

Teoretická chemie – 2. cvičení

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 minimalizujeme elektronovou energii pomocí rozmístění elektronů do co “nejvýhodnějších” molekulových orbitalů. Z pohledu kvantové chemie to znamená, 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):

$$\hat{H}_{\text{el}} \psi_{\text{el}} = E_{\text{el}} \psi_{\text{el}} .$$

Jádra se poté pohybují po nadploše dané E_{el} s kinetickou energií danou operátorem \hat{T}_{jad} :

$$\begin{aligned} [\hat{T}_{\text{jad}} + E_{\text{el}}] \psi_{\text{jad}} &= E \psi_{\text{jad}} , \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + E_{\text{el}} \right] \psi_{\text{jad}} &= E \psi_{\text{jad}} . \end{aligned}$$

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 sprážením 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.

Hyperplocha potenciální energie

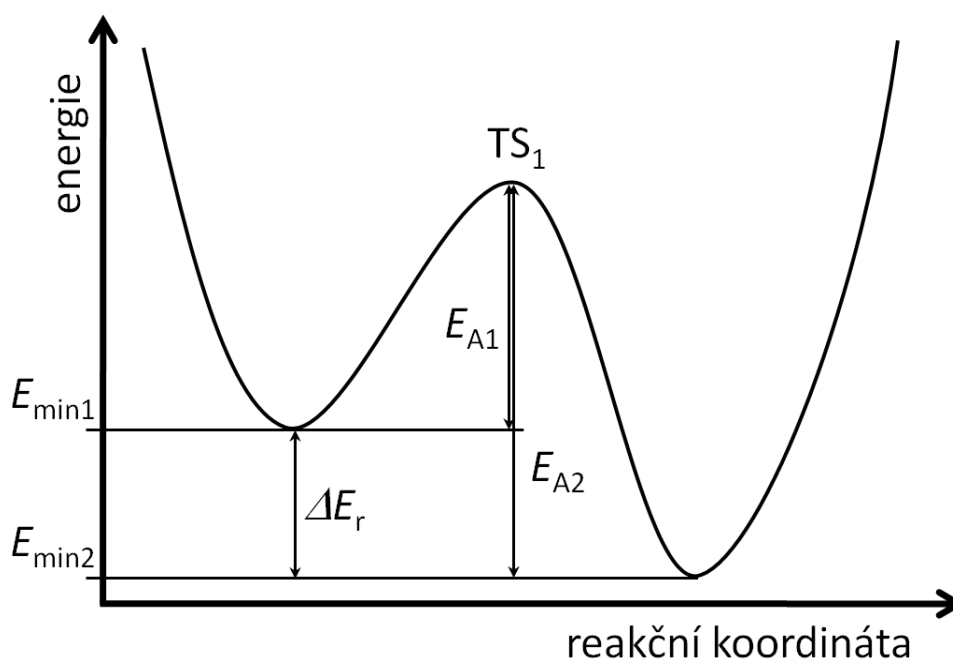
Nelineární molekula o N atomech má celkem $3N - 6$ vnitřních souřadnic ($3N - 5$ v případě lineárních molekul). Můžeme si tedy představit $3N - 6$ rozměrný prostor, ve kterém každý bod reprezentuje určitou geometrii systému. Pomocí kvantové chemie (například HF výpočtem) pak můžeme každému bodu prostoru přiřadit určitou hodnotu elektronové energie E_{el} . Této 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,

kteřá představuje maximum, nazýváme sedlovými body prvního řádu. Jde o aktivované komplexy (či 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 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 $\text{H}_2 + \text{Cl} \rightarrow \text{H} + \text{HCl}$ 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*), zde se jimi však podrobněji zabývat nebudeme.

Hlavní informací, kterou nám kvantově chemický výpočet o chemických reakcích poskytuje, je jejich energetika. Mimo energií výchozího a konečného stavu ($E_{\min 1}$ a $E_{\min 2}$) 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). Energie, kterou je potřeba dodat ke spuštění chemické reakce, říkáme *aktivační energie* (E_{A1}). Výpočet reakční energie je hlavním tématem této kapitoly.



