

ניתוח סדר קשר באמצעות לכסון מטריצת הצפיפות בבלוקים

א. הקדמה

אנו מעוניינים למצוא את סדר הקשר לפי מטריצת הצפיפות (כל איבר במטריצה זו הוא סכום על מכלולות מקדמי הפריסה של האורביטלים המולקולאריים לפי פונקצית הבסיס האטומית הרלוונטית, המוכפלות באכלוס של אותו אורביטל מולקולארי). כלומר, מטריצת הצפיפות מכילה מידע לגבי אכלוס האלקטרונים את האורביטלים האטומיים השונים. איברים לא-אלכסוניים במטריצה מכילים מידע לגבי אכלוס של אלקטרונים את האורביטלים האטומיים על שני אטומים שונים. במילים אחרות, קשר כימי נוצר כאשר אלקטרון מאכלס "ערבוב" של אורביטלים אטומיים על אטומים שונים.

ב. הישוב

opt RHF/STO-3G pop=full scoff=tight

0 1

C2H2

- יש לחפש בקובץ ה log את הסמנים לסיום תקיין של החישוב ולהתכנסות.
- יש למצוא את התוצאה עבור מטריצת הצפיפות האחרונה, כלומר לאחר ההתכנסות. מתוך קובץ ה log:

```
DENSITY MATRIX.
5 1 1 C 1S 2 2.03557 1
2 2 S 0.08472 0.13516
2 3 FX 0.00000 0.00000 0.23832
2 4 FY 0.00000 0.00000 0.00000 0.23832
2 5 FZ 0.00336 -0.01649 0.00000 0.00000 0.34580
3 6 S -0.35006 0.17075 0.00000 0.00000 0.04733
3 7 FX 0.00000 0.00000 0.23504 0.00000 0.00000
3 8 FY 0.00000 0.00000 0.00000 0.23504 0.00000
3 9 FZ 0.03174 0.05802 0.00000 0.00000 0.22892
2 10 C 1S 0.03354 -0.06021 0.00000 0.00000 0.10471
2 11 S -0.06021 0.05149 0.00000 0.00000 -0.10938
2 12 FX 0.00000 0.00000 0.23832 0.00000 0.00000
2 13 FY 0.00000 0.00000 0.00000 0.23832 0.00000
2 14 FZ -0.10471 0.10938 0.00000 0.00000 -0.20336
3 15 S 0.04321 0.10900 0.00000 0.00000 -0.09617
3 16 FX 0.00000 0.00000 0.23504 0.00000 0.00000
3 17 FY 0.00000 0.00000 0.00000 0.23504 0.00000
3 18 FZ 0.03200 0.07211 0.00000 0.00000 -0.06021
3 19 H 1S 0.01920 -0.01904 0.00000 0.00000 0.03631
2 20 S 0.03705 -0.01403 0.00000 0.00000 0.05293
2 4 21 H 1S -0.08551 0.08194 0.00000 0.00000 0.19031
2 22 S -0.02019 0.02034 0.00000 0.00000 0.10859
10 9 S 0.36066
3 7 FX 0.00000 0.23182
3 8 FY 0.00000 0.00000 0.23182
3 9 FZ 0.10955 0.00000 0.00000 0.19474
2 10 C 1S 0.04321 0.00000 0.00000 -0.03200 2.03557
2 11 S 0.10900 0.00000 0.00000 -0.07211 0.08472
2 12 FX 0.00000 0.23504 0.00000 0.00000 0.00000
2 13 FY 0.00000 0.00000 0.23504 0.00000 0.00000
2 14 FZ 0.09617 0.00000 0.00000 -0.06021 -0.00336
3 15 S 0.17217 0.00000 0.00000 -0.23269 -0.35006
3 16 FX 0.00000 0.23182 0.00000 0.00000 0.00000
3 17 FY 0.00000 0.00000 0.23182 0.00000 0.00000
3 18 FZ 0.03269 0.00000 0.00000 0.02259 -0.03174
3 19 H 1S 0.02419 0.00000 0.00000 -0.01014 -0.08551
2 20 S 0.00300 0.00000 0.00000 0.01808 -0.02019
2 4 21 H 1S 0.17861 0.00000 0.00000 0.17274 0.01920
2 22 S 0.06173 0.00000 0.00000 0.08232 0.03705
15 14 S 0.13516
2 11 S 0.13516
2 12 FX 0.00000 0.23832
2 13 FY 0.00000 0.00000 0.23832
2 14 FZ 0.01649 0.00000 0.00000 0.34580
3 15 S 0.17075 0.00000 0.00000 -0.04733 0.36066
3 16 FX 0.00000 0.23504 0.00000 0.00000 0.00000
3 17 FY 0.00000 0.00000 0.23504 0.00000 0.00000
3 18 FZ 0.05802 0.00000 0.00000 0.22892 -0.10955
3 19 H 1S 0.08194 0.00000 0.00000 -0.19031 0.17861
2 20 S 0.02034 0.00000 0.00000 -0.10859 0.06173
2 4 21 H 1S -0.01904 0.00000 0.00000 -0.03631 0.02419
2 22 S -0.01403 0.00000 0.00000 -0.05293 0.00300
20 19 S 0.23182
3 16 FX 0.23182
3 17 FY 0.00000 0.23182
3 18 FZ 0.00000 0.00000 0.19474
3 19 H 1S 0.00000 0.00000 -0.17274 0.17711
2 20 S 0.00000 0.00000 -0.08232 0.08019 0.04086
2 4 21 H 1S 0.00000 0.00000 0.01014 0.01058 0.02006
2 22 S 0.00000 0.00000 -0.01808 0.02006 0.01895
22 21 S 0.17711
2 4 21 H 1S 0.17711
2 22 S 0.08019 0.04086
```

