

Magnetiskt inducerade strömmar i molekyler

Dage Sundholm

Laboratoriet för svenskspråkig undervisning
Kemiska institutionen
Helsingfors universitet

Finlandssvenska fysikdagarna

14.11.2009

Resumé

- Yttre magnetfält upprätthåller strömmar i molekylers elektronmoln.
- Starka strömmar cirkulerar kring aromatiska molekylers molekylringar.
- *"Molekyler som inte upprätthåller magnetiskt inducerade ringströmmar kan inte heller vara aromatiska, medan alla molekyler som har magnetiska ringströmmar är inte nödvändigtvis aromatiska"*.
- I denna föreläsning behandlas molekylararomaticitet utgående från ringströmmar.
- http://www.helsinki.fi/videot/play_large.html?19818

Magnetiskt inducerade strömmar i molekyler

Dage Sundholm

Laboratoriet för svenskspråkig undervisning
Kemiska institutionen
Helsingfors universitet

Finlandssvenska fysikdagarna

14.11.2009

Innehåll

Introduktion

Magnetiska strömmar

Aromaticitet

"GIMIC" *metoden*

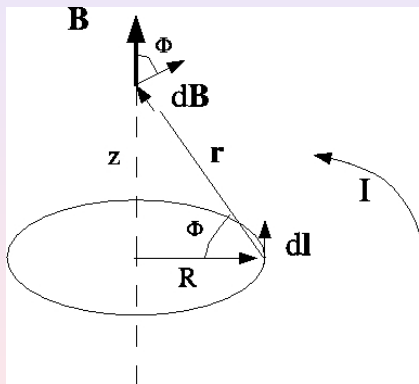
Teori

Tillämpningar av GIMIC metoden

Molekyler med öppna skal

Biot-Savarts lag

- Statiska magnetiska fält upprätthåller strömmar i kvantmekaniska system
- Ett magnetfält vinkelrätt mot en molekylring skapar en ström som snurrar runt ringen tills man stänger av fältet.
- Kvantmekaniska system har inget motstånd eller friktion som skulle stanna strömmen.



Strömtätheter

Ett uniformt tidsberoende magnetiskt fält med styrkan **B** induceras en strömtäthet **J(r)** i molekulens elektronmoln

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = \frac{i}{2} \int d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_n (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^* + 2i\mathbf{A} \Psi^* \Psi).$$

Ψ är molekulens vågfunktion,

A är det externa magnetfältets vektorpotential

Strömtätheter kan beräknas ifall man känner systemets vågfunktion och magnetfältets riktning och dess styrka.

Inducerade strömtätheter har ännu inte uppmätts. Man har endast indirekta indikationer att strömmarna finns.

Inducerade strömmar

- Starka strömmar cirkulerar runt atomerna kärnor där elektrontätheten är stor.
- Dessa strömmar observeras medelst kärnmagnetisk resonansspektroskopi (NMR). Strömmarna runt kärnorna ger upphov till det största bidraget till NMR kemiska shift.
- Strömmar flyter även längs kemiska bindningar.
- samt runt molekylringar
- Cirkulära diamagnetiska strömmar (även kallade diatropa) ger upphov till ett magnetiskt med motstånd riktning i omvänd riktning av det yttre magnetiska fältet.
-

Inducerade strömmar

- Starka strömmar cirkulerar runt atomerna kärnor där elektrontätheten är stor.
- Dessa strömmar observeras medelst kärnmagnetisk resonansspektroskopi (NMR). Strömmarna runt kärnorna ger upphov till det största bidraget till NMR kemiska skift.
- Strömmar flyter även längs kemiska bindningar.
- samt runt molekylringar
- Cirkulära diamagnetiska strömmar (Even kallade diatropa strömmar) är inducerade i aromatiska ringar.
-

Inducerade strömmar

- Starka strömmar cirkulerar runt atomerna kärnor där elektrontätheten är stor.
- Dessa strömmar observeras medelst kärnmagnetisk resonansspektroskopi (NMR). Strömmarna runt kärnorna ger upphov till det största bidraget till NMR kemiska skift.
- Strömmar flyter även längs kemiska bindningar.
- samt runt molekylringar
- Cirkulära diamagnetiska strömmar (även kallade diatropa) ger upphov till ett magnetfält med motsatt riktning i förhållande till det yttre fältet. (klassiskt).
- Cirkulära paramagnetiska strömmar (paratropa) förstärker det externa fältet (förekommer bara i den kvantmekaniska världen).

