

Teoretická chemie – 3. cvičení

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:

- Měřitelné veličiny** – sem patří mimo již zmíněné energie například dipólový moment a vyšší členy multipólového rozvoje, elektrostatický potenciál, polarizovatelnou, magnetické vlastnosti nebo optická otáčivost.
- „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.
- 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 zadefinovány 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:

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

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

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

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 mocninou elektronové vlnové funkce integrovanou přes celý prostor (tak získáme počet elektronů) násobenou elementárním nábojem.

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

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

$$\boldsymbol{\mu} = \sum_{A,B,C\dots} \mathbf{r}_J q_J + \boldsymbol{\mu}_{\text{el}} = \sum_{A,B,C\dots} \mathbf{r}_J q_J - e \int \mathbf{r} |\Psi|^2 dx$$

Polarizovatelnost molekuly α je mírou odezvy molekuly na elektrické pole a je definována jako úměra mezi indukovaným dipólmomentem \mathbf{p} a silou tohoto 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 elektron lze přiřadit k více atomům, metoda rovnoměrně 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 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:

$$\begin{aligned} q_1 &= q_{\text{H1}} - e(c_1^2 + c_1c_2S_{12}) \\ q_2 &= q_{\text{H2}} - e(c_2^2 + c_1c_2S_{12}) \end{aligned}$$

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. Zmiňme 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 počtu vazeb mezi molekulami, tj. 1 pro H_2 , 3

pro N_2 a 1,5 mezi atomy uhlíku v benzenu. V případě Mullikenovy analýzy můžeme řád vazby zdefinovat jako míru překryvu mezi sousedními orbitaly. V našem případě jednoelektronového systému získáme:

$$R_{H-H} = 2 c_1 c_2 S_{12}$$

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 řada 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.

