



Vrije Universiteit Brussel

FACULTEIT VAN DE WETENSCHAPPEN
Eenheid Algemene Chemie

Bepaling van Negatieve Elektronenaffiniteiten en Anionhardheden en Studie van een Alternatieve Berekeningsmethodologie voor de Fukuifunctie

Verhandeling voorgelegd tot het behalen van de wettelijke graad
van Licentiaat in de Scheikunde door

Nick Sablon

Academiejaar 2005-2006

Promotoren: Prof. Dr. P. Geerlings
Prof. Dr. F. De Proft



Bepaling van Negatieve Elektronenaffiniteiten en
Anionhardheden en Studie van een Alternatieve
Berekeningsmethodologie voor de Fukui functie

Determination of Negative Electron Affinities and
Anion Hardnesses and Study of an Alternative
Methodology to Calculate the Fukui Function



Vrije Universiteit Brussel

FACULTEIT VAN DE WETENSCHAPPEN
Eenheid Algemene Chemie

Bepaling van Negatieve Elektronenaffiniteiten en Anionhardheden en Studie van een Alternatieve Berekeningsmethodologie voor de Fukuifunctie

Verhandeling voorgelegd tot het behalen van de wettelijke graad
van Licentiaat in de Scheikunde door

Nick Sablon

Academiejaar 2005-2006

Promotoren: Prof. Dr. P. Geerlings
Prof. Dr. F. De Proft



AS FAR AS THE LAWS OF MATHEMATICS REFER TO REALITY,
THEY ARE NOT CERTAIN; AND AS FAR AS THEY ARE CERTAIN,
THEY DO NOT REFER TO REALITY.

ALBERT EINSTEIN

Samenvatting

Het onderwerp van de verhandeling kan worden opgedeeld in twee luiken. In eerste instantie wordt een correctie betreffende het gebruik van het Koopmanstheorema in de “Density Functional Theory” (DFT) geëvalueerd d.m.v. een analyse van elektronenaffiniteiten en anionhardheden. Ten tweede wordt een alternatieve berekeningsmethode voor de Fukui-functie onderzocht.

Benaderde exchange-correlatiefuncties sluiten het effect van de zogenaamde “integer discontinuity” niet in, waardoor het negatieve van de LUMO-orbitaalenergie de elektronenaffiniteit niet correct weergeeft. Insluiting van een extra discontinuïteitsterm geeft aanleiding tot een alternatieve uitdrukking voor de verticale elektronenaffiniteit, die uitermate interessant is voor de behandeling van systemen met negatieve waarden voor deze grootheid. Vergelijking met de experimentele gegevens van een omvangrijke reeks moleculen toont de superioriteit van de nieuwe formule t.o.v. andere, theoretische benaderingen aan. Introductie van deze aanpak in de berekening van hardheden van stabiele anionen in waterige oplossing, genereert gelijkaardige trends als reeds bestaande methoden.

De gepresenteerde berekeningsmethodologie voor de Fukui-functie vermijdt de “finite difference”-aanpak door de functionaalafgeleide van de chemische potentiaal naar de externe potentiaal expliciet te bepalen. Optimale werkingsparameters van het programma dat deze redenering implementeert, worden voorgesteld voor een aantal eenvoudige moleculen, waarvan vervolgens accurate waarden voor de gecondenseerde Fukui-functies berekend worden. De regioselectiviteit bij de elektrofile aromatische substitutie is van een grotere, chemische relevantie en wordt globaal correct beschreven. Tot slot tonen we aan dat het effect van de “integer discontinuity” een impact heeft op de evaluatie van de Fukui-functie voor een nucleofiele aanval.

Abstract

The subject of this dissertation can be divided into two parts. In the first instance, a correction to the application of the Koopmans theorem in Density Functional Theory (DFT) is evaluated by an analysis of electron affinities and anion hardnesses. An alternative method to calculate Fukui functions is investigated in the second place.

Since approximate exchange-correlation functionals do not include the effect of the integer discontinuity, the negative of the LUMO orbital energy does not yield correct electron affinities. Inclusion of an extra discontinuity term gives rise to an alternative expression for the vertical electron affinity, which is especially interesting for the consideration of systems exhibiting negative values for this property. Comparison with the experimental data of an extensive set of molecules clearly shows the superiority of the new formula with respect to other, theoretical approaches. Insertion of this approximation into the calculation of stable anion hardnesses in aqueous solution, generates similar trends as previous methods.

The presented methodology to calculate the Fukui function avoids the finite difference approach by the explicit determination of the functional derivative of the chemical potential to the external potential. Optimal parameters of operation of the programme implementing the above reasoning are suggested for some simple molecules, whose accurate values of the condensed Fukui functions are then calculated. The regioselectivity for electrophilic aromatic substitution is a more relevant chemical problem and is in general described correctly. Finally, we show that the integer discontinuity has an impact on the evaluation of the Fukui function for a nucleophilic attack.

Dankwoord

Hierbij wens ik een dankwoord te richten tot iedereen die bijgedragen heeft tot de verwezenlijking van deze verhandeling.

Mijn promotoren Prof. Dr. Paul Geerlings en Prof. Dr. Frank De Proft worden in het bijzonder bedankt voor de uitstekende begeleiding gedurende het voorbije jaar. Ik apprecieer ten zeerste dat ik deel heb kunnen uitmaken van de bloeiende onderzoeksgroep Algemene Chemie en hier de mogelijkheid heb gekregen onderzoek op een uitermate interessant onderwerp te verrichten. Dankzij de inzet van mijn promotoren is reeds een eerste publicatie ingediend en hebben mijn medestudenten en ikzelf kunnen deelnemen aan het congres “Chemical Reactivity: A Three Day International Conference on Theoretical Aspects of Reactivity”, dat in april 2006 georganiseerd werd op de Vrije Universiteit Brussel. Tot slot vermeld ik dat de vele, verrijkende discussies het onderzoek steeds in een goede baan hebben geleid en een reeks waardevolle resultaten hebben voortgebracht.

Ik ben ook dank verschuldigd aan Prof. Dr. Paul W. Ayers (McMaster University, Hamilton, Canada) voor de gedetailleerde uitleg rond de werking en de subtiliteiten van het door hem ontwikkelde programma, dat in deze verhandeling gebruikt is voor de studie van de Fukuifunctie.

Dr. David J. Tozer (University of Durham, Durham, Verenigd Koninkrijk) ben ik zeer erkentelijk voor de suggesties in de analyse van de negatieve elektronenaffiniteiten.

Dank ook aan alle mensen van de Eenheid Algemene Chemie voor de bereidwillige hulp bij allerhande problemen en aan mijn medestudenten voor de onderlinge bijstand en de goede verstandhouding.

Ten slotte wens ik mijn ouders en grootouders te bedanken voor de voortdurende interesse en de onvoorwaardelijke steun.

Inhoud

| | |
|--|----------|
| Samenvatting | v |
| Abstract | vi |
| Dankwoord | vii |
| 1. Inleiding | 1 |
| 2. Grondbeginselen van de Computacionele Chemie | 6 |
| 2.1. Golffunctie Ab Initio Methoden | 6 |
| 2.1.1. Inleiding | 6 |
| 2.1.2. Hartree-Focktheorie | 7 |
| 2.1.3. Elektroncorrelatie en Post-Hartree-Fockmethoden | 12 |
| 2.2. “Density Functional Theory” | 14 |
| 2.2.1. Inleiding | 14 |
| 2.2.2. De Hohenberg-Kohntheorema’s | 15 |
| 2.2.2.1. Het Eerste Hohenberg-Kohntheorema | 16 |
| 2.2.2.2. Het Tweede Hohenberg-Kohntheorema | 17 |
| 2.2.3. De Kohn-Shammethode | 19 |
| 2.2.4. Benaderde Exchange-Correlatiefunctionalen | 23 |
| 2.2.4.1. De “Local Density” en “Local Spin Density Approximations” | 24 |
| 2.2.4.2. De “Generalized Gradient Approximation” | 25 |
| 2.2.4.3. De Hybride Functionalen | 26 |
| 2.2.5. Computacionele Beschouwingen | 27 |
| 2.3. Basissets | 30 |
| 2.3.1. Algemene Karakteristieken | 30 |
| 2.3.2. “Pople Style”-Basissets | 33 |
| 2.3.3. “Correlation Consistent”-Basissets | 34 |

| | | |
|-----------|--|----|
| 3. | Conceptuele DFT | 36 |
| 3.1. | Inleiding | 36 |
| 3.2. | Identificatie van de Vermenigvuldiger van Lagrange μ | 38 |
| 3.3. | Niet-Gehele Elektronenaantallen en “Derivative Discontinuities” | 40 |
| 3.4. | Reactiviteitsdescriptoren | 42 |
| 3.4.1. | Nalewajski’s “Charge Sensitivity Analysis” | 42 |
| 3.4.2. | De Elektronische Chemische Potentiaal en de Elektronegativiteit | 43 |
| 3.4.3. | De Globale Hardheid en Zachtheid | 45 |
| 3.4.4. | De Elektronische Fukuifunctie en de Lokale Zachtheid | 46 |
| 4. | Probleemstelling en Theoretische Beschrijving van de Oplossingsstrategie | 52 |
| 4.1. | Bepaling van Negatieve Elektronenaffiniteiten en Anionhardheden in Waterige Oplossing | 52 |
| 4.2. | Methodologische Studie van de Berekening van de Fukuifunctie | 58 |
| 4.2.1. | Algemene Filosofie | 58 |
| 4.2.2. | Overzicht van het Algoritme | 63 |
| 4.2.3. | Doorgevoerde Aanpassingen in het Programma | 68 |
| 5. | Numerieke Resultaten en Bespreking | 70 |
| 5.1. | Negatieve Elektronenaffiniteiten van Neutrale, “Closed Shell”-Moleculen | 71 |
| 5.2. | Anionhardheden in Waterige Oplossing | 76 |
| 5.3. | Berekening van de Fukuifunctie | 78 |
| 5.3.1. | Bepaling van Accurate, Gecondenseerde Waarden voor een Reeks Eenvoudige Moleculen | 78 |
| 5.3.2. | Studie van Grotere Systemen – Regioselectiviteit bij Elektrofile Aromatische Substitutie | 86 |
| 5.3.3. | Het Effect van de “Integer Discontinuity” in de Evaluatie van f^+ | 91 |
| 6. | Conclusies | 93 |

Referenties 96

Appendix – Lijst met gebruikte acroniemen 103

1. Inleiding

De noties orbitaal en orbitaalenergie hebben sinds het begin van de kwantumchemie een centrale rol gespeeld in zowel de kwalitatieve als de kwantitatieve beschrijving van chemische fenomenen. Koopmans formuleerde in 1933 een theorema dat toelaat een fysische interpretatie aan de Hartree-Fockorbitaalenergieën te geven [1]: de eigenwaarde geassocieerd aan het hoogst bezette moleculair orbitaal (HOMO, “highest occupied molecular orbital”) kan geïnterpreteerd worden als het negatieve van de ioniseringsenergie, terwijl de eigenwaarde van het laagst onbezette moleculair orbitaal (LUMO, “lowest unoccupied molecular orbital”) met het negatieve van de elektronenaffiniteit vereenzelvigd kan worden. Deze conclusies volgen uit een “frozen orbital”-benadering en laten toe heel wat chemisch relevante concepten te evalueren op basis van deze “frontier”-orbitaalenergieën.

Onder deze concepten verstaan we o.a. de elektronegativiteit [2, 3], de hardheid [4-6] en de zachtheid [4, 5, 7], die reeds geruime tijd courant gebruikt worden door chemici, maar die slechts sinds de jaren 1970 een scherpe definitie verkregen als responsfuncties van de energie E t.g.v. storingen in het aantal elektronen N en de externe potentiaal $v(\underline{r})$, die veroorzaakt wordt door de aanwezigheid van de kernen. Het zijn inderdaad deze laatste twee grootheden die het moleculair systeem volledig karakteriseren en die dus kunnen wijzigen tijdens een chemische reactie. Wanneer een reagens B aanvalt op een molecule A , is het mogelijk de energie van A te schrijven als volgende functionale Taylorreeks [8]:

$$\begin{aligned}
 & E\left[v_A(\underline{r}) + w_B^{\text{eff}}(\underline{r}), N_A + \Delta N\right] \\
 &= E\left[v_A(\underline{r}), N_A\right] + \Delta N \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{v(\underline{r})=v_A(\underline{r}), N=N_A} + \frac{(\Delta N)^2}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right)_{v(\underline{r})=v_A(\underline{r}), N=N_A} + \dots \\
 &+ \int \left(\frac{\delta E}{\delta v(\underline{r})}\right)_{v(\underline{r})=v_A(\underline{r}), N=N_A} w_B^{\text{eff}}(\underline{r}) d\underline{r} + \frac{1}{2} \iint w_B^{\text{eff}}(\underline{r}') \left(\frac{\delta^2 E}{\delta v(\underline{r}) \delta v(\underline{r}')}\right)_{v(\underline{r})=v_A(\underline{r}), N=N_A} w_B^{\text{eff}}(\underline{r}) d\underline{r} d\underline{r}' + \dots
 \end{aligned}$$

$$+ \Delta N \int \left(\frac{\delta \partial E}{\delta v(\underline{r}) \partial N} \right)_{\substack{v(\underline{r})=v_A(\underline{r}) \\ N=N_A}} w_B^{\text{eff}}(\underline{r}) d\underline{r} + \dots, \quad (1.1)$$

waar ΔN de verandering in elektronenaantal van A voorstelt en $w_B^{\text{eff}}(\underline{r})$ de verandering in de externe potentiaal van A door de aanwezigheid van de kernen en de elektronen van B. Van de verschillende afgeleiden geïntroduceerd in (1.1) kan een chemische relevantie verwacht worden. In het kader van de conceptuele “Density Functional Theory” (DFT) zijn deze responsfuncties geïdentificeerd als reactiviteitsdescriptoren, waardoor reeds lang gekende, maar ook nieuwe chemische concepten gedefinieerd konden worden [9-12]. We vermelden hier enkel kort dat de eerste afgeleide in (1.1) overeenkomt met de elektronische chemische potentiaal μ of het negatieve van de elektronegativiteit χ , de tweede afgeleide met de hardheid η , de derde met de elektronendichtheid $\rho(\underline{r})$ en de laatste met de Fukui-functie $f(\underline{r})$.

DFT [13-17] is een theorie die i.p.v. de in de ab initio methoden gebruikte golf-functie, de elektronendichtheid als fundamentele variabele aanwendt. Praktische toepassing van een variationeel principe leidt tot de Kohn-Sham-orbitaalvergelijkingen [17], waarin de enige onbekende de exchange-correlatiefunctie $E_{XC}[\rho(\underline{r})]$ is. Accurate benaderingen van E_{XC} laten toe heel wat atomaire en moleculaire eigenschappen te berekenen met een vergelijkbare kwaliteit als via meer traditionele gecorreleerde ab initio methoden, maar met een geringere computationele kost. Dit onderdeel van het hedendaagse DFT-onderzoek werd omschreven als “computationele” DFT [9, 10]. Uit analogie met de Hartree-Fock-theorie [18] worden de resultaten van het Koopmanstheorema veelal onveranderd overgenomen in een DFT-context en worden de reactiviteitsdescriptoren aldus bepaald op basis van de Kohn-Sham-orbitaalenergieën. Het is essentieel om hier de aandacht te vestigen op een niet onbelangrijke subtiliteit. Perdew et al. toonden aan dat de curve van E in functie van N een continue opeenvolging van lijnstukken is die discontinuïteiten in de afgeleide vertoont ter hoogte van gehele waarden van N [19]. Als gevolg hiervan bestaat er een “integer discontinuity” in de exacte exchange-correlatiepotentiaal $(\delta E_{XC}/\delta \rho)$ [20]. Lokale benaderingen van E_{XC} verwaarlozen deze discontinuïteit echter, waardoor de bekomen orbitaalenergieën een verschuiving

ondergaan t.o.v. hun exacte waarden aan de elektronenarme en -rijke zijden van de gehele waarden van N . Deze discrepantie resulteert in een uniforme afwijking van de waarden van de reactiviteitsdescriptoren die bepaald worden als responsfuncties van N bij evaluatie via het Koopmanstheorema.

Een inschatting van de verschuiving van de HOMO- en LUMO-eigenwaarden stelden Tozer en De Proft recentelijk in staat een gecorrigeerde Koopmansformule voor de hardheid en een op deze “frontier”-orbitaalenergieën gebaseerde, alternatieve uitdrukking voor de elektronenaffiniteit te formuleren bij gebruik van lokale DFT-functionalen [20]. Gezien de expliciete berekening van de aniontoestand niet vereist is in deze uitdrukking voor de elektronenaffiniteit, leent ze zich uitermate voor de behandeling van negatieve elektronenaffiniteiten, die wijzen op de vorming van metastabiele anionen, waarvan de berekening moeilijk toegankelijk is via grondtoestandsmethoden zoals DFT. Als eerste aspect van deze verhandeling zal de performantie van deze nieuwe formule voor de eerste maal uitgebreid getest worden bij de analyse van een set van neutrale, “closed-shell” moleculen met experimenteel gekende negatieve elektronenaffiniteiten. Vervolgens zal de hardheid van een aantal stabiele “closed shell”-anionen in waterige oplossing bepaald worden met de gecorrigeerde formule.

In een tweede gedeelte vestigen we de aandacht op de berekening van de Fukuiifunctie [21]

$$f(\underline{r}) = \left(\frac{\delta \partial E}{\delta v(\underline{r}) \partial N} \right) = \left(\frac{\partial \rho(\underline{r})}{\partial N} \right)_{v(\underline{r})} = \left(\frac{\delta \mu}{\delta v(\underline{r})} \right)_N, \quad (1.2)$$

die dus bepaald kan worden als de afgeleide van $\rho(\underline{r})$ naar het aantal elektronen bij een constante externe potentiaal of als de respons van μ op een storing in de externe potentiaal bij constant elektronenaantal. Tot nu toe werd deze grootheid bijna uitsluitend berekend op de eerste manier gebruik makend van een “finite difference”-benadering als [12]

$$f^-(\underline{r}) = \rho_{N_0}(\underline{r}) - \rho_{N_0-1}(\underline{r}) \quad (1.3)$$

$$f^+(\underline{r}) = \rho_{N_0+1}(\underline{r}) - \rho_{N_0}(\underline{r}), \quad (1.4)$$

waar $\rho_{N_0+1}(\underline{r})$, $\rho_{N_0}(\underline{r})$ en $\rho_{N_0-1}(\underline{r})$ de elektronendichtheden zijn van het (N_0+1) -, het N_0 - en het (N_0-1) -elektronsysteem en waar gezien de discontinuïteit een linker- en rechterafgeleide $f^-(\underline{r})$ en $f^+(\underline{r})$ bestaan, die de regioselectiviteit bij respectievelijk een elektrofile en nucleofiele aanval beschrijven. Een inherente moeilijkheid is de bepaling van de elektronendichtheid van het (N_0+1) -systeem, dat dikwijls overeenkomt met een metastabiele toestand. Onlangs werd in de Eenheid Algemene Chemie in samenwerking met Ayers een nieuwe methodologie ontwikkeld die deze problematiek omzeilt door gebruik te maken van de laatste definitie in (1.2) [22]. De afgeleide wordt hierbij bepaald d.m.v. de responsen van μ op een groot aantal storingen in de externe potentiaal, die gemodelleerd worden door willekeurig geplaatste puntladingen. De chemische potentiaal wordt gegeven door het negatieve van de ioniseringsenergie en de elektronenaffiniteit aan respectievelijk de linker- en rechterzijde van de discontinuïteit [12] en kan door ongewijzigd toepassen van het Koopmanstheorema in de DFT geëvalueerd worden op basis van de Kohn-Sham-“frontier”-orbitaalenergieën. Het programma dat deze redenering praktisch implementeert, zal in eerste instantie getest worden bij de berekening van de gecondenseerde waarden van de Fukui-functies voor een aantal kleine moleculen. Uit deze studie zullen we de optimale werkingsparameters trachten te achterhalen en de validiteit van het voorgestelde algoritme bevestigen. In een volgende stap spitsen we ons toe op de behandeling van ietwat grotere systemen, waarbij voornamelijk de regioselectiviteit voor elektrofile aromatische substitutie [23] bij monogesubstitueerde benzenen en heterocyclische aromatische vijftringen geanalyseerd zal worden via de gecondenseerde waarden van f^- . Tot slot worden beide gedeelten van deze eindverhandeling gecombineerd door de alternatieve uitdrukking voor de elektronenaffiniteit voor de berekening van f^+ te implementeren in de broncode. Vergelijking met de reeds bekomen resultaten laat een inschatting van het belang van deze correctie voor de evaluatie van de Fukui-functie toe.

Vooraleer we de probleemstelling meer in detail kunnen behandelen, is een degelijke uiteenzetting van het theoretisch kader noodzakelijk. We starten met een bespreking van de onderliggende principes van de computationele methoden in de chemie, waarbij –

hoewel enkel DFT-berekeningen worden aangewend in deze verhandeling – eerst een zeer beknopte inleiding tot de golf functie ab initio theorieën [18, 24] wordt gegeven. Dit laat toe de grote analogieën en pertinente verschilpunten tussen DFT- en (post-)Hartree-Focktheorieën in een correct perspectief te plaatsen. De stap naar de conceptuele DFT kan dan op elegante wijze gebeuren via een analyse van de elektronische chemische potentiaal die de essentiële link vormt met de computationele DFT [12]. Een diepgaande discussie van de concepten chemische potentiaal, hardheid, zachtheid en Fukui functie dient als directe basis voor het in deze verhandeling verrichte onderzoek.

2. Grondbeginselen van de Computacionele Chemie

Dit hoofdstuk geeft op beknopte wijze de theoretische principes weer die aan de basis liggen van de heden ten dage courant gebruikte computacionele methoden in de chemie, waarbij enkel golffunctie ab initio en DFT-methoden behandeld worden. Een meer volledige discussie kan o.a. gevonden worden in [24]. Voor Hartree-Fock- en post-Hartree-Focktheorieën verwijzen we specifiek naar [18, 25]. Een diepgaande bespreking van de “Density Functional Theory” wordt bv. gegeven in [13-15].

2.1. Golffunctie Ab Initio Methoden

2.1.1. Inleiding

In de meeste gevallen vereist de theoretische behandeling van chemische problemen (typisch de bepaling van de moleculaire (elektronische) structuur en bijhorende eigenschappen) het oplossen van de niet-relativistische, tijdsonafhankelijke Schrödingervergelijking

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (2.1)$$

met \hat{H} de operator van Hamilton en Ψ en E de overeenkomstige eigenfuncties en -waarden. \hat{H} heeft volgende expliciete vorm voor een systeem bestaande uit N elektronen en M kernen*:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B=1}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (2.2)$$

* Atomaire eenheden worden in dit hele werk gebruikt.

waar de sommaties over i en j lopen over de elektronen en deze over A en B over de kernen; Z_A en M_A staan voor het atoomnummer en de massa van de kernen; r_{ij} , r_{iA} en R_{AB} zijn respectievelijk de elektron-elektron, de elektron-kern en de kern-kern afstanden; ∇_i^2 en ∇_A^2 zijn de Laplacianen m.b.t. de elektron- en kerncoördinaten.

Binnen de Born-Oppenheimerbenadering [26] herleidt (2.1) zich tot zijn elektronische variant

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el}. \quad (2.3)$$

(2.3) is de basisvergelijking voor de bepaling van de elektronische structuur van moleculen met golffunctiemethoden. In de elektronische Hamiltoniaan \hat{H}_{el} zijn de nucleaire kinetische energie en de kern-kern repulsietermen verdwenen, de elektronische golffunctie Ψ_{el} en energie E_{el} hangen beide parametrisch af van de kerncoördinaten*.

Het exact oplossen van vergelijking (2.3) blijkt onmogelijk voor systemen met meer dan één elektron, maar verscheidene benaderingsmethoden zijn ontwikkeld. Deze kunnen onderverdeeld worden in twee categorieën: de semi-empirische methoden, die gebruik maken van een benaderde Hamiltoniaan en experimentele data, en de ab initio methoden, die gebaseerd zijn op de exacte Hamiltoniaan, maar de golffunctie Ψ benaderen en dit zonder experimentele inbreng. Enkel deze laatste methode zal verder uiteengezet worden.

2.1.2. Hartree-Focktheorie

De golffunctie Ψ in vergelijking (2.3) hangt voor een N -elektronsysteem af van $4N$ coördinaten: 3 positiecoördinaten \underline{r}_i en 1 spincoördinaat σ_i voor elk elektron i , vereenvoudigd voorgesteld als een vector \underline{x}_i met 4 componenten,

* In het verdere verloop zal het subscript "el" worden weggelaten, hoewel het gebruik van de "elektronische" grootheden en hun parametrische afhankelijkheid van de kernposities impliciet wordt aangenomen.

$$\Psi = \Psi(\underline{x}_1, \underline{x}_2, \dots, \underline{x}_N) = \Psi(\underline{x}^N). \quad (2.4)$$

De ‘Moleculair Orbitaal’- (MO-) methode maakt gebruik van N één-elektronfuncties of moleculaire spinorbitalen $\psi_k(\underline{x}_i)$ om de volledige golf functie Ψ te benaderen. Deze moleculaire spinorbitalen worden geschreven als het product van een moleculair orbitaal $\phi_k(\underline{r}_i)$, enkel afhankelijk van de ruimtelijke coördinaten, en een spinfunctie $\alpha(\sigma_i)$ of $\beta(\sigma_i)$, afhankelijk van de spincoördinaten en respectievelijk overeenkomend met een ‘spin up’ en ‘spin down’ situatie,

$$\psi_k(\underline{x}_i) = \psi_k(i) = \phi_s(\underline{r}_i) \begin{Bmatrix} \alpha(\sigma_i) \\ \beta(\sigma_i) \end{Bmatrix}. \quad (2.5)$$

In de Hartree-Focktheorie worden de moleculaire spinorbitalen gecombineerd tot de meest eenvoudige antisymmetrische golf functie om de grondtoestand van het beschouwde systeem te beschrijven,

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \cdots & \psi_N(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \cdots & \psi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(N) & \psi_2(N) & \cdots & \psi_N(N) \end{vmatrix}. \quad (2.6)$$

Deze golf functie Φ_0 noemt men een Slaterdeterminant, de voorfactor $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ is een normalisatiefactor. Gebruik makend van het variationeel principe kan de beste één-determinantale benadering van de grondtoestandsgolf functie gevonden worden, nl. deze die de energie E_0 minimaliseert,

$$E_0 = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle. \quad (2.7)$$

In de praktische implementatie van bovenstaande redenering wordt nog één extra benadering geïntroduceerd: de moleculaire orbitalen $\varphi_s(i)$ worden ontwikkeld in een set van gekende functies $\chi_\mu(i)$, die de basisset uitmaken,

$$\varphi_s(i) = \sum_{\mu=1}^m c_{\mu s} \chi_\mu(i). \quad (2.8)$$

Deze methode is gekend als de “Linear Combination of Atomic Orbitals”- (LCAO-) Ansatz. Een bespreking van de gebruikte basisfuncties $\chi_\mu(i)$, die ook wel atomaire orbitalen* worden genoemd, volgt in paragraaf 2.3.

Het hele probleem is derwijze gereduceerd tot de bepaling van de optimale ontwikkelingscoëfficiënten $c_{\mu s}$, die gezien het variationeel principe afgeleid kunnen worden door uitwerking van volgende voorwaarden:

$$\frac{\partial E_0}{\partial c_{\mu s}} = 0, \text{ met } \mu, s \in \{1, 2, \dots, m\}. \quad (2.9)$$

Wanneer in het geval van een “closed shell”-systeem dezelfde moleculaire orbitalen gebruikt worden voor de α - en de β -elektronen (de “Restricted Hartree-Fock”- (RHF-) methode [28-29]), leidt dit tot de Hartree-Fock-Roothaan-Hallvergelijkingen [30-31], die compact in een matrixnotatie te schrijven zijn als

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\epsilon}. \quad (2.10)$$

De $m \times m$ dimensionale matrix \mathbf{C} bevat de ontwikkelingscoëfficiënten,

* Deze benaming is afkomstig van het feit dat bij het ontstaan van de LCAO-methode in de jaren 1950 de oorspronkelijke basisfuncties geïnspireerd waren op de exacte eigenfuncties van het waterstofatoom. Tegenwoordig worden deze functies op basis van meer pragmatische criteria gekozen en lijken niet meer noodzakelijk op atomaire functies [27].

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \cdots & c_{1m} \\ c_{21} & c_{22} & \cdots & c_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{m1} & c_{m2} & \cdots & c_{mm} \end{pmatrix}. \quad (2.11)$$

$\boldsymbol{\varepsilon}$ is een diagonaalmatrix die bestaat uit de orbitaalenergieën ε_s , elk behorend tot een moleculair orbitaal φ_s ,

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \varepsilon_m \end{pmatrix}. \quad (2.12)$$

\mathbf{S} en \mathbf{F} zijn respectievelijk de $m \times m$ dimensionale overlap- en Fockmatrices met volgende elementen:

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle, \quad (2.13)$$

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_{\lambda=1}^m \sum_{\sigma=1}^m P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\sigma) \right], \quad (2.14)$$

$$\text{met } h_{\mu\nu} = \left\langle \chi_\mu \left| -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{R_{1A}} \right| \chi_\nu \right\rangle, \quad (2.15)$$

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{\text{occ}} c_{\lambda i}^* c_{\sigma i}, \quad \text{de elementen van de dichtheidsmatrix, waarbij de}$$

sommatie loopt over alle bezette moleculaire orbitalen, en (2.16)

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \chi_\mu^*(\mathbf{r}_1) \chi_\nu(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_\lambda^*(\mathbf{r}_2) \chi_\sigma(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2,$$

de twee-elektronintegralen. (2.17)

De (elektronische) energie wordt gegeven door

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\lambda=1}^m \sum_{\sigma=1}^m P_{\lambda\sigma} (h_{\lambda\sigma} + F_{\lambda\sigma}). \quad (2.18)$$

De Hartree-Fock-Roothaan-Hallvergelijkingen (2.10) zijn niet-lineair gezien de Fockmatrix zelf afhangt van de ontwikkelingscoëfficiënten via de dichtheidsmatrix. Oplossing moet dus noodzakelijkerwijze gebeuren via een iteratief proces. Deze techniek wordt de “Self Consistent Field”- (SCF-) methode genoemd, daar de resulterende moleculaire orbitalen afgeleid zijn van hun eigen effectieve potentiaalveld.

