

Компјутерски експеримент број 1:

Изградња молекула

Теоријске основе

При израчунавању особина система од интереса потребно је направити избор:

- 1) почетних координата свих атома који репрезентују систем,
- 2) наелектрисања (енг. *charge*) и мултиплетности (енг. *multiplicity*) система,
- 3) теоријског модела и
- 4) базног скупа.

Комбинација теоријског метода и базног скупа дефинише модел или *ниво теорије*. За израчунавања користимо програмски пакет Орка (ORCA - <https://orcaforum.kofo.mpg.de/>).¹

У овом првом кратком експерименту треба провежбати изградњу молекулске структуре користећи било папир и оловку било неки од графичких програма за приказ молекула. Пожељно је користити оба начина. Најједноставнији начин да се дефинишу координате је да се у инпут фајл унесе блок између знакова звезде (*), попут следећег:

```
* Ctype Charge Mult
...
kordinate
...
*
```

Овде `Ctype` може бити `int` (од енгл. *interal*) за унутрашње координате или тзв. `Z`-матрицу, `xyz` за Декартове координате, `gzmat` за `Z`-матрицу у формату који се користи у програму `Gaussian`, или `xyzfile` за читање координата из спољашњег фајла.

Z-матрица

Када молекул који се испитује није превише велики, погодно је да се ручно унесу дужине веза, углови између веза и диедарни углови. Дефинисање молекулске структуре на овај начин назива се `Z`-матрица. Како би се одредио положај неког атома, потребно је шест бројева: `NA`, `NB` и `NC` који представљају бројеве атома са којима је дати атом повезан, затим `R`, `A` и `D` за дужину везе, угао везе и диедарни угао, редом. Значење ових бројева је следеће:

- `NA`: атом у односу на који је дати атом на растојању `R`.
- `NB`: дати атом гради угао `A` са атомима `NA` и `NB`.

¹Цитирање: 1) Neese, F. The ORCA program system *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, **2012**, Vol. 2, Issue 1, Pages 73 - 78; 2) Neese, F. Software update: the ORCA program system, version 4.0 *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, **2017**, Vol. 8, Issue 1, p. e1327.

- NC: дати атом гради диедарни угао D са атомима NA, NB и NC. Ово је угао између датог атома и атома NC када се гледа дуж NA-NB осе.

Углови су увек у степенима. Подразумевана јединица за растојање је ангстрем ($1 \text{ \AA} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$) али се могу изабрати и атомске јединице ($1 \text{ Bohr} = a_0 = 0.529 \text{ \AA}$). Први атом се увек смешта у координатни почетак. Други атом је смештен на растојању R дуж једне координатне осе (на пример x -осе). Трећи атом је у (нпр.) xz равни. За дефинисање положаја сваког следећег атома неопходно је свих шест горе поменутих бројева.

Формат који се користе у програмском пакету Орка је:

```
* int Charge Mult
Atom1   NA NB NC  R A D
Atom2   NA NB NC  R A D
...
AtomN   NA NB NC  R A D
*
```

На пример, за молекул H_2CO разумна структура би била:

```
* int 0 1
C    0 0 0    0.00    0.0    0.0
O    1 0 0    1.20    0.0    0.0
H    1 2 0    1.10   120.0    0.0
H    1 2 3    1.10   120.0   180.0
*
```

Често је zgodно вредности за дужине веза и углове дефинисати у посебном блоку `%paras` ван Z-матрице:

```
%paras
RCO=1.20
RCH=1.10
ACOH=120.0
D=180.0
end
* int 0 1
C    0 0 0    0.0    0.0    0.0
O    1 0 0    {RCO}    0.0    0.0
H    1 2 0    {RCH}    {ACOH}    0.0
H    1 2 3    {RCH}    {ACOH}    {D}
*
```

Декартове координате

У овом случају је за сваки атом потребно унети редом x , y и z координату (у \AA). За исти H_2CO молекул инпут би био:

```
* xyz 0 1
C    0.000000    0.000000    0.000000
O    1.200000    0.000000    0.000000
H   -0.550000    0.952628    0.000000
H   -0.550000   -0.952628    0.000000
*
```

Задатак

Написати Z -матрица за следећа једињења, водећи рачуна о назначеној симетрији за сваку од структура и користећи „стандардне“ геометријске параметре наведе у табели десно:

Табела 1. Молекули, симетрија и стандардни геометријски параметри.

