

Stručný úvod do teoretické a počítačové chemie

Autorský kolektiv:

Ing. Lukáš Šišťík

Ing. Milan Ončák

doc. RNDr. Petr Slavíček, Ph.D.

Obsah

Úvod	- 1 -
1. Kapitola – Základy kvantově chemických výpočtů	- 2 -
<i>Teoretická část.....</i>	<i>- 2 -</i>
Základní úloha kvantové chemie	- 2 -
Hartreeho-Fockova metoda.....	- 4 -
Variační princip	- 4 -
Báze atomových orbitalů	- 5 -
Spinová multiplicita	- 7 -
<i>Praktická část.....</i>	<i>- 8 -</i>
Gaussian 03.....	- 8 -
GaussView.....	- 9 -
Z-matice	- 10 -
Klíčová slova G03W pro první cvičení.....	- 11 -
Úkoly	- 11 -
Příklady k procvičení	- 12 -
2. Kapitola – Topologie nadplochy potenciální energie molekul	- 13 -
<i>Teoretická část.....</i>	<i>- 13 -</i>
Bornova-Oppenheimerova aproximace	- 13 -
Nadplocha potenciální energie	- 13 -
Optimalizace molekulové geometrie.....	- 15 -
Povaha stacionárních bodů na nadploše potenciální energie.....	- 16 -
Vibrační analýza	- 17 -
Energie nulového bodu (zero-point energy).....	- 18 -
Výpočet reakční energie	- 19 -
<i>Praktická část.....</i>	<i>- 20 -</i>
Výpočet energie podél jednoho geometrického parametru	- 20 -
Výpočet vibračních frekvencí a normální módů	- 20 -
Klíčová slova G03W pro 2. cvičení	- 22 -
Úkoly	- 22 -
Příklady k procvičení	- 23 -
3. kapitola – Analýza vlnové funkce.....	- 24 -
<i>Teoretická část.....</i>	<i>- 24 -</i>
Multipólový rozvoj, elektrostatický potenciál a polarizovatelnost	- 25 -
Náboje na atomech, řád vazby, van der Waalsovský poloměr.....	- 26 -

Atomové a molekulové orbitály	28 -
<i>Praktická část</i>	30 -
Jak spočítat a zobrazit Mullikenovy a CHELPG náboje.....	30 -
Jak zobrazit orbitály	30 -
Klíčová slova G03W pro 3. cvičení	32 -
Úkoly	32 -
Příklady k procvičení:.....	33 -
4. kapitola - Vlastnosti atomů	34 -
<i>Teoretická část</i>	34 -
Vylučovací princip, výstavbový princip a Hundovo pravidlo	34 -
Vývoj vlastností v periodické tabulce	35 -
<i>Praktická část</i>	39 -
Klíčová slova G03W pro 4. cvičení	39 -
Úkoly	39 -
Příklady k procvičení:.....	39 -
5. kapitola – Chemická reaktivita	40 -
<i>Teoretická část</i>	40 -
Význam partiční funkce	40 -
Výpočet partiční funkce molekuly	41 -
Rovnovážná konstanta.....	44 -
Rychlostní konstanta	44 -
<i>Praktická část</i>	47 -
Termochemická data v G03W	47 -
Klíčová slova G03W pro 5. cvičení	48 -
Úkoly	48 -
6. kapitola – Atomová a molekulová spektroskopie	49 -
<i>Teoretická část</i>	49 -
Obecné rysy spektroskopie.....	49 -
Atomová spektroskopie.....	50 -
Molekulová spektroskopie.....	50 -
Rotační spektroskopie	50 -
Vibrační spektroskopie	51 -
Ramanova spektroskopie.....	53 -
Optická aktivita	54 -
Nukleární magnetická rezonance	54 -
<i>Praktická část</i>	55 -

Rotační konstanty	55 -
Stínící konstanty NMR.....	56 -
Klíčová slova G03W pro 6. cvičení	56 -
Úkoly	56 -
Příklady k procvičení:	57 -
7. kapitola – Excitované stavy	58 -
<i>Teoretická část</i>	58 -
Jabloňského diagram	58 -
Elektronově excitované stavy	59 -
Kvantově chemické metody pro studium excitovaných stavů	61 -
Cirkulární dichroismus	61 -
Fotoionizace	62 -
<i>Praktická část</i>	63 -
Excitační energie, oscilátorové sily a tranzitní dipólové momenty	63 -
Klíčová slova G03W pro 7. cvičení	64 -
Úkoly	64 -
Příklady k procvičení:	65 -
8. kapitola – Modelování procesů v kondenzované fázi.....	66 -
<i>Teoretická část</i>	66 -
Modelování rozpouštědla	66 -
Vliv rozpouštědla na chemické reakce a excitované stavy	69 -
<i>Praktická část</i>	70 -
Implicitní model rozpouštědla v programu Gaussian	70 -
Klíčová slova G03W pro 8. cvičení	71 -
Úkoly	71 -
Literatura	73 -
Doporučená literatura	74 -
Příloha 1 – Matematické poznámky (Diracova notace).....	75 -

Úvod

Předkládaný text vznikl jako stručná příručka pro cvičení předmětů *Teoretická chemie* a *Počítačová chemie* vyučovaných na VŠCHT Praha pro třetí ročník bakalářského studia. Probíraná témata v některých oblastech však překračují rozsah výkladu ve zmíněných předmětech. Hlavní motivací k sepsání tohoto textu bylo podat ucelený přehled o základních výpočetních metodách teoretické chemie nejen pro studenty teoretické chemie, ale i jiným zájemcům, kteří se potřebují rychle a jednoduše zorientovat v této oblasti.

Text obsahuje celkem osm kapitol, které se zabývají základními úlohami výpočetní resp. kvantové chemie. Každá kapitola začíná teoretickou částí, kde je podán úvod k tématu. Navazující praktická část je zaměřena na technické otázky výpočtu a zpracování dat. Tato část obsahuje příklady k procvičení, které se počítají přímo na cvičeních (*úkoly*), a také složitější úlohy pro procvičení dané látky během samostudia (*příklady k procvičení*). V praktické části předpokládáme přístup ke komerčním programům *Gaussian 03W* a *GaussView*, ke kterým VŠCHT Praha vlastní licenci.

Vznik této příručky byl podpořen Fondem rozvoje vysokých škol, projekt č. 1052/2011.

Užitečné konstanty

Boltzmannova konstanta	$k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$
Avogadrova konstanta	$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Planckova konstanta	$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-1}$
Hmotnost protonu	$m_{\text{proton}} = 1,673 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

1. Kapitola – Základy kvantově chemických výpočtů

Teoretická část

Základní úloha kvantové chemie

Základní úlohou kvantové chemie je nalézt elektronovou vlnovou funkci zkoumané molekuly Ψ a z ní poté odvodit všechny zajímavé vlastnosti této molekuly, např. její geometrii, energii různých možných struktur nebo třeba NMR spektrum. Základní pohybová rovnice kvantové mechaniky je **časově závislá Schrödingerova rovnice (SR)**:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \hat{H} \Psi,$$

díky které jsme schopni určit časový vývoj systému. V kvantové chemii však častěji řešíme časově nezávislé problémy. Schrödingerovu rovnici tak můžeme zredukovat na tzv. **časově nezávislou SR**, která umožňuje vypočítat vlnovou funkci Ψ_i systému v námi zvolené geometrii. V kompaktním tvaru vypadá řešení (pro i -tý elektronový stav) takto:

$$\hat{H}_{\text{el}} \Psi_i = E_i^{\text{el}} \Psi_i.$$

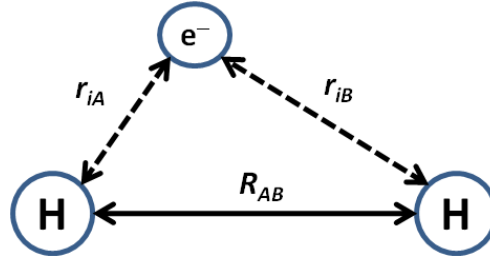
Hamiltonián $\hat{H}$ obsahuje informaci o geometrii molekuly a o silách, které působí mezi stavebními jednotkami molekul, tj. mezi elektrony a jádry. Je vcelku snadné jej sestavit, i když může často vypadat poměrně komplikovaně. Jde o součet kinetické a potenciální energie elektronů, ovšem v kvantově mechanické reprezentaci, tj. vyjádřené pomocí operátorů. Jednotlivé příspěvky přitom napíšeme stejně jako v klasické mechanice (kinetická energie bude rovna $p^2/2m$, elektrostatická interakce je dána Coulombovým zákonem) a nakonec souřadnice a hybnosti nahradíme příslušnými operátory. Ty definujeme následujícím způsobem (v tzv. souřadnicové reprezentaci):

$$\hat{x} = x,$$

$$\hat{p} = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right).$$

V případě nejjednodušší dvouatomové molekuly H_2^+ (dva protony, jeden elektron) získáme Hamiltonián jako součet příspěvků pro kinetickou energii elektronu i s hybností p a hmotností m_e a pro potenciální energii elektrostatické interakce mezi jádry A , B a elektronem (definice vzdáleností viz obr. 1.1):

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\text{el}} &= \frac{\hat{p}_a^2}{2 m_e} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{AB}} - \frac{1}{r_{iA}} - \frac{1}{r_{iB}} \right) = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2 m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{AB}} - \frac{1}{r_{iA}} - \frac{1}{r_{iB}} \right).\end{aligned}$$



Obrázek 1.1: Definice vzdáleností v molekule H_2^+ .

Pro molekulu H_2 je Hamiltonián rozšířen o kinetickou a potenciální energii druhého elektronu b :

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\text{el}} &= -\frac{\hbar^2}{2 m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_j^2} \right) \\ &+ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{AB}} - \frac{1}{r_{iA}} - \frac{1}{r_{iB}} - \frac{1}{r_{jA}} - \frac{1}{r_{jB}} + \frac{1}{r_{ij}} \right).\end{aligned}$$

Obecně tedy můžeme psát:

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\text{el}} &= E_{\text{kin, el.}} + V_{\text{el.-el.}} + V_{\text{jad.-el.}} + V_{\text{jad.-jad.}} = \\ &= \sum_{i \in \text{el}} -\frac{\hbar^2}{2 m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\sum_{\substack{i,j \in \text{el} \\ i \neq j}} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\substack{i \in \text{el} \\ I \in \text{jad}}} \frac{1}{r_{iI}} + \sum_{\substack{I,J \in \text{jad} \\ I \neq J}} \frac{1}{r_{IJ}} \right).\end{aligned}$$

Všimněme si, že v Hamiltoniánu nevystupuje explicitně kinetická energie jader – proto je také tento Hamiltonián nazýván elektronovým a značen indexem „el“. Toto zanedbání souvisí s řádovým rozdílem hmotností elektronu a jader a je základem tzv. **Bornovy-Oppenheimerovy aproximace** (viz příští cvičení). Elektronová energie tedy v našem případě závisí na poloze jader pouze parametricky. Z tvaru Hamiltoniánu je také vidět, že pro každou geometrii molekuly (lišící se vzdáleností jader r_{AB}) bude Hamiltonián nabývat jiného tvaru a tedy bude jiné i řešení Schrödingerovy rovnice.

Sestavení Hamiltoniánu je poměrně přímočará záležitost. Samotná Schrödingerova rovnice se však vzhledem k počtu souřadnic vlnové funkce – $3N$, kde N je počet elektronů – řeší téměř bez výjimky obtížně. S jedním přístupem k řešení, Hartreeho-Fockovou metodou, se nyní seznámíme.

Hartreeho-Fockova metoda

Hartreeho-Fockova metoda (HF) představuje nejjednodušší přístup k neempirickému řešení Schrödingerovy rovnice. Je založena na tzv. jednoelektronovém přiblížení. To spočívá v tom, že se na systém mnoha interagujících elektronů díváme jako na soubor jednotlivých elektronů, z nichž každý “cítí” pouze zprůměrované elektrostatické pole elektronů ostatních. Jinými slovy, počítáme s jakousi průměrnou polohou okolních elektronů a nezajímáme se o jejich okamžitou polohu.

Vlnovou funkci molekuly hledáme v metodě HF jako součin vlnových funkcí jednotlivých elektronů φ_i , které nazýváme molekulovými orbitály. Přesněji můžeme říci, že vlnovou funkci Ψ popisujeme tzv. Slaterovým determinantem, ve kterém molekulové orbitály φ_i jednotlivých elektronů j vystupují ve dvojici orbital-elektron $\varphi_i(j)$. Níže je uveden příklad Slaterova determinantu pro tříelektronový systém a jeho obvykle používaná zkrácená notace.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \varphi_1(3) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \varphi_2(3) \\ \varphi_3(1) & \varphi_3(2) & \varphi_3(3) \end{vmatrix} = |\varphi_1 \varphi_2 \varphi_3 >.$$

Při řešení HF rovnic hledáme tvar molekulových orbitalů φ_i ve **Slaterově determinantu** tak, abychom minimalizovali energii vypočtenou ze Schrödingerovy rovnice. Jeden ze základních požadavků kladených na vlnovou funkci – **antisymetrie vlnové funkce** vůči permutaci elektronů – je pak splněn automaticky díky vlastnostem determinantu. Více se o vlastnostech Slaterova determinantu dozvíte na přednáškách.

Variační princip

Variační princip říká, že energie vypočítaná s jakoukoliv zkusnou vlnovou funkcí bude vždy větší než energie spočítaná s opravdovou vlnovou funkcí. Takže při řešení Schrödingerovy rovnice můžeme zkoušet nejrůznější vlnové funkce a víme, že ta, která nám dá nejnižší energii, bude také nejbližší pravdě.

To platí i pro metodu HF, pomocí které tedy získáváme vždy horní hranici energie, tj. energie E získaná pomocí řešení rovnic HF je vždy vyšší než přesná energie systému. Této limitě se můžeme přiblížit zaváděním dodatečných stupňů volnosti systému, například zvětšováním báze atomových orbitalů (viz dále).

Báze atomových orbitalů

Jednoelektronová funkce, **atomový orbital** χ_j , je jedna z hlavních vstupních údajů pro kvantově chemické výpočty. Řešení Schrödingerovy rovnice pro atom vodíku umíme nalézt přesně, a tedy víme, jak vypadají atomové orbitály tohoto systému. Je zřejmé, že atomové orbitály jiných atomů budou vypadat podobně jako pro atom vodíkového typu. Slater tak popsal orbitální funkce pomocí základních kvantových čísel a efektivního náboje. Takto sestrojené orbitály jsou nazývány STO orbitály (z anglického Slater Type Orbital – STO). STO orbitály jsou pro výpočty stále složité a integrace některých orbitalů vede k analyticky neřešitelnému problému.

Velké ušetření výpočetního času bylo dosaženo aproximací STO orbitalů pomocí lineární kombinace Gaussových funkcí ve tvaru:

$$\chi = x^a y^b z^c e^{-\alpha r^2},$$

kde koeficient α určuje, jak daleko orbital dosahuje. Řád Gaussových funkcí je určen jako součet mocnin kartézských proměnných; nultý řád $a + b + c = 0$; první řád $a + b + c = 1$; druhý řád $a + b + c = 2$. Existuje pouze jedna funkce nultého řádu, tři funkce prvního řádu a šest funkcí druhého řádu. Velkou výhodou použití právě Gaussových funkcí je, že součin dvou Gaussových funkcí může být vyjádřen jako jedna Gaussova funkce.

Jedna Gaussova funkce nedokáže dobře aproximovat STO. Proto se používá lineární kombinace Gaussových funkcí:

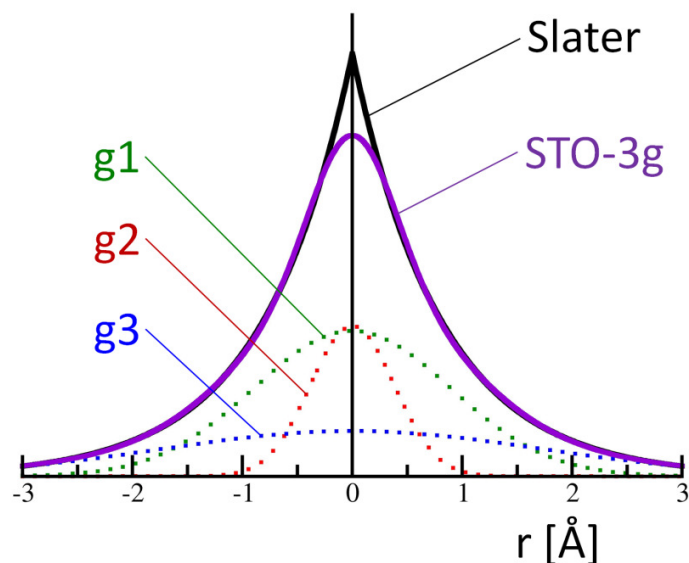
$$\chi_k = \sum_{i=1}^L d_{ik} \chi_i(\alpha_{ik})$$

kde d_{ik} je koeficient primitivní Gaussovy funkce s exponentem α_{ik} a L je počet funkcí, které se podílí na vytvoření orbitalu. Koeficienty a exponenty lze získat metodou nejmenších čtverců tak, aby překryv mezi STO a aproximací pomocí Gaussových funkcí byl maximální.

Nejflexibilnějším způsobem použití Gaussových funkcí ve výpočtech kvantové chemie je dovolit, aby se koeficienty a exponenty měnili v průběhu výpočtu. Takovýto výpočet používá tzv. nekontrahované Gaussovy funkce. Avšak tento výpočet vyžaduje velké výpočetní úsilí a proto se používají tzv. **kontrahované Gaussovy funkce**, kde konstanty a koeficienty jsou předurčené a zůstávají neměnné v průběhu výpočtu.

Minimální báze atomových orbitalů je tvořena přesně toliko funkcemi, které jsou potřebné k umístění všech zaplněných orbitalů v každém atomu. V praxi minimální báze obsahuje všechny atomové orbitály elektronového obalu. Pro atomy vodíku a helia to je jedna

funkce (1s), pět funkcí (1s, 2s, 2px, 2py, 2pz) pro lithium až neon a devět funkcí (1s, 2s, 2px, 2py, 2pz, 3s, 3px, 3py, 3pz) pro sodík až argon. Nejpoužívanější minimální bázi je STO-3g báze, kde každý orbital je popsán třemi Gaussovými funkcemi (viz obr. 1.2).



Obrázek 1.2: Porovnání 1s orbitalu Slaterova typu s 1s orbitalu STO-3g báze atomu vodíku. Pro přehled jsou také ukázány Gaussovy funkce, ze kterých se 1s orbital STO-3g báze skládá (g1, g2 a g3).

Omezení způsobené použitím jen jedné funkce na orbital lze vyřešit tím, že každý orbital je popsán více funkcemi. Pokud je orbital popsán dvěma funkcemi je báze označována jako *double zeta*, třemi *triple zeta* atd. Velmi často se používá kombinovaný přístup, kdy se valenční elektrony popisují pomocí dvou sad funkcí a vnitřní elektrony jsou popsány pouze jednou sadou funkcí, protože vliv vnitřních elektronů na chemické vlastnosti je malý. Jako příklad lze uvést bázi 3-21g, kde tři Gaussovy funkce jsou použity k popisu vnitřních orbitalů. Valenční elektrony jsou též reprezentovány třemi funkcemi: kontrahovaná část pomocí lineární kombinace dvou Gaussových funkcí, z nichž jedna je rozvinuta dvěma Gaussovými funkcemi, druhá je tvořena jednou Gaussovou funkcí. Nejčastěji používaná báze tohoto typu je 6-31g.

Distribuce náboje kolem atomu v molekule je většinou narušena v důsledku přitažlivých sil atomů sdílejících vazebné elektrony. Například elektronový oblak kolem izolovaného atomu vodíku je rovnoměrně rozprostřen okolo jádra, zatímco elektrony vázaného vodíku jsou přitahovány k jádru vazebného atomu. Tato deformace může být vystihnuta přidáním charakteru orbitalu typu p do orbitalu typu 1s izolovaného atomu. Proto se zavádí tzv. **polarizační funkce** do báze. Polarizační funkce mají vyšší magnetické kvantové číslo a korespondují s p orbitály pro vodík a d orbitály pro prvky s hlavním kvantovým číslem jedna a dva. Použití polarizační funkce se značí hvězdičkou (*). Tedy báze 6-31g* odpovídá bázi 6-31g s polarizačními funkcemi typu d na atomech těžších než vodík.

Dvě hvězdičky u báze 6-31g** značí použití polarizačních funkcí (typu p) i pro atomy vodíku. V odborné literatuře se také můžete setkat s označením 6-31g(d) nebo 6-31g(d,p) pro uvedené báze.

Neschopnost výše zmíněných bází popsat systémy jako jsou třeba ionty nebo systémy obsahující volný elektronový pár, který má velkou elektronovou hustotu daleko od jádra, je v důsledku malé amplitudy Gaussových funkcí ve velkých vzdálenostech od jádra. Proto se zavádí **difúzní funkce** do báze atomových orbitalů. Pro označení těchto bází se používá znak plus (+), tedy báze s difúzními funkcemi jen například 3-21+g, která obsahuje jednu sadu typu s a jednu sadu typu p. Přidáním druhého znaku plus, tedy například báze 3 21++g značí, že difúzní funkce jsou použity i pro atom vodíku.

Na této úrovni zápis začíná být lehce nepřehledný. Například báze 6-311++g(3df,3pd) používá „single zeta“ pro vnitřní orbitály a „triple zeta“ pro valenční orbitály s difúzními funkcemi pro všechny atomy. „(3df,3pd)“ značí použití tří sad funkcí typu d a jednu sadu funkcí typu f pro atomy v první řádce periodické tabulky a tři sady funkcí typu p a jednu sadu funkcí typu d pro atomy vodíku.

Molekulové orbitály φ_i v metodě HF nejčastěji popisujeme přístupem *Molecular orbitals - linear combination of atomic orbitals* (MO-LCAO), tj. modelujeme je jako lineární kombinaci atomových orbitalů χ_j s koeficienty c_{ij} .

$$\varphi_i = \sum_j c_{ij} \chi_j.$$

Během cvičení budeme využívat hlavně báze STO-3g a 3-21g, které obsahují pouze omezený počet atomových orbitalů a jsou vhodné pro ryze kvalitativní výpočty, např. pro pozorování trendů v periodách. Pro menší molekuly použijeme bázi 6-31g*, která pro valenční elektrony obsahuje dvě sady atomových orbitalů a navíc také polarizační funkce pro těžké atomy (tj. všechny atomy kromě vodíku). Tato báze je relativně kvalitní a je ji možno označit za nejmenší bází použitelnou pro kvantitativní výpočty.

Spinová multiplicita

Při popisu elektronové struktury přiřazujeme elektronům dvě různé hodnoty spinu, +1/2 a -1/2 (v jednotkách $\hbar$). Tak můžeme elektrony podle hodnoty spinu rozdělit na elektrony alfa (o počtu n_α) a beta (o počtu n_β). **Celkový spin** systému S je definován jako:

$$S = \frac{1}{2} (n_\alpha - n_\beta).$$

Spinovou multiplicitu molekuly z celkového spinu S snadno dopočteme jako:

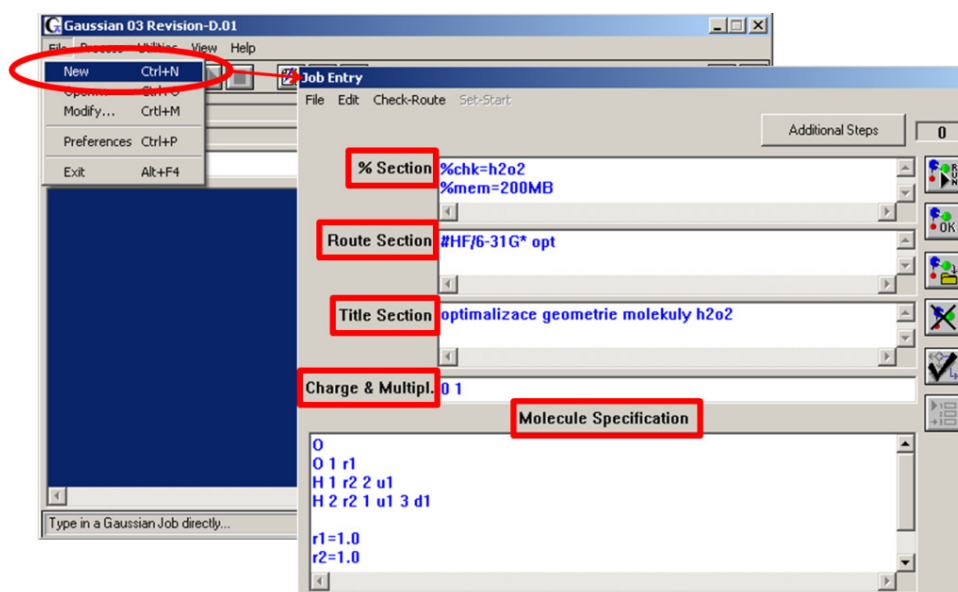
Podle hodnoty spinové multiplicity říkáme, že atom či molekula se nachází ve stavu singletovém (multiplicita 1), dubletovém (2), tripletovém (3) atd.