Wanneer voor de α - en de β - elektronen verschillende moleculaire orbitalen worden gebruikt (“Unrestricted Hartree-Fock”- (UHF-) methode), wat typisch het geval is bij “open shell”-systemen, kunnen de analoge Polpe-Nesbetvergelijkingen [32] worden opgesteld.

Tot slot vermelden we het zogenaamde Koopmanstheorema [1], dat een fysische interpretatie van de orbitaalenergieën verschaft. Vergelijking (2.18) laat eenvoudig toe om binnen de “frozen MO”-benadering, die impliceert dat er geen orbitaalrelaxatie-effecten optreden bij vermeerdering of vermindering van het aantal elektronen, de orbitaalenergie ϵ_k te schrijven als

$$\epsilon_k = E_N^{\text{frozen}} - E_{N-1,k}^{\text{frozen}}, \quad (2.19)$$

waarbij $E_{N-1,k}^{\text{frozen}}$ bekomen wordt door uit het oorspronkelijk systeem één elektron uit het moleculair orbitaal ϕ_k te verwijderen. Het theorema laat dus toe de eigenwaarden geassocieerd aan een bezet MO te benaderen d.m.v. een ioniseringsenergie I en deze geassocieerd aan een onbezet MO d.m.v. een elektronenaffiniteit A , wat in de specifieke gevallen van het HOMO en het LUMO volgende uitdrukkingen geeft:

$$\epsilon_{\text{HOMO}} \approx E_N - E_{N-1} = -I \quad (2.20)$$

$$\epsilon_{\text{LUMO}} \approx E_{N+1} - E_N = -A. \quad (2.21)$$

2.1.3. Elektroncorrelatie en Post-Hartree-Fockmethoden

De belangrijkste tekortkoming van de Hartree-Focktheorie is dat de elektron-elektron repulsie slechts op een gemiddelde wijze wordt beschreven, waardoor de elektroncorrelatie, de onderlinge, ogenblikkelijke beïnvloeding van de elektronenbeweging, inadequaat wordt behandeld. Een één-determinantale golffunctie verwaarloost de correlatie tussen elektronen met tegengestelde spin; correlatie tussen de beweging van elektronen met parallelle spin wordt gedeeltelijk in rekening gebracht via het uitwisselingseffect. Dit effect is een rechtstreeks gevolg van de antisymmetrie-eis waaraan de golffunctie van een systeem van identieke fermionen moet voldoen en geeft aanleiding tot een reeds betere beschrijving van de repulsie tussen elektronen met parallelle spin.

Omwille van deze beperkingen liggen de berekende Hartree-Fockenergieën boven de exacte waarden binnen de gegeven basisset. Men definieert de correlatie-energie E_{corr} [33] als het verschil tussen de exacte, niet-relativistische grondtoestandsenergie E_{exact} binnen de Born-Oppenheimerbenadering en de Hartree-Focklimietenergie E_{HF} , i.e. bij gebruik van een oneindige basisset,

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exact}} - E_{\text{HF}}. \quad (2.22)$$

Het energieverval binnen een gegeven basisset wordt de basissetcorrelatie-energie genoemd.

Gezien het Hartree-Fockresultaat typisch 99% van de correcte energie genereert, zullen elektroncorrelatiemethoden uitgaan van de Hartree-Fockgolffunctie om het resterende en chemisch zeer relevante energiedeel te berekenen. Deze methoden maken gebruik van een multi-determinantale golffunctie, die bestaat uit een lineaire combinatie van de Hartree-Fock-Slaterdeterminant Φ_0 en geëxciteerde Slaterdeterminanten Φ_i , waar één of meerdere bezette, moleculaire spinorbitale vervangen zijn door onbezette of virtuele moleculaire spinorbitale,

$$\Psi = a_0\Phi_0 + \sum_{i=1} a_i\Phi_i . \quad (2.23)$$

Deze methodologie impliceert echter wel dat men zich moet ontdoen van het beeld van elektronen die verblijven in welbepaalde orbitalen en dat de elektronendichtheid $\rho(\underline{r})$ zich opdringt als een meer fundamentele grootheid in de beschrijving van de elektronenverdeling. De elektroncorrelatiemethoden verschillen in essentie in de manier waarop de ontwikkelingscoëfficiënten vóór de Slaterdeterminanten bepaald worden. We vermelden volgende methoden, zonder verder in te gaan op de expliciete uitdrukkingen: de Configuratie Interactie (CI), de Møller-Plessetstoringsrekening (MP) en de “Coupled-Cluster”-methode (CC).

2.2. “Density Functional Theory”

2.2.1. Inleiding

Zoals reeds werd vermeld in paragraaf 2.1.2. hangt de golffunctie Ψ af van $4N$ variabelen. De waarde van een fysische grootte A wordt gevonden door de verwachtingswaarde $\langle \hat{A} \rangle$ van de overeenkomstige operator \hat{A} te berekenen:

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle. \quad (2.24)$$

Gezien quasi alle operatoren één- of twee-deeltjesoperatoren zijn en dus slechts afhangen van de ruimtelijke coördinaten van één of twee elektronen, zal uitwerking van uitdrukking (2.24) het grootste gedeelte van de informatie die vervat zit in de golffunctie wegeïntegreren. Het zoeken naar een alternatieve grootte, die functie is van minder variabelen, maar toch dezelfde fysisch significante informatie bevat, blijkt dus aangewezen.

Reeds sinds het ontstaan van de kwantummechanica werden pogingen ondernomen door o.a. Thomas [34], Fermi [35], Dirac [36] en Slater [37] om de elektronendichtheid $\rho(\underline{r})$ als fundamentele grootte te gebruiken. Het is slechts in 1964 dat deze aanname onweerlegbaar werd aangetoond door Hohenberg en Kohn [16]. De door hen geformuleerde theorema's vormen de theoretische basis van de “Density Functional Theory”. De elektronendichtheid is gedefinieerd als

$$\rho(\underline{r}_1) = N \int \cdots \int |\Psi(\underline{x}_1, \underline{x}_2, \dots, \underline{x}_N)|^2 d\sigma_1 d\underline{x}_2 \cdots d\underline{x}_N \quad (2.25)$$

en geeft de waarschijnlijkheid weer om een willekeurig elektron te vinden in een volume-element $d\underline{r}_1$ ter hoogte van \underline{r}_1 ,* terwijl op zijn spincoördinaat en op de ruimtelijke en

* In het verdere verloop zal de index “1” worden weggelaten.

spincoördinaten van de overige elektronen geen restricties worden opgelegd. $\rho(\underline{r})$ is een niet-negatieve functie van slechts drie variabelen en bezit volgende eigenschappen:

$$\rho(\underline{r}) \geq 0 \quad (2.26)$$

$$\rho(\underline{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad (2.27)$$

$$\int \rho(\underline{r}) d\underline{r} = N. \quad (2.28)$$

Belangrijk om op te merken is dat $\rho(\underline{r})$ op de positie van de kernen, omwille van hun attractieve interactie met de elektronen, een maximum bereikt en tevens dat de gradiënt van de dichtheid hier discontinuïteiten vertoont. Er ontstaat dus een piek (“cusp”) die het gevolg is van de singulariteit in het $-\frac{Z_A}{r_{iA}}$ -gedeelte van de Hamiltoniaan als $r_{iA} \rightarrow 0$.

Men kan de zogenaamde nucleaire “cusp condition” afleiden,

$$\lim_{r_{iA} \rightarrow 0} \left[\frac{\partial}{\partial r_{iA}} + 2Z_A \right] \bar{\rho}(\underline{r}) = 0, \quad (2.29)$$

waar $\bar{\rho}(\underline{r})$ het sferisch gemiddelde voorstelt van $\rho(\underline{r})$. Uitdrukking (2.29) verschaft dus informatie omtrent de kernlading, eens de dichtheid gekend is. De kerncoördinaten zijn te bepalen uit de “cusps” in de dichtheid en vergelijking (2.28) levert het aantal elektronen. E. B. Wilson stelde op basis van deze observaties intuïtief voor dat $\rho(\underline{r})$ de Hamiltoniaan en dus het hele systeem karakteriseert [38].

2.2.2. De Hohenberg-Kohntheorema's

In dit gedeelte zullen we de Hohenberg-Kohntheorema's [16] formuleren en hun implicaties bespreken. Voor een formele afleiding, die Parr en Yang citerend “disarmingly simple” is, verwijzen we bv. ook naar [13, 15].

2.2.2.1. Het Eerste Hohenberg-Kohntheorema

Dit eerste theorema stelt dat de externe potentiaal $v(\underline{r})$, op een triviale constante na, een unieke functionaal is van de grondtoestandselektronendichtheid* $\rho(\underline{r})$.

De externe potentiaal $v(\underline{r})$ is hier de potentiaal gegenereerd door de kernen van het moleculair systeem en is niets anders dan de klassieke kern-elektron attractie,

$$v(\underline{r}) = - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\underline{r} - \underline{R}_A|}. \quad (2.30)$$

Gezien $v(\underline{r})$ de Hamiltoniaan vastlegt (N is immers gekend via uitdrukking (2.28)), zijn het volledige systeem – in het bijzonder zijn grondtoestand – en alle daaraan verbonden eigenschappen unieke functionalen van $\rho(\underline{r})$. $E[\rho(\underline{r})]$, de functionaal die de grondtoestandsenergie van het systeem onder beschouwing levert, kan worden opgedeeld in verschillende bijdragen, die alle functionalen zijn van $\rho(\underline{r})$, daar $\rho(\underline{r})$ alle grondtoestandseigenschappen bepaalt,

$$E[\rho(\underline{r})] = T[\rho(\underline{r})] + E_{ee}[\rho(\underline{r})] + E_{ne}[\rho(\underline{r})], \quad (2.31)$$

waar $T[\rho(\underline{r})]$ de kinetische energie van de elektronen uitdrukt, $E_{ee}[\rho(\underline{r})]$ de elektron-elektron repulsie-energie en $E_{ne}[\rho(\underline{r})]$ de kern-elektron attractie-energie. Deze uitdrukking wordt verder herwerkt tot

$$E[\rho(\underline{r})] = \int \rho(\underline{r})v(\underline{r})d\underline{r} + F_{HK}[\rho(\underline{r})], \quad (2.32)$$

* In het verdere verloop zal $\rho(\underline{r})$ steeds de grondtoestandselektronendichtheid beduiden.

waarin het systeemafhankelijke gedeelte $E_{\text{ne}}[\rho(\underline{r})] = \int \rho(\underline{r})v(\underline{r})d\underline{r}$ afgescheiden is van de universeel geldende Hohenberg-Kohnfunctionaal $F_{\text{HK}}[\rho(\underline{r})]$,

$$F_{\text{HK}}[\rho(\underline{r})] = T[\rho(\underline{r})] + E_{\text{ee}}[\rho(\underline{r})] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{\text{ee}} | \Psi \rangle, \quad (2.33)$$

die dus de som van de verwachtingswaarden van de kinetische en elektron-elektron repulsie-energieoperatoren voorstelt met de grondtoestandsgolffunctie die met $\rho(\underline{r})$ geassocieerd kan worden. Kennis van deze functionaal zou de bepaling van de *exacte* grondtoestandsooplossing van de Schrödingervergelijking (2.3) toelaten. De expliciete vorm van $T[\rho(\underline{r})]$ en $E_{\text{ee}}[\rho(\underline{r})]$ is echter volledig onbekend. $E_{\text{ee}}[\rho(\underline{r})]$ wordt verder opgesplitst in een klassiek, Coulombisch gedeelte $J[\rho(\underline{r})]$ en een term $E_{\text{nkl}}[\rho(\underline{r})]$, die de niet-klassieke bijdragen tot de elektron-elektron interactie in rekening brengt, nl. de zelfinteractiecorrectie en de exchange- en correlatie-effecten,

$$\begin{aligned} E_{\text{ee}}[\rho(\underline{r})] &= J[\rho(\underline{r})] + E_{\text{nkl}}[\rho(\underline{r})] \\ &= \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\underline{r}_1)\rho(\underline{r}_2)}{r_{12}} d\underline{r}_1 d\underline{r}_2 + E_{\text{nkl}}[\rho(\underline{r})]. \end{aligned} \quad (2.34)$$

De zoektocht naar expliciete, tot op heden benaderde uitdrukkingen van deze nog onbekende $T[\rho(\underline{r})]$ - en $E_{\text{nkl}}[\rho(\underline{r})]$ -functionalen blijft één van de hoofduitdagingen in de DFT.

2.2.2.2. Het Tweede Hohenberg-Kohntheorema

Een natuurlijke vraag die zich nu opdringt is hoe de grondtoestandselektronendichtheid $\rho(\underline{r})$ bepaald kan worden. Het tweede Hohenberg-Kohntheorema formuleert een variationeel principe om dit probleem te behandelen. Het stelt dat $E[\tilde{\rho}(\underline{r})]$, de functionaal die de grondtoestandsenergie van het systeem levert, slechts de laagste

energie E_0 genereert indien de gebruikte “probeerdichtheid” $\tilde{\rho}(\underline{r})$ effectief de grondtoestandsdichtheid $\rho(\underline{r})$ van het systeem is. Formeel geldt dus:

$$E_0 = E[\rho(\underline{r})] \leq E[\tilde{\rho}(\underline{r})]. \quad (2.35)$$

Hierbij komen enkel “probeerdichtheden” $\tilde{\rho}(\underline{r})$ in aanmerking die voldoen aan eigenschappen (2.26), (2.27) en (2.28) en die tevens geassocieerd zijn aan een of andere externe potentiaal $\tilde{v}(\underline{r})$. Deze laatste restrictie is de oorsprong van het zogenaamde v -representeerbaarheidsprobleem van elektronendichtheden. Enkel deze dichtheden die in verband gebracht kunnen worden met een antisymmetrische golffunctie en een operator van Hamilton met een of andere externe potentiaal mogen gebruikt worden in de context van dit tweede theorema. Aan welke eisen een elektronendichtheid moet voldoen om aan deze voorwaarden te beantwoorden, is nog niet geweten. In de praktijk maakt men dan ook slechts gebruik van de zwakkere N-representeerbaarheid die enkel eist dat de dichtheid afkomstig is van een antisymmetrische golffunctie. Deze voorwaarde zal bijna steeds op evidente wijze voldaan zijn gezien zo goed als alle DFT-technieken gerelateerd zijn aan een golffunctiemethode (zie ook verder).

De toepasbaarheid van de variationele procedure blijft beperkt tot de grondtoestandsenergie gezien de eis dat E_0 de laagst mogelijke energie van het systeem is, expliciet in rekening wordt gebracht.* De variationele strategie kan dus niet worden overgenomen voor de rechtstreekse bepaling van geëxciteerde elektronendichtheden en gerelateerde eigenschappen, wat maakt dat DFT typisch een grondtoestandstheorie is.

De bepaling van de grondtoestandselektronendichtheid $\rho(\underline{r})$ geschiedt door minimalisatie van $E[\rho(\underline{r})]$ onder de restrictie (2.28), wat leidt tot volgende Eulervergelijking:

$$\frac{\delta}{\delta\rho(\underline{r})} (E[\rho(\underline{r})] - \mu\rho(\underline{r})) = 0, \quad (2.36)$$

* Strikt genomen, kan deze voorwaarde uitgebreid worden naar de laagst energetische toestand van een gegeven symmetrie.

met μ een vermenigvuldiger van Langrange, die vereenzelvigd kan worden met de elektronische chemische potentiaal en die verder behandeld wordt in paragrafen 3.2 en 3.4.2. Combinatie van uitdrukkingen (2.32) en (2.36) levert

$$v(\underline{r}) + \frac{\delta F_{\text{HK}}[\rho(\underline{r})]}{\delta \rho(\underline{r})} = \mu. \quad (2.37)$$

Deze vergelijking kan beschouwd worden als het DFT-analoog van de Schrödinger-vergelijking (2.3).

2.2.3. De Kohn-Shammethode

De verdere uitwerking van vergelijking (2.37) is onmogelijk zonder een expliciete uitdrukking van $F_{\text{HK}}[\rho(\underline{r})]$. In 1965 suggereerden Kohn en Sham [17] door introductie van orbitalen een manier om deze functionaal te benaderen, die tot op heden de basis vormt voor de praktische implementatie van DFT. De oorsprong van hun voorstel ligt in de observatie dat de meeste problemen geassocieerd aan de tot dan toe gebruikte functionalen [39], die expliciet afhangen van de dichtheid, zoals in de Thomas-Fermibenadering [34-35], te wijten zijn aan de slechte representatie van de kinetische energie en dat op orbitalen gebaseerde methoden, zoals Hartree-Fock, een veel betere performantie vertonen in dit opzicht.

Om de Kohn-Shambenadering in een geschikte context te behandelen is de link met het Hartree-Fockschema essentieel. De Slaterdeterminant Φ_0 (2.6) werd ingevoerd als een benadering van de exacte N-elektrongolffunctie. Anderzijds kan Φ_0 ook geïnterpreteerd worden als de exacte golffunctie van een fictief systeem van N niet-interagerende elektronen die bewegen in een effectief potentiaalveld ten gevolge van de kern-elektron attractie en de gemiddelde beschrijving van de elektron-elektron repulsie [40]. De kinetische energie T_{HF} van zulk type systemen wordt exact gegeven door

$$T_{\text{HF}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle, \quad (2.38)$$

met ψ_i de Hartree-Fock moleculaire spinorbitalen.

Kohn en Sham stelden de constructie van een niet-interagerend referentiesysteem voor, waarin de elektronen bewegen onder invloed van een effectieve potentiaal $V_{\text{ref}}(\underline{r})$. De exacte grondtoestandsgolffunctie van dit systeem is dan gegeven door één Slaterdeterminant, opgebouwd uit de zogenaamde Kohn-Sham (KS) moleculaire spinorbitalen $\psi_i^{\text{KS}}(\underline{x})$. Het verband tussen dit artificiële en het reële systeem van interagerende elektronen wordt nu vastgelegd door $V_{\text{ref}}(\underline{r})$ zodanig te kiezen dat de grondtoestandselektronendichtheid van het referentiesysteem $\rho_{\text{ref}}(\underline{r})$, resulterend uit de KS moleculaire orbitalen $\phi_i^{\text{KS}}(\underline{r})$ via (2.39), exact gelijk is aan deze van het reële systeem $\rho(\underline{r})$:

$$\begin{aligned} \rho_{\text{ref}}(\underline{r}) &= \sum_{i=1}^N |\phi_i^{\text{KS}}(\underline{r})|^2 \\ &= \rho(\underline{r}), \end{aligned} \quad (2.39)$$

waar naar analogie met uitdrukking (2.5) geldt:

$$\psi_i^{\text{KS}}(\underline{x}) = \phi_i^{\text{KS}}(\underline{r}) \begin{Bmatrix} \alpha(\sigma) \\ \beta(\sigma) \end{Bmatrix}. \quad (2.40)$$

Het ingenieuze voorstel van Kohn en Sham was nu de exacte kinetische energie van het referentiesysteem T_{ref} als benadering te gebruiken voor de reële kinetische energie T , waar T_{ref} volledig analoog aan (2.38) geschreven wordt als

$$T_{\text{ref}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left\langle \phi_i^{\text{KS}} \left| \nabla^2 \right| \phi_i^{\text{KS}} \right\rangle. \quad (2.41)$$

De afwijking tussen de niet-interagerende en de reële kinetische energie wordt in rekening gebracht door $F_{\text{HK}}[\rho(\underline{r})]$ als volgt te scheiden:

$$F_{\text{HK}}[\rho(\underline{r})] = T_{\text{ref}}[\rho(\underline{r})] + J[\rho(\underline{r})] + E_{\text{XC}}[\rho(\underline{r})], \quad (2.42)$$

waar de exchange-correlatie-energie $E_{\text{XC}}[\rho(\underline{r})]$ gedefinieerd is als

$$E_{\text{XC}}[\rho(\underline{r})] \equiv (T[\rho(\underline{r})] - T_{\text{ref}}[\rho(\underline{r})]) + E_{\text{nkI}}[\rho(\underline{r})]. \quad (2.43)$$

$E_{\text{XC}}[\rho(\underline{r})]$ is dus een functionaal die alle onbekende bijdragen tot de energie bevat: het onbekende gedeelte van de kinetische energie en alle niet-klassieke effecten van de elektron-elektron interactie, die reeds in paragraaf 2.2.2.1. vermeld werden.

De zoektocht naar $\rho(\underline{r})$ is dus via (2.39) geherformuleerd in termen van de KS-orbitalen, die bepaald kunnen worden indien de effectieve potentiaal $V_{\text{ref}}(\underline{r})$ van het niet-interagerend referentiesysteem gekend is. Om deze te identificeren, schrijven we de grondtoestandsenergiefunctionaal van het reële systeem uit, gebruik makend van uitdrukkingen (2.32), (2.42), (2.41) en (2.34):

$$\begin{aligned} E[\rho(\underline{r})] &= T_{\text{ref}}[\rho(\underline{r})] + J[\rho(\underline{r})] + E_{\text{XC}}[\rho(\underline{r})] + E_{\text{ne}}[\rho(\underline{r})] \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left\langle \phi_i^{\text{KS}} \left| \nabla^2 \right| \phi_i^{\text{KS}} \right\rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\underline{r}_1)\rho(\underline{r}_2)}{r_{12}} d\underline{r}_1 d\underline{r}_2 \\ &\quad + E_{\text{XC}}[\rho(\underline{r})] + \int \rho(\underline{r})v(\underline{r}) d\underline{r}. \end{aligned} \quad (2.44)$$

Dankzij het variationeel principe geformuleerd in het tweede theorema van Hohenberg en Kohn en gezien het verband tussen $\rho(\underline{r})$ en $\{\phi_i^{\text{KS}}\}$ (2.39), kunnen de KS-orbitalen bepaald worden door minimalisatie van $E[\rho(\underline{r})]$ met betrekking tot de $\{\phi_i^{\text{KS}}\}$ en onder de restrictie van orthonormaliteit van deze orbitalen, $\langle \phi_i^{\text{KS}} | \phi_j^{\text{KS}} \rangle = \delta_{ij}$. Een gedetailleerde uitwerking van deze procedure kan o.a. gevonden worden in [13] en leidt tot onderstaand resultaat:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 + \left[\int \frac{\rho(\underline{r}_2)}{r_{12}} d\underline{r}_2 + V_{\text{XC}}(\underline{r}_1) + v(\underline{r}_1) \right] \right) \phi_i^{\text{KS}}(\underline{r}_1) = \epsilon_i^{\text{KS}} \phi_i^{\text{KS}}(\underline{r}_1). \quad (2.45)$$

De uitdrukking tussen vierkante haken dient geïnterpreteerd te worden als $V_{\text{ref}}(\underline{r})$,

$$V_{\text{ref}}(\underline{r}_1) = \int \frac{\rho(\underline{r}_2)}{r_{12}} d\underline{r}_2 + V_{\text{XC}}(\underline{r}_1) + v(\underline{r}_1). \quad (2.46)$$

Vergelijking (2.45) wordt de Kohn-Shamvergelijking genoemd en laat toe de KS-orbitalen te bepalen en dus ook via (2.39) de grondtoestandselektronendichtheid. Daar $V_{\text{ref}}(\underline{r})$ afhangt van de dichtheid en dus van de orbitalen, dient deze vergelijking, net als bij de Hartree-Focktheorie, iteratief te worden opgelost.

De enige onbekende term die overblijft is $V_{\text{XC}}(\underline{r})$, de zogenaamde exchange-correlatiepotentiaal, die gedefinieerd is als

$$V_{\text{XC}}(\underline{r}) \equiv \frac{\delta E_{\text{XC}}[\rho(\underline{r})]}{\delta \rho(\underline{r})}. \quad (2.47)$$

Indien de exacte vormen van $E_{\text{XC}}[\rho(\underline{r})]$ of $V_{\text{XC}}(\underline{r})$ gekend zouden zijn, zou de Kohn-Shamstrategie aanleiding geven tot de exacte grondtoestandsenergie en -dichtheid. Dit is

echter niet het geval en de kwaliteit van een DFT-berekening zal, op mogelijke basisseteffecten na (zie paragraaf 2.3.), uitsluitend afhangen van de accuratesse van de gekozen benadering van deze twee grootheden. Het centrale doel in het huidige, fundamentele DFT-onderzoek is dan ook het opstellen van steeds betere, benaderde vormen.

2.2.4. Benaderde Exchange-Correlatiefunctionalen

In dit gedeelte wordt een summier overzicht gegeven van de belangrijkste klassen van benaderde exchange-correlatiefunctionalen, samen met een aantal representatieve voorbeelden. De nadruk wordt hier niet gelegd op de exacte analytische uitdrukkingen, die doorgaans zeer complex zijn en niet steeds gestoeld zijn op een fysische verantwoording, maar eerder op een kwalitatieve uiteenzetting van de theoretische achtergrond waarop de verschillende voorstellen zijn gebaseerd.

Het is uit praktische overwegingen de gewoonte $E_{XC}[\rho(\underline{r})]$ op te splitsen in een puur exchange- ($E_X[\rho(\underline{r})]$) en correlatie- ($E_C[\rho(\underline{r})]$) gedeelte, om beide functionalen dan apart in te schatten. Deze aanname is echter a priori ongeldig gezien de aanwezigheid van een kinetische energiebijdrage in $E_{XC}[\rho(\underline{r})]$. De zo bekomen energiefunctionalen worden dikwijls geschreven in termen van een energie per deeltje als $\epsilon_X[\rho(\underline{r})]$ en $\epsilon_C[\rho(\underline{r})]$,

$$\begin{aligned} E_{XC}[\rho(\underline{r})] &= E_X[\rho(\underline{r})] + E_C[\rho(\underline{r})] \\ &= \int \rho(\underline{r}) \epsilon_X[\rho(\underline{r})] d\underline{r} + \int \rho(\underline{r}) \epsilon_C[\rho(\underline{r})] d\underline{r}. \end{aligned} \quad (2.48)$$

2.2.4.1. De “Local Density” en “Local Spin Density Approximations”

In de “Local Density Approximation” (LDA) baseert men zich op het model waarbij de elektronendichtheid lokaal behandeld kan worden als een uniform elektrongas. De exchange-energie is dan gegeven door de formule van Dirac [36],

$$\epsilon_X^{\text{LDA}} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho^{1/3}(\underline{r}). \quad (2.49)$$

De totale elektronendichtheid kan beschouwd worden als een som van α - en β -dichtheden,

$$\rho(\underline{r}) = \rho_\alpha(\underline{r}) + \rho_\beta(\underline{r}). \quad (2.50)$$

Wanneer deze dichtheden verschillen, wordt de LDA vervangen door de “Local Spin Density Approximation” (LSDA),

$$\epsilon_X^{\text{LSDA}} = -\frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi} \right)^{1/3} \left[\rho_\alpha^{1/3}(\underline{r}) + \rho_\beta^{1/3}(\underline{r}) \right]. \quad (2.51)$$

Gezien deze uitdrukkingen (2.49) en (2.51) op een voorfactor na gelijk zijn aan de benaderde Hartree-Fockexchange-energie in de X_α -methode van Slater [37], wordt de naam Slaterexchange (S) dikwijls gebruikt als synoniem voor de L(S)DA-exchange-energie.

Gelijkaardige, expliciete uitdrukkingen zijn niet gekend voor het correlatiegedeelte. Wel bestaan er zeer accurate, numerieke kwantum-Monte-Carlosimulaties van het model van het uniform elektrongas [41]. Op basis van gesofisticeerde interpolatieschema's zijn verschillende analytische uitdrukkingen geformuleerd. De meest gebruikte representaties van ϵ_C zijn deze ontwikkeld door Vosko, Wilk en Nusair (met VWN als acroniem) [42], terwijl de meest recente en accurate vorm gevonden werd door Perdew en Wang in 1992 [43].

Ondanks de eenvoud van het model – dat zeker niet overeenkomt met de realiteit waarin atomaire en moleculaire dichtheden sterk fluctueren – worden relatief goede resultaten bekomen met een vergelijkbare kwaliteit als deze uit de Hartree-Fockmethode.

2.2.4.2. De “Generalized Gradient Approximation”

Verbeteringen van de L(S)DA-benadering kunnen worden aangebracht door naast de dichtheid $\rho(\underline{r})$ ook de gradiënt van de dichtheid $\nabla\rho(\underline{r})$ in rekening te brengen om derwijze de niet-homogeniteit van de werkelijke elektronenverdeling te beschrijven. Zulke methoden zijn gekend als “Gradient Corrected”- of “Generalized Gradient Approximation”- (GGA-) methoden. Verscheidene expliciete vormen van de exchange- en correlatiefunctionalen zijn voorgesteld, waaronder ook semi-empirische uitdrukkingen die op referentiewaarden gekalibreerde parameters bevatten.

In het algemeen neemt het exchange gedeelte volgende vorm aan:

$$E_X^{\text{GGA}} = E_X^{\text{LDA}} - \sum_{\sigma} \int F(s_{\sigma}) \rho_{\sigma}^{4/3}(\underline{r}) d\underline{r}. \quad (2.52)$$

Het dimensieloze argument van de functie $F(s_{\sigma})$ is de gereduceerde dichtheidsgradiënt voor spin σ ,

$$s_{\sigma}(\underline{r}) = \frac{|\nabla\rho_{\sigma}(\underline{r})|}{\rho_{\sigma}^{4/3}(\underline{r})}, \quad (2.53)$$

en kan geïnterpreteerd worden als een lokale inhomogeniteitsparameter. De benaderingen voor de functie $F(s_{\sigma})$ kunnen in twee klassen worden onderverdeeld. De eerste is gebaseerd op de GGA-exchangefunctionaal ontwikkeld door Becke in 1988 (B88) [44]

$$F^{\text{B88}} = \frac{\beta s_{\sigma}^2}{1 + 6\beta s_{\sigma} \sinh^{-1} s_{\sigma}}, \quad (2.54)$$

waar de empirische parameter β bepaald is op basis van atomaire gegevens. Hieraan gerelateerde functionalen zijn o.a. de PW91-functionaal van Perdew en Wang [45-46] en de CAM(A)- en CAM(B)-functionalen van Handy en medewerkers [47]. In het tweede type van GGA-exchangefunctionalen wordt $F(s_{\sigma})$ als een rationale functie van $s_{\sigma}(\mathbf{r})$ geschreven. Representatieve voorbeelden zijn de vroege B86-functionaal van Becke [48], PW86 van Perdew en Wang [49], LG van Lacks en Gordon [50] en de in 1996 ontwikkelde PBE-functionaal van Perdew, Burke en Ernzerhof [51-52]. Het gros van de berekingen in deze verhandeling wordt uitgevoerd m.b.v. deze laatste functionaal, die onafhankelijk is van semi-empirische parameters.

