

Chimica computazionale

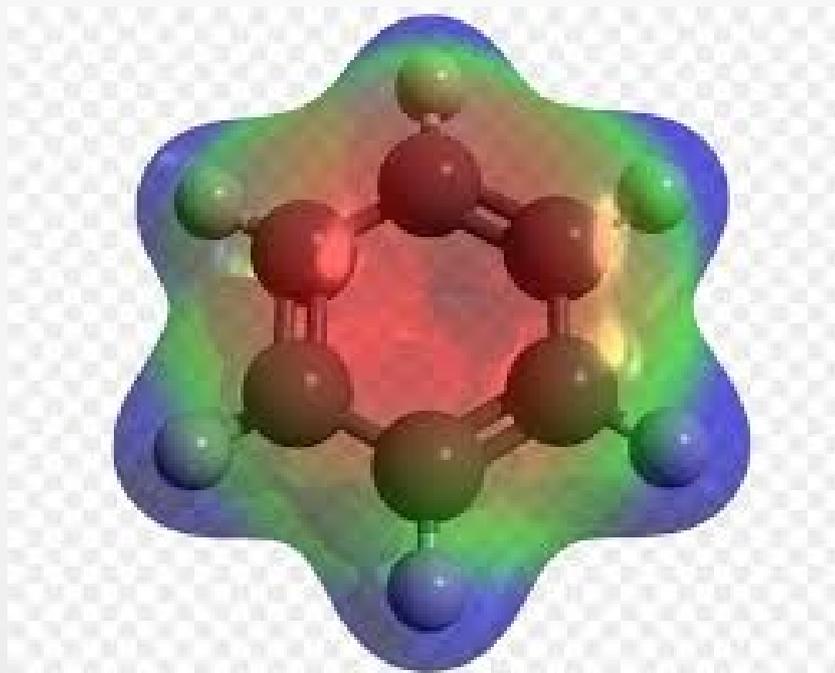
Loriano Storchi

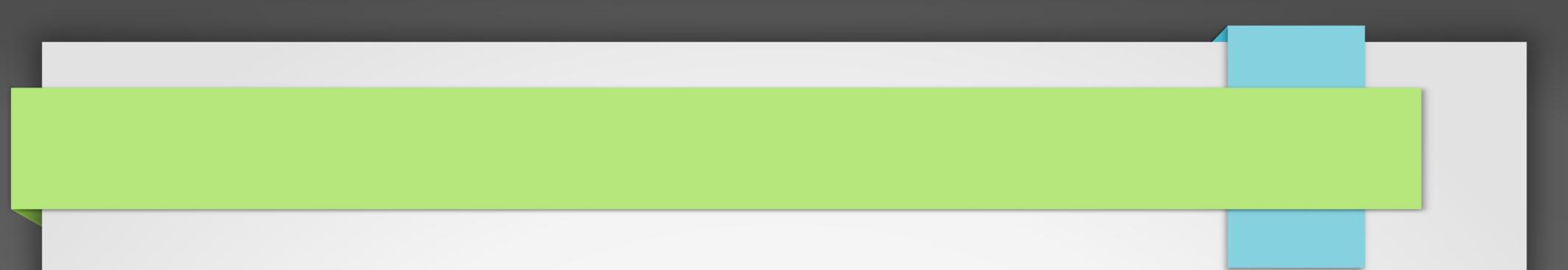
loriano@storchi.org

<http://www.storchi.org/>

Proprietà

- Una volta eseguito con calcolo QM e' possibile determinare alcune proprietà molecolari di interesse
- Quello che serve è la geometria molecolare e chiaramente gli MO con le rispettive occupazioni





MOMENTO DI MULTIPOLO ED EP

Momento di Multipolo

- Il momento di multipolo può essere determinato:

$$\mu = \sum_k Z_k x_k^a y_k^b z_k^c - \sum_i \int \psi_i^{occ} (x_i^a y_i^b z_i^c) \psi_i^{occ} dr$$

- Dove e' facilmente visibile una sommatoria sui nuclei e le cariche nucleari (puntiformi in questa visione della molecola)
- Ed un integrale (in pratica una sommatoria giusto ?) che comprende tutti gli MO occupati chiaramente
- **Soprattutto compaiono gli esponenti a,b,c dove a+b+c = n (i.e. n = 1 momento di dipolo n = 2 momento di quadrupolo ...)**