Ett belysande exempel är strömmar i P_4 , vitt fosfor

En videosnutt av Raphael Berger,
Bielefelds universitet

Innehåll

Introduktion

Magnetiska strömmar

Aromaticitet

"GIMIC" *metoden*

Teori

Tillämpningar av GIMIC metoden

Molekyler med öppna skal

Aromaticitetsbegrepp

Ringformade molekyler som

- upprätthåller en **diatrop** nettoringström kan anses vara **aromatiska**, ifall man inte kan påvisa motsatsen.
- upprätthåller en **paratrop** nettoringström är **antiaromatiska** (antiaromatiska molekyler är sällsynta)
- Så gott som alla molekylrings upprätthåller samtidigt diatropa och paratropa strömmar. Icke-aromatiska ringar har de samma styrka. Ingen nettostöm flyter runt ringen.
- Enligt Hückel-regeln kan man se om en ring är aromatisk.

Aromaticitetsbegrepp

Ringformade molekyler som

- upprätthåller en **diatrop** nettoringström kan anses vara **aromatiska**, ifall man inte kan påvisa motsatsen.
- upprätthåller en **paratrop** nettoringström är **antiaromatiska** (antiaromatiska molekyler är sällsynta)
- Så gott som alla molekyllingar upprätthåller samtidigt diatropa och paratropa strömmar. I **icke-aromatiska** ringar har de samma styrka. **Ingen nettoström** flyter runt ringen.
- Vissa ringformade molekyler har inga eller svaga ringströmmar.

Aromatiska molekyler

- Kemiskt inerta molekyler
- Energetiskt stabila molekyler
- Plana ringstrukturer
- Bindningsavstånden i molekyrlingen är ungefär lika långa
- ^1H -NMR kemiska skift används för att påvisa ringströmmar.
- Komplicerade ringströmsmönster är praktiskt taget omöjliga att detektera med dagens mätinstrument.

Att beräkna aromaticitet

- att räkna antalet π -elektroner i ringen. Hückels regel säger att ringar med $[4n + 2]\pi$ elektroner är aromatiska.
- Aromatiska molekyler är energetiskt stabilare än andra.
- Molekylstrukturer: En liten bindningsalternering tyder på aromaticitet.
- Magnetisk skärmning kan beräknas i godtyckliga punkter runt molekylen. De ger en uppfattning om aromaticitet.
- Bilder på strömtätheter och dess flöden visar hur strömmar cirkulerar i molekyler.
- Beräkning av ringströmstyrkan (GIMIC, unik för min forskargrupp).

Innehåll

Introduktion

Magnetiska strömmar

Aromaticitet

”GIMIC” *metoden*

Teori

Tillämpningar av GIMIC metoden

Molekyler med öppna skal

Måttorigio

- Beräknade NMR kemiska skift och magnetiskt inducerade strömmar beror på måttorigo, ifall man inte vidtar åtgärder att eliminera det.
- Genom att använda *Gauge-Including Atomic Orbitals* dvs. måttinkluderande atomorbitaler, även kallade *London orbitaler* kan NMR kemiska skift och magnetiska strömmar bli måttorigo-oberoende.
- GIAO:
$$\chi_{\mu}(\mathbf{r}) = e^{-\frac{i}{2}(\mathbf{B} \times [\mathbf{R}_{\mu} - \mathbf{R}_0] \cdot \mathbf{r})} \chi_{\mu}^{(0)}(\mathbf{r})$$
- Vi har utvecklat "*Gauge-including magnetically induced currents*" (GIMIC) metoden, med vilken man kan beräkna måttorigo-oberoende strömmar.
(J. Chem. Phys. **121**, 3952, 2004).