Молекул	Симетрија	Веза	Дужина
CH_4	T_d	C-C	1.54 Å
C_2H_6	C_{3v}	C=C	1.34 Å
C_2H_4	D_{2h}	C≡C	1.22 Å
C_2H_2	$D_{\infty h}$	C-O	1.40 Å
H_3COH	C_s	C=O	1.20 Å
H_2CO	C_{2v}	C≡O	1.13 Å
HCOOH	C_s	C-H	1.10 Å
CO_2	$D_{\infty h}$	N-H	1.05 Å
CO	$C_{\infty v}$	O-H	1.00 Å
LiH	$C_{\infty v}$	Li-F	1.57 Å
LiF	$C_{\infty v}$	Li-H	1.62 Å
NH_3	C_{3v}		
H_2O	C_{2v}	Диедрни угао	109.5°
HF	$C_{\infty v}$		
Глицин	C_1		

Компјутерски експеримент број 2:

Израчунавања са електронским структурним методама

Теоријске основе

У овом експерименту треба извести прва израчунавања коришћењем Хартри-Фокове методе или методе самоусаглашеног поља (енг. *Self Consistent Field* - SCF). Циљ је упознати се са основним величинама који се добијају у тим рачунима.

Укупна енергија

Укупна енергија молекула представља негативну вредности енергије која је потребна да се све честице (електрони и језгра) у молекулу одвоје на бесконачну удаљеност једне од других. Дакле, укупна енергија је веома велики број. Њена јединица је Hartree (симбол E_h), која се још назива и атомском јединицом енергије. Веома корисно је запамтити факторе претварања E_h у неке од јединица које су више користе у хемији:

$$1 E_h = 27.2107 \text{ eV} = 627.51 \text{ kcal/mol} = 2625.5 \text{ kJ/mol} = 219474.2 \text{ cm}^{-1}.$$

У литератури из области квантне хемија често се енергија приказује у јединицама kcal/mol ($1 \text{ kcal/mol} = 4.184 \text{ kJ/mol}$), иако ова јединица није у СИ систему, што није добра научна пракса. У спектроскопији најчешће се користи јединица cm^{-1} ($1 \text{ eV} = 8065.73 \text{ cm}^{-1}$).

На пример, нерелативистичка укупна енергија молекула N_2 је приближно $109.54 E_h$ што је отприлике $290\,000 \text{ kJ/mol}$. С друге стране, за хемију су значајне енергетске разлике реда величине 1 kJ/mol . Може се рећи:

Да се у квантној хемији поставља тежак задатак рачунања малих разлика између великих бројева и то са високом тачношћу. Резултате за укупну енергију у E_h потребно је приказивати најмање са 3 децимале, док је уобичајен приказ са 6 децимала.

На срећу, није неопходно рачунати укупну енергију молекула са тачношћу од 1 kJ/mol . Да је то случај квантна хемија би била фрустрирајућа истраживачка област. Тек последњих година је могуће постићи такву тачност, и то само за мале молекуле. У хемији, увек се мере *енергетске разлике* и при одузимању највећи део грешака које се праве при израчунавању укупне енергије се поништи. Заправо, највећи допринос укупној енергији даје јака интеракција унутрашњих електрона са језгрима, а ти електрони не утичу значајно на хемијско понашање атома у молекулу. Ипак, основни проблем остаје, добијање енергетских разлика које су мале на молекулској скали али које су врло важне за опис хемијског понашања молекула.