Obrázek 1 – Řez modelovou nadplochou potenciální energie

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:

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

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!):

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

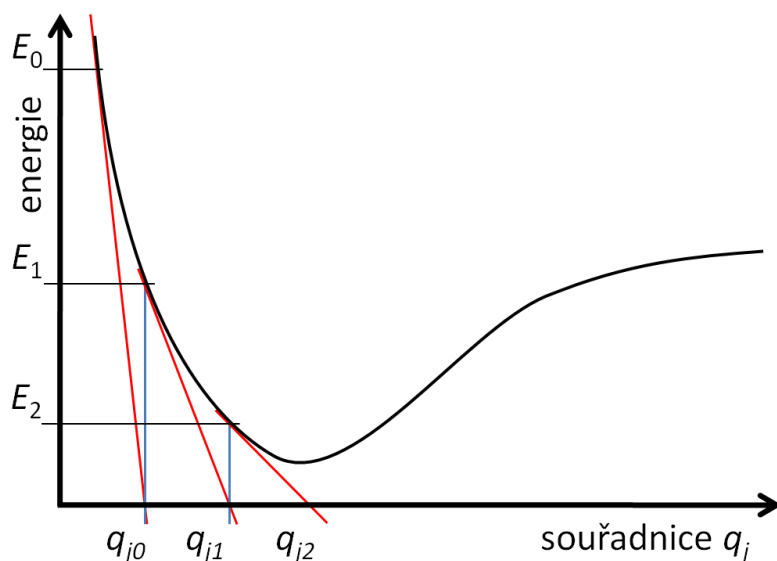
Analogický rozvoj jako v případě elektronové energie můžeme zavést pro hodnotu gradientu v bodě \vec{x} :

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

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 obrázek 2).



Obrázek 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 $\vec{g}(\vec{x}_0)$ 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). Ukazuje se ovšem, že vlastní čísla a vlastní vektory Hessovy 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 efektivní hmotnosti m_{eff} :

$$F = -kx = m_{\text{eff}}\ddot{x}.$$

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

$$x(t) = A \cos(2\pi ft + \varphi) = A \cos(\sqrt{k/m_{\text{eff}}} t + \varphi).$$

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

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

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

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

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

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:

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

Bez hlubších podrobností uveďme, 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 $\mathbf{\Lambda}$: [1]

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

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*, který je podrobněji popsán v praktické části níže.

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 \mathbf{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 :

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

Literatura

[1] – P. Bouř, *Základy kvantových výpočtů vlastností molekul*, <http://hanicka.uochb.cas.cz/~bour/prednaska/skripta.pdf>.

Praktická část

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. 10 0.1 měníme vazebnou vzdálenost r1 od hodnoty 1. do hodnoty 2.1 s krokem 0.1 (vše v Ångstromech).

Klíčová slova G03W pro toto cvičení

Scan	Provede řez hyperplochou potenciální energie podél jedné souřadnice.
Freq	Provede vibrační analýzu

Úkoly

1. Vraťte se k již počítanému peroxidu vodíku a zoptimalizujte jeho geometrii pro hodnoty dihedrálního úhlu 0., 120. a 180. Jaké jsou hodnoty tohoto úhlu po optimalizaci? Jaké energie přísluší těmto geometriím? Úroveň výpočtu HF/6-31g*.
2. Zkonstruujte 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. do 360., krokem po 10. (v Z-matici nahraďte definici úhlu d1=100. řádkou d1 0. 35 10.). Z přehledné tabulky na konci výstupního souboru vytvořte v Excelu graf (řez hyperplochou potenciální energie). Úroveň výpočtu HF/6-31g*.

Scan completed.