Momento di Multipolo

- Chiaramente il **momento di monopolo**, quindi $n = 0$, corrisponde banalmente all differenza fra carica nucleare e carica elettronica

$$\mu^0 = \sum_k Z_k - \sum_l \int |\psi_l^{occ}|^2 dr = \sum_k Z_k - \sum_l \int \rho_l dr = \sum_k Z_k - N$$

quindi la carica netta complessiva della molecola presa in considerazione

Momento di Multipolo

- Il momento di dipolo lo si ottiene con $n = 1$. Ho dunque tre possibilità:

1) $a = 1$ $b = 0$ $c = 0$

2) $a = 0$ $b = 1$ $c = 0$

3) $a = 0$ $b = 0$ $c = 1$

$$\mu_x^1 = \sum_k Z_k x_k - \sum_i \int \psi_i^{occ}(x_i) \psi_i^{occ} dr$$

$$\mu_y^1 = \sum_k Z_k y_k - \sum_i \int \psi_i^{occ}(y_i) \psi_i^{occ} dr$$

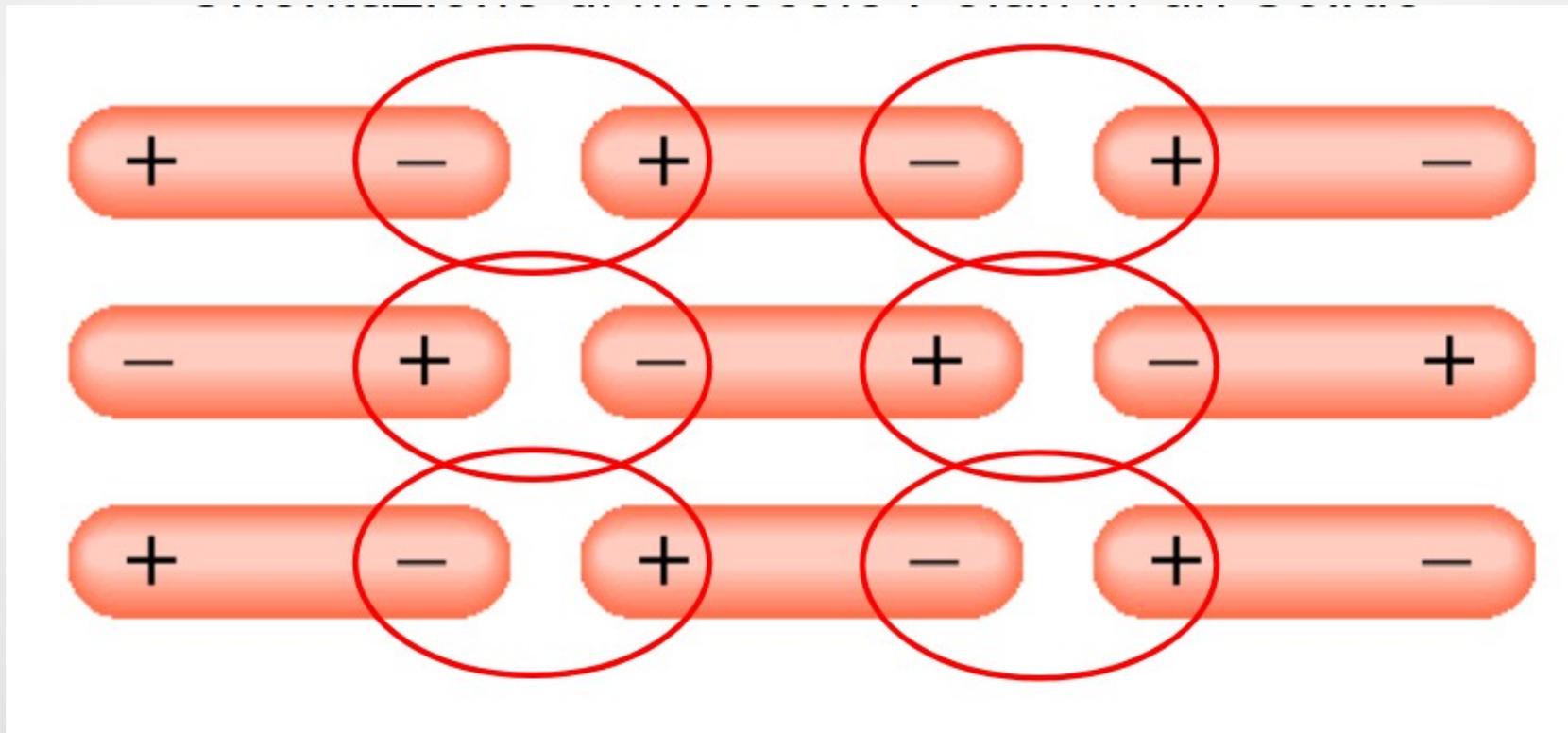
$$\mu_z^1 = \sum_k Z_k z_k - \sum_i \int \psi_i^{occ}(z_i) \psi_i^{occ} dr$$



