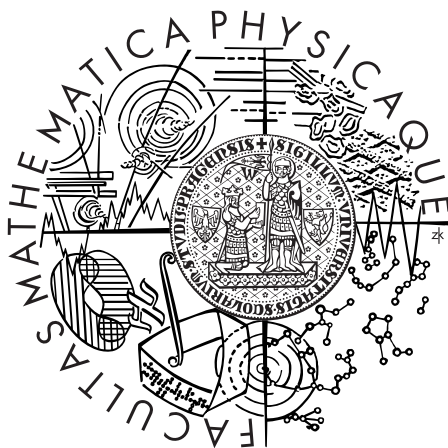


Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

Diplomová práce



Ladislav Benda

Výpočetní studium struktury a vlastností klastrů ethanolu

Katedra fyziky nízkých teplot

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Jan Lang, PhD.

Konzultant: Mgr. Jiří Czernek, PhD.

Studijní program: Biofyzika a chemická fyzika

Děkuji školiteli RNDr. Janu Langovi PhD. za příkladné vedení diplomové práce a konzultantu Mgr. Jiřímu Czernekovi PhD. za inspirující odbornou spolupráci. Děkuji Mgr. Pavlu Srbovi za poskytnutí výpočetní stanice a všestrannou pomoc.

Děkuji rodičům a svým blízkým za podporu při sepisování této diplomové práce.

Prohlašuji, že jsem svou diplomovou práci napsal samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů. Souhlasím se zapůjčováním práce.

V Praze dne 28. dubna 2006

Ladislav Benda

Obsah

1	Úvod	1
1.1	Vodíkové vazby	1
1.2	Přínos této práce	2
2	Teorie ab-initio výpočetních metod	3
2.1	Základy kvantové chemie	3
2.1.1	Born-Oppenheimerova aproximace	3
2.2	Hartree-Fockova aproximace	4
2.2.1	Molekulové orbitaly – LCAO	7
2.2.2	Báze atomových orbitalů	8
2.2.3	Polarizační a difúzní funkce	9
2.2.4	Iterační schéma SCF	10
2.2.5	Geometrická optimalizace	10
2.3	Korelační energie	11
2.3.1	Metoda konfigurační interakce – CI	11
2.3.2	Møller-Plessetova poruchová teorie 2. řádu – MP2	12
2.3.3	Metoda spřažených klastrů – CC	14
2.4	Teorie funkcionálu hustoty – DFT	15
2.4.1	Hohenbergův-Kohnův teorém	16
2.4.2	Kohn-Shamova metoda	17
2.4.3	Aproximace výměnného korelačního funkcionálu	19
2.4.4	Příklady hustotních funkcionálů	20
2.4.5	Obecné vlastnosti DFT	21
2.5	Reference	22
3	Praktické výpočty	23
3.1	Výpočetní korekce	23
3.1.1	Superpoziční chyba	23
3.1.2	Deformační energie	24
3.1.3	Energie nulových kmitů – ZPE	24
3.1.4	Škálování vibračních frekvencí	25
3.2	Výpočet termodynamických parametrů	26

3.2.1	Základní vztahy	26
3.2.2	Translace	28
3.2.3	Rotace	29
3.2.4	Vibrace	29
3.2.5	Aplikace	30
3.3	Reference	31
4	Teorie NMR	32
4.1	Základní principy	32
4.1.1	Larmorova precese	32
4.1.2	Statické pole	32
4.1.3	Vliv radiofrekvenčního pole	33
4.2	Chemické stínění	33
4.2.1	Chemický posun	34
4.3	Ostatní interakce	34
4.4	Chemická výměna	35
4.5	Ab-initio výpočty NMR parametrů	36
4.5.1	Teorie	36
4.5.2	Metoda IGLO	37
4.5.3	Výpočet tenzoru chemického stínění	38
4.5.4	Program deMon	40
4.6	Reference	40
5	Ethanol	41
5.1	Fyzikální vlastnosti	41
5.2	Analogie nižších alkoholů s vodou	41
5.3	Ethanol a NMR	42
5.4	Rešerše	42
6	Výpočtová část	46
6.1	Monomer ethanolu	46
6.2	Dimery ethanolu	47
6.2.1	Struktury	47
6.2.2	Interakční energie	50

