

## Úloha IV.S ... kvanta molekul

10 bodů; průměr 7,96; řešilo 46 studentů

1. Na začátku seriálu jsme zmínili několik aproximací, které jsme použili – jednak zafixování jader a jednak zanedbání relativistických efektů. Pro které prvky čekáte, že se budou elektrony nejvíce vzájemně ovlivňovat s pohybem jader, a proč? A ve které části periodické tabulky si myslíte, že se nejvíce projeví relativistické efekty? Z jakého důvodu? (2b)
2. Celková energie molekuly vody, jak ji dostaneme z kvantově chemického výpočtu, je cca.  $-75$  Ha. Energie uvolněná slučováním vodíku a kyslíku na vodu je  $242 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Pokud spočítáme energii reaktantů i produktů s chybou 1%, jaká bude chyba v určení reakční energie? Také zkuste najít nějakou analogii s měřením v reálném světě. (Například: „Zvážím se s pětikorunou a bez ní, abych určil její hmotnost.“) (3b)
3. Nainstalujte si program Psi4 a pokuste se spočítat, o kolik se liší energie lodičkové a (zkřížené) vaničkové konformace cyklohexanu. Můžete použít přiložené vstupní soubory s již optimalizovanou geometrií. Jak moc se liší výsledek od experimentální hodnoty  $21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ? (2b)  
*Poznámka:* Pokud narazíte na problémy s programem Psi4, neváhejte se ozvat na emailovou adresu [mikulas@fykos.cz](mailto:mikulas@fykos.cz)
4. Zkuste spočítat energii reakce pro chloraci benzenu  $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Cl}_2 \Rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{HCl}$ . Srovnajte s experimentální hodnotou  $-134 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Můžete využít geometrii molekuly benzenu. (3b)  
*Bonus:* Vyberte svoji oblíbenou (nebo jakoukoliv jinou) chemickou reakci a spočítejte její energii. (až +3b)

*Mikuláš rozdává i po Vánocích.*

Jak jste již jistě postřehli, kvantové jevy se projevují pro věci, které jsou malé. Není tedy překvapivé, že kvantové jevy na úrovni pohybu jader se nejvíce projeví u těch nejlehčích prvků. A dokonce i pokud zůstaneme u klasické fyziky, tak v nejjednodušším případě, kdy máme jen jeden elektron a jedno jádro, by měly obíhat kolem společného těžiště. Čím těžší bude jádro, tím bude těžiště ležet blíže k jádru, a tím pádem bude mít poloha elektronů menší vliv na polohu těžiště molekuly. Proto se bude pohyb jader s pohybem elektronů nejvíce ovlivňovat pro nejlehčí prvky. A protože i jádro nejlehčího prvku, vodíku, je skoro 2000krát těžší než elektron, pro většinu výpočtů elektronové struktury si vystačíme se zafixovanými jádry. Naopak, pokud chceme studovat efekty související s mícháním pohybu elektronů a jader, nebo dokonce kvantové efekty jako tunelování, stačí je studovat pro vodík, protože nejbližší těžší prvky se nechovají tak chemicky zajímavě. (Helium je inertní, lithium se vyskytuje především ve formě kationtu  $\text{Li}^+$  a elektrostatická interakce nám ostatní efekty přebije, atd.)

Naopak relativistické efekty se budou projevovat nejvíce tam, kde se elektrony pohybují velice rychle. To budou prvky, kde jádra mají veliký náboj a elektrony se musí pohybovat rychle, aby odstředivou silou vyrovnaly silnější působení jádra. Můžeme tedy očekávat, že relativistické efekty se projevují především ve spodní části tabulky. Zde už se totiž elektrony na vnitřních slupkách pohybují podstatným zlomkem rychlosti světla, což se nakonec projeví i na chemickém chování prvků. Obecně se soudí, že relativistické jevy je naprosto zásadní uvažovat v soustavě prvků od lanthanoidů dále, protože tam již mají vliv i pozorovatelný na makroskopickém chování daných prvků. Dokonalým příkladem je zlato. U něj relativistické jevy způsobují, že se nechová tolik jako jeho přímý soused nad ním, tedy stříbro, ale více jako prvek ještě o patro výše, tedy měď. Nejvýraznější na první pohled je, že není stříbrné, ale podobně jako měď je barevné. Říká se, že nebýt relativity, zlato by nebylo zlaté, rtuť tekutá a auto byse nenastartovali, protože baterie v autě by měla místo 12 V napětí jen 2 V.

