordan kjernene i de stasjonære punktene for det tyngste systemet [HF,t-Bu-FH⁺] forholder seg til hverandre. Disse tre-dimensjonale arrangementene finner sine paralleller i figur 8.1 med tilsvarende geometriske karakteristika. De mindre fluorsystemene danner også reaktantkomplekser og kjemiske overgangstilstander, som har strukturelt meget til felles med konstallasjonene over.

10.2.2 Konfigurasjonenes geometriske karakteristika

I tabellene 10.3-10.6 presenteres noen beregnede geometriske størrelser egnet til å karakterisere de viktigste arrangementene i forbindelse med reaksjonene S_N2_B og S_N2_F. Teorinivået MP2/6-31G* benyttes for å beregne størrelsene $R(C_{\alpha}F)$, $R(C_{\alpha}F^*)$, $R(FF^*)$, $\angle(FC_{\alpha}F^*)$ samt frekvensene ω_{\min} og ω_{TS} for reaktantkomplekser og kjemiske overgangstilstander til systemene [HF,R-FH⁺] der R = Me, Et, i-Pr og t-Bu. Dersom tallmaterialet som presenteres i denne seksjonen sammenlignes med tilsvarende *strukturparametre* for de optimerte arrangementene til de sammensatte systemene [H₂O,R-OH₂⁺] for R = Me, Et, i-Pr og t-Bu i seksjon 8.2 og referanse [3], finnes det opplagt mange likheter.

TS(S_N2_B) for fluorsystemene fremstår igjen som trigonale bipyramidale strukturer. Klimaksene for den retentive mekanismen S_N2_F kjennetegnes ved at både HF og HF* befinner seg på den siden av planet \mathcal{P} som normalvektoren \mathbf{n} peker mot.

Tabell 10.3: Strukturparametre for B-komplekset

System	$R(C_{\alpha}F)$ i Å	$R(C_{\alpha}F^*)$ i Å	$R(FF^*)$ i Å	$\angle(FC_{\alpha}F^*)$ i °	ω_{\min} i cm^{-1}
[HF,Me-FH ⁺]	1.66	2.37	4.03	177	91.4
[HF,Et-FH ⁺]	1.81	2.53	4.29	163	39.6
[HF,i-Pr-FH ⁺]	2.22	2.67	4.82	161	56.1
[HF,t-Bu-FH ⁺]	2.37	2.94	5.30	176	57.9

Tabell 10.4: Strukturparametre for F-komplekset

System	$R(C_{\alpha}F)$ i Å	$R(C_{\alpha}F^*)$ i Å	$R(FF^*)$ i Å	$\angle(FC_{\alpha}F^*)$ i °	ω_{\min} i cm^{-1}
[HF,Me-FH ⁺]	1.53	3.28	2.37	42.9	76.1
[HF,Et-FH ⁺]	1.60	3.30	2.40	43.3	32.0
[HF,i-Pr-FH ⁺]	1.70	3.34	2.45	45.0	45.5
[HF,t-Bu-FH ⁺]	1.93	3.50	2.53	44.8	48.1

Tabell 10.5: Strukturparametre for TS(S_N2_B)

System	$R(C_{\alpha}F)$ i Å	$R(C_{\alpha}F^*)$ i Å	$R(FF^*)$ i Å	$\angle(FC_{\alpha}F^*)$ i °	ω_{TS} i cm^{-1}
[HF,Me-FH ⁺]	1.97	1.97	3.93	173	-271
[HF,Et-FH ⁺]	2.17	2.17	4.32	169	-175
[HF,i-Pr-FH ⁺]	2.36	2.50	4.79	161	-151
[HF,t-Bu-FH ⁺]	2.66	2.66	5.32	179	-136

Tabell 10.6: Strukturparametre for TS(S_N2_F)

System	$R(C_{\alpha}F)$ i Å	$R(C_{\alpha}F^*)$ i Å	$R(FF^*)$ i Å	$\angle(FC_{\alpha}F^*)$ i °	ω_{TS} i cm^{-1}
[HF,Me-FH ⁺]	2.43	2.29	2.52	64.4	-368
[HF,Et-FH ⁺]	2.56	2.56	3.08	73.8	-225
[HF,i-Pr-FH ⁺]	2.61	3.06	2.75	57.46	-85.7
[HF,t-Bu-FH ⁺]	3.17	3.19	3.00	56.3	-58.5

10.2.3 Relative energidifferanser

Aktiveringsenergien E_A vil være bestemmende om hvorvidt nukleofilen HF og substratet R-FH⁺ kan gjennomgå prosessene S_N2. Sannsynligheten for at systemene [HF,R-FH⁺] vil følge de mekanistiske reaksjonsalternativene S_N2_B og S_N2_F er blant annet avhengig av energidifferanser mellom sentrale kritiske punkter på PES.

Energien til reaktantene er gitt ved at

$$E_{\text{reak}} = E_{e,\text{ZPVE}}(\text{HF}) + E_{e,\text{ZPVE}}(\text{R} - \text{FH}^+), \quad (10.2)$$

som også er lik energien til produktene ved de nukleofile substitusjonstransformasjonene. *Energidifferansene* mellom komplekser og reaktanter beregnes generelt med følgende formel:

$$\Delta E_{Z-\text{komp}} = E_{e,\text{ZPVE}}(Z - \text{komp}) - E_{\text{reak}} \quad (10.3)$$

der Z = F, B. Barrieredydene for de bimolekulære transformasjonene relativt til reaktantenergien blir da

$$\Delta E_{\text{TS}(Y)} = E_{e,\text{ZPVE}}(\text{TS}(Y)) - E_{\text{reak}} \quad (10.4)$$

der Y = S_N2_B, S_N2_F.

En meget forenklet *profil* - med bakgrunn i ligningene (10.2), (10.3) og (10.4) - av potensial-energidiagrammet for de fluorsubstituerte systemene vises i tabell 10.7. De kvantekjemiske estimatene av de statiske energidifferansene tilsier at så godt som *alle* de reaktive systemene [HF,R-FH⁺] - der R = Me, Et, i-Pr og t-Bu - har muligheter til å følge reaksjonsmekanismene S_N2_B og S_N2_F. Selv om sjansen for retentive omvandlinger er ganske liten for det aller minste fluorsystemet [HF,Me-FH⁺], vil de fluorsubstituerte reaktantene muligens i *enda* større grad enn molekylene i [H₂O,R-OH₂⁺] kunne organiseres til kritiske konfigurasjoner av sorten TS(S_N2). En slik hypotese kan formuleres på bakgrunn av sammenligningen mellom energidifferansene i tabellene 8.7 og 10.7.