Релативно је лако израчунати и 99 % укупне енергије - већ са Хартри-Фоковом методом то је могуће. Међутим мала релативна грешка при рачунању укупне енергије може да проузрокује велику релативну грешку код енергетских разлика. На пример, Хартри-Фокова енергија (са triple zeta базом) за N_2 је $108.99 E_h$ што је 99.5 % од тачне вредности ($109.54 E_h$) укупне енергије, а за атом азота $54.40 E_h$ што је 99.65% тачне вредности ($54.40 E_h$). Лако добијамо да је енергија везе $(109.54 - 2 \cdot 54.40) = 0.19 E_h$, што је тек 53% од експерименталне вредности, која износи $0.36 E_h$.

Енергија орбитала

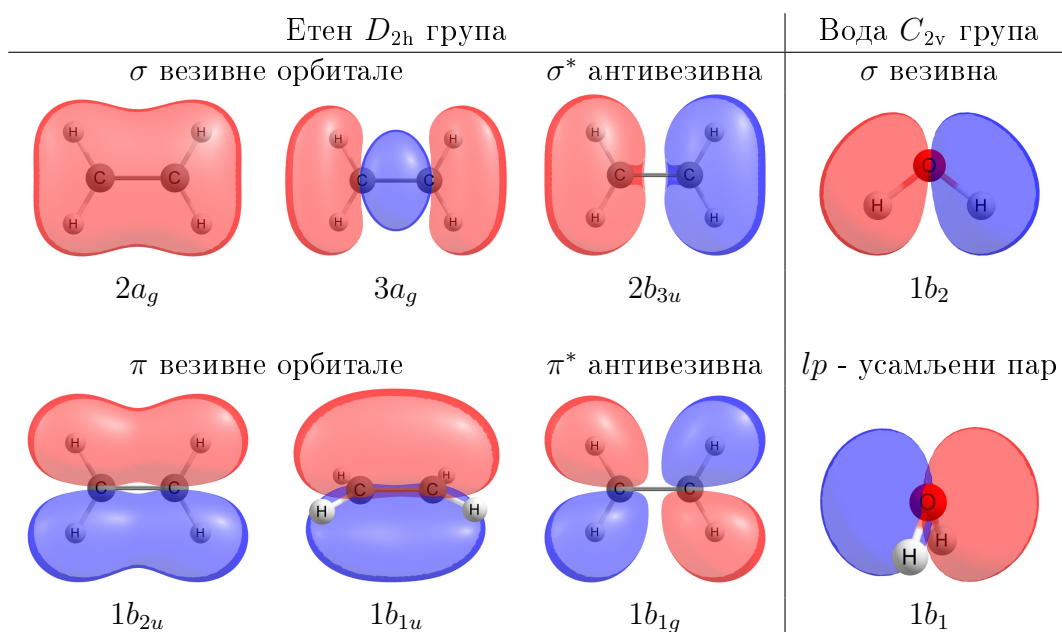
У Хартри-Фоковој теорији, свакој канонској молекулској орбитали придружена је јединствена енергија молекулске орбитале (МО). За разлику од укупне енергије, орбиталне енергије немају „апсолутно“ физичко значење, зато што су у теорији уведене како би били дефинисани услови ортонормираности између молекулских орбитала. Ипак, на основу Копмансове теореме, енергије *окупираних* орбитала имају следеће значење:

Енергија дате канонске МО приближно је једнака негативној енергији која је потребна да се електрон уклони из те орбитале.

На основу ове теореме може се предвидети (прва) енергија јонизације молекула, која је приближно једнака негативној енергији највише попуњене молекулске орбитале (енг. *highest occupied MO* - НОМО). За више енергије јонизације треба посматрати енергије унутрашњих орбитала. Слично, енергија најниже неокупиране (виртуалне) орбитала (енг. *lowest unoccupied MO* - LUMO) је приближно једнака (првом) електронском афинитету молекула.