Pokud počítáme reakční energii, musíme v kvantové chemii spočítat celkovou energii reaktantů i produktů, a ty od sebe odečíst. Pokud ale odečítáme dvě hodnoty zatížené chybou, tyto odchylky se sčítají. Zvláště v tomto případě, kdy je rozdíl dvou hodnot malý oproti hodnotám samotným, to může vést k tomu, že chyba může být i řádově větší než sama výsledná hodnota. Pokud uvažujeme, že reaktanty i produkty mají celkovou energii přibližně  $-75$  Ha s relativní chybou 1 %, tak velikost chyby u obou je  $0,75$  Ha. To znamená chybu  $1,5$  Ha v reakční energii, tedy skoro  $4000 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . To je skutečně o řád vyšší než reakční energie samotná.

Celková energie molekuly vody je přibližně  $200\,000 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . To je řádově tisíckrát více než reakční energie. Pokud se budeme držet příkladu v zadání, tedy vážení předmětu v kapse, pro  $80 \text{ kg}$  člověka to vychází cca  $80 \text{ g}$ , což je hmotnost malého jablka. Zvážíme se tedy s tímto jablkem v kapse, pak bez něj, a z rozdílu určíme jeho hmotnost. Určitě si zvládnete udělat představu o tom, jak přesné je takovéto měření. Navíc pokud budeme počítat větší molekuly, případně molekuly obsahující těžší prvky (kde  $1s$  orbitaly přispívají k energii stovkami Hartree, ač se reakce téměř neúčastní), snadno dosáhneme stavu, kdy pro srovnatelnou hodnotu reakční energie budeme od sebe odčítat energie v řádu tisíců až desetitisíců Hartree. Pak by již dával smysl i průměr s pětikorunou, případně ještě lehčím objektem.

Pro zjištění rozdílu energie dvou konformací cyklohexanu použijeme přiložené vstupní soubory. Po spuštění souboru pro vaničku ve výstupu programu najdeme ke konci souboru:

```
Nuclear Repulsion Energy = 256.0298826585392931
One-Electron Energy = -822.4160185529569844
Two-Electron Energy = 332.1735967136023646
Total Energy = -234.2125391808153836
```

Z toho nás zajímá poslední řádek, tedy celková energie molekuly, která je  $-234,212\,539\,180\,815\,383\,6$  Hartree. Podobně najdeme pro židličku, že hodnota energie je  $-234,223\,806\,320\,063\,090\,4$  Ha. Vidíme tedy, že molekula nám vychází o něco stabilnější v židličkové konformaci, což odpovídá realitě. Pokud tyto dvě energie odečteme, dostaneme rozdíl  $0,011\,3$  Ha. To odpovídá  $30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . To není špatná shoda s experimentální hodnotou  $21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , uvažíme-li, že optimální přesnost, které se snaží kvantoví chemici dosáhnout, je asi  $1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , což jsou asi  $4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

U reakce benzenu na chlorbenzen už si započítáme trochu více. Musíme totiž vzít celou reakci, tedy  $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Cl}_2 \Rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{HCl}$ . Chceme-li energii, musíme spočítat zvlášť energie všech 4 molekul v reakci, a pak celkovou energii získáme pomocí

$$E_{\text{Reakce}} = E(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}) + E(\text{HCl}) - E(\text{C}_6\text{H}_6) - E(\text{Cl}_2).$$