Uttryck för strömtäthet

Genom att kombinera två ekvationer för beräkning av NMR kemiska skift erhöll vi följande uttryck för strömtätheter

$$\mathcal{J}_\alpha^{B_\beta}(\mathbf{r}) =$$

$$\sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \frac{\partial \chi_\mu^*(\mathbf{r})}{\partial B_\beta} \frac{\partial \tilde{h}}{\partial m_\alpha^I} \chi_\nu(\mathbf{r}) + \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \chi_\mu^*(\mathbf{r}) \frac{\partial \tilde{h}}{\partial m_\alpha^I} \frac{\partial \chi_\nu(\mathbf{r})}{\partial B_\beta} +$$

$$\sum_{\mu\nu} \frac{\partial D_{\mu\nu}}{\partial B_\beta} \chi_\mu^*(\mathbf{r}) \frac{\partial \tilde{h}}{\partial m_\alpha^I} \chi_\nu(\mathbf{r}) - \epsilon_{\alpha\beta\delta} \left[\sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \chi_\mu^*(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 \tilde{h}}{\partial m_\alpha^I \partial B_\delta} \chi_\nu(\mathbf{r}) \right]$$

Strömtäthet för molekyler med öppna och slutna skal

Ifall man diskretiserar funktionerna så fås ett vektoruttryck för beräkning av strömtätheten $\mathcal{J}_\tau^{B_v, \kappa}(\mathbf{r})$, som lyder

$$\mathcal{J}_\tau^{B_v, \kappa} = \mathbf{v}^T \mathbf{P}_v^\kappa \mathbf{d}_\tau - \mathbf{b}_v^T \mathbf{D}^\kappa \mathbf{d}_\tau + \mathbf{v}^T \mathbf{D}^\kappa \mathbf{q}_{\tau v} - \epsilon_{\tau v \phi} \frac{1}{2} (\mathbf{v}^T \mathbf{D}^\kappa \mathbf{v}) \mathbf{r}_\phi$$

$\mathbf{D}^\kappa$ är täthetsmatriser för α och β elektroner, $\mathbf{P}_\tau^\kappa$ är de s.k. magnetiskt störda täthetsmatriserna, som erhålls vid beräkning av NMR kemiska skift.

Storheterna $\mathbf{b}_\tau$, $\mathbf{d}_\tau$, $\mathbf{q}_{\tau v}$ är

$$\mathbf{b}_\tau = \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{B}_\tau}; \quad \mathbf{d}_\tau = \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{r}_\tau}; \quad \mathbf{q}_{\tau v} = \frac{\partial^2 \mathbf{v}}{\partial \mathbf{r}_\tau \partial \mathbf{B}_v}; \quad (\tau, v = x, y, z)$$

$\epsilon_{\alpha\delta\gamma}$ är Levi-Civita tensorn, $\mathbf{v}$ är Gaussiska GIAOs och $\mathbf{r}_\phi$ representerar de Cartesiska riktningarna x , y och z .

Tillgänglighet

- GIMIC är ett oberoende dataprogram, som behöver indata från en beräkning av NMR kemiska skift.
- GIMIC är ett "open-source" program skyddat under GNU General Public Licence (GPL).
- Indata för GIMIC har erhållits från beräkningar av NMR kemiska skift med CFOUR (ACESII) och TURBOMOLE
- Strömmar har beräknats på följande nivåer: HF SCF, MP2, CCSD, CCSD(T), CCSDT och DFT.

Strömstyrkor

- Genom att rita bilder av strömtätheter får man en uppfattning om hur de cirkulerar omkring i molekylen.
- Strömbilder ger ingen information om hur starka strömmarna är.
- Strömstyrkor erhålls genom att integrera den ström som passerar ett plan tvärs igenom en kemisk bindning.
- Det erhållna värdet kan sedan användas som ett kvantitativt mått på aromaticitet.

Integration av strömstyrkor

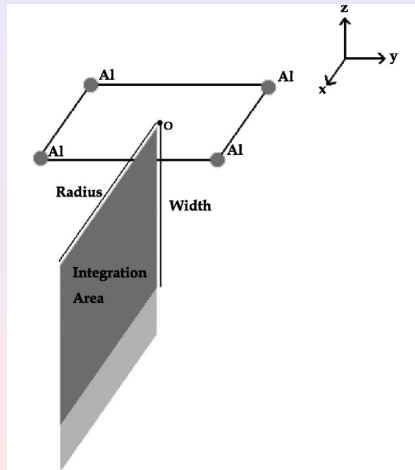


FIG. 4. The integration cross section used in the calculation of the integrated current-density distributions.