Tabell 10.7: Delvis potensial-energidiagram for [HF,R-FH⁺] på nivået MP2/6-31G*

System	$\Delta E_{B-\text{komp}}$	$\Delta E_{F-\text{komp}}$	$\Delta E_{\text{TS}(S_{N2B})}$	$\Delta E_{\text{TS}(S_{N2F})}$
[HF,Me-FH ⁺]	-0.53	-1.17	-0.46	0.29
[HF,Et-FH ⁺]	-0.49	-0.97	-0.45	-0.17
[HF,i-Pr-FH ⁺]	-0.48	-0.70	-0.46	-0.22
[HF,t-Bu-FH ⁺]	-0.42	-0.50	-0.44	-0.31

Kommentar: De relative energiene er i forhold til separerte reaktanter. Energidifferansene i eV er beregnet med den teoretiske modellen MP2/6-31G*. Denne *N*-elektronmodellen i lag med en DZP-basis viser seg å gi teoretiske estimater for viktige energidifferanser som samsvarer godt - se tabell 8.7 - med de mer sofistikerte beregningne på nivåene G2 og G3 for systemene [H₂O,R-OH₂⁺]; og det forventes at denne kombinasjonen er såpass nøyaktig at viktige sider ved virkeligheten til fluorforbindelsene fanges opp. Benyttes teorinivået B3LYP/6-31G* i beregningene kommer det også frem at $\Delta E_{\text{TS}(S_{N2})} < 0$ for [HF,R-FH⁺] der R = Et, i-Pr og t-Bu.

Fluorreaktantenes atomer kan geometrioptimeres til langt flere strukturer, som svarer til stasjonære punkter, enn hva figur 10.2 gir inntrykket av. Det bør også tillegges at de teoretiske estimatene av de energetiske differansene mellom konfigurasjonene for de største systemene i mange tilfeller er små.

I tilknytning til reaksjonen S_N2_B for [HF,t-Bu-FH⁺] eksisterer det flere lokale minima og overgangstilstander av den helt grunne sorten. Energidiagrammet i tabell 10.7 tilsier at det i tillegg til TS(S_N2_B) og B-komplekset også må eksistere andre arrangementer som svarer til stasjonære punkter på flaten - da den kritiske konfigurasjonen for bakholdstransformasjonen har en tanke *lavere* energi ² enn reaktantkomplekset.

10.3 Trajektorier fra TS(S_N2)

I denne seksjonen presenteres resultater av trajektorieberegninger fra de kritiske strukturene TS(S_N2) - svarende til sadelpunkter av første orden - for de største mange-partikkelsystemene [HF,R-FH⁺] der R = i-Pr og t-Bu.

10.3.1 Simulering av Waldens inversjon

Et ensemble av den kjemiske overgangstilstanden TS(S_N2_B) gis sannsynlige energiporsjoner gjennom samplingsprosessen. Den etterfølgende integrasjonen av bevegelsesligningene på en teoretisk energiflate gir belegg for å si at dette tilnærmede *trigonale bipyramidale* arrangementet, som kan beskues i figur 10.2, sannsynligvis spiller en sentral rolle i Waldens invertive transformasjon.

Bildene i figur 10.3 viser hvordan substitusjonsreaksjonen S_N2_B kan tenkes å forløpe dersom nukleofilen HF og substratet t-Bu-FH⁺ støter slik sammen at den sentrale barrieren overstiges. Tidsutviklingen til de viktige avstandene $R(C_{\alpha}F)$, $R(C_{\alpha}F^*)$ og $R(FF^*)$ - der merkelappen * settes på fluoratomet til den innkommende nukleofilen HF* - for denne bakholdsprosessen kan ekstraheres fra resultatfilene og plottes opp i figur 10.4.

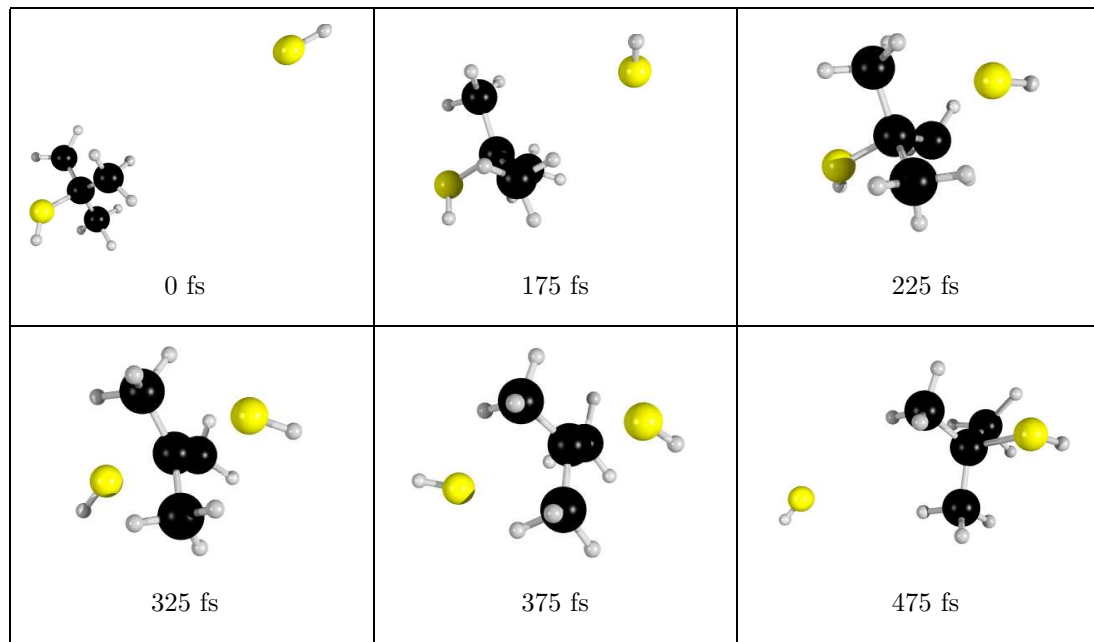
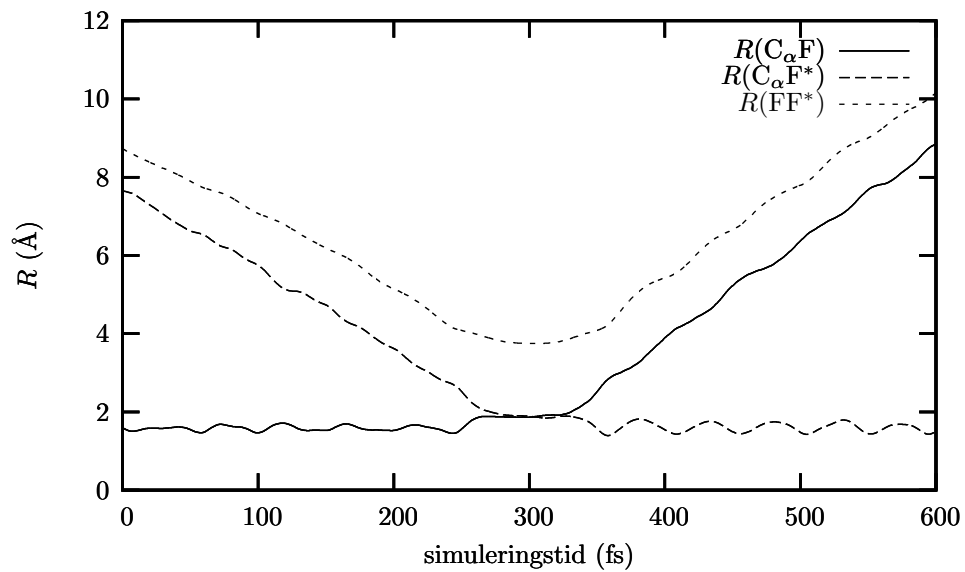
Sekvensen av bilder i figur 10.3 viser Waldens inversjon for det tyngste fluorsystemet. Kjernene beveger seg på energiflaten RHF/STO-3G, og bevegelsesligningene løses av DALTON ved hjelp av symplektiske metoder. Systemets atomer danner aktiverte komplekser i et intervall omkring $t = 300$ fs, og bildet ved $t = 325$ fs presenterer et arrangement som ligner veldig på TS(S_N2_B) i figur 10.2. Plottene i figur 10.4 viser at ved omtrent $t = 300$ fs *brytes* bindingen C_α-F simultant med at bindingen C_α-F* dannes.