Praktická část

Během cvičení budete používat programy *Gaussian03*,^[1] verzi pro Windows (G03W), a grafický program *GaussView* pro zobrazení výsledků. Vstupní soubor do programu G03W je možné vytvořit dvěma způsoby: jednak ho zapsat ručně přímo v G03W, jednak ho vytvořit pomocí programu *Gaussview*. Obě dvě možnosti budou nyní krátce popsány.

Gaussian 03

Při psaní vstupních dat do programu G03W vyvoláme nové okno (nabídka „File → New“) a vyplňujeme informace do následujících sekcí:

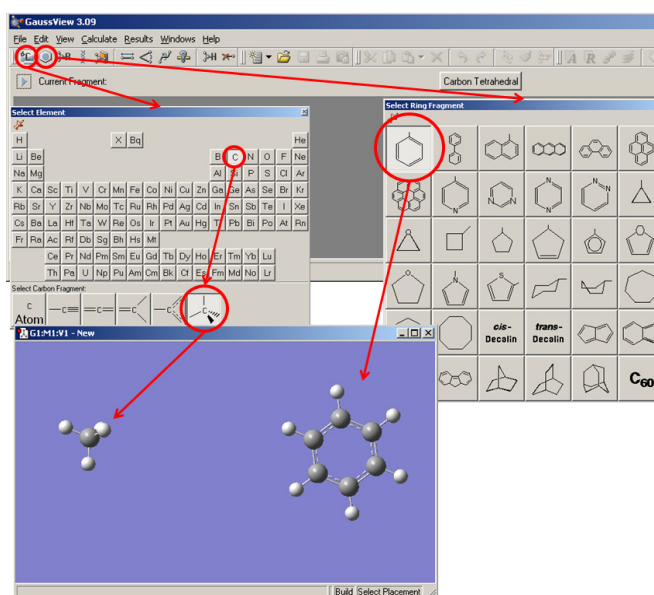
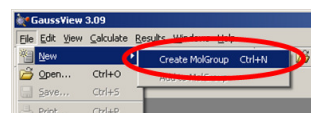


- **% Section** – Technické informace, například velikost paměti (%mem), vytvoření souboru s různými průběžnými výsledky (*checkpoint file*, %chk). Tuto řádku je možné nechat prázdnou.
- **Route Section** – Informace o metodě výpočtu, bázi atomových orbitalů a konkrétní úloze (optimalizace, výpočet elektronového spektra apod.). Řádek začíná křížkem, poté následuje metoda výpočtu a báze, poté konkrétní úloha (výpočet energie se provádí automaticky). Například pro optimalizaci geometrie metodou HF s bázi STO-3g zadáme #HF/STO-3g Opt.

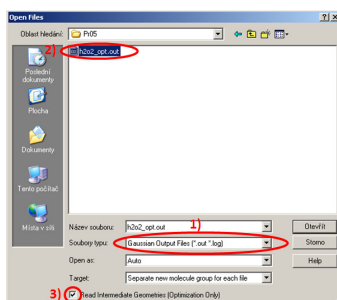
- **Title Section** – Libovolný komentář (když se vynechá, nebude vstup fungovat).
- **Charge & Multipl.** – Náboj a multiplicita systému. Např. pro nenabitý singlet 0 1, pro kationty a dublet 1 2.
- **Molecule Specification** – geometrie systému (Z-matice či kartézské koordináty).

GaussView

Při tvorbě geometrie pomocí programu *GaussView* si nejprve vytvoříme nové okno („File → New → Create MolGroup“). Poté si pomocí prvních ikoněk na liště (Element Fragment, Ring Fragment) volíme požadované části molekuly a „naklikáme“ si je do okna. U jednotlivých prvků z periodické tabulky lze vybrat typy vazeb (ve spodní části tabulky po kliknutí na atom), kterými bude atom vázán k okolním prvkům. Na konec neobsazených jednoduchých vazeb je automaticky přidán atom vodíku. Další funkční skupinu molekuly přidáme tím, že po výběru nového atomu klepneme na atom, který chceme nahradit vybranou skupinou. Například, pokud chceme ethan, vybereme čtyřvazný uhlík a klikneme kamkoliv na plochu. Následně nahradíme jeden atom vodíku, opět kliknutím, dalším čtyřvazným atomem uhlíku.

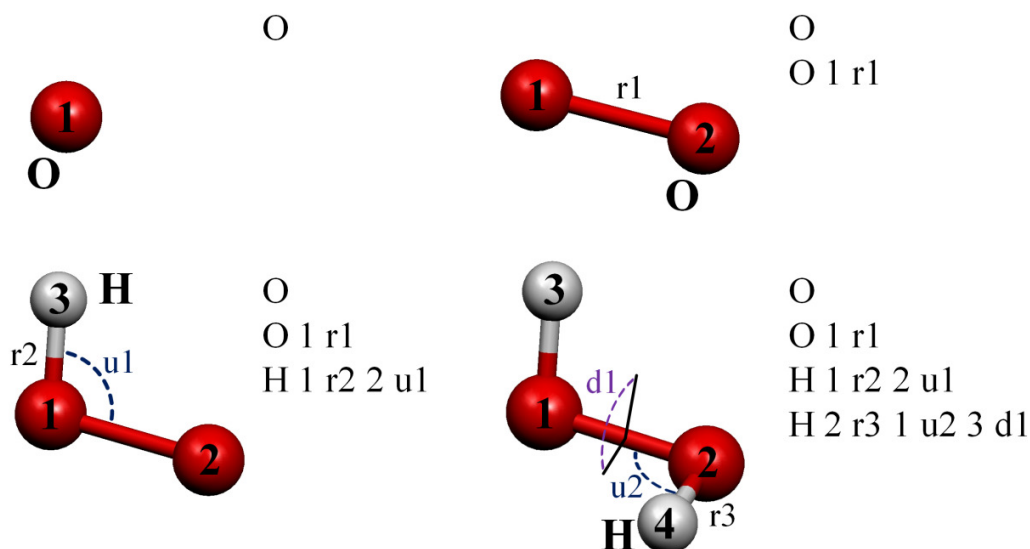


Vzniklou geometrii uložíme („File → Save...“) jako soubor typu „Gaussian Input File“. Ten si poté otevřeme v programu G03W („File → Open...“). Soubory, které získáme jako výstup z programu *Gaussian* (s příponou „out“), můžeme opět otevřít v *GaussView* („File → Open...“) jako souboru typu „Gaussian output files“. Pro sledování změny geometrie během optimalizace zaškrtněte možnost „Read Intermediate Geometries“.



Z-matice

Při popisu geometrie systému můžeme použít tzv. **vnitřní souřadnice**. Místo kupř. kartézských souřadnic tak popisujeme systém pomocí jeho vnitřních parametrů: vazebných délek, úhlů a dihedrálních úhlů. Počet těchto vnitřních souřadnic činí $3N - 6$ pro nelineární a $3N - 5$ pro lineární systémy, kde N je počet atomů.



Obrázek 1.2: Schematické znázornění výstavby Z-matice pro molekulu peroxidu vodíku.

Z-matici vytvoříme tak, že na každou řádku napíšeme nejprve jméno atomu a poté vyznačíme jeho napojení na již zapsané atomy, které značíme čísly podle jejich pořadí. Pozici atomu definujeme pomocí proměnných, jejichž hodnoty zapíšeme ihned za Z-matici po vynechání jedné řádky. Níže je uveden příklad molekuly peroxidu vodíku (viz obr. 1.2).

O	(první atom kyslíku)
O 1 r1	(druhý atom kyslíku, vázaný k prvnímu vazbou délky r1)
H 1 r2 2 u1	(první atom vodíku, délka vazby H-O je r2, úhel H-O-O je u1)
H 2 r3 1 u2 3 d1	(druhý atom vodíku, délka vazby H-O je r3, úhel H-O-O je u2, dihedrál H-O-O-H je d1)
r1=1.0	(definice proměnných)

d1=100.0

Klíčová slova G03W pro první cvičení

Opt	Optimalizace geometrie.
-----	-------------------------

Úkoly

1. Vypočítejte energii atomu vodíku metodou HF/6-31g*. Nezapomeňte, že vodík má jeden nespárovaný elektron, tj. jde o dublet. Po doběhnutí výpočtu najdete výslednou energii v závěrečném soupisu parametrů výpočtu jako HF =

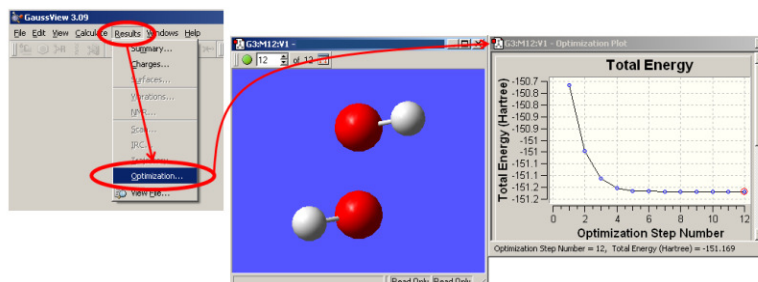
```

1|1|UNPC-UNK|SP|UHF|6-31G(d)|H1(2)|PCUSER|24-Feb-2010|17:20:32|6-31G*||F
sfd|0,2|H|Version=16324-G03Rev0.1|State=2-0|HF=-0.0060000|0.75
|S2=f=0.1|S2A=0.75|RMSD=1.284e-007|Thermal=0.0|Dipole=0.000000000000|
H1)|||0
CONFIDENCE: THAT QUANT ASSURED FEELING YOU HAVE
JUST BEFORE YOU FALL FLAT ON YOUR FACE.
Job cpu time: 0 days 0 hours 0 minutes 11.0 seconds.
File lengths (MBytes): RWF= 11 Int= 0 D2E= 0 Chk= 7 Scr=
1
Normal termination of Gaussian 03 at Wed Feb 24 14:20:32 2010.

```

2. Spočítejte energii molekuly vodíku metodou HF/6-31g* pro vazebné vzdálenosti 0.7, 0.75, 0.8, 0.85, 0.9 a 0.95 (v Ångströmech). Vyneste si vypočtené energie do grafu. Jakou odhadujete rovnovážnou vazebnou vzdálenost?
3. Zoptimalizujte molekulu vodíku na téže úrovni (klíčové slovo Opt vložené za definici metody a báze). Jaká je její vazebná energie, tj. jaký je rozdíl energie molekuly H_2 a dvou molekul H?
4. Zapište Z-matici molekuly vody (uvažujte, že je molekula symetrická, tj. obě vazby O–H jsou stejně dlouhé). Spočítejte její energii na úrovni HF/6-31g* pro délky vazby O–H 0.9, 0.95 a 1.0 a úhly H–O–H 100.0, 105.0, 110.0 (celkem 9 bodů). Odhadněte rovnovážnou vzdálenost. Zoptimalizujte.

5. Zapište Z-matici peroxidu vodíku. Zoptimalizujte ji a prohlédněte si průběh optimalizace v programu GaussView.



Příklady k procvičení

1. Vytvořte Z-matici ethanu a ethenu. Najděte optimální geometrické parametry v Z-matici. Následně vypočtěte změnu energie s prodlužováním C–C a C=C vazby. Kterou je těžší protáhnout či rozbít? Úroveň výpočtu HF/6-31g*.
2. Najděte optimální geometrii molekul H₂S a H₂Se a následně porovnejte s geometrií molekuly vody. Určete, jak se vyvíjí velikost vazebného úhlu H–X–H. Úroveň výpočtu HF/6-31g*.
3. Napište Z-matici etanolu a zoptimalizujte. Úroveň výpočtu HF/6-31g*.

2. Kapitola – Topologie nadplochy potenciální energie molekul

Teoretická část

Bornova-Oppenheimerova aproximace

Atomová jádra jsou více než 1800 krát těžší než elektrony ($m_p \sim 1836 m_e$). Můžeme tedy předpokládat, že se elektrony každému pohybu jader velmi rychle přizpůsobí. Tato myšlenka je základem tzv. **Bornovy-Oppenheimerovy aproximace**. Při řešení Schrödingerovy rovnice pak považujeme jádra za nehybná a hledáme co nejvýhodnější uspořádání elektronů v poli stacionárních jader. Formálně tuto myšlenku zapíšeme tak, že vlnovou funkci systému rozložíme do jaderné a elektronové části:

$$\Psi_{\text{systém}} = \psi_{\text{jad}} \psi_{\text{el}}.$$

Pro elektronovou část pak hledáme vlnovou funkci jako vlastní funkci elektronového Hamiltoniánu (viz minulé cvičení):

$$\hat{H}_{\text{el}} \psi_{\text{el}} = E_{\text{el}}(\vec{R}) \psi_{\text{el}}.$$

Jádra se poté pohybují po nadploše dané $E_{\text{el}}(\vec{R})$ s kinetickou energií danou operátorem $\hat{T}_{\text{jad}}$:

$$[\hat{T}_{\text{jad}} + E_{\text{el}}] \psi_{\text{jad}} = E \psi_{\text{jad}}.$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + E_{\text{el}} \right] \psi_{\text{jad}} = E \psi_{\text{jad}}.$$

Bornova-Oppenheimerova aproximace je používána v drtivé většině aplikací teoretické chemie. Selhává v případech, kdy jednotlivé elektronové stavy leží energeticky blízko (např. při nezářivých přechodech ve fotochemii), poté je nutné zahrnout sprzęžení mezi jednotlivými stavy. Důležitý je nicméně fakt, že pro většinu praktických výpočtů je Bornova-Oppenheimerova aproximace zcela postačující, a v tomto textu ji budeme vždy uvažovat.

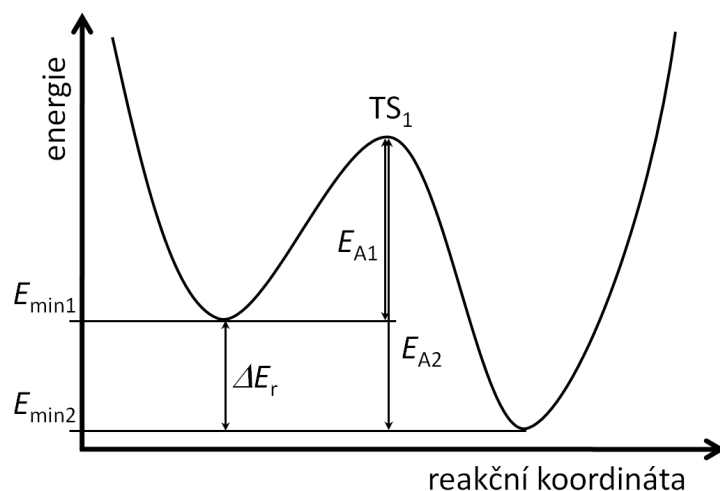
Nadplocha potenciální energie

Nelineární molekula o N atomech má celkem $3N - 6$ vnitřních souřadnic a linární molekula jich má $3N - 5$. Můžeme si tedy představit $3N - 6$ rozměrný prostor, ve kterém každý bod reprezentuje určitou geometrii systému. Pomocí metod kvantové chemie (například

výpočtem na Hartreeho-Fockové úrovni) pak můžeme každému bodu prostoru přiřadit určitou hodnotu elektronové energie E_{el} . Těto konstrukci říkáme **nadplocha potenciální energie** (*potential energy surface*, PES) a chemické přeměny molekul si můžeme představit jako “cestování” po této nadploše. Stejně tak se po této nadploše pohybujeme, pokud například minimalizujeme geometrii molekuly. Zdůrazněme, že představu nadplochy potenciální energie je možno zavést pouze díky Bornově-Oppenheimerově aproximaci.

Na energetické nadploše můžeme najít řadu významných bodů. Nejdůležitějšími body jsou ty, které jsou minimy funkce energie ve všech souřadnicích ($3N - 6$ pro nelineární systém, $3N - 5$ pro lineární) – nazýváme je **lokálními minimy** a reprezentují stabilní seskupení atomů. Body, které jsou minimy funkce energie ve všech souřadnicích s výjimkou jediné, která představuje maximum, nazýváme **sedlovými body prvního řádu**. Jde o tranzitní stavy, tj. nejvyšší body ležící na spojnici dvou lokálních minim. Sedlové body vyššího řádu nemají chemický význam.

Účelem dnešního cvičení je zorientovat se na nadploše potenciální energie pomocí nástrojů kvantové chemie. Na obrázku 2.1 je načrtnut jednodimenzionální řez modelovou nadplochou potenciální energie společně s veličinami, které nám teoretická chemie může poskytnout. Řez je veden podél význačné souřadnice nazývané **reakční koordináta**. Ta nám ukazuje směr reakce od reaktantů přes tranzitní stav k produktům. Například v případě reakce $H_2 + Cl \rightarrow H + HCl$ odpovídá reakční koordináta přesunu atomu vodíku z molekuly H_2 na HCl . Je vyvinuta řada nástrojů, které umožňují přímo analyzovat směr a délku reakční koordináty (např. IRC – *intrinsic reaction coordinate*), těmi se ovšem budeme zabývat podrobněji v páté kapitole.



Obrázek 2.1: Řez modelovou nadplochou potenciální energie.

Hlavní informací, kterou nám kvantově chemický výpočet o chemických reakcích poskytuje, je jejich energetika. Mimo energií výchozího a konečného stavu (E_{min1} a E_{min2}) je

můžeme vypočítat také pozici tranzitního stavu (TS) jako bodu s nejvyšší energií podél optimální cesty od reaktantů k produktům. Rozdíl energie výchozích a konečných látek se nazývá **reakční energie** (ΔE_r). Energii, kterou je potřeba dodat ke spuštění chemické reakce, říkáme **aktivační energie** (E_{A1}). Výpočet reakční energie je hlavním tématem této kapitoly.

Optimalizace molekulové geometrie

Pokud chceme počítat vlastnosti molekul, musíme tedy nejprve lokalizovat jejich rovnovážné struktury neboli minima na nadploše potenciální energie. Jinými slovy, chceme nalézt minimum elektronové energie E_{el} v závislosti na souřadnicích jader, které tvoří molekulu. Konceptně nejjednodušším přístupem je rozvinout energii v okolí minima $\vec{x}_0$ do Taylorovy řady, přičemž uvažujeme pouze příspěvky do druhého řádu:

$$\begin{aligned} E_{el}(\vec{x}) &= E_{el}(\vec{x}_0) + \frac{\partial E_{el}}{\partial \vec{x}}(\vec{x} - \vec{x}_0) + \frac{1}{2}(\vec{x} - \vec{x}_0) \frac{\partial^2 E_{el}}{\partial \vec{x}^2}(\vec{x} - \vec{x}_0) = \\ &= E_{el}(\vec{x}_0) + \vec{g}(\vec{x} - \vec{x}_0) + \frac{1}{2}(\vec{x} - \vec{x}_0) \mathbf{H}(\vec{x} - \vec{x}_0). \end{aligned}$$

V předchozí rovnici jsme zavedli gradient $\vec{g}$, symbolizující vektor derivací energie podle souřadnic, a matici $\mathbf{H}$ (označovanou jako **Hessova matice** či **Hessián**), která obsahuje druhé derivaci energie (podotýkáme, že její značení je shodné s maticovou reprezentací Hamiltoniánu!):

$$\begin{aligned} g_i &= \frac{\partial E_{el}}{\partial x_i}, \\ H_{ij} &= \frac{\partial^2 E_{el}}{\partial x_i \partial x_j}. \end{aligned}$$

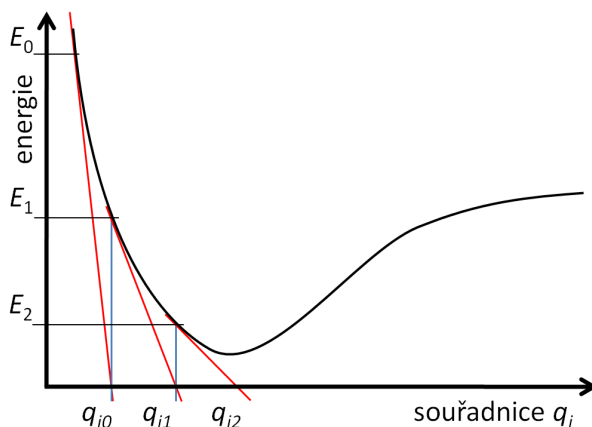
Analogický rozvoj jako v případě elektronové energie můžeme zavést pro hodnotu gradientu v bodě $\vec{x}$:

$$\vec{g}(\vec{x}) = \vec{g}(\vec{x}_0) + \mathbf{H}(\vec{x} - \vec{x}_0).$$

Nutnou podmínkou stacionárního bodu (a tedy i lokálního minima) je nulová hodnota gradientu, tj. $\vec{g}(\vec{x}_0) = \vec{0}$. Z předchozí rovnice pak získáme (za předpokladu, že k matici $\mathbf{H}$ existuje inverzní matice $\mathbf{H}^{-1}$):

$$\vec{x}_0 = \vec{x} - \mathbf{H}^{-1} \vec{g}(\vec{x}).$$

Známe tak směr, kterým se musíme pohnout, aby došlo k poklesu energie. Závislost energie na souřadnicích molekul je samozřejmě obecně složitější než kvadratická, a tak je potřeba při hledání minima energie postupovat iteračně (viz obr. 2.2).



Obrázek 2.2: Několik kroků optimalizace při hledání minima v jedné dimenzi.

Povaha stacionárních bodů na nadploše potenciální energie

Hessián $\mathbf{H}$, tj. matici druhých derivací, jsme výše použili pouze jako nástroj pro optimalizaci molekulové geometrie. Ve skutečnosti nám však Hessián umožňuje analyzovat i povahu daného stacionárního bodu. Situace je analogická analýze funkce jedné proměnné – u té platí, že minimum je charakterizováno nulovou hodnotou první derivace a kladnou hodnotou derivace druhé. Analogií těchto podmínek pro funkci mnoha proměnných je nulovost vektoru gradientu $g(\vec{x}_0)$ a požadavek, aby všechna tzv. vlastní čísla matice $\mathbf{H}$ byla kladná.

Vlastní čísla (*eigenvalues*) je možné získat procedurou, která se nazývá **diagonalizace matice**. Při ní hledáme řešení rovnice:

$$\mathbf{H}\vec{q}_j = \Lambda_j\vec{q}_j.$$

kde Λ_j je vlastní hodnota příslušná tzv. vlastnímu vektoru $\vec{q}_j$. Množinu vlastních vektorů můžeme uspořádat do matice a potom získáme obdobu předchozí rovnice

$$\mathbf{H}\mathbf{q} = \mathbf{\Lambda}\mathbf{q}.$$

kde $\mathbf{q}$ nyní představuje matici vlastních vektorů a $\mathbf{\Lambda}$ je diagonální matice (tj. matice s nenulovými prvky pouze na diagonále) obsahující vlastní čísla.

Matice vlastních čísel $\mathbf{\Lambda}$ nám pomůže při analýze povahy stacionárních bodů: pokud jde o lokální minimum, jsou všechna její čísla kladná. Pokud je jedno z čísel záporné, jde o tzv. sedlový bod prvního řádu (z chemického hlediska představuje tento bod tranzitní stav).

Vlastní čísla a vlastní vektory Hessiany matice mají ještě další fyzikální význam, jak nyní ukážeme.