$$\mu^1 = \sqrt{(\mu_x^1)^2 + (\mu_y^1)^2 + (\mu_z^1)^2}$$

Momento di Multipolo

- Interazione Dipolo-Dipolo: forze attrattive fra molecole polari

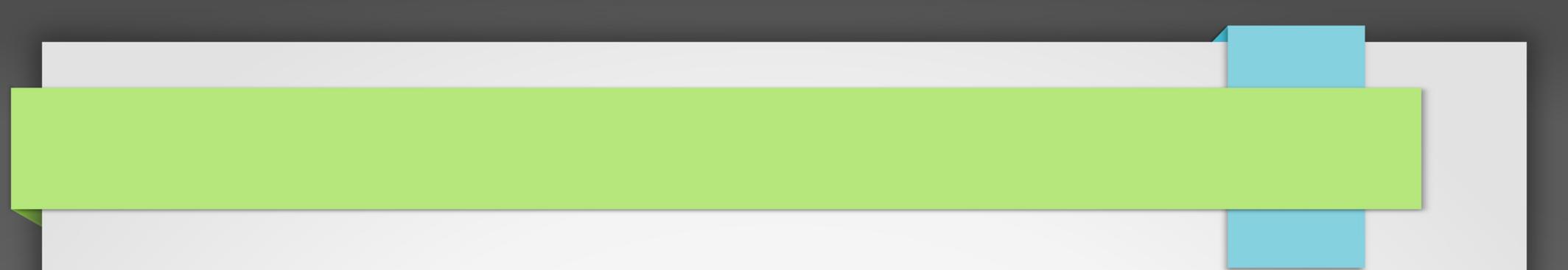


Potenziale elettrostatico (EP)

- Nota la densità elettronica è chiaramente facile determinare il **potenziale elettrostatico** intorno alla molecola:

$$\varphi(\vec{\mathbf{r}}) = -\int \frac{\rho(\vec{\mathbf{r}}')}{|\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{r}}'|} d\mathbf{r}' + \sum_A^N \frac{Z_A}{|\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{R}}_A|}$$

- Ad esempio un reagente elettrofilo sarà respinto da zone con potenziale positivo (dominato dai nuclei) ed al contrario attratto da zone negative (dominate dagli elettroni)



CARICHE ATOMICHE

Mulliken population analysis

- La carica atomica è come detto un concetto non scontato. Il “confine” atomico non è netto
- Ms è un concetto importante non solo in chimica ma anche ad esempio nei **metodi MM**
- Le cariche Mulliken, che derivano dall'**analisi della popolazione Mulliken**, forniscono un mezzo per stimare cariche atomiche parziali da calcoli effettuati con i metodi che abbiamo visto, in particolare quelli basati **sulla combinazione lineare di orbitali molecolari orbitali atomici**

Mulliken population analysis

- Ricorderete che gli **MO derivano dalla combinazione lineare di orbitali atomici** (LCAO) a loro volta STO o GTO

$$\psi_i^{occ} = \sum_m a_m \phi_m = \sum_v a_v^{A1} \phi_v^{A1} + \sum_w a_w^{A2} \phi_w^{A2} + \dots$$