6.2.3	Termodynamické parametry	52
6.3	Volba výpočetní metody	55
6.4	Klastry ethanolu	55
6.4.1	Struktury	56
6.4.2	Energetické a termodynamické parametry	64
6.5	NMR parametry klastrů	65
6.5.1	Chemický posun hydroxylového protonu	66
6.5.2	Chemické posuny ostatních vodíků	69
6.5.3	NMR parametry ostatních jader	71
6.6	Použitý hardware a software	71
7	Experimentální část	72
7.1	Materiál a metody	72
7.1.1	Příprava vzorků	72
7.1.2	Parametry experimentu	73
7.1.3	Teplotní kalibrace	74
7.2	Výsledky experimentu	74
8	Srovnání výpočtů s experimentem	78
8.1	Populace klastrů	78
8.2	Chemické posuny klastrů ethanolu	79
8.3	Diskuse	80
8.3.1	Odhad přesnosti ab-initio výpočtů	81
8.3.2	Vliv okolního prostředí	82
8.3.3	Odhad chyby experimentu	82
8.3.4	Diskuse populací klastrů	83
8.3.5	Shrnutí	84
8.4	Omezení metodického přístupu	84
9	Závěr	85
9.1	Výsledky výpočtů	85
9.2	Experimentální výsledky	87
9.3	Poznatky získané porovnáním obou přístupů	87
9.4	Využití výsledků této práce	87

Literatura	88
Přílohy	90
A Tabulky dílčích energetických výsledků	91
B Tabulky geometrických parametrů	92
C Tabulky NMR parametrů	94
D Teplotní závislosti ^1H spekter	100

Abstrakt

Název práce: *Výpočetní studium struktury a vlastností klastrů ethanolu*

Autor: *Ladislav Benda*

Katedra (ústav): *Katedra fyziky nízkých teplot*

Vedoucí diplomové práce: *RNDr. Jan Lang, PhD.*

e-mail vedoucího: *Jan.Lang@mff.cuni.cz*

Abstrakt: Bylo nalezeno 30 struktur klastrů ethanolu od dimerů až po oktameru. Geometrická optimalizace a výpočet energie probíhaly s použitím metod funkcionálu hustoty na úrovni B3LYP/6-31+G(d). Při výpočtu interakčních energií byly provedeny standardní korekce zahrnující opravu superpoziční chyby formou counter-poise correction a deformační energii. Z vypočteného souboru vibračních frekvencí byla získána energie nulových kmitů v harmonické aproximaci. Aplikací termodynamického modelu ideální plyn – tuhý rotátor – harmonický oscilátor byly vypočteny změna entalpie, změna entropie a změna Gibbsovy energie při tvorbě klastrů ethanolu. Ke všem účelům byly vibrační frekvence škálovány příslušným faktorem. Pro danou sadu klastrů byly poruchovou metodou SOS-DFTP-IGLO s použitím výměnného korelačního funkcionálu PW91 a standardní báze IGLO-III vypočítány izotropní složky tenzorů chemického stínění. V tomto rozsahu byly klastry ethanolu kvantově chemickými metodami zkoumány vůbec poprvé. Experimentální část spočívala v proměření teplotní závislosti ^1H NMR spektru pro dvě nízké molární koncentrace 3,75 % a 0,47 % ethanolu v hexanu. Chemický posun hydroxylového protonu klesal s rostoucí teplotou. Výsledky experimentu se na základě ab-initio výpočtů podařilo interpretovat vznikem klastrů ethanolu. Střední doba života klastrů ethanolu byla odhadnuta v řádu jednotek až desítek mikrosekund.