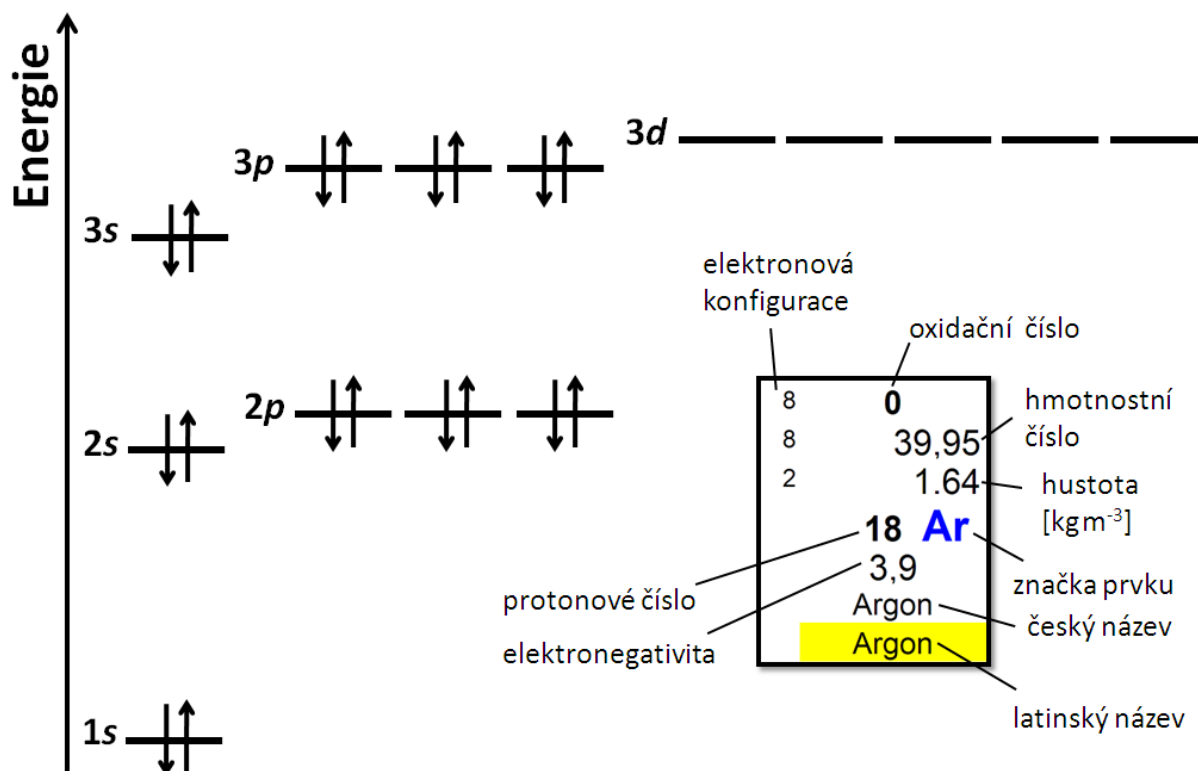
Atomové a molekulové orbitaly

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).

Orbitaly můžeme tedy seřadit podle energie, od nejstabilnějších (s nejnižší energií) po nejméně stabilní. V základním elektronovém stavu budou elektrony obsazovat jednotlivé orbitaly ve směru vzrůstající energie, vždy po dvou elektronech s různým spinovým kvantovým číslem v jednom orbitalu (viz. Obr. 1). Elektronově excitované stavy si pak můžeme (zjednodušeně) představit jako vyrazení elektronů z nižších orbitalů do orbitalů vyšších.



Obr. 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).

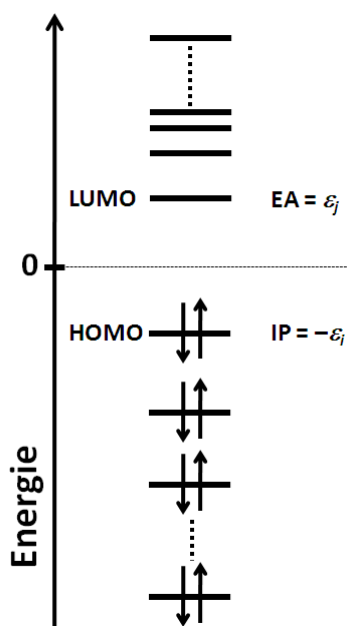
Z chemického hlediska jsou nejdůležitější tzv. *hraniční orbitály* (frontier orbitals), tedy nejvyšší obsazený molekulový orbital (highest occupied molecular orbital, HOMO) a nejnižší neobsazený molekulový orbital (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO). Pro radikály se zavádí pojem jednou obsazeného 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.

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

$$\begin{aligned} \text{IP} &= -\epsilon_{\text{HOMO}} , \\ \text{EA} &= \epsilon_{\text{LUMO}} . \end{aligned}$$

Zatímco ionizační potenciály 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.



Obr. 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.

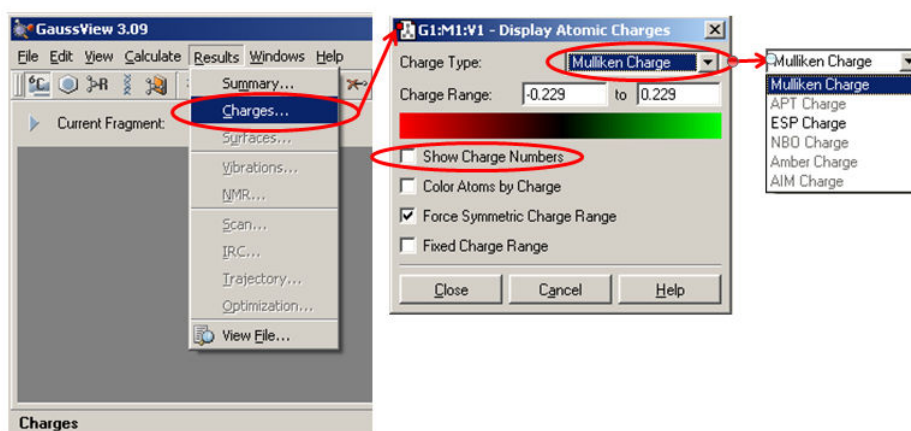
Mimo výpočtu ionizačního potenciálu a elektronové afinity nám mohou molekulové orbitály poskytnout informace o reaktivitě molekuly na základě tvaru jednotlivých orbitalů. Jelikož za pokojových teplot jsou to hlavně elektrony hraničních orbitalů, které se účastní chemických reakcí, můžeme usuzovat na 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 zadat klíčové slovo „pop=chelpg“ ve výpočtu.