מכיוון שטבלאות בבלט של GAUSSIAN מוגבלות לרוחב עמוד מסוים, מופיעות לא יותר מחמש עמודות נתונים בכל שורה. יש להשתמש במסד נתונים כלשהו על מנת לשחזר את הטבלה לפני שנוכל לעבור לשלב הניתוח.

ג. העתקת מטריצת הצפיפות מקובץ ה log ל Excel

- יש להעתיק את הטבלה לקובץ Excel, לאחר שיושר לשמאל (לבטל את הכפתור Sheet Right-to Left אם הוא לחוץ, בטאב Page layout).
- מיד עם ההדבקה בקובץ ה Excel, יופיע סמל של תיקיה לצד הטקסט שהודבק. יש ללחוץ על התיקיה ולבחור באפשרות Use Text Import Wizard.
- בחלון שנפתח יש לסמן Fixed width וללחוץ על Finish.
- כעת יש להעביר את השורות כך שיופיעו אחת לצד השנייה (משמאל לימין), על מנת לשחזר את מטריצת הצפיפות:

- כדאי לערוך את כותרות העמודות לשם נוחות:

נשים לב שהמטריצה רק חצי מלאה. זאת מכיוון שידוע לנו שהיא אמורה להיות סימטרית, ואין צורך בחזרה מיותרת על תאי מטריצה שכבר ידועים לנו.

- היות ובדוגמה שלנו אנו מעוניינים בסדר הקשר הכימי בין אטומי הפחמן בלבד, נתעלם מאורביטלי אטום המימן (19-22):

- החלק של המטריצה שמראה את השילוב באורביטלים מולקולאריים של אורביטלים אטומיים הממוקמים על שני אטומים שונים (C1 ו C2) הוא המסומן באדום. החלקים בתכלת מראים רק את התרומות של אורביטלים אטומיים על כל אחד מהאטומים בנפרד. אנו מעוניינים, אם כך, רק בחלק האדום:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1		C1:	1	2	3	4	5	6	7	8	9
2	C2:		1S	2S	2PX	2PY	2PZ	3S	3PX	3PY	3PZ
3	10	1S	0.03354	-0.06021		0	0	0.10471	0.04321	0	-0.032
4	11	2S	-0.06021	0.05149		0	0	-0.10938	0.109	0	-0.07211
5	12	2PX	0	0	0.23832		0	0	0	0.23504	0
6	13	2PY	0	0	0	0.23832		0	0	0	0.23504
7	14	2PZ	-0.10471	0.10938		0	0	-0.20336	0.09617	0	-0.06021
8	15	3S	0.04321	0.109		0	0	-0.09617	0.17217	0	-0.03269
9	16	3PX	0	0	0.23504		0	0	0	0.23182	0
10	17	3PY	0	0	0	0.23504		0	0	0	0.23182
11	18	3PZ	0.032	0.07211		0	0	-0.06021	0.03269	0	0.02259

ניתן להעתיק את שמות האורביטלים של האטום הראשון במורד השורות D2:D10, ולהדביק אותם באמצעות Paste special, transpose מודבקים לרוחב העמודות.