Klíčová slova: Ethanol, Ab-initio výpočet, NMR, Chemický posun, Vodíková vazba

Abstract

Title: *Computational study on structure and properties of ethanol clusters*

Author: *Ladislav Benda*

Department: *Department of low temperature physics*

Supervisor: *RNDr. Jan Lang, PhD.*

Supervisor's e-mail address: *Jan.Lang@mff.cuni.cz*

Abstract: 30 structures of ethanol clusters ranging from dimer up to octamer were found and optimized using B3LYP functional and 6-31+G(d) basis set. Interaction energies were corrected employing a standard procedure which includes the counterpoise correction for the basis set superposition error and the deformation energy. A set of harmonic frequencies for each cluster was used to calculate a zero-point energy within the harmonic approximation. Further calculations based on the ideal gas – rigid rotator – harmonic oscillator model were carried out to obtain thermodynamical quantities such as reaction enthalpy, entropy and Gibbs energy. Harmonic frequencies were scaled by appropriate scaling factors. For the given set of clusters, principal components of chemical shielding tensors for ^1H , ^{13}C and ^{17}O nuclei were computed employing SOS-DFTP-IGLO approach along with PW91 exchange–correlation functional and standard IGLO-III basis set. This was the first time that such a research was performed on wide scale of ethanol clusters. Calculations were followed by experimental work, which consisted of measurement of temperature dependence of ^1H NMR spectra for two rather low concentrations 3,75 % and 0,47 % of ethanol diluted in hexane. The chemical shift of hydroxyl proton decreased appreciably with increasing temperature. These experimental results were interpreted on the basis of ab-initio calculations by formation of ethanol clusters. The estimated lifetime of an ethanol cluster lied within the range of microseconds or tens of microseconds.

Keywords: Ethanol, Ab-initio computation, NMR, Chemical shift, Hydrogen bond

1 Úvod

1.1 Vodíkové vazby

Vodíkové vazby jsou fenoménem, kterému je v dnešní době věnováno mnoho pozornosti. Hrají nezastupitelnou roli ve funkčnosti biosystémů, kde se uplatňují při naprosté většině procesů. Významné projevy jejich působení lze nalézt rovněž v kapalinách, jejichž specifické vlastnosti lze uspokojivě vysvětlit právě díky nekovalentním interakcím.

Z chemického hlediska je principem vodíkové vazby ($A-H \cdots B$) sdílení volného elektronového páru mezi donorovým atomem (B) a akceptorem (H). Specifikem této interakce je účast atomu *vodíku*, který jako jediný z prvků (kromě He) nemá žádné vnitřní elektrony, což umožňuje velké změny elektronové hustoty při tvorbě vodíkové vazby. Od jiných nekovalentních interakcí se vodíková vazba liší také svojí směrovností, neboť její stabilita silně závisí na vzájemné orientaci kovalentní vazby $A-H$ vůči volnému elektronovému páru na atomu B.

Fyzikálně lze vodíkovou vazbu vysvětlit s pomocí aparátu kvantové mechaniky, která umožňuje korektní popis elektronové struktury. Z teoretického hlediska to ovšem činí systémy s vodíkovými vazbami velmi složitými objekty.

Kapaliny tvoří v rámci problematiky slabých interakcí samostatnou, dodnes neuzavřenou kapitolu. Důvodem je extrémní náročnost teoretického popisu kapalného systému.

Nutnost zahrnout velké, molekulární komplexy posouvá běžné kvantově chemické metody na hranici použitelnosti. Standardní silová pole molekulové dynamiky a simulace Monte Carlo naproti tomu nejsou přímo určeny k popisu nepárově aditivních slabých interakcí v kapalinách. Univerzálněji použitelná metoda se jeví v současné době vyvíjená hybridní QM-MM spojující výhody obou předchozích.

Tvorbu vodíkových vazeb je možné studovat i z jiného pohledu. Existuje řada experimentálních technik, jejichž aplikací lze pozorovat makroskopické efekty vzniku těchto vazeb. Jsou to například rentgenová strukturní analýza,

infračervená absorpční spektroskopie, Ramanova spektroskopie, NMR spektroskopie a další.

Dřívější teoretické a experimentální studie kapalných systémů poukazují na tvorbu *klastrů*, tj. komplexů složených z monomerů majících definovanou strukturu. Tyto klastry mohou mít v závislosti na vnějších podmínkách a okolním prostředí poměrně dlouhou dobu života. Detailní poznatky o struktuře a vlastnostech těchto klastrů jsou dosud otevřenou otázkou.

1.2 Přínos této práce

Motivací k teoretickému studiu klastrů ethanolu byl zájem o hlubší porozumění vlastnostem komplexů vázaných vodíkovými vazbami a podmínkám jejich vzniku v kapalinách. Konkrétní cíle předkládané diplomové práce jsou následující:

- Nalezení a optimalizace struktur klastrů ethanolu vhodně zvolenou ab-initio výpočetní metodou.
- Vyhodnocení geometrických, energetických a termodynamických parametrů.
- Výpočet tenzorů chemického stínění a porovnání s geometrickými parametry klastrů.
- Proměření teplotní a koncentrační závislosti ^1H NMR spekter ethanolu ve vhodném rozpouštědle. Studium vzniku vodíkových vazeb.
- Srovnání výsledků výpočtů s experimentem.