Voor de beschrijving van het correlatiegedeelte stelde Perdew in 1986 de P86-correlatiefunctie voor als een gradiëntcorrectie van het LSDA-resultaat [53]. Modificatie van deze functionaal door Perdew en Wang leidde tot de parameterloze PW91-variant [45, 54]. De tegenwoordig meest populaire correlatiefunctie werd ontwikkeld door Lee, Yang en Parr in 1988 en is gekend onder het acroniem LYP [55]. In tegenstelling tot alle reeds vermelde functionalen is LYP niet gebaseerd op het uniform elektrongas, maar op een golf-functie-uitdrukking van de correlatie-energie van het heliumatoom. De functionaal die in deze verhandeling voornamelijk wordt aangewend is de correlatietegenganger van de PBE-exchangefunctie.

2.2.4.3. De Hybride Functionalen

In hybride functionalen is een zekere hoeveelheid exacte exchange-energie geïncorporeerd. De theoretische basis voor dit type functionalen resulteert uit een beschouwing van de zogenaamde “Adiabatic Connection Formula” (ACF) [56]

$$E_{XC} = \int_0^1 E_{nkl}(\lambda) d\lambda. \quad (2.55)$$

De integratie loopt hier over de parameter λ , die de mate van elektroneninteractie in rekening brengt. De situatie $\lambda = 0$ komt overeen met het niet-interagerend referentiesysteem en de enige niet-klassieke bijdrage tot de elektron-elektron interactie is hier te wijten aan het exchange-effect, dat in dit geval, analoog aan het Hartree-

Fockschema [57], exact berekend kan worden uitgaande van de Kohn-Shamorbitalen. De grenswaarde $\lambda = 1$ beschrijft het reële systeem, waarvan de exchange-correlatie-energie in rekening gebracht kan worden via een of andere benaderde functionaal. Maakt men nu de zeer ruwe benadering dat $E_{\text{nkl}}(\lambda)$ lineair varieert met λ , dan herleidt vergelijking (2.55) zich bij gebruik van het LSDA-resultaat voor de exchange-correlatiefunctie tot de “Half-and-Half”-uitdrukking [58]

$$E_{\text{XC}}^{\text{H+H}} = \frac{1}{2} E_{\text{X}}^{\text{exact}} + \frac{1}{2} \left(E_{\text{X}}^{\text{LSDA}} + E_{\text{C}}^{\text{LSDA}} \right). \quad (2.56)$$

Veralgemening van deze formule door introductie van gradiëntcorrecties van de LSDA-methode heeft geleid tot de ontwikkeling van verschillende hybride functionalen, waarvan B3LYP de meest gebruikte is [59],

$$E_{\text{XC}}^{\text{B3LYP}} = (1-a) E_{\text{X}}^{\text{LSDA}} + a E_{\text{X}}^{\text{exact}} + b E_{\text{X}}^{\text{B88}} + c E_{\text{C}}^{\text{LYP}} + (1-c) E_{\text{C}}^{\text{LSDA}}. \quad (2.57)$$

GGA-exchange-effecten worden hier beschreven met de B88-functionaal, terwijl LYP als correlatiefunctie wordt aangewend. De drie parameters a , b en c werden vastgelegd door een fitting op experimentele gegevens en beduiden het symbool “3” in het B3LYP-acroniem.

2.2.5. Computacionele Beschouwingen

Net als in de Hartree-Focktheorie zal bij de praktische implementatie van de Kohn-Shammethode gebruik gemaakt worden van de LCAO-Ansatz. Volledig analoog aan vergelijking (2.8) worden de Kohn-Sham moleculaire orbitalen ontwikkeld in een basisset $\{\chi_{\mu}\}$,

$$\varphi_i^{\text{KS}} = \sum_{\mu=1}^m c_{\mu i} \chi_{\mu}. \quad (2.58)$$

Toepassing van het variationeel principe leidt ook hier tot een matrixvergelijking,

$$\mathbf{F}^{\text{KS}}\mathbf{C} = \mathbf{S}\mathbf{C}\boldsymbol{\varepsilon}, \quad (2.59)$$

waar de matrices \mathbf{C} , $\boldsymbol{\varepsilon}$ en \mathbf{S} gedefinieerd zijn zoals in uitdrukkingen (2.11), (2.12) en (2.13). De elementen van de $m \times m$ dimensionale Kohn-Shammatrix \mathbf{F}^{KS} worden gegeven door

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu}^{\text{KS}} &= \left\langle \chi_{\mu}(\mathbf{r}_1) \left| -\frac{1}{2}\nabla_1^2 + v(\mathbf{r}_1) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + V_{\text{XC}}(\mathbf{r}_1) \right| \chi_{\nu}(\mathbf{r}_1) \right\rangle \\ &= h_{\mu\nu} + \sum_{\lambda=1}^m \sum_{\sigma=1}^m P_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) + V_{\mu\nu}^{\text{XC}}, \end{aligned} \quad (2.60)$$

waar de gebruikte grootheden dezelfde definitie hebben als in (2.15) t.e.m. (2.17). We vinden dus nagenoeg een volledig parallellisme met het Hartree-Fockschema terug: hetzelfde type integralen dient berekend te worden en de ontwikkelingscoëfficiënten volgen uit een iteratieve procedure. De enige, bijkomende complicatie die zich voordoet, is de berekening van de exchange-correlatie-integraal $V_{\mu\nu}^{\text{XC}}$,

$$V_{\mu\nu}^{\text{XC}} = \left\langle \chi_{\mu}(\mathbf{r}_1) \left| V_{\text{XC}}(\mathbf{r}_1) \right| \chi_{\nu}(\mathbf{r}_1) \right\rangle. \quad (2.61)$$

Gezien de benaderde exchange-correlatiefunctionalen steeds gegeven worden d.m.v. gesofisticeerde, wiskundige uitdrukkingen, is in tegenstelling tot de andere termen in (2.60) een algemene, analytische oplossingswijze van (2.61) onmogelijk en worden numerieke technieken die gebaseerd zijn op een “grid” aangewend,

$$V_{\mu\nu}^{\text{XC}} \approx \sum_{k=1}^G \chi_{\mu}(\mathbf{r}_k) V_{\text{XC}}(\mathbf{r}_k) \chi_{\nu}(\mathbf{r}_k) W_k. \quad (2.62)$$

Elke term in bovenstaande som wordt geëvalueerd ter hoogte van het k -de “grid”-punt en wordt gewogen met de factor W_k , waarvan de waarde afhangt van de gebruikte, numerieke techniek. Als het aantal “grid”-punten G naar oneindig gaat, wordt de benadering exact; in de praktijk wordt het aantal punten gekozen naargelang de gewenste accuratesse in het resultaat. De “grid”-punten worden meestal sferisch geplaatst rond elke kern, met een grotere dichtheid in radiale richting dicht bij de kern en in angulaire richting in het valentiegebied, vermits $V_{XC}(\underline{r})$ in deze gebieden het sterkst varieert. Daar het gebruik van deze berekingswijze een aantal nadelen inhoudt bij de bepaling van afgeleiden naar de energie, ontstaat er een groeiende interesse in de ontwikkeling van “grid”-vrije DFT-methoden.

2.3. Basissets

In dit gedeelte gaan we dieper in op het type basisfuncties die in de LCAO-Ansatz gebruikt worden. Golffunctiemethoden vereisen een zeer uitgebreide basisset voor de beschrijving van de moleculaire orbitalen, wanneer gecorreleerde resultaten van hoge kwaliteit nagestreefd worden. In de Kohn-Shamtheorie worden de moleculaire orbitalen niet aangewend om een benaderde golffunctie te construeren, maar dienen ze enkel als een middel om de bepaling van de elektronendichtheid via (2.39) op efficiënte wijze mogelijk te maken. Deze eerder indirecte functie van de orbitalen kan als argument voor de zwakkere basissetvereisten van DFT-berekeningen worden voorgesteld.

Quasi alle basissets zijn oorspronkelijk ontwikkeld voor toepassing in een Hartree-Fockcontext, maar zijn nadien ongewijzigd overgenomen door de DFT-methoden. Na een bespreking van de algemene karakteristieken van de heden ten dage gebruikte basisfuncties, zullen we de “Pople Style”- en “Correlation Consistent”-basissets, die in deze verhandeling gebruikt worden, meer in detail behandelen.

2.3.1. Algemene Karakteristieken

Tegenwoordig worden bijna uitsluitend de cartesische “Gaussian Type Orbitals” (GTOs) [60] als basisfuncties gebruikt,

$$\chi_{\zeta, l_x, l_y, l_z}^{\text{GTO}}(x, y, z) = N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\zeta r^2}, \text{ met } l_x, l_y, l_z \in \{0, 1, 2, \dots\}, \quad (2.63)$$

N een normalisatiefactor en ζ de orbitaalexponent, die de uitgebreidheid van de beschouwde functie bepaalt. De som $L = l_x + l_y + l_z$ laat toe de functies te classificeren als s-functies ($L = 0$), p-functies ($L = 1$), d-functies ($L = 2$) etc. Wanneer $L > 1$, overschrijdt het aantal cartesische GTOs het aantal eigenfuncties van \hat{L}^2 (met \hat{L} de hoekmomentoperator), dat gelijk is aan $2L+1$. Dit probleem verdwijnt via een gedetailleerde analyse van deze functies: zo blijkt bv. dat één van de zes cartesische functies met $L = 2$ sferisch symmetrisch is en dus een s-functie voorstelt i.p.v. een d-

functie. De voorkeur voor het gebruik van GTO-basisfuncties is te wijten aan het feit dat er zeer efficiënte algoritmen bestaan voor de analytische berekening van de vier-center-twee-elektronintegralen.

Uit fysisch oogpunt zijn de “Slater Type Orbitals” (STO) [61] echter een betere keuze gezien hun exponentieel gedrag de exacte waterstoforbitalen imiteert,

$$\chi_{\zeta,n,\ell,m}^{\text{STO}}(r, \theta, \varphi) = N Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r}, \quad (2.64)$$

waar n , ℓ en m geïnterpreteerd kunnen worden als de standaard kwantumgetallen en $Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)$ de sferisch harmonische functies voorstellen. De STOs overtreffen de GTOs in twee opzichten: ze vertonen de correcte discontinuïteit in de afgeleide (“cusp”) ter hoogte van de kernen, terwijl de GTOs hier een afgeleide met waarde nul geven, en ze bezitten een correct exponentieel verval in de verder gelegen regio’s, waar de GTOs veel te snel naar nul evolueren en dus de “staart” van de golffunctie slecht representeren. Omwille van deze observaties blijkt dat voor het bereiken van een zekere accuratesse in het eindresultaat ongeveer driemaal zoveel GTOs als STOs nodig zijn. De berekening van de multicenter-twee-elektronintegralen kan echter niet analytisch gebeuren in een STO-basis, wat hun praktisch gebruik sterk limiteert.

Om de inherente voordelen van beide types van functies te combineren, kan men overgaan op de zogenaamde “contracted GTO”- (CGTO-) basissets, waarin meerdere primitieve GTOs (PGTOs) (2.63) gecombineerd worden in een vaste lineaire combinatie en aldus aanleiding geven tot één CGTO:

$$\chi_{\tau}^{\text{CGTO}} = \sum_{i=1}^k a_{i\tau} \chi_i^{\text{PGTO}}, \quad (2.65)$$

met k typisch begrepen tussen 3 en 6. De originele idee was de contractiecoëfficiënten $a_{i\tau}$ zodanig te kiezen dat de resulterende CGTO-functie zo goed mogelijk op een STO lijkt. Derwijze blijft het aantal basisfuncties beperkt gezien de fysisch verbeterde vorm van een CGTO t.o.v. een PGTO en is tegelijkertijd de analytische uitwerking van de twee-elektronintegralen uitvoerbaar. Tegenwoordig worden ook andere criteria gebruikt

voor de bepaling van de contractiecoëfficiënten, zoals in paragrafen 2.3.2. en 2.3.3. geïllustreerd zal worden. Een andere manier om contractie te benaderen volgt uit de observatie dat er veel basisfuncties nodig zijn om de energetisch belangrijke “core”-elektronen en de geassocieerde golffunctie-“cusp” bij de kernen te kunnen beschrijven. De “core”-orbitalen zijn echter quasi onafhankelijk van de chemische omgeving, waardoor de LCAO-ontwikkelingscoëfficiënten voor deze orbitalen steeds gelijkaardig zullen zijn, ongeacht het beschouwde molecuul. Het vormen van een vaste lineaire combinatie van basisfuncties, dus de introductie van een gecontraheerde basisset, zal de computationele kost drastisch verlagen en dit zonder al te grote kwantitatieve gevolgen te hebben. Uit deze discussie blijkt dat contractie voornamelijk belangrijk is voor de beschrijving van de “core”-elektronen, wat verder bevestigd zal worden.

Ongeacht het gebruikte type functies kan volgende, algemene classificatie van basissets worden voorgesteld. In het eenvoudigste geval wordt er één basisfunctie per orbitaal van de neutrale atomen gebruikt en dit t.e.m. de valentieorbitalen, wat bekend is als de *minimale basissets*. Voor koolstof bv. ontstaan er zo vijf basisfuncties die de 1s, de 2s en de drie 2p koolstoforbitalen beschrijven.

Verdubbeling van het aantal basisfuncties geeft aanleiding tot de “*double-zeta*” *basissets*. De associatie van twee basisfuncties aan elk atomair orbitaal laat een betere beschrijving toe van het feit dat de “atomaire elektronenverdeling” in een molecuul haar sferische symmetrie van de ongebonden toestand verliest en een variatie kan vertonen naargelang de richting, door bv. de aanwezigheid van bindingen. Gezien chemische processen zo goed als uitsluitend de valentieregio wijzigen en de “core”-orbitalen essentieel onafhankelijk zijn van de chemische omgeving, kunnen we ons, zonder een al te groot verlies aan accuratesse, beperken tot enkel een verdubbeling van de basisfuncties verbonden met de valentieorbitalen. De zo bekomen variant noemt men een “*split valence*”-basisset. Op evidente wijze geeft een verdere verhoging van het aantal basisfuncties aanleiding tot de zogenaamde “*triple-*”, “*quadruple-*” en “*quintuple-zeta-*”-basissets en hun “split valence”-analogen.

In de meeste gevallen is de uitbreiding van deze basissets met *polarisatiefuncties*, i.e. functies met een hoger hoekmoment als deze bezet in het atoom, essentieel voor de beschrijving van het moleculair systeem. Zulke functies bezitten meer angulaire

knoopvlakken dan de bezette atomaire orbitalen en verzekeren dusdanig dat de moleculaire orbitalen aanzienlijk kunnen afwijken van de atomaire symmetrie en zich dus beter kunnen aanpassen aan de moleculaire omgeving.

Diffuse functies zijn functies met een zeer kleine orbitaalexponent die zich tot ver buiten de valentieregio uitstrekken. Hun inachtneming in de basisset is uitermate belangrijk wanneer systemen met zwak gebonden elektronen, zoals anionen of geëxciteerde toestanden, beschouwd worden of bij de berekening van eigenschappen als de polarisabiliteit waarbij de beschrijving van de uiteinden van de golffunctie belangrijk is.

Tot slot dienen we op te merken dat de exponenten en de contractiecoëfficiënten van de meeste Gaussische basissets geoptimaliseerd zijn in een variationele Hartree-Fock- of gecorreleerde golffunctiecontext. Deze waarden worden meestal onveranderd overgenomen in DFT-berekeningen, waar de wijze waarop de exponenten en contractiecoëfficiënten bepaald werden niet cruciaal blijkt te zijn.

2.3.2. “Pople Style”-Basissets

Een gedetailleerde uiteenzetting van deze basissets, die alle van het CGTO-type zijn, kan gevonden worden in [18]. De STO-nG-basissets (met $n = 2 - 6$) zijn minimale basissets, elke CGTO-functie bestaat uit n PGTOs. De exponenten en contractiecoëfficiënten werden niet bepaald via een variationele procedure, maar door een fitting op de STO-functies. Typisch wordt STO-3G als minimale basisset aangewend.

De k-nlmG-basissets zijn van het “split valence”-type. k duidt aan hoeveel PGTOs gebruikt zijn om de “core”-orbitalen voor te stellen. nlm indiceert het aantal functies waarin de valentieorbitalen gesplitst zijn en het aantal PGTOs die gebruikt zijn voor hun representatie. Twee waarden (nl) wijzen bv. op een “(double) split valence” waar n en l PGTOs gebruikt zijn voor de respectievelijke sets van valentieorbitalen. De exponenten en contractiecoëfficiënten zijn geoptimaliseerd via een variationele procedure. Voorbeelden zijn de 3-21G-, 6-31G- en 6-311G-basissets. Additie van diffuse functies wordt aangegeven door “+” of “++” vóór de G te plaatsen. De eerste “+” wijst op een set van diffuse s- en p-functies op de zware atomen, terwijl de tweede “+” ook een diffuse s-

functie associeert aan de waterstofatomen. Toevoeging van één set van polarisatiefuncties op de zware atomen wordt aangeduidt met “*” achter de G of met “**” wanneer ook een p-functie aan de waterstoffen wordt toegekend. Bij gebruik van meerdere sets van polarisatiefuncties wordt de expliciete samenstelling vermeld. De grootste standaard “Pople style”-basisset is 6-311++G(3df,3pd), waar de polarisatiefuncties vóór de komma betrekking hebben op de zware atomen en deze erna op de waterstoffen.

2.3.3. “Correlation Consistent”-Basissets

Dunnings “correlation consistent”- (cc-) basissets [62] zijn speciaal ontworpen om de correlatie-energie van de valentie-elektronen zo goed mogelijk terug te vinden. Functies die analoge bijdragen leveren aan de correlatie-energie worden, ongeacht het type, simultaan in de basisset opgenomen. Toevoeging van de eerste set d-functies geeft aanleiding tot een sterke energieverlaging, een tweede set d-functies geeft echter een gelijkaardige bijdrage als de eerste set f-functies. Uit zulke analyse blijkt dat de additie van polarisatiefuncties dient te gebeuren in de volgorde: 1d, 2d1f, 3d2f1g, etc. De energieafwijking ten gevolge van de sp-basis moet voor de cc-basissets vergelijkbaar zijn met de correlatiefout afkomstig van de onvolledige polarisatieruimte; de sp-basis moet daarom gelijktijdig met de polarisatieruimte worden uitgebreid. De verschillende basissets zijn gekend onder de acroniemen: cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ, cc-pV5Z en cc-pV6Z (correlation consistent polarized Valence Double/Triple/Quadruple/Quintuple/Sextuple Zeta). De samenstelling van de cc-pVDZ-basisset is in termen van de CGTOs: 3s, 2p en 1d voor de zware atomen en 2s en 1p voor de waterstofatomen. Elke grotere basisset verhoogt elk type van basisfuncties met één set en voegt een nieuwe set van polarisatiefuncties van hogere orde in. De basissets kunnen worden uitgebreid met diffuse functies [63], wat wordt voorgesteld door het prefix “aug-“ toe te voegen aan het acroniem. Deze uitbreiding voegt voor elk hoekmoment één extra set functies met een kleinere exponent toe. “Tight” functies met een grote exponent kunnen ook worden ingesloten wanneer de beschrijving van de “core”-“core”- en “core”-valentie-elektroncorrelatie gewenst is [64]. Het acroniem cc-pCVXZ (met X = D, T, Q, 5) wordt

hiervoor gebruikt. De cc-pCVDZ-basisset heeft bv. extra 1s en 1p “tight” functies voor de niet-waterstofatomen en de cc-pCVTZ-basisset 2s, 2p en 1d “tight” functies.

3. Conceptuele DFT

3.1. Inleiding

Na de theoretische behandeling van de elektronische structuurmethoden, zullen we ons nu toeleggen op de bespreking van een aantal belangrijke, chemische concepten. De functionale Taylorreeks (1.1), vermeld in hoofdstuk 1, introduceert op natuurlijke wijze een aantal responsfuncties die gaandeweg geïnterpreteerd zijn als verscheidene reactiviteitsdescriptoren. De identificatie van de vermenigvuldiger van Lagrange μ in de Eulervergelijking (2.37) met de elektronische chemische potentiaal door Parr en medewerkers [3] is de essentiële link tussen de DFT en de conceptuele reactiviteitstheorie. Het domein waarin chemisch relevante grootheden als afgeleiden van de energie naar het aantal elektronen en de externe potentiaal beschouwd worden, wordt dan ook “conceptuele” DFT genoemd [9-12]. De toekenning van een scherpe definitie aan begrippen als de elektronegativiteit [2, 3], de hardheid [4-6], de zachtheid [4, 5, 7] en de “frontier molecular orbital”- (FMO-) reactiviteitsindices van Fukui [21, 65-67] laat nu hun rigoureuze berekening toe, wat van belang is in de karakterisering van de stabiliteit en de reactiviteit van moleculen via een aantal basisprincipes, die eveneens in de conceptuele DFT een theoretische verantwoording verkregen, zoals het elektronegativiteits-gelijkschakelingsprincipe van Sanderson [68] en het harde-en-zachte-zuren-en-basen- (HSAB-) [4, 5, 69] en het maximale hardheidsprincipe [4, 5, 70] van Pearson.

We dienen er wel op te wijzen dat een volledige beschrijving van een chemische reactie enkel mogelijk is via de kennis van de elektronische structuur van de reagentia, de producten en de transitietoestanden langsheen de reactiecoördinaat [71], wat in principe kan gebeuren door de berekening van het volledige potentiële energieoppervlak. Daar dit in de praktijk onmogelijk uitvoerbaar is, zoeken chemici hun heil in eenvoudige criteria, concepten en principes om uitgaande van de eigenschappen van geïsoleerde moleculen mogelijke reactiepaden te voorspellen [72]. De introductie van reactiviteitsdescriptoren moet in deze context begrepen worden.

We zullen in dit hoofdstuk een overzicht geven van de concepten die in deze verhandeling gebruikt worden. Voor een meer volledige discussie van deze en andere descriptoren wordt verwezen naar [12, 13]. In eerste instantie staan we even stil bij de identificatie van μ en de reeds in hoofdstuk 1 vermelde “derivative discontinuities” en hun implicaties.

3.2. Identificatie van de Vermenigvuldiger van Lagrange μ

Gedurende een chemische reactie stoort het aanvallend reagens het molecule of atoom onder beschouwing, waardoor wijzigingen in het aantal elektronen N en de externe potentiaal $v(\underline{r})$ kunnen optreden. De energieverandering dE bij overgang van één grondtoestand naar een andere onder invloed van deze storingen kan bijgevolg geschreven worden als

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\underline{r})} dN + \int \left(\frac{\delta E}{\delta v(\underline{r})} \right)_N \delta v(\underline{r}) d\underline{r}. \quad (3.1)$$

Anderzijds kunnen $\rho(\underline{r})$ en $v(\underline{r})$ als basisvariabelen gebruikt worden,

$$dE = \int \left(\frac{\delta E}{\delta \rho(\underline{r})} \right)_{v(\underline{r})} \delta \rho(\underline{r}) d\underline{r} + \int \left(\frac{\delta E}{\delta v(\underline{r})} \right)_{\rho(\underline{r})} \delta v(\underline{r}) d\underline{r}. \quad (3.2)$$

Uit (2.37) volgt dat

$$\left(\frac{\delta E}{\delta \rho(\underline{r})} \right)_{v(\underline{r})} = \mu = \text{constante}, \quad (3.3)$$

waardoor de eerste term in het rechter lid van uitdrukking (3.2) zich eenvoudigweg herleidt tot μdN . Vergelijking met (3.1) resulteert in de identificatie van de vermenigvuldiger van Lagrange als

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\underline{r})}. \quad (3.4)$$

Deze grootheid wordt de elektronische chemische potentiaal genoemd gezien de analogie van uitdrukking (3.4) met deze van de thermodynamische chemische potentiaal [73]. Parr

et al. [3] stelden dan op basis van de elektronegativiteitsuitdrukking van Iczkowski en Margrave [74] dat μ niets anders is dan het negatieve van de elektronegativiteit χ ,

$$\mu = -\chi. \quad (3.5)$$

De chemische potentiaal karakteriseert de neiging van de elektronen om te ontsnappen uit een evenwichtssysteem [10]. Wanneer twee systemen samenkomen, moeten ze bij evenwicht een gemeenschappelijke chemische potentiaal bereiken, wat via (3.5) leidt tot het elektronegativiteitsgelijkschakelingsprincipe.

3.3. Niet-gehele Elektronenaantallen en “Derivative Discontinuities”

Vooraleer de andere reactiviteitsdescriptoren worden besproken, dringt zich een diepere behandeling van de afgeleide (3.4) op. De invoering van een afgeleide naar het aantal elektronen leidt tot de fundamentele complicatie van de definiëring van een niet-geheel (non-integer) elektronenaantal voor atomen en moleculen, die in geïsoleerde toestand noodzakelijkerwijze een geheel aantal elektronen bevatten. Dit probleem is niet enkel pertinent aanwezig in de evaluatie van de elektronische chemische potentiaal, maar ook in alle hogere orde en gemengde afgeleiden van E naar N , zoals de hardheid, de Fukui functie, etc, die in volgend gedeelte worden besproken. Perdew et al. behandelden dit onderwerp in een uitbreiding van de Hohenberg-Kohntheorema's via de “zero-temperature grand canonical ensemble”-theorie [19, 75], waar fractionele elektronenaantallen kunnen voorkomen als een tijdsgemiddelde in open systemen. Het blijkt dat de grondtoestand van een systeem met een fractioneel elektronenaantal $N+q$ met $0 < q < 1$ te beschrijven is op basis van de N - en $(N+1)$ -systemen met geheel aantal elektronen,

$$E_{N+q} = (1-q)E_N + qE_{N+1} \quad (3.6)$$

$$\rho_{N+q} = (1-q)\rho_N + q\rho_{N+1}. \quad (3.7)$$

Het verloop van E als functie van N is bijgevolg een continue curve bestaande uit een aaneenschakeling van lijnstukken, waarbij de afgeleide $\frac{\partial E}{\partial N} = \mu$ discontinuïteiten vertoont ter hoogte van gehele waarden van N . De chemische potentiaal is dus een stapfunctie met constante waarden tussen de discontinuïteiten [13]. Dé afgeleide van E naar N en hogere orde en gemengde varianten bestaan dus niet ter hoogte van gehele waarden van N ; wel kan er een linker en rechter afgeleide geëvalueerd worden overeenkomend met respectievelijk een elektrofile en nucleofiele storing.

Een ander belangrijk resultaat is dat deze “derivative discontinuities” leiden tot de zogenaamde “integer discontinuities” in de exacte exchange-correlatiepotentiaal. De exacte potentialen $V_{XC}^-(\mathbf{r})$ en $V_{XC}^+(\mathbf{r})$ aan respectievelijk de elektronenarme en -rijke

zijden van de gehele waarden van N verschillen op elk punt in de ruimte met de constante waarde Δ_{XC} , die tevens gelijk is aan de sprong in de chemische potentiaal,

$$V_{XC}^+(\mathbf{r}) - V_{XC}^-(\mathbf{r}) = \Delta_{XC}. \quad (3.8)$$

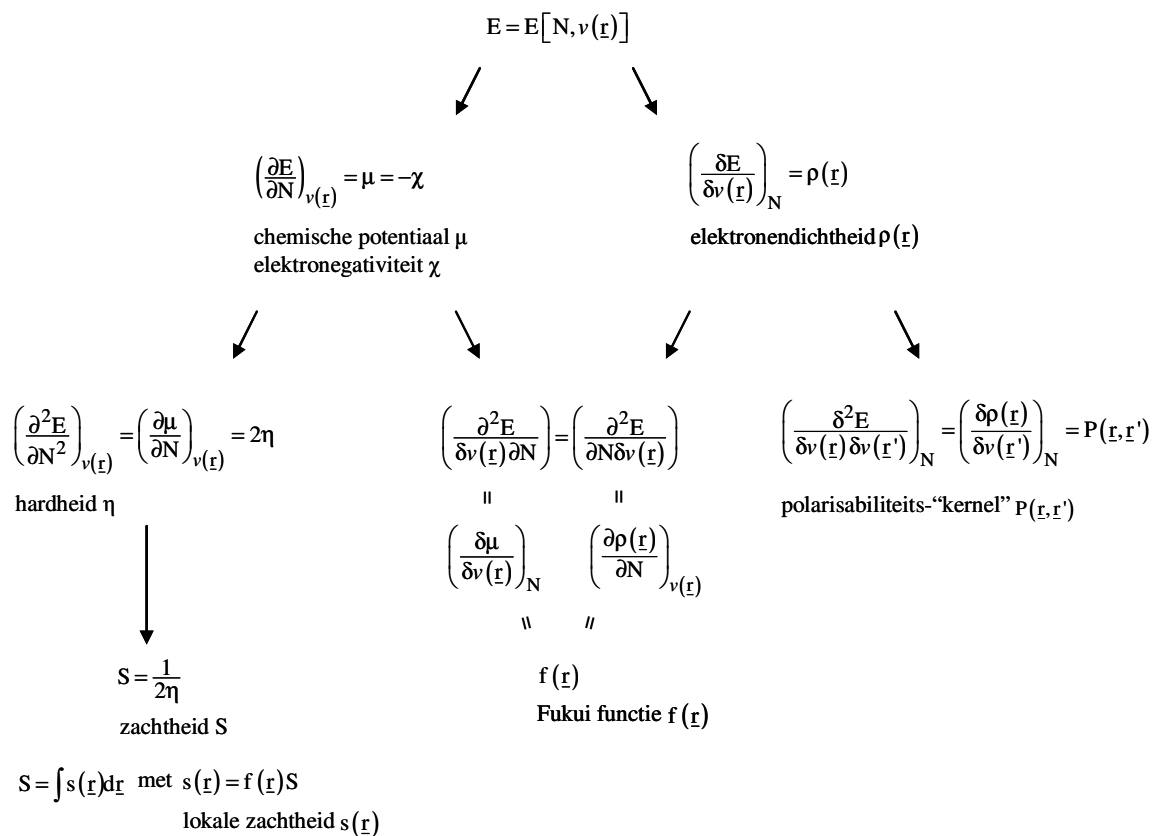
Benaderde exchange-correlatiefunctionalen, zoals LDA en GGA, geven deze discontinuïteit niet weer, een probleem dat verder wordt behandeld in onderdeel 4.1.