Dersom en *sammenligner* figuren 10.3 og tidsutviklingen til R i plottet 10.4 med fremstillingen av reaksjonen S_N2_B i seksjon 8.4.2 for systemet [H₂O,t-Bu-OH₂⁺], finnes en fellesnevner: strukturelt like konfigurasjoner og sammenfall av atomære avstander når systemene gjennomgår Waldens inversjon.

Kombinasjonen RHF/STO-3G estimerer den kritiske parameteren $\Delta E_{TS(S_N2_B)}$ til 0.81 eV for det tertiære systemet [HF,t-Bu-FH⁺], som viser at det enkleste teorinivået neppe gir særlig nøyaktige ³ resultater i forhold til mer sofistikerte beregninger. Antall elektroner i [HF,Et-FH⁺] er ikke større enn at MP2/6-31G* kan benyttes som modell for PES. Ved å ta utgangspunkt i det antatt kritiske arrangementet for Waldens inversjon for det *primære systemet*, er det fullt mulig å simulere overgangen fra B-komplekset til TS(S_N2_B) som deretter transformeres til et invertert B-kompleks.

²Denne situasjonen gjelder også for systemet [H₂O,t-Bu-OH₂⁺] om teorinivået RHF/6-31G* legges til grunn; se tabell 8.9. Uggerud og Bache-Andreassen drøfter i referanse [3] de andre stasjonære punktene i forbindelse med substitusjonen S_N2_B.

³RHF/STO-3G *overestimerer* jo også $\Delta E_{TS(S_N2_B)}$ for systemet [H₂O,t-Bu-OH₂⁺] i forhold til MP2/6-31G*, se tabell 8.9.

Figur 10.3: Simulering av reaksjonen S_N2_B for [HF,t-Bu-FH⁺] - se del IIIFigur 10.4: Tidsutviklingen til R ved transformasjonen S_N2_B

10.3.2 Simulering av retentiv transformasjon

Den bimolekylære substitusjonsreaksjonen S_N2_F for fluorforbindelsene kan også simuleres med de metoder, tilnærmelser og triks som omtales i seksjon 8.4. Figur 10.5 gir et innblikk i hvordan atomene til mange-partikkelsystemet $[HF, i-Pr-FH^+]$ kan foreta en samlet bevegelse på en teoretisk energiflate - som kan oppfattes å falle innenfor rammene til transformasjonen S_N2_F .