2 Teorie ab-initio výpočetních metod

2.1 Základy kvantové chemie

Kvantová chemie je aplikací kvantové mechaniky na systém elektronů a atomových jader v molekule. Pro výpočet struktury a vlastností dané molekuly je třeba řešit stacionární Schrödingerovu rovnici

$$\hat{H}\Psi = E\Psi. \quad (2.1)$$

Operátor celkové energie \hat{H} se nazývá Hamiltonián, E je jeho vlastní hodnota a Ψ je příslušná vlastní (vlnová) funkce. Pro systém elektronů a jader má Hamiltonián v atomových jednotkách tvar

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2.2)$$

kde i, j resp. A, B značí elektrony resp. jádra, Z_A je protonové číslo (náboj) jádra A a M_A je poměr hmotnosti jádra a elektronu.

2.1.1 Born-Oppenheimerova aproximace

Rozdíl hmotností elektronu a jádra je nejméně tři řády, díky čemuž lze v prvním přiblížení předpokládat pohyb elektronů v poli statických jader. Tomuto předpokladu odpovídá separace proměnných ve vlnové funkci systému

$$\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_A) = \Phi_{\mathbf{R}_A}^{\text{elec}}(\mathbf{r}_i) \Phi^{\text{nucl}}(\mathbf{R}_A) \quad (2.3)$$

na vlnovou funkci jader $\Phi^{\text{nucl}}(\mathbf{R}_A)$ a vlnovou funkci elektronů $\Phi_{\mathbf{R}_A}^{\text{elec}}(\mathbf{r}_i)$, do níž vstupují polohy jader \mathbf{R}_A jako parametry. Elektronová vlnová funkce splňuje Schrödingerovu rovnici s fixní konfigurací jader

$$\left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} \right) \Phi_{\mathbf{R}_A}^{\text{elec}}(\mathbf{r}_i) = \mathcal{E}_{\mathbf{R}_A} \Phi_{\mathbf{R}_A}^{\text{elec}}(\mathbf{r}_i), \quad (2.4)$$

kde $\mathcal{E}_{\mathbf{R}_A}$ je vlastní hodnota energie elektronového oblaku s polohami jader jako parametry. Budeme dále předpokládat, že pro elektronovou vlnovou funkci platí podmínky

$$\nabla_A \Phi_{\mathbf{R}_A}^{\text{elec}} = 0, \quad \nabla_A^2 \Phi_{\mathbf{R}_A}^{\text{elec}} = 0, \quad (2.5)$$

tj. že se změnou polohy jader se elektronová vlnová funkce mění jen málo. Po dosazení předpokladu (2.3) do pohybové rovnice (2.1) lze s použitím (2.4) a podmínek (2.5) odvodit pohybovou rovnici pro atomová jádra

$$\left(- \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} + \mathcal{E}_{\mathbf{R}_A} \right) \Phi^{\text{nucl}}(\mathbf{R}_A) = E \Phi^{\text{nucl}}(\mathbf{R}_A). \quad (2.6)$$

Toto přiblížení je tzv. *Born-Oppenheimerova aproximace*. Pro většinu systémů se jedná o velmi dobré přiblížení a všechny následující metody jej předpokládají.

2.2 Hartree-Fockova aproximace

Zbývá tedy nalézt řešení rovnice (2.4). Tuto mnohaelektronovou diferenciální rovnici v naprosté většině případů nelze řešit přesně – je nutné provést další zjednodušení. V současné době je k dispozici značný počet přibližných metod, z nichž většina je založena na *Hartree-Fockově aproximaci*.

Pro konstrukci přibližné vlnové funkce mnohaelektronového systému se v kvantové chemii používá jednoelektronových funkcí zvaných molekulové spin-orbitaly. Obecně jsou to komplexní, ortonormální funkce, mající tvar součinu prostorové a spinové komponenty

$$\chi(\mathbf{x}_i) = \psi(\mathbf{r}_i) s(\sigma_i), \quad (2.7)$$

kde \mathbf{x}_i je zobecněná souřadnice i -tého elektronu sestávající z prostorové a spinové souřadnice \mathbf{r}_i a σ_i .