Tot slot merken we op [8] dat een molecule in oplossing zich in verscheidene solvatatieomgevingen bevindt. De gemiddelde toestand is dan een gewogen gemiddelde van vele toestanden, niet enkel de anion-, kation- en neutrale toestanden van het geïsoleerde molecule die in het “zero-temperature”-ensemble in rekening worden gebracht. Het ensemble geeft in dit geval een inadequate beschrijving. In de praktijk blijkt de simpele veronderstelling van een continu, kwadratisch verband tussen E en N goede resultaten te genereren, hoewel de reden hiervoor nog niet begrepen is. Bij de opstelling van vereenvoudigde uitdrukkingen van de reactiviteitsdescriptoren wordt dikwijls gebruik gemaakt van deze kwadratische benadering, waarbij het probleem van de discontinuïteiten in de afgeleiden wordt verwaarloosd.

3.4. Reactiviteitsdescriptoren

3.4.1. Nalewajski's "Charge Sensitivity Analysis"

De verschillende afgeleiden van de energie naar het aantal elektronen N en de externe potentiaal $v(\underline{r})$ in de functionale Taylorreeks (1.1) verkrijgen een logische ordening in de zogenaamde "charge sensitivity analysis" van Nalewajski [76], zoals voorgesteld in Figuur 3.1., waar tevens hun identificatie met de verscheidene reactiviteitsdescriptoren wordt vermeld.



Figuur 3.1. Nalewajski's "charge sensitivity analysis". Reactiviteitsdescriptoren als afgeleiden van E naar N en $v(\underline{r})$.

Algemeen kunnen verschillende klassen van descriptoren worden onderscheiden in Figuur 3.1.: globale grootheden, zoals μ , η en S , lokale grootheden, zoals $f(\underline{r})$ en $s(\underline{r})$,

en zogenaamde “kernels”, zoals $P(\underline{r}, \underline{r}')$, die de respons van een lokale grootheid ter hoogte van een punt \underline{r} geven ten gevolge van een storing in een punt \underline{r}' .

De Taylorreeks (1.1) wordt meestal t.e.m. de tweede orde beschouwd, wat impliceert dat de aangelegde storingen klein moeten zijn. Het gebruik van de vermelde reactiviteits-descriptoren is dus strikt gezien enkel mogelijk wanneer het reactieverloop reeds vroeg in de beschouwde reactie gefixeerd is; de transitietoestand moet zich dus vroeg op het reactiepad bevinden. In de praktijk echter, blijkt de benadering veel robuuster te zijn dan hier louter op basis van mathematische overwegingen wordt voorgesteld [8].

3.4.2. De Elektronische Chemische Potentiaal en de Elektronegativiteit

De chemische potentiaal, geïntroduceerd via (3.4), bestaat voor een systeem met een geheel aantal elektronen N_0 en een externe potentiaal v_0 uit twee componenten μ^- en μ^+ , respectievelijk overeenkomend met de linker en rechter afgeleide. Gezien uitdrukking (3.6) kunnen deze grootheden geschreven worden als

$$\mu^- = E_{N_0, v_0} - E_{N_0-1, v_0} = -I_v \quad (3.9)$$

$$\mu^+ = E_{N_0+1, v_0} - E_{N_0, v_0} = -A_v. \quad (3.10)$$

Daar de differentiatie gebeurt onder constante externe potentiaal, worden de energieën in uitdrukkingen (3.9) en (3.10) geëvalueerd bij de externe potentiaal v_0 van het oorspronkelijk systeem. De resulterende ioniseringsenergie I_v en elektronenaffiniteit A_v die in deze context gebruikt dienen te worden, zijn bijgevolg verticaal en niet adiabatisch. Perdew et al. [19, 75] toonden aan dat in de exacte DFT de experimentele ioniseringsenergie I^0 en elektronenaffiniteit A^0 overeenkomend met de abstractie van een elektron uit het HOMO en de additie van een elektron in het LUMO gegeven worden door

$$\epsilon_{\text{HOMO}}^- = -I^0 \quad (3.11)$$

$$\epsilon_{\text{LUMO}}^+ = -A^0, \quad (3.12)$$

waar de gebruikte HOMO- en LUMO-eigenwaarden respectievelijk geassocieerd zijn aan de exacte $V_{\text{XC}}^-(\underline{r})$ en $V_{\text{XC}}^+(\underline{r})$. Deze formules kunnen geïnterpreteerd worden als het exacte DFT-analoog van het uit een Hartree-Fockredenering resulterende Koopmanstheorema (2.20) en (2.21). Uitdrukkingen (3.9) en (3.10) herleiden zich dus tot

$$\mu^- = \epsilon_{\text{HOMO}}^- \quad (3.13)$$

$$\mu^+ = \epsilon_{\text{LUMO}}^+. \quad (3.14)$$

Lokale, benaderde exchange-correlatiefunctionalen verwaarlozen de discontinuïteit (3.8) en maken aldus geen onderscheid tussen orbitaalenergieën aan de elektronenarme of -rijke zijden van de gehele N. Toepassing van het Koopmanstheorema leidt tot de benadering

$$\mu^- \approx \epsilon_{\text{HOMO}} \quad (3.15)$$

$$\mu^+ \approx \epsilon_{\text{LUMO}}, \quad (3.16)$$

waar de waarden van de chemische potentiaal een verschuiving ondergaan t.g.v. de afwijkende orbitaalenergieën.

Veelal wordt in studies omtrent de elektronegativiteit een continu kwadratisch verband tussen E en N verondersteld en wordt binnen de “finite difference”-benadering één waarde voor μ berekend als het gemiddelde van de linker (3.9) en rechter (3.10) afgeleiden,

$$\mu = \frac{1}{2}(\mu^- + \mu^+) = -\frac{1}{2}(I_v + A_v), \quad (3.17)$$

wat niets anders is dan het negatieve van de Mullikenuitdrukking van de elektronegativiteit [77]. Het Koopmanstheorema geeft dan vanzelfsprekend de benadering

$$\mu \approx \frac{1}{2}(\epsilon_{\text{HOMO}} + \epsilon_{\text{LUMO}}). \quad (3.18)$$

3.4.3. De Globale Hardheid en Zachtheid

De concepten chemische hardheid en zachtheid werden in de jaren 1960 op empirische basis ingevoerd door Pearson [4, 5] bij de rationalisatie van Lewis-zuur-basereacties. Het was slechts in 1983 dat Parr en Pearson een scherpe definitie formuleerden voor deze grootheid [6],

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(\mathbf{r})} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})}, \quad (3.19)$$

waar de factor 1/2 arbitrair wordt ingevoerd. De hardheid dient dus opgevat te worden als de weerstand van de chemische potentiaal tot veranderingen in het elektronenaantal. Een reeksontwikkeling van E rond N_0 bij constante externe potentiaal illustreert op elegante wijze het verband tussen deze grootheid en de chemische potentiaal of de elektronegativiteit [78],

$$E(N) = E_{N_0} + \mu_{N_0} (N - N_0) + \eta_{N_0} (N - N_0)^2 + \dots \quad (3.20)$$

Afleiden naar N levert:

$$\mu(N) = \mu_{N_0} + 2\eta_{N_0} (N - N_0) + \dots \quad (3.21)$$

$$\chi(N) = \chi_{N_0} - 2\eta_{N_0} (N - N_0) - \dots \quad (3.22)$$

De hardheid wijzigt dus de chemische potentiaal of de elektronegativiteit van een systeem naargelang zijn lading: toename van het aantal elektronen doet de elektronegativiteit dalen en bijgevolg ook zijn neiging om elektronen van een partner aan te trekken. De hardheid is in dit proces een maat voor de gevoeligheid van de elektronegativiteit voor ladingsverandering.

Bij de analyse van de hardheid wordt zelden rekening gehouden met de “derivative discontinuities”; er wordt eerder een kwadratische $E(N)$ -curve verondersteld en via een “finite difference”-behandeling vindt men

$$\eta = \frac{1}{2}(I_v - A_v) \quad (3.23)$$

$$\eta \approx \frac{1}{2}(\epsilon_{\text{LUMO}} - \epsilon_{\text{HOMO}}), \quad (3.24)$$

waarbij de laatste benadering benadrukt dat de hardheid gerelateerd kan worden aan het zogenaamde HOMO-LUMO-“gap”.

De globale zachtheid is gedefinieerd als het omgekeerde van de globale hardheid,

$$S = \frac{1}{2\eta} = \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{v(\mathbf{r})}. \quad (3.25)$$

De zachtheid kan beschouwd worden als een maat voor de polarisabiliteit van het systeem, zoals reeds geopperd werd in het originele artikel van Pearson [79].

3.4.4. De Elektronische Fukui-functie en de Lokale Zachtheid

Fukui et al. formuleerden in 1952 de FMO-indices voor de rationalisatie van chemische reacties [65, 66], maar gezien de artificiële aard van de moleculaire orbitalen was een strikte, theoretische verantwoording niet evident. De invoering van de Fukui-functie $f(\mathbf{r})$ door Parr en Yang betekende een veralgemening van deze concepten in het kader van de DFT [67, 80-82],

$$f(\underline{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\underline{r})}{\partial N} \right)_{v(\underline{r})} \quad (3.26)$$

$$f(\underline{r}) = \left(\frac{\delta \mu}{\delta v(\underline{r})} \right)_N, \quad (3.27)$$

waarbij het verband tussen beide uitdrukkingen gevonden wordt op basis van de Maxwellrelaties [83]. (3.26) laat meteen toe de normalisatieconditie van $f(\underline{r})$ te schrijven,

$$\int f(\underline{r}) d\underline{r} = 1. \quad (3.28)$$

Het N-discontinuïteitsprobleem dat in definities (3.26) en (3.27) inherent aanwezig is, leidt tot drie types van Fukui functies. Het beschouwen van de linker afgeleide,

$$f^-(\underline{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\underline{r})}{\partial N} \right)_{v(\underline{r})}^- = \left(\frac{\delta \mu^-}{\delta v(\underline{r})} \right)_N, \quad (3.29)$$

weerspiegelt een afname in elektronenaantal en kan dus geassocieerd worden aan een elektrofile aanval. De invloed van een nucleofiele aanval kan ingeschat worden via de rechter afgeleide,

$$f^+(\underline{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\underline{r})}{\partial N} \right)_{v(\underline{r})}^+ = \left(\frac{\delta \mu^+}{\delta v(\underline{r})} \right)_N. \quad (3.30)$$

Tenslotte wordt het effect van een radicalaire aanval geëvalueerd als het rekenkundig gemiddelde van $f^-(\underline{r})$ en $f^+(\underline{r})$,

$$f^0(\underline{r}) = \frac{1}{2} \left[f^-(\underline{r}) + f^+(\underline{r}) \right]. \quad (3.31)$$

Hoewel de elektronendichtheid van een N_0 -elektronsysteem in principe alle informatie bevat voor de berekening van de Fukui-functie, wordt er meestal gewerkt binnen de “finite difference”-benadering,

$$f^-(\underline{r}) = \rho_{N_0}(\underline{r}) - \rho_{N_0-1}(\underline{r}) \quad (3.32)$$

$$f^+(\underline{r}) = \rho_{N_0+1}(\underline{r}) - \rho_{N_0}(\underline{r}). \quad (3.33)$$

De mogelijkheid tot vorming van een metastabiel $(N_0 + 1)$ -anion, een probleem dat verder wordt aangekaart in hoofdstuk 4, is echter een belangrijke hinderpaal in deze aanpak. Wanneer een “frozen orbital”-benadering gebruikt wordt voor de beschrijving van de $(N_0 \pm 1)$ -systemen, reduceren (3.32) en (3.33) tot

$$f^-(\underline{r}) \approx \rho_{\text{HOMO}}(\underline{r}) \quad (3.34)$$

$$f^+(\underline{r}) \approx \rho_{\text{LUMO}}(\underline{r}), \quad (3.35)$$

wat aanduidt dat Fukui's “frontier”-orbitaaldichtheden als een benadering van de Fukui-functies gezien kunnen worden.

Een aantal alternatieve berekeningswijzen van de Fukui-functies zijn ontwikkeld om de “finite difference”-methode te omzeilen. We vermelden hier enkel de voornaamste technieken, een overzicht kan gevonden worden in [12, 82]. Yang et al. [84] gebruikten Janaks formulering [85] van de Kohn-Shamvergelijkingen om de Fukui-functies te berekenen op basis van de Kohn-Sham-orbitalen. Een gradiëntbenadering is voorgesteld door Chattaraj et al. [86] en Pacios et al. [87, 88]. Bepaling van de Fukui-functies via een variationeel principe voor de chemische hardheid, geïntroduceerd door Chattaraj, Cedillo en Parr [89], betekent een totaal andere invalshoek. De accurate bepaling van de zogenaamde “hardness kernel” die hiervoor vereist is, blijft echter een probleem [80].

Een interessante karakteristiek van de Fukui-functie is dat het een lokale index is die vastgelegd wordt d.m.v. drie ruimtecoördinaten en die dus de mogelijkheid biedt om de regioselectiviteit van het beschouwde molecuul in een reactie te voorspellen. Parr en

Yang [21] stelden dat de preferentiële reactiesite deze is die de initiële $|\mathrm{d}\mu|$ maximaliseert. Bij gebruik van N en $v(\underline{r})$ als natuurlijke variabelen, kan de totale differentiaal van μ geschreven worden als

$$\mathrm{d}\mu = 2\eta\mathrm{d}N + \int f(\underline{r})\delta v(\underline{r})\mathrm{d}\underline{r}. \quad (3.36)$$

De eerste term in deze gelijkheid heeft een globaal karakter, terwijl de tweede term in staat is regioselectiviteit te voorspellen. Sites met grote waarden voor de Fukuifunctie geven aanleiding tot de grootste verandering in μ en zijn aldus het meest reactief. Door implementatie van deze conclusie in (3.34) en (3.35), vinden we de klassieke regels van de FMO-theorie terug. Deze observatie bevestigt Parrs statement “ $|\mathrm{d}\mu|$ big is good” [21]. Op basis van het HSAB-principe kan men inzien dat gebieden met een hoge Fukuifunctie een zacht-zacht interactie bevoordelen [90], een resultaat dat ook via definitie (3.26) beredeneerd kan worden gezien de Fukuifunctie aanduidt in welke mate een elektronendichtheid zich kan vervormen onder invloed van een ladingstransfer. Op analoge wijze zou men kunnen verwachten dat gebieden met een kleine Fukuifunctie een hard-hard interactie prefereren; voor dit type fenomenen blijkt de netto lading echter een betere reactiviteitsindicator. De hard-hard interactie wordt dan ook dikwijls beschreven m.b.v. de moleculaire elektrostatistische potentiaal (MEP) $V(\underline{r})$,

$$V(\underline{r}) = \sum_A \frac{Z_A}{|\underline{r} - \underline{R}_A|} - \int \frac{\rho(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} \mathrm{d}\underline{r}'. \quad (3.37)$$

In de chemie verkiest men eigenschappen van moleculen te karakteriseren door een bepaalde numerieke waarde toe te kennen aan de samenstellende atomen of fragmenten. Yang en Mortier [91] stelden voor om de Fukuifunctie te integreren over atomaire regio's om zo via de “finite difference”-benadering tot volgende gecondenseerde waarden voor een atoom A te komen:

$$f_A^- = q_{A,N_0} - q_{A,N_0-1} \quad (3.38)$$

$$f_A^+ = q_{A,N_0+1} - q_{A,N_0}, \quad (3.39)$$

met q_A de elektronische populatie van atoom A in het beschouwde systeem. Evenals de definitie van een atoom in een molecule, is de wijze van condensatie arbitrair en zullen verschillende populatieanalysetechnieken andere numerieke waarden genereren. We vermelden als mogelijke methoden: Mulliken [92], CHELPG [93], “natural population analysis” [94], Baders “atoms-in-molecules”-formalisme [95] en Hirshfelds “stockholder partitioning technique” [96]. Uitdrukkingen (3.38) en (3.39) geven soms aanleiding tot negatieve gecondenseerde waarden, wat contra-intuïtief lijkt. Roy et al. [97, 98] voerden reeds een gedetailleerde studie uit rond dit probleem, maar konden geen uitsluitsel geven of deze negatieve waarden al dan niet fysisch aanvaardbaar zijn. Mogelijke oorzaken kunnen worden toegeschreven aan relaxatie-effecten en incorrecte ladingsverdelings-technieken.

De Fukui-functie laat toe de reactiviteit van verschillende regio's in eenzelfde molecule te vergelijken. Om regio's van verschillende moleculen te vergelijken, dringt de lokale zachtheid $s(\underline{r})$ zich als een betere kandidaat op [99]. Deze grootte werd door Yang en Parr geïntroduceerd in 1985 als [7]

$$s(\underline{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\underline{r})}{\partial \mu} \right)_{v(\underline{r})}. \quad (3.40)$$

Toepassing van de kettingregel laat toe $s(\underline{r})$ te schrijven als

$$s(\underline{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\underline{r})}{\partial \mu} \right)_{v(\underline{r})} = \left(\frac{\partial \rho(\underline{r})}{\partial N} \right)_{v(\underline{r})} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{v(\underline{r})} = f(\underline{r})S, \quad (3.41)$$

waaruit volgt

$$\int s(\underline{r})d\underline{r} = \int Sf(\underline{r})d\underline{r} = S. \quad (3.42)$$

$f(\underline{r})$ blijkt de globale zachtheid S dus over de verschillende delen van het molecule te verdelen. $s(\underline{r})$ bevat de intramoleculaire regioselectiviteit via de Fukui-functie en laat intermoleculaire vergelijking toe door incorporatie van de globale zachtheidsinformatie. Equivalent aan uitdrukkingen (3.38) en (3.39) kunnen voor de lokale zachtheid gecondenseerde vormen gedefinieerd worden.

4. Probleemstelling en Theoretische Beschrijving van de Oplossingsstrategie

Zoals reeds werd aangegeven in hoofdstuk 1 is het opzet van deze verhandeling tweeledig. We zullen daarom in twee aparte onderdelen telkens de probleemstelling en de voorgestelde oplossingswijze uiteenzetten. Tevens worden de praktisch uitgevoerde berekeningen vermeld die de theorie dienen te staven; de numerieke resultaten en hun bespreking volgen in hoofdstuk 5.

4.1. Bepaling van Negatieve Elektronenaffiniteiten en Anionhardheden in Waterige Oplossing

Grootheden als de ioniseringsenergie I en de elektronenaffiniteit A ,*

$$I = E_{N_0-1} - E_{N_0} \quad (4.1)$$

$$A = E_{N_0} - E_{N_0+1}, \quad (4.2)$$

spelen enerzijds een voorname rol in de beschrijving van de energetica van chemische reacties, anderzijds dienen ze dikwijls als input bij de berekening van reactiviteitsdescriptoren, zoals reeds uitvoerig werd behandeld in hoofdstuk 3. De experimentele ioniseringsenergie is steeds positief en kan m.b.v. standaard exchange-correlatiefunctionalen tot op enkele tienden van een elektronvolt theoretisch gereproduceerd worden via (4.1) [15, 100]. Een positieve elektronenaffiniteit impliceert dat het (N_0+1) -elektronsysteem stabiel is m.b.t. elektronverlies, waardoor de elektronenaffiniteit door toepassing van formule (4.2) met een vergelijkbare accuratesse berekend kan worden. Experimenteel blijkt echter dat de elektronenaffiniteit veelal

* In deze verhandeling behandelen we, zonder dit telkens expliciet te vermelden, enkel hun verticale varianten, die meer rigoureus gedefinieerd zijn in (3.9) en (3.10).

negatief is [101-103], waardoor de energieberekening van het instabiele $(N_0 + 1)$ -systeem minder toegankelijk is voor grondtoestandsmethoden zoals DFT. Bijgevolg zal de evaluatie van de elektronenaffiniteit van het N_0 -systeem via uitdrukking (4.2) twijfelachtig zijn.

In zulke gevallen leidt de toevoeging van een elektron aan een neutraal, “closed shell”-molecule tot de vorming van een instabiel, radicalair anion. De anionische toestand heeft dan een hogere energie dan de neutrale en vertoont een korte levensduur van de orde van 10^{-15} tot 10^{-11} s [102, 103] gezien een spontane evolutie naar de neutrale grondtoestand door afsplitsing van het extra elektron zeer waarschijnlijk is. De experimentele studie van deze “tijdelijke” anionen gebeurt d.m.v. “Elektron Transmissie Spectroscopie” (ETS) [101]. Zowel op experimentele als theoretische gronden, kunnen deze metastabiele anionen onderverdeeld worden in twee klassen [104]. Het eerste type zijn de zogenaamde valentieanionen, waarbij de meest stabiele toestand het extra elektron laat plaatsnemen in een valentieorbitaal. Een tweede soort zijn de niet-valentie- of dipool gebonden anionen. Het extra elektron bevindt zich hier preferentieel in een diffuus orbitaal rond het molecule, in een tegengestelde oriëntatie als het moleculair dipool. De expliciete berekening van de aniontoestand en bijgevolg ook de bepaling van de elektronenaffiniteit via (4.2) vertonen een sterke basissetafhankelijkheid [104-110]. Basissets van een gemiddelde omvang, die geen diffuse functies bevatten, lokaliseren het extra elektron bij berekening van de aniontoestand in een valentieorbitaal en geven typisch een hogere energie dan het neutrale systeem, wat aanleiding geeft tot een aanvaardbare schatting van de elektronenaffiniteit. Spijtig genoeg reflecteert dit slechts een artificiële binding van het elektron veroorzaakt door de beperkte basisset. Insluiting van diffuse functies laat het elektron echter toe zich enigszins van het moleculair systeem te verwijderen en zich te bevinden in dipool gebonden of continue toestanden. Grondtoestandsberekeningen trachten dus in dit geval te evolueren naar het stabiele “neutraal molecule en vrij elektron”-systeem en geven elektronenaffiniteiten die naar nul neigen.

Voor de exacte exchange-correlatiefunctie is de elektronenaffiniteit, gezien uitdrukking (3.12), gelijk aan het negatieve van de LUMO-eigenwaarde van het N_0 -systeem die geassocieerd is met de exacte $V_{XC}^+(\mathbf{r})$. Benaderde, lokale exchange-

correlatiefunctionalen sluiten de “integer discontinuity” (3.8) echter niet in [19, 20, 111, 112], waardoor de evaluatie van de elektronenaffiniteit als

$$A = -\epsilon_{\text{LUMO}} \quad (4.3)$$

naar analogie met (3.12) en door blindelinge toepassing van een Koopmansredenering in een DFT-context aanleiding geeft tot aanzienlijk verschoven waarden, zoals verder in paragraaf 5.1 zal worden aangetoond, hoewel de relatieve waarden voor een reeks van gerelateerde moleculen of een serie structuren van eenzelfde molecuul dikwijls vrij betrouwbaar blijken te zijn [113, 114]. Tozer en De Proft [20] stelden recentelijk een alternatieve uitdrukking voor om verticale elektronenaffiniteiten van “closed shell”-systemen te berekenen met lokale benaderingen voor de exchange-correlatiefunctie op basis van Kohn-Sham-“frontier”-orbitaalenergieën. Het feit dat de expliciete berekening van de aniontoestand niet vereist is in deze aanpak, maakt hem uitermate interessant voor de bepaling van negatieve elektronenaffiniteiten.

Deze elektronenaffiniteitsuitdrukking resulteert uit de zoektocht naar een correctie op de Koopmansuitdrukking (3.24) van de globale hardheid. Formule (3.24) is inderdaad zeer aantrekkelijk omdat ze slechts één Kohn-Shamberekening van het N_0 -systeem vereist. Een welbekend probleem echter is dat de hardheid op deze manier uniform onderschat wordt met bedragen die kunnen oplopen tot enkele elektronvolt [109].

De tekortkomingen van de Koopmansbenadering voor de beschrijving van de hardheid m.b.v. lokale DFT-functionalen kan toegeschreven worden aan de invloed van de “integer discontinuity” Δ_{XC} in de exacte exchange-correlatiepotentiaal. Uitdrukkingen (3.11) en (3.12) laten in de geest van vergelijking (3.23) toe de exacte Parr-Pearsonhardheid te schrijven als

$$\eta^0 = \frac{\epsilon_{\text{LUMO}}^+ - \epsilon_{\text{HOMO}}^-}{2}. \quad (4.4)$$

Lokale exchange-correlatiefunctionalen, zoals GGA, zijn continue benaderingen die in de regio's waar het HOMO en het LUMO zich uitstrekken de discontinuïteit ongeveer uitmiddelen [111, 114, 115],

$$V_{XC}(\underline{r}) \approx \frac{V_{XC}^+(\underline{r}) + V_{XC}^-(\underline{r})}{2}. \quad (4.5)$$

De “frontier”-orbitaalenergieën ϵ_{HOMO} en ϵ_{LUMO} verbonden met deze lokale functionalen zijn als gevolg verschoven t.o.v. hun exacte waarden in vergelijkingen (3.11) en (3.12),

$$\epsilon_{\text{HOMO}} \approx \epsilon_{\text{HOMO}}^- + \frac{\Delta_{XC}}{2} \quad (4.6)$$

$$\epsilon_{\text{LUMO}} \approx \epsilon_{\text{LUMO}}^+ - \frac{\Delta_{XC}}{2}, \quad (4.7)$$

en voldoen dus niet aan de Koopmansrelaties. Combinatie van vergelijkingen (4.4), (4.6) en (4.7) levert

$$\eta^0 \approx \frac{\epsilon_{\text{LUMO}} - \epsilon_{\text{HOMO}}}{2} + \frac{\Delta_{XC}}{2}. \quad (4.8)$$

De Koopmansbenadering (3.24) onderschat de exacte hardheid dus met ongeveer de helft van de “integer discontinuity”, wat de systematische afwijking in de berekende hardheden verklaart.

$\Delta_{XC}/2$ is in feite de exacte asymptotische potentiaal voor een functionaal die $V_{XC}^+(\underline{r})$ en $V_{XC}^-(\underline{r})$ uitmiddelt en is daarom bij benadering gelijk aan de exacte asymptotische potentiaal $V_{XC}(\infty)$ die geassocieerd kan worden aan de gebruikte, lokale functionaal,

$$\frac{\Delta_{XC}}{2} \approx V_{XC}(\infty). \quad (4.9)$$

Deze asymptotische potentiaal kan op zijn beurt benaderd worden als [116]

$$V_{XC}(\infty) \approx \epsilon_{\text{HOMO}} + I, \quad (4.10)$$

waar de HOMO-eigenwaarde en de ioniseringsenergie I gewoonweg volgen uit een lokale functionaalberekening. Combinatie van betrekkingen (4.8), (4.9) en (4.10) levert tenslotte

$$\eta = \frac{\epsilon_{\text{LUMO}} - \epsilon_{\text{HOMO}}}{2} + \epsilon_{\text{HOMO}} + I. \quad (4.11)^*$$

Vergelijking van deze gecorrigeerde Koopmansuitdrukking met (3.23) laat toe te concluderen dat de hardheid berekend kan worden via de standaardmethode (3.23) m.b.v. een conventionele verticale ioniseringsenergie (4.1), maar met een alternatieve uitdrukking voor de verticale elektronenaffiniteit bij gebruik van lokale functionalen,

$$A = -(\epsilon_{\text{LUMO}} + \epsilon_{\text{HOMO}}) - I. \quad (4.12)$$

In referentie [20] werd uitdrukking (4.12) reeds aangewend voor de berekening van negatieve, verticale elektronenaffiniteiten voor een beperkte set van neutrale, “closed shell”-moleculen met soms sterk negatieve waarden. In deze verhandeling wordt de nieuwe formule voor de eerste maal onderworpen aan een diepgaande evaluatie. We zullen hiertoe een reeks van 38 relevante moleculen met een relatief kleine, experimenteel gekende, negatieve elektronenaffiniteit en een geringere spreiding beschouwen. Correlatiediagrammen tussen de berekende en experimentele waarden zullen worden opgesteld. De resultaten voortkomend uit vergelijking (4.12) zullen vergeleken worden met deze resulterend uit de directe evaluatie van de aniontoestand via vergelijking (4.2) en uit de Koopmansbenadering (4.3). De basissetgevoeligheid van de drie methoden zal worden nagegaan door de invloed van de aan- of afwezigheid van diffuse basisfuncties te bestuderen.

Vervolgens zullen we de gecorrigeerde Koopmansuitdrukking voor de hardheid (4.11) toepassen in de analyse van een reeks stabiele, “closed shell”-anionen in waterige oplossing. Bij de behandeling van deze systemen in de gasfase werd er geobserveerd dat de HOMO- en LUMO-eigenwaarden eerder positief zijn [20, 113], waardoor de resultaten

* Merk op dat in deze en volgende vergelijkingen het symbool “ \approx ” voor de eenvoud vervangen wordt door “ $=$ ”.

een onaanvaardbare basissetgevoeligheid vertonen. Door het anion in een continuüm in te bedden worden de “frontier”-orbitalen gestabiliseerd, wat het gebruik van vergelijkingen (3.24) en (4.11) voor de hardheidsberekeningen mogelijk maakt.

