

Nowe metody półempiryczne chemii kwantowej TNDO w zastosowaniu do symulacji przesunięć, sprzężeń i widm NMR.

dr Mirosław Sopek
Instytut Techniki Radiacyjnej
Politechnika Łódzka

i
Laboratorium Graficznych Technik Komputerowych MAKO-I.AB
ul. Piotrkowska 102a
90-026 Łódź
e-mail: sopekmir@mitr.p.lodz.pl, mako@beta.nask.lodz.pl

Streszczenie

Referat prezentuje podstawowe idące nowo opracowanych metod półempirycznych chemii kwantowej. Metody te to TNDO/1 (Typed Neglect of Differential Overlap version 1) - oparta na formalizmie metody CNDO oraz TNDO/2 (Typed Neglect of Differential Overlap version 2) oparta na formalizmie metody INDO. Zastosowana w tych metodach specjalna, "czuła" na otoczenie chemiczne parametryzacja usuwa powszechnie znaną niezdolność półempirycznych schematów chemii kwantowej do akceptowalnego przewidywania przesunięć chemicznych. W rezultacie otrzymano praktyczny schemat obliczeniowy zdolny do przewidywania wszystkich istotnych dla spektroskopii NMR wielkości: przesunięć, sprzężeń i widm jedynie na podstawie struktury geometrycznej molekuł.

1. Tradycyjne zastosowania metod chemii kwantowej w analizie NMR

Próby obliczania istotnych dla spektroskopii NMR wielkości fizycznych znane są od wczesnych lat sześćdziesiątych. Podstawowy formalizm zwany wtedy Molekularną Teorią Diamagnetyzmu opracował J.A. Pople¹. Podstawą metody Pople'a było założenie o potrzebie modyfikacji bazy orbitali atomowych używanych we wszystkich metodach półempirycznych. Modyfikacja ta jest konieczna ze względu na fakt, że w obecności pola magnetycznego zarówno sama baza jak i współczynniki rozwinięcia orbitali molekularnych przestają być niezmiennicze względem położenia w przestrzeni. Tak więc orbitale atomowe stosowane w rozwinięciach LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) zastępują orbitale niezależne od kalibracji zwane GIAO (Gauge Invariant Atomic Orbitals). Orbitale te można otrzymać z orbitali ϕ_i , za pomocą skalowania:

$$\chi_i = \phi_i \exp\left(-\frac{ie}{\hbar c} \bar{A}_i \bar{r}\right),$$

gdzie \bar{A}_i jest potencjałem wektorowym pola magnetycznego \bar{B} ($\bar{B} = rot\bar{A}$) na jądrze i .

¹J.A. Pople, J.Chem.Phys. 37 (1962) p. 53



PL9801077

Następnym krokiem metody była separacja stałej (a dokładniej – tensora) na część dia- i paramagnetyczną* :

$$\hat{\sigma}_i = \hat{\sigma}_i^d + \hat{\sigma}_i^p,$$

Obliczanie części diamagnetycznej nie sprawiło problemów albowiem zawierało sumowanie prostych elementów macierzowych wymnożonych przez macierz gęstości. Nicco gorzej było z częścią paramagnetyczną. W pracy Pople i wielu pracach po niej następujących zaproponowano wyrażenie zawierające sumowanie po wszystkich orbitalach, w tym również wirtualnych. Było to niewygodne gdyż wymagało wyznaczania stanów wzbudzonych. Ponieważ stany te nie mogły być dokładnie wyznaczone w metodach półempirycznych – rezultaty obliczeń były nie najlepsze. W latach następnych metodę Pople'a znacznie poprawiono wprowadzając szeregi perturbacyjne, których celem było wyznaczenie orbitali molekularnych zaburzonych polem magnetycznym. Ukazało się wiele prac^{2,3,4,5,6}, w których opisano metodę i zastosowanie takiego sposobu obliczania paramagnetycznych wkładów do stałej ekranowania. Wyniki były lepsze ... ale nadal były bardzo dalekie od rzeczywistości. Na szczęście nieco lepiej sprawa miała się ze sprężeniami. Oczywiście pojawiły się też prace, w których opisany powyżej formalizm połączono z obliczeniami *ab-initio*⁷, ale do dziś wielkość układów jakie można badać *ab-initio* są ograniczone nawet dla tak zaawansowanych technik jak metody DFT.

Istotą słabości klasycznych metod półempirycznych była parametryzacja, która mogła nawet dość dobrze dopasować wyniki obliczeń do eksperymentalnych wartości ciepła tworzenia czy też ekranowania. Wyjaśnienie tego faktu jest bardzo proste i wywodzi się z samych „filozoficznych” podstaw metod NMR, w których kluczową rolę w określaniu własności danego indywidualu chemicznego odgrywa jego otoczenie. Oznacza to w największym skrócie, że np. atom węgla innemu atomowi węgla nierówny, a dwa protony w różnym otoczeniu będą miały zupełnie różne własności. Tymczasem we wszystkich dotychczasowych metodach półempirycznych parametry dla danego elementu były unikalne. We wszystkich ... z wyjątkiem TNDO.