Při sestavování mnohaelektronové funkce je nezbytné respektovat *Pauliho princip*, ze kterého plyne požadavek antisymetrie vlnové funkce vůči záměně libovolných dvou částic. V Hartree-Fockově aproximaci je tento požadavek splněn hledáním řešení ve tvaru Slaterova determinantu

$$\Phi^{\text{HF}}(\{\mathbf{x}_i\}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}. \quad (2.8)$$

Po dosazení tohoto tvaru do rovnice (2.4) se původní mnohaelektronový problém rozpadne na sadu N navzájem provázaných jednoelektronových rovnic

$$\hat{f}(i)\chi(\mathbf{x}_i) = \varepsilon(i)\chi(\mathbf{x}_i). \quad (2.9)$$

Operátor $\hat{f}(i)$ se nazývá *Fockův* a má tvar

$$\begin{aligned}\hat{f}(i) &= -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \hat{v}^{\text{HF}}(i) \\ &= \hat{h}(i) + \hat{v}^{\text{HF}}(i),\end{aligned}\quad (2.10)$$

kde byl zaveden jednoelektronový operátor $\hat{h}(i)$ zahrnující kinetickou energii a přitažlivost elektronu k jádrům. Hartree-Fockův potenciál $\hat{v}^{\text{HF}}(i)$ představuje vystředovanou interakci i -tého elektronu s ostatními elektrony a implicitně závisí na spinorbitalech všech $N - 1$ zbylých elektronů. Díky tomu je Fockův operátor $\hat{f}(i)$ nelokální (závisí na svých vlastních funkcích) a systém Hartree-Fockových rovnic (2.9) je nelineární. Problém je nutné řešit iterativně, tak zvanou SCF (self-consistent-field) procedurou.

Explicitní tvar operátoru $\hat{v}^{\text{HF}}(i)$ vyplývá z antisymetrie vlnové funkce (2.8):

$$\hat{v}^{\text{HF}}(i) = \sum_b^{\text{occ.}} \mathcal{J}_b(i) - \mathcal{K}_b(i), \quad (2.11)$$

kde $\mathcal{J}_b(i)$ jsou *coulombovské* a $\mathcal{K}_b(i)$ nelokální *výměnné* operátory

$$\mathcal{J}_b(i)\chi_a = \left[\int d\mathbf{x}_j \chi_b^*(j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_b(j) \right] \chi_a(i) \quad (2.12a)$$

$$\mathcal{K}_b(i)\chi_a = \left[\int d\mathbf{x}_j \chi_b^*(j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_a(j) \right] \chi_b(i). \quad (2.12b)$$

a sumace probíhá přes všechny obsazené spinorbitaly figurující v determinantu (2.8). Hartree-Fockovy (HF) rovnice (2.9) lze pomocí zavedených operátorů přepsat do tvaru

$$\left[\hat{h}(i) + \sum_b^{\text{occ.}} \mathcal{J}_b(i) - \mathcal{K}_b(i) \right] \chi(i) = \varepsilon(i)\chi(i), \quad (2.13)$$

Formálně se jedná o jedinou rovnici, neboť operátor $\hat{f}(i)$, a tím i soubor řešení $\chi(i)$ a příslušných vlastních hodnot $\varepsilon(i)$, jsou totožné pro všechna i . V principu existuje nekonečně mnoho řešení této rovnice a tedy i nekonečný počet virtuálních spinorbitalů. Při praktickém výpočtu v konečné bázi je však množina řešení (2.13) konečná.

V základním stavu N -elektronového systému je N spinorbitalů χ_a s nejnižší energií obsazeno elektrony. Jejich orbitální energie ε_a jsou vlastní čísla Fockova operátoru:

$$\begin{aligned}\varepsilon_a &= \langle \chi_a | \hat{h} | \chi_a \rangle + \sum_{b=1}^N \langle \chi_a | \mathcal{J}_b | \chi_a \rangle - \langle \chi_a | \mathcal{K}_b | \chi_a \rangle \\ &= \langle a | \hat{h} | a \rangle + \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle,\end{aligned}\quad (2.14)$$

kde byla použita zkrácená notace pro rozdíl coulombovských a výměnných integrálů. Vlnová funkce základního stavu v Hartree-Fockově aproximaci Φ_0^{HF} je determinant (2.8) tvořený spinorbitaly $\{\chi_a\}$. Lze ukázat, že řešení rovnic (2.13) je matematicky ekvivalentní minimalizaci celkové energie systému

$$E^{\text{HF}} = \langle \Phi^{\text{HF}} | \hat{H} | \Phi^{\text{HF}} \rangle \quad (2.15)$$

vůči spinorbitalům. Uplatněním variačního principu $\delta E[\Phi] = 0$ tak nalezneme Hartree-Fockovu energii základního stavu:

$$\begin{aligned}E_0^{\text{HF}} &= \sum_{a=1}^N \langle a | \hat{h} | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle \\ &= \sum_{a=1}^N \varepsilon_a - \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle,\end{aligned}\quad (2.16)$$

kde je zřejmá souvislost mezi celkovou energií základního stavu E_0^{HF} a orbitálními energiemi ε_a .