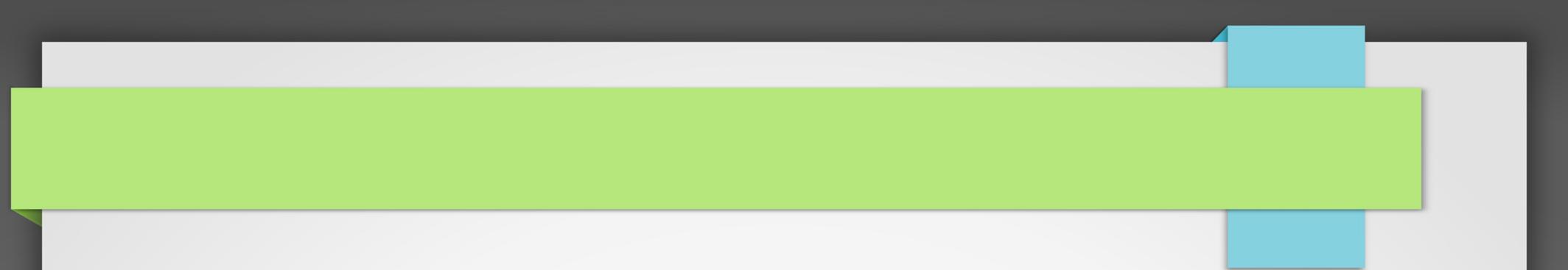
- Dove abbiamo indicato con a_1, A_2, \dots, A_n i vari atomi che costituiscono la molecola
- L'analisi proposta da Mulliken **usa i vari coefficienti a_v^{A1}** per determinare se e quanto un dato elettrone (elettrone appartenente all'orbitale occupato in questione) appartenga all'atomo i -esimo.

Mulliken population analysis

TOTAL MULLIKEN AND LOWDIN ATOMIC POPULATIONS				
ATOM	MULL. POP.	CHARGE	LOW. POP.	CHARGE
1 C	6.433105	-0.433105	6.314986	-0.314986
2 C	5.247504	0.752496	5.729794	0.270206
3 O	8.610980	-0.610980	8.374704	-0.374704
4 N	7.816210	-0.816210	7.221844	-0.221844
5 C	5.695442	0.304558	5.943223	0.056777
6 C	6.153483	-0.153483	6.110798	-0.110798
7 C	6.216989	-0.216989	6.165538	-0.165538
8 C	5.617078	0.382922	5.870079	0.129921
9 C	6.173704	-0.173704	6.136110	-0.136110
10 C	6.179629	-0.179629	6.129788	-0.129788
11 O	8.671095	-0.671095	8.317749	-0.317749
12 H	0.828952	0.171048	0.868073	0.131927
13 H	0.866262	0.133738	0.885382	0.114618
14 H	0.851246	0.148754	0.878055	0.121945
15 H	0.681095	0.318905	0.792814	0.207186
16 H	0.778522	0.221478	0.857842	0.142158
17 H	0.849833	0.150167	0.884203	0.115797
18 H	0.830288	0.169712	0.874534	0.125466
19 H	0.853150	0.146850	0.887299	0.112701
20 H	0.645435	0.354565	0.757185	0.242815

Densità di spin

- Per determinare alcune proprietà magnetiche della molecola può essere interessante determinare la densità di spin.
- Per tale determinazione bisogna inanzi tutto partire da un calcolo **UHF** come e' ovvio aspettarsi
- A seguire basta conoscere i vari orbitali molecolari, ovviamente **non basta la conoscenza dei solo orbitali singolarmente occupati, ricordate la polarizzazione di spin**
- **E' banalmente definita come la differenza fra la densità elettronica totale di tutti gli elettroni con spin alpha meno la densità totale di tutti quelli a spin beta**



ENERGIA DI IONIZZAZIONE ED AFFINITA' ELETTRONICA

Teorema Di Koopmans

- **IP = energia di ionizzazione**
- **Il teorema di Koopmans ci permette di dare un significato fisico preciso alle energie orbitaliche**
- **La funziona d'onda complessiva di un sistema di N elettroni "indipendenti"**

$$\Psi_{Hartree}^N(\vec{r}_1, \vec{s}_1, \vec{r}_2, \vec{s}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{s}_N) = \prod_{i=1}^N \varphi_i(\vec{r}_i, \vec{s}_i)$$