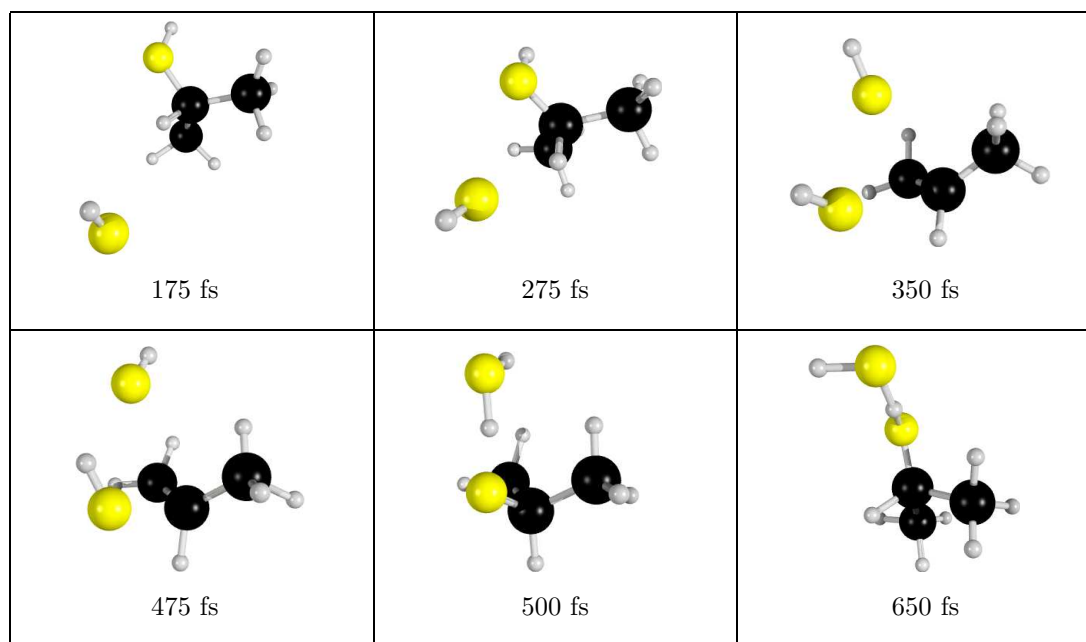
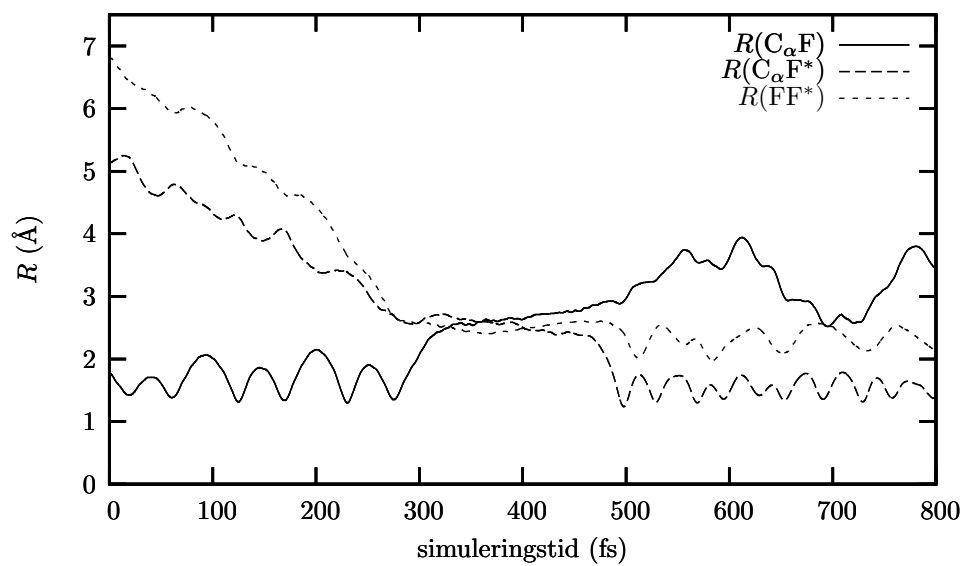
Tidsutviklingen til de interatomære avstandene $R(C_\alpha F)$, $R(C_\alpha F^*)$ og $R(FF^*)$ i den retentive omvandlingen fremstilles i figur 10.6. Igjen er det algoritmene i DALTON som gjør grovarbeidet. Den teoretiske modellen som brukes i disse beregningene er den aller enkleste: RHF/STO-3G. Størrelsen $\Delta E_{TS(S_N2_F)} = 1.37$ eV for det sekundære systemet $[HF, i-Pr-FH^+]$ når Hartree-Fock-metoden og minimal basis benyttes. Resultatene av de gjentatte beregningene av de tidskorrelerte punktene i faserommet, som kommer til uttrykk i figurene 10.5 og 10.6, viser at systemet $[HF, i-Pr-FH^+]$ ved simuleringens slutt etablerer produktstrukturen F-komplekset. Dersom frie substitusjonsprodukter skal dannes, må H-bindingene mellom HF og $i-Pr-F^*H^+$ brytes opp - og det kan ta sin tid.

Bildet ved simuleringstiden $t = 350$ fs i figur 10.5 viser at atomene ved dette tidspunktet befinner seg temmelig nær den ustabile strukturen $TS(S_N2_F)$. Selv om dette systemet består av én metylgruppe mindre enn $[HF, t-Bu-FH^+]$, har innholdet i flere av bildene for denne serien, som ved $t = 350$ fs og $t = 650$ fs likevel mye til felles med arrangementene i figur 10.2. Utviklingen i figur 10.6 viser at systemet $[HF, i-Pr-FH^+]$ ved tida $t = 280$ fs danner et aktivert kompleks som etterhvert går over barrieren $TS(S_N2_F)$ - med den følge at det etableres en polarkovalent binding mellom alfakarbonet C_α og fluoratomet F^* . Den repeterende oppførselen til størrelsen $R(FF^*)$ for $t > 500$ fs, avslører at de atomære bevegelsene på flaten RHF/STO-3G ender med dannelse av F-komplekset; som kan ha levetid på mange tusen femtosekunder.

10.4 Diskusjon og konklusjon

Ab initio resultater av kvantekjemiske beregninger på nivået MP2/6-31G* gir holdpunkter for å hevde at bindingene mellom alfakarbonet C_α og fluoratomet F blant substratene $R-FH^+$ i serien $R = Me, Et, i-Pr$ og $t-Bu$ alle er forholdsvis svake. Teoretiske estimater av dissosiasjonsenergiene D til $R-FH^+$ og trajektoriesimuleringer av de mest alkylerte fluorreaktantene i seksjon 10.1.2 avslører at de tiltrekkelige kreftene mellom karbokationene R^+ og X sannsynligvis er mer beskjedne for $X = HF$ enn for $X = H_2O$. Ved å bruke teorinivået MP2/6-31G* estimeres størrelsen D for $R-FH^+$ til omtrent 0.5-0.6 eV for *alle* $R = Me, Et, i-Pr$ og $t-Bu$, og økende alkylingsgrad ser ikke ut til å nedsette bindingsenergien i samme takt som hos de protonerte alkoholene. Da HF har et enda større permanent dipolmoment μ_D enn H_2O , kan det forventes at betydningen av H-bindinger - som en interaksjon mellom molekylene i systemene $[Nu, R-X^+]$ der $Nu = X$ - neppe betyr mindre for $X = HF$ enn for $X = H_2O$.

Ved hjelp av geometrioptimeringer kan atomene i samlingen $[HF, R-FH^+]$ for serien $R = Me, Et, i-Pr$ og $t-Bu$ organiseres til reaktantkomplekser og kjemiske overgangstilstander i tilknytning til transformasjonene S_N2_B og S_N2_F . Strukturene i figur 10.2 er fluorsystemets utgaver av arrangementene til det sammensatte systemet $[H_2O, t-Bu-OH_2^+]$ fra figur 8.1 i forbindelse med de bimolekylære substitusjonsreaksjonene. Trajektoriene i seksjon 10.3 - hvis initialbetingelser bygger på numerisk prøvetaking av de kritiske konfigurasjonene $TS(S_N2)$ - forløper kvalitativt sett på samme måten som simuleringene av frontal- og bakholdsangrepet for systemet $[H_2O, t-Bu-OH_2^+]$ presentert i kapittel 8.

Figur 10.5: Simulering av reaksjonen S_N2_F for [HF,i-Pr-FH⁺] - se del IIIFigur 10.6: Tidsutviklingen til R ved transformasjonen S_N2_F

I følge teoretiske beregninger er det intet som tyder på at substitusjonsreaksjonen $\text{HF}^* + \text{R-FH}^+ \rightarrow \text{HF} + \text{R-F}^*\text{H}^+$ der $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{i-Pr}$ og t-Bu *forhindres* av uoverstigelige energibarrierer E_A . De energetiske differansene i tabell 10.7 tilsier ikke at fluorreaktantene må ha usannsynlig høye hastigheter i kollisjonsøyeblikket for at deres atomer skal la seg arrangere til $\text{TS}(\text{S}_{\text{N}}2_{\text{B}})$ og $\text{TS}(\text{S}_{\text{N}}2_{\text{F}})$. Energiestimaterne i tabellene 8.7 og 10.7 på nivået $\text{MP2}/6\text{-}31\text{G}^*$ tyder på at systemene $[\text{HF}, \text{R-FH}^+]$ faktisk har et *fortrinn* i forhold til samlingene $[\text{H}_2\text{O}, \text{R-OH}_2^+]$ hvor $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{i-Pr}$ og t-Bu til å gjennomgå reaksjonene $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{B}}$ og $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{F}}$.