Vibrační analýza

Zopakujme si nejprve vlastnosti klasického **harmonického oscilátoru**. V něm působí na molekulu síla F opačná k aktuální výchylce z minima x a úměrná silové konstantě k . Z druhého Newtonova zákona je síla také rovna násobku zrychlení $\ddot{x}$ a redukované hmotnosti μ :

$$F = -kx = \mu\ddot{x}.$$

Řešením této rovnice získáme pro pohyb oscilátoru v čase s amplitudou A , frekvencí f a fází φ :

$$x(t) = A \cos(2\pi ft + \varphi) = A \cos\left(\sqrt{\frac{k}{\mu}} t + \varphi\right).$$

Potenciální energii harmonického oscilátoru vypočítáme jako integrál působící síly, celkovou energii poté vyjádříme jako součet kinetické a potenciální složky:

$$E_{pot} = - \int F dx = \frac{1}{2} kx^2,$$

$$E = E_{kin} + E_{pot} = \frac{1}{2} m\dot{x}^2 + \frac{1}{2} kx^2,$$

Vraťme se nyní k molekulám. Při analýze pohybu molekuly vycházíme z Hamiltoniánu H , definovaným jako součet kinetické a potenciální energie:

$$H = E_{kin} + E_{pot}.$$

Předpokládejme, že se atomová jádra pohybují po nadploše potenciální energie pouze v okolí lokálního minima. Poté se můžeme v Taylorově rozvoji potenciální energie omezit na kvadratické členy (relativní energii minima můžeme volit jako nulovou, první derivace je v minimu nulová, třetí a vyšší členy zanedbáváme), kinetická energie je dána obvyklým předpisem:

$$H = \frac{1}{2} m\dot{\vec{x}}^2 + \frac{1}{2} (\vec{x} - \vec{x}_0) \frac{\partial^2 E_{el}}{\partial \vec{x}^2} (\vec{x} - \vec{x}_0).$$

Bez hlubších podrobností uvedme, že členy vystupující v této rovnici je možno převést do maticové formy – zavedeme přitom matici atomových hmotností $\mathbf{M}$ – a diagonalizovat za použití matic vlastních vektorů $\mathbf{q}$ a vlastních čísel $\mathbf{\Lambda}$: [2]

$$H = \frac{1}{2}(\dot{\mathbf{x}}\mathbf{M}\dot{\mathbf{x}} + \mathbf{xHx}) = \frac{1}{2}(\dot{\mathbf{q}}^2 + \mathbf{q}\mathbf{\Lambda}\mathbf{q}) = \sum_{i=1..3N} \frac{1}{2}(\dot{q}_i^2 + \Lambda_{ii}q_i^2).$$

Vidíme tedy, že pohyb celé molekuly byl rozložen do $3N$ nezávislých harmonických oscilátorů o jednotkové efektivní hmotnosti (hmotnosti atomů jsou ovšem nyní zahrnuty do **transformovaných souřadnic $\mathbf{q}$**). Z předchozí rovnice by nyní měl být zřejmější význam vlastních čísel a vlastních vektorů Hessovy matice: $\mathbf{q}$ symbolizuje tzv. normální módy, tj. směry pohybu příslušných vibrací, $\mathbf{\Lambda}$ představuje matici druhých mocnin úhlových frekvencí ω jednotlivých harmonických oscilátorů:

$$\Lambda_{ii} = \omega_i^2.$$

Analogicky ke klasickému harmonickému oscilátoru je možné vyjádřit úhlovou frekvenci pomocí silové konstanty k a efektivní hmotnosti m_{eff} :

$$\omega = 2\pi\nu = \sqrt{\frac{k}{m_{\text{eff}}}}.$$

Analýzou matice druhých derivací tedy získáváme přímo informace o vibračních stavech molekuly a také charakteru jednotlivých pohybů. Z celkového počtu $3N$ vlastních čísel Hessiánu budou 3 připadat na translační pohyb molekuly a další 3 na pohyb rotační (2 v případě lineární molekuly, protože rotace kolem osy molekuly nemění kvantový stav molekuly). Analýze vibračních spekter bude věnována vlastní kapitola, zde pouze zmiňme, že energie harmonického oscilátoru je kvantována a kvantum vibrační energie závisí na frekvenci příslušné vibrace ($\hbar$ je redukovaná Planckova konstanta, tj. $1,0546 \cdot 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$):

$$\Delta E = \hbar\omega.$$

Energie nulového bodu (zero-point energy)

Pokud je klasická částice (kámen, míč) o nulové kinetické energii umístěna do potenciálu tvaru kvadratické funkce (jámy), zůstane nehybně stát v jeho minimu. Molekuly se ovšem takto chovat nemohou. V kvantovém světě platí **princip neurčitosti** (nemožnost určit zároveň polohu a hybnost částice) a pokud by molekula přišla o veškerou svou energii a byla

lokalizována v minimu, princip neurčitosti by vyžadoval nekonečnou standardní odchylku v hybnosti. Tento paradox je vyřešen tak, že molekula o určitou část své energie nikdy přijít nemůže. Tato „zbytková“ energie je nazývána **energie nulového bodu** (*zero-point energy*, ZPE) a rigorózně se odvozuje při kvantově mechanické analýze harmonického oscilátoru.

V případě kvantového harmonického oscilátoru je možné vyjádřit energii nulového bodu pro každou vibraci jako:

$$E_{\text{ZPE},i} = \frac{1}{2} \hbar \omega_i.$$

Pro N -atomovou molekulu je celková energie nulového bodu dána jako součet přes všechny vibrace:

$$E_{\text{ZPE}} = \sum_{i \in \text{vib}} \frac{1}{2} \hbar \omega_i.$$

Energie nulového bodu je tedy jakási vnitřní energie molekuly, která je v molekule přítomna vždy, i za limitní teploty 0 K. Je opravou k elektronové energii, která může mít i přes svou zdánlivě zanedbatelnou velikost značný vliv. Jednoduchou ilustrací významu energie nulového bodu při výpočtu reakčních energií je tzv. rovnovážný izotopový efekt.

Výpočet reakční energie

Shrňme nyní celý postup nutný k výpočtu reakční energie. Předpokládejme přitom, že již máme zvolenou kvantově chemickou metodu a bázi, v níž hodláme výpočty provádět.

1. Zoptimalizujeme geometrii všech atomů a molekul, které se reakce účastní.
2. Pro každou částici provedeme vibrační analýzu pomocí diagonalizace Hessovy matice **H**. Pokud hledáme lokální minimum, požadujeme, aby všechna její vlastní čísla byla kladná.
3. Vypočteme reakční energii, tj. sečteme elektronové energie E_{el} jednotlivých částic vynásobené jejich stechiometrickými koeficienty ν_i :

$$\Delta E = \sum_{i \in \text{mol}} \nu_i E_{\text{el},i}.$$

Připomeňme, že stechiometrické koeficienty ν_i jsou definovány jako kladné v případě produktů, záporné pro reaktanty.

4. Vypočtenou reakční energii opravíme o energie nulového bodu, sčítané přes všechny molekuly i a všechny frekvence j :

$$\Delta E_{\text{ZPE}} = \sum_{i \in \text{mol}} v_i \sum_{j \in \text{vib}} \frac{1}{2} \hbar \omega_{i,j}.$$

Praktická část

Výpočet energie podél jednoho geometrického parametru

Nadplochu potenciální energie můžeme poznávat např. díky řezům ve směru určité souřadnice, zatímco ostatní proměnné držíme konstantní. To můžeme v G03W provést pomocí klíčového slova „Scan“. V Z-matici poté definujeme danou souřadnici pomocí počáteční hodnoty, počtu kroků a přírůstku v jednom kroku. Například při zápisu „r1 1.0 10 0.1“ nebo „r1=1.0,10,0.1“ (oba jsou ekvivalentní) měníme vazebnou vzdálenost r1 od hodnoty 1.0 do hodnoty 2.1 s krokem 0.1 (vše v Ångströmech).

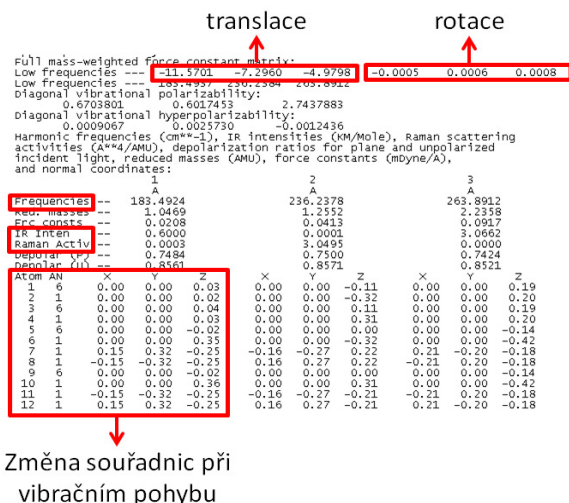
Výpočet vibračních frekvencí a normální módů

Pokud jsme našli stacionární bod na nadploše potenciální energie, je třeba ověřit, jaký je jeho charakter. K tomuto účelu použijeme klíčové slovo „Freq“, která nám provede vibrační analýzu dané geometrie. Poznamenejme, že je nesmyslné provádět vibrační analýzu na nestacionární body, protože transformace souřadnic do hmotnostně vážených není pro tyto body platná. Z toho mj. vyplývá, že vibrační analýzu musíme provádět na stejné úrovni, na které jsme stacionární bod našli.

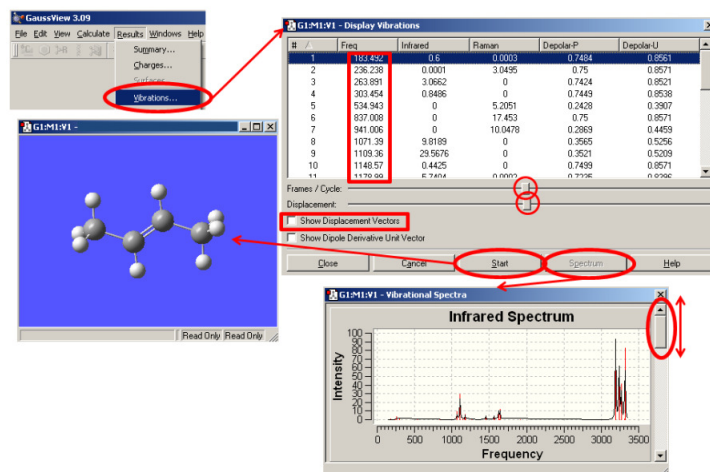
Každá molekula má $3N$ stupňů volnosti, kde N je počet atomů v molekule. Z toho 3 jsou translační stupně volnosti (směr os x , y a z), 3 (2 pro lineární molekuly) patří rotaci (otáčení kolem os x , y a z) a zbytek jsou tzv. vibrační módy, tedy $3N - 6$ (nebo $3N - 5$) stupňů volnosti. Klíčovým slovem „Freq“ *Gaussian* vypočte hodnoty těchto vibračních módů („Frequencies“, v cm^{-1}) a dále určí intenzitu jednotlivých pohybů jak v infračervené („IR Inten“), tak i v Ramanově spektroskopii („Raman Activ“). Dále je uveden vektor posunu jednotlivých atomů v molekule pro daný pohyb v kartézských souřadnicích.

Z hodnot frekvencí jednotlivých vibračních módů lze usoudit, jaký stacionární bod daná geometrie představuje. Pro lokální minimum na nadploše potenciální energie musí všechny frekvence být reálné (kladné). Imaginární frekvence *Gaussian* značí zápornou hodnotou. Tranzitní stav (sedlový bod prvního řádu) má právě jednu frekvenci imaginární, tedy v zápisu programu *Gaussian* zápornou. Pokud vypočtená geometrie má více než jednu

imaginární frekvenci, pak daná geometrie nepředstavuje chemicky významný bod na nadploše potenciální energie a je třeba dále hledat optimální strukturu.



V některých složitějších případech je hledání optimální struktury velmi obtížné. V případě, že jsme našli tranzitní stav místo minim, tak se pro další optimalizaci vyplatí posunout geometrii právě ve směru pohybu imaginární frekvence. Takto upravená struktura by nás měla dovést blíže k lokálnímu minimu.



Program *GaussView* je schopen zobrazit pohyb atomu pro vybraný mód. Stačí otevřít výstupní soubor z výpočtu frekvencí a vybrat „Results → Vibrations...“. V tabulce vyberte požadovaný mód (v kolonce „Freq“ jsou vypsány hodnoty vibrací v cm⁻¹) a klepněte na tlačítko start. V tento moment by se měla molekula rozpohybovat ve směru vibračního módu. Posuvníky lze měnit rychlost kmitání na obrazovce („Frames / Cycle“) a výchylku pohybujících se atomů („Displacement“). Zaškrtnutím políčka „Show Displacement Vectors“ se zobrazí vektory ve směru pohybu atomů pro vybraný vibrační mód. Klepnutím na tlačítko „Spectrum“ vyskočí další okno, kde naleznete vibrační a Ramanovo spektrum. Pokud ve

spektru kliknete na pík, tak se příslušný vibrační pohyb zobrazí v okně s molekulou. Takto lze snadno vyčíst, jaké pohyby přísluší intenzivním píkům ve spektru.

Klíčová slova G03W pro 2. cvičení

Scan	Provede řez nadplochou potenciální energie podél vybrané souřadnice.
Opt	Optimalizace geometrie.
Opt=(TS,EF)	Optimalizace geometrie do tranzitního stavu metodou „eigenvalue-following“.
Freq	Provede vibrační analýzu a vypočte thermochemické vlastnosti systému.

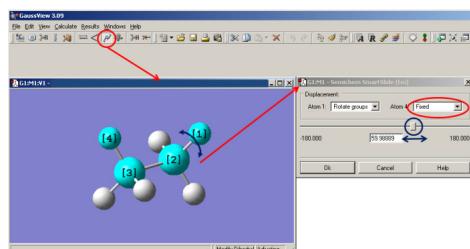
Úkoly

- Vraťme se k již počítané molekule peroxidu vodíku a zoptimalizujte jeho geometrii pro hodnoty dihedrálního úhlu 0.0, 120.0 a 180.0 Jaké jsou hodnoty tohoto úhlu po optimalizaci? Jaké energie přísluší těmto geometriím? Úroveň výpočtu HF/6-31g*.
- Zkonstruuje nyní graf potenciální energie peroxidu vodíku v závislosti na dihedrálním úhlu H–O–O–H pomocí klíčového slova Scan. Pro vazby a úhly v molekule využijte optimální hodnoty získané v předchozím úkolu, dihedrální úhel měňte od 0.0 do 360.0, krokem po 10.0 (v Z-matici nahraďte definici úhlu d1=100.0 řádkou d1=0.0,35,10.0). Z přehledné tabulky na konci výstupního souboru vytvořte v programu *Excel* graf (řez nadplochou potenciální energie). Úroveň výpočtu HF/6-31g*. (Údaje uvedené v ilustrujícím obrázku přísluší jinému výpočtu.)
- Vypočtete energie střídavé a zákrytové konformace ethanu. Dihedrální úhel H-C-C-H měňte pomocí volby „Modify Dihedral“ v *GaussView*. Je zákrytová konformace lokálním minimem? Jaká je bariéra přechodu střídavá-zákrytová-střídavá konformace? Odhadněte, s jakou pravděpodobností bude k tomuto přechodu docházet při pokojové teplotě ($e^{-\Delta E/RT}$). Úroveň výpočtu HF/STO-3g.

Scan completed.

Summary of the potential surface scan

N	d1	E
1	0.0000	-79.14388
2	10.0000	-79.14400
3	20.0000	-79.14400
4	30.0000	-79.14576
5	40.0000	-79.14783
6	50.0000	-79.14782
7	60.0000	-79.14811
8	70.0000	-79.14782
9	80.0000	-79.14783
10	90.0000	-79.14596
11	100.0000	-79.14400
12	110.0000	-79.14400
13	120.0000	-79.14388
14	130.0000	-79.14400
15	140.0000	-79.14400
16	150.0000	-79.14596
17	160.0000	-79.14783
18	170.0000	-79.14782
19	180.0000	-79.14811
20	190.0000	-79.14782
21	200.0000	-79.14783
22	210.0000	-79.14596
23	220.0000	-79.14400
24	230.0000	-79.14400
25	240.0000	-79.14596
26	250.0000	-79.14400
27	260.0000	-79.14400
28	270.0000	-79.14596
29	280.0000	-79.14783
30	290.0000	-79.14782
31	300.0000	-79.14811
32	310.0000	-79.14782
33	320.0000	-79.14783
34	330.0000	-79.14596
35	340.0000	-79.14400
36	350.0000	-79.14400



4. Modelujte potenciál generovaný otáčením $=CH_2$ skupiny kolem $C=C$ vazby ethenu (pomocí klíčového slova Scan měníme dihedrální uhel $=CH_2$ skupiny) a porovnejte získána data s výsledky příkladu 3 (ethan). Zdůvodněte tvar vypočteného potenciálu. Úroveň výpočtu HF/STO-3g.
5. Porovnejte energie 2-butenu v *cis* a *trans* konformace. Ověřte, zda jsou nalezené struktury minima na nadploše potenciální energie. Úroveň výpočtu HF/STO-3g. Jak se liší energie získané s větší bází 6-31g*?
6. Nalezněte a ověřte tranzitní stav pro tautomerizaci $HCN \rightarrow HNC$ pomocí metody „eigenvalue-following“ (viz klíčová slova pro toto cvičení). Počáteční hodnotu úhlu $N-C-H$ zvolte 60° . Úroveň výpočtu HF/6-31g*.

Příklady k procvičení

1. Vypočtete energie přeměny molekul cykloalkanů na 1-alkeny pro C_3H_6 až C_6H_{12} . Na základě získaných dat určete vývoj Bayerova pnutí pro každý cykloalkan. Úroveň výpočtu HF/6-31g*.
2. Vypočítejte molární zlomek vaničkové a židličkové konformace cyklohexanu při pokojové teplotě pomocí vztahu Arrheniova typu. Úroveň výpočtu HF/6-31g*.
3. Pokuste se nalézt a následně ověřit minima van der Waalsovsky vázaných systémů $(HF)_2$ a $(HF)_3$. Jak silně jsou tyto komplexy vázány (jaká je energie rozpadu na monomery)? Úroveň výpočtu HF/STO-3g.

3. kapitola – Analýza vlnové funkce

Teoretická část

K popisu částic nepoužívá kvantová mechanika klasické veličiny fázového prostoru (tj. polohu a hybnost), ale pracuje s tzv. **vlnovou funkcí**, která může být podle zvolené reprezentace závislá pouze na souřadnicích či pouze na hybnostech. Tato funkce v sobě obsahuje úplnou informaci o vlastnostech zkoumaného systému a lze z ní dobře definovanými postupy tato data získat. S jedním takovým postupem jsme se již jednou setkali, když jsme z vlnové funkce pomocí Hamiltoniánu $\hat{H}$ získali energii molekuly E .

Veličiny, které můžeme získat z vlnové funkce, si můžeme rozdělit do tří tříd:

- a) **Měřitelné veličiny** – sem patří mimo již zmíněné energie například dipólový moment a vyšší členy multipólového rozvoje, elektrostatický potenciál, polarizovatelnost, magnetické vlastnosti nebo optická otáčivost.
- b) **„Chemické“ veličiny** – do této třídy patří neměřitelné, ale z chemického hlediska velmi užitečné veličiny jako je parciální náboj na atomu, řád vazby nebo van der Waalsovský poloměr atomu.
- c) **Pomocné veličiny** – jako pomocné veličiny bychom mohli označit atomové a molekulové orbitály. Přes jejich omezený fyzikální význam (molekulové orbitály je možné mezi sebou měnit tzv. **transformacemi podobnosti** bez ovlivnění fyzikálně měřitelných veličin z nich odvozených) jsou molekulové orbitály ukazatelem reaktivity a umožňují interpretovat např. reakční trendy v rámci různých skupin molekul.

V následujícím textu se omezme – v souladu se dříve zavedenou Bornovou-Oppenheimerovou aproximací – pouze na elektronovou vlnovou funkci, popisující chování elektronů v poli fixovaných jader. Při řešení Schrödingerovy rovnice získáme vlnovou funkci ve formě tzv. **Slaterova determinantu** (viz první cvičení), ve kterém vystupují atomové či molekulové orbitály φ_i . Každý z těchto orbitalů je vlastně jednoelektronová vlnová funkce, rozvinutá do báze vhodně zvolených orbitalů atomových:

$$\varphi_i = \sum_{\mu} c_{i\mu} \chi_{\mu},$$

kde χ_{μ} je atomový orbital báze a $c_{i\mu}$ jemu příslušející koeficient.

Multipólový rozvoj, elektrostatický potenciál a polarizovatelnost

Multipólový rozvoj není nic jiného než Taylorův rozvoj elektrostatického potenciálu V na základě znalosti jeho hodnoty a derivací v jednom bodě. Jednotlivé členy jsou pak postupně definovány jako **celkový náboj** q_{tot} , **dipólový moment** μ , **kvadrupólový moment** Q atd. Nebudeme se zde zabývat postupným odvozováním a rovnou napíšeme konečný tvar multipólového rozvoje společně s definicemi jeho členů:

$$4\pi\epsilon_0 V(R) = \frac{q_{\text{tot}}}{R} + \frac{1}{R^3} \sum_{\alpha=x,y,z} \mu_{\alpha} R_{\alpha} + \frac{1}{R^5} \sum_{\alpha,\beta=x,y,z} Q_{\alpha\beta} (3R_{\alpha}R_{\beta} - \delta_{\alpha\beta}R^2) + \dots,$$

$$q_{\text{tot}} = \sum_i q_i,$$

$$\mu_{\alpha} = \sum_i q_i r_{i,\alpha},$$

$$Q_{\alpha\beta} = \sum_i q_i (3r_{i,\alpha}r_{i,\beta} - \delta_{\alpha\beta}r_i^2),$$

kde δ_{ij} je **Kroneckerovo delta** ($\delta_{ij} = 1$, pokud $i = j$, jinak $\delta_{ij} = 0$). Dipólový moment je vektorová veličina, kvadrupólový moment je tenzor.

Multipólový rozvoj nám umožňuje postupně zpřesňovat rozložení nábojové distribuce v závislosti na počtu uvažovaných členů. Můžeme si tak představit, že pokud se budeme měřit elektrický potenciál molekuly z velké vzdálenosti R , bude její nábojové rozložení velmi dobře aproximováno bodovým nábojem s potenciálem q_{tot}/R . Jak se budeme k molekule postupně přibližovat, začne být významný i dipólový člen úměrný $1/R^2$, ještě blíže člen kvadrupólový úměrný $1/R^3$ atd.

Povšimněme si nyní prvních dvou členů multipólového rozvoje z kvantově-chemické perspektivy. Celkový náboj q_{tot} získáme jako součet náboje jader Q_J a elektronů Q_{el} . Při uvažování Bornovy-Oppenheimerovy aproximace jsou jádra objekty klasické fyziky a jejich celkový náboj tedy získáme jako jednoduchý součet nábojů všech jader. Náboj elektronů spočteme jako záporně vzatou druhou mocninu elektronové vlnové funkce integrovanou přes celý prostor (tak získáme počet elektronů) násobenou elementárním nábojem:

$$q_{\text{tot}} = \sum_{A,B,C,\dots} q_J + q_{\text{el}} = \sum_{A,B,C,\dots} q_J - e \int |\Psi|^2 d\mathbf{x}.$$

Dipólový moment pak získáme analogicky jako součet jaderné a elektronové části:

$$\mu = \sum_{A,B,C...} \mathbf{r}_J q_J + \mu_{el} = \sum_{A,B,C...} \mathbf{r}_J q_J - e \int \mathbf{r} |\Psi|^2 d\mathbf{x}.$$

Polarizovatelnost molekuly α je mírou odezvy molekuly na elektrické pole a je definována jako úměra mezi indukovaným dipólovým momentem $\mathbf{p}$ a intenzitou pole $\mathbf{E}$:

$$\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}.$$

V obecném případě je polarizovatelnost tenzorem, tj. člen α_{ij} odpovídá odezvě i -té složky dipólového momentu na pole působící v j -tém směru. V rámci programu Gaussian se polarizovatelnost počítá pomocí tzv. poruchového počtu.

Náboje na atomech, řád vazby, van der Waalsovský poloměr

Při studiu reaktivity organických molekul si chemikové často vypomáhají zavedením pojmu tzv. **parciálních nábojů na atomech**, měřených v jednotkách elementárního náboje elektronu $|e|$. Jejich hodnoty jim poté umožňují vysvětlit trendy pro nejrůznější reakce, např. pro elektrofilní substituci substituovaného benzenu. Samotný pojem náboje na atomu je poněkud zavádějící, jelikož žádnou takovou veličinu není pro molekuly možné experimentálně změřit. Parciální náboje na atomech je třeba vnímat spíše jako určitou (nutně nepřesnou) diskretizaci elektronové hustoty molekuly. Užitečnost tohoto pojmu při zkoumání kvalitativních trendů však zcela vynahrazuje jeho vágní fyzikální definici.

K prvotnímu odhadu nábojů na atomech nám může pomoci analýza tvaru vlnové funkce, tj. koeficienty v rozvoji molekulových orbitalů. Nejpoužívanější metoda nábojové analýzy (někdy nazývané **populační analýza**) pochází od Mullikena. V tomto přístupu je každý elektron přiřazen k danému atomu podle příspěvku v rozvoji molekulového orbitalu. Pokud lze elektron přiřadit k více atomům, metoda rovnocenně rozdělí náboj mezi jednotlivé přispívající atomy. Výsledný náboj je vypočítán jako rozdíl mezi nábojem jádra a součtem nábojů jednotlivých přispívajících elektronů.

K načrtnutí principu **Mullikenovy populační analýzy** nám poslouží nejjednodušší dvouatomová jednoelektronová molekula H_2^+ . Pokud je molekulový orbital příslušející elektronu rozvinutý do dvou atomových orbitalů báze (představující 1s orbitály na obou atomech vodíku)

$$\varphi = c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2,$$

bude elektronová hustota molekuly (tj. druhá mocnina elektronové vlnové funkce integrovaná přes celý prostor):

$$\int |\varphi|^2 d\mathbf{x} = \int (c_1\chi_1 + c_2\chi_2)^2 d\mathbf{x} = c_1^2 \int |\chi_1|^2 d\mathbf{x} + 2c_1c_2 \int \chi_1\chi_2 d\mathbf{x} + c_2^2 \int |\chi_2|^2 d\mathbf{x}.$$

Za předpokladu normovaných atomových orbitalů bude první a třetí integrál jednotkový a získáme:

$$\int |\varphi|^2 d\mathbf{x} = c_1^2 + 2c_1c_2 \int \chi_1\chi_2 d\mathbf{x} + c_2^2 = c_1^2 + 2c_1c_2S_{12} + c_2^2,$$

kde S_{12} je zaveden jako tzv. překryvový integrál. První a třetí člen představující elektronovou populaci na daném atomu, prostřední člen tzv. překryvovou populaci, jejíž velikost je úměrná síle vazby. Připomeňme, že součet všech členů je roven počtu elektronů molekuly (v našem případě 1).