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.

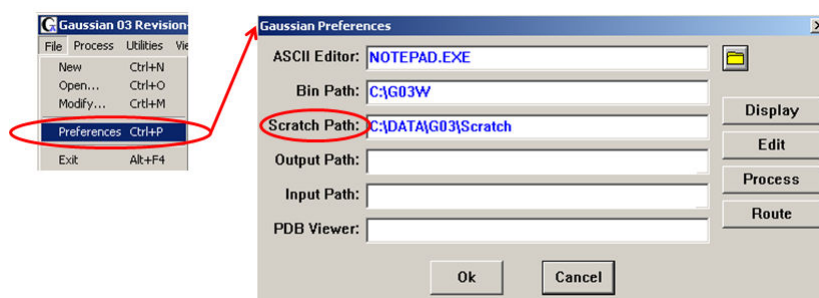


Jak zobrazit orbitaly

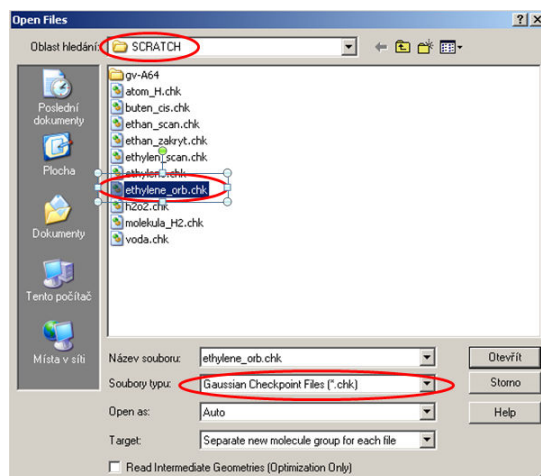
K zobrazení jednotlivých molekulových orbitalů je potřeba tzv. „checkpoint file“, ukládající podrobnosti o výpočtu, které jsou jinak na konci úlohy smazány. Při zadávání výpočtu v programu Gaussian03 napíšeme do rámečku „% Section“ klíčové slovo „chk=jméno_souboru.chk“ (např.: ethylene_orb.chk).