- Dove ad ogni MO corrisponde appunto un'energia orbitalica

Teorema Di Koopmans

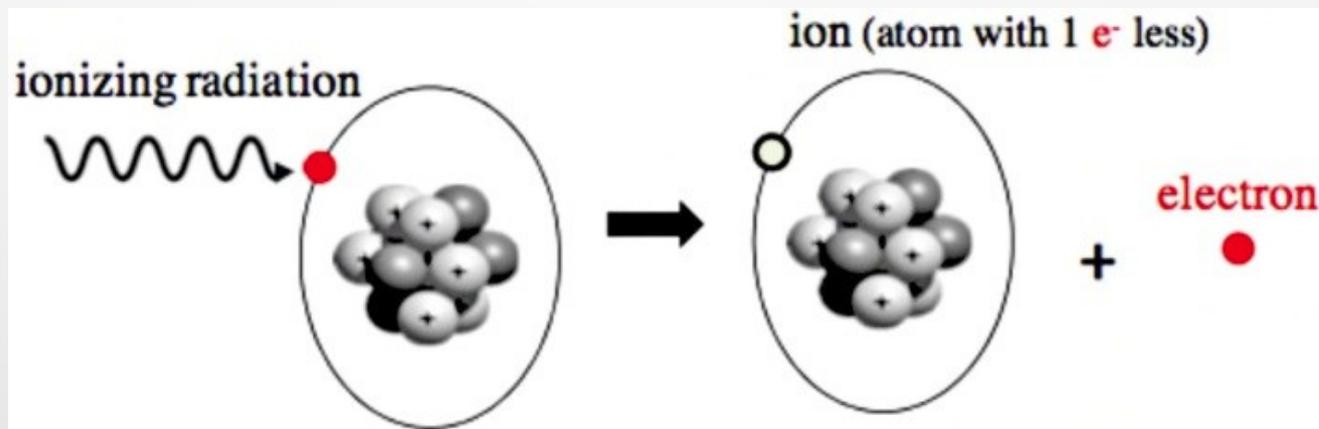
- Se immaginiamo di rimuovere dal sistema 1 solo elettrone avremo adesso N-1 elettroni. Se **immaginiamo che tutti gli N-1 elettroni rimangano imperturbati (approssimazione frozen core)** allora la funzione d'onda del sistema sarà data da:

$$\Psi_{Hartree}^{N-1}(\vec{r}_1, \vec{s}_1, \vec{r}_2, \vec{s}_2, \dots, \vec{r}_{N-1}, \vec{s}_{N-1}) = \prod_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^N \psi_i(\vec{r}_i, \vec{s}_i)$$

- E' abbastanza facile capire che la **differenza di energia** fra i due e' data da ϵ_k **l'energia dell'orbitale** a cui "apparteneva" l'elettrone rimosso

Teorema DI Koopmans

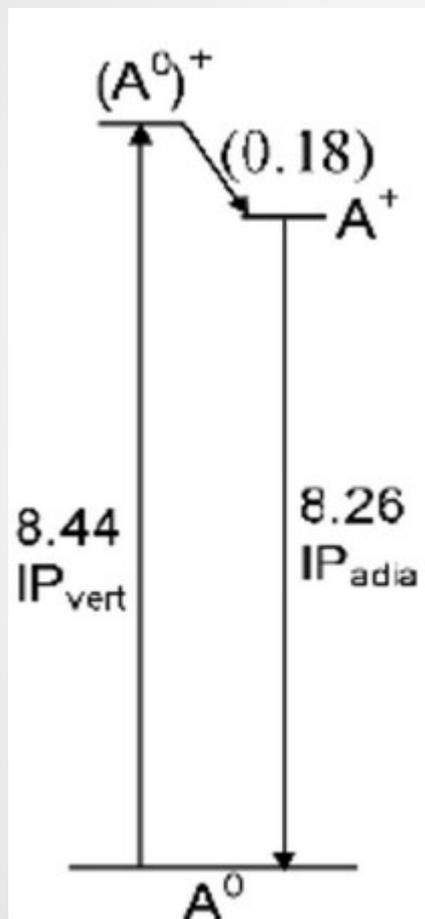
- Il teorema di **Koopmans** asserisce proprio questo che **l'energia orbitalica è uguale all'energia di ionizzazione dei vari elettroni**
- E' abbastanza chiaro che si tratta di un'approssimazione. Di fatto dovrei ricalcolare l'energia del sistema M^+ (rilassato) per stimare correttamente l'energia di ionizzazione