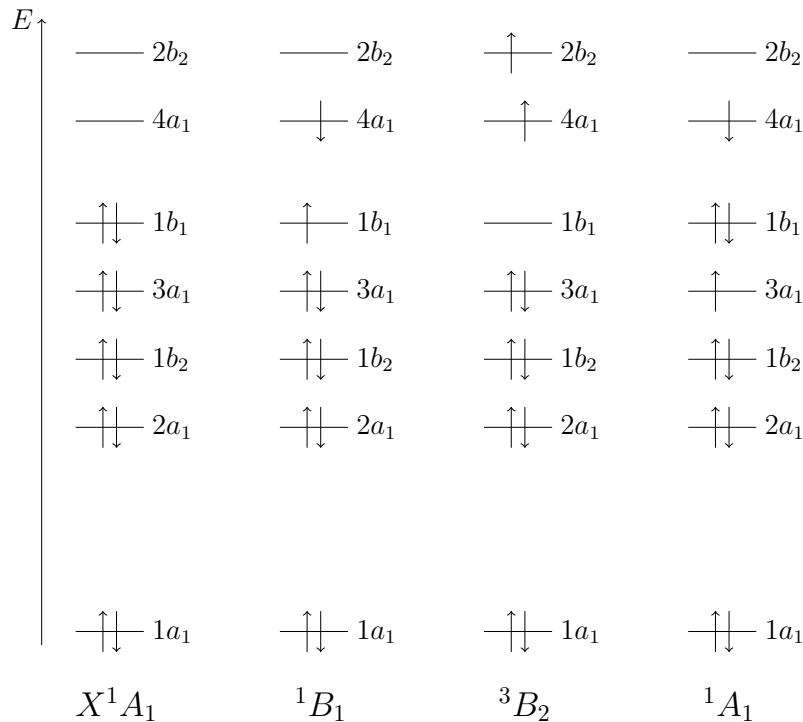
Облик молекулских орбитала

Најпре треба истаћи да саме орбитале немају строго физичко значење, за разлику од укупне N -електронске Хартри-Фокове таласне функције и њој придружене густине наелектрисања. Орбитале су у теорију уведене као помоћни објекти. Ипак, у Хартри-Фоковој теорији, свака орбитала описује кретање електрона у смислу да квадрат (модула) орбитале описују расподелу густину вероватноће налажења електрона у тој орбитали. У овом експерименту треба (уз уживање у посматрању облика орбитала) разврстати орбитала по карактеру на σ , σ^* , π , π^* или усамљене парове (lp) и одредити њихове симетријске ознаке на основу теорије група. Испод је дат пример за канонске молекулске орбитале етена и воде.



Сетимо се, канонске орбитале се трансформишу по иредуцибилним репрезентацијама групе тачке којој молекул припада. Такође, симетрија стања које се разматра добија се на основу симетрије попуњених орбитала у датој електронској конфигурацији. Све попуњене орбитале (са два електрона) припадају тотално симетричној иредуцибилној репрезентацији. Молекули са затвореним љускама имају тотално симетрично основно електронско стање.

Подсећања ради, на Слици (1) је шематски приказан распоред електрона по молекулским орбиталама за молекул воде у основном и три произволна побуђена стања.



Слика 1. Ознаке стања код молекула воде за различите распоред електрона по молекулским орбиталама.

Укупна густина наелектрисања. Диполни момент. Популациона анализа.

У Хартри-Фоковој теорији, укупна електронска густина је дата као сума доприноса појединачних орбитала које чине Слејтерову детерминатну. За систем са затвореним љускама укупна електронска густина је:

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(\mathbf{r})|^2,$$

при чему се фактор 2 јавља јер је свака МО попуњена са два електрона. Из укупне електронске густине могу се израчунати различити моменти расподеле наелектрисања. Најважнији је наравно диполни момент који је повезан са поларношћу молекула. Диполни момент је опсервабла. Он се рачуна из положаја \mathbf{R}_A и наелектрисања

Z_A језгара и електронске густине наелектрисања као:

$$\mu_{dip} = \sum_{A=1}^M Z_A \mathbf{R}_A - \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

при чему знак минус потиче од негативног наелектрисања електрона. У горњој једначини диполни момент је у атомским јединицама (а.у.). Како би се приказао у погоднијим јединицама (дебај, D) потребно је вредност у а.у. помножити са 2.541798. Диполни момент је вектор усмерен од центра негативног наелектрисања молекула ка центру позитивног наелектрисања.