8. במסגרת הניתוח, נתייחס לתרומות שערכיהן המוחלטים גדולים מ 0.1 (מסומנים בצהוב). ניתן להגדיר סימון כזה באמצעות Conditional formatting. בהמשך, נגביל את עצנו להסתכלות על הערכים עד ספרת דיוק אחת אחרי הנקודה, כך שכל התרומות הקטנות ממילא יראו כאפסים:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1		C1:	1	2	3	4	5	6	7	8	9
2	C2:		1S	2S	2PX	2PY	2PZ	3S	3PX	3PY	3PZ
3	10	1S	0.0	-0.1	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
4	11	2S	-0.1	0.1	0.0	0.0	-0.1	0.1	0.0	0.0	-0.1
5	12	2PX	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0
6	13	2PY	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0
7	14	2PZ	-0.1	0.1	0.0	0.0	-0.2	0.1	0.0	0.0	-0.1
8	15	3S	0.0	0.1	0.0	0.0	-0.1	0.2	0.0	0.0	0.0
9	16	3PX	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0
10	17	3PY	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0
11	18	3PZ	0.0	0.1	0.0	0.0	-0.1	0.0	0.0	0.0	0.0

עדיין קשה להבין ממטריצה זו אילו אורביטלים מולקולאריים יוצרים יחד קשרים כימיים. כדי לזהות זאת יותר בקלות, ננסה ללכסן את המטריצה. בדרך כלל לא ניתן יהיה ללכסן אותה במלואה, ולכן נגיע למצב כמעט מלכסן – לכסון בבלוקים.

ד. לכסון בבלוקים

1. נקבע את השורה הראשונה כציר (pivot) ונמצא את כל השורות שיש להן תרומה משמעותית באותן עמודות כמו השורה הראשונה:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1		C1:	1	2	3	4	5	6	7	8	9
2	C2:		1S	2S	2PX	2PY	2PZ	3S	3PX	3PY	3PZ
3	10	1S	0.0	-0.1	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
4	11	2S	-0.1	0.1	0.0	0.0	-0.1	0.1	0.0	0.0	-0.1
5	12	2PX	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0
6	13	2PY	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0
7	14	2PZ	-0.1	0.1	0.0	0.0	-0.2	0.1	0.0	0.0	-0.1
8	15	3S	0.0	0.1	0.0	0.0	-0.1	0.2	0.0	0.0	0.0
9	16	3PX	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0
10	17	3PY	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0
11	18	3PZ	0.0	0.1	0.0	0.0	-0.1	0.0	0.0	0.0	0.0

מה משותף לכל האורביטלים המסומנים?

2. נעביר את השורות הללו לראש הטבלה, ונסמן את השורה הבאה כציר החדש:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1		C1:	1	2	3	4	5	6	7	8	9
2	C2:		1S	2S	2PX	2PY	2PZ	3S	3PX	3PY	3PZ
3	10	1S	0.0	-0.1	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
4	11	2S	-0.1	0.1	0.0	0.0	-0.1	0.1	0.0	0.0	-0.1
5	14	2PZ	-0.1	0.1	0.0	0.0	-0.2	0.1	0.0	0.0	-0.1
6	15	3S	0.0	0.1	0.0	0.0	-0.1	0.2	0.0	0.0	0.0
7	18	3PZ	0.0	0.1	0.0	0.0	-0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
8	12	2PX	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0
9	13	2PY	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0
10	16	3PX	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0
11	17	3PY	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0

כבר כעת ניתן להבין מה אופן הקשירה של האטומים. מה המשותף לכל האורביטלים ש-"מתערבבים"?