Na rozdíl od předchozí úlohy si musíme geometrie všech molekul optimalizovat sami. Pomocí přiložené geometrie vytvoříme vstup pro benzen

```
set basis cc-pVDZ
molecule {
0 1
C -0.000000000000 1.388721052559 0.000000000000
H -0.000000000000 2.470895972113 0.000000000000
C -1.202667654441 0.694360499538 0.000000000000
H -2.139858588291 1.235447933148 0.000000000000
C -1.202667654441 -0.694360499538 0.000000000000
H -2.139858588291 -1.235447933148 0.000000000000
```

```

C 0.000000000000 -1.388721052559 0.000000000000
H 0.000000000000 -2.470895972113 0.000000000000
C 1.202667654441 -0.694360499538 0.000000000000
H 2.139858588291 -1.235447933148 0.000000000000
C 1.202667654441 0.694360499538 0.000000000000
H 2.139858588291 1.235447933148 0.000000000000
}

```

```
optimize("HF")
```

Vzhledem k tomu, že tato geometrie ze zadání je již optimalizovaná se stejnou metodou a bází, měl by program proběhnout jen jedinou iterací geometrické optimalizace a vyhodnotit, že geometrie je již optimální. Na konci souboru s výpisem tedy najdeme:

```
==> Convergence Check <==
```

Measures of convergence in internal coordinates in au.

Criteria marked as inactive (o), active & met (\*), and active & unmet ( ).

```

-----
Step Total Energy Delta E Max Force RMS Force Max Disp RMS Disp
-----
Convergence Criteria 1.00e-06 * 3.00e-04 * o 1.20e-03 * o
-----
1 -230.72192588 -2.31e+02 1.44e-04 * 4.82e-05 o 3.02e-04 * 1.02e-04 o
-----

```

Next Geometry in Ang

Fragment 1 (Ang)

Final optimized geometry and variables:

Molecular point group: d2h

Full point group: D2h

Geometry (in Angstrom), charge = 0, multiplicity = 1:

```

C -0.000000000000 1.388721052559 0.000000000000
H -0.000000000000 2.470895972113 0.000000000000
C -1.202667654441 0.694360499538 0.000000000000
H -2.139858588291 1.235447933148 0.000000000000
C -1.202667654441 -0.694360499538 0.000000000000
H -2.139858588291 -1.235447933148 0.000000000000
C 0.000000000000 -1.388721052559 0.000000000000
H 0.000000000000 -2.470895972113 0.000000000000
C 1.202667654441 -0.694360499538 0.000000000000
H 2.139858588291 -1.235447933148 0.000000000000
C 1.202667654441 0.694360499538 0.000000000000
H 2.139858588291 1.235447933148 0.000000000000

```

Psi4 stopped on: Tuesday, 10 January 2023 10:48PM  
 Psi4 wall time for execution: 0:00:02.47

\*\*\* Psi4 exiting successfully. Buy a developer a beer!

Z tohoto tedy získáme energii molekuly benzenu  $-230,721\,925\,88$  Ha.

Dobrý odhad vstupní geometrie pro optimalizaci chlorbenzenu získáme, pokud jeden z vodíků nahradíme atomem chloru. Vstup tedy může vypadat takto:

```
set basis cc-pVDZ
molecule {
0 1
C -0.000000000000 1.388721052559 0.000000000000
Cl -0.000000000000 2.470895972113 0.000000000000
C -1.202667654441 0.694360499538 0.000000000000
H -2.139858588291 1.235447933148 0.000000000000
C -1.202667654441 -0.694360499538 0.000000000000
H -2.139858588291 -1.235447933148 0.000000000000
C 0.000000000000 -1.388721052559 0.000000000000
H 0.000000000000 -2.470895972113 0.000000000000
C 1.202667654441 -0.694360499538 0.000000000000
H 2.139858588291 -1.235447933148 0.000000000000
C 1.202667654441 0.694360499538 0.000000000000
H 2.139858588291 1.235447933148 0.000000000000
}
```

```
optimize("HF")
```

Na konci výstupu opět najdeme řádek s energií. Musíme si dát pozor, abychom energii brali opravdu z poslední iterace a ne někde z průběhu optimalizace geometrie.

```
==> Convergence Check <==
```

Measures of convergence in internal coordinates in au.