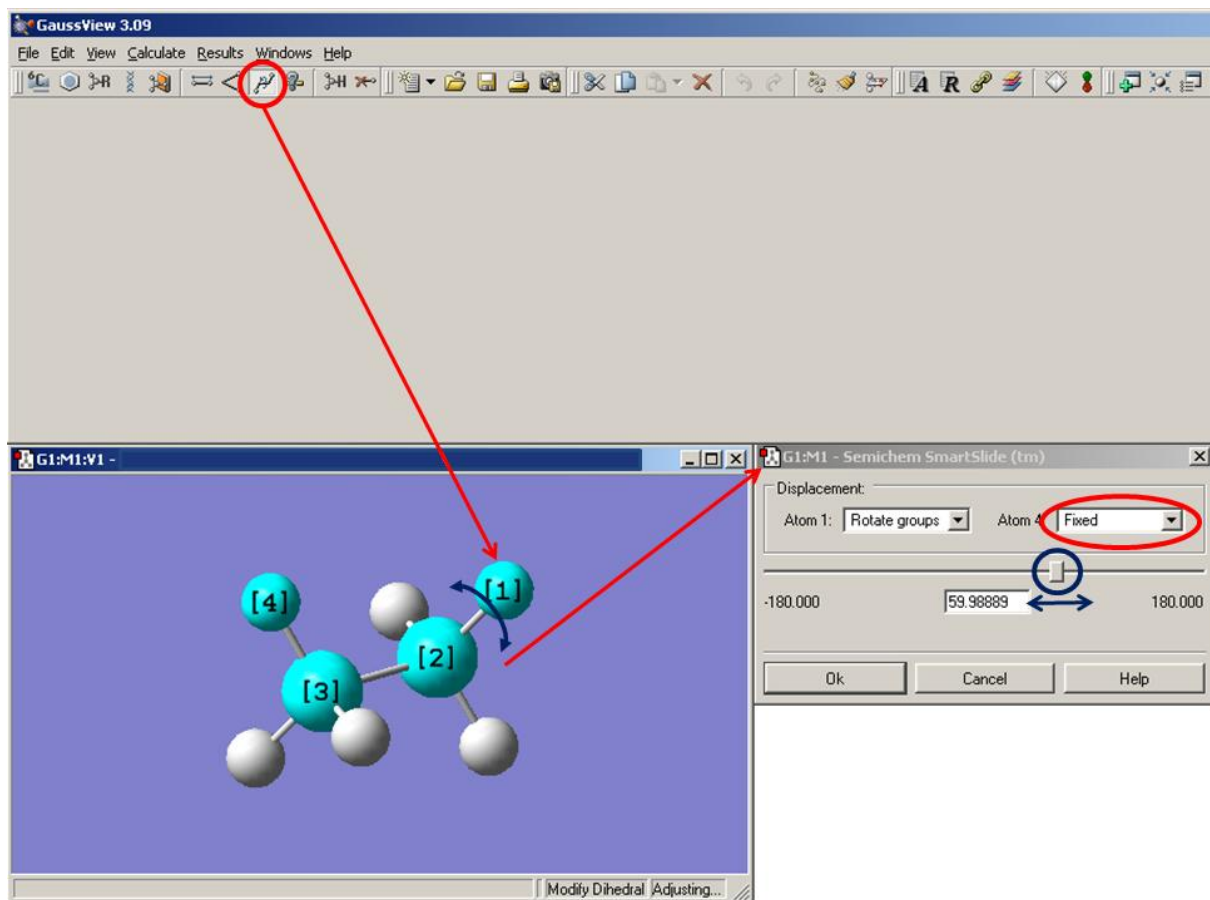
Summary of the potential surface scan:

N	d3	SCF
1	0.0000	-79.14380
2	10.0000	-79.14408
3	20.0000	-79.14488
4	30.0000	-79.14596
5	40.0000	-79.14703
6	50.0000	-79.14782
7	60.0000	-79.14811
8	70.0000	-79.14782
9	80.0000	-79.14703
10	90.0000	-79.14596
11	100.0000	-79.14488
12	110.0000	-79.14408
13	120.0000	-79.14380
14	130.0000	-79.14408
15	140.0000	-79.14488
16	150.0000	-79.14596
17	160.0000	-79.14703
18	170.0000	-79.14782
19	180.0000	-79.14811
20	190.0000	-79.14782
21	200.0000	-79.14703
22	210.0000	-79.14596
23	220.0000	-79.14488
24	230.0000	-79.14408
25	240.0000	-79.14380
26	250.0000	-79.14408
27	260.0000	-79.14488
28	270.0000	-79.14596
29	280.0000	-79.14703
30	290.0000	-79.14782
31	300.0000	-79.14811
32	310.0000	-79.14782
33	320.0000	-79.14703
34	330.0000	-79.14596
35	340.0000	-79.14488
36	350.0000	-79.14408

1111INPC-IINK\Scan\IRHF16-316(d)\IC2H6\PCUSER\25-Feb-2010\111#HF/6-316* s

(Údaje uvedené v ilustrujícím obrázku přísluší jinému výpočtu.)

- Vypočtete energie střídavé a zákrytové konformace ethanu. Dihedrání 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.



4. Modelujte potenciál generovaný otáčením CH_2 skupiny kolem $\text{C}=\text{C}$ vazby ethenu (pomocí klíčového slova Scan měníme dihedrální uhel CH_2 skupiny) a porovnejte získaná data s výsledky příkladu 3 (ethan). Zdůvodněte tvar vypočtených potenciálu. Úroveň výpočtu HF/STO-3g.
5. Porovnejte energie 2-butenu v *cis* a *trans* konformaci. Úroveň výpočtu HF/STO-3g. Jak se liší energie získané s větší bází 6-31g*?
6. Vývoj Bayerova pnutí s délkou řetězce: Vypočtete energie přeměny molekul cykloalkanů na 1-alkeny pro C_3H_6 až C_6H_{12} . Úroveň výpočtu HF/STO-3g.
7. Pokuste se nalézt minima van der Waalsovsky vázaných systémů $(\text{HF})_2$ a $(\text{HF})_3$. Jak silně jsou tyto komplexy vázány (jaká je energie rozpadu na monomery)? Úroveň výpočtu HF/STO-3g.