Het opstellen van een schaal van “closed shell”-anionhardheden die vergeleken kan worden met de waarden van de neutrale en kationische systemen bleek in het verleden lastig te zijn. Pearson stelde voor de hardheden van de corresponderende radicalen te gebruiken als een schatting voor de relatieve anionhardheden [4, 5, 79, 117-119]. Anderzijds suggereerde hij om enkel de ioniseringsenergie van het anion als schatting te gebruiken, gezien deze anionen essentieel elektronen geven gedurende een chemische interactie. Andere benaderingen voor de bepaling van anionhardheden kunnen gevonden worden in [120-122].

In deze verhandeling zullen hardheidsberekeningen op basis van (3.24), (4.11) en de ioniseringsenergie worden uitgevoerd en vergeleken. Experimentele gasfasehardheden van de corresponderende radicalen kunnen als leidraad worden opgevat in de interpretatie van de verschillende, gebruikte benaderingen.

4.2. Methodologische Studie van de Berekening van de Fukuifunctie

In een tweede luik analyseren we een nieuwe methodologie voor de berekening van de Fukuifunctie, die onlangs in de Eenheid Algemene Chemie in samenwerking met Ayers werd ontwikkeld [22], waarbij onze interesse voornamelijk uitgaat naar haar gecondenseerde vormen. In eerste instantie worden de algemene principes van het nieuwe formalisme uiteengezet. De mogelijke voordelen en het in dit afstudeerwerk verrichte onderzoek worden eveneens toegelicht. In een tweede onderdeel wordt een overzicht geschetst van het algoritme van het Fortran-95-programma waarin de nieuwe methode geïmplementeerd werd. In een laatste paragraaf worden de doorgevoerde aanpassingen van het programma verduidelijkt.

4.2.1. Algemene Filosofie

De zo vaak gebruikte “finite difference”-benadering in uitdrukkingen (3.32), (3.33), (3.38) en (3.39) lijdt onder het probleem van de behandeling van het $(N_0 + 1)$ -systeem, dat dikwijls overeenkomt met een metastabiele toestand. De definities van de Fukuifunctie (3.26) en (3.27) als afgeleiden naar respectievelijk N en $v(\underline{r})$ suggereren dat het aanbrengen van zeer kleine storings in deze grootheden de bepaling van de Fukuifunctie mogelijk moet maken. Deze invalshoek heeft een totaal andere basis dan de “finite difference”-aanpak, waarin een *volledig* elektron wordt toegevoegd of onttrokken aan het systeem. Evaluatie van de Fukuifunctie door de berekening van afgeleide (3.26) leidt onvermijdelijk tot de fundamentele complicatie van de behandeling van systemen met niet-gehele elektronenaantallen. Een berekening van de functionaalafgeleide (3.27) via een analyse van de responsen van de chemische potentiaal op kleine variaties in de externe potentiaal is daarom veel aantrekkelijker en werd als uitgangspunt van de nieuwe methodologie genomen [22].

Om de aanpak te verduidelijken geven we hier eerst de onderliggende wiskundige principes die gebruikt zullen worden. Een analytische evaluatie van uitdrukking (3.27) lijkt ingewikkeld en zou variëren naargelang de gegeven benaderde exchange-correlatiefunctie. We maken daarom gebruik van een meer algemene procedure die

toelaat de functionaalafgeleide $\frac{\delta Q[v]}{\delta v(\underline{r})}$ van om het even welke eigenschap $Q[v]$ naar de externe potentiaal $v(\underline{r})$ op numerieke wijze te bepalen. Laten we stellen dat we de externe potentiaal op P manieren kunnen wijzigen d.m.v. de storingen $\{w_i(\underline{r})\}_{i=1}^P$ en dat we de waarden van de grootheid $Q[v]$ kennen overeenkomend met de verschillende toestanden van de externe potentiaal. De definitie van de functionaalafgeleide leert dat

$$Q[v + w_i] - Q[v] = \int \frac{\delta Q[v]}{\delta v(\underline{r})} w_i(\underline{r}) d\underline{r} + \mathcal{O}(\|w_i\|^2), \text{ met } i \in \{1, 2, \dots, P\} \quad (4.13)$$

en waar $\mathcal{O}(\|w_i\|^2)$ erop wijst dat we kwadratische en hogere orde termen in de norm van de storingen verwaarlozen, een veronderstelling die zeer realistisch is zolang de storingen klein zijn. We stellen nu voor de functionaalafgeleide in een basisset $\{\beta_j(\underline{r})\}_{j=1}^K$ te ontwikkelen,

$$\frac{\delta Q[v]}{\delta v(\underline{r})} = \sum_{j=1}^K q_j \beta_j(\underline{r}). \quad (4.14)$$

Insertie van (4.14) in (4.13) geeft dan

$$Q[v + w_i] - Q[v] = \sum_{j=1}^K q_j \int w_i(\underline{r}) \beta_j(\underline{r}) d\underline{r} + \mathcal{O}(\|w_i\|^2), \text{ met } i \in \{1, 2, \dots, P\}. \quad (4.15)$$

Vergelijking (4.15) definieert een stelsel lineaire vergelijkingen met de ontwikkelingscoëfficiënten $\{q_j\}_{j=1}^K$ als enige onbekenden. In matrixnotatie kunnen we dit compact schrijven als

$$\mathbf{d} = \mathbf{Bq}, \quad (4.16)$$

waar de P -dimensionale kolommatrix \mathbf{d} , de $P \times K$ matrix \mathbf{B} en de K -dimensionale kolommatrix \mathbf{q} respectievelijk de elementen $d_i = Q[v + w_i] - Q[v]$, $B_{ij} = \int w_i(\mathbf{r})\beta_j(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ en q_j bevatten. Om het stelsel in de praktijk op te lossen, nemen we $P > K$ waardoor \mathbf{q} gevonden kan worden d.m.v. een lineaire kleinste-kwadratenfitting [123]. Hierbij is het belangrijk het aantal storingsen P groot genoeg te kiezen om een mooi geconvergeerd resultaat te genereren. Tot slot vermelden we dat deze methode uit te breiden is naar hogere orde functionaalafgeleiden naar de externe potentiaal, hoewel dan een niet-lineaire kleinste-kwadratenfitting noodzakelijk zal zijn.

Bij de toepassing van dit formalisme in de berekening van de Fukuifunctie modelleren we de storingsen in de externe potentiaal d.m.v. puntladingen. Deze worden in een gebied geplaatst dat zich uitstrekt buiten de superpositie van de Van der Waalsferen van de samenstellende atomen waarvan de stralen voorafgaand geschaald worden met een dimensieloze factor R_{\min} , maar binnen een uiterste grens die op analoge wijze wordt vastgelegd met ditmaal R_{\max} als schaling, waarbij vanzelfsprekend moet gelden dat $R_{\max} > R_{\min}$. Deze aanpak, die in deze verhandeling gebruikt zal worden, is aan te raden bij de beschouwing van kleine tot middelgrote moleculen, waarbij de “frontier”-orbitaaldichtheden zich in ongeveer het hele moleculair gebied bevinden, zij het uiteraard met niet overal dezelfde waarschijnlijkheid. Bij de behandeling van grote systemen kunnen de puntladingen beter geplaatst worden in de regio's waar het HOMO en het LUMO het meest prominent aanwezig zijn. De Fukuifuncties kunnen dan bepaald worden door enkel lokaal, op relevante posities, storingsen aan te brengen i.p.v. het hele moleculair systeem te analyseren. Deze mogelijkheid is een belangrijk voordeel van de nieuwe methodologie.

Wanneer de responsen van de chemische potentiaal op deze storingsen bepaald kunnen worden, zijn de elementen van de matrix \mathbf{d} gekend en kan de Fukuifunctie gezien uitdrukkingen (4.14) en (4.16) geëvalueerd worden. De chemische potentiaal is exact gegeven door formules (3.13) en (3.14) voor respectievelijk een elektrofile en nucleofiele aanval. Bij gebruik van lokale exchange-correlatiefunctionalen herleiden deze vergelijkingen zich via (4.6) en (4.7) tot

$$\mu^- \approx \varepsilon_{\text{HOMO}} - \frac{\Delta_{\text{XC}}}{2} \quad (4.17)$$

$$\mu^+ \approx \varepsilon_{\text{LUMO}} + \frac{\Delta_{\text{XC}}}{2}. \quad (4.18)$$

In de oorspronkelijke versie van het programma wordt het effect van de “integer discontinuity” Δ_{XC} verwaarloosd, waardoor (4.17) en (4.18) eenvoudigweg teruggebracht worden tot de Koopmansuitdrukkingen (3.15) en (3.16). Het is dus voldoende om voor elke geplaatste puntlading een “single point”-berekening door te voeren die toelaat de responsen van de HOMO- en LUMO-orbitaalenergieën en dus van de chemische potentialen μ^- en μ^+ te bepalen.

In deze verhandeling zullen we ons enkel toewijden op de studie van de gecondenseerde waarden van de Fukui-functies, die een duidelijk chemisch beeld verschaffen omtrent de moleculaire reactiviteit en waarvan tevens uitgebreide “finite difference”-referentiewaarden voorhanden zijn in de literatuur [bv. 124, 125]. We kunnen hier een alternatief condensatieschema voorstellen op basis van de ontwikkelingscoëfficiënten. Laten we uitdrukking (4.14) beschouwen voor de Fukui-functies,

$$f^\pm(\underline{r}) = \sum_{j=1}^K q_j \beta_j(\underline{r}). \quad (4.19)$$

Deze kan herschreven worden als

$$\sum_A f_A^\pm(\underline{r}) = \sum_A \sum_j q_j^A \beta_j^A(\underline{r}), \quad (4.20)$$

waarbij de sommaties over A lopen over de verschillende atomen van het molecuul en waar we de Fukui-functies hebben opgesplitst in atomaire bijdragen en overeenkomstig voor een gegeven atoom A enkel de basisfuncties $\beta_j^A(\underline{r})$ in acht nemen die gecenterd zijn op dit atoom. Integratie van beide leden over de hele ruimte leidt dan tot volgende formule voor de gecondenseerde Fukui-functies:

$$f_A^\pm = \sum_j q_j^A \int \beta_j^A(\underline{r}) d\underline{r}. \quad (4.21)$$

Het programma sluit de mogelijkheid in om s- en p-type PGTOs (2.63) als basisfuncties te gebruiken. Wanneer de normalisatiefactor N in (2.63) niet expliciet in rekening wordt gebracht, is de integraal in (4.21) voor een s-type functie gegeven door volgende constante:

$$\int \beta_j^A(\underline{r}) d\underline{r} = \left(\frac{\pi}{\zeta}\right)^{3/2}, \quad (4.22)$$

met ζ de exponent. Een p-type functie integreert uit tot nul en draagt dus niet bij tot de gecondenseerde waarden.

In het kader van dit afstudeerwerk wordt het programma dat bovenstaande redenering implementeert voor de eerste maal uitgebreid toegepast. In eerste instantie behandelen we de moleculen CH_2O , H_2O , NH_3 , CO , HCN en NNO en trachten zo accuraat mogelijke, gecondenseerde waarden van f^- en f^+ te berekenen. Van deze kleine systemen zijn referentiewaarden voorhanden, daar ze reeds veelvuldig bestudeerd werden binnen de “finite difference”-benadering [124, 125]. De idee is om op basis van deze analyse de “optimale” werkingsparameters van het programma voor eenvoudige moleculen te bepalen. We denken hierbij aan de grootte van de gebruikte ladingen, de plaatsing van de storingen in termen van R_{\min} en R_{\max} en het aantal puntladingen nodig om convergentie in de resultaten te verkrijgen. In een volgende stap stellen we voor deze parameters als uitgangspunt te gebruiken in de analyse van grotere systemen. Voor de berekening van f^+ denken we bij wijze van voorbeeld aan een nucleofiele reactie op acroleïne [126]. De studie van f^- wordt diepgaander uitgevoerd met de beschrijving van de regioselectiviteit voor de elektrofile aromatische substitutie [23] bij een aantal monogesubstitueerde benzenen en heterocyclische, aromatische vijftringen. Deze reactie werd reeds in het verleden bestudeerd m.b.v. zachte en harde reactiviteitsindices [127, 128]. Men heeft geconcludeerd dat de intramoleculaire reactiviteitssequenties inderdaad

voorspeld kunnen worden met de Fukui-functie, maar dat voor de intermoleculaire reactiviteitssequenties een harde descriptor zoals de MEP meer aangewezen is.

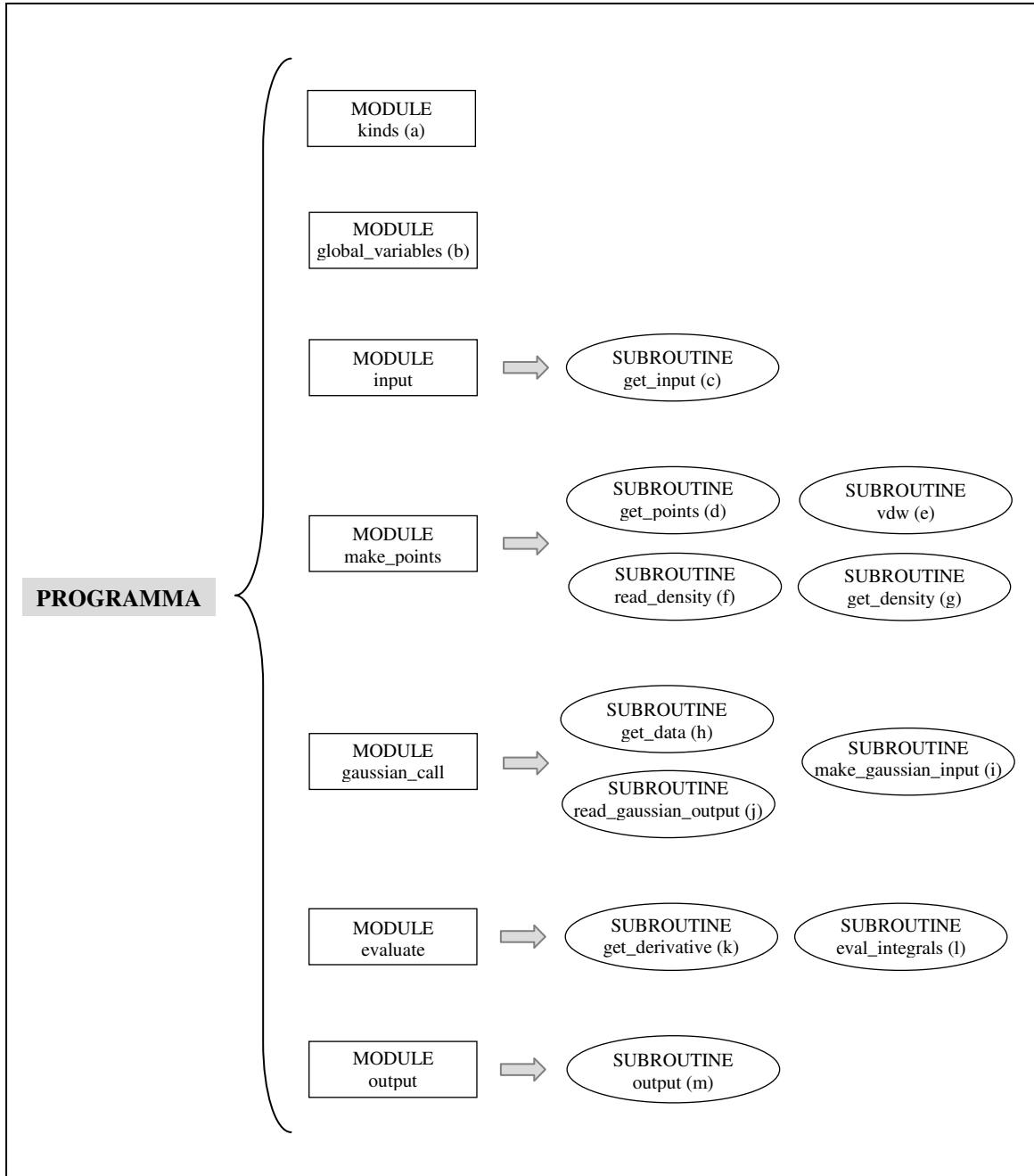
In paragraaf 5.1. zal worden aangetoond dat het gebruik van het negatieve van de LUMO-orbitaalenergie geen goede schatting geeft van de elektronenaffiniteit t.g.v. de verwaarlozing van de “integer discontinuity”. We moeten bijgevolg rekening houden met de mogelijkheid dat de hier berekende f^+ -waarden lijden onder deze beperking. We stellen daarom voor de $\frac{\Delta_{XC}}{2}$ -term in uitdrukking (4.18) in rekening te brengen via formules (4.9) en (4.10) zodat geldt dat

$$\mu^+ \approx \epsilon_{LUMO} + \epsilon_{HOMO} + I. \quad (4.23)$$

Vergelijking met (4.12) toont dat we derwijze de in het eerste gedeelte voorgestelde, alternatieve elektronenaffiniteitsuitdrukking in de berekening van de Fukui-functie geïnjecteerd hebben. Een herberekening van f^+ voor CH_2O , H_2O en NH_3 met formule (4.23) laat ons toe het effect van de discontinuïteit in de evaluatie van de Fukui-functie na te gaan.

4.2.2. Overzicht van het Algoritme

In dit gedeelte verschaffen we een bondige bespreking van het door Ayers ontwikkelde algoritme. Het programma is opgebouwd uit zeven modules die een reeks subroutines specificeren. De globale structuur en de essentiële functies van de verschillende onderdelen worden getoond in Figuur 4.1. Figuur 4.2. toont schematisch hoe de verschillende subroutines worden doorlopen. Naast de door Ayers geprogrammeerde subroutines van Figuur 4.1. wordt hier ook het gebruik van een aantal intrinsieke Fortran-procedures en standaardroutines uit subroutinepakketten aangeduid [123, 129]. Een uitgebreide beschrijving van de Fortran-programmeertaal en -procedures kan o.a. gevonden worden in referenties [123, 130]. Voordat we de verschillende stappen meer in detail bespreken, merken we op dat alle gebruikte variabelen waarvan de



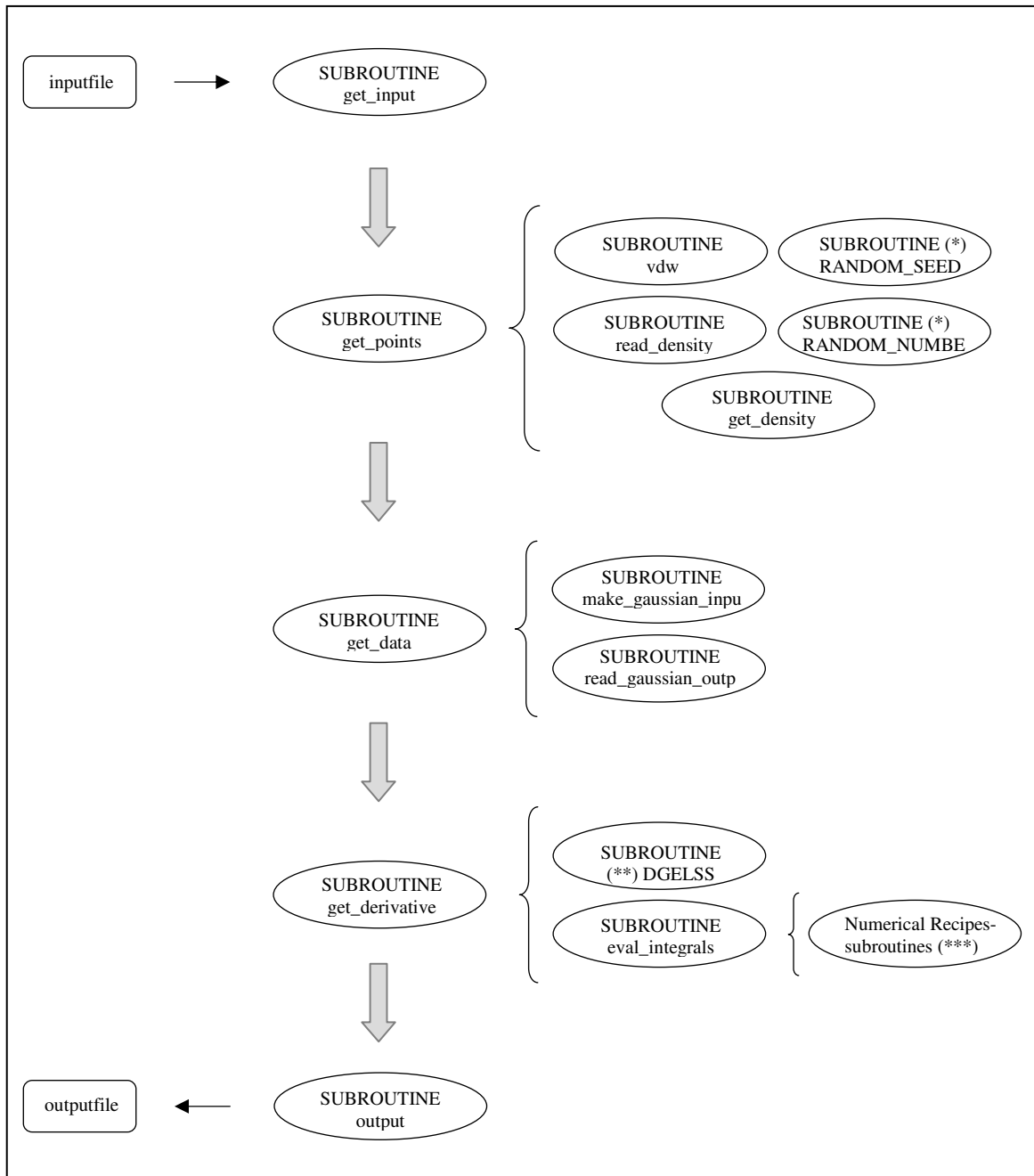
Figuur 4.1. Globale structuur van het programma.

- (a) preciseert verschillende typen van gehele en reële variabelen.
- (b) bevat de algemene variabelen die doorheen het hele programma worden gebruikt.
- (c) leest de inputfile in en allocceert de “arrays”.
- (d) berekent geschikte puntladingen die in de moleculaire omgeving geplaatst dienen te worden, meer bepaald hun posities en ladingsgrootte, indien met variabele ladingen wordt gewerkt (zie verder).
- (e) leest de Van de Waalsstralen van de atomen in.
- (f) leest de atomaire elektronendichtheden in.
- (g) analyseert de promoleculaire dichtheid op een gewenste positie.

- (h) verzorgt de “single point”-berekeningen m.b.v. het Gaussian-03-programma [131] en verzamelt alle gegevens die nodig zijn om de functionaalafgeleiden $f^{\pm}(\underline{r})$ te bepalen.
- (i) schrijft een input file voor Gaussian-03.
- (j) leest een output file van Gaussian-03 en levert de overeenkomstige totale energie en de “frontier”-orbitaalenergieën.
- (k) evalueert de gewenste functionaalafgeleiden en hun gecondenseerde vormen.
- (l) berekent de elementen van de matrix \mathbf{B} in (4.16).
- (m) print een outputfile met alle resultaten uit.

nauwkeurigheden een invloed kunnen hebben op het eindresultaat met “double precision” worden behandeld. De eerste subroutine in Figuur 4.2 leest de inputfile in. Deze bevat de moleculaire geometrie en de verschillende door de gebruiker te specificeren parameters: het aantal puntladingen, de grootte van de ladingen en hun posities in termen van R_{\min} en R_{\max} . De mogelijkheid bestaat om voor elke puntlading dezelfde ladingsgrootte te gebruiken of om te werken met een variabele lading. In dit laatste geval zal de door de gebruiker opgelegde lading gedeeld worden door de numerieke waarde van de promoleculaire elektronendichtheid ter hoogte van het beschouwde punt (waarbij zoals steeds in atomaire eenheden wordt gewerkt). Deze dichtheid ontstaat door de atomen volgens de moleculaire geometrie op te stellen, doch zonder een interatomaire interactie toe te laten. Het voordeel hiervan is dat ladingen die zich in elektronenrijke gebieden bevinden, typisch regio's dicht bij een kern, en dus eventueel grote storingen kunnen bewerkstelligen, gedeeld worden door een grote factor zodat het effect binnen de perken blijft. Dezelfde redenering gaat ook op voor verafgelegen gebieden, waar ditmaal een correctie voor een te kleine, niet significante storing optreedt. De gebruiker dient wel een minimale en maximale lading op te geven zodat de ladingsgrootte steeds een gewenst interval bestrijkt. Tot slot worden de Gaussian-03-inputfile (zie verder) en de PGTO-basisfuncties ingelezen, die gekarakteriseerd zijn door hun type (s- of p-type), hun exponent ζ en het atoom waarop ze gecenterd zijn.

De volgende subroutine die door het programma wordt doorlopen, is “get_points”, die de te plaatsen puntladingen genereert. Om ervoor te zorgen dat er een gelijkmatige distributie van ladingen wordt bekomen, worden deze over de verschillende kernen verdeeld naargelang het overeenkomstig atomair volume. Dit wordt verzekerd door aan



Figuur 4.2. De “flow” van het programma.

Subroutines aan de rechterkant van een accolade worden volledig binnen de linker subroutine doorlopen.

(*) Intrinsieke Fortranprocedures: RANDOM_NUMBER genereert een willekeurig getal in het interval $[0,1]$ en RANDOM_SEED initialiseert de “random number”-generator [130].

(**) LAPACK-subroutine die een kleinste-kwadratenfitting mogelijk maakt [129].

(***) Numerical Recipes-subroutines worden aangewend om de integralen van matrix \mathbf{B} in (4.16) te berekenen [123].

elk atoom een interval in $[0,1]$ te associëren dat evenredig is met de derde macht van zijn Van der Waalsstraal; de “random number”-generator kan dan bepalen rond welk atoom een lading geplaatst dient te worden. De bolcoördinaten van de puntlading met de gekozen kern als oorsprong worden eveneens bepaald m.b.v. de “random number”-generator, waarbij rekening gehouden dient te worden met de opgelegde restricties van R_{\min} en R_{\max} . Ook de ladingen worden aan de punten toegekend. Indien met variabele ladingen wordt gewerkt, wordt de promoleculaire dichtheid geanalyseerd via de subroutine “get_density”, die de via “read_density” ingelezen atomaire dichtheden als input gebruikt.

Om de functionaalafgeleiden $f^{\pm}(\mathbf{r})$ te bepalen, moeten de responsen van de chemische potentialen op de verschillende storingen gekend zijn. We voeren hiertoe “single point”-berekeningen m.b.v. het Gaussian-03-programma [131] uit voor het molecuule in ongestoorde toestand en in aanwezigheid van de verschillende puntladingen. Telkens moet de gewenste inputfile geschreven worden, wat verzekerd wordt door de subroutine “make_gaussian_input”. Vervolgens gebeurt er een “system call” om Gaussian-03 te starten. Als “initial guess”-orbitalen gebruiken we steeds de geconvergeerde resultaten van de voorgaande SCF-berekening, zoals deze in de “checkpoint”-file zijn opgeslagen. De totale energie en de HOMO- en LUMO-orbitaalenergieën worden uit de outputfile gedistilleerd mits de subroutine “read_gaussian_output”. Hier wordt een “wavefunction”-file (*.wfn) ingelezen, wat een Fortran-type file is die uitsluitend de numerieke gegevens resulterend uit een Gaussianberekening bevat. We dienen hier wel met twee mogelijke problemen rekening te houden. Ten eerste bestaat de kans dat een “single point”-berekening niet convergeert, waardoor de “wavefunction”-file niet geüpdatet is. Dit wordt geverifieerd door ons ervan te vergewissen dat de energie en “frontier”-orbitaalenergieën veranderd zijn t.o.v. de vorige berekening. Is dit niet het geval, wat meestal te wijten is aan een ontaarde toestand, dan wordt de lading met een factor, die nooit groter is dan 2, vermenigvuldigd om de ontaarding op te heffen en wordt de berekening voor dit punt herhaald. Ten tweede kunnen de responsen in energie of orbitaalenergieën soms dermate klein zijn dat de resultaten mogelijk niet significant zijn. We moeten in deze omstandigheden checken of dit een reëel effect is of dat het enkel te wijten is aan een te kleine lading. Gezien de accuratesse van de uitgevoerde berekeningen, eisen we een verandering in orbitaalenergieën die groter is dan 0.0005 au

(orbitaalenergieën worden tot op 6 decimalen weergegeven) en een verandering in totale energie die groter is dan 10^{-7} au (de totale energie is tot op 12 decimalen berekend). Indien niet aan beide voorwaarden is voldaan, wordt de lading eenmalig met een factor 2 verhoogd. Blijft één van de responsen klein, dan zal het waarschijnlijk een reëel effect zijn en wordt het resultaat bijgevolg aanvaard.

Oplossen van het stelsel (4.16) gebeurt door de subroutine “get_derivative”, waar meer specifiek gebruik wordt gemaakt van de DGELSS-subroutine uit het LAPACK-subroutinepakket [129], die een lineaire kleinste-kwadratenfitting toelaat. We moeten echter eerst de nodige integralen in de matrix \mathbf{B} evalueren, wat gebeurt via de subroutine “eval_integrals”. Hiertoe wenden we de Numerical Recipes-subroutines aan [123], die – hoewel ze slechts “single precision” geven – waarschijnlijk voor onze doeleinden adequaat zijn. Tot slot worden de gecondenseerde waarden berekend via formule (4.21). Als laatste onderdeel van het programma wordt een outputfile uitgeschreven die alle berekende waarden bevat. Enerzijds worden de expansiecoëfficiënten $\{q_j\}_{j=1}^K$ gegeven voor de analyse van de lokale functies $f^\pm(\underline{r})$ en anderzijds laten de gecondenseerde waarden meteen een interpretatie van de reactiviteit toe.

4.2.3. Doorgevoerde Aanpassingen in het Programma

In het kader van deze verhandeling werden er een aantal veranderingen in de broncode doorgevoerd om de verbeterde benadering (4.23) van μ^+ in de bepaling van f^+ te implementeren. Een verdubbeling van de rekentijd is het belangrijkste nadeel van deze aanpak. Bij elke puntlading en bij de ongestoorde toestand moeten nu immers steeds twee SCF-berekeningen worden uitgevoerd om de HOMO- en LUMO-orbitaalenergieën van het N_0 -systeem en de totale energie van de N_0 - en $(N_0 - 1)$ -systemen, voor de evaluatie van de ioniseringsenergie, te bepalen.