Teorema DI Koopmans

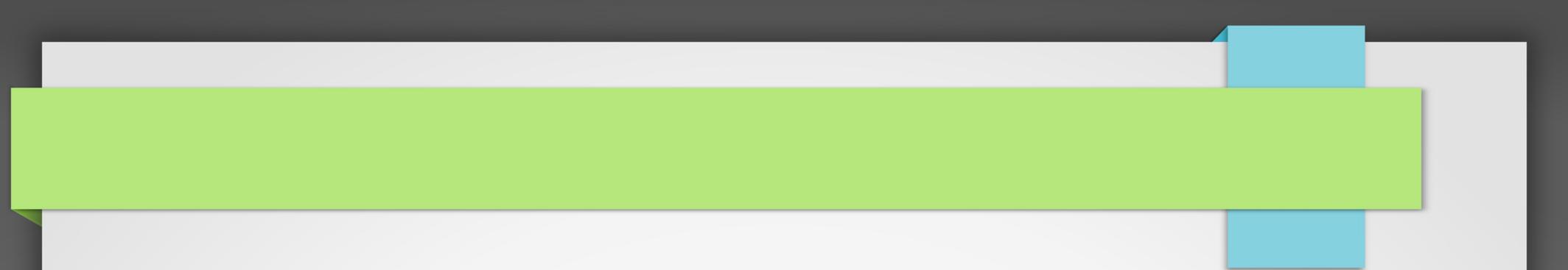
- Il teorema di Koopmans tuttavia riesce spesso a dare una stima qualitativamente buona dei valori di prima ionizzazione
- In questa visione quindi l'energia **prima ionizzazione** **sara' data dall'energia dell'HOMO**
- **Mentre l'energia del LUMO rappresenterà una stima qualitativa dell'affinità elettronica**

Teorema DI Koopmans



IP verticale (Koopmans)

IP adiabatico che considera il rilassamento
del sistema ionizzato



CONSIDERAZIONI FINALI

Considerazioni FINALI

- **HSAB: Hard and soft (Lewis) acids and bases. Conosciuto anche come il concetto di acido base di Pearson**
- HSAB è ampiamente usato in chimica per spiegare la stabilità di composti, meccanismi di reazione e percorsi. Si assegna il termine "duro" o "morbido" e "acido" o "base" alle specie chimiche.
- **In pratica la si può usare per fare considerazioni sulla direzione di reazioni chimiche. Reagiscono più facilmente leganti hard con acidi di Lewis hard, e leganti soft con acidi di Lewis soft**

Considerazioni FINALI

- La durezza è approssimabile come la metà della differenza fra energia di ionizzazione ed affinità elettronica dunque:

$$\text{Durezza} \approx \frac{1}{2} * (E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}})$$

dunque una **differenza di energia elevata** fra HOMO e LUMO identifica una specie **HARD (scarsamente polarizzabile)** al contrario un **salto piccolo di energia** tra HOMO e LUMO identifica una specie **SOFT (facilmente polarizzabile)**

Considerazioni FINALI

- Dalla semplice rappresentazione degli orbitali HOMO e LUMO è possibile fare considerazioni sulla reattività chimica delle sostanze
- Partendo dalle funzioni di Fukui che sono definite per descrivere la **variazione della densità elettronica**, in un dato punto spaziale, quando si aggiunge od elimina un singolo elettrone da una molecola

$$f_+(r) = \rho_{N+1}(r) - \rho_N(r)$$

$$f_-(r) = \rho_N(r) - \rho_{N-1}(r)$$

Considerazioni FINALI

- E' abbastanza ovvio che tali funzioni possano essere approssimate con i semplici orbitali HOMO e LUMO:

$$f_+(r) \approx \psi_{LUMO}^2(r)$$

$$f_-(r) \approx \psi_{HOMO}^2(r)$$

- Le zone spaziali dove $f_+(r)$ ha un **valore elevato** sono le zone dove c'è una maggiore probabilità di **attacco nucleofilo**
- Valori **elevati di $f_-(r)$** invece indicano zone di **attacco elettrofilo**