Dersom størrelsen $\Delta E_{\text{TS}(\text{S}_{\text{N}}2_{\text{F}})}$ tillegges stor vekt i den reaksjonsdynamiske argumentasjonen, vil alle substratene R-FH^+ for $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{i-Pr}$ og t-Bu ha muligheter til å lide retentive skjebner etter interaksjoner med det nukleofile hydrogenhalogenidet HF . For H_2O og R-OH_2^+ tyder energibetraktningene på at det mekanistiske alternativet $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{F}}$ reserveres de sekundære og tertiære systemene.

Kvantekjemiske beregninger utelukker ikke at systemer som $[\text{HF}, \text{Et-FH}^+]$ - hvis inneholder et alfakarbon av lav alkyleringsgrad - kan gjennomløpe frontale substitusjonsmekanismer *parallellt* med Waldens bakholdsangrep. Av den grunn gjør man seg antakelig skyldig i en *logisk feilkobling* om vurderingen av sjansene for at reaksjonen $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{F}}$ inntreffer i vesentlig grad knyttes opp til antall karbonatomer som substratets sentrale karbonatom C_α måtte være bundet til. Selv paradigmet knyttet til reaksjonen $\text{S}_{\text{N}}2$ vil jo ikke diagnostisere C_α i systemet $[\text{HF}, \text{Et-FH}^+]$ som *sterisk utilgjengelig* - samtidig som de klassiske tankene ikke åpner opp muligheten for at den frontale mekanismen $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{F}}$ gjør seg gjeldende! I så måte bør selve innholdet i hovedhypotesen (1.3) fra kapittel 1 kritiseres da den kan gi inntrykket av at alternativet $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{F}}$ betyr mest for tertiære systemer - hvilket kan være en feilaktig forestilling. Resultater av trajektoriesimuleringer med systemet $[\text{HF}, \text{Et-FH}^+]$ som *studieobjekt* bør ha potensial i seg til å bli svært interessante i et reaksjonsdynamisk perspektiv; da slike dynamiske beregninger kan avdekke om primære alfakarbonatomer utsettes for den retentive mekanismen $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{F}}$ i tillegg til den invertive forskriften $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{B}}$.

Undringen som knytter seg til hvilken betydning reaksjonsalternativet $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{F}}$ generelt har i den organiske kjemien, overgår selvfølgelig spørsmålet om graden av sjanser utvalgte reaktanter har til å følge denne mekanistiske forskriften. Men for å avklare om systemer som $[\text{HF}, \text{R-FH}^+]$ der $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{i-Pr}$ og t-Bu har preferanse for å følge retentive forløp, trengs det flere undersøkelser av både eksperimentell og teoretisk karakter. Et større antall trajektoriesimuleringer av direkte kollisjoner på en egnet energiflate mellom HF og R-FH^+ - som baseres på grunntankene i kapittel 9 - vil kunne produsere et statistisk materiale egnet til å belyse hvilke typer reaktive utfall som synes å være mest fremherskende, og dermed i mer eller mindre grad bekrefte eller gjendrive hypotesen (1.3).

Siden de kvantekjemiske resultatene tyder på at de største samlingene av atomer $[\text{Nu}, \text{R-X}^+]$ - hvor $\text{Nu} = \text{X} = \text{H}_2\text{O}, \text{HF}$ samt at $\text{R} = \text{i-Pr}, \text{t-Bu}$ - har en del sammenfallende egenskaper - forholdsvis svake substratbindinger, kvalitativt sett like potensialflater og strukturer - kan det fremsettes noen påstander, som i aller beste fall har *hypotesestatus*, om hvordan slike numeriske forsøk vil forløpe:

En betydelig andel av de tyngste fluorsubstratene i ensemblet vil bli gjenkjent ved at bindingen $\text{C}_\alpha\text{-F}$ nærmest er brutt. De primære og sekundære systemene vil gjennomgå både retentive og invertive bimolekylære substitusjonsreaksjoner. Forholdet mellom reaksjonene $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{B}}$ og $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{F}}$ vil derfor preges av *konkurranse*, som ikke er en urimelig antagelse om simuleringsresultatene i kapittel 9 brukes som en relevant pekepinn. På grunn av H-bindinger og potensialflatens vesen vil direkte kollisjoner mellom HF og R-FH^+ meget ofte resultere i at det dannes en *precursor* for substitusjonen $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{F}}$ - F-komplekset - hvilket bidrar til at det registreres omtrent like mange reaksjoner som fører til retensjon som inversjon rundt C_α .

Kapittel 11

Dynamikkberegninger - en kjemisk kunnskapskilde?

Dersom data i form av trajektorier skal oppfattes å være relevante fakta som trekkes inn ved bedømmelse av hypotesers riktighet, må en spørre om *ab initio* Born-Oppenheimer-dynamikk kan gi tilstrekkelig nøyaktig informasjon om kjemiske systemer til en akseptabel innsats. Dette kapitlet inneholder noen refleksjoner - av den litt grunne typen hvis farges av resultatene i del II - knyttet til beregninger av klassiske trajektorier.

11.1 Bruk av dynamiske simuleringer

Siden begynnelsen av 1960-tallet har direkte dynamiske simuleringer ¹ blitt brukt til å studere kjemiske reaksjoner. Bolton, Hase og Peshherbe gir i referanse [52] en fremstilling av et betydelig antall reaktive systemer som har blitt studert med slike metoder frem til 1998. I 2002 benytter Sun, Hase og Song trajektoriesimuleringer for å studere "A S_N2 Reaction That Avoids Its Deep Potential Energy Minimum" - og denne artikkelen, se kilde [53], er bare et av mange bidrag til litteraturen som tyder på at bruken av slike beregninger er stigende for å erverve større reaksjonsdynamisk innsikt. Utviklingen av raskere regnemaskiner - som antas å adlyde *Moore's lov* - bidrar til at det er mulig å simulere kjernebevegelsene til stadig større systemer enda mer nøyaktig.