Přes svou zjevnou konzistenci má Hartree-Fockova aproximace řadu podstatných nevýhod, jež plynou z předpokladu (2.8). V důsledku antisymetrie vlnové funkce Φ^{HF} by měla být respektována statická korelace elektronů. Ve skutečnosti tomu tak je pouze u elektronů s paralelním spinem, neboť pro antiparalelní spiny je výměnný integrál (2.12b) nulový.

Dalším závažným nedostatkem je separace pohybu elektronů ve vlnové funkci (2.8), jež způsobuje zanedbání tzv. dynamické korelace elektronů. Každý elektron se tak z pohledu Hartree-Fockovy metody pohybuje nezávisle a přispívá pouze k efektivnímu poli pociťovanému ostatními elektrony.

Oba uvedené nedostatky přispívají k tzv. korelační energii, jejíž zahrnutí bude diskutováno dále. Hartree-Fockova metoda je startovním bodem pro tyto pokročilejší metody.

2.2.1 Molekulové orbitály – LCAO

Zavedením jednoelektronových spinorbitalů – „separací proměnných“ se problém nalezení mnohaelektronové vlnové funkce výrazně zjednodušil. Spinorbitály jsou však stále poměrně složité objekty. Pro praktické výpočty je nejprve nutné eliminovat spinovou komponentu, která činí spinorbitály nepřístupné numerické integraci. Po úpravě příslušných vztahů lze místo spinorbitalů používat prostorové molekulové orbitály $\psi_i(\mathbf{r})$.

V systémech se sudým počtem elektronů (*closed-shell*) jsou tyto molekulové orbitály pro oba spiny shodné a upravené vztahy mají podobně jednoduchý tvar jako původní. Například výraz pro celkovou energii základního stavu (2.16) přechází do tvaru

$$\begin{aligned} E_0^{\text{HF}} &= 2 \sum_{a=1}^{N/2} \langle a | \hat{h} | a \rangle + \sum_{a=1}^{N/2} \sum_{b=1}^{N/2} 2 \langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle \\ &= 2 \sum_a h_{aa} + \sum_{ab} 2J_{ab} - K_{ab} \\ &= \sum_{a=1}^{N/2} h_{aa} + \varepsilon_a, \end{aligned} \quad (2.17)$$

kde bylo zavedeno zjednodušené značení jednoelektronových, coulombovských a výměnných integrálů. Uvedený vztah mimo jiné dobře demonstruje nezapočtení výměnného členu pro antiparalelní spiny.

Molekulové orbitály tvoří úplný ortonormální systém řešení zobecněného vlastního problému

$$\hat{f}(\mathbf{r}, \psi_i(\mathbf{r})) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.18)$$

získaného úpravou (2.13). Přímé numerické řešení této nelineární integro-diferenciální rovnice je prakticky neproveditelné. V praxi se prvních K molekulových orbitalů $\psi_i(\mathbf{r})$ s nejnižšími orbitálními energiemi ε_i aproximuje

rozvojem do báze K známých prostorových funkcí $\{\phi_\mu\}$:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_\mu, \quad (2.19)$$

přičemž rozvojové koeficienty $C_{\mu i}$ tvoří matici $K \times K$. Použití konečného počtu báзовých funkcí znamená další nutnou aproximaci pro kvantově-chemické výpočty.