Mullikenova populační analýza přiřadí každému z atomů plnou část náboje elektronu pocházejícího z vnitřního atomového orbitalu daného atomu v molekule a překryvovou populaci rozdělí rovnoměrně mezi oba atomy. Výsledný náboj na každém z atomů bude součtem jaderného náboje q_H a (záporného) elektronového náboje:

$$q_1 = q_{H1} - e (c_1^2 + c_1c_2S_{12}),$$

$$q_2 = q_{H2} - e (c_2^2 + c_1c_2S_{12}).$$

V našem případě symetrické vazby H–H bude Mullikenova analýza poskytovat dobré výsledky, v případě polarizovaných vazeb (H–Cl) však bude rovnoměrné dělení prostředního členu mezi oba atomy značně nepřesné. Pro přesnější výpočty nábojů na atomech se proto analýza tvaru vlnové funkce opouští a náboj se odvozuje z fyzikálních charakteristik molekuly. Zmíňme zde alespoň metodu CHELPG (*CHarges from ELectrostatic Potentials using a Grid based method*), ve které jsou náboje na atomech vypočítány tak, aby co nejlépe reprodukovaly elektrostatický potenciál molekuly V .

Z nábojů na atomech můžeme také vypočítat **řád vazby**. Tato veličina opět není příliš dobře definována. V zásadě by měla odpovídat polovině počtu elektronů podílejících se na vazbách atomu v molekule, tj. 1 pro H_2 , 3 pro N_2 a 1,5 mezi atomy uhlíku v benzenu. V případě Mullikenovy analýzy můžeme řád vazby definovat jako míru překryvu mezi sousedními orbitaly. V našem případě jednoelektronového systému získáme:

$$R_{H-H} = 2 c_1c_2S_{12}.$$

Jako na poslední „chemickou“ veličinu se podíváme na **van der Waalsův poloměr atomu**. Motivace k jeho zavedení vychází z poznání, že atomy nejsou hmotné body, ale mají

nenulový objem. Při mnoha úlohách je tedy potřeba odhadnout, jak blízko se mohou atomy navzájem přiblížit, než dojde k silné repulzi elektronových oblaků. I když k takovému odhadu van der Waalsova poloměru existuje řadu přístupů (z polarizovatelnosti, molární refrakce, krystalografických měření či z konstanty b ve van der Waalově stavové rovnici), pojem atomového poloměru je opět zaveden poměrně mlhavě. Stejně jako v případě atomových nábojů se jedná o jistou diskretizaci elektronové hustoty a jeho definice bude v praxi odpovídat jeho zamýšlenému využití.

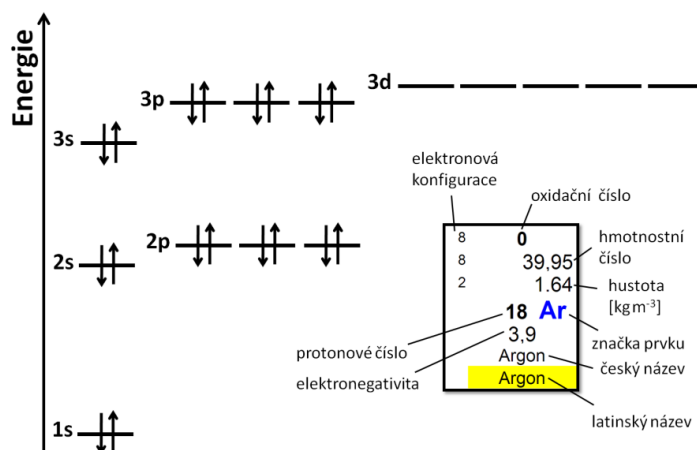
Program *Gaussian* využívá při odhadu objemu atomů a molekul Monte Carlo integraci, ve které jsou jako „úspěšné pokusy“ integrace započteny pouze body s elektronovou hustotou větší než $0,001$ elektronů / Bohr³. Z takto vypočteného objemu je získán odhad poloměru atomu.

Atomové a molekulové orbitály

Při kvantověchemickém výpočtu atomu či molekuly získáme sadu orbitalů, jejichž počet odpovídá počtu atomových orbitalů báze. Každému orbitalu přísluší vlastní hodnota energie ε_i :

$$\hat{F}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i,$$

kde $\hat{F}$ je tzv. **Fockův operátor** s určitým vztahem k Hamiltoniánu systému (více na přednáškách).

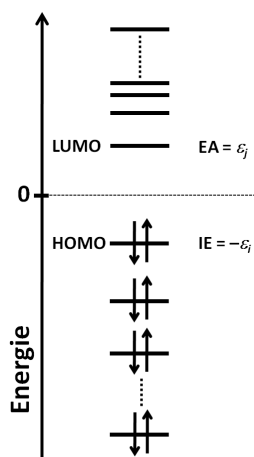


Obr. 3.1: Elektronová konfigurace atomu argonu. Celkem 18 elektronů atomu argonu postupně zaplňují orbitály od nejnižší energie (1s orbital) až po nejvyšší energii (3p orbital). Pro zaplnění orbitalů typu 3d nemá atom argonu dostatek elektronů. Údaje o argonu jsou převzaty z tabulky periodické soustavy prvků (*pozn.*: hustota je uvedena za normální teploty a tlaku).

Orbitály můžeme tedy seřadit podle energie, od nejstabilnějších (s nejnižší energií) po nejméně stabilní. V základním elektronovém stavu budou elektrony obsazovat jednotlivé

orbitály ve směru vzrůstající energie, vždy po dvou elektronech s různým spinovým kvantovým číslem v jednom orbitalu (viz obr. 3.1). Elektronově excitované stavy si pak můžeme (zjednodušeně) představit jako vyražení elektronů z nižších orbitalů do orbitalů vyšších.

Z chemického hlediska jsou nejdůležitější tzv. **hraniční orbitály** (*frontier orbitals*), tedy **nejvyšší obsazený molekulový orbital** (*highest occupied molecular orbital*, HOMO) a **nejnižší neobsazený molekulový orbital** (*lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO) (viz obr. 3.2). Pro radikály se zavádí pojem **jednou obsazeného molekulového orbitalu** (*singly occupied molecular orbital*, SOMO). Tyto orbitály nám mohou pomoci při analýze reaktivity dané molekuly. Platí, že čím vyšší energii bude mít HOMO orbital, tím snadnější bude ionizovat molekulu vyražením elektronu z daného orbitalu. Stejně tak nižší energie LUMO orbitalu naznačuje snazší přidání elektronu a vytvoření záporně nabitého iontu.



Obr. 3.2: Schematické znázornění orbitalů v molekule. Na základě Koopmansova teorému se záporně vzatá energie HOMO orbitalu rovná ionizačnímu potenciálu a energie LUMO orbitalu se rovná elektronové afinitě molekuly.

Přibližné výpočty **ionizační energie** (IE) a **elektronové afinity** (EA) založené na těchto myšlenkách jsou známy jako tzv. **Koopmansův teorém**. Ten říká, že IE molekuly můžeme odhadnout jako záporně vzatou energii HOMO orbitalu, EA jako energii LUMO orbitalu:

$$IE = -\epsilon_{\text{HOMO}},$$

$$EA = \epsilon_{\text{LUMO}}.$$

Zatímco ionizační energie odhadnuté pomocí Hartreeho-Fockových výpočtů na základě Koopmansova teorému jsou v relativně dobré shodě s experimentem, v případě elektronových afinit něco takového zdaleka neplatí. Důvodem je zanedbání jak elektronové

korelace, tak reorganizační energie po přidání nebo odebrání elektronu. Zatímco tyto dva efekty se kompenzují v případě ionizačního potenciálu, pro elektronovou afinitu se tyto efekty sčítají.

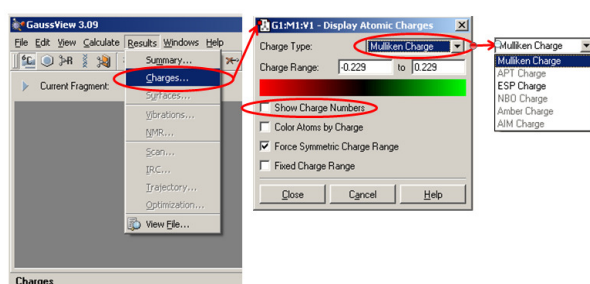
Mimo výpočtu ionizačního potenciálu a elektronové afinity nám mohou molekulové orbitály poskytnout informace o reaktivitě molekuly na základě tvaru jednotlivých orbitalů. Jelikož za pokojových teplot jsou to hlavně elektrony hraničních orbitalů, které se účastní chemických reakcí, můžeme usuzovat na reaktivní části molekuly na základě rozložení elektronové hustoty jejích HOMO a LUMO orbitalů.

Praktická část

Jak spočítat a zobrazit Mullikenovy a CHELPG náboje

Mullikenova populační analýza se provádí při každém výpočtu. Pokud chceme počítat náboje CHELPG, musíme k výpočtu přidat klíčové slovo „pop=chelpg“.

K zobrazení nábojů na atomech použijeme opět program *GaussView*, ve kterém otevřeme výstupní soubor výpočtu (soubor s příponou log). Z nabídky vybereme Results → Charges. Po rozkliknutí nabídky „Charge Type“ si vybereme, jaký typ nábojů chceme zobrazit („ESP Charge“ jsou náboje počítané pomocí elektrostatického potenciálu, tedy mezi ně patří i CHELPG). Pak zaškrtneme položku „Show Charge Numbers“ a náboje se nám zobrazí jako čísla příslušející jednotlivým atomům. Pro barevné znázornění lze také zaškrtnout položku „Color Atoms by Charge“. Barevné označení se dá měnit hodnotami v kolonce „Charge Range“.

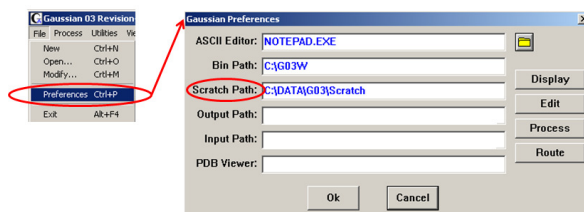


Jak zobrazit orbitály

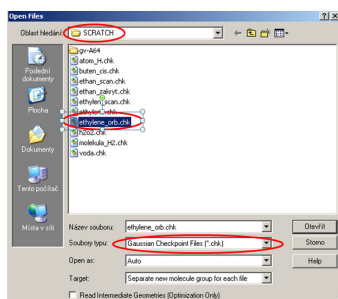
K zobrazení jednotlivých molekulových orbitalů je potřeba tzv. „checkpoint file“ (odkládací soubor), kde *Gaussian* ukládá podrobnosti o výpočtu, které jsou jinak na konci úlohy smazány. Při zadávání výpočtu v programu *Gaussian* napíšeme do rámečku „% Section“ klíčové slovo „chk=jméno_souboru.chk“ (např.: ethylene_orb.chk).



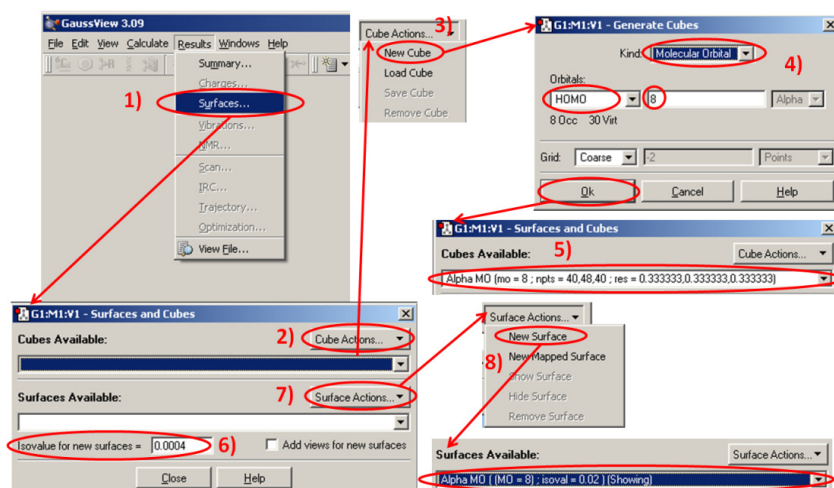
Po skončení výpočtu se soubor „jméno_souboru.chk“ uloží do složky nastavené jako „Scratch Path:“. Tuto informaci naleznete ve „File → Preferences“.



K zobrazení orbitalů budeme využívat program *GaussView*. Otevřeme již připravený chk soubor.

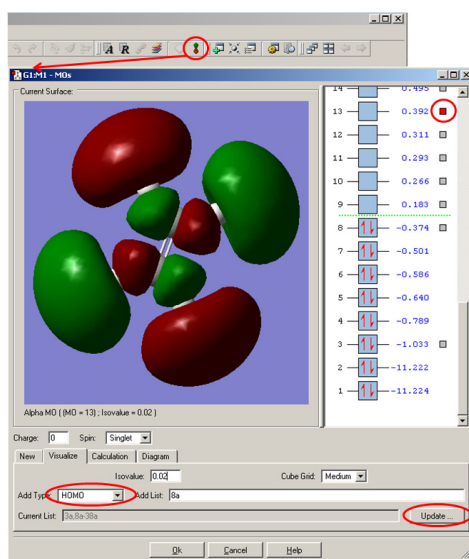


V nabídce *GaussView* vybereme položku „Results → Surfaces“ (1)). V okně „Surfaces and Cubes“ zvolíme „Cube Actions → New Cube“ (2)). Vyskočí okno s nastavením nového povrchu pro vykreslení. Kolonka „Kind“ určuje, jaký typ povrchu bude vykreslen. Zvolíme „Molecular Orbital“. Dále vybereme, které orbitály chceme vykreslit, buď zvolením jedné položky z nabídky „Orbitals“ nebo vypsáním jednotlivých orbitalů (např.: 8,9,10 nebo 8-10). Položka „Grid“ představuje, jak kvalitně bude plocha vypadat (zarovnané hrany, počet pixelů atp.) (4)). V okně „Surfaces and Cubes“ se načtou jednotlivé orbitály (5)).



Orbital je vykreslován jako povrch o určité elektronové hustotě, kterou lze nastavit změnou hodnoty „Isovalue for new surfaces“ (6)). Zvolíme požadovaný orbital a klepneme na „Surface Actions → New Surface“.

Další možností jak zobrazit orbitály je klepnout na obrázek p orbitalu na hlavní liště *GaussView* a postupovat obdobně jako v předešlém případě. Po výběru požadovaného orbitalu v kartě „Visualize“ klepneme na tlačítko „Update“. Ve schématu se nám objeví šedý čtvereček na pravé straně od načteného orbitalu. Pokud na tento čtvereček klikneme, zobrazí se nám orbital v levém grafickém okně.



Klíčová slova G03W pro 3. cvičení

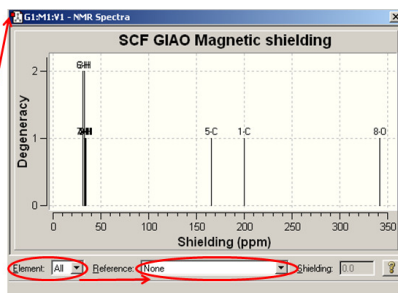
NMR	Vypočítá NMR posuny, stínění atp. Výsledné spektrum lze zobrazit v programu <i>GaussView</i> .
polar	Vypočítá polarizovatelnost daného systému.
pop	Vypisuje výsledky populační analýzy: orbitály (5 nejvyšších obsazených a 5 nejnižších neobsazených), náboje atp.
pop=full	Stejně jako „pop“, ale vypíše všechny orbitály.
pop=chelpg	Vypočítá navíc CHELPG náboje.

Úkoly

1. Porovnejte dipólový moment a kvadrupólový moment molekul CO a CO₂. Vysvětlete rozdíly v hodnotách obou veličin. Úroveň výpočtu B3LYP/6-31g*.



- v programu *GaussView*. Úroveň výpočtu HF/6-31g*.



- budou hlavní produkty reakce těchto látek s bromem? Úroveň výpočtu HF/6-31g*

Příklady k procvičení:

- Své tvrzení zdůvodněte. Úroveň výpočtu HF/STO-3g pro orbitály a HF/6-31g* pro náboje.
- Odhadněte pozici 1s orbitalu kyslíku v X-ray fotoelektronovém spektru látek s funkčními skupinami OH a CO. Dále odhadněte a následně vypočítejte energetický posun obou 1s orbitalů kyslíku v přítomnosti druhé skupiny. U které funkční skupiny je 1s orbital kyslíku více stabilizován / destabilizován v přítomnosti druhé skupiny? Jako modelové molekuly zvolte formaldehyd, metanol a kyselinu mravenčí. Úroveň výpočtu HF/6-31+g*

4. kapitola - Vlastnosti atomů

Teoretická část

V této kapitole se budeme věnovat vlastnostem atomů z pohledu kvantové chemie. Za tímto účelem nejprve krátce zopakujeme pojmy elektronové struktury atomů.

Vylučovací princip, výstavbový princip a Hundovo pravidlo

K plnému popisu elektronu vázaného v atomu nám (v nerelativistickém případě) stačí znát hodnoty čtyř kvantových čísel: **hlavní** n , **vedlejší** l , **magnetické** m_l a **spinové** m_s **kvantové číslo**. Pokud známe kvantová čísla všech elektronů v atomu, říkáme, že známe elektronovou konfiguraci atomu. Z definice kvantových čísel plyne, že existuje nekonečný počet přijatelných elektronových konfigurací, avšak pouze jedna takové elektronové konfigurace je energeticky nejstabilnější. Tu nazýváme **konfigurace základního stavu**.

Při určení konfigurace základního stavu má zcela zásadní význam **Pauliho vylučovací princip**: „*Dva nerozlišitelné fermiony¹ se nemohou nacházet ve stejném kvantovém stavu.*“ V případě elektronů tedy není možné, aby se vyskytly dva elektrony, které by měly všechna kvantová čísla stejná. Pauliho vylučovací princip je postulován v rámci kvantové mechaniky.

Konfigurace základního stavu je podle definice nejstabilnější uspořádání elektronů v atomu. Slovem nejstabilnější se v této souvislosti myslí uspořádání s nejnižší energií. K určení základního stavu atomu používáme tzv. **výstavbový princip** (*Aufbau principle*). Při vytváření konfigurace základního stavu pomocí výstavbového principu používáme diagram energetických hladin (viz obr. 3.1) v atomu a postupujeme směrem zdola nahoru. Jak už název napovídá, stavíme od základů, tedy od energeticky nejnižše položených orbitalů tak, aby platil Pauliho vylučovací princip, tj. žádné dva elektrony neměly všechna kvantová čísla stejná.

Každá kombinace hlavního n a vedlejšího l kvantového čísla popisuje jednu hladinu energie a každá hladina je tvořena sadou orbitalů, které se liší magnetickým kvantovým číslem m_l . Rozdílné hodnoty spinového kvantového čísla m_s popisuje rozdílnou orientaci spinu elektronu v jinak stejných orbitalech. Orbitaly, které mají stejnou energii, tedy mají stejnou hodnotu vedlejšího kvantového čísla l , nazýváme **degenerované** (obecně může ovšem degenerace vznikat i v jiných případech). Například, energetická hladina $2p$ ($n = 2$, $l = 1$) je třikrát degenerovaná ($m_l = -1, 0$ a $+1$), tedy existují tři orbitaly typu p se stejnou energií.

¹ Mezi nejznámější fermiony, tedy částice s polocíselným spinem, patří elektrony, protony a neutrony.

S přihlédnutím i ke spinovému kvantovému číslu ($m_s = -1/2$ a $+1/2$) může orbitaly $2p$ obsadit celkem 6 elektronů (6 rozdílných kombinací kvantových čísel pro hladinu energie $2p$):

$n = 2$	$l = 1$	$m_l = +1$	$m_s = +1/2$
$n = 2$	$l = 1$	$m_l = +1$	$m_s = -1/2$
$n = 2$	$l = 1$	$m_l = 0$	$m_s = +1/2$
$n = 2$	$l = 1$	$m_l = 0$	$m_s = -1/2$
$n = 2$	$l = 1$	$m_l = -1$	$m_s = +1/2$
$n = 2$	$l = 1$	$m_l = -1$	$m_s = -1/2$

Výstavbový princip společně s Pauliho vylučovacím principem nám říká, jak přiřadit elektrony do jednotlivých energetických hladin. Problém však nastává v případě, kdy je možno rozmístit elektrony do jednotlivých stavů několika způsoby. Například pokud máme do orbitalu $2p$ přiřadit dva elektrony (uhlík: 6 elektronů $\rightarrow$ konfigurace $1s^2 2s^2 2p^2$). Elektrony jsou částice nesoucí záporný náboj, proto se navzájem odpuzují elektrostatickou silou. Nejdříve se snažíme přiřadit elektrony do prázdných orbitalů, tak aby od sebe byly co nejdále. Dále je potřeba vyřešit problém se spinovou orientací nepárových elektronů. Teorie i experiment nám ukazuje, že konfigurace nepárových elektronů se stejným směrem spinu je stabilnější, neboli energetický výhodnější než konfigurace s opačně orientovanými spiny. Tomuto poznatku se přezdívá **Hundovo pravidlo**. Hundovo pravidlo lze také formulovat tak, že nejstabilnější konfigurace je konfigurace s maximální multiplicitou. V případě uhlíku každý $2p$ elektron bude sám v orbitalu a oba budou mít stejný směr spinu.

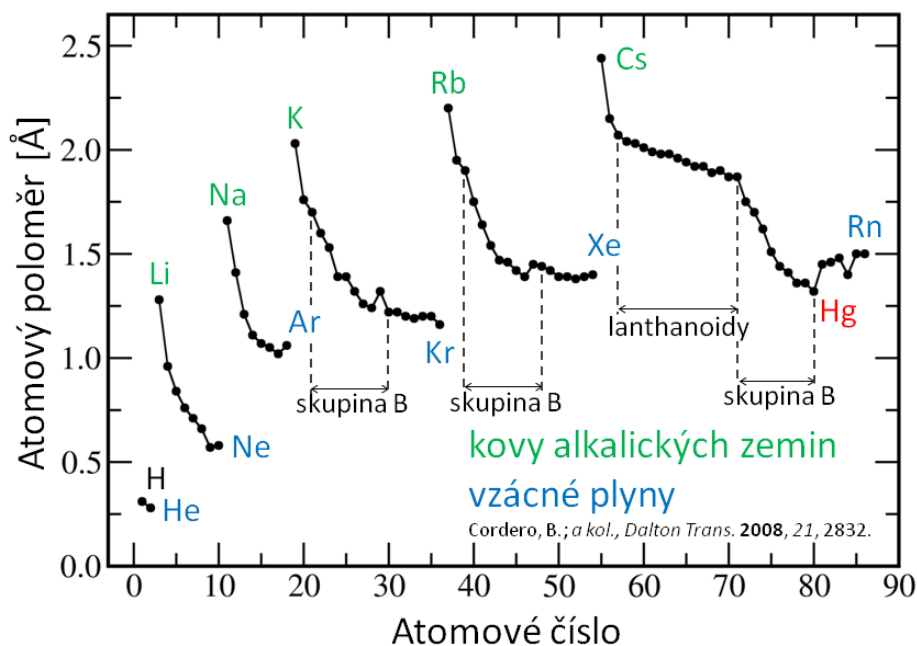
Vývoj vlastností v periodické tabulce

Přejděme nyní k popisu vlastností atomů. Jak víme z anorganické chemie, fyzikální a chemické vlastnosti prvků se pravidelně opakují v závislosti na poloze prvku v periodické tabulce. Tuto pravidelnost lze připsat pravidelně se opakující elektronové konfiguraci a také náboji jádra. V této části se zaměříme na trendy atomových poloměrů, ionizační energie, elektronové afinity a elektronegativity prvků v periodické tabulce.

1. **Atomový poloměr.** Většina objemu atomu zaujímá elektronový oblak, proto je atomový poloměr úzce spjat s velikostí orbitalů. V periodické tabulce prvků lze pozorovat následující:

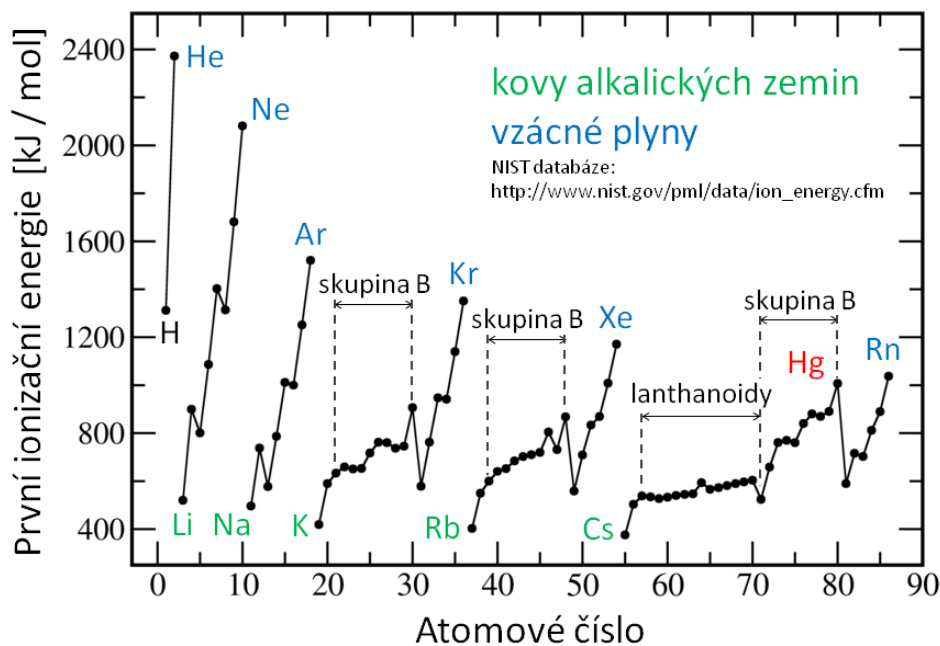
- a. Se zvyšujícím se atomovým číslem Z se orbitály zmenšují a stabilizují.
- b. Se zvyšující se periodou n se orbitály zvětší a jsou méně stabilní.