11.2 Trajektorier og gassfase

Gassfase omtales av Lærdahl og Uggerud i referanse [37] som det *ideelle* medium for å studere uni- og bimolekylære reaksjoner; uten at interfererende molekyler får sjansen til å forkludre de reaksjonsdynamiske interpretasjonene. Nøyaktige matematiske simuleringer av komplekse mange-partikkelsystemer gir muligheter til å trenge dypt inn i de mekanistiske detaljene. Da resultatkapitlene i del II viser at dynamiske simuleringer kan anvendes til å 1) belyse molekylers stabilitet, 2) avsløre hvilke roller ulike arrangementer kan tenkes å spille i kjemiske transformasjoner og 3) predikere utfallet av direkte kollisjoner mellom *NVT*-ensembler av reaktanter, er det neppe galt å hevde at trajektorieberegninger må betegnes som et *allsidig* verktøy for å innhente kjemisk kunnskap.

¹I følge referanse [13] - *Theory of Unimolecular and Recombination Reactions* av Gilbert og Smith - var Hirschfelder, Eyring og Topoly de første som beregnet en trajektorie, og disse pionérene introduserte konseptet med å "løse de klassiske ligningene på systemets potensialflate".

11.3 Simuleringer er teoriavhengige!

Resultater av kvantekjemiske simuleringer fortjener neppe å omtales som *absolutt sikre*. Mye av innholdet i del II dokumenterer behovet for kunnskaper om beregning av elektronisk struktur, og dermed faglitteratur som nevnes i kildene [10] og [20], for å imøtekomme kravet om *bevissthet* rundt teoriavhengigheten til *datamaterialet*: trajektoriene.

Utvelgelsen av *egne* teoretiske nivåer kan blant annet bygges på vurderingen om hvorvidt beregnede verdier til sentrale størrelser, som betraktes å være indikatorer for nøyaktigheten i simuleringen av det kjemiske systemet, kommer høyere ordens teoretiske estimater og eksperimentelle verdier tilstrekkelig i møte. I kapitlene 7 og 8 brukes deler av *premissmaterialet*, som eksempelvis består av Uggeruds og Bache-Andreassens studier i referanse [3], bevisst som *rettesnor* for å modellere molekylene med hensiktsmessige kombinasjoner av bølgefunksjoner og basissett. Selv ved simulering av bevegelsene til kjernene på systemets PES modellert med sofistikerte kombinasjoner som CCSD(T)/cc-pCVQZ, gjør allikevel ikke metodekritiske refleksjoner og diskusjoner overflødige.

11.4 Trajektorieberegning - *semiklassisk* metode

I *ab initio* Born–Oppenheimer-dynamikk løses det elektroniske problemet kvantemekanisk mens kjernebevegelsene behandles med klassisk fysikk. Approksimativ behandling av N -elektronproblemet og trunkering av N -elektronrommet reduserer generelt nøyaktigheten på det potensialet kjernene skal bevege seg i.

Klassisk fysikk *neglisjerer* kvantale effekter som nullpunkts-vibrasjoner og *tunneling*. For å bøte på den førstnevnte mangelen adderes energibeløpet $\frac{1}{2}\hbar\omega_i$ *initielt* til enhver vibrasjonell mode i i det kjemiske systemet. Problemet med den semiklassiske fremgangsmåten er at nullpunktsenergien E_{ZPVE} *spre*s rundt i systemet idet reaksjonen skjer. Denne åpenbare metodesvakheten diskuteres i referanser som [42] og [43].

11.5 Helt nødvendig: Informasjonsteknologi

En vellykket kvantekjemisk regnejobb kjennetegnes gjerne ved at de siste linjene i output-fila ofte inneholder én geometri og noen *få* fysiske størrelser som med enkelhet kan avleses. Beregning av klassiske trajektorier fører til at regnemaskinen produserer meget store filer, hvor 100 Mb er ingen overdrivelse, som inneholder *titusenvis* av tall som må hentes ut og bearbeides. Siden datamengden er formidabel, krever dynamiske beregninger intensiv bruk av informasjonsteknologi - gjerne på flere *nivåer*:

Behovet for automatiserte rutiner melder seg allerede når geometrikoordinatene og de masseveide hastighetene til ensembler av reaktanter skal settes sammen til kjørbare input-filer for å simulere direkte kollisjoner, slik som i kapittel 9. Det er ofte helt nødvendig å utvikle verktøy i form av skript tilpasset *the problem at hand* for å gjøre det mulig å visualisere atomenes bevegelser basert på *ekstrakter* fra output-filene. De som vil begynne og beregne klassiske trajektorier for å studere reaktiviteten til kjemiske systemer, må være forberedt på at noen kodelinjer i eksempelvis Perl [46] må skrives - og at kravet om kunnskaper innen informasjonsteknologi er en *terskel* som må overstiges. Programmering kan også være tidkrevende for nybegynnere.

11.6 Fra reaktanter til direkte kollisjoner

For å klassifisere og utnytte informasjonen i trajektoriesimuleringer av direkte kollisjoner mellom to molekyler i gassfase - basert på oppsettet i kapittel 9 - er det fordelaktig at vurderingene støtter seg på *bakgrunnskunnskapen* avledet fra dynamiske beregninger om hver reaktant. Dersom definisjonen "*Chemistry is knowing the energy as a function of the nuclear coordinates.*" i referanse [10] gir mening, er det åpenbart også fordelaktig å kjenne til hvordan arrangementer svarende til viktige stasjonære punkter i et reaksjonsdynamisk øyemed på PES posisjonerer seg energetisk i forhold til de separerte reaktantene som skal skytes mot hverandre.

Kjemidefinisjonen ovenfor legitimerer derfor på sett og vis den strategien som velges i kapitlene 7, 8 og 9. Prisen som må betales for denne fremgangsmåten er selvfølgelig høye regnekostnader - for "*Ikke én, men mange.*" er et dekkende *munnhell* i forbindelse med utregninger av klassiske trajektorier. I forsøket på å finne *representative egenskaper* som karakteriserer de kjemiske systemene ved bruk av direkte dynamiske simuleringer, må det beregnes *mange* trajektorier. Vekselvirkningene mellom atomene er de samme, men for å reflektere fluktasjonene om molekylenes midlere energiverdier må en kunne følge kjernenes bevegelser på potensialflaten for en større populasjon av samplede strukturer.

Ved å simulere tilstrekkelig mange direkte kollisjoner mellom medlemmer av store reaktantensembler - hvor tankegangen, oppsettet og initialbetingelsene i kapittel 9 benyttes - er det faktisk mulig å estimere *hastighetskonstantene* k teoretisk for de ulike mekanistiske alternativene et kjemisk system måtte følge. Trajektorieberegningene i kapittel 9 tyder på at for systemet $[\text{H}_2\text{O}, \text{t-Bu-OH}_2^+]$ er $k_{\text{SN}2\text{B}} \approx k_{\text{SN}2\text{F}}$, men referanse [13] - *Theory of Unimolecular and Recombination Reactions* - gir tydelig uttrykk for at bestemmelse av slike reaksjonsdynamiske størrelser generelt bør baseres på *tusenvis* av klassiske trajektorier.