Pro elektron popsaný prostorovou funkcí $\psi_a(\mathbf{r})$ je hustota pravděpodobnosti jeho výskytu v bodě \mathbf{r} rovna $|\psi_a(\mathbf{r})|^2$. Elektronovou hustotu pro closed-shell systém lze psát ve tvaru

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= 2 \sum_{a=1}^{N/2} \psi_a^*(\mathbf{r}) \psi_a(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\mu\nu} \left[2 \sum_{a=1}^{N/2} C_{\nu a}^* C_{\mu a} \right] \phi_\nu^*(\mathbf{r}) \phi_\mu(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (2.20)$$

kde byl dosazen rozvoj (2.19). Výraz v závorce definuje tzv. *matici hustoty*

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_{a=1}^{N/2} C_{\nu a}^* C_{\mu a}. \quad (2.21)$$

Dosažením rozvoje (2.19) do rovnice (2.18) lze přejít k *Roothanovým rovnicím* ve tvaru zobecněného maticového vlastního problému, jež se řeší iterační procedurou SCF.

Přirozenou volbou báзовých funkcí ϕ_μ jsou atomové orbitály lokalizované na jednotlivých jádrech (odtud zkratka LCAO), neboť vlnová funkce si v blízkosti jádra zachovává atomární charakter. Atomové orbitály lokalizované na různých jádrech však mají na rozdíl od molekulových orbitalů obecně nenulový překryv.

2.2.2 Báze atomových orbitalů

Ovšem ani atomové orbitály nejsou dostatečně jednoduchým objektem pro praktické použití. Skládají se z radiální a úhlové části

$$\phi(\mathbf{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi), \quad (2.22)$$

kde jako radiální část se nabízí použít funkce "vodíkového" typu (přidružené Laguerrovy polynomy) a úhlovou část tvoří reálné kulové funkce (přidružené Legendrovy polynomy). Radiální části pak lze aproximovat buď funkcemi *Slaterova* typu

$$R_{nl}(r) \sim r^{n-1} \exp(-\zeta r) \quad (2.23)$$

nebo *gaussovskými* funkcemi

$$R_{nl}(r) \sim r^{n-1} \exp(-ar^2), \quad (2.24)$$

kde koeficienty ζ , a jsou kladná reálná čísla a r je vzdálenost od jádra. Slaterovy funkce mají velice podobný tvar radiálním funkcím pro vodíku podobný atom a správným způsobem reprezentují jejich chování jak pro $r \rightarrow 0$ tak pro $r \rightarrow \infty$.

Přesto se k výpočtům téměř výhradně používají gaussovské funkce. Jejich největší výhodou je možnost jednoduchost analytického výpočtu všech nezbytných maticových elementů. Tato výhoda plyne z obecné vlastnosti součinu gaussovských funkcí – jeho výsledkem je opět gaussovská funkce lokalizovaná na spojnici obou původních center.

Nevýhody těchto funkcí spojené s jejich rychlým poklesem daleko od jádra a konečnou hodnotou v místě jádra lze částečně potlačit tzv. kontrakcí. Vhodnou lineární kombinací několika gaussovských funkcí získáme nový gausián, jehož rozvojové koeficienty jsou při optimalizaci pevné. Atomové orbitály jsou pak tvořeny jednou či více takovými kontrakcemi, jejichž koeficienty jsou optimalizovány.

2.2.3 Polarizační a difúzní funkce

Ukazuje se, že báze složená pouze z obsazených atomových orbitalů je nedostačující zejména při popisu geometrií mimo minimum nebo u systémů s delokalizovanými elektrony. Polarizační funkce aproximují atomové orbitály s vyšším kvantovým číslem l než je základní stav, čímž umožňují kvalitativně dobrý popis elektronů v těchto stavech. Difúzní funkce jsou gausiány s malým exponentem a . Takové funkce dovolují popsat slabě vázané elektrony ve velké vzdálenosti od jádra. Obecně platí, že dominantní efekt těchto funkcí se projeví jejich lokalizací na těžkých atomech.

Například v této práci použitá báze 6-31+G* reprezentuje vnitřní atomové orbitály kontrakcí šesti gaussovských funkcí, valenční orbitály jsou zastoupeny lineární kombinací kontrakce tří Gaussiánů a jedné samotné Gaussovy funkce. Navíc na každém těžkém atomu (tj. atomu 2. a vyšší periody) je lokalizováno šest polarizačních d-funkcí a za každý valenční orbital těžkého atomu přidána jedna difúzní funkce. Pro molekulu ethanolu to znamená 2 bazové funkce na každém vodíku a 19 bazových funkcí na těžkých atomech (C,O), celkem tedy $2 \times 6 + 19 \times 3 = 69$ bazových funkcí a stejný rozměr matice optimalizovaných koeficientů $C_{\mu i}$.