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

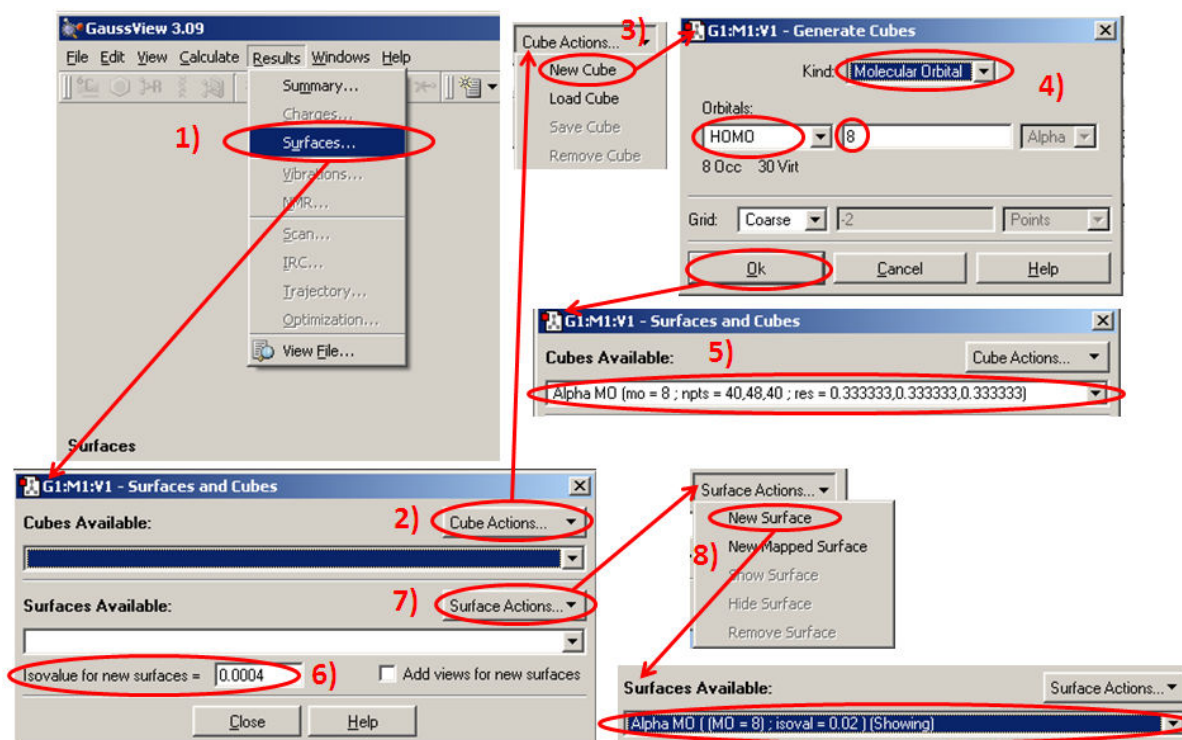


K zobrazení orbitalů budeme využívat program GaussView. Otevřeme již připravený chk soubor.