Z výše uvedených trendů lze konstatovat, že atomový poloměr se zmenšuje v rámci periody směrem zleva doprava a že atomový poloměr roste shora dolů. Vývoj atomových poloměrů je zobrazen na obr. 4.1.



Obr 4.1: Vývoj atomových poloměru v periodické tabulce prvků v plynném stavu v závislosti na atomovém čísle Z. (Data převzata z práce [3]).

2. Ionizační energie (IE). Pokud atom pohltí foton, dojde k přesunu elektronu z hladiny, které přísluší v základním stavu, do vyšší energetické hladiny. V případě vysoké energie záření může dokonce dojít i k vyražení elektronu z atomu. Tento proces se nazývá ionizace. Pro každý orbital bude hodnota ionizační energie jiná v závislosti na hlavním a vedlejším kvantovém čísle. Čím méně stabilní orbital, tím menší energie je potřeba k vyražení elektronu.



Obr 4.2: Vývoj první ionizační energie v periodické tabulce prvků v plynném stavu v závislosti na atomovém čísle Z. (Data převzata z NIST databáze [4]).

Nejnižší ionizační energii říkáme první ionizační energie. Tato hodnota v periodické soustavě prvků mění následovně:

- a. První ionizační energie se zvyšuje směrem zleva doprava v řádku periodické tabulky prvků.
- b. První ionizační energie se zmenšuje směrem od shora dolů ve sloupci periodické tabulky prvků.

Na obrázku 4.2 lze pozorovat vývoj prvních ionizačních energií v závislosti na atomovém čísle.

V případě, že atom má více elektronů, může dojít k další ionizaci. Tato ionizace vyžaduje mnohem větší energii, protože po první ionizaci je přitažlivá síla jádra rozprostřena mezi méně elektronů. Například první ionizační energie hořčíku je 738 kJ/mol. K vyrazení dalšího elektronu je potřeba dodat skoro dvojnásobnou energii 1450 kJ/mol. Vzniklý kationt Mg^{2+} lze dále ionizovat na Mg^{3+} , ale už je zapotřebí 7730 kJ/mol energie k vyrazení třetího elektronu. Tento velký skok je zapříčiněn tím, že třetí elektron pochází z 2p orbitalu. Předěšlé dva elektrony obsazovaly valenční orbital 3s a po vyrazení obou nezbyl hořčíku žádný elektron ve valenční slupce. V praxi lze ionizační potenciál vypočítat například pomocí Koopmansova teorému (viz kapitola 7).

3. **Elektronová afinita (EA).** Z neutrálního atomu můžeme vytvořit kation vyražením elektronu. Pokud ale elektron k neutrálnímu atomu přidáme, vznikne anion. Energie potřebná k vyrazení elektronu z výsledného aniontu se nazývá elektronová afinita. Ionizační energie a elektronová afinita nám říkají, jak stabilně je vázán elektron k atomu. Například pro fluor jsou hodnoty následující:



Je potřeba dodat energii, abychom vyrazili elektron z fluoridového iontu, tedy fluoridový iont je stabilnější než atomární fluor.

Při přidání elektronu do atomu musíme stále myslet na pravidla výstavbového principu. Elektron jde do nejstabilnějšího orbitalu, kde je ještě volné místo. Z tohoto důvodu lze předpokládat, že vývoj hodnot elektronové afinity bude v souladu s vývojem stability orbitalů v periodické tabulce. V tomto případě však hraje významnou roli elektronové odpuzování a stínění, které jsou mnohem důležitější pro anionty než pro neutrální atomy. Z těchto příčin nelze vyvodit trend

vývoje elektronových afinit v periodické tabulce, ale lze pozorovat tento obecný fakt

- a. Elektronová afinita má sklon k růstu zleva doprava v řádku periodické tabulky prvků.

4. Elektronegativita (χ). Elektronegativita je schopnost atomu přitahovat elektrony společné chemické vazby. Pokud atomy mají rozdílné hodnoty elektronegativity, vazba, kterou mezi sebou tvoří, je polární. Čím větší je rozdíl, tím je vazba polárnější. V případě, kdy je rozdíl elektronegativit $\Delta\chi$ dostatečně velký, můžeme tvrdit, že vazba, kterou atomy tvoří, je iontová. Tento případ nastává pro hodnoty $\Delta\chi > 2,0$. Vazba se považuje za kovalentní pro hodnoty $\Delta\chi < 1,6$. V intervalu $\Delta\chi (1,6; 2,0)$ jsou vazby s kovovými prvky považovány za iontové a nekovové sloučeniny jsou klasifikovány jako kovalentní.

Experimentální stanovení elektronegativity je velmi obtížné, proto se většinou elektronegativita odhaduje a počítá z vlastností závisejících na efektivním náboji, ionizační energii a elektronové afinitě. Nejčastěji se setkáme s elektronegativitou zavedenou americkým vědcem Linusem Paulingem, která se běžně vyskytuje v periodických tabulkách.

Jednodušší způsob výpočtu zavedl Robert S. Mulliken, kdy jednoduchý průměr první ionizační energie a elektronové afinity by měl ukazovat schopnost atomu přitahovat elektrony chemické vazby. Mullikenově elektronegativitě se někdy říká absolutní, protože není uměle posunuta o nějakou hodnotu. Častěji se však používá vztah, který převádí absolutní elektronegativitu na hodnoty blíže Paulingově definici:

$$\chi = 0,187(EA + IP_1) + 0,17,$$

kde elektronegativita a první ionizační potenciál jsou v elektronvoltech.

Nejmenší elektronegativitu má prvek cesium o hodnotě 0,7, největší fluor 4,0. Z periodické tabulky prvků lze vypožorovat, že elektronegativita roste z levého dolního rohu do pravého horního rohu. Elektronegativita povětšinou klesá v rámci skupiny, když se pohybujeme směrem dolů v tabulce a dále roste zleva doprava v rámci skupiny A nebo B.

Praktická část

Klíčová slova G03W pro 4. cvičení

pop=full Stejně jako „pop“, ale vypíše všechny orbitály.
Volume Odhadne objem molekuly na základě MC integrace.

Úkoly

1. Prohlédněte si vypočítané orbitály atomů H, He a C. Úroveň výpočtu HF/6-31G*.
2. Je pořadí orbitalů v atomu Ar v souladu s výstavbovým principem? Dále se podívejte na obsazení orbitalů v atomech Ni a Cu. Porovnejte obsazení orbitalů s obsazením uváděným v periodické tabulce prvků. Úroveň výpočtu HF/6-31g*.
3. Vypočítejte energie atomů uhlíku a dusíku pro různě spárované elektrony v 2s a 2p orbitalech (různé hodnoty multiplicity). Srovnajte výsledky výpočtů s Hundovým pravidlem. Sledujte vývoj energií jednotlivých orbitalů. Úroveň výpočtu HF/6-31g*.
4. Odhadněte ionizační energii (IE) a elektronovou afinitu (EA) pro atom dusíku pomocí Koopmansova teorému. Spočítejte IE a EA jako rozdíl energie neutrálního atomu a jemu příslušného iontu. Která metoda dává lepší výsledky? Odhadněte elektronegativitu podle Paulinga (dosazujeme v elektronvoltech). Úroveň výpočtu HF/6-31g*.
5. Spočítejte přibližné poloměry (klíčové slovo volume) atomů Li, F, Na a Cl a příslušných jednou nabitých iontů. Úroveň výpočtu HF/6-31g*.

```
No NMR shielding tensors so no spin-rotation constants.
Leave Link 601 at Thu Mar 25 14:28:04 2010, MaxMem= 6291456 cpu: 0.0
(Enter C:\G03W\1604.exe)
Evaluate density.
Using the total density.
Monte-Carlo method of calculating molar volume:
based on 0.001 e/bohr**3 density envelope.
Number of points per bohr**3 = 20 CutOff= 1.000-04
Using the SCF density.
There are 219 points. Will hold 219 in memory.
Levl= 6286845 HDU= 6291456.
Box volume = 1318.862 Fraction occupied=0.087
Integrated density= 6.67246088282105850+00 error=-3.27539917178941490-01
Molar volume = 114.422 bohr**3/mol ( 10.211 cm**3/mol)
RECOMMENDED AU FOR SCF CALCULATION = 2.25 angstrom ( 4.26 bohr)
Leave Link 604 at Thu Mar 25 14:28:04 2010, MaxMem= 6291456 cpu: 0.0
(Enter C:\G03W\19999.exe)
1[1]UNPC-UNK[SP]UHF[6-31G(d)]N1(4)|PCUSER|25-Mar-2010|0|Hp HF/6-31G*
pop=full volume||juhaha||0,4|N||Version=1A32W-G03Rev0.01|State=4-A16|H
F=-54.3854424|S2=3.755051|S2-1=0.|S2A=3.75|RMSD=8.457e-006|Thermal=0.1
Dipole=0.,0.,0.|PG=0H [0(N1)]||0

IT IS BY LOGIC THAT WE PROVE, BUT BY INTUITION THAT WE DISCOVER.
-- J.W. POINCARÉ (1854-1912)
Job cpu time: 0 days 0 hours 0 minutes 2.0 seconds.
File lengths (Mbytes): RWf= 11 Int= 0 D2E= 0 Chk= 7 Scr= 1
Normal termination of Gaussian 03 at Thu Mar 25 14:28:04 2010.
```

Příklady k procvičení:

1. Sledujte vývoj IP, EA a van der Waalových poloměrů v periodické tabulce prvků. Své výsledky porovnejte s výkladem k této kapitole. Vysvětlete nepravidelný vývoj IE v jednotlivých periodách. Úroveň výpočtu HF/6-31g*.

5. kapitola – Chemická reaktivita

Teoretická část

V druhé kapitole jsme se poměrně detailně věnovali popisu nadplochy potenciální energie a analýze stacionárních bodů, které je na ní možné nalézt. Definovali jsme si reakční koordinátu jako cestu spojující reaktant a produkt přes tranzitní stav. V této kapitole se budeme věnovat možnostem výpočtu chemické reaktivity, konkrétně odhadu rovnovážných a rychlostních konstant na základě kvantově chemických výpočtů.

Všechny naše úkoly se až dosud týkaly chování molekul za nulové teploty. Při výpočtu chování molekul za konečné teploty ovšem narazíme na potíž. Při nenulové teplotě budou totiž obsazeny i vyšší kvantové stavy, molekula bude například rotačně excitována. Pro výpočet vlastností molekul za konečné teploty si budeme muset stručně představit nástroje statistické termodynamiky. Omezíme se přitom na systém neinteragujících molekul.

Význam partiční funkce

Pokud máme soubor N molekul, přičemž každá molekula se může vyskytovat na libovolné energetické hladině o energii E_i , a degeneraci g_i , bude rozdělení molekul dle energie do jednotlivých souborů N_i dáno **Boltzmannovým rozdělením**:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)}{\sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)} = \frac{g_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)}{Q}.$$

V předchozí rovnici jsme ve jmenovateli zavedli tzv. **partiční funkci** Q , která je bezrozměrnou veličinou a v podstatě nám říká, kolik různých kvantových stavů je pro daný pohyb k dispozici. Jak je vidět z předchozí rovnice, její výpočet je v principu jednoduchý, bohužel je ale technicky často nezvládnutelný – je potřeba sčítat přes všechny kvantové stavy molekuly o energii E_i a degeneraci g_i :

$$Q = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right).$$

Partiční funkce má pro chemika zcela zásadní význam. Pokud ji známe, jsme schopni vypočítat všechny termodynamické vlastnosti molekuly, a to za jakékoli teploty. Například tlak, tepelnou kapacitu za konstantního objemu a Gibbsovu energii (vztaženou na Gibbsovu energii za nulové teploty $G(T = 0)$) získáme pomocí následujících vztahů:

$$p = k_b T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T,$$

$$C_V = - \frac{1}{k_b T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial \left(\frac{1}{k_b T} \right)} \right)_V,$$

$$G - G(0) = -k_b T \ln Q + nRT.$$

Výpočet partiční funkce molekuly

Uvažujme nyní molekulu v plynné fázi, chovající se dle rovnice ideálního plynu. Taková molekula se bude hýbat prostorem (**translace**), bude se všelijak otáčet (**rotace**), budou se měnit její mezijaderné vzdálenosti (**vibrace**) a také její elektrony mohou být vybudeny na vyšší energetickou hladinu (**elektronová excitace**). Jak již bylo uvedeno dříve, každá molekula má tři translační stupně volnosti, tři rotační (dva v případě lineárních molekul) a $3N - 6$ vibračních ($3N - 5$ pro lineární molekuly), kde N je počet atomů v molekule. Základním předpokladem při následujících odvozeních je nezávislost těchto jednotlivých pohybů.

Tabulka 5.1: Příklady atomů a molekul a počet jejich stupňů volnosti.

atom/molekula	počet stupňů volnosti		
	translace	rotace	vibrace
He	3	0	0
N ₂	3	2	1
CO ₂	3	2	4
H ₂ O	3	3	3
CH ₃ -CH ₃	3	3	18

Výše zmíněná separace jednotlivých pohybů vede k oddělení jednotlivých částí partiční funkce a vyjádříme ji tedy jako součin jednotlivých příspěvků:

$$Q = Q_{tr} Q_{rot} Q_{vib} Q_{el}.$$

Tyto partiční funkce můžeme ještě dále rozepsat pro atom a lineární či nelineární molekulu, dle počtu stupňů volnosti.

$$Q_{atom} = Q_{tr} Q_{rot} Q_{vib} Q_{el} = q_{tr}^3 Q_{el},$$

$$Q_{lin.molekula} = Q_{tr} Q_{rot} Q_{vib} Q_{el} = q_{tr}^3 q_{rot}^2 q_{vib}^{3N-5} Q_{el},$$

$$Q_{nelin.molekula} = Q_{tr} Q_{rot} Q_{vib} Q_{el} = q_{tr}^3 q_{rot}^3 q_{vib}^{3N-6} Q_{el},$$

(V této souvislosti připomínáme, že v případě atomu nedochází při rotaci ke změně kvantového stavu, tedy atom z kvantově mechanického hlediska nerotuje; to samé platí o ose spojující dva atomy v případě lineární molekuly. Tabulka 5.1 obsahuje několik příkladů atomů a molekul a příslušný počet stupňů volnosti.)

Jednotlivé partiční funkce v této rovnici lze již za určitých zjednodušujících předpokladů poměrně snadno odvodit. Zde se tím nebudeme zabývat, uvedeme jejich pouze výsledné tvary. Detailní odvození může čtenář najít např. v [5]. Tabulka 5.2 přehledně shrnuje některé vlastnosti partičních funkcí, jak je budeme dále probírat.

Tabulka 5.2: Jednotlivé pohyby molekul, příslušné partiční funkce, řádová vzdálenost jednotlivých hladin, přibližná hodnota partiční funkce a znalosti potřebné k výpočtu partiční funkce. Hodnoty pro translační partiční funkci jsou vztaženy na objem 1 m³. Přibližné hodnoty převzaty z [6].

pohyb	partiční funkce	vzdálenost hladin /cm ⁻¹	přibližná hodnota	potřebné znalosti
translace	Q_{tr}	10 ⁻³⁹	10 ³⁰ -10 ³²	hmotnost
rotace (lineární molekula)	$Q_{rot,lin}$	10-100	10 ² -10 ⁴	geometrie, hmotnost
rotace (nelineární molekula)	$Q_{rot,nelin}$	10-100	10 ⁴ -10 ⁵	geometrie, hmotnost
vibrace	Q_{vib}	100-1000	1-10	vlnočty
elektronový přechod	Q_{el}	10000	~ 1	excitační energie

Translační partiční funkci Q_{tr} představuje množství kvantových stavů dostupných pro pohyb molekuly v prostoru. Její hodnota je proto velmi velká (tabulka 5.2). Získáme ji jako součin tří nezávislých partičních funkcí, které reprezentují pohyb molekuly v osách x , y a z . Pro výpočet samotné partiční funkce nám stačí znát hmotnost molekuly m :

$$Q_{tr} = q_{tr}^3 = \frac{(2\mu m k_B T)^{3/2}}{h^3} V = \frac{(2\mu m k_B T)^{3/2}}{h^3} \frac{k_B T}{p}.$$

Rotační partiční funkce Q_{rot} vyjadřuje množství dostupných rotačních kvantových hladin. Jednotlivé rotační hladiny jsou u sebe velmi blízko, a proto její hodnota dosahuje řádově 10²-10⁵. Rotační partiční funkce je závislá na tvaru molekuly. Uvedeme zde pro jednoduchost pouze tvar partiční funkce pro lineární molekulu:

$$Q_{rot} = q_{rot}^2 = \frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma h^2}.$$

Mimo základních konstant vystupují v předchozí rovnici dvě nové veličiny, číslo symetrie σ a moment setrvačnosti I . Hodnoty obou veličin získáme ze znalosti geometrie molekuly a hmotnosti atomů – uspořádání atomů v prostoru je tedy to jediné, co potřebujeme pro výpočet rotační partiční funkce znát. Číslo symetrie σ udává počet totožných struktur, které získáme při rotaci molekul podél jednotlivých os (pro dvouatomové molekuly $\sigma = 2$ pro homodiatomika, $\sigma = 1$ pro heterodiatomika) Moment setrvačnosti I vypočteme jako sumu druhých mocnin vzdáleností atomů od těžiště x_i , váhovaných příslušnými hmotnostmi m_i .

$$I = \sum_i m_i x_i^2.$$

Vibrační partiční funkce Q_{vib} odpovídá efektivnímu počtu dostupných vibračních kvantových stavů. Vzhledem k tomu, že vibrační excitace jsou většinou energeticky náročné (řádově stovky až tisíce reciprokových centimetrů), je hodnota vibrační partiční funkce také relativně nízká (viz tabulka 5.2). K jejímu vyčíslení potřebujeme znát vlnočty všech vibračních přechodů ν_i a samotnou vibrační funkci vypočteme jako součin jednotlivých příspěvků:

$$Q_{vib} = \prod_i \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i}{k_B T}\right)}.$$

Jako poslední probereme **elektronovou partiční funkci** Q_{el} . Na rozdíl od ostatních funkcí se vyčísľuje po jednotlivých příspěvcích, tedy jako součet přes všechny dostupné elektronové hladiny.

$$Q_{el} = \sum_i g_{e,i} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right).$$

K vyčíslení Q_{el} tedy potřebujeme znát pouze excitační energie jednotlivých elektronových hladin. Vzhledem k tomu, že elektronové přechody jsou většinou velmi energeticky náročné (řádově desítky tisíc reciprokových centimetrů), je potřeba sečíst velmi málo členů takové řady a lze se velmi často omezit jen na základní stav. Elektronová partiční funkce je pak rovna degeneraci základního stavu (např. 2 pro dubletovou spinovou multiplicitu).

V předchozím textu jsme ukázali výpočet jednotlivých partičních funkcí. Zopakujme tedy závěrem, že pokud známe partiční funkce (které zde počítáme za předpokladu molekul

ideálního plynu), jsme schopni vypočítat i všechny termodynamické funkce systému, které poté můžeme použít například k výpočtu rovnovážných či rychlostních konstant. V praxi samozřejmě počítáme partiční funkce jen zřídka – jejich výpočet je většinou k dispozici v kvantově chemických balících. Program *Gaussian* za nás automaticky spočte všechny partiční funkce i potřebné termodynamické veličiny v rámci vibrační analýzy.

Rovnovážná konstanta

Pokud máme k dispozici partiční funkci molekuly a můžeme tedy vypočítat ΔG_r dané reakce, je vyčíslení rovnovážné konstanty jednoduché a vychází přímo z její definice:

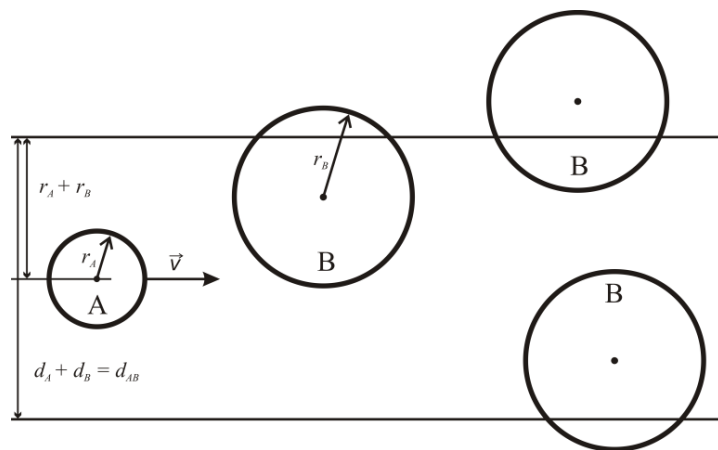
$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G_r}{RT}\right).$$

Rychlostní konstanta

V teoretické chemii je navržena řada přístupů, jak vypočítat hodnotu rychlostní konstanty dané reakce. Zde se podíváme jen na dvě takové metody, a to sice na **srážkovou teorii** a **teorii tranzitního stavu**.

1) Srážková teorie

Srážková teorie vychází z kinetické teorie a umožňuje vypočítat rychlostní konstantu reakce, při které reagují dvě částice. Klade tři podmínky pro reaktivní srážku dvou molekul: **srážková podmínka** (částice se musí srazit), **energetická podmínka** (energie částic při srážce musí být větší než aktivační energie E_A) a **sterická podmínka** (částice musí být vůči sobě vhodně natočeny). Zatímco srážkovou a energetickou podmínku je možné analyzovat pomocí fyzikálních úvah, sterické požadavky reakce ve srážkové teorii vypočítat neumíme a jsou tedy vyčísleny jako rozdíl vypočtených a experimentálních dat.



Obrázek 5.1: Schematické znázornění výpočtu srážkového průměru.

Výsledný tvar rychlostní konstanty v přiblížení srážkové teorie je následující:

$$k_{\text{sráž}} = z_{AB} \varphi(E_{\text{akt}}) p_s = N_A \sigma_{AB} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu_{AB}}} \exp\left(-\frac{E_{\text{akt}}}{RT}\right) p_s,$$

kde z_{AB} je tzv. srážkový faktor, tj. pravděpodobnost srážky molekul A a B, $\varphi(E_{\text{akt}})$ představuje energetickou podmínku a je funkcí aktivační energie reakce E_{akt} , kterou je potřeba vypočítat pomocí kvantově chemických metod. **Sterický faktor reakce** p_s je pak zmíněná oprava na podmínku vhodného natočení srážejících se částic.

Plocha σ_{AB} je dána jako obsah kruhu o tzv. srážkovém průměru d_{AB} , tedy vzdálenosti, na kterou se reaktanty navzájem „cítí“ (obr. 5.1):

$$\sigma_{AB} = \pi d_{AB}^2 = \pi \left(\frac{d_A + d_B}{2} \right)^2,$$

kde d_A a d_B jsou průměry reaktantů. Ty je možné odhadnout z „objemu“ molekuly V , tj. velikosti oblaku elektronů kolem molekuly. Ten poskytne program *Gaussian* (klíčové slovo „Volume“).

$$d_A = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi} V_A}.$$

Redukovanou hmotnost μ_{AB} dopočteme z hmotností reaktantů m_A , m_B :

$$\mu_{AB} = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}.$$

Jak bylo zmíněno výše, sterický faktor reakce p_s zohledňuje fakt, že pouze srážka ve vhodné vzájemné orientaci vede k reakci. Tento parametr srážkové teorie neposkytuje, ale je možné ho dopočítat pomocí experimentálních dat:

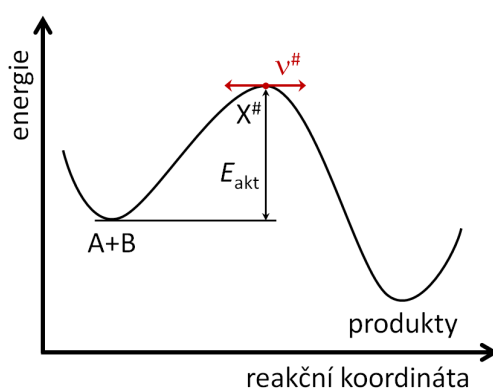
$$p_s = \frac{k_{\text{exp}}}{N_A \sigma_{AB} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu_{AB}}} \exp\left(-\frac{E_{\text{akt}}}{RT}\right)}.$$

Srážková teorie nám tedy umožňuje spočítat rychlostní konstantu pouze ze znalosti geometrie molekul (σ_{AB}), jejich hmotností (μ_{AB}) a aktivační energie reakce (E_{akt}). Všechny tyto veličiny je možné vyčíslit pomocí standardních kvantově chemických metod.