2. Istota metod TNDO

Zanim przejdę do opisanie metody TNDO, krótkie przypomnienie z historii chemii obliczeniowej. Jej początki wyznaczyła bowiem mechanika molekularna i klasyczne pola siłowe. Czemu zawdzięczała swój sukces? Właśnie parametryzacji. W metodzie tej oddziaływanie atomu węgla powiązanego z innymi wiązaniami pojedynczymi jest zupełnie inne od oddziaływania tegoż atomu węgla tworzącego pierścień benzenu! Staranne opracowanie wielu popularnych pól siłowych od MM2⁸ począwszy na CHARMM⁹ skończywszy pozwoliło w ramach mechaniki klasycznej potężnie rozwinąć takie dziedziny chemii jak np. analizę konformacyjną.

* W oryginalnej pracy Pople'a rozbija się tensor ekranowania dodatkowo na wkłady lokalne i nielocalne, a ostateczny wzór (skalarny), składający się z trzech wyrażeń ma postać:

$$\sigma^d = \left(\frac{e^2}{3mc^2} \right) \sum_A P_{\mu\nu}(r^{-1})_{\mu\nu} - 2N^{-1} \langle r^{-3} \rangle_A \chi^d_p - \frac{1}{3} N^{-1} \sum_{\mu\nu\alpha} \chi^d_{\alpha\nu} R^{-1}_{\mu\alpha} (R^2_{\mu\alpha} \delta_{\mu\alpha} - 3R_{\mu\alpha} R_{\mu\alpha})$$

² R. Ditchfield, D.P. Miller, and J.A. Pople, J. Chem. Phys. 54 (1970), 4186.

³ P. D. Ellis, G. E. Maciel, and J. W. McIver, Jr. J. Am. Chem. Soc. 94 (1972), 4069.

⁴ F. Vauthier, S. Odier, and F. Tonnard, Can. J. Chem. 60 (1982), 957.

⁵ F. Vauthier, S. Fliszar, F. Tonnard, and S. Odier, Can. J. Chem. 61 (1983), 1417.

⁶ I. Ando and G.A. Webb, "Theory of NMR Parameters", Academic Press (1983).

⁷ K. Woliński, J.F. Hinton, P. Pulay, J. Am. Chem. Soc. 112, 8251 (1990)

⁸ N.L. Allinger, J. Am. Chem. Soc., 99, 8127 (1977)

⁹ B.R. Brooks et al., J. Comp. Chem. 4, 187 (1983)

Metoda TNDO jest przeniesieniem idei typów atomowych na grunt metod półempirycznych.

TNDO - Typed Neglect of Differential Overlap została opracowana przez N.S. Ostlunda (uczeń J.A. Pople's) i Y. Guo. Posiada dwie wersje:

— TNDO/1 (Typed Neglect of Differential Overlap version 1) - oparta na formalizmie metody CNDO, oraz

— TNDO/2 (Typed Neglect of Differential Overlap version 2) oparta na formalizmie metody INDO.

Metody te wprowadzają na miejsce elementu chemicznego (atomu) pojęcie typu elementu, które w ogólności może być inny w zależności od otoczenia chemicznego. I tak np. węgiel w obecnej implementacji TNDO występuje aż w 20 różnych typach elementu „Carbon”. Ogromnego znaczenia nabiera teraz parametryzacja, która może być nadzwyczaj czuła i dokładna.

Wykonana w aktualnej implementacji parametryzacja¹⁰ zawiera współczynniki dopasowane według funkcji celu jaka zawierała przesunięcia chemiczne kilkuset związków.

Jest faktem, że takie sformułowanie metody odbiera jej atut uniwersalności. Ale czy „normalne” metody półempiryczne są naprawdę uniwersalne? Wiadomo bowiem, że do konkretnego problemu musimy starannie dobierać metodę i nie możemy np. dokonać dobrej optymalizacji geometrii metodą dopasowaną do obliczeń widm UV!

3. Obliczanie przesunięć (ekranowania)

W części tej naszkicuję podstawowy formalizm stosowany przy obliczaniu widm metodami TNDO.

Oddziaływanie jądrowego momentu magnetycznego opisuje Zeemanowska zmiana energii w polu magnetycznym \vec{B} :

$\Delta E = -\vec{\mu}_A \vec{B}$, gdzie $\vec{\mu}$ jest jądrowym momentem magnetycznym

Uwzględniając efektywne pole magnetyczne jądra powstające na skutek ekranowania przez gęstość ładunku elektronowego zmianę energii możemy zapisać:

$\Delta E = -\vec{\mu}_A \vec{B} + \vec{\mu}_A \hat{\sigma}^A \vec{B}$, gdzie $\hat{\sigma}^A$ jest tensorem ekranowania jądra A.

A zatem tensor ekranowania może być zapisany jako pochodna drugiego rzędu:

$$\sigma_{ij}^A = \left[\frac{\partial E(B^0, \mu_A)}{\partial B^i \partial \mu_{A,j}} \right]_{\mu_A = \mu_A^0}$$

4. Obliczanie sprzężeń spin-spin

5. Obliczanie widma

6. Szczegóły implementacyjne

7. Przykłady pewnych obliczeń

¹⁰ „HyperNMR – NMR Spectrum Prediction Software” – HyperCube, Inc. May 1994