Criteria marked as inactive (o), active & met (\*), and active & unmet ( ).

```
-----
Step Total Energy Delta E Max Force RMS Force Max Disp RMS Disp
-----
```

```
Convergence Criteria 1.00e-06 * 3.00e-04 * o 1.20e-03 * o
```

```
-----
13 -689.64209882 -6.68e-07 * 5.45e-05 * 9.67e-06 o 2.98e-04 * 4.79e-05 o
-----
```

Energie v chlorbenzenu tedy bude  $-689,642\,098\,82$  Ha. Optimalizovaná geometrie je:

```
C 0.000000000000 0.000000000000 0.421760303147
Cl 0.000000000000 0.000000000000 2.170797070268
C -1.207631129031 -0.000000000000 -0.256682861045
```

```

H -2.136797603674 -0.000000000000 0.293524814393
C -1.200300224567 -0.000000000000 -1.644450321492
H -2.139926866970 -0.000000000000 -2.180334147000
C 0.000000000000 0.000000000000 -2.340986942849
H 0.000000000000 0.000000000000 -3.422438848199
C 1.200300224567 0.000000000000 -1.644450321492
H 2.139926866970 0.000000000000 -2.180334147000
C 1.207631129031 0.000000000000 -0.256682861045
H 2.136797603674 0.000000000000 0.293524814393

```

Nakonec jen musíme připravit vstupy pro molekuly chloru a chlorovodíku. To je jednoduché, pro dvouatomovou molekulu stačí ponechat všechny souřadnice nulové až na jednu, která má přibližně délku vazby, tedy třeba 1.5 Ångströmu. Vstup pro chlor tedy bude:

```

set basis cc-pVDZ
molecule {
O 1
Cl 0.000000000000 0.000000000000 0.000000000000
Cl 0.000000000000 1.500000000000 0.000000000000
}

```

```
optimize("HF")
```

A pro chlorovodík máme:

```

set basis cc-pVDZ
molecule {
O 1
H 0.000000000000 0.000000000000 0.000000000000
Cl 0.000000000000 1.500000000000 0.000000000000
}

```

```
optimize("HF")
```

Po spuštění těchto souborů dostaneme zbylé dvě potřebné energie, jakož i optimální hodnoty délky vazeb, 2,008 03 Å pro Cl<sub>2</sub> a 1,277 28 Å pro HCl. Máme tedy energie všech molekul v naší reakci, konkrétně energie pro benzen je -230,721 925 88 Ha, pro chlorbenzen -689,642 098 82 Ha, pro chlor -918,960 678 65 Ha a -460,089 417 40 Ha pro chlorovodík. Pokud je dosadíme do výše uvedeného vzorce pro reakční energii, vyjde nám přibližně -0,048 Ha, což je -128 kJ·mol<sup>-1</sup>. To ve srovnání s experimentální hodnotou -134 kJ·mol<sup>-1</sup> vůbec není špatné, naopak lze říct, že se jedná o hezkou shodu.

*Mikuláš Matoušek*  
mikulas@fykos.cz

---

Fyzikální korespondenční seminář je organizován studenty MFF UK. Je zastřešen Oddělením propagace a mediální komunikace MFF UK a podporován Ústavem teoretické fyziky MFF UK, jeho zaměstnanci a Jednotou českých matematiků a fyziků. Realizace projektu byla podpořena Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy.

Toto dílo je šířeno pod licencí Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported.  
Pro zobrazení kopie této licence navštivte <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>.