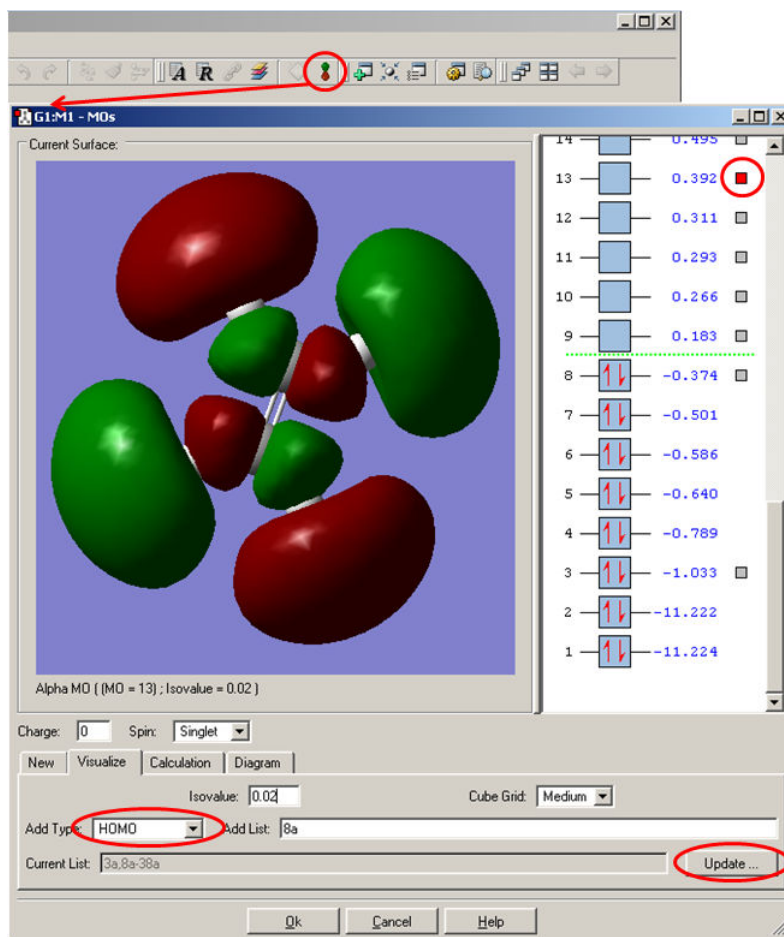


V nabídce GaussView vybereme položku Results → Surfaces (1)). V okně Surfaces and Cubes zvolíme Cube Actions → New Cube (2)). Vyskočí okno s nastavením nového povrchu pro vykreslení. Kolonka Kind určuje, jaký typ povrchu bude vykreslen. Zvolíme Molecular Orbital. Dále vybereme, které orbitály chceme 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 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 orbitaly 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 toto cvičení

- NMR Vypočítá NMR posuny, stínění atp. Výsledné spektrum lze zobrazit v programu GaussView.
- polar Vypočítá polarizovatelnou daného systému.
- polar=optrot Provede výpočet optické otáčivosti.
- pop Vypisuje výsledky populační analýzy: orbitaly (5 nejvyšších obsazených a 5 nejnižších neobsazených), náboje atp.
- pop=full Stejně jako „pop“, ale vypíše všechny orbitaly.
- pop=chelpg Vypočítá navíc CHELPG náboje.

Úkoly

1. Porovnejte dipólový moment a quadrupólový moment molekul CO a CO₂. Vysvětlete rozdíly v hodnotách obou veličin. Úroveň výpočtu HF/6-31G.

```

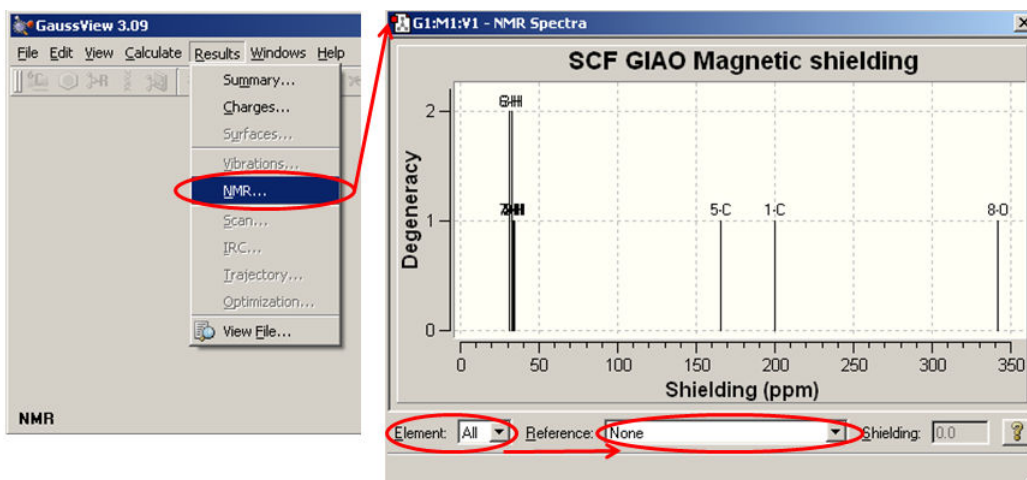
7 " u.ooooo
Sum of Mulliken charges= 0.0000
Electronic spatial extent (au): <R**2>= 195.2834
Charge= 0.0000 electrons
Dipole moment (field-independent basis, Debye):
X= -0.1140 Y= 1.9791 Z= 0.0000 Tot= 1.9823
Quadrupole moment (field-independent basis, Debye-Ang):
XX= -16.8003 YY= -20.6078 ZZ= -19.9005
XY= -2.3474 XZ= 0.0000 YZ= 0.0000
Traceless Quadrupole moment (field-independent basis, Debye-Ang):
XX= 2.3026 YY= -1.5049 ZZ= -0.7977
XY= -2.3474 XZ= 0.0000 YZ= 0.0000
Octapole moment (field-independent basis, Debye-Ang**2):
XXX= -16.9736 VVV= -0.7206 ZZZ= 0.0003 XYV= -0.7763
XXY= 2.9614 XXZ= -0.0001 XZZ= -1.7324 VZZ= -0.5744
VVZ= -0.0003 XVZ= -0.0001
Hexadecapole moment (field-independent basis, Debye-Ang**3):
XXXX= -132.6228 VVVV= -53.2730 ZZZZ= -30.0489 XXXV= -0.7411
XXXZ= -0.0004 VVVX= 1.0331 VVYZ= 0.0004 ZZZX= 0.0006
ZZZY= -0.0001 XXVY= -35.5329 XXZZ= -31.9775 VVZZ= -12.6831
XXVZ= -0.0004 VVXZ= -0.0003 ZZXV= -0.7246
N=N= 8.169462180973D+01 E=N= -5.231790199781D+02 KE= 1.529960613457D+02
1|1|UNPC-UNK|SP|RHf|3-21G|C2H6O1|PCUSER|18-Mar-2010|hf/3-21g geom
-connectivity|Title Card Required|0,1|C|H,1,1.07|H,1,1.07,2,109.4712
2063|H,1,1.07,3,109.47122063,2,-120.0000006,0|C,1,1.54,4,109.47122063,
3,120.00003407,0|H,5,1.07,1,109.47122063,4,179.9889006,0|H,5,1.07,1,10
9.47122063,4,59.98890799,0|O,5,1.43,1,109.47122063,4,-60.01108461,0|H,
8,0.96,5,109.50000006,1,180.,0||Version=IA32W-G03RevD.01|State=1-A|HF=
-153.2209887|RMSD=6.709e-005|Thermal=0.|Dipole=-0.3095763,0.5359504,0.
4745389|PG=C01 [X(C2H6O1)]||@

THE IRISH PIG
'TWAS AN EVENING IN NOVEMBER,
AS I VERY WELL REMEMBER
I WAS STROLLING DOWN THE STREET IN DRUNKEN PRIDE,
BUT MY KNEES WERE ALL A'FLUTTER
SO I LANDED IN THE CUTTER,
AND A PIG CAME UP AND LAY DOWN BY MY SIDE.

YES. I LAY THERE IN THE CUTTER