Важан концепт у хемији је *парцијално наелектрисање* појединачних атома у молекулу. За разлику од диполног момента парцијално наелектрисање није опсервабла. Нажалост, не постоји јединствен начин да се укупна густина наелектрисања разложи на делове који „припадају“ појединачним атомима. Стога је предложено више различитих процедура да се дође до приближног разлагања, и све оне се зову *популационе анализе*. Ниједна од ових процедура не почива строго на физичкој реалности. Међутим, на основу популационе анализе можемо извести приближне закључке о променама расподеле наелектрисања у групи сродних молекула. Због тога, скоро сви програми за кванто-хемијска израчунавања у аутпут фајлу дају резултате неке од ових анализа. На пример, у програму Орка, при подразумеваним подешавањима штампају се Маликенова (Mulliken), Лудвинова (Löwdin) и Мајерова (Mayer) анализа.

Задатак

За молекуле из првог експеримента покренути SCF израчунавање користећи ограничену Хартри-Фокову методу RHF са double zeta базним скупом def2-SVP. Најједноставнији инпут би био:

```
!RHF def2-SVP
* int 0 1
C 0 0 0 0.00 0.0 0.0
O 1 0 0 1.20 0.0 0.0
H 1 2 0 1.10 120.0 0.0
H 1 2 3 1.10 120.0 180.0
*
```

Ниво теорије или модел се најчешће обележава као модел/база, па би у овом случају то било: RHF/def2-SVP.

Посматрати следеће величине:

1. На основу резултата популационе анализе (Маликенове и Лудвинове) наћи парцијална наелектрисања рецимо атома угљеника у различитим молекулима. Представити резултате табеларно. Да ли се ови резултати слажу са вашом хемијском интуицијом?
2. Представити спољашње орбитале молекула користећи неки од графичких програма. Један од њих је програм Chemcraft, <https://www.chemcraftprog.com/>. Класификовати молекулске орбитале као σ , σ^* , π , π^* или усамљене парове.

Напомена: за цртање орбитала у графичком програму Chemcraft потребно је у инпут фајл додати:

```
%output  
Print[P_Basis] 2  
Print[P_Mos] 1  
end
```

3. За један од молекула направити квантитативну МО шему, која се састоји из попуњених и прве три непопуњене молекулске орбитале. Наћи иредуцибилне репрезентацији свих МО и унети их у шему.
4. Одредити јонизационе енергије на основу Копмансове теореме и упоредити са експерименталним резултатима датим у табели испод.
5. Представити диполне моменте из аутпута и упоредити са експерименталним резултатима из табеле.
6. На основу претходних резултата одредити просечну апсолутну грешку, највећу апсолутну грешку, просечно одступање од експерименталних вредности и стандардну девијацију. Ове величине су корисне као показатељи поузданости рачуна са коришћеним нивоом теорије и њихове тенденције да прецењују или потцењују дате величине.

Табела 2. Експерименталне вредности диполних момената и енергија јонизација¹

Молекул	Диполни момент (D)	Енергија јонизације (eV)
CH ₄	0.000	12.61 ± 0.01
C ₂ H ₆	0.000	11.56 ± 0.02
C ₂ H ₄	0.000	10.51 ± 0.015
C ₂ H ₂	0.000	11.41 ± 0.01
H ₃ COH	1.700	10.84 ± 0.07
H ₂ CO	2.330	10.86
HCOOH	1.410	11.31
CO ₂	0.000	13.778 ± 0.002
CO	0.112	14.0142 ± 0.0003
LiH	5.880	7.9 ± 0.3
LiF	6.330	11.3
NH ₃	1.470	10.07 ± 0.01
H ₂ O	1.850	12.6188 ± 0.0009
HF	1.820	16.06
Глицин	1.095	8.9

¹ Преузето са <https://webbook.nist.gov/chemistry/>