De voornaamste aanpassingen concentreren zich in de module “gaussian_call”. Er wordt een extra subroutine geschreven voor de aanmaak van de Gaussian-03-inputfiles voor het $(N_0 - 1)$ -systeem en een extra subroutine om de corresponderende “wavefunction”-file in

te lezen. Hierbij wordt enkel de totale energie afgezonderd, daar kennis van de α - en β -orbitaalenergieën* hier geen rol speelt. In de subroutine “get_data” wordt een gedeelte geïntroduceerd dat de Gaussian-03-berekeningen van het $(N_0 - 1)$ -systeem controleert. Hierbij dienen we wel op te letten voor het feit dat de N_0 - en $(N_0 - 1)$ -resultaten telkens afkomstig moeten zijn van *dezelfde* storing. Wanneer tijdens de berekening van één van beide systemen bij een bepaalde puntlading, de ladingsgrootte wordt aangepast omwille van de in paragraaf 4.2.2. vermelde complicaties i.v.m. convergentie of te kleine responsen, dan moet bij de behandeling van het andere systeem deze nieuwe lading worden gebruikt. Is de berekening van het N_0 -systeem voltooid, maar wordt de lading aangepast tijdens de berekening van het $(N_0 - 1)$ -systeem, dan moet het eerste systeem opnieuw worden beschouwd, maar ditmaal met de aangepaste lading. Deze situatie wordt beschreven d.m.v. een aantal genestelde “if”-constructen en terwijl- (“while”-) lussen. Voorts zijn er een aantal aanpassingen van kleinere aard voltrokken om een consistentie doorheen het hele programma te verzekeren. De module “global_variables” wordt van een aantal extra variabelen voorzien. De formats van de inputfile en de subroutine “get_input” worden wat gewijzigd, zodat de Gaussian-03-inputlijnen van het $(N_0 - 1)$ -systeem kunnen worden ingelezen. De subroutine “get_derivative” wordt uitgebreid om $f^+(\underline{r})$ en haar gecondenseerde waarden te bekomen op basis van een fitting van de responsen van de LUMO-orbitaalenergie en tevens via uitdrukking (4.23). Tot slot wordt de subroutine “output” aangepast om de outputfile alle nodige gegevens te verstrekken. Modules “kinds” en “make_points” kunnen onveranderd worden overgenomen.

* Gezien de oorspronkelijke versie van het programma enkel ontworpen is voor de analyse van de Fukui-functies van “closed shell”-systemen, is het $(N_0 - 1)$ -systeem steeds een doublettoestand, dat twee aparte sets van α - en β -orbitalen herbergt.

5. Numerieke Resultaten en Bespreking

Na een uiteenzetting van de theoretische achtergrond van het verrichte onderzoek, presenteren we hier de numerieke resultaten en hun interpretatie. Alle berekeningen werden uitgevoerd m.b.v. DFT-methoden via het Gaussian-03-programma [131]. De computationele details omtrent de gekozen basissets en benaderde functionalen zullen steeds gespecificeerd worden. De geometrie van *alle* beschouwde moleculen werd geoptimaliseerd op B3LYP/6-311+G**^{*}-niveau.

5.1. Negatieve Elektronenaffiniteiten van Neutrale, “Closed Shell”-Moleculen

We behandelden een uitgebreide set van 38 neutrale, “closed shell”-moleculen met experimenteel gekende, negatieve, verticale elektronenaffiniteiten, die analoog is aan deze van referentie [104]. Om de elektronenaffiniteit te evalueren via formules (4.2), (4.3) en (4.12) voerden we energieberekeningen uit van de neutrale, kationische en anionische systemen op basis van de geoptimaliseerde, neutrale geometrie, wat vereist is om verticale grootheden te bekomen. Alle “single point”-berekeningen werden uitgevoerd op de PBE/aug-cc-pVTZ- en PBE/cc-pVTZ-niveaus. De PBE-benadering, die werd gebruikt voor de beschrijving van de exchange- en correlatiegedeelten, is een GGA-functionaal die in quasi alle elektronische structuursoftware aanwezig is.

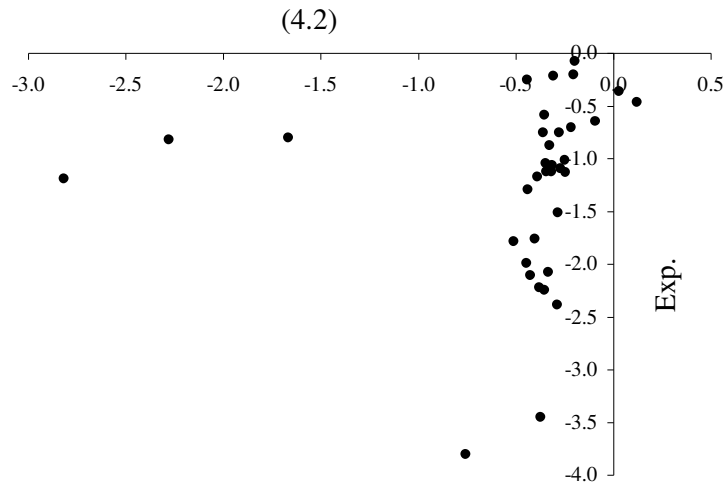
Alle bekomen resultaten worden gebundeld in Tabel 5.1. De gemiddelde afwijking d en de gemiddelde absolute afwijking $|d|$ van de berekende waarden t.o.v. de experimentele data worden vermeld [104, 132, 133], evenals de richtingscoëfficiënt m , het intercept c en de correlatieparameter R^2 van de overeenkomstige correlatiediagrammen. Een visualisatie van de resultaten wordt getoond in de correlatiediagrammen van Figuren 5.1. t.e.m. 5.6. Uitdrukkingen (4.3) en (4.12) zijn gebaseerd op de veronderstelling dat het extra elektron in het LUMO plaatsneemt. Een directe vergelijking met de experimentele

| Molecule | Berekend | | | | | | Exp. |
|-------------------------------------|--------------------|-------|--------|-------------|-------|--------|-------|
| | PBE/aug-cc-pVTZ | | | PBE/cc-pVTZ | | | |
| | (4.2) | (4.3) | (4.12) | (4.2) | (4.3) | (4.12) | |
| 1,1-Dichloorethyleen | -0.36 | 1.72 | -1.39 | -1.53 | 1.56 | -1.60 | -0.75 |
| 1,3-Cyclohexadien | -1.67 | 1.72 | -1.14 | -1.13 | 1.62 | -1.28 | -0.80 |
| Acetaldehyde | -2.82 | 2.02 | -2.04 | -1.84 | 1.86 | -2.27 | -1.19 |
| Adenine | -0.09 | 1.66 | -0.96 | -1.08 | 1.45 | -1.22 | -0.64 |
| Broombenzeen | -0.22 | 1.61 | -1.05 | -1.16 | 1.50 | -1.18 | -0.70 |
| Chloorbenzeen | -0.28 | 1.59 | -1.15 | -1.23 | 1.48 | -1.29 | -0.75 |
| Chloorethyleen | -0.44 | 1.42 | -1.98 | -1.98 | 1.27 | -2.19 | -1.29 |
| Chloormethaan | -0.38 | 0.90 | -3.13 | -2.26 | 0.51 | -3.59 | -3.45 |
| cis-Dichloorethyleen | -0.35 | 1.59 | -1.52 | -1.63 | 1.48 | -1.68 | -1.12 |
| Cytosine | 0.03 | 2.01 | -0.84 | -1.01 | 1.81 | -1.11 | -0.36 |
| Ethyleen | -0.51 | 1.07 | -2.82 | -2.52 | 0.89 | -3.05 | -1.78 |
| Fluorbenzeen | -0.33 | 1.52 | -1.41 | -1.39 | 1.40 | -1.57 | -0.87 |
| Naftaleen | -0.21 | 2.07 | -0.34 | -0.37 | 1.99 | -0.45 | -0.20 |
| Norbornadien | -0.35 | 1.38 | -1.54 | -1.40 | 1.25 | -1.70 | -1.04 |
| Pyrazine | -0.20 | 2.62 | -0.55 | -1.29 | 2.49 | -0.74 | -0.07 |
| Pyridazine ^a | | 2.58 | -0.87 | -0.56 | 2.46 | -1.05 | -0.32 |
| Pyrimidine | -0.45 | 2.37 | -0.88 | -0.76 | 2.25 | -1.07 | -0.25 |
| Styreen ^a | | 2.05 | -0.51 | -0.52 | 1.94 | -0.64 | -0.25 |
| Thiofeen | -0.39 | 1.38 | -1.64 | -1.60 | 1.27 | -1.80 | -1.17 |
| trans-Dichloroethyleen | -2.28 | 1.74 | -1.35 | -1.49 | 1.61 | -1.53 | -0.82 |
| Trichloroethyleen | -0.36 | 1.88 | -1.01 | -1.19 | 1.76 | -1.18 | -0.58 |
| Uracil | -0.31 | 2.38 | -0.63 | -0.68 | 2.21 | -0.89 | -0.21 |
| 1,2,4-Trimethylbenzeen ^a | | 1.00 | -1.55 | -1.62 | 0.87 | -1.71 | -1.07 |
| Aceton | -0.29 | 1.65 | -2.14 | -1.79 | 1.50 | -2.35 | -1.51 |
| Aniline ^a | -0.25 | 1.06 | -1.71 | | 0.90 | -1.93 | -1.13 |
| Anisol | -0.28 | 1.17 | -1.55 | -1.61 | 1.05 | -1.70 | -1.09 |
| cis-Buteen | -0.38 | 0.54 | -2.70 | -2.51 | 0.41 | -2.86 | -2.22 |
| Cyclohexeen | -0.34 | 0.63 | -2.45 | -2.07 | 0.34 | -2.78 | -2.07 |
| Furaan | -0.41 | 0.86 | -2.37 | -2.41 | 0.67 | -2.61 | -1.76 |
| m-Xyleen | -0.32 | 1.08 | -1.57 | -1.60 | 0.96 | -1.72 | -1.06 |
| o-Xyleen | -0.32 | 1.01 | -1.65 | -1.66 | 0.90 | -1.79 | -1.12 |
| Fenol | -0.25 | 1.27 | -1.59 | -1.63 | 1.12 | -1.78 | -1.01 |
| Propeen | -0.45 | 0.74 | -2.74 | -2.62 | 0.57 | -2.96 | -1.99 |
| Pyrrool | -0.29 | 0.63 | -2.50 | -2.29 | -0.11 | -3.31 | -2.38 |
| trans-Buteen | -0.43 | 0.44 | -2.77 | -2.71 | 0.29 | -2.96 | -2.10 |
| Trimethylethyleen | -0.36 | 0.54 | -2.51 | -2.56 | 0.54 | -2.55 | -2.24 |
| CO ₂ | -0.76 | 0.87 | -3.71 | -3.48 | 0.12 | -4.54 | -3.80 |
| Guanine | 0.12 | 1.37 | -1.17 | -1.60 | 1.11 | -1.49 | -0.46 |
| d /eV | 0.77 | 2.62 | -0.47 | -0.44 | 2.44 | -0.70 | |
| ldl /eV | 1.02 | 2.62 | 0.49 | 0.53 | 2.44 | 0.70 | |
| m | 0.09 ^b | 1.15 | 1.03 | 1.13 | 1.12 | 0.93 | |
| c /eV | -1.22 ^b | -2.83 | 0.51 | 0.65 | -2.59 | 0.57 | |
| R ² | 0.00 ^b | 0.61 | 0.92 | 0.80 | 0.72 | 0.94 | |

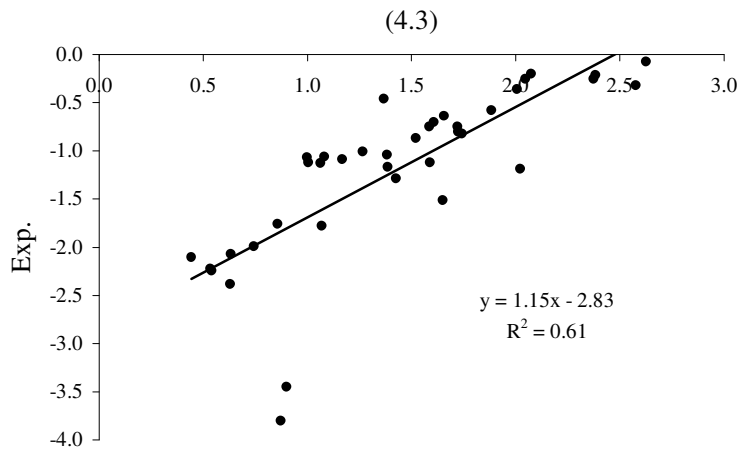
Tabel 5.1. Berekende en experimentele, verticale elektronenaffiniteiten, in eV. Alle experimentele waarden zijn afkomstig van referentie [104], behalve deze voor chloormethaan en CO₂, waarvan de waarden respectievelijk vermeld zijn in referenties [132] en [133].

^a Berekening van de elektronenaffiniteit op basis van (4.2) kon niet worden uitgevoerd omdat de energieberekening niet convergeerde.

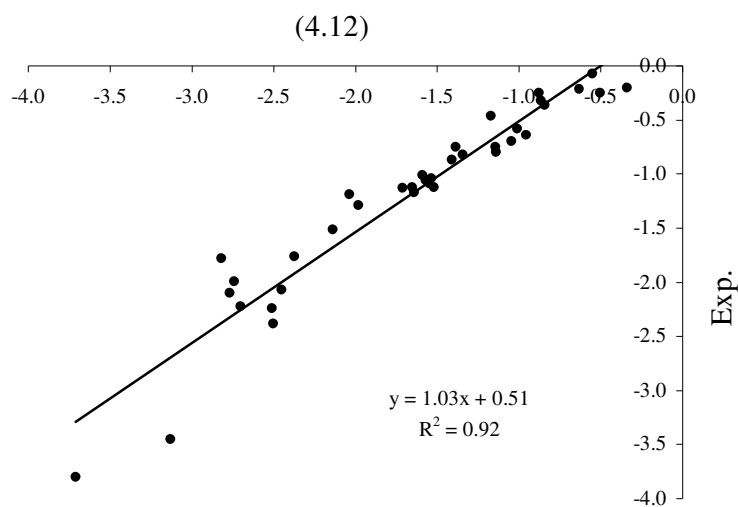
^b Deze waarden zijn niet representatief, gezien de lage waarde van R^2 .



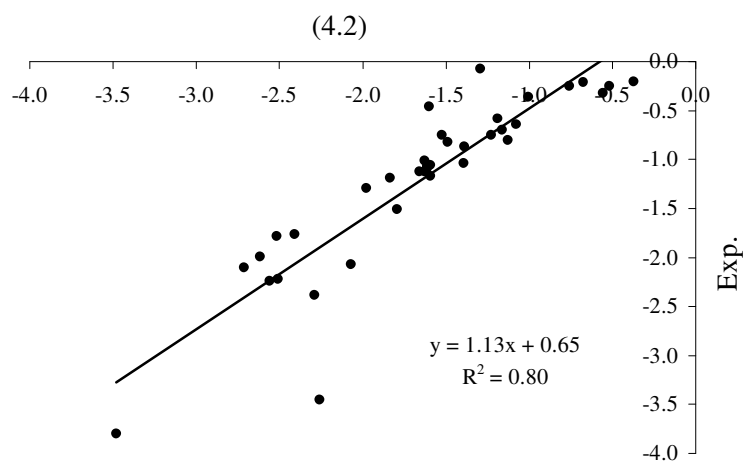
Figuur 5.1. Correlatie van de verticale elektronenaffiniteit berekend via (4.2) op PBE/aug-cc-pVTZ-niveau met de experimentele waarden. Alle waarden zijn in eV.



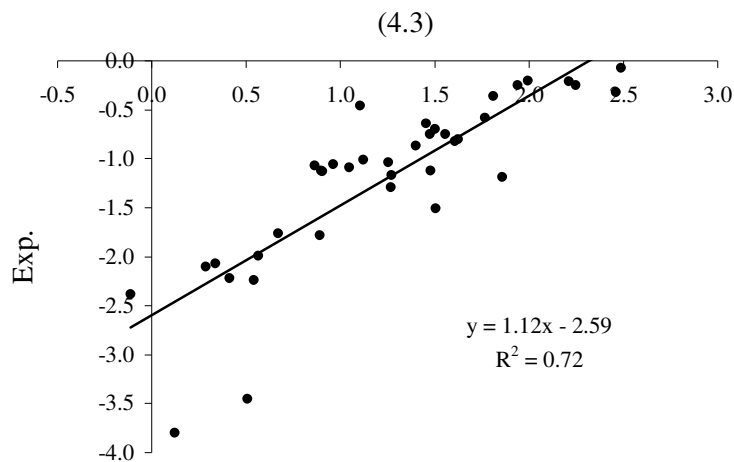
Figuur 5.2. Correlatie van de verticale elektronenaffiniteit berekend via (4.3) op PBE/aug-cc-pVTZ-niveau met de experimentele waarden. Alle waarden zijn in eV.



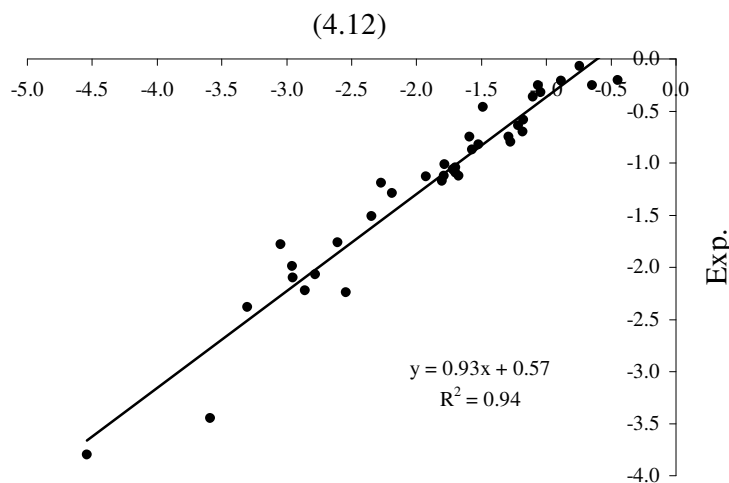
Figuur 5.3. Correlatie van de verticale elektronenaffiniteit berekend via (4.12) op PBE/aug-cc-pVTZ-niveau met de experimentele waarden. Alle waarden zijn in eV.



Figuur 5.4. Correlatie van de verticale elektronenaffiniteit berekend via (4.2) op PBE/cc-pVTZ-niveau met de experimentele waarden. Alle waarden zijn in eV.



Figuur 5.5. Correlatie van de verticale elektronenaffiniteit berekend via (4.3) op PBE/cc-pVTZ-niveau met de experimentele waarden. Alle waarden zijn in eV.



Figuur 5.6. Correlatie van de verticale elektronenaffiniteit berekend via (4.12) op PBE/cc-pVTZ-niveau met de experimentele waarden. Alle waarden zijn in eV.

gegevens, afkomstig uit ETS-experimenten, die typisch aanleiding geven tot de vorming van valentieanionen, is dan gerechtvaardigd. Voor betrekking (4.2), waar een expliciete berekening van de anionenergie noodzakelijk is, verschuift de aard van het anion van het valentietype naar het niet-valentietype wanneer diffuse basisfuncties worden toegevoegd, waardoor de overeenkomst met de ETS-gegevens drastisch afneemt. Deze degradatie komt duidelijk tot uiting in Figuren 5.1. en 5.4. en in de gegevens van Tabel 5.1. De cc-pVTZ-resultaten zijn redelijk aanvaardbaar, wat de artificiële binding van het elektron door de beperkte basisset reflecteert, terwijl de aug-cc-pVTZ-resultaten zeer slecht

presteren. Bijna alle elektronenaffiniteitswaarden neigen naar nul, wat de aanwezigheid van dipool-gebonden toestanden indiceert. Formules (4.3) en (4.12) daarentegen, blijken een veel geringere basissetafhankelijkheid te vertonen. Uitdrukking (4.3) levert echter steeds ondermaatse voorspellingen. De sterke afwijking tussen de berekende en experimentele waarden, die het meest prominent naar voren treedt via de waarde van de intercepten van -2.83 eV en -2.59 eV voor respectievelijk de aug-cc-pVTZ- en cc-pVTZ-basissets, kan worden toegeschreven aan de afwezigheid van de discontinuïteitsterm, die gezien uitdrukkingen (3.12) en (4.7) in rekening gebracht dient te worden. Globaal genereert de alternatieve formule (4.12) superieure resultaten; gebruik van de aug-cc-pVTZ-basisset vertoont de beste kwaliteit met een gemiddelde absolute afwijking van slechts 0.49 eV en een correlatiecoëfficiënt van 0.92.

5.2. Anionhardheden in Waterige Oplossing

In dit onderdeel beschouwen we een typische reeks van stabiele “closed shell”-anionen: F^- , Cl^- , CN^- , OH^- , SH^- , NH_2^- , PH_2^- , OCH_3^- en SCH_3^- . Hun hardheden werden berekend in waterige oplossing op basis van de Koopmansuitdrukking (3.24), de gecorrigeerde Koopmansuitdrukking (4.11) en de ioniseringsenergie, die zoals reeds vermeld in paragraaf 4.1. als schatting voor anionhardheden gebruikt kan worden. De berekeningen werden uitgevoerd op PBE/aug-cc-pVTZ-niveau. De waarde van de verticale ioniseringsenergie van de anionen werd bekomen door een “single point”-berekening van het neutrale systeem door te voeren op de op B3LYP/6-311+G** geoptimaliseerde anion-geometrie.

Het effect van het solvent werd in rekening gebracht d.m.v. het “Polarizable Continuum Model” (PCM) [134-137]. Rond het molecuule wordt een caviteit beschouwd die, op een schalingsfactor na, tot stand komt door een superpositie van de Van de Waalssferen van de samenstellende soluteatomen. Het solvent wordt als een continuüm beschouwd en zijn effect wordt gemodelleerd door ladingen op het oppervlak van de caviteit te plaatsen.

Tabel 5.2. bevat de bekomen resultaten. De laatste kolom toont de experimentele gasfasehardheden van de overeenkomstige radicalen η_R [117-119], verkregen door

| Anion | ϵ_{HOMO} | ϵ_{LUMO} | I | η (3.24) | η (4.11) | η_R |
|-----------|-------------------|-------------------|------|---------------|---------------|----------|
| F^- | -0.215 | 0.087 | 7.46 | 4.11 | 5.72 | 7.0 |
| Cl^- | -0.218 | 0.032 | 6.74 | 3.40 | 4.21 | 4.7 |
| CN^- | -0.217 | 0.019 | 6.71 | 3.20 | 4.01 | 5.3 |
| OH^- | -0.159 | -0.013 | 5.24 | 1.98 | 2.91 | 5.7 |
| SH^- | -0.166 | -0.014 | 5.07 | 2.07 | 2.62 | 4.1 |
| NH_2^- | -0.121 | -0.016 | 3.81 | 1.43 | 1.94 | 5.3 |
| PH_2^- | -0.126 | -0.017 | 3.78 | 1.49 | 1.84 | 4.3 |
| OCH_3^- | -0.130 | -0.011 | 4.58 | 1.62 | 2.66 | - |
| SCH_3^- | -0.153 | -0.013 | 4.68 | 1.91 | 2.43 | - |

Tabel 5.2. HOMO- en LUMO-eigenwaarden (in au), ioniseringsenergie I (in eV) en hardheden η (in eV) van een reeks “closed shell”-anionen, bekomen op het PBE/aug-cc-pVTZ-niveau. De experimentele waarden van η_R zijn afkomstig uit referentie [117-119].

toepassing van betrekking (3.23) met experimentele, verticale ioniseringsenergieën en elektronenaffiniteiten. Alle HOMO-orbitaalenergieën zijn nu negatief en dit in tegenstelling tot de observaties in de gasfase, een probleem dat reeds werd aangekaart in vorig hoofdstuk. De LUMO-orbitaalenergieën blijven ondanks de stabilisatie door het solvent nog steeds positief voor F^- , Cl^- en CN^- . Zowel de ioniseringsenergie als uitdrukkingen (3.24) en (4.11) geven, zoals intuïtief wordt verwacht, de sequenties:

$$\eta(F^-) > \eta(OH^-) > \eta(NH_2^-)$$

$$\text{en } \eta(Cl^-) > \eta(SH^-) > \eta(PH_2^-).$$

OH^- en NH_2^- worden echter zachter voorspeld dan men zou denken: ze hebben bv. beide een kleinere hardheid dan CN^- en NH_2^- wordt minder hard bevonden dan SH^- . Desalniettemin kunnen we concluderen dat de drie benaderingen een consistente trend in de hardheidsordening van anionen in waterige oplossing verschaffen, die gedeeltelijk in overeenstemming is met de chemische intuïtie.

5.3. Berekening van de Fukuifunctie

Zoals reeds in paragraaf 4.2.1. werd ingeleid, kunnen de uitgevoerde berekeningen worden opgesplitst in drie klassen. In eerste instantie onderwerpen we de moleculen CH_2O , H_2O en NH_3 – waarvoor de computationele eisen relatief beperkt blijven – aan een uitgebreide analyse die ons in staat moet stellen de optimale werkingsparameters (ladingsgrootte q , R_{\min} - en R_{\max} -waarden en aantal puntladingen) voor deze systemen te bepalen. We zullen dan op basis van de voorgestelde waarden een zo accuraat mogelijk resultaat voor de gecondenseerde Fukuifuncties f^- en f^+ van de drie reeds vernoemde moleculen en van CO , HCN en NNO genereren, wat de limieten van de nieuwe methodologie en de huidige versie van het programma zal weergeven. In de studie van complexere systemen ligt een analoge, uitgebreide behandeling computationeel buiten het bereik. We zijn derwijze verplicht de voor kleine moleculen geoptimaliseerde parameters als aanzet te gebruiken. In een tweede gedeelte trachten we dan voornamelijk de reeds veelvuldig experimenteel en theoretisch bestudeerde regioselectiviteit bij elektrofile aromatische substitutie te beschrijven. In een laatste onderdeel wordt met de aangepaste versie van het programma het belang van de “integer discontinuity” in de bepaling van de Fukuifunctie f^+ ingeschat door een herberekening van de moleculen CH_2O , H_2O en NH_3 . Tot slot merken we op dat voor het verdere verloop alle “single point”-berekeningen werden uitgevoerd op het PBE/6-311++G*-niveau.

5.3.1. Bepaling van Accurate, Gecondenseerde Waarden voor een Reeks Eenvoudige Moleculen

Bij de studie van de lokale Fukuifuncties $f^\pm(\underline{r})$ kan, gezien uitdrukking (4.19), het meest accurate resultaat geboekt worden wanneer een zo uitgebreid mogelijke basisset wordt nagestreefd. In de analyse van de gecondenseerde varianten bleek een omvangrijke basisset echter geen waarden van hoge kwaliteit te genereren: zowel negatieve waarden als afwijkende beschrijvingen van de regioselectiviteit werden waargenomen. Het gebruikte condensatieschema (4.21) bepaalt de atomaire bijdragen door de basisfuncties

die op het beschouwde atoom gecenterd zijn te integreren over de hele ruimte. Deze werkwijze laat echter de mogelijkheid toe dat basisfuncties met een aanzienlijke waarschijnlijkheidsdichtheid ter hoogte van wat chemisch als een ander atoom beschouwd kan worden een incorrecte bijdrage toekennen aan het atoom waarop ze gecenterd zijn. Deze contaminatie kan vermeden worden door op elke kern slechts één functie te plaatsen die een driedimensionale Dirac- δ -functie imiteert. Alle berekeningen van de gecondenseerde Fukuifuncties in deze verhandeling werden daarom uitgevoerd met één enkele “scherpe” s-type PGTO-basisfunctie per atoom. De exponent ζ dient hiertoe zeer groot gekozen te worden en werd op 1000 au vastgelegd.