```

2. Vypočítejte NMR posun pro molekulu etanolu. Úroveň výpočtu HF/6-31G*.



3. Vypočítejte optickou otáčivost kyseliny mléčné. Úroveň výpočtu HF/6-31G.

```

(3) 0.391170 -0.581190 0.713585
w= 0.000000 a.u., Optical Rotation Beta= -0.0196 au
Molar Mass = 90.0786 grams/mole, [Alpha]D = -8.42 deg.
End of Minotr Frequency-dependent properties file 721 does not exist.
Leave Link 1002 at Thu Mar 18 14:32:16 2010, MaxMem= 6291456 cpu: 7.0
(Enter C:\G03W\1601.exe)
Copying SCF densities to generalized density rwf, ISCF=0 IROHF=0.

*****
Population analysis using the SCF density.
*****

Orbital symmetries:
Occupied (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A)
(A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A)

```

4. Vypočítejte náboje na atomech molekul chlorbenzen a toluen pomocí Mullikenovy populační analýzy a pomocí metody CHELPG. Porovnejte výsledné náboje. Jaké budou hlavní produkty reakce těchto látek s bromem? Úroveň výpočtu HF/3-21G.
5. Vypočítejte a zobrazte orbitaly buta-1,3-dienu. Úroveň výpočtu HF/6-31G*
6. Zhodnoťte reaktivitu akroleinu (2-propenal) s Me-S^- a s AlH_4^- (koncept měkkých a tvrdých nukleofilů). Který nukleofil bude raději reagovat s dvojnou vazbou C=C (upřednostňuje orbitalový překryv) a který s C=O skupinou (upřednostňuje náboj)? Své tvrzení zdůvodněte. Úroveň výpočtu HF/STO-3G pro orbitaly a HF/6-31G* pro náboje.