I håp om å spare regneressurser kunne man tenke seg å bruke følgende strategi for å simulere direkte kollisjoner mellom reaktantene A og B: 1) En bruker enkle og billige teoretiske nivåer i beregningene først, som RHF/STO-3G eller RHF/3-21G, for å finne ut om innfangning i det hele tatt skjer. 2) Deretter kan man tenke seg å simulere de mest interessante forløpene på nytt ved bytte ut den enkle potensialflata med mer avanserte kombinasjoner av bølgefunksjoner og basissett, samtidig som de andre initialbetingelsene, \mathbf{R} og \mathbf{P} , beholdes. Fordelen med denne fremgangsmåten er å unngå og bruke mange CPU-timer på beregninger av atomære forflytninger som er uinteressante eller meget periferiske i forhold til den reaksjonsdynamiske innsikten som søkes oppnådd. Ulempen med teorisubstitusjonen er at en klassisk trajektorie kan sammenlignes med en vanndråpe som faller ned mot et komplisert nedbørfelt av elver og vassdrag: Små endringer i initialbetingelsene kan føre til at atomenes ferd i det virtuelle kjemiske laboratorium blir helt annerledes; på samme måten som vinden kan føre vanndråpen ut i en helt annen - og kanskje ukjent - å.

Del III
Tillegg

Tillegg A

Filmatiserte trajektorier

Siden organisk kjemi er en tre-dimensjonal vitenskap, har det blitt *filmatisert* en rekke trajektorier for å vise hvordan atomene flytter på seg. Dette tillegget inneholder en oversikt over de *filmene* som ligger bak de mange figurene med øyeblikksbilder av ulike former for kjernebevegelser i del II. *Filmfilene* finnes på vedlagte CDer.

A.1 Filmer fra kapittel 7

A.1.1 Stabil t-Bu-OH₂⁺

Filmen FilmFigur7.4.avi viser at det største substratet er en stabil struktur i gassfase. Figurer og forklaringer til filmen finnes i seksjonene 7.3.1 og 7.3.2.

A.1.2 Bindingen C_α-O brytes i t-Bu-OH₂⁺

Filmen FilmFigur7.5.avi viser at bindingen C_α-O brytes i gassfase. Figurer og forklaringer til filmen finnes i seksjonene 7.3.1 og 7.3.2.

A.2 Filmer fra kapittel 8

A.2.1 Simulering av Waldens inversjon fra TS(S_N2_B)

Filmen FilmFigur8.3.avi viser substitusjonsreaksjonen S_N2_B. Forklaringer og figurer knyttet til filmen finnes i seksjon 8.4.2.

A.2.2 Simulering av retentiv reaksjon fra TS(S_N2_F)

Filmen FilmFigur8.5.avi viser de mest vitale overgangene for reaksjonen S_N2_F. Figurer og forklaringer til filmen finnes i seksjon 8.4.3.

A.2.3 Simulering av E2-reaksjonen fra TS(E2)

Filmen FilmFigur8.7.avi viser alkendannelse. Figurer og forklaringer til filmen finnes i seksjon 8.4.4.

A.3 Filmer fra kapittel 9

A.3.1 Simulering av elastisk støt

Filmen FilmFigur9.4.avi viser at nukleofilen og substratet kolliderer nærmest elastisk med hverandre. Kommentarer og figur i tilknytning til filmen finnes i seksjon 9.4.2.

A.3.2 Tilbakedissosiering av reaktantkompleks

Filmen FilmFigur9.5.avi viser dannelse av O-kompleks som dissosierer til frie reaktanter. Kommentarer og figur i forbindelse med denne filmen finnes i seksjon 9.4.3.

A.3.3 Dissosiasjonsreaksjon

Filmen FilmFigur9.6.avi viser dissosiasjonsreaksjonen. Forklaringer og figurer i forbindelse med filmen finnes i seksjon 9.4.4.

A.3.4 Eliminerasjonsreaksjonen E2

Filmen FilmFigur9.8.avi viser reaksjonen E2. Forklaringer og figurer i forbindelse med filmen finnes seksjon 9.4.5.

A.3.5 Kollisjonsaktivert Walden-inversjon

Filmen FilmFigur9.10.avi viser inversjon rundt C_{α} . Forklaringer og figurer i tilknytning til filmen finnes i seksjon 9.4.6.

A.3.6 Eksempel 1 - retentiv transformasjon

Filmen FilmFigur9.13.avi viser reaksjonen S_N2_F . Kommentarer og figurer i tilknytning til filmen finnes i seksjon 9.4.7.

A.3.7 Eksempel 2 - bakfra og så forfra

Filmen FilmFigur9.15.avi viser at nukleofilen angriper substratet først fra baksiden og deretter fra forsiden. Kommentarer og figurer i tilknytning til filmen finnes i seksjon 9.4.7.

A.3.8 Eksempel 3 - variant av forsideombytting

Filmen FilmFigur9.17.avi viser et frontalangrep. Kommentarer og figurer i tilknytning til filmen finnes i seksjon 9.4.7.

A.4 Filmer fra kapittel 10

A.4.1 Simulering av reaksjonen S_N2_B for $[HF, t-Bu-FH^+]$

Filmen FilmFigur10.3.avi viser inversjon av konfigurasjonen rundt C_{α} . Figurer og forklaringer i tilknytning til filmen finnes i seksjon 10.3.1.

A.4.2 Simulering av reaksjonen S_N2_F for $[HF, i-Pr-FH^+]$

Filmen FilmFigur10.5.avi viser retensjon av konfigurasjonen rundt C_{α} . Figurer og forklaringer i tilknytning til filmen finnes i seksjon 10.3.2.