Innehåll

Introduktion

Magnetiska strömmar

Aromaticitet

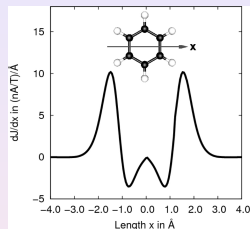
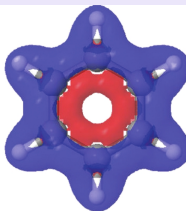
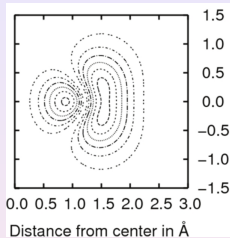
"GIMIC" *metoden*

Teori

Tillämpningar av GIMIC metoden

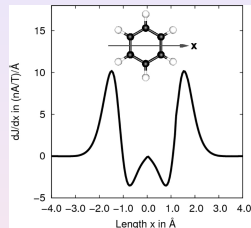
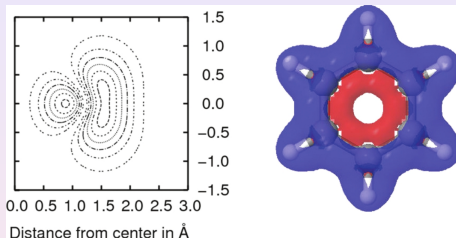
Molekyler med öppna skal

Bensenets ringström



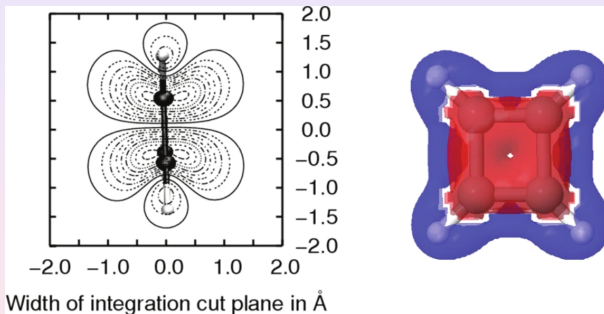
- Bensenets ringström består av en paratrop ström innanför ringen och en dominerande diatrop ström utanför.
- Den diatropa strömmen är starkast i molekylplanet
- Vi beräknar egentligen strömsusceptibiliteten (i nA/T) som anger hur strömmen stiger när man ökar magnetfältets styrka.

Bensenets ringström



- Strömmen transporteras **inte** av π -elektronerna ovanför och under molekylingen, som det påstås i många läroböcker och vetenskapliga uppsatser.
- Strömstyrkan i C_6H_6 är 11.8 nA/T bestående av diatropa respektive paratropa bidrag på 16.7 nA/T och -4.9 nA/T.

Ringström i antiaromatiska cyklobutadiene

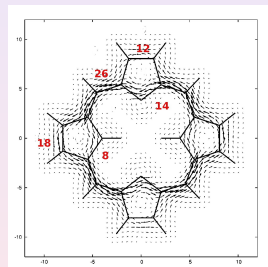


Strömstyrkan är -19.9 nA/T bestående av 3.5 och -23.4 nA/T

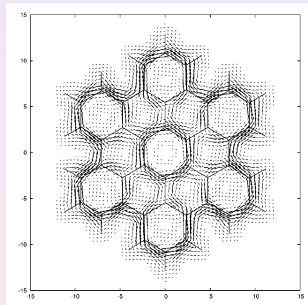
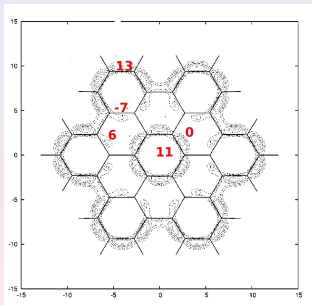
Den paratropa strömmen inne i ringen dominerar.

Ringströmmar i porfin

- Strömstyrkan är två gånger starkare än för bensen
- Strömmen tar både den yttre och inre vägen
- Kirchoff strömlag gäller

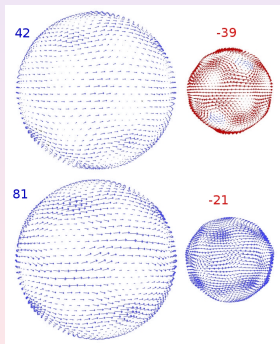


Strömmar i polycykliska kolväten (PAH)

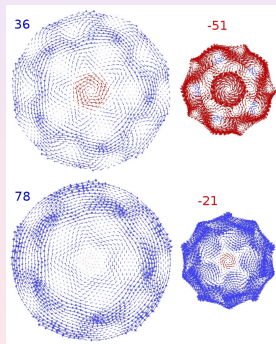


Ringströmmar i hexabenzokoronen Strömtätheter i hexabenzokoronen

- Strömstyrkan i C_{60} är 3 nA/T respektive -15 nA/T (övre)
- Strömstyrkan i C_{60}^{10+} är 60 nA/T respektive 57 nA/T (nedre)