We starten met de evolutie van de gecondenseerde waarden van f^- en f^+ in functie van de ladingsgrootte q van de puntladingen te bestuderen voor de moleculen CH_2O , H_2O en NH_3 . De kwaliteit van de resultaten kan voor deze systemen ingeschat worden op basis van de convergentie van de waarden van de waterstofatomen, die gezien de symmetrie een identieke reactiviteit dienen te vertonen. Anderzijds leidt de normalisatie-eis (3.28) van de Fukuifunctie via de condensatieprocedure tot het feit dat de gecondenseerde waarden van de verschillende atomen moeten optellen tot 1. Afwijkingen van deze exacte waarde geven eveneens een indicatie omtrent de kwaliteit van de resultaten. Deviaties vanaf de derde decimaal in de gecondenseerde waarden en in de normalisatie zullen we als aanvaardbaar beschouwen. Tabel 5.3. verschaft de numerieke gegevens voor een variatie van de lading van 0.01 au tot 0.5 au. Het beschouwen van kleinere ladingen bleek niet aangewezen, daar in zulke gevallen zelden voldaan wordt aan de in het algoritme gestelde eis dat de responsen van de orbitaalenergieën groter dienen te zijn dan 0.0005 au (zie paragraaf 4.2.2.). Grotere storingen worden evenmin behandeld omdat de validiteit van het formalisme dan mogelijk in het gedrang komt. De overige door de gebruiker te specificeren parameters worden voorlopig op arbitraire wijze vastgelegd. We nemen R_{\min} - en R_{\max} -waarden die respectievelijk gelijk zijn aan 2.5 en 5. Deze parameters treden, zoals uiteengezet in paragraaf 4.2.1., op als schalingsfactoren van de Van der Waalsstralen en bakenen het gebied af waarin puntladingen worden geplaatst. De ondergrens is ruim genoeg gekozen om te vermijden dat er diep in het moleculair gebied storingen worden aangebracht die

mogelijk al te grote responsen veroorzaken en waarvoor het gebruik van dit formalisme niet aangewezen is. Door het verschil tussen beide grenzen te beperken tot 2.5 eenheden, blijven de storingen van dezelfde grootteorde, zelfs wanneer, zoals hier het geval is, aan de verschillende punten een vaste lading wordt geassocieerd. Het aanwenden van een

| q | | f^- | | | | f^+ | | | |
|------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | 0.010 | 0.050 | 0.100 | 0.500 | 0.010 | 0.050 | 0.100 | 0.500 |
| CH₂O | C | -0.239 | -0.268 | -0.259 | -0.301 | 0.687 | 0.793 | 0.719 | 0.716 |
| | O | 0.590 | 0.601 | 0.597 | 0.610 | 0.206 | 0.167 | 0.195 | 0.195 |
| | H | 0.324 | 0.333 | 0.330 | 0.346 | 0.054 | 0.020 | 0.047 | 0.048 |
| | H | 0.325 | 0.334 | 0.332 | 0.345 | 0.054 | 0.020 | 0.041 | 0.044 |
| | Norm. | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.001 | 1.001 | 1.001 | 1.001 | 1.003 |
| H₂O | O | 0.791 | 0.784 | 0.793 | 0.803 | -0.517 | -0.522 | -0.533 | -0.620 |
| | H | 0.104 | 0.108 | 0.101 | 0.100 | 0.765 | 0.764 | 0.771 | 0.852 |
| | H | 0.103 | 0.107 | 0.105 | 0.100 | 0.754 | 0.762 | 0.768 | 0.793 |
| | Norm. | 0.998 | 0.998 | 0.999 | 1.002 | 1.002 | 1.004 | 1.007 | 1.025 |
| | O | 0.792 | 0.785 | 0.787 | 0.796 | -0.511 | -0.517 | -0.531 | -0.597 |
| | H | 0.102 | 0.112 | 0.106 | 0.102 | 0.757 | 0.758 | 0.765 | 0.848 |
| | H | 0.106 | 0.101 | 0.104 | 0.103 | 0.756 | 0.763 | 0.773 | 0.776 |
| Norm. | 0.999 | 0.999 | 0.998 | 1.001 | 1.002 | 1.004 | 1.006 | 1.026 | |
| NH₃ | N | 0.954 | 0.955 | 0.986 | 0.980 | -0.816 | -0.828 | -0.859 | -1.106 |
| | H | 0.011 | 0.026 | -0.001 | 0.004 | 0.600 | 0.611 | 0.632 | 0.714 |
| | H | 0.018 | 0.011 | 0.003 | 0.009 | 0.603 | 0.610 | 0.623 | 0.745 |
| | H | 0.021 | 0.013 | 0.017 | 0.015 | 0.613 | 0.611 | 0.614 | 0.699 |
| | Norm. | 1.004 | 1.005 | 1.005 | 1.008 | 1.000 | 1.005 | 1.010 | 1.051 |

Tabel 5.3. Evolutie van de waarden van de gecondenseerde Fukuifuncties f^- en f^+ (in au) bij toenemende ladingsgrootte q (in au). De posities van de puntladingen worden gekarakteriseerd door $R_{\min} = 2.5$ en $R_{\max} = 5$. Hun aantal is gelijk aan 100 maal het aantal basisfuncties. De normalisatie (Norm.) geeft de som van de gecondenseerde waarden. Om de reproduceerbaarheid in te schatten, werden de waarden van H₂O tweemaal berekend.

variabele ladingsgrootte lijkt voor deze kleine moleculen en bij keuze van de vermelde R_{\min} - en R_{\max} -waarden, die overigens de “optimale” waarden vrij goed benaderen (zie verdere bespreking), niet echt noodzakelijk en zal dus ook niet worden toegepast. Tot slot wordt het aantal puntladingen gelijkgesteld aan 100 maal het aantal basisfuncties (of equivalent het aantal atomen). De hoeveelheid storingen neemt dusdanig toe met de omvang van het systeem. We verwachten hierbij reeds een mooi geconvergeerd resultaat; een beschouwing omtrent de convergentie in functie van het aantal punten wordt later

gepresenteerd. Het is echter mogelijk dat de optredende verschillen in de resultaten van de waterstofatomen of de normalisaties in Tabel 5.3. niet significant zijn. Vermits de plaatsing van de storingen willekeurig gebeurt, kunnen de resultaten immers van keer tot keer verschillen wanneer het aantal puntladingen te beperkt gekozen is om een uniforme verdeling te bewerkstelligen. Om een idee te verkrijgen omtrent de reproduceerbaarheid, bij gebruik van de huidige parameters, werd H_2O tweemaal, op onafhankelijke wijze berekend. De resultaten leren ons dat afwijkingen in de derde decimaal niet meer als significant behandeld moeten worden. We voldoen aldus aan het hierboven gestelde criterium en kunnen inderdaad een waardevolle analyse uitvoeren met de voorgestelde parameters. De resultaten voor f^- blijken niet onderhevig aan een sterke ladingsafhankelijkheid, voor f^+ daarentegen treedt er een grotere variatie op, waarbij het gebruik van een ladingsgrootte van 0.5 au uitgesloten is, gezien de situatie voor H_2O en NH_3 . Dit verschil in gedrag is waarschijnlijk toe te schrijven aan het feit dat bezette orbitalen doorgaans beter beschreven zijn dan virtuele, waardoor de HOMO-energie mogelijk robuuster is dan de LUMO-energie wanneer ze beide aan een reeks storingen worden onderworpen. Het gebruik van een ladingsgrootte van 0.05 au lijkt een aanvaardbaar voorstel als “optimale” parameter.

We gaan nu in een tweede stap na welke waarden voor R_{\min} en R_{\max} het best gekozen worden. De berekeningen zullen worden uitgevoerd met de zonet bepaalde ladingsgrootte van 0.05 au en met een aantal puntladingen dat wederom gelijk is aan 100 maal het aantal basisfuncties. Hierbij kunnen we dan willekeurige deviaties in de derde decimaal verwachten, die niet echt in rekening gebracht dienen te worden. We laten R_{\min} en R_{\max} respectievelijk variëren van 1 tot 4.5 en van 3.5 tot 7. Het verschil tussen beide waarden wordt steeds op 2.5 vastgehouden, zodat de verschillende puntladingen in een vrij beperkt gebied worden geplaatst en dus een analoog effect zullen bewerkstelligen. Als laagste R_{\min} -waarde wordt 1 gekozen, zodanig dat er nooit storingen worden aangebracht binnen de Van der Waalsstraal van een atoom. Bij verdere verhoging van de R_{\min} -waarde boven 4.5, wat reeds aanzienlijk ver is, verwachten we geen nieuwe informatie. Hoewel de punten alle, zeker bij R_{\min} -waarden groter dan 2,

relatief buiten het moleculair gebied worden gekozen, verwachten we een correcte beschrijving van de reactiviteit, daar er voor zulke kleine moleculen geen atomen bestaan die volledig omringd zijn door andere, waardoor alle atomen een reeks wijzigingen in de externe potentiaal zullen gewaarworden. Tabel 5.4. illustreert de observaties. De

| $R_{\min} - R_{\max}$ | | 1 – 3.5 | 1.5 – 4 | 2 – 4.5 | 2.5 – 5 | 3 – 5.5 | 3.5 – 6 | 4 – 6.5 | 4.5 – 7 | |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|
| f^- | CH_2O | C | -0.156 | -0.231 | -0.251 | -0.251 | -0.261 | -0.248 | -0.251 | -0.252 |
| | | O | 0.564 | 0.591 | 0.596 | 0.595 | 0.598 | 0.594 | 0.595 | 0.595 |
| | | H | 0.287 | 0.321 | 0.327 | 0.328 | 0.331 | 0.327 | 0.328 | 0.329 |
| | | H | 0.299 | 0.319 | 0.328 | 0.328 | 0.331 | 0.327 | 0.328 | 0.328 |
| | | Norm. | 0.994 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 |
| | H_2O | O | 0.815 | 0.803 | 0.785 | 0.784 | 0.787 | 0.785 | 0.786 | 0.785 |
| | | H | 0.100 | 0.092 | 0.103 | 0.108 | 0.104 | 0.104 | 0.106 | 0.109 |
| | | H | 0.080 | 0.104 | 0.110 | 0.107 | 0.108 | 0.111 | 0.108 | 0.105 |
| | | Norm. | 0.995 | 0.998 | 0.998 | 0.998 | 0.999 | 1.000 | 1.000 | 0.999 |
| | NH_3 | N | 1.105 | 1.048 | 1.016 | 0.955 | 0.968 | 0.974 | 0.954 | 0.974 |
| | | H | -0.032 | 0.001 | 0.000 | 0.026 | 0.011 | 0.003 | 0.016 | 0.010 |
| | | H | -0.013 | -0.025 | -0.001 | 0.011 | 0.015 | 0.013 | 0.011 | 0.006 |
| | | H | -0.049 | -0.016 | -0.008 | 0.013 | 0.010 | 0.012 | 0.021 | 0.011 |
| | | Norm. | 1.011 | 1.009 | 1.007 | 1.005 | 1.004 | 1.002 | 1.001 | 1.001 |
| | f^+ | CH_2O | C | 0.593 | 0.719 | 0.777 | 0.682 | 0.761 | 0.717 | 0.710 |
| O | | | 0.250 | 0.198 | 0.175 | 0.206 | 0.179 | 0.193 | 0.195 | 0.185 |
| H | | | 0.073 | 0.043 | 0.024 | 0.053 | 0.030 | 0.045 | 0.047 | 0.036 |
| H | | | 0.078 | 0.040 | 0.025 | 0.059 | 0.031 | 0.046 | 0.049 | 0.042 |
| Norm. | | | 0.993 | 1.001 | 1.001 | 1.000 | 1.001 | 1.000 | 1.000 | 1.000 |
| H_2O | | O | -0.113 | -0.384 | -0.486 | -0.522 | -0.528 | -0.522 | -0.526 | -0.523 |
| | | H | 0.579 | 0.680 | 0.739 | 0.764 | 0.767 | 0.764 | 0.762 | 0.762 |
| | | H | 0.470 | 0.691 | 0.750 | 0.762 | 0.764 | 0.760 | 0.765 | 0.763 |
| | | Norm. | 0.936 | 0.987 | 1.003 | 1.004 | 1.003 | 1.002 | 1.002 | 1.001 |
| NH_3 | | N | -0.358 | -0.609 | -0.802 | -0.828 | -0.828 | -0.827 | -0.829 | -0.824 |
| | | H | 0.401 | 0.554 | 0.606 | 0.611 | 0.612 | 0.608 | 0.610 | 0.608 |
| | | H | 0.464 | 0.511 | 0.604 | 0.610 | 0.610 | 0.610 | 0.608 | 0.607 |
| | | H | 0.405 | 0.529 | 0.597 | 0.611 | 0.610 | 0.611 | 0.611 | 0.609 |
| | | Norm. | 0.912 | 0.985 | 1.004 | 1.005 | 1.003 | 1.002 | 1.001 | 1.001 |

Tabel 5.4. Evolutie van de waarden van de gecondenseerde Fukuifuncties f^- en f^+ (in au) bij toenemende R_{\min} en R_{\max} . Er geldt steeds: $R_{\max} - R_{\min} = 2.5$. Alle puntlading zijn gekarakteriseerd door de lading $q = 0.05$ au. Hun aantal is gelijk aan 100 maal het aantal basisfuncties. De normalisatie (Norm.) geeft de som van de gecondenseerde waarden.

kwalitatief minst goede resultaten worden gegenereerd wanneer de puntladingen het diepst in de moleculaire omgeving worden geplaatst. R_{\min} -waarden van 1 en 1.5 moeten

zeker vermeden worden. Vanaf een waarde van 2.5 zijn alle resultaten grosso modo equivalent. De f^+ -waarden vertonen ook hier de sterkste gevoeligheid, vooral voor de gevallen H_2O en NH_3 . We stellen de $R_{\min} - R_{\max}$ -“range” van 3.5 tot 6 als ideaal voor.

Als laatste onderdeel van deze “optimalisatiefase” behandelen we de convergentie van de resultaten naargelang de hoeveelheid geplaatste puntladingen. We laten dit aantal toenemen van 10 tot 1000 maal het aantal basisfuncties en gebruiken voor de rest de tot

| aantal puntladingen | | 10 | 20 | 100 | 200 | 1000 | |
|----------------------|-----------------------|-----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| f^- | CH_2O | C | -0.198 | -0.222 | -0.248 | -0.254 | -0.250 |
| | | O | 0.577 | 0.585 | 0.594 | 0.596 | 0.594 |
| | | H | 0.310 | 0.319 | 0.327 | 0.329 | 0.328 |
| | | H | 0.310 | 0.318 | 0.327 | 0.329 | 0.328 |
| | | Norm. | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 |
| | H_2O | O | 0.806 | 0.774 | 0.785 | 0.790 | 0.788 |
| | | H | 0.104 | 0.117 | 0.104 | 0.105 | 0.106 |
| | | H | 0.090 | 0.108 | 0.111 | 0.105 | 0.106 |
| | | Norm. | 1.000 | 0.999 | 1.000 | 1.000 | 0.999 |
| | NH_3 | N | 0.971 | 0.971 | 0.974 | 0.972 | 0.967 |
| | | H | 0.018 | 0.015 | 0.003 | 0.011 | 0.013 |
| | | H | 0.015 | 0.008 | 0.013 | 0.008 | 0.009 |
| | | H | -0.003 | 0.009 | 0.012 | 0.012 | 0.013 |
| | | Norm. | 1.001 | 1.002 | 1.002 | 1.002 | 1.002 |
| | f^+ | CH_2O | C | 0.491 | 0.650 | 0.717 | 0.723 |
| O | | | 0.268 | 0.216 | 0.193 | 0.192 | 0.195 |
| H | | | 0.120 | 0.064 | 0.045 | 0.042 | 0.046 |
| H | | | 0.121 | 0.070 | 0.046 | 0.044 | 0.047 |
| Norm. | | | 1.001 | 1.001 | 1.000 | 1.001 | 1.001 |
| H_2O | | O | -0.529 | -0.510 | -0.522 | -0.526 | -0.527 |
| | | H | 0.764 | 0.756 | 0.764 | 0.764 | 0.765 |
| | | H | 0.766 | 0.757 | 0.760 | 0.764 | 0.764 |
| | | Norm. | 1.002 | 1.002 | 1.002 | 1.002 | 1.002 |
| NH_3 | | N | -0.829 | -0.828 | -0.827 | -0.827 | -0.827 |
| | | H | 0.611 | 0.610 | 0.608 | 0.610 | 0.610 |
| | | H | 0.608 | 0.608 | 0.610 | 0.610 | 0.609 |
| | | H | 0.611 | 0.612 | 0.611 | 0.609 | 0.610 |
| | | Norm. | 1.001 | 1.002 | 1.002 | 1.002 | 1.002 |

Tabel 5.5. Evolutie van de waarden van de gecondenseerde Fukuifuncties f^- en f^+ (in au) bij toenemend aantal puntladingen (uitgedrukt in aantal basisfuncties). Alle puntladingen zijn gekarakteriseerd door een lading $q = 0.05$ au en een R_{\min} - en R_{\max} -waarde van respectievelijk 3.5 en 6. De normalisatie (Norm.) geeft de som van de gecondenseerde waarden.

hiertoe vermelde “ideale” parameters. Een overzicht van de resultaten is ondergebracht in Tabel 5.5. De toenemende trend in accuratesse bij stijgend puntenaantal kan globaal zeer mooi worden waargenomen. De resultaten bij 1000 maal het aantal basisfuncties kunnen als “volledig” geconvergeerd beschouwd worden, enkel bij de f^- -waarde van NH_3 is er eventueel nog enige ruimte voor verbetering. Gezien de geobserveerde evolutie, wordt een perfect resultaat (met drie identieke waarden voor de waterstofatomen) slechts verwacht bij een aanzienlijke toename van het aantal puntladingen en simultaan van het aantal “single point”-berekeningen, wat gezien de luttele verbetering irrelevant is.

In feite verschillen de resultaten voor 200 maal het aantal basisfuncties omzeggens niet van de “volledig” geconvergeerde waarden en omwille van de computationele kost van het programma zullen we dit aantal bij voorkeur gebruiken in de studie van complexere systemen.

Nu we ons een duidelijk beeld gevormd hebben over hoe de verschillende parameters gekozen dienen te worden voor kleine systemen bestaande uit enkele atomen, trachten we zo accuraat mogelijke waarden van f^- en f^+ te berekenen voor de moleculen CH_2O , H_2O , NH_3 , CO , HCN en NNO . Van de f^- -waarden zijn “finite difference”-gegevens voorhanden die als referentie kunnen worden aangewend in de interpretatie van onze resultaten. We baseren ons op [124], waarin een op hoog niveau gecorreleerde ab initio behandeling werd doorgevoerd, meer bepaald m.b.v. QCISD (quadratic configuration interaction with all single and double substitutions) en waar de gecondenseerde Fukui-functie bepaald werd via een “natural population analysis”. f^+ -waarden werden hier niet berekend, gezien de metastabiliteit van de anionen moeilijkheden geeft in een “finite difference”-context. Tabel 5.6. geeft de resultaten weer die bekomen zijn met de “optimale” parameters en waar voor alle zekerheid een puntenaantal gebruikt is dat gelijk is aan 1000 maal het aantal basisfuncties. Globaal wordt voor f^- steeds dezelfde selectiviteit gevonden als in de “finite difference”-benadering, behalve voor NNO , waar met de nieuwe methodologie de terminale stikstof als het meest reactief wordt voorspeld. Tevens is de selectiviteit dikwijls wat meer uitgesproken in onze aanpak. Het

| | | f^- | f^+ | f^- / QCISD |
|------------------------------------|----------------|--------|--------|----------------------|
| CH₂O | C | -0.250 | 0.713 | 0.008 |
| | O | 0.594 | 0.195 | 0.571 |
| | H | 0.328 | 0.046 | 0.211 |
| | H | 0.328 | 0.047 | 0.211 |
| | Norm. | 1.000 | 1.001 | |
| H₂O | O | 0.788 | -0.527 | 0.861 |
| | H | 0.106 | 0.765 | 0.069 |
| | H | 0.106 | 0.764 | 0.069 |
| | Norm. | 0.999 | 1.002 | |
| NH₃ | N | 0.967 | -0.827 | 0.802 |
| | H | 0.013 | 0.610 | 0.066 |
| | H | 0.009 | 0.609 | 0.066 |
| | H | 0.013 | 0.610 | 0.066 |
| | Norm. | 1.002 | 1.002 | |
| CO | C | 0.969 | 0.815 | 0.703 |
| | O | 0.033 | 0.189 | 0.297 |
| | Norm. | 1.002 | 1.003 | |
| HCN | H | 0.094 | -0.038 | 0.098 |
| | C | 0.409 | 0.855 | 0.362 |
| | N | 0.494 | 0.189 | 0.540 |
| | Norm. | 0.998 | 1.006 | |
| N¹N²O | N ¹ | 0.565 | 0.587 | 0.472 |
| | N ² | -0.111 | 0.045 | -0.034 |
| | O | 0.544 | 0.370 | 0.562 |
| | Norm. | 0.998 | 1.002 | |

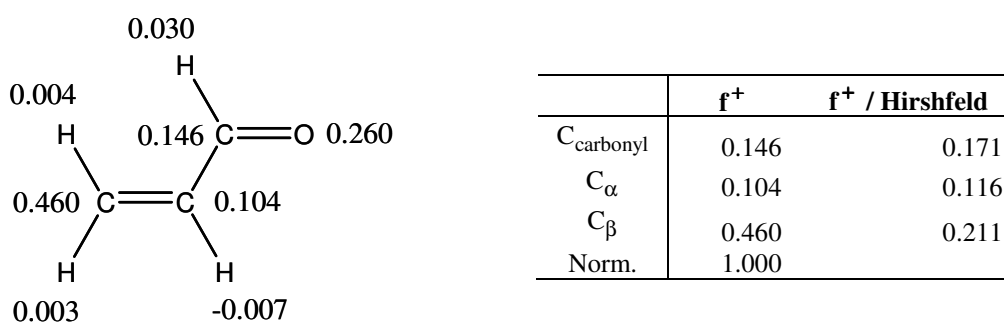
Tabel 5.6. Accurate gecondenseerde waarden voor f^- en f^+ (in au). Als parameters werden gebruikt: $q = 0.05$ au, $R_{\min} = 3.5$, $R_{\max} = 6$ en een aantal puntladingen dat gelijk is aan 1000 maal het aantal basisfuncties. De normalisatie (Norm.) geeft de som van de gecondenseerde waarden. De laatste kolom bevat “finite difference”-QCISD-referentiewaarden voor f^- uit [124].

grote voordeel blijft natuurlijk het feit dat de f^+ -waarden moeiteloos bepaald kunnen worden. Een nucleofiele aanval wordt voorspeld op het koolstofatoom in CH₂O, CO en HCN en op de terminale stikstof in NNO. Een nucleofiele aanval op het zuurstof- en stikstofatoom in respectievelijk H₂O en NH₃ is uit den boze. Tot slot merken we op dat, de convergentie van de waterstofatomen in acht nemend, de gecondenseerde Fukuifuncties bepaald zijn tot op de orde 0.001 nauwkeurig, wat een zeer bevredigende observatie is.

5.3.2. Studie van Grotere Systemen – Regioselectiviteit bij Elektrofile Aromatische Substitutie

De uitgebreide, empirische analyse van vorig gedeelte is vanuit praktisch oogpunt onmogelijk uitvoerbaar in de behandeling van complexere systemen. Het aantal nodige puntladingen neemt immers toe met de grootte van het molecuul en bovendien vergt elke “single point”-berekening meer rekentijd.

We onderzoeken als eerste voorbeeld van een chemisch meer relevant systeem de selectiviteit voor een nucleofiele aanval op acroleïne [126]. Als aanzet voor de berekening gebruiken we de voor kleine moleculen geoptimaliseerde parameters. Een aantal puntladingen dat gelijk is aan 200 maal het aantal basisfuncties is, zoals reeds geopperd werd, het beste compromis tussen accuratesse en computationele vereisten. De resultaten van f^+ , evenals een vergelijking met “finite difference”-waarden resulterend uit een Hirshfeldpartitie op B3LYP/6-31G*-niveau [125] worden in Figuur 5.7. gegeven. De nieuwe methodologie levert dezelfde reactiviteitssequentie als de “finite difference”-benadering: de voorkeur gaat bij een nucleofiele aanval eerder uit naar het β -koolstofatoom dan naar de carbonylkoolstof. De selectiviteit is echter wat meer uitgesproken dan bij de “finite difference”-benadering. Deze observaties liggen volledig in de lijn van de conclusies uit vorige paragraaf, wat ons doet vermoeden dat de geoptimaliseerde parameters ook bruikbaar zijn voor (ietwat) grotere systemen.



Figuur 5.7. Gecondenseerde f^+ -waarden (in au) voor acroleïne. Als parameters werden gebruikt: $q = 0.05$ au, $R_{\min} = 3.5$, $R_{\max} = 6$ en een aantal puntladingen dat gelijk is aan 200 maal het aantal basisfuncties. De normalisatie (Norm.) geeft de som van de gecondenseerde waarden van alle atomen in het molecuul. De laatste kolom bevat “finite difference”-referentiewaarden resulterend uit een Hirshfeld partitie [125].

Als tweede toepassing behandelen we de in de organische chemie belangrijke reactieklasse van de elektrofile aromatische substitutie. We onderzoeken hiervoor m.b.v. f^- de regioselectiviteit voor een elektrofile aanval op zeven monogesubstitueerde benzenen (fenol, aniline, geprotoneerd aniline, fluorobenzeen, benzaldehyde, styreen en nitrobenzeen) en drie heterocyclische, aromatische vijftringen (pyrrool, furaan en thiofeen). Referentie [125] levert “finite difference”-waarden resulterend uit een Hirshfeldpartitie op B3LYP/6-31G*-niveau en de experimentele reactiviteitssequenties, die bepaald werden op basis van isomeerverdelingen en partiële snelheidsfactoren. Hoewel deze systemen niet echt omvangrijker zijn dan acroleïne, geven dezelfde parameters hier volledig irrelevante resultaten. Enkel fenol en furaan worden op een adequate manier beschreven. De overige moleculen vertonen sterk negatieve waarden (en simultaan sterk positieve om nog enigszins aan de normalisatie-eis te voldoen) of een totaal verkeerde voorspelling van de selectiviteit. Een gedetailleerde analyse leert dat de responsen van de orbitaalenergieën en de totale energie respectievelijk van de grootteorde 0.003 au en 0.0001 au zijn, wat volledig vergelijkbaar is met de situatie bij de kleine moleculen uit paragraaf 5.3.1. De kleinste-kwadrat fitting moet dus met eenzelfde accuratesse verlopen zijn en kan bijgevolg niet als oorzaak van de discrepanties geïnterpreteerd worden. Deze conclusie is consistent met de waarneming dat de normalisaties de waarde 1.000 meestal vrij goed benaderen. Inschatting van de kwaliteit van de reactiviteitsbeschrijving via de waarde van de normalisatie blijkt dus niet zo een sterk criterium te zijn als initieel werd aangenomen. We kunnen anderzijds als een mogelijke verklaring voorstellen dat in zulke gesloten ringstructuren één of meerdere atomen een meer “ingesloten” karakter vertonen en aldus het effect van de aangebrachte storingen minder sterk gewaarworden. Deze suggestie is intuïtief zeer aanvaardbaar, wanneer we beseffen dat aan R_{\min} een waarde van 3.5 wordt verbonden, waardoor de puntladingen ver buiten het moleculair gebied worden gehouden en bijgevolg de “fijnere” structuur van het molecuul incorrect beschrijven.

We stellen nu voor de ladingsgrootte q met een factor 5 te verhogen tot 0.25 au. De storingen zijn derwijze veel groter en zullen de verschillende atomen in het molecuul makkelijker bereiken. Het effect van deze ingreep wordt geïllustreerd in Tabel 5.7., die de resultaten van de ortho-, meta- en parakoolstofatomen van fenol en fluorobenzeen weergeeft voor een lading van 0.05 au en 0.25 au. Omdat deze moleculen met de

aanvankelijke parameters respectievelijk het best en het slechtst beschreven worden, is hun keuze als modelsystemen voor de verdere zoektocht naar de te gebruiken parameters evident. De puntladingen worden in de berekeningen van Tabel 5.7. reeds iets dicht bij het molecule geplaatst, in een R_{\min} - R_{\max} -“range” van 2.5 – 5. De waarden van fenol veranderen niet significant onder de wijziging van ladingsgrootte; de experimentele sequentie kan nog steeds in de berekende waarden worden teruggevonden. We merken wel op dat, gezien de symmetrie-eigenschappen van het molecule, de convergentie van de ortho- en metakoolstofatomen hier niet als maatstaf bij de beoordeling van de kwaliteit gebruikt kan worden. De resultaten van fluorobenzeen ondergaan echter wel een grote




| X = | | 0.05 | 0.25 | Exp. |
|-----|-------|-------|-------|-------------------|
| OH | o | 0.062 | 0.057 | $p \approx o > m$ |
| | | 0.099 | 0.093 | |
| | m | 0.045 | 0.052 | |
| | | 0.074 | 0.080 | |
| | p | 0.252 | 0.246 | |
| | Norm. | 1.000 | 1.000 | |
| F | o | -92 | -0.8 | $p > o > m$ |
| | | -89 | -0.6 | |
| | m | 138 | 1.6 | |
| | | 137 | 1.3 | |
| | p | -169 | -1.7 | |
| | Norm. | 1 | 1.0 | |

Tabel 5.7. Evolutie van de gecondenseerde waarden van f^- (in au) voor twee monogesubstitueerde benzenen ($X-C_6H_5$) bij toename van de ladingsgrootte q van 0.05 au tot 0.25 au. Als parameters werden gebruikt: $R_{\min} = 2.5$, $R_{\max} = 5$ en een aantal puntladingen dat gelijk is aan 200 maal het aantal basisfuncties. De normalisatie (Norm.) geeft de som van de gecondenseerde waarden van alle atomen in het molecule. De laatste kolom bevat de experimentele reactiviteitssequentie uit [125].

sprong in de goede richting, doch blijven nog steeds ondermaats. Deze observaties doen vermoeden dat de voorgestelde verklaring voor de tekortkomingen bij de beschrijving van de aromatische systemen waardevol is en zet ons aan dezelfde redenering verder door te trekken.