2) Teorie tranzitního stavu

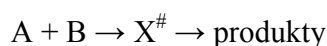
Teorie tranzitního stavu (nebo též **teorie aktivovaného komplexu**) vychází z pojmu reakční koordináty, jak byl zaveden v druhé kapitole. Reakci si představujeme jako cestu od reaktantů k produktům přes tranzitní stav, které je nejvyšším bodem podél této cesty (obr. 5.2). Tranzitní stav je sedlový bod prvního řádu a má tedy formálně jednu vibraci o imaginární frekvenci, která ukazuje směr reakce (viz druhá kapitola). V teorii tranzitního stavu předpokládáme, že rychlost reakce je úměrná koncentraci aktivovaného komplexu $[X^\#]$ a frekvenci jeho přeměny na produkty $\nu^\#$:

$$v = \nu^\# [X^\#].$$



Obrázek 5.2: Schematické znázornění průběhu reakce s vyznačenou frekvencí přeměny na produkty.

Frekvenci přeměny je možné vyjádřit jako $k_b T/h$. Koncentraci aktivovaného komplexu můžeme vyjádřit pomocí rovnovážné konstanty $K^\#$, například pro bimolekulární reakci



bude mít rovnovážná konstanta tvar

$$K^\# = \frac{[X^\#]}{[A][B]}.$$

Rovnovážnou konstantu můžeme ovšem pomocí nástrojů statistické termodynamiky vyjádřit také pomocí aktivační energie E_{akt} a partičních funkcí reaktantů a aktivovaného komplexu (faktor $N_A V$ zajišťuje správné jednotky):

$$K^\# = \frac{Q_\#}{Q_A Q_B} N_A V \exp\left(-\frac{E_{\text{akt}}}{RT}\right)$$

Rychlostní rovnici pak můžeme upravit do tvaru:

$$v = v^\# K^\# [A][B] = \frac{k_b T}{h} \frac{Q_\#}{Q_A Q_B} N_A V \exp\left(-\frac{E_{akt}}{RT}\right) [A][B] \quad (A + B \rightarrow X^\# \rightarrow \text{produkty})$$

Vztah pro výpočet rychlostní konstanty se ovšem bude lišit podle počtu reaktantů:

$$v = v^\# K^\# [A] = \frac{k_b T}{h} \frac{Q_\#}{Q_A} \exp\left(-\frac{E_{akt}}{RT}\right) [A] \quad (A \rightarrow X^\# \rightarrow \text{produkty})$$

$$v = v^\# K^\# [A][B][C] = \frac{k_b T}{h} \frac{Q_\#}{Q_A Q_B Q_C} (N_A V)^2 \exp\left(-\frac{E_{akt}}{RT}\right) [A][B][C] \quad (A + B + C \rightarrow X^\# \rightarrow \text{produkty})$$

K výpočtu rychlostní konstanty v rámci teorie aktivovaného komplexu tedy potřebujeme vypočítat jednak aktivační energii reakce, jednak partiční funkce jednotlivých reaktantů a tranzitního stavu.

Praktická část

Termochemická data v G03W

Termochemická data jsou v programu *Gaussian* k dispozici vždy, když je proveden výpočet vibračních frekvencí (klíčové slovo „Freq“). Zde si ukážeme jejich výpis na molekule etylenu optimalizované na úrovni B3LYP/6-31g*.

```

Thermochemistry
Temperature 298.150 kelvin, Pressure 1.00000 atm.
Atom 1 has atomic number 6 and mass 12.00000
Atom 2 has atomic number 8 and mass 15.99491
Atom 3 has atomic number 8 and mass 15.99491
Molecular mass: 43.98983 amu
Principal axes and moments of inertia in atomic units:
1 2 3
EIGENVALUES -- 0.00000 149.29733 149.29733
X 0.00000 1.00000 0.00000
Y 0.00000 0.00000 1.00000
Z 1.00000 0.00000 0.00000
this molecule is a prolate symmetric top.
Rotational symmetry number 2.
Rotational temperature (kelvin) 0.58014
Rotational temperature (K) 12.088219
Rotational constant (cm-1) 33469.6 (Joules/Mol)
Zero-point vibrational energy -187.621428
Vibrational temperatures: 1072.78 1072.78 2185.11 3720.15
Cv (J/K)
Zero-point correction= 0.012748 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy= 0.013304
Thermal correction to Enthalpy= 0.016348
Thermal correction to Gibbs Free Energy= -0.007892
Sum of electronic and zero-point Energies= -187.621428
Sum of electronic and thermal Energies= -187.618872
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -187.620068
Sum of electronic and thermal Free Energies= -187.642068

E (Thermal) CV S
Kcal/Mol cal/Mol-Kelvin cal/Mol-Kelvin
Total 9.604 6.523 50.808
Electronic 0.000 0.000 0.000
Translational 0.889 2.981 37.270
Rotational 0.592 1.987 13.014
Vibrational 8.122 1.560 0.524
Log10(Q) 1.560 Ln(Q) 0.524
Total Bot 0.426733+04 3.630136 8.358997
Total V=0 0.313709+010 9.493750 21.860167
Vib (Bot) 0.144895+05 -5.839218 -13.445296
Vib (V=0) 0.103779+01 0.024396 0.056174
Electronic 0.100000+01 0.000000 0.000000
Translational 0.114679+08 7.03484 16.25562
Rotational 0.256963+03 2.409870 5.548931

```

V thermochemickém výpisu najdeme nejprve teplotu a tlak, za kterých počítáme partiční funkce. Dále jsou vypsány hmotnosti atomů i molekuly a matice setrvačnosti včetně vlastních čísel. Následuje zařazení molekuly podle jejích rotačních charakteristik („prolate symmetric top“) a rotační vlastnosti.

Po výpisu energie nulového bodu může následovat zajímavé varování. Říká nám, že jeden z vibračních módů (ten nejnižší) je možné spíše považovat za rotační. Takováto situace je u velkých molekul relativně častá. Její náprava je však náročnější (je potřeba spočítat potenciální energii podél rotačního módu volnosti).

Následuje výpis vibračních teplot jednotlivých módů a opět energie nulového bodu. Dále jsou popsány teplotní korekce k vnitřní energii, entalpii a Gibbsově energii (řádky „Thermal correction“). Řádky „Sum of electronic and...“ udávají hodnoty součtu elektronové energie s příspěvky energie nulového bodu, korekce k vnitřní energii, entalpii a Gibbsově energii („zero-point Energies“, „thermal Energies“, „thermal Entalpies“, „Free Energies“).

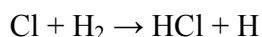
V předposlední části výpisu lze nalézt příspěvky jednotlivých partičních funkcí k celkové vnitřní energii, tepelné kapacitě za konstantního objemu a entropii. V posledním bloku jsou vypsány hodnoty jednotlivých partičních funkcí. Referenční hladina pro funkce označené slovem „BOT“ je zvolena jako dno energetické jámy. S označením „V=0“ je referenční hladina rovna první vibrační hladině. Pokud se ve výpisu objevilo výše uvedené varování lze v tomto bloku registrovat hodnoty s číselným označením, např. „1“, které ukazují příspěvek módů ve varování. Tyto hodnoty můžeme odečíst od hodnot příslušných funkcí, pokud se domníváme, že vnášejí chybu do výpočtu.

Klíčová slova G03W pro 5. cvičení

Freq Provede vibrační analýzu a vypočte termochemické vlastnosti systému.
Temperature=X Nastaví teplotu pro termochemické výpočty na X Kelvinů.
Pressure=X Nastaví tlak pro termochemické výpočty na X barů.

Úkoly

1. Vypočítejte rychlostní konstantu reakce



při teplotě 300 K pomocí srážkové teorie a teorie aktivovaného komplexu. Potřebná data vypočtete pomocí kvantově chemického programu *Gaussian* na úrovni B3LYP/6-31++g**. Výsledky porovnejte s experimentální závislostí:

$$k_{\text{exp}}(T) = 2,52 \cdot 10^{-11} \exp - \frac{2214 \text{ K}}{T} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

- 2 Vypočtete reakční energie přeměny molekul cykloalkanů na 1-alkeny pro C_3H_6 až C_6H_{12} při teplotě 300 K a standardním tlaku. Na základě získaných dat určete vývoj Bayerova pnutí pro každý cykloalkan. Získaná data porovnejte s výsledky z úlohy k procvičení 2, cvičení 2. Úroveň výpočtu B3LYP/6-31g*.

6. kapitola – Atomová a molekulová spektroskopie

Teoretická část

Spektroskopie je velmi mocný nástroj moderní chemie, který nám umožňuje molekuly pozorovat, rozpoznávat i ovládat. V této kapitole nejprve probereme atomovou spektroskopii, která má svá specifika díky tomu, že atomy nemohou rotovat ani vibrovat a jejich přechody jsou tak snadněji analyzovatelné („čistší“). Následně přejdeme k spektroskopii molekul, kde se budeme věnovat rotační a vibrační spektroskopii včetně Ramanovy spektroskopie a také stručně zmíníme výpočty NMR a optické aktivity. Elektronové excitace vzhledem k jejich významu probereme v samostatné kapitole.

Obecné rysy spektroskopie

Spektroskopie zkoumá interakci záření s hmotou, tedy vlastně působení fotonů na molekuly. Vzhledem k velkému rozsahu energie fotonů existuje mnoho nejrozličnějších spektroskopií v různých frekvenčních oblastech, od **radiofrekvenční** (např. nukleární magnetická rezonance, ale i elektronová spinová rezonance nebo nukleární kvadrupólová rezonance) přes **mikrovlnnou oblast** (rotační spektra), **infračervené záření** (vibrační spektra), **viditelnou a UV oblast** (elektronová spektra) až po **rentgenové paprsky** a **paprsky γ** (Mössbauerova spektra).

Přes velké rozdíly v jednotlivých spektroskopických oblastech však nalézáme jisté obecné znaky. V případě absorpce fotonu molekulou platí tzv. **rezonanční podmínka**, dle které je rozdíl mezi energetickými hladinami počátečního stavu $E_{\text{poč}}$ a konečného stavu E_{kon} roven energii absorbovaného fotonu E_{foton} – je tedy jen jiným vyjádřením zákona zachování energie:

$$E_{\text{foton}} = E_{\text{kon}} - E_{\text{poč}}.$$

Foton však nemusí být pouze absorbován, může také dojít k rozptylu záření, a to buďto elastickému (**Rayleighovu**), při kterém se energie fotonu nemění, a neelastickému (**Ramanovu**), při kterém se energie fotonu změní a molekula přestoupí z jednoho kvantového stavu do jiného. Poté můžeme psát:

$$\Delta E_{\text{foton}} = E_{\text{kon}} - E_{\text{poč}}.$$

Ve spektroskopii ovšem platí i další zákony zachování, např. zákon zachování momentu hybnosti. Jeho pomocí můžeme odvodit tzv. **výběrová pravidla**, která vycházejí z analýzy hodnoty tzv. tranzitního momentu $M_{\text{poč-kon}}$:

$$M_{\text{poč-kon}} = \langle \psi_{\text{kon}} | \hat{M} | \psi_{\text{poč}} \rangle,$$

kde $\hat{M}$ je operátor příslušející danému typu přechodu (např. dipólový moment v případě přechodu mezi různými elektronovými stavy) a $\psi_{\text{poč}}$ a ψ_{kon} představují vlnové funkce počátečního a konečného stavu molekuly. Druhá mocnina tranzitního momentu vyjadřuje poté pravděpodobnost takového přechodu. Rozborem symetrických vlastností vlnových funkcí a operátoru $\hat{M}$ můžeme analyzovat hodnoty tranzitních momentů a stanovit výběrová pravidla – rozhodnout na základě zákonů zachování, které přechody jsou zakázané (s nulovou hodnotou tranzitního momentu $M_{\text{poč-kon}}$) a které povolené (nenulový $M_{\text{poč-kon}}$).

Ve spektroskopii se často pracuje s tzv. **termy**. Ty jsou definovány jako rozdíl energie mezi dvěma stavy podělený násobkem Planckovy konstanty a rychlosti světla. Jejich jednotkou je tedy vlnčet.

Atomová spektroskopie

Atomová spektroskopie je vzhledem k omezenému počtu stupňů volnosti atomů relativně chudá, ale na druhou stranu poskytuje jednoznačné informace. Atomy nemohou vibrovat ani rotovat (rotace atomu kolem svých os nemění jeho kvantový stav), zbývá tedy pouze elektronová a fotoelektronová spektroskopie. Ve spektru atomů pak nacházíme čáry jednotlivých přechodů, které mohou sloužit k jejich přesné charakterizaci. O elektronových a fotoionizačních přechodech je blíže pojednáno v následující kapitole.

Molekulová spektroskopie

Molekulová spektroskopie je oproti atomové mnohem bohatší. Molekuly mohou rotovat, vibrovat, být excitovány i ionizovány. Jak jsme ukázali v předešlé kapitole (viz tabulka 5.2), **rotační přechody** jsou energeticky nejméně náročné, pro **vibrační excitace** je potřeba dodat větší množství energie a nakonec **elektronové excitace** mohou ležet až v UV oblasti. Mimoto mohou molekuly absorbovat záření v radiofrekvenční oblasti při **excitaci jaderných spinů**. Spektra jednotlivých přechodů zahrnují strukturu pocházející z jemnějších pohybů a místo čárových spekter získáváme pásovou strukturu (*band structure*). Například v případě elektronových přechodů tak můžeme při dostatečně přesném měření rozlišit vibrační strukturu jednotlivých pásů.

Rotační spektroskopie

Rotační spektroskopie je umístěna v mikrovlnné oblasti, typická energie rotačního přechodu je $10\text{--}100\text{ cm}^{-1}$. Není příliš použitelná pro složitější molekuly, využívá se hlavně pro

studium vazebných poměrů v malých molekulách. Analýza rotace obecné molekuly je komplikovaná, zde pro názornost rozebereme pouze rotaci dvouatomové molekuly v **aproximaci tuhého rotoru** (neuvažujeme tedy změnu délky vazby během rotace, tzv. **centrifugální distorzi**). Energii rotačního kvantového stavu pro tuhý rotor je možné odvodit jako:

$$E_J = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1),$$

kde J je rotační kvantové číslo a I je moment setrvačnosti. Pro přechod mezi dvěma stavy s kvantovými čísly J_A a J_B pak platí:

$$\Delta E_{AB} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} [J_B(J_B+1) - J_A(J_A+1)].$$

Pokud vyčíslíme tranzitní dipólový moment, abychom odvodili tvar výběrového pravidla, zjistíme, že povolené přechody mají rozdíl rotačních kvantových čísel $\Delta J = \pm 1$. Po dosazení do předchozí rovnice vyčíslíme naměřený rozdíl energií pro takový přechod mezi energeticky nejbližšími stavy (tj. $J_2 = J_1 + 1$):

$$\Delta E_{12} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} 2(J_1 + 1).$$

Při měření rotačních spekter můžeme z naměřené energie vyčíslit moment setrvačnosti I a z něho vypočítat například rovnovážnou vazebnou délku dvouatomové molekuly.

V praxi se často využívá tzv. **rotační konstanta** $\tilde{B}$. Ta je definována jako:

$$\tilde{B} = \frac{h}{8\pi^2 c I}$$

a rovnici pro rozdíl energií můžeme poté přepsat za využití rotační konstanty a zavést **rotační term** F :

$$\Delta E_{12} = hc \, 2\tilde{B}(J_1 + 1),$$

$$F = \frac{\Delta E_{12}}{hc} = 2\tilde{B}(J_1 + 1).$$

V programu *Gaussian* získáme jako součást výstupu přímo rotační konstantu $\tilde{B}$.

Vibrační spektroskopie

Vibrace byly studovány již ve druhé kapitole. Tam jsme ukázali, že každá molekula má $3N - 6$ (nebo $3N - 5$) vibračních stupňů volnosti. V páté kapitole jsme se dozvěděli (viz

tabulka 5.2), že energie potřebná k excitaci do vibračně excitovaného stavu se pohybuje v řádu stovek až tisíců reciprokových centimetrů, tj. pohybujeme se v infračervené oblasti. Energie n -tého vibračního stavu příslušející harmonickému pohybu o úhlové frekvenci ω (či frekvenci ν) je možné vyjádřit jako:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu.$$

V předchozí rovnici reprezentuje člen $\frac{1}{2} h\nu$ energii nulového bodu, tj. energii, která je molekule vlastní i za nulové teploty.

V případě **harmonického oscilátoru** platí, že jsou možné pouze přechody mezi stavy, které se liší o jedničku ($\Delta n = 1$). Energie povoleného přechodu mezi dvěma vibračními stavy nabývá velikosti:

$$\Delta E = h\nu.$$

Program *Gaussian* nám přímo vypočítá vlnočty jednotlivých vibrací a tedy i rozdíl energie mezi hladinami. Poskytuje také intenzitu vibračních přechodů, která je dána jako integrál obsahující elektrický dipólový moment:

$$Q_{poč-kon} = \langle \psi_{kon} | \boldsymbol{\mu} | \psi_{poč} \rangle.$$

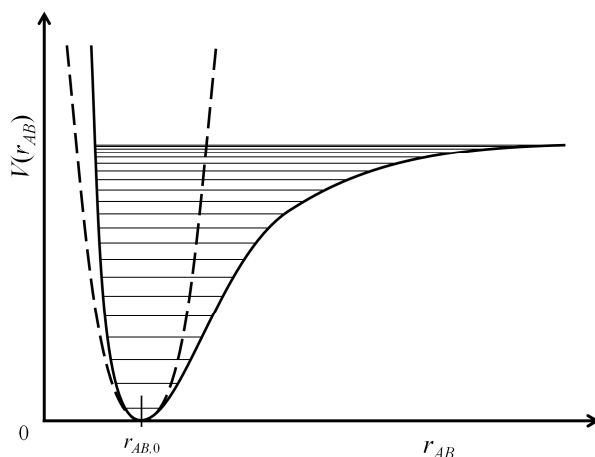
Obecně je možné říci, že podmínkou přechodu v infračervené oblasti spektra je nenulová změna dipólového momentu během excitace.

Vlnočty vypočtené v rámci jednodušších metod kvantové chemie (HF, DFT) jsou typicky příliš velké, tj. vypočtená síla vazeb je větší než ta skutečná. Proto byly vytvořeny tabulky, které poskytují koeficienty pro opravu těchto rozdílů. Např. pro B3LYP/6-31g* najdeme v literatuře škálovací konstantu kolem 0,98.

Harmonická aproximace ovšem platí pro vibrační spektra jen pro nejnižší stavy. S vyššími stavy se k sobě vibrační hladiny přibližují a excitační energie tedy klesá (obr. 6.1). Tento **anharmonický příspěvek** se často zahrnuje do energie vibračního stavu následujícím způsobem:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu_r - \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 h\nu_r X,$$

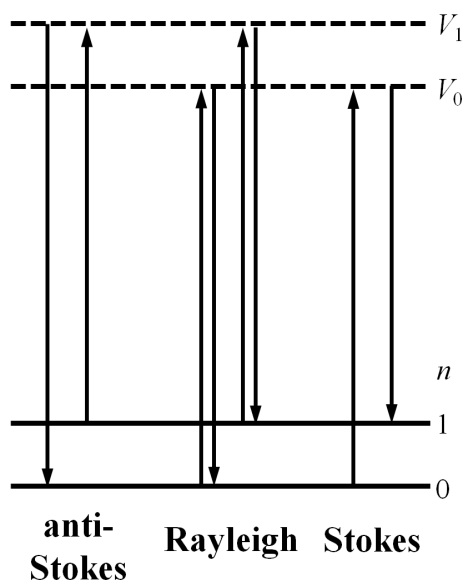
kde X je tzv. **konstanta anharmonicity** a ν_r **rovnovážná vibrační frekvence**. Pro modelování takovýchto korekcí však již musíme znát tvar křivky potenciální energie i mimo bodu lokálního minima.



Obrázek 6.1: Schematické znázornění potenciálu $V(r_{AB})$ mezi atomy A a B. Hladiny anharmonického potenciálu (plná čára) se k sobě přibližují se vzrůstajícím vibračním číslem. Harmonický potenciál (čárkovanou čarou) splývá s anharmonickým potenciálem pouze v okolí minima. Nulová hodnota energie byla zvolena v minimu křivky potenciálu.

Ramanova spektroskopie

Vibračními přechody se také zabývá Ramanova spektroskopie. Na rozdíl od vibrační spektroskopie se při něm dopadající záření nepohlcuje, ale odráží se při **neelastickém (Ramanově) rozptylu**. Z tohoto důvodu se tedy využívá mnohem kratších vlnových délek (např. v UV oblasti) než při vibrační spektroskopii. Podle toho, zda molekula při dopadu záření své vibrační kvantové číslo n zvýší nebo sníží, rozlišujeme **Stokesovské** a **anti-Stokesovské** linie (obr. 6.2).



Obrázek 6.2: Rayleighův, Stokesův a anti-Stokesův rozptyl ve vibrační Ramanově spektroskopii. Rayleighův (elastický) rozptyl nemění číslo stavu systému ($\Delta n = 0$). Stokesovy linie tvoří přechody s $\Delta n = +1$, anti-Stokesovy linie $\Delta n = -1$.

Podmínkou pro aktivitu přechodu ve vibračním Ramanově spektru je změna v indukovaném dipólovém momentu μ , který je úměrný vektoru intenzity elektrického pole E , kde konstantou úměrnosti je **polarizabilita** α (viz třetí kapitola):

$$\mu = \alpha E.$$

Jinými slovy, během Ramanova přechodu musí dojít ke změně polarizovatelnosti. Intenzitu přechodu je poté možné vypočítat pomocí následujícího vztahu:

$$Q_{poč-kon} = \langle \psi_{kon} | \alpha | \psi_{poč} \rangle.$$

Ramanova spektroskopie poskytuje zajímavý doplněk k vibrační spektroskopii. V případě symetrických molekul dochází totiž často k situaci, kdy vibrační přechod aktivní ve vibračním spektru je potlačen ve spektru Ramanově a naopak.

Optická aktivita

Optická aktivita je jev, který se vyskytuje u **chirálních molekul**, tj. molekul, které nejsou totožné se svým zrcadlovým obrazem. Tyto molekuly stáčí rovinu polarizovaného světla o měřitelný úhel α . Molekulová optická otáčivost $[M]$ je poté definována jako:

$$[M] = \frac{\alpha M_r}{100 l \rho},$$

kde M_r je molární molekulová hmotnost, l je délka kyvety a ρ hustota vzorku. Hodnotu úhlu otočení α můžeme přímo vypočítat pomocí *Gaussianu*. Pro vysoce aktivní optické molekuly (např. helicény) můžeme dokonce získat hodnoty otočení vyšší než 360° – to není chyba výpočtu, ale důsledek koncentrační závislosti úhlu otočení α .

Nukleární magnetická rezonance

Nukleární magnetická rezonance je založena na **excitaci spinů jader**. Chování spinu protonů v jádře je totiž do značné míry analogické elektronům – protony a neutrony se také uspořádávají do dvojic o spinu nahoru a dolů a o celkovém spinu jádra I tak rozhoduje součet jednotlivých spinů. Pokud na jádro nepůsobí žádná vnější síla, jsou energie stavu o spinech α a β (E_α a E_β) ekvivalentní. Pokud ovšem na jádro působí magnetické pole o intenzitě B , dojde k rozštěpení energie obou hladin. Na jádro samotné však nebude působit původní intenzita B , ale intenzita snížená stíněním jádra nejbližším chemickým okolím, $B_{\text{jádro}}$:

$$B_{\text{jádro}} = B(1 - \sigma_{\text{jádro}}),$$

kde $\sigma_{\text{jádro}}$ je **konstanta stínění**. V praxi se používá relativní veličiny **chemický posun** δ :

$$\delta_{\text{jádro}} = \frac{B_{\text{jádro}} - B_{\text{refer}}}{B_{\text{refer}}} \cdot 10^6.$$

Rezonanční podmínka pak nabývá tvaru:

$$\Delta E = 2m_N B_{\text{jádro}} = \hbar \omega,$$

kde m_N je magnetický moment a ω se označuje jako **Larmorova frekvence**.

Technika nukleární magnetické rezonance je založena právě na měření stínění jader jejich okolím. Např. v případě protonových spekter můžeme snadno rozlišit vodík methylové a hydroxylové skupiny. Mimo to můžeme na základě rozštěpení jednotlivých píků určit tzv. **interakční konstanty** J , které reprezentují vzájemné působení magnetických momentů jader.