3. בסיום שלב סידור השורות נקבל את הטבלה הבאה:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1		C1:	1	2	3	4	5	6	7	8	9
2	C2:		1S	2S	2PX	2PY	2PZ	3S	3PX	3PY	3PZ
3	10	1S	0.0	-0.1	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
4	11	2S	-0.1	0.1	0.0	0.0	-0.1	0.1	0.0	0.0	-0.1
5	14	2PZ	-0.1	0.1	0.0	0.0	-0.2	0.1	0.0	0.0	-0.1
6	15	3S	0.0	0.1	0.0	0.0	-0.1	0.2	0.0	0.0	0.0
7	18	3PZ	0.0	0.1	0.0	0.0	-0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
8	12	2PX	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0
9	16	3PX	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0
10	13	2PY	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0
11	17	3PY	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0

4. במצב זה כבר ברור לנו אילו אורביטלים של אטום ה C2 "מתערבבים" ביצירת הקשר הכימי בין אטום זה לאטום C1. קל לראות זאת מכיוון ששני האטומים זהים, והמולקולה סימטרית. במקרים מורכבים יותר, יש לחזור על התהליך גם עבור הטורים, כדי לראות אילו אורביטלים של אטום ה C1 "מתערבבים" עם האורביטלים של אטום ה C2:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1		C1:	1	2	3	4	5	6	7	8	9
2	C2:		1S	2S	2PX	2PY	2PZ	3S	3PX	3PY	3PZ
3	10	1S	0.0	-0.1	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
4	11	2S	-0.1	0.1	0.0	0.0	-0.1	0.1	0.0	0.0	-0.1
5	14	2PZ	-0.1	0.1	0.0	0.0	-0.2	0.1	0.0	0.0	-0.1
6	15	3S	0.0	0.1	0.0	0.0	-0.1	0.2	0.0	0.0	0.0
7	18	3PZ	0.0	0.1	0.0	0.0	-0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
8	12	2PX	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0
9	16	3PX	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0
10	13	2PY	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0
11	17	3PY	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0

5. נסדר את העמודות 2,5,6,9 לצד עמודה 1, ליצירת הבלוק הראשון (בפינה השמאלית-עליונה של הטבלה). כעת ניתן להעביר את הציר לעמודה הבאה מימין:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1		C1:	1	2	5	6	9	3	4	7	8
2	C2:		1S	2S	2PZ	3S	3PZ	2PX	2PY	3PX	3PY
3	10	1S	0.0	-0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4	11	2S	-0.1	0.1	-0.1	0.1	-0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
5	14	2PZ	-0.1	0.1	-0.2	0.1	-0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
6	15	3S	0.0	0.1	-0.1	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
7	18	3PZ	0.0	0.1	-0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
8	12	2PX	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.2	0.0
9	16	3PX	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.2	0.0
10	13	2PY	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.2
11	17	3PY	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.2

6. לבסוף מתקבלת טבלה מלוכנסת בבלוקים:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1		C1:	1	2	5	6	9	3	7	4	8
2	C2:		1S	2S	2PZ	3S	3PZ	2PX	3PX	2PY	3PY
3	10	1S	0.0	-0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4	11	2S	-0.1	0.1	-0.1	0.1	-0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
5	14	2PZ	-0.1	0.1	-0.2	0.1	-0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
6	15	3S	0.0	0.1	-0.1	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
7	18	3PZ	0.0	0.1	-0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
8	12	2PX	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.2	0.0	0.0
9	16	3PX	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.2	0.0	0.0
10	13	2PY	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.2
11	17	3PY	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.2

במקרה זה התקבלו שלושה בלוקים משמעותיים (תרומות הגדולות בערכיהן המוחלטים מ 0.1), לכן לפי שיטה זו ניתן לומר שבין האטום C1 לבין האטום C2 במולקולה זו קיים קשר כימי מסדר 3 ("קשר משולש"). הקשר מורכב מתרומה בעלת סימטרית Σ , המורכב מאורביטלי ה s וה p האטומיים (מה הסימן של המכפלות של מקדמי אורביטלי p על אטומים שונים? מה הסיבה לכך?) ומשתי תרומות בעלות סימטרית Π ("בננה"), המורכבות מאורביטלי ה p האטומיים המאונכים לקשר (מה הסימן של המכפלות של מקדמי אורביטלי p על אטומים שונים? מה הסיבה לכך?).