Om ons ervan te vergewissen dat *alle* atomen het effect van een reeks storingen ondergaan, voeren we een drastische reductie van R_{\min} door tot een waarde van 0.5. De puntladingen kunnen zo relatief dicht bij de verschillende kernen geplaatst worden en

hebben zelfs de mogelijkheid om zich binnenin de ring te positioneren. Omdat bij het aanbrengen van ladingen van 0.25 au binnen de Van der Waalsstraal van een atoom een zeer intense storing wordt verwacht en omdat de $R_{\min} - R_{\max}$ -“range” relatief groot wordt genomen (R_{\max} behoudt de waarde van 5) verkiezen we hier te werken met een variabele ladingsgrootte. We definiëren een lading van 0.0001 au, die gedeeld zal worden door de numerieke waarde van de promoleculaire dichtheid ter hoogte van de overeenkomstige storing. Wel wordt geëist dat de ladingsgrootte zich steeds tussen 0.01 au en 0.25 au bevindt. Binnen de Van der Waalsstraal bezitten de ladingen zo typisch een grootte van 0.01 au, wat aanvaardbare storingen teweegbrengt. Omdat de resultaten voor fenol en fluorobenzeen nu goed bleken te zijn, hebben we alle vermelde aromatische systemen berekend op basis van deze nieuwe parameters. De resultaten, evenals de uit [125] bekomen “finite difference”-waarden worden in Tabel 5.8. gebundeld. In de meeste gevallen wordt de regioselectiviteit correct voorspeld, met wederom een ietwat meer uitgesproken selectiviteit dan in de “finite difference”-benadering. Enkel voor het geprotoneerd aniline en benzaldehyde wordt een afwijkende beschrijving gevonden t.o.v. de experimentele gegevens. De door een Hirshfeldpartitie gecondenseerde Fukuifunctie vertoont in het geval van benzaldehyde analoge tegenstrijdigheden. In het artikel [125] wordt echter opgemerkt dat de atomaire ladingen wel compatibel zijn met de experimentele selectiviteitssequentie en het effect van de Fukuifunctie sterk overstijgen. De regioselectiviteit voor een elektrofile aanval op thiofeen wordt in tegenstelling tot de “finite difference”-aanpak wel correct beschreven door onze methodologie. Hoewel voor nitrobenzeen een correcte sequentie wordt gevonden, zijn de resultaten weinig fysisch aanvaardbaar, gezien de sterk negatieve en positieve waarden. Variaties in de eerste decimaal voor de ortho- en metakoolstofatomen, die om symmetrieredenen identiek zouden moeten zijn, duiden er op dat de gekozen parameters ongeschikt zijn voor de behandeling van nitrobenzeen. De overige moleculen vertonen een accuratesse van de orde van 0.01. Dit kan afgeschat worden via een beschouwing van de convergentie van de waarden van de ortho- en metakoolstofatomen van fluorobenzeen, aniline en het geprotoneerd aniline en van de koolstofatomen op posities 2 en 3 in de aromatische vijftringen.

| X = | | f^- | $f^- /$ Hirshfeld | Exp. | X = | f^- | $f^- /$ Hirshfeld | Exp. | |
|------------------------------|-------|-------|----------------------|-------------------|---|-------|----------------------|-------|---------------|
| OH | o | 0.13 | 0.081 | $p \approx o > m$ | CH = CH ₂ | o | 0.04 | 0.059 | o, p |
| | | 0.15 | 0.091 | | | m | 0.02 | 0.065 | |
| | m | -0.03 | 0.064 | | | p | 0.01 | 0.054 | |
| | | -0.02 | 0.073 | | | | 0.23 | 0.115 | |
| | p | 0.33 | 0.144 | | | Norm. | 1.00 | | |
| | Norm. | 1.00 | | | | | | | |
| F | o | 0.17 | 0.087 | $p > o > m$ | NO ₂ | o | -1.0 | 0.118 | $m \gg o > p$ |
| | | 0.19 | | | | m | 1.6 | 0.126 | |
| | m | -0.08 | 0.078 | | | p | 1.2 | 0.048 | |
| | | -0.08 | | | | Norm. | 1.0 | | |
| | p | 0.51 | 0.158 | | | | | | |
| | Norm. | 1.00 | | | | | | | |
| NH ₂ | o | 0.17 | 0.080 | o, p |  | 2 | 0.40 | 0.194 | 2 |
| | | 0.19 | | | | 3 | 0.06 | 0.068 | |
| | m | -0.04 | 0.061 | | | Norm. | 1.00 | | |
| | | -0.05 | | | | | | | |
| | p | 0.32 | 0.131 | | | | | | |
| | Norm. | 1.00 | | | | | | | |
| NH ₃ ⁺ | o | 0.28 | 0.067 | $p \geq m > o$ |  | 2 | 0.32 | 0.272 | 2 |
| | | 0.32 | | | | 3 | 0.35 | 0.107 | |
| | m | 0.16 | 0.095 | | | Norm. | 1.00 | | |
| | | 0.13 | | | | | | | |
| | p | -0.01 | 0.175 | | | | | | |
| | Norm. | 1.00 | | | | | | | |
| CHO | o | -0.04 | 0.033 | $m > o \gg p$ |  | 2 | 0.23 | 0.059 | 2 |
| | | 0.01 | 0.044 | | | 3 | 0.27 | 0.138 | |
| | m | 0.06 | 0.045 | | | Norm. | 1.00 | | |
| | | 0.04 | 0.044 | | | | | | |
| | p | 0.11 | 0.072 | | | | | | |
| | Norm. | 1.00 | | | | | | | |

Tabel 5.8. Gecondenseerde waarden van f^- (in au) voor monogesubstitueerde benzenen ($X-C_6H_5$) en heterocyclische aromatische vijftringen. De storingsen werden in een $R_{\min} - R_{\max}$ "range" van 0.5 – 5 geplaatst. Een variabele lading van $0.0001/\rho^{\text{promoleculair}}$, die echter steeds tussen 0.01 au en 0.25 au wordt gehouden, werd gebruikt en een aantal puntladingen dat gelijk is aan 200 maal het aantal basisfuncties. De normalisatie (Norm.) geeft de som van de gecondenseerde waarden van alle atomen in het molecule. De "finite difference"-waarden resulterend uit een Hirshfeldpartitie en de experimentele sequenties zijn afkomstig van referentie [125].

De voorgestelde resultaten zijn hoopgevend en bevestigen alleszins de validiteit van het nieuwe formalisme in de studie van chemisch interessante systemen. Een verbeterde accuratesse en reactiviteitsbeschrijving van de meer problematische moleculen kunnen in principe bekomen worden via een meer optimale keuze van de werkingsparameters en bij gebruik van een hoger puntenaantal. Een diepgaande analyse bij grote systemen moet ons

een fundamenteel inzicht verschaffen omtrent de interactie tussen de storingen en de uiteindelijke gecondenseerde waarden van de Fukui-functie en eventueel andere functionaalafgeleiden naar de externe potentiaal. Hierbij is het van primordiaal belang dat in het huidige algoritme een aantal essentiële aanpassingen worden doorgevoerd met het oog op de reductie van de rekentijd. Daar het aantal “single point”-berekeningen de enige limiterende factor is, denken we er in samenwerking met Ayers aan om naast de “frontier”-orbitaalenergieën ook nog andere informatie uit elke “single point”-berekening te halen. De moleculaire elektrostatische potentiaal (3.37) zou bijvoorbeeld telkens op een aantal punten bepaald kunnen worden, een manipulatie die standaard in het Gaussian-03-programma is voorzien. De aanzienlijke hoeveelheid informatie die derwijze wordt verkregen zou dan via een alternatieve fittingprocedure tot een snellere convergentie aanleiding moeten kunnen geven.

5.3.3. Het Effect van de “Integer Discontinuity” in de Evaluatie van f^+

Als laatste onderdeel van deze verhandeling beschouwen we kort het effect van de “integer discontinuity” in de evaluatie van de gecondenseerde Fukui-functie f^+ . De discussie in onderdeel 5.1. toont duidelijk aan dat er een aanzienlijke verschuiving van de orde van 3 eV in de chemische potentiaal μ^+ verwacht kan worden bij overgang van formule (3.16) naar (4.23). Of deze correctie een invloed uitoefent in de bepaling van de functionaalafgeleide (3.30) wordt nagegaan door de initiële “testmoleculen” CH_2O , H_2O en NH_3 te herberekenen met het in paragraaf 4.2.3. beschreven aangepaste programma en dit op basis van de “geoptimaliseerde” parameters van gedeelte 5.3.1. De resultaten zijn globaal vrij ongewijzigd en worden in Tabel 5.9. gegeven. Voor CH_2O wordt er een verminderde regioselectiviteit waargenomen bij gebruik van de gecorrigeerde uitdrukking voor μ^+ . De atomen C en H vertonen variaties van de orde van respectievelijk 0.1 au en 0.03 au op. Een omgekeerde trend, nl. een verhoging van de selectiviteit, wordt voor NH_3 waargenomen. De gecondenseerde waarde van f^+ voor stikstof neemt met ongeveer 0.1 au af, waardoor dit atoom nog minder geschikt wordt

geacht voor een nucleofiele aanval. De waterstofatomen ondergaan een gelijkaardige wijziging als in CH_2O . Enkel voor H_2O wordt een identieke reactiviteitsbeschrijving teruggevonden. Het gedrag van de functionaalafgeleide (3.30) verandert niet ondanks de stijging in μ^+ van een waarde van 0.97 eV naar 4.62 eV (berekend op het PBE/6-311++G*-niveau) door toevoeging van de discontinuïteitsterm in (3.16). Dit laat toe te besluiten dat de verschuiving van de chemische potentiaal hier eerder van constante aard is bij kleine fluctuaties in de externe potentiaal $v(\mathbf{r})$.

| | | (3.16) | (4.23) |
|------------------------|-------|--------|--------|
| CH₂O | C | 0.713 | 0.635 |
| | O | 0.195 | 0.212 |
| | H | 0.046 | 0.073 |
| | H | 0.047 | 0.081 |
| | Norm. | 1.001 | 1.000 |
| H₂O | O | -0.527 | -0.533 |
| | H | 0.765 | 0.761 |
| | H | 0.764 | 0.774 |
| | Norm. | 1.002 | 1.002 |
| NH₃ | N | -0.827 | -0.937 |
| | H | 0.610 | 0.636 |
| | H | 0.609 | 0.630 |
| | H | 0.610 | 0.674 |
| | Norm. | 1.002 | 1.003 |

Tabel 5.9. Gecondenseerde waarden van f^+ (in au) bij evaluatie van de chemische potentiaal μ^+ via respectievelijk de formules (3.16) en (4.23). Als parameters werden gebruikt: $q = 0.05$ au, $R_{\min} = 3.5$, $R_{\max} = 6$ en een aantal puntladingen dat gelijk is aan 1000 maal het aantal basisfuncties. De normalisatie (Norm.) geeft de som van de gecondenseerde waarden.

Hoewel er verschillen optreden, lijkt de implementatie van uitdrukking (4.23) moeilijk te rechtvaardigen, omdat we vooralsnog stuiten op een lange rekentijd. (Enerzijds speelt de inherente factor van de berekening van het $(N_0 - 1)$ -systeem een belangrijke rol en anderzijds blijkt de convergentie van de waterstofatomen trager te verlopen, waardoor het gebruik van een hoger puntenaantal noodzakelijk wordt.) Het valt echter te verwachten dat bij een degelijke optimalisatie van het algoritme, zoals reeds werd aangestipt op het einde van vorige paragraaf, deze alternatieve berekeningswijze van f^+ wel praktisch uitvoerbaar wordt en resultaten van verbeterde kwaliteit genereert.

6. Conclusies

De verticale elektronenaffiniteit speelt een belangrijke rol in de beschrijving van de reactiviteit van moleculen. Dikwijls vertoont deze grootte echter negatieve waarden, waardoor haar evaluatie via de conventionele formule (4.2) twijfelachtig wordt, omdat de berekening van het metastabiele $(N_0 + 1)$ -systeem door grondtoestandsmethoden dan niet meer vanzelfsprekend is. Een gedetailleerde analyse van een uitgebreide reeks van relevante moleculen met experimenteel gekende, negatieve elektronenaffiniteiten, levert op het PBE/cc-pVTZ-niveau vrij goede resultaten op. Dit reflecteert echter slechts een artificiële binding van het extra elektron in het $(N_0 + 1)$ -systeem door de beperkte basisset. Insluiting van diffuse functies bij gebruik van de aug-cc-pVTZ-basisset wijzigt voor de meeste moleculen de aard van het anion van de valentietoestand naar een dipool gebonden toestand. De theoretische elektronenaffiniteiten neigen bijgevolg naar een waarde van 0 eV en verliezen elke vorm van correlatie met de experimentele ETS-waarden.

Het in een Hartree-Fockcontext geformuleerde Koopmanstheorema suggereert het negatieve van de Kohn-Sham-LUMO-orbitaalenergie als benadering. Het feit dat de expliciete berekening van het $(N_0 + 1)$ -systeem hier niet vereist is, leidt tot een robuuster karakter m.b.t. basissetuitbreiding. De essentiële problematiek is hier de verwaarlozing van het effect van de “integer discontinuity”, wat een verschuiving van de resultaten van de orde van 3 eV t.o.v. de experimentele gegevens tot gevolg heeft.

Een inschatting van dit effect stelden Tozer en De Proft in staat een verbeterde uitdrukking voor de elektronenaffiniteit (4.12) en de hardheid (4.11) te formuleren [20]. In deze verhandeling is de superioriteit van de nieuwe formule voor de elektronenaffiniteit duidelijk aangetoond. De beste resultaten worden gegenereerd met de meest uitgebreide (aug-cc-pVTZ-) basisset, hoewel de basissetgevoeligheid uiterst gering is. Een gemiddelde absolute afwijking van slechts 0.49 eV en een correlatiecoëfficiënt van 0.92 betekenen een aanzienlijke verbetering t.o.v. de vorige methoden.

De gecorrigeerde Koopmansuitdrukking (4.11) voor de hardheid is aangewend in de studie van een reeks stabiele, “closed shell”-anionen in waterige oplossing. De stabilisatie van de “frontier”-orbitalen d.m.v. een continuüm bleek noodzakelijk om hun basissetgevoeligheid te reduceren. De hardheid is eveneens geëvalueerd via de Koopmansuitdrukking (3.24) en de waarde van de verticale ioniseringsenergie. De drie invalshoeken leveren gelijkaardige trends, die gedeeltelijk in overeenstemming zijn met de chemische intuïtie.

Voor de beschrijving van de regioselectiviteit in een chemische reactie is het gebruik van lokale descriptoren noodzakelijk. In het tweede deel van de verhandeling hebben we de validiteit bestudeerd van het door Ayers ontwikkelde programma dat een alternatieve berekeningswijze van de Fukuifunctie mogelijk maakt. Via een uitgebreide, empirische analyse van de gecondenseerde Fukuifuncties van de moleculen CH_2O , H_2O en NH_3 hebben we optimale werkingsparameters voorgesteld. De hiermee bekomen waarden van de gecondenseerde Fukuifuncties van de drie reeds vernoemde moleculen en van CO , HCN en NNO vertonen, op het geval van NNO na, steeds dezelfde reactiviteitssequentie als met de “finite difference”-benadering; wel is de selectiviteit dikwijls wat meer uitgesproken. Een nauwkeurigheid van de orde van 0.001 au bevestigt de performantie van de nieuwe methodologie.

Hoewel uit de beschrijving van het reeds meer complexe molecule acroleïne analoge conclusies volgen, genereren dezelfde werkingsparameters waardeloze resultaten in de studie van de elektrofile aromatische substitutie bij monogesubstitueerde benzenen en aromatische vijftringen. Om de meer ingesloten atomen in zulke ringsystemen aan voldoende krachtige storingen te onderwerpen, bleek dat de puntladingen veel dieper in de moleculaire omgeving geplaatst dienen te worden. Door toepassing van deze eis hebben we vrij goede resultaten kunnen produceren die in de meeste gevallen in overeenstemming zijn met de experimentele reactiviteitssequenties. Net als bij de kleinere moleculen is de voorspelde selectiviteit wat sterker uitgesproken dan bij de “finite difference”-referentiewaarden. Globaal wordt een nauwkeurigheid van 0.01 au bereikt, die bij gebruik van idealere parameters en een hoger puntenaantal waarschijnlijk tot 0.001 au kan worden bijgesteld. De computationele vereisten van de huidige versie van het programma laten een meer diepgaande analyse en een meer correcte keuze van de

parameters echter moeilijk toe. De noodzaak van een aantal fundamentele aanpassingen in het algoritme m.b.t. een reductie in de rekentijd wordt hiermee geïllustreerd.

Implementatie van de verbeterde formule (4.12) voor de verticale elektronenaffiniteit heeft aangetoond dat de gecondenseerde waarden van f^+ een invloed van de “integer discontinuity” ondervinden.

Tot nu toe hebben we enkel onze aandacht gevestigd op de berekening van de Fukui functies. Het is echter interessant om te benadrukken dat de voorgestelde methode op natuurlijke wijze uitgebreid kan worden naar de bepaling van de functionaalafgeleide van om het even welke eigenschap naar de externe potentiaal $v(\underline{r})$. We denken bv. aan

de onlangs geïntroduceerde functie $\left(\frac{\delta\eta}{\delta v(\underline{r})}\right)_N$, die als een duale descriptor voor de

elektrofiliciteit en de nucleofiliciteit dienst kan doen [138]. Het beschouwen van hogere orde termen in de reeksontwikkeling (1.1) laat toe nog andere functionaalafgeleiden naar $v(\underline{r})$ te definiëren die mogelijk een chemische significantie vertonen.

Concluderend kunnen we stellen dat een degelijke optimalisatie van het uiteengezette algoritme in de toekomst aanleiding kan geven tot een competitieve methodologie voor de behandeling van chemische reactiviteit.

Referenties

- [1] T. A. Koopmans, *Physica* 1, 104 (1933).
- [2] J. Mullay. In “Electronegativity”, K. D. Sen en C. K. Jørgenson, red., *Structure and Bonding* 66, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1987, p.1.
- [3] R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy en W. E. Palke, *J. Chem. Phys.* 68, 3801 (1978).
- [4] R. G. Pearson, “Hard and Soft Acids and Bases”, Downen, Hutchinson and Ross, Stroudsburg, 1973.
- [5] R. G. Pearson, “Chemical Hardness”, Wiley-VCH, New York, 1997.
- [6] R. G. Parr en R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 105, 1503 (1983).
- [7] W. Yang en R. G. Parr, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 82, 6723 (1985).
- [8] P. W. Ayers, J. S. M. Anderson en L. J. Bartolotti, *Int. J. Quantum Chem.* 101, 520 (2005).
- [9] R. G. Parr en W. Yang, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 46, 710 (1995).
- [10] W. Kohn , A. D. Becke en R. G. Parr, *J. Phys. Chem.* 100, 12974 (1996).
- [11] H. Chermette, *J. Comp. Chem.* 20, 129 (1999).
- [12] P. Geerlings, F. De Proft en W. Langenaeker, *Chem. Rev.* 103, 1793 (2003).
- [13] R. G. Parr en W. Yang, “Density Functional Theory of Atoms and Molecules”, Oxford University Press, New York, 1989.
- [14] R. M. Dreizler en E. K. U. Gross, “Density Functional Theory”, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 1990.
- [15] W. Koch en M. Holthausen, “A Chemist’s Guide to Density Functional Theory”, 2^{de} ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- [16] P. Hohenberg en W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).
- [17] W. Kohn en L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 140, 1133 (1965).
- [18] W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer en J. A. Pople, “Ab Initio Molecular Orbital Theory”, Wiley, New York, 1986.
- [19] J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy en J. L. Balduz, *Phys. Rev. Lett.* 49, 1691 (1982).

- [20] D. J. Tozer en F. De Proft, *J. Phys. Chem. A* **109**, 8923 (2005).
- [21] R. G. Parr en W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 4049 (1984).
- [22] P. W. Ayers, F. De Proft en P. Geerlings, in voorbereiding.
- [23] R. Taylor, "Electrophilic Aromatic Substitution", Wiley, New York, 1990.
- [24] F. Jensen, "Introduction to Computational Chemistry", Wiley, New York, 1999.
- [25] I. N. Levine, "Quantum Chemistry", 4^{de} ed., Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1991.
- [26] M. Born en J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik* **84**, 457 (1927).
- [27] Referentie [15], p. 94.
- [28] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 179 (1960).
- [29] J. S. Binkley, J. A. Pople en P. A. Dobosh, *Mol. Phys.* **28**, 1423 (1974).
- [30] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
- [31] G. G. Hall, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A205**, 541 (1951).
- [32] J. A. Pople en R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* **22**, 571 (1954).
- [33] P. O. Löwdin, *Adv. Chem. Phys.* **2**, 207 (1959).
- [34] L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23**, 542 (1927).
- [35] E. Fermi, *Rend. Accad. Lincei* **6**, 602 (1927).
- [36] P. A. M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **26**, 376 (1930).
- [37] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).
- [38] E. B. Wilson, geciteerd door P. O. Löwdin, *Int. J. Quantum Chem.* **S19**, 19 (1986).
- [39] Een overzicht wordt gevonden in E. H. Lieb, *Rev. Mod. Phys.* **53**, 603 (1981).
- [40] Referentie [15], p. 13.
- [41] D. M. Ceperley en B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [42] S. J. Vosko, L. Wilk en M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [43] J. P. Perdew en Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [44] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [45] J. P. Perdew. In "Electronic Structure of Solids", P. Ziesche en H. Eschrig, red., Akademie Verlag, Berlin, 1991.
- [46] K. Burke, J. P. Perdew en Y. Wang. In "Electronic Density Functional Theory. Recent Progress and New Directions", J. F. Dobson, G. Vignale en M. P. Das, red., Plenum Press, New York, 1998.
- [47] G. J. Laming, V. Termath en N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* **99**, 8765 (1993).

- [48] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **84**, 4524 (1986).
- [49] J. D. Perdew en Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- [50] D. J. Lacks en R. G. Gordon, *Phys. Rev. A* **47**, 4681 (1993).
- [51] J. P. Perdew, K. Burke en M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [52] J. P. Perdew, K. Burke en M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1396 (1997).
- [53] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986).
- [54] J. P. Perdew, *Physica B* **172**, 1 (1991).
- [55] C. Lee, W. Yang en R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [56] J. Harris, *Phys. Rev. A* **29**, 1648 (1984).
- [57] Referentie [24], p. 187.
- [58] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 1372 (1992).
- [59] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [60] S. F. Boys, *Proc. R. Soc. (London) A* **200**, 542 (1950).
- [61] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **36**, 57 (1930).
- [62] T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989); A. K. Wilson, T. van Mourik en T. H. Dunning Jr., *J. Mol. Struct.* **388**, 339 (1996).
- [63] R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr. en R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **96**, 6796 (1992).
- [64] D. E. Woon en T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **103**, 4572 (1995).
- [65] K. Fukui, T. Yonezawa en H. Shingu, *J. Chem. Phys.* **20**, 722 (1952).
- [66] K. Fukui, *Science* **218**, 747 (1982).
- [67] R. G. Parr en J. B. Parr, *Theor. Chem. Acc.* **102**, 5 (1999).
- [68] R. T. Sanderson, "Polar Covalence", Academic Press, New York, 1983.
- [69] R. G. Pearson, *Science* **151**, 172 (1966).
- [70] R. G. Pearson, *Acc. Chem. Res.* **26**, 250 (1993).
- [71] G. Klopman, "Chemical Reactivity and Reaction Paths", Wiley, New York, 1974.
- [72] J. L. Gázquez, M. Galván en A. Vela, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **210**, 29 (1990).
- [73] Zie bv. P. W. Atkins, "Physical Chemistry", 6^{de} ed., Oxford University Press, Oxford, 1998, hoofdstukken 5 en 7.
- [74] R. P. Iczkowski en J. L. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 3547 (1961).
- [75] Y. Zhang en W. Yang, *Theor. Chem. Acc.* **103**, 346 (2000).

- [76] R. F. Nalewajski en R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* 77, 399 (1982).
- [77] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 2, 782 (1934).
- [78] P. Politzer, J. E. Huheey, J. S. Murray en M. Grodzicki, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 259, 99 (1992).
- [79] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 3533 (1963).
- [80] P. W. Ayers en M. Levy, *Theor. Chem. Acc.* 103, 353 (2000).
- [81] H. Chermette, P. Boulet en S. Portmann. In "Reviews of Modern Quantum Chemistry. A Celebration to the Contributions of R. G. Parr", K. D. Sen, red., World Scientific, Singapore, 2002, p. 992.
- [82] P. Fuentealba en R. Contreras. In "Reviews of Modern Quantum Chemistry. A Celebration to the Contributions of R. G. Parr", K. D. Sen, red., World Scientific, Singapore, 2002, p. 1013.
- [83] Referentie [13], p. 88.
- [84] W. Yang, R.G. Parr en R. Pucci, *J. Chem. Phys.* 81, 2862 (1984).
- [85] J. F. Janak, *Phys. Rev. B* 18, 7165 (1978).
- [86] P. K. Chattaraj, A. Cedillo en R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* 103, 10621 (1995).
- [87] L. F. Pacios, *Chem. Phys. Lett.* 276, 381 (1997).
- [88] L. F. Pacios en P. C. Gomez, *J. Comput. Chem.* 19, 488 (1998).
- [89] P. K. Chattaraj, A. Cedillo en R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* 103, 7645 (1995).
- [90] P. W. Ayers en R. G. Parr, *J. Am. Chem. Soc.* 122, 2010 (2000).
- [91] W. Yang en W. Mortier, *J. Am. Chem. Soc.* 108, 5708 (1986).
- [92] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 23, 1833, 1841, 2338, 2343 (1955).
- [93] C. M. Breneman en K. B. Wiberg, *J. Comput. Chem.* 11, 361 (1990).
- [94] A. E. Reed, L. A. Curtiss en F. Weinhold, *Chem. Rev.* 88, 899 (1988).
- [95] R. F. W. Bader, "Atoms in Molecules: a Quantum Theory", Clarendon Press, Oxford, 1990.
- [96] F. L. Hirshfeld, *Theor. Chim. Acta* 44, 129 (1977).
- [97] R. K. Roy, S. Pal en K. Hirao, *J. Chem. Phys.* 110, 8236 (1999).
- [98] R. K. Roy, K. Hirao en S. Pal, *J. Chem. Phys.* 113, 1372 (2000).
- [99] P. Geerlings, F. De Proft en W. Langenaeker, *Adv. Quantum Chem.* 33, 303 (1999).
- [100] F. De Proft en P. Geerlings, *J. Chem. Phys.* 106, 3270 (1997).

- [101] L. Sanche en G. J. Schulz, *Phys. Rev. A* **5**, 1672 (1972).
- [102] J. Simons en K. D. Jordan, *Chem. Rev.* **87**, 535 (1987).
- [103] K. D. Jordan en P. D. Burrow, *Chem. Rev.* **87**, 557 (1987).
- [104] D. M. A. Vera en A. B. Pierini, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 2899 (2004).
- [105] M. Guerra, *Chem. Phys. Lett.* **167**, 315 (1990).
- [106] J. M. Galbraith en H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.* **105**, 862 (1996).
- [107] A. Z. Zarka, L. A. Curtiss en J. R. Miller, *Chem. Phys.* **246**, 147 (1999).
- [108] X. Li, Z. Cai en M. D. Sevilla, *J. Phys. Chem. A* **106**, 1596 (2002).
- [109] C.-G. Zhan, J. A. Nichols en D. A. Dixon, *J. Phys. Chem. A* **107**, 4184 (2003).
- [110] R. Vargaz, J. Garza en A. Cedillo, *J. Phys. Chem. A* **109**, 8880 (2005).
- [111] J. P. Perdew en M. Levy, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1884 (1983).
- [112] D. J. Tozer en N. C. Handy, *Mol. Phys.* **101**, 2669 (2003).
- [113] F. De Proft, N. Sablon, D. J. Tozer en P. Geerlings, *Faraday Discussions*, ingediend.
- [114] J. P. Perdew en M. Levy, *Phys. Rev. B* **56**, 16021 (1997).
- [115] D. J. Tozer, *Phys. Rev. A* **58**, 3524 (1998).
- [116] D. J. Tozer en N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* **109**, 10180 (1998).
- [117] R. G. Pearson, *Inorg. Chem.* **27**, 734 (1988).
- [118] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 7684 (1988).
- [119] R. G. Pearson, *J. Org. Chem.* **54**, 1423 (1989).
- [120] G. De Luco, E. Sicilia, N. Russo en T. Mineva, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 1494 (2002).
- [121] M. V. Putz, N. Russo en E. Sicilia, *J. Comput. Chem.* **25**, 994 (2004).
- [122] F. De Proft, R. Vivas-Reyes, M. Biesemans, R. Willem, J. M. L. Martin en P. Geerlings, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3803 (2003).
- [123] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling en B. P. Flannery, "Numerical Recipes in Fortran 77: The Art of Scientific Computing", 2^{de} ed., Fortran Numerical Recipes 1, Cambridge University Press, New York, 1996; W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling en B. P. Flannery, "Numerical Recipes in Fortran 90: The Art of Parallel Scientific Computing", 2^{de} ed., Fortran Numerical Recipes 2, Cambridge University Press, New York, 2002; Numerical Recipes in Fortran 77 en 90 Software, Versie 2.10, 2002.

- [124] F. De Proft, J. M. L. Martin en P. Geerlings, *Chem. Phys. Lett.* **256**, 400 (1996).
- [125] F. De Proft, C. Van Alsenoy, A. Peeters, W. Langenaeker en P. Geerlings, *J. Comput. Chem.* **23**, 1198 (2002).
- [126] W. Langenaeker, K. Demel en P. Geerlings, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **259**, 317 (1992).
- [127] W. Langenaeker, K. Demel en P. Geerlings, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **234**, 329 (1991).
- [128] W. Langenaeker, F. De Proft en P. Geerlings, *J. Phys. Chem.* **99**, 6424 (1995).
- [129] LAPACK, Linear Algebra Package, Versie 3.0, 1999.
- [130] S. J. Chapman, "Fortran 90/95 for Scientists and Engineers", 2^{de} ed., McGraw-Hill, New York, 2004.
- [131] Gaussian 03, Revisie B03, 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, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [132] P. D. Burrow, A. Modelli, N. S. Chiu en K. D. Jordan, *J. Chem. Phys.* **77**, 2699 (1982).
- [133] I. Cadez, F. Greteau, M. Tronc en R. I. Hall, *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **10**, 3821 (1977).
- [134] S. Miertus, E. Scrocco en J. Tomasi, *Chem. Phys.* **55**, 117 (1981).
- [135] R. Cammi en J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **100**, 7495 (1994).

- [136] J. Tomasi en M. Perisco, *Chem. Rev.* 94, 2027 (1994).
- [137] V. Barone, M. Cossi en J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* 107, 3210 (1997).
- [138] C. Morell, A. Grand en A. Toro-Labbé, *J. Phys. Chem. A* 109, 205 (2005).

Appendix – Lijst met Gebruikte Acroniemen

| | |
|-------|--|
| ACF | Adiabatic Connection Formula |
| CC | Coupled-Cluster |
| CGTO | Contracted Gaussian Type Orbital |
| CI | Configuration Interaction |
| DFT | Density Functional Theory |
| ETS | Electron Transmission Spectroscopy |
| FMO | Frontier Molecular Orbital |
| GGA | Generalized Gradient Approximation |
| GTO | Gaussian Type Orbital |
| HOMO | Highest Occupied Molecular Orbital |
| HSAB | Hard and Soft Acids and Bases |
| LCAO | Linear Combination of Atomic Orbitals |
| LDA | Local Density Approximation |
| LSDA | Local Spin Density Approximation |
| LUMO | Lowest Unoccupied Molecular Orbital |
| KS | Kohn-Sham |
| MEP | Molecular Electrostatic Potential |
| MO | Molecular Orbital |
| MP | Møller-Plesset perturbation theory |
| PCM | Polarizable Continuum Model |
| PGTO | Primitive Gaussian Type Orbital |
| QCISD | Quadratic Configuration Interaction with all Single and Double substitutions |
| RHF | Restricted Hartree-Fock |
| SCF | Self Consistent Field |
| STO | Slater Type Orbital |
| UHF | Unrestricted Hartree-Fock |