Vyčíslení chemických posunů i interakčních konstant pomocí nástrojů teoretické chemie je poměrně komplikovaný úkol. Velmi důležitá je v těchto případech kvalita vlnové funkce – v praxi to znamená použití dostatečně velké báze jednoelektronových funkcí nebo dokonce některé z bází speciálně vytvořených pro NMR výpočty. Při výpočtu konstant stínění vycházíme z jejich definic a následně musíme vyjádřit derivace vlnové funkce i Hamiltoniánu:

$$\sigma = \frac{\partial^2 E}{\partial m \partial B} = \frac{\partial^2 \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\partial m \partial B},$$
$$J_{AB} = \frac{\partial^2 E}{\partial m_A \partial m_B} = \frac{\partial^2 \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\partial m_A \partial m_B}.$$

V praxi se často k výpočtu NMR konstant využívá tzv. metoda *Gauge-Independent Atomic Orbitals* (GIAO).

Praktická část

Rotační konstanty

Gaussian vypisuje rotační konstanty automaticky po každém tabulce struktury označené slovem „Standard orientation.“ (tato tabulka se objevuje pouze v případě, kdy není zadáno klíčové slovo „nosymm“, které zakazuje pracovat se symetrií během výpočtu). Dále se rotační konstanty vypisují v termochemické části výpisu klíčového slova „Freq“. V obou případech jsou hodnoty rotačních konstant uvedené v jednotkách GHz.

Standard orientation:						
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)			
			X	Y	Z	
1	6	0	-1.790465	-1.317073	0.000071	
2	6	0	-0.403162	-1.464932	-0.000526	
3	6	0	0.418445	-0.337908	-0.000106	
4	6	0	-0.147203	0.937733	-0.000286	
5	6	0	-1.534181	1.085479	-0.000167	
6	6	0	-2.355898	-0.041992	0.000408	
7	1	0	-2.438054	-2.205764	0.000190	
8	1	0	0.042304	-2.470318	-0.000014	
9	1	0	-1.980282	2.090699	-0.000309	
10	1	0	-3.449290	0.074726	0.000699	
11	17	0	0.648313	2.028446	0.000048	
12	17	0	2.168547	-0.524305	0.000155	
Rotational constants (GHz):			2.8752391	1.5261358	0.9969625	
...						
- Thermochemistry -						
...						
Rotational temperatures (kelvin)			0.13833	0.07265	0.04818	
Rotational constants (GHz):			2.90317	1.53452	1.00389	

Stínící konstanty NMR

Stínící konstanty NMR nalezneme ve výstupu před výpisem populační analýzy. Pokud byla při výpočtu použita metoda GIAO, tak tato sekce začíná slovy „Calculating GIAO nuclear magnetic shielding tensors.“. Pro každý atom je zvlášť vypsána hodnota NMR stínící konstanty („Isotropic = ...“). Tato hodnota je absolutní v jednotkách ppm a pro porovnání se spektrem je třeba vypočítat na stejné úrovni teorie stínící konstantu pro konkrétní referenční molekulu (většinou tetramethylsilan, TMS) a hodnoty od sebe odečíst. Tímto způsobem vypočítáme NMR posun daného atomu ve spektru. V *GaussView* jsou hodnoty referenčních posunů pro některé často používané metody již předpočítány.

```
Calculating GIAO nuclear magnetic shielding tensors.
SCF GIAO Magnetic shielding tensor (ppm):
1 C Isotropic = 192.9900 Anisotropy = 0.0000
XX= 192.9900 YX= 0.0000 ZX= 0.0000
XY= 0.0000 YY= 192.9900 ZY= 0.0000
XZ= 0.0000 YZ= 0.0000 ZZ= 192.9900
Eigenvalues: 192.9900 192.9900 192.9900
2 H Isotropic = 31.8854 Anisotropy = 8.5975
XX= 31.8854 YX= 2.8658 ZX= 2.8658
XY= 2.8658 YY= 31.8854 ZY= 2.8658
XZ= 2.8658 YZ= 2.8658 ZZ= 31.8854
Eigenvalues: 29.0196 29.0196 37.6170
```

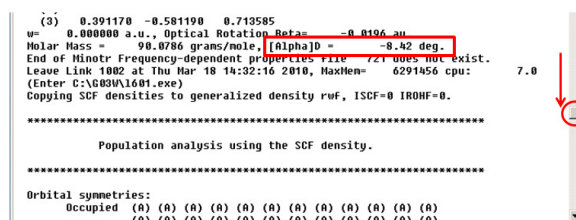
Klíčová slova G03W pro 6. cvičení

Freq	Provede vibrační analýzu a vypočte termochemické vlastnosti systému.
Freq=Raman	K vibrační analýze provede i výpočet intenzit v Ramanově spektru.
polar=optrot	Provede výpočet optické otáčivosti.
NMR=GIAO	Vypočítá NMR posuny, stínění atp. Výsledné spektrum lze zobrazit v programu <i>GaussView</i> . Metoda GIAO je výchozí nastavení programu <i>Gaussian</i> .

Úkoly

1. Najděte optimální strukturu molekuly CO. Následně vypočítejte z rotační konstanty rovnovážnou délku vazby C=O a hodnotu porovnejte s výpočtem z *Gaussianu*. Úroveň výpočtu B3LYP/6-31g*.

2. Vypočítejte vibrační spektrum molekuly formaldehydu na různých úrovních. Výslednou vibrační frekvenci CO vazby porovnejte s literaturou (nezapomeňte na škálovací faktory uvedené pod příklady v tabulce 6.1). Zobrazte si spektrum v programu *GaussView* (postup je popsán v praktické části 2. kapitoly). Kombinujte metody HF, B3LYP, MP2 s bázemi 3-21g, 6-31g*, aug-cc-pVDZ.
3. Určete, jaké přechody jsou aktivní ve vibračním a Ramanově spektru molekuly vody. Výsledky zdůvodněte na základě výběrových pravidel pro danou spektroskopii. Výsledná spektra zobrazte v programu *GaussView*. Úroveň výpočtu B3LYP/6-31g*.
4. Vypočítejte optickou otáčivost kyseliny mléčné. Úroveň výpočtu B3LYP/6-31g*.



Tabulka 6.1: Škálovací faktory vibračních frekvencí pro metody uvedené v úloze č. 2. Údaje převzaty z webových stránek databáze CCCBDB: <http://cccbdb.nist.gov/vibscalejust.asp>.

metoda	báze		
	3-21g	6-31g*	aug-cc-pVDZ
HF	0,906	0,899	0,911
B3LYP	0,965	0,960	0,970
MP2	0,942	0,942	0,969

Příklady k procvičení:

1. Najděte optimální strukturu molekuly BCl_3 . Následně vypočítejte z rotačních konstant rovnovážnou délku vazby BCl a hodnotu porovnejte s výpočtem z *Gaussianu*. Úroveň výpočtu B3LYP/6-31g*.
2. Vypočítejte NMR stínící konstantu atomu uhlíku v methanu. Dále vypočítejte stínící konstantu atomu uhlíku v TMS a zjistěte posun atomu uhlíku v NMR spektru methanu (experimentální hodnota je -7.0 ppm). Úroveň výpočtu B3LYP/6-31g*. Stejný výpočet proveďte ještě na úrovni MP2/aug-cc-pVDZ (struktury však neoptimalizujte, použijte ty, které jste vypočítali na B3LYP/6-31g* úrovni) a výsledné hodnoty porovnejte.

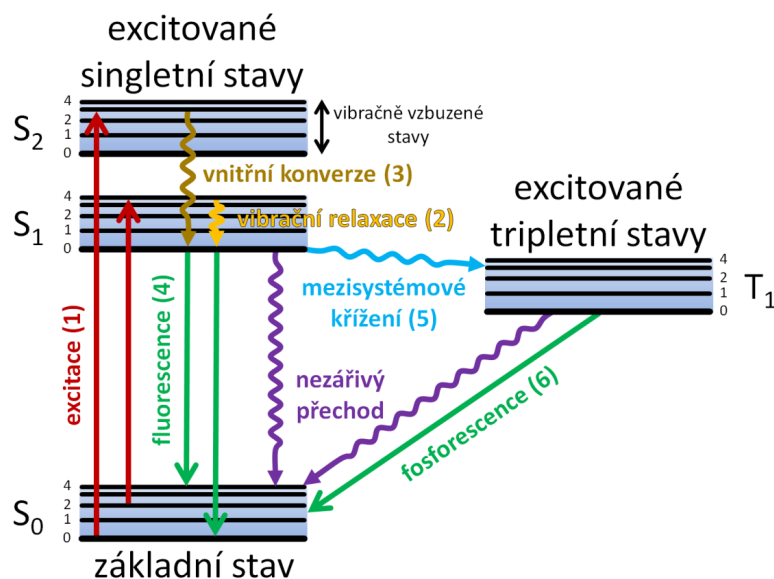
7. kapitola – Excitované stavy

Teoretická část

Elektronově excitované stavy hrají v chemii významnou úlohu, např. jako nástroj syntetika v organické fotochemii nebo v analytické chemii ke kvantitativní i kvalitativní analýze. Měření molekulových spekter se používá k analýze i k řízení chemických reakcí na piko- či femtosekundové časové škále.

Jabloňského diagram

Procesy ve fotochemii jsou přehledně znázorňovány na tzv. **Jabloňského diagramu** (obr. 7.1). Tento diagram shrnuje všechny podstatné procesy, ke kterým ve fotochemii dochází. Značení zahrnutých elektronových stavů je odvozeno od jejich multiplicity a pořadí excitace, např. S_1 je první excitovaný stav singletové multiplicity, D_2 druhý excitovaný stav dubletové multiplicity, atp.



Obrázek 7.1: Jabloňského diagram znázorňující možné fotochemické děje v molekule po absorpci fotonu (číselné značení viz text). Plnou čarou jsou značeny děje, při kterých se foton pohltí nebo uvolní. Vlnkovanou čarou jsou znázorněny nezářivé přechody.

Fotochemické procesy jsou odstartovány **absorpcí fotonu** (1), kdy přecházíme ze základního elektronového stavu S_0 do některého z excitovaných stavů S_1 , S_2 , S_3 atd. Systém by také mohl přejít ze singletového základního stavu do tripletového excitovaného stavu, tento proces je však velmi málo pravděpodobný (viz dále) a proto ho zde neuvažujeme. V excitovaném stavu pak dochází k tzv. **vibrační relaxaci** (2) – (*Vibrational Relaxation*, VR), kdy systém postupně ztrácí svou potenciální energii na úkor energie kinetické a postupuje na nižší vibrační hladiny. Během tohoto procesu může také dojít k tzv. **vnitřní**

konverzi (3) – (*Internal Conversion, IC*), kdy molekula změní svůj elektronový stav, např. ze stavu S_2 do S_1 . K těmto procesům dochází většinou nezářivým přechodem, a to poblíž oblastí, kde se energie elektronových stavů k sobě dostatečně přiblíží.

Po přechodu na první excitovaný stav S_1 může dojít k zářivému přechodu zpět do základního stavu, tento přechod označujeme jako **fluorescenci (4)**. V některých případech ovšem dochází ke komplikovanějšímu procesu, a to sice **mezisystémovému křížení (5)** – (*Intersystem Crossing, ISC*), během něhož dochází k přechodu do stavu o jiné spinové multiplicitě, např. ze singletového stavu do tripletového. Po případné vnitřní konverzi v tripletovém stavu je opět možný přechod do základního stavu, který se při změně spinové multiplicity během vyzáření fotonu nazývá **fosforescence (6)**.

Fluorescence a fosforescence se zásadně liší svými časovými škálami i ostatními charakteristikami. Zatímco fluorescence jako přechod mezi stavy o stejné multiplicitě je relativně rychlá (v UV až IČ oblasti řádově jednotky až desítky nanosekund), v případě fluorescence je proces značně pomalý (někdy až v oblasti minut či dokonce hodin).

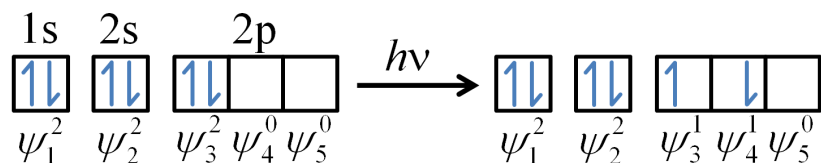
Elektronově excitované stavy

Elektronovou excitaci si můžeme v prvním přiblížení představit jako vybuzení elektronu z obsazeného molekulového orbitalu (MO) do volného (vakantního) MO. Nejnižší přechod většinou odpovídá excitaci z HOMO do LUMO. Pomocí Slaterova determinantu můžeme přechod ze **základního stavu** (*ground state, GS*) do **stavu excitovaného** (*excited state, ES*) zobrazit následovně:

$$\Psi_{GS} = |\psi_1^2 \psi_2^2 \psi_3^2 \rangle,$$

$$\Psi_{ES} = |\psi_1^2 \psi_2^2 \psi_3^1 \psi_4^1 \rangle.$$

Rovnice výše popisují případ šestielektronové molekuly s třemi dvojité obsazenými orbitaly, ve které je excitován elektron z orbitalu ψ_3 do ψ_4 (viz obr. 7.2).



Obrázek 7.2: Schematické znázornění excitace systému s šesti elektrony.

Energii excitovaného stavu vypočteme analogicky jako ve stavu základním, tj. pomocí Hamiltoniánu $\hat{H}$:

$$E_{ES} = \int \Psi_{ES}^* \hat{H} \Psi_{ES} dr.$$

Pravděpodobnost dané excitace vypočítáme (**v rámci dipólové aproximace**) pomocí vyčíslení tzv. **tranzitního dipólového momentu**, který je definován jako maticový element mezi Slaterovým determinantem základního a excitovaného stavu v jednotlivých kartézských souřadnicích x, y, z . Celkový tranzitní dipólový moment μ je pak definován pomocí všech těchto složek.

$$\mu_x = \int \Psi_{ES} x \Psi_{GS} dr ; \mu_y = \int \Psi_{ES} y \Psi_{GS} dr ; \mu_z = \int \Psi_{ES} z \Psi_{GS} dr ,$$

$$|\mu| = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2}.$$

V Diracově notaci (viz příloha 1) můžeme rovnice pro energie excitace a jednotlivé složky tranzitního dipólového momentu přepsat následovně:

$$E_{ES} = \langle \Psi_{ES} | \hat{H} | \Psi_{ES} \rangle ,$$

$$\mu_x = \langle \Psi_{ES} | x | \Psi_{GS} \rangle ; \mu_y = \langle \Psi_{ES} | y | \Psi_{GS} \rangle ; \mu_z = \langle \Psi_{ES} | z | \Psi_{GS} \rangle .$$

Definice tranzitního dipólového momentu je analogií definice klasického dipólového momentu (pro dipólový moment jsou obě vlnové funkce v předcházející rovnici stejné). Jinou veličinou se vztahem k pravděpodobnosti přechodu mezi elektronovými stavy je tzv. **oscilátorová síla f** .

$$f = \frac{2}{3} \frac{m_e}{\hbar^2} (E_{ES} - E_{GS}) \sum_{i=x,y,z} |\langle \Psi_{ES} | i | \Psi_{GS} \rangle|^2.$$

Často se používá také molární absorpční koeficient ϵ , jehož zavedení je motivováno analýzou z přímého měření jako snížení intenzity světla po průchodu vzorkem z intenzity I_0 na intenzitu I , v kyvetě o délce l naplněnou roztokem o koncentraci c :

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon l c$$

Vztah mezi absorpčním koeficientem a silou oscilátoru je pak dán integrací přes celé spektrum (pro daný přechod):

$$f = 1,44 \cdot 10^{-9} \int \epsilon dv$$

Kvantově chemické metody pro studium excitovaných stavů

Kvantová chemie nám nabízí několik možností, jak počítat energie a tranzitní dipólové momenty excitovaných stavů. Pro velké systémy (cca 100 atomů a více) je realistické použití pouze tzv. **semiempirických metod**. Tyto metody jsou založeny na Hartreeho-Fockově formalismu, ale zavádějí další aproximace a hodnoty některých parametrů jsou vyhodnoceny předem z experimentálních dat. Příkladem semiempirické metody vhodné k výpočtu excitovaných stavů molekul je např. ZINDO (*Zerner's Intermediate Neglect of Differential Overlap*). Poznamenejme, že díky parametrizaci je v semiempirických metodách částečně zahrnuta i korelační energie. Předností semiempirických metod je jejich rychlost, nevýhodou pak fakt, že fungují pouze pro třídu parametrizovaných molekul.

Další možností výpočtu excitovaných stavů představuje tzv. **časově závislá teorie funkcionálu hustoty** (TDDFT, *time-dependent density functional theory*). Tento přístup je založen na metodě funkcionálu hustoty a na zkoumání reakce systému na elektrické pole. Pomocí odezvy systému pak zjistíme, jaká energie je potřeba k excitaci molekuly. Stejný přístup lze použít i pro HF výpočet (TDHF, *time-dependent Hartree-Fock*). Tato metoda poskytuje poměrně důvěryhodné výsledky, ovšem za cenu zvýšených výpočetních nároků.

Zcela jiným způsobem se postupuje při výpočtu pomocí metody *complete active space – self consistent field* (CASSCF). Tento přístup je velmi blízký výpočtu metodou Hartreeho-Focka, místo jednoho Slaterova determinantu se však uvažuje determinantů více, s různými elektronovými konfiguracemi. Vlnová funkce je pak lineární kombinací Slaterových determinantů základního stavu a elektronově excitovaných stavů.

Součástí většiny fotochemických úloh je také nalezení reakčních cest po excitaci systému. V těchto případech můžeme postupovat podobně jako při hledání stacionárních bodů v základním stavu (lokální minima, tranzitní stavy) s rozdílem, že se pohybujeme na nadploše potenciální energie vybraného excitovaného stavu. V této souvislosti se na nadploše potenciální energie objevuje nový významný bod, který se nazývá kónická intersekce (*conical intersection*, CI). V tomto bodě dochází ke křížení nadploch dvou stavů (rozdíl energií je nulový). Relaxace přes kónické intersekce představuje významnou relaxační cestu pro excitované molekuly.

Cirkulární dichroismus

Ve fotochemii se stále častěji můžeme setkat také s **metodou cirkulárního dichroismu** (CD), který měří rozdíl mezi absorpcí pro pravotočivě a levotočivě polarizované světlo:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_L - \varepsilon_P.$$

V případě cirkulárního dichroismu je význam kvantově chemických výpočtů zásadní, protože bez teoretických výpočtů se spektra jen obtížně interpretují. V rámci programu *Gaussian* můžeme získat tzv. **sílu rotačního přechodu** $R_{\text{poč-kon}}$ výpočtem integrálů s operátory elektrického a magnetického dipólového momentu $\hat{\mu}$ a $\hat{m}$ (Im značí, že se uvažuje pouze imaginární část násobku integrálů):

$$R_{\text{poč-kon}} = \text{Im} (< \psi_{\text{poč}} | \hat{\mu} | \psi_{\text{kon}} > < \psi_{\text{poč}} | \hat{m} | \psi_{\text{kon}} >).$$

Vztah mezi $\Delta\varepsilon$ ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) a rotační silou R je opět dán integrací přes celé spektrum:

$$R = 2,296 \cdot 10^{-39} \int \frac{\Delta\varepsilon}{\lambda} d\lambda$$

Zmiňme nakonec, že optická aktivita se netýká pouze elektronových přechodů, ale i například přechodů vibračních, a to jak infračervených, tak Ramanových.

Fotoionizace

Fotoionizační proces je do značné míry obdobou excitace. Místo excitovaného stavu zde ovšem vzniká volný elektron a molekula o jeden elektron chudší. Například pro výše zmíněný modelový systém získáme:

$$\Psi_{\text{GS}} = |\psi_1^2 \psi_2^2 \psi_3^2 > ,$$

$$\Psi_{\text{IS}} = |\psi_1^2 \psi_2^2 \psi_3^1 > \psi_{\text{elektron}}.$$

Energii ionizace vypočteme jednoduše jako rozdíl energie molekuly v základním a ionizovaném stavu. Analýza ionizovaných molekul se zásadně neliší od výpočtu molekul v základním stavu, např. optimalizaci rovnovážné struktury ionizované molekuly provedeme stejně jako optimalizaci molekuly v základním (neionizovaném) stavu, jen se změněným molekulovým nábojem a spinovou multiplicitou. Výpočet tranzitních dipólových momentu pro ionizační přechody je ovšem mnohem složitější (je potřeba integrovat i vlnovou funkci vylétávajícího elektronu) a nebudeme se jím zde zabývat.

Praktická část

Excitační energie, oscilátorové síly a tranzitní dipólové momenty

Výsledky výpočtu excitovaných stavů lze ve výstupu z programu *Gaussian* nalézt v části před výpisem elektrostatických vlastností.

V první části, uvozené slovy „Excited states from...“, lze nalézt různé tranzitní momenty (tranzitní elektrický dipólový moment, tranzitní magnetický dipólový moment, atp.). Vždy je uveden rozpis jednotlivých složek momentu do kartézského souřadného systému a v posledním sloupci je uvedena oscilátorová síla daného přechodu.

```
*****
Excited states from <AA,BB:AA,BB> singlets matrix:
*****

Ground to excited state transition electric dipole moments (au):
state      x      y      z      osc.
1          0.0000  0.0000  0.0000  0.0000
2          0.0000  0.0000  0.1988  0.0092
3         -0.0001  0.6009  0.0000  0.1047
4          0.0000  0.0000  0.0000  0.0000
5         -0.6139 -0.0002  0.0000  0.1300

Ground to excited state transition velocity dipole Moments (au):
state      x      y      z      osc.
1          0.0000  0.0000  0.0000  0.0000
2          0.0000  0.0000 -0.1830  0.0642
3          0.0000 -0.1378  0.0000  0.0291
4          0.0000  0.0000  0.0000  0.0000
5          0.2359  0.0000  0.0000  0.0717

Ground to excited state transition magnetic dipole Moments (au):
state      x      y      z
1          0.0000  1.1523  0.0000
2         -1.7229  0.0000  0.0000
3          0.0000  0.0000  0.0000
4          0.0001 -0.5761  0.0000
5          0.0000  0.0000  0.4917
```

Druhá část, „Excitation energies and oscillator strenghts:“, shrnuje informace o jednotlivých přechodech. Pod výpisem označující číslo excitovaného stavu nalezneme seznam přechodů elektronů v orbitalech, které se podílejí na dané excitaci. Vlevo od šipky je číslo orbitalu, ze kterého excitace vychází, a vpravo je číslo orbitalu, do kterého se excituje. Každému přechodu přísluší rozvojový koeficient pro daný orbitalový přechod, který nalezneme ve sloupci vpravo. Pravděpodobnost daného orbitalového přechodu lze získat jako druhou mocninu jeho rozvojového koeficientu. *Gaussian* vypisuje přechody s rozvojovým koeficientem větším než je 0,1, proto součet druhých mocnin všech koeficientů většinou nedá jedničku.

```
Excitation energies and oscillator strengths:
Excited State 1: Singlet-A''  4.0553 eV  305.73 nm  f=0.0000
8 -> 9  0.66944
This state for optimization and/or second-order correction.
Copying the excited state density for this state as the 1-particle RhoCI
density.

Excited State 2: Singlet-A''  9.4616 eV  131.04 nm  f=0.0092
6 -> 9  0.67049

Excited State 3: Singlet-A'   11.8393 eV  104.72 nm  f=0.1047
6 -> 12  0.16283
7 -> 9  0.56025
8 -> 11 -0.24736

Excited State 4: Singlet-A''  11.8470 eV  104.65 nm  f=0.0000
5 -> 9  0.69871

Excited State 5: Singlet-A'   14.0790 eV  88.06 nm  f=0.1300
5 -> 10  0.10725
8 -> 10  0.67626
```

Klíčová slova G03W pro 7. cvičení

ZINDO=(singlets,nstate=X)	Vypočte excitační energie pomocí metody ZINDO. Metoda nevyžaduje bázi při výpočtu. „Singlets“ lze zaměnit za „triplets“, pokud si přejeme tripletní stavy nebo za „50-50“ v případě výpočtu jak singletních, tak i tripletních stavů. Klíčové slovo „nstate=X“ určuje počet hledaných excitovaných stavů. V případě „50-50“ <i>Gaussian</i> najde X singletních a X tripletních stavů. Výchozí nastavení „nstate“ je 3.
td=(singlets,nstate=X)	Vypočte excitační energie pomocí metody TDDFT nebo TDHF (podle vybraného funkcionálu nebo HF metody). Parametry v závorce jsou obdobné jako pro metodu „ZINDO“. V programu <i>Gaussian 03W</i> je zapotřebí oddělit výpočet optimální struktury od „td“ výpočtu (viz další klíčové slovo).
td=(...,root=Y) Opt	Hledá minimum na nadploše excitovaného stavu Y (pouze pro novější verze programu <i>Gaussian</i> , 09+). Výchozí nastavení „root“ je první excitovaný stav.