Bibliografi

- [1] J. McMurry. *Fundamentals of Organic Chemistry*. Brooks/Cole Publishing Company, 1990.
- [2] M. A. Fox and J. K. Whitesell. *Organic Chemistry*. Jones and Bartlett Publishers, 1997.
- [3] E. Uggerud and L. Bache-Andreassen. *Chem. Eur. J.*, 5:1917, 1999.
- [4] T. Helgaker, H. J. Aa. Jensen, P. Jørgensen, J. Olsen, K. Ruud, H. Aagren, A.A. Auer, K.L. Bak, V. Bakken, O. Christiansen, S. Coriani, P. Dahle, E. K. Dalskov, T. Enevoldsen, B. Fernandez, C. Haettig, K. Hald, A. Halkier, H. Heiberg, H. Hettema, D. Jonsson, S. Kirpekar, R. Kobayashi, H. Koch, K. V. Mikkelsen, P. Norman, M. J. Packer, T. B. Pedersen, T. A. Ruden, A. Sanchez, T. Saue, S. P. A. Sauer, B. Schimmelpfennig, K. O. Sylvester-Hvid, P. R. Taylor, and O. Vahtras. Dalton, a molecular electronic structure program, Release 1.2.1 (2001), utviklingsversjon.
- [5] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, Ö. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, P. Salvador, J. J. Dannenberg, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople. Gaussian 98, utviklingsversjon, Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 1998.
- [6] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez,

- and J. A. Pople. Gaussian 03, Revision B.04. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [7] P. C. Hemmer. *Kvantemekanikk*. Tapir forlag, 1993.
- [8] J. W. Rohlff. *Modern Physics from α to Z^0* . J. Wiley, 1994.
- [9] P. W. Atkins and R. S. Friedman. *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press, 1997.
- [10] F. Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. J. Wiley, 1999.
- [11] B. H. Bransden and C. J. Joachain. *Physics of atoms and molecules*. J. Wiley, 1995.
- [12] B. Roos. *Molekylorbitalteori*. Nordiske sommarskolan i kvantkjemi 1972, 1972.
- [13] R. G. Gilbert and S. C. Smith. *Theory of unimolecular and recombination reactions*. Blacwell Scientific Publications, 1972.
- [14] Fysisk institutt. *FYS-113: TUNNELING, notater til kurset FYS113*. Fysisk institutt, 1996.
- [15] T. Lindstrøm. *MA 114 Funksjoner av flere variable*. Matematisk Institutt, 1997.
- [16] C. H. Edwards and D. E. Penny. *Calculus and Analytic Geometry*. Prentice Hall, 1990.
- [17] V. Bakken. Effektiv bestemmelse av minima og sadelpunkter på molekylære potensialflater. Master's thesis, Universitetet i Oslo, Kjemisk Institutt, 1997.
- [18] R. Fletcher. *Practical Methods of Optimization*. J. Wiley, 1987.
- [19] J. Goddard Y. Yamaguchi, Y. Osamura and H. F. Schaefer. *A new dimension to quantum chemistry. Analytical derivative methods in ab initio molecular structure theory*. Oxford University Press, 1994.
- [20] P. Jørgensen T. Helgaker and J. Olsen. *Molecular Electronic-Structure Theory*. J. Wiley, 2002.
- [21] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev.*, page 864, 1964.
- [22] A. D. Becke. *J. Chem. Phys.*, 98:5648, 1993.
- [23] A. D. Becke. *J. Chem. Phys.*, 98:1372, 1993.
- [24] P. W. Atkins. *Physical Chemistry*. Oxford University Press, 1990.
- [25] W. L. Jorgensen. *Avd. Chem. Phys.*, 70:469, 1988.
- [26] A. H. Teller N. A. Metropolis, A. W. Rosenbluth and E. Teller. *J. Chem. Phys.*, 21:1087, 1953.
- [27] R. Car and M. Parrinello. *Phys. Rev. Lett.*, 55:2471, 1985.
- [28] V. I. Arnol'd. *Mathematical Methods of Classical Mechanics*. Springer Verlag, 1978.
- [29] D. W. Noid S. K. Gray and B. G. Sumpter. *J. Chem. Phys.*, 101:4062, 1994.
- [30] M. P. Allen and D. J. Tildesly. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford, 1990.

- [31] J. Stoer and R. Bulirsch. *Introduction to Numerical Analysis*. Springer Verlag, 1980.
- [32] W. T. Vetterling W. H. Press, S. A. Teukolsky and B. P. Flannery. *Numerical Recipes in Fortran; The art of scientific computing*. University Press, Cambridge, 1992.
- [33] E. Uggerud T. U. Helgaker and H. Jensen. *Chem. Phys. Lett.*, 172:145, 1990.
- [34] W. Chen. PhD thesis, Wayne State University, 1995.
- [35] W. Chen J. M. Miliam, V. Bakken and W. L. Hase. *J. Chem. Phys.*, 111:3800, 1999.
- [36] C. K. Ingold. *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*. Cornell University Press, 1953.
- [37] J. K. Lærdahl and E. Uggerud. *International Journal of Mass Spectrometry*, 214:277, 2002.
- [38] P. Kofstad. *UORGANISK KJEMI: EN INNFØRING I GRUNNSTOFFENES KJEMI*. TANO, 1992.
- [39] J. K. Lærdahl and E. Uggerud. *Org. Biomol. Chem.*, 1:2935, 2003.
- [40] M. Harris B. J. Lynch, P. L. Fast and D. G. Truhlar. 104:4811, 2000.
- [41] National Institute of Standards and Technology. NIST Chemistry WebBook, se nettadressen <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [42] G. H. Peslherbe and W. L. Hase. *J. Chem. Phys.*, 100:1179, 1994.
- [43] W. H. Miller. *J. Chem. Phys.*, 105:2942, 2001.
- [44] M. Aida M. Dupuis S. C. Ammal, H. Yamataka. *SCIENCE*, 299:1555, 2003.
- [45] A. Pross M. N. Glukhovset and L. Radom. *J. Am. Chem. Soc.*, 117:2024, 1995.
- [46] T. Christiansen L. Wall and R. Schwartz. *Programming Perl*. O'REILLY, Cambridge, 1996.
- [47] E. Uggerud. *Theory of Gas Phase Ion Chemistry: Energetics, Kinetics And Dynamics Of Unimolecular And Bimolecular Reactions of Polyatomic Ions*. E.Uggerud, University of Oslo.
- [48] P. Langevin. *Ann.Chim.Pys.Ser.8*, 5:245, 1905.
- [49] R. Resnick D. Haliday and K. Krane. *PYSICS, Volume 2, 4th Edition*. J.WILEY, 1992.
- [50] T. F. Moran and W. H. Hamill. *J. Chem. Phys.*, 39:1413, 1963.
- [51] D. West D. Skoog and F. Holler. *Fundamentals of ANALYTICAL CHEMISTRY, Seventh Edition*. SAUNDERS COLLEGE PUBLISHING, 1996.
- [52] W. L. Hase K. Bolton and G. H. Peslherbe. *Modern Methods for Multidimensional Dynamics Computations in Chemistry*. World Scientific, Singapore, 1998.
- [53] K. Song L. Sun and W. L. Hase. *SCIENCE*, 296:875, 2002.