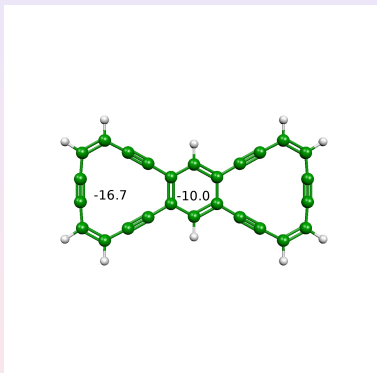


Vinkelrät mot **B**

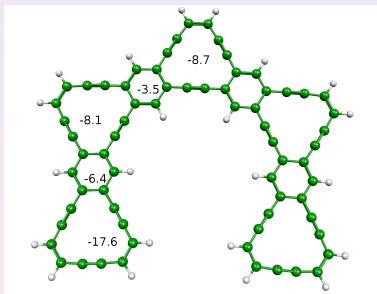


Parallell till **B**

Polycykliska antiaromatiska kolväten (PAAH)

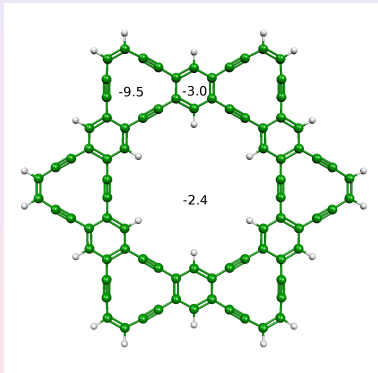


En antiaromatisk molekyl (en dimer)



En antiaromatisk hästskeformad molekyl (5 monomerer)

Polycykliska antiaromatiska kolväten (PAAH)



En antiaromatisk Davidstjärna (6 monomerer).

Innehåll

Introduktion

Magnetiska strömmar

Aromaticitet

”GIMIC” *metoden*

Teori

Tillämpningar av GIMIC metoden

Molekyler med öppna skal

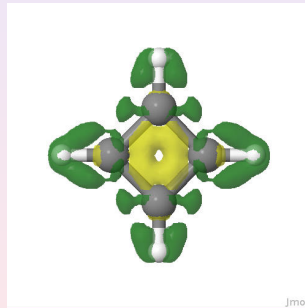
Det lägsta triplett tillståndet hos C_4H_4

α elektronerna bidrar med en ringström på 3.2 nA/T



Det lägsta triplett tillståndet hos C_4H_4

β electronerna bidrar med en ringström på 1.1 nA/T



Det lägsta tripplett tillståndet hos C_4H_4

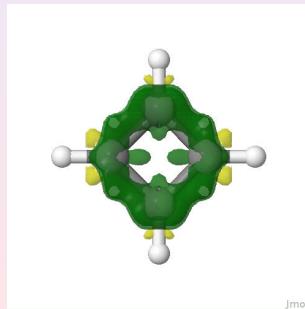
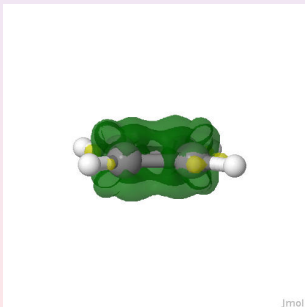
Den totala ringströmmen är 4.3 nA/T (bensenets är 11.8 nA/T)



Det lägsta triplett tillståndet hos C_4H_4

En spinnström på 2.1 nA/T cirkulerar runt ringen.

Detta är första gången styrkan på en spinnström har beräknats.



Tack

Samarbetspartners:

- Heike Fliegl, (Karlsruhe), Tyskland
- Jürgen Gauss, (Mainz), Tyskland
- Mikael Johansson (Helsingfors), Finland
- Jonas Jusélius, (Tromsø), Norge
- Wim Klopper, (Karlsruhe), Tyskland
- Ying-Chan Lin, (Helsingfors), Finland
- Fabio Pichierri, (Sendai), Japan
- Stefan Taubert, (Helsingfors), Finland
- Beräkningarna har gjorts med TURBOMOLE, CFOUR och med vårt eget GIMIC program.
- med egna datorer och med dem vid CSC – the Finnish IT Center for Science

Tack för att ni ännu sitter kvar

B