Úkoly

1. Odhadněte barvu azulenu pomocí výpočtu excitačních energií metodou ZINDO (3 excitované stavy). Molekulu nakreslete pomocí „Ring Fragment“ v *GaussView*.
2. Vypočítejte barvu molekuly NO₂ (pozor, je to radikál, vypusťte klíčové slovo „singlets“ pro „td“). Následně odhadněte barvu dimeru NO₂ a ověřte své tvrzení výpočtem. Úroveň výpočtu TDDFT/B3LYP/6-31g*, 3 stavy.
3. Vypočítejte prvních 5 excitovaných stavů molekuly formaldehydu. Následně se podívejte na orbitály a přiřaďte charakter jednotlivým přechodům. Shodují se poměry velikosti oscilátorových sil s typy jednotlivých přechodů? Úroveň výpočtu B3LYP/6-31g*.
4. Podle typu přechodu a typu orbitalů v přechodu odhadněte, co se může stát s excitovanou molekulou peroxidu vodíku. Úroveň výpočtu BMK/6-31+g*, 3 stavy.
5. Sestrojte křivku potenciální energie ethylenu v základní a prvním excitovaném stavu při vzájemném natáčení dvou CH₂ skupin (tj. rotaci kolem dvojné vazby). Úroveň výpočtu B3LYP/6-31g*.

Příklady k procvičení:

1. Zjistěte, jak se chová dimer vody po ionizaci. Je systém stabilní nebo se rozpadá (popř. jaké fragmenty vznikají)? Úroveň výpočtu B3LYP/6-31+g*.
2. Zkuste pro libovolnou organickou molekulu ověřit obecný poznatek, že první excitovaný stav tripletové multiplicity leží energeticky níže než singletový.

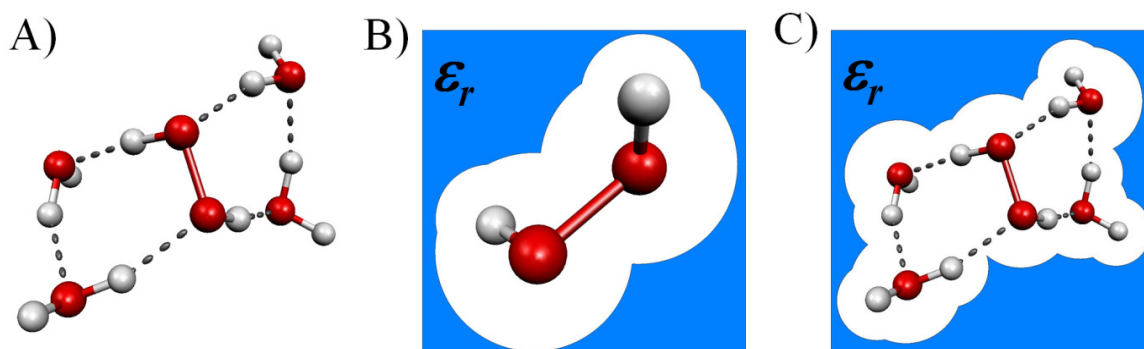
8. kapitola – Modelování procesů v kondenzované fázi

Teoretická část

Ve všech předchozích kapitolách jsme se dosud zabývali pouze výpočty v prostředí plynné fáze. Děje v plynné fázi jsou však doménou spíše chemických fyziků a většina zajímavé chemie se odehrává v prostředí rozpouštědla, ať již v roztoku, v kapičkách či na mezifázích. Rozpouštědlo značně ovlivňuje molekulové děje – posunuje rovnováhu reakcí, mění aktivační energie, ovlivňuje energii excitaci či ionizace (solvatochromní posun).

Modelování rozpouštědla

Z hlediska výpočetního chemika je zahrnutí vlivu rozpouštědla do výpočtů poměrně obtížnou úlohou. V ideálním případě bychom provedli kvantově chemický výpočet plně solvované molekuly, to je ovšem z technického hlediska nemožné. Volí se proto různé aproximace (obr. 8.1) a některé z nich si v následujícím textu popíšeme.

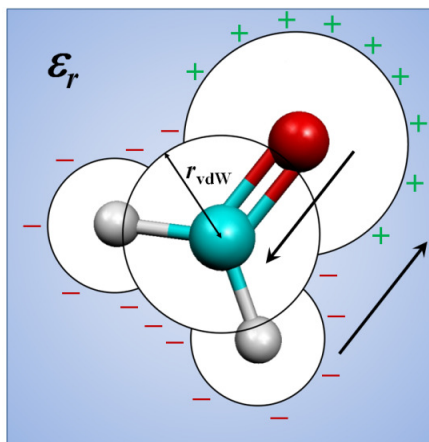


Obrázek 8.1: Schematické znázornění možných způsobů, jak lze ve výpočetní chemii zahrnout vliv rozpouštědla. Část A) představuje model mikrosolvatace, část B) implicitní model solvatace a část C) hybridní model solvatace. Hodnota ϵ_r je relativní permitivita prostředí a charakterizuje jeho základní vlastnosti.

Nejintuitivnější metodou k zahrnutí rozpouštědla je tzv. **mikrosolvatace**. Při té přidáváme molekuly rozpouštědla jednu po druhé. Tuto metodu je snadné aplikovat – zvětšujeme pouze velikost našeho systému. Výhodou této metody je její přímocílost, nevýhodou její pomalá konvergence s počtem molekul rozpouštědla a velké výpočetní nároky již pro nízké počty přidávaných molekul.

Další metodou k modelování rozpouštědla je tzv. **implicitní model rozpouštědla**. V tomto případě modelujeme vliv roztoku jako interakci s polarizovatelným kontinuem (obr. 8.2). Molekula je „ponořena“ do prostředí o určité permitivitě s tím, že kolem jednotlivých atomů jsou vykrojeny koule vakua (kavita). Interakce s rozpouštědlem je pak zahrnuta jako interakce mezi molekulou a kontinuem; tato interakce se projeví nabitím

rozhraní mezi molekulou a kontinuem, jednak přizpůsobením elektronového oblaku molekuly.



Obrázek 8.2: Detail implicitního modelu rozpouštědla, kde na povrchu průniku koulí kolem jednotlivých atomů o poloměru r_{vdW} (kavity) jsou rozmístěny náboje podle nábojového rozložení samotné molekuly. Rozpouštědlo je charakterizováno relativní permitivitou ϵ_r .

Obě výše zmíněné metody pro zahrnutí vlivu roztoku je také možné zkombinovat v tzv. **hybridním modelu**. Poté je do prostředí polarizovatelného kontinua vložena celá mikrosolvovaná molekula. Přes relativní snadnost takového výpočtu se v praxi ukazuje, že tento přístup vede k velmi kvalitnímu popisu molekulárních vlastností, např. spektrálních charakteristik.

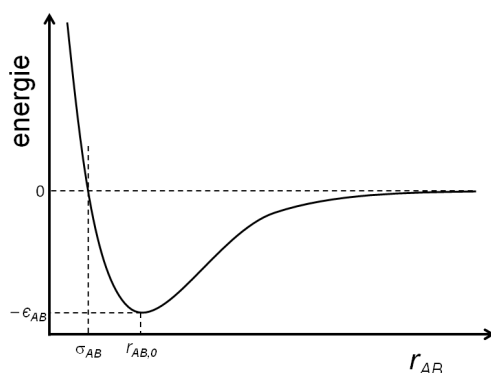
Poslední metodou zahrnutí rozpouštědla, kterou zde zmíníme, je **metoda QM/MM**, která je založena na přístupu „rozděl a panuj“ (*divide and conquer*). V jejím rámci si rozdělíme systém na část, kterou popisujeme kvantově chemicky (QM část, např. rozpouštěná molekula, aktivní centrum proteinu apod.) a zbytek molekuly, který popisujeme na zjednodušené molekulově mechanické úrovni (MM část, např. molekuly rozpouštědla, okolí proteinu). V rámci přístupu molekulové mechaniky popisujeme interakce na zjednodušené úrovni jako součet vazebných, úhlových a dihedrálních interakcí (tzv. **vazebné interakce**) a součet Lennard-Jonesových sil a elektrostatických interakcí (tzv. **nevazebné interakce**):

$$U_{MM} = U_{\text{vazebné}} + U_{\text{nevazebné}},$$

$$U_{\text{vazebné}} = \frac{1}{2} \sum_{\text{vazby}} k_{AB} (r_{AB} - r_{AB,0})^2 + \frac{1}{2} \sum_{\text{úhly}} k_{ABC} (\theta_{ABC} - \theta_{ABC,0})^2 + \\ + \frac{1}{2} \sum_{\text{dihedrální úhly}} k_{ABCD} (1 - \cos(n\phi_{ABCD})),$$

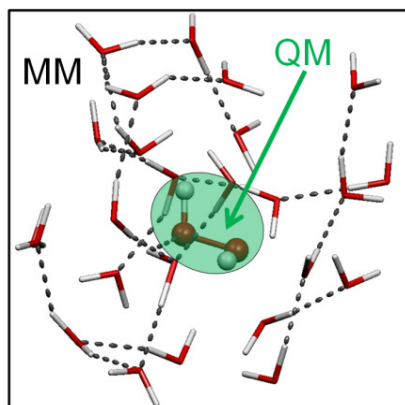
$$U_{\text{nevazebné}} = \sum_{\text{páry}} \left\{ 4\epsilon_{AB} \left[\left(\frac{\sigma_{AB}}{r_{AB}} \right)^{12} + \left(\frac{\sigma_{AB}}{r_{AB}} \right)^6 \right] + \frac{q_A q_B}{\epsilon_{AB} r_{AB}} \right\},$$

kde k_{AB} , k_{ABC} , k_{ABCD} jsou silové konstanty vazby, úhlu a dihedrálního úhlu, r_{AB} představuje vzdálenost mezi atomy A a B, θ_{ABC} úhel mezi atomy A, B a C, ϕ_{ABCD} dihedrál ní úhel mezi atomy A, B, C a D, ϵ_{AB} je hloubka minima Lennard-Jonesova potenciálu, σ_{AB} je vzdálenost, ve které Lennard-Jonesův potenciál nabývá nulové hodnoty (viz obr. 8.3), q_A a q_B jsou náboje na atomech A a B a ϵ_{AB} je permitivita prostředí.



Obrázek 8.3: Schematické znázornění Lennard-Jonesova potenciálu. Důležité body a význam parametrů je vyznačen.

V předchozí rovnici je zjevně řada parametrů, které je potřeba nastavit: Lennard-Jonesovy konstanty ϵ_{AB} a σ_{AB} , parciální náboje na atomech q_A a také konstanty tuhosti vazeb, úhlů a dihedrálních úhlů k_{AB} , k_{ABC} a k_{ABCD} a rovnovážné hodnoty délky vazeb a velikosti úhlů $r_{AB,0}$, $\theta_{ABC,0}$ a ϕ_{ABCD} . Soubor těchto parametrů se nazývá *force field*, tj. **silové pole**.



Obrázek 8.4: Nástin metody QM/MM: Aktivní část (peroxid vodíku) je popsána na kvantově mechanické úrovni (QM), okolní prostředí (voda) je popsáno pomocí molekulové mechaniky (MM).

Při výpočtu metodou QM/MM tak máme dvě oblasti, které mezi sebou navzájem komunikují (obr. 8.4). Celková energie systému má tak tři složky – složku kvantově chemické

části E_{QM} , složku molekulově mechanickou E_{MM} a složku vycházející z jejich interakce $E_{QM/MM}$. Všimněte si, že pro výpočet $E_{QM/MM}$ je potřeba vybrat MM parametry také pro kvantově chemickou část systému.

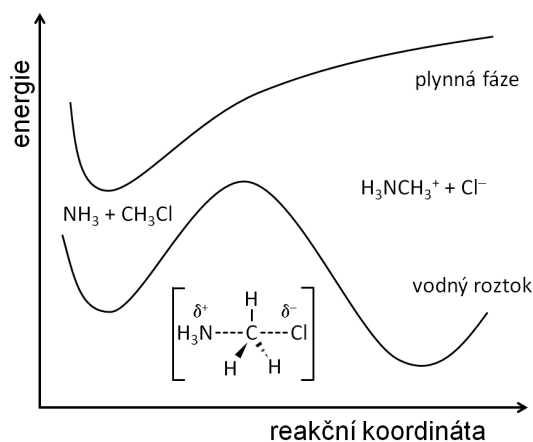
$$E_{\text{celk}} = E_{QM} + E_{MM} + E_{QM/MM}$$

Výhodou molekulově mechanického popisu je jeho snadnost: po volbě silového pole máme jednoduchý předpis pro výpočet energie i sil, nemusíme řešit Schrödingerovu rovnici a můžeme tedy snadno simulovat velmi velké systémy (řádově tisíce až miliony částic). Nevýhodou je, že v základní podobě není schopná popsat chemické reakce nebo modelovat polarizaci MM molekul – pro takové výpočty je potřeba zahrnout do silového pole další parametry.

Metoda QM/MM se často používá pro velké systémy, u nichž není možné zanedbat kvantově chemickou povahu – například pro popis chromoforů nebo chemické reakce v proteinech. Obecně je velmi efektivní při simulaci dějů, které by byly na kvantově chemické úrovni technicky nezvládnutelné.

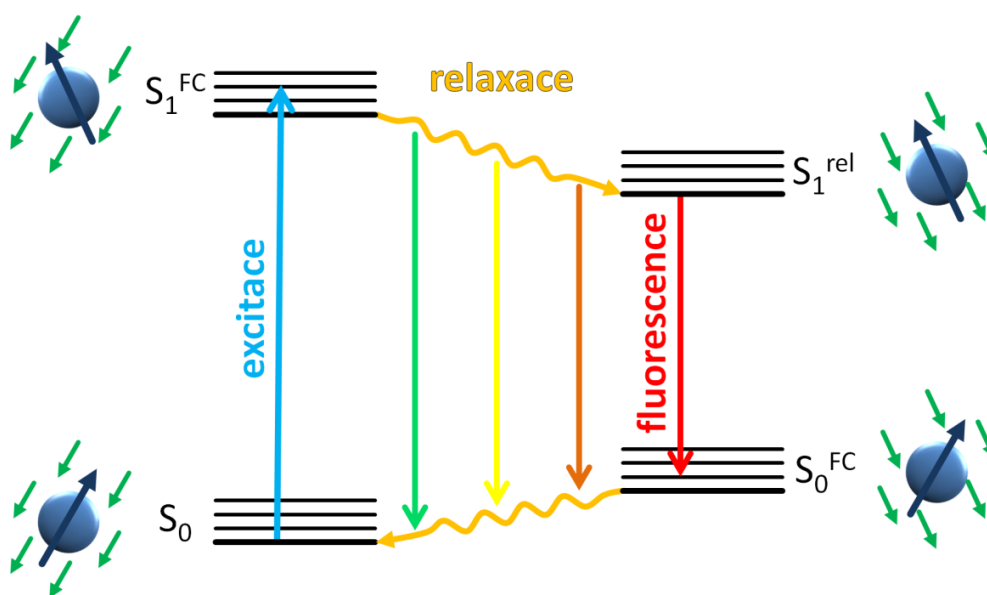
Vliv rozpouštědla na chemické reakce a excitované stavy

Interakce mezi molekulou a rozpouštědlem je, pokud vyloučíme specifické interakce jako vodíkové můstky, převážně elektrostatická. V případě nabitých molekul je nejdůležitější interakcí náboj-dipól, v případě nenabitých dipól-dipól. Pokud tedy během reakce dochází ke zvýšení dipólového momentu, můžeme očekávat stabilizace produktu rozpouštědlem, a tedy zvýšení rovnovážné konstanty (obr. 8.5).



Obrázek 8.5: Menšutkinova reakce amoniaku a chloromethanu je typickou ukázkou toho, jak roztok může ovlivňovat průběh chemické reakce. V plynné fázi nukleofilní reakce neprobíhá, avšak ve vodném roztoku solvatace iontů umožní reakci proběhnout.

V případě excitovaných stavů je situace o něco složitější, jak je znázorněno na obr. 8.6. Dipólový moment molekuly se během excitace změní velmi rychle (za méně než 1 fs), ale orientace molekul rozpouštědla se této nové situaci přizpůsobuje mnohem pomaleji (řádově ps). Přesněji řečeno, elektrony okolních molekul se dokážou přizpůsobit velmi rychle, zatímco re-orientace celé molekuly je pomalejší (tzv. nerovnovážná solvatace). Jak se orientace molekul rozpouštědla přizpůsobuje molekule v excitovaném stavu, klesá potenciální energie systému. Fluorescence molekuly je tak časově závislá a můžeme pomocí ní sledovat permitivitu prostředí (obr. 8.6).



Obrázek 8.6: Vliv rozpouštědla na fluorescenční spektrum molekuly. S relaxací rozpouštědla v excitovaném stavu klesá excitační délka a dochází k posunu mezi excitačním a fluorescenčním zářením (tzv. Stokesův posun).

Praktická část

Implicitní model rozpouštědla v programu Gaussian

V rámci cvičení se zaměříme na výpočet vlastností v přítomnosti rozpouštědla pomocí implicitního modelu solvatace. Program *Gaussian* používá tzv. metodu *Self-Consistent Reaction Field* (SCRF), která modeluje rozpouštědlo pomocí elektrostatických interakcí (viz teoretická část). Možností, jak vytvořit kolem molekuly kavitu, je hned několik. Zde se zaměříme na jednoduchý model, kdy se kavita vytváří překryvem koulí o van der Waalově poloměru každého atomu (*Polarizable Continuum Model*, PCM). Při výpočtech SCRF silně doporučujeme použít přísnější kritéria pro hledání vlnové funkce (klíčové slovo „SCF=Tight“).

```

No special actions if energy rises.
Error on total polarization charges = 0.01294
SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -999.022257421 A.U. after 5 cycles
Convg = 0.3902D-04 -V/T = 2.0034
S**2 = 0.0000
-----
Variational PCM results
=====
<psi(F)| H |psi(F)> (a.u.) = -999.020349
<psi(F)|H+v(F)/2|psi(F)> (a.u.) = -999.022257
Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -999.021411
-----
(Polarized solute)-solvent (kcal/mol) = -1.20
-----
Cavitation energy (kcal/mol) = 10.04
Dispersion energy (kcal/mol) = -10.39
Repulsion energy (kcal/mol) = 0.88
Total non electrostatic (kcal/mol) = 0.53
-----
Partition over spheres:
Sphere on Atom Surface Charge GEI GCav GDR
1 C1 25.43 -0.048 -0.40 2.48 -2.27
2 C4 25.43 -0.048 -0.40 2.48 -2.27
3 C17 24.63 0.037 -0.18 2.54 -2.48
4 C18 24.63 0.037 -0.18 2.54 -2.48
Added spheres: 18.27 0.008 -0.04 0.00 0.00
-----
After PCM corrections, the SCF energy is -999.022257421 a.u.
-----

```

Vypočítané energie jsou obvykle na stejném místě jako pro výpočty v plynné fázi. Ve výstupu lze také nalézt sekci, kde jsou vypsány podrobnosti o SCRF výpočtu; tato sekce se nachází hned po výpočtu SCF. Krom celkové energie po všech opravách vlivem roztoku („After PCM corrections...“), lze v této části nalézt také jednotlivé příspěvky k celkové energii: kavitační energii („Cavitation energy“), disperzní příspěvek („Dispersion energy“), příspěvek odpuzivých sil („Repulsion energy“) a celkový neelektrostatický příspěvek („Total non electrostatic“), vše v jednotkách kcal/mol.

Klíčová slova G03W pro 8. cvičení

SCRF=(PCM,solvent=X) Výpočet proběhne v přítomnosti zvoleného rozpouštědla metodou PCM.

SCF=Tight Přísnější konvergenční podmínky pro vlnovou funkci.
Doporučujeme použít společně s klíčovým se slovem SCRF.

Úkoly

1. Na základě své chemické intuice odhadněte a následně vypočítejte, ve kterém prostředí bude energeticky výhodnější disociace molekuly NaCl na radikály či ionty. Uvažujte plynnou fázi a vodné prostředí pomocí implicitního typu solvatace (klíčové slovo „SCRF=(PCM,solvent=water)“). Úroveň výpočtu B3LYP/6-31+g*.
2. Vypočítejte vliv roztoku na rozdíl energie mezi trans a gauche konformací 1,2-dichlorethanu v prostředí cyklohexanu. Získaná data vynesete do tabulky a porovnejte s experimentální hodnotou (viz tabulka). Úroveň výpočtu HF, B3LYP, MP2 sází 6-31+G*. Nezapomeňte použít klíčové slovo SCF=Tight.

fáze	$\Delta E^{\text{gauche} - \text{trans}}$ (kJ/mol)
plynná	5,02
roztok (cyklohexan)	3,81
vliv roztoku	-1,21

3. Určete solvatochromní posun (změna barvy látky v závislosti na rozpouštědle) pro formaldehyd. Jako rozpouštědla zvolte benzen, aceton a vodu. Výsledné hodnoty porovnejte s relativní permitivitou daného rozpouštědla. Úroveň výpočtu BHandHLYP/6-31+g*, pro klíčové slovo TD použijte 3 stavy.

Literatura

- [1] – Gaussian 03, Revision D.01, 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, 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, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
- [2] – P. Bouř *Základy kvantových výpočtů vlastností molekul*, <http://hanicka.uochb.cas.cz/~bour/prednaska/skripta.pdf>.
- [3] – B. Coldero, V. Gomez, A. E. Platero-Pratz, M. Reves, J. Echeverria, E. Cremades, F. Barragan, S. Alvarez *Dalton Trans.* **2008**, 21, 2832-2838.
- [4] – Internetová „National Institute of Standards and Technology“ (NIST) databáze http://www.nist.gov/pml/data/ion_energy.cfm, 11/2011.
- [5] – A. Malijevský *Lekce ze statistické termodynamiky*, VŠCHT Praha, Praha, **1995**.
- [6] – J. Vohlídal *Chemická kinetika*, Univerzita Karlova v Praze – Nakladatelství Karolinum, Praha, **2001**.

Doporučená literatura

- A) D. O. Hayward *Quantum Mechanics for Chemists (Basic Concepts in Chemistry)*; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, **2002**.
- Tato kniha se zabývá základy kvantové mechaniky jednoduchou a přístupnou formou. Lze ji využít k prvnímu seznámení s koncepty kvantové mechaniky atomů a molekul.
- B) T. Engel *Quantum Chemistry & Spectroscopy*, 2nd ed.; Prentice Hall: San Francisco, **2009**.
- Kniha T. Engela rozšiřuje a prohlubuje základní znalosti kvantové mechaniky. Mimo teoretického výkladu nabízí i množství úloh, které mohou posloužit k procvičení právě probraných partií.
- C) Ch. J. Cramer *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, 2nd ed.; John Wiley & Sons, Ltd.: Chichester, **2004**.
- *Essentials of Computational Chemistry* poskytuje vyvážený a rozsáhlý úvod do problematiky výpočetní chemie. Tato kniha je vhodná nejen pro teoreticky zaměřené studenty, ale také pro experimentátory, kteří potřebují vědět, jak důvěryhodně modelovat chování molekul a jakým způsobem výpočty interpretovat.
- D) J. B. Foresman, Æ. Frisch *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods: A Guide to Using Gaussian*, 2nd ed.; Gaussian, Inc.: Pittsburg, **1996**.
- Jak je již z názvu patrné, tato kniha ukazuje na příkladech jak využít program *Gaussian* k řešení chemických problémů. Je zde vysvětlena syntaxe vstupních souborů a způsob analýzy výsledků. Na konci každé kapitoly jsou také uvedeny příklady k procvičení i s postupem řešení.
- E) R. Zahradník, R. Polák *Základy kvantové chemie*; Nakladatelství technické literatury, Praha, **1976**.
- F) J. Fišer *Úvod do kvantové chemie*; Academia, Praha, **1983**.
- G) P. Klán *Organická fotochemie*; Masarykova univerzita, Brno, **2001**.

Příloha 1 – Matematické poznámky (Diracova notace)

Diracova (bra-ket) notace je běžně používána při zápisu kvantových stavů v kvantové mechanice. Tento zjednodušený zápis zavádí pojem **ket-vektor** $|\psi\rangle$ (z anglického bra-cket, tj. závorka), který označuje fyzikální stav systému. Podobně se např. v matematice vektorových prostorů značí vektor abstraktním symbolem **a** místo výpisu jednotlivých složek vektoru a_i v určité bázi prostoru.

V kvantové mechanice se pracuje v lineárních normovaných vektorových prostorech se skalárním součinem, proto můžeme složky ket-vektoru vypočítat pomocí skalárního součinu mezi uvažovaným normovaným vektorem a ortonormálními vektory báze. Proto můžeme zapsat např. vlnovou funkci v souřadnicové reprezentaci:

$$\psi(x) = \langle x|\psi\rangle,$$

kde $\langle x|$ se nazývá **bra-vektor** a je to hermitovsky sdružený (tj. komplexně sdružený a maticově převrácený) vektor k vektoru $|x\rangle$. Symbol $\langle | \rangle$ představuje skalární součin v uvažovaném prostoru. Proto např. můžeme velmi jednoduše formulovat normovací podmínku:

$$\int \psi^* \psi d\tau = \langle \psi|\psi\rangle = 1.$$

Nakonec uveďme dva nejčastěji se vyskytující příklady zápisu integrálů v Diracově notaci:

$$\int \psi_m^* \psi_n d\tau = \langle \psi_m|\psi_n\rangle,$$

$$\int \psi_m^* A \psi_n d\tau = \langle \psi_m|A|\psi_n\rangle.$$