2.2.4 Iterační schéma SCF

V předchozích kapitolách byly stručně popsány všechny důležité kroky vedoucí k přibližnému řešení Schrödingerovy rovnice (2.1). Z dosavadního postupu vyplývá nutnost optimalizovat rozvojové koeficienty $C_{\mu i}$ ve vztahu (2.19) tak, aby bylo nalezeno energetické minimum (2.17). Optimalizační proces probíhá následujícím způsobem:

- Vstupními parametry SCF procedury jsou souřadnice jader $\{\mathbf{R}_A\}$, jejich hmotnosti $\{M_A\}$ a náboje $\{Z_A\}$, celkový počet elektronů N a sada bazových funkcí $\{\phi_\mu\}$.
- Nejprve je třeba získat počáteční odhad orbitalů (2.19). Následně lze s použitím (2.11) vypočítat efektivní potenciál $\hat{v}^{\text{HF}}(i)$ a dosadit jej do (2.10).
- Řešením rovnice (2.13) nalezneme nové orbitály, jejichž opětovným dosazením získáme nové efektivní pole.
- Tento postup je třeba opakovat, dokud není dosaženo tzv. *self-konzistence*, tj. dokud se mění rozvojové koeficienty $C_{\mu i}$ (neboli dokud spinorbitály generující Fockův operátor nejsou totožné s jeho vlastními funkcemi).

2.2.5 Geometrická optimalizace

Nalezení minima energie elektronového oblaku pro danou konformaci jader je jen jedním z mnoha využití kvantové chemie. Velice úspěšnou aplikací ab-initio výpočetních metod je předpověď stabilních konformací molekul. Možnost

analytického výpočtu derivací celkové energie vůči souřadnicím jader vede ke gradientové optimalizaci molekulové geometrie. Většina dnešních ab-initio programových balíků umožňuje analytický i numerický výpočet těchto derivací. Standardním přístupem pro výpočty geometrií jsou analytické první derivace a z nich numericky počítané druhé derivace.

V každém kroku geometrické optimalizace tedy nejprve proběhne SCF procedura, následuje výpočet derivací a na jejich základě je zvolen vektor posunutí všech jader v systému. Tento postup se opakuje dokud předpokládaný pokles celkové energie není menší než zvolená mez. Výsledkem je geometrie *lokálního* energetického minima, neboť uvedený postup nijak nezaručuje nalezení globálního minima.

2.3 Korelační energie

Korelační energie je definována jako rozdíl mezi přesnou nerelativistickou energií systému \mathcal{E}_0 a Hartree-Fockovou energií základního stavu E_0^{HF} :

$$E^{\text{corr}} = \mathcal{E}_0 - E_0^{\text{HF}} < 0. \quad (2.25)$$

Výpočet této veličiny je od počátku hlavním a nejobtížnějším úkolem kvantové chemie.

2.3.1 Metoda konfigurační interakce – CI

Řešení HF rovnic (2.13) v prostoru K bázevých funkcí poskytuje sadu $2K$ ortonormálních spinorbitalů χ_i , z nichž pouze N je obsazeno elektrony. Z těchto spinorbitalů lze vytvořit $\binom{2K}{N}$ Slaterových determinantů, které v dané bázi popisují všechny přípustné N -elektronové konfigurace.

Přirozeným rozšířením Hartree-Fockova přístupu je proto rozvoj přesné vlnové funkce základního stavu do báze Slaterových determinantů

$$|\Phi_0\rangle = |\Phi_0^{\text{HF}}\rangle + \sum_{a=1}^N \sum_{r=N+1}^{2K} c_a^r |\Phi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} |\Phi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst} |\Phi_{abc}^{rst}\rangle + \dots, \quad (2.26)$$

kde bylo zavedeno značení excitovaných stavů podle toho, jak se liší oproti $|\Phi_0^{\text{HF}}\rangle$ a sumační meze u dalších členů byly pro jednoduchost vypuštěny. Vlnová

funkce $|\Phi_a^r\rangle$ tedy značí jednoelektronovou excitaci z obsazeného orbitalu a do virtuálního orbitalu r a c_a^r je příslušný rozvojový koeficient.

Při praktickém použití metody konfigurační interakce je nutné rozvoj (2.26) ukončit velice brzy, nejčastěji již ve druhém řádu. Metoda CI v této práci nebyla použita, ale myšlenka zahrnutí excitací do rozvoje vlnové funkce je důležitým krokem k dalším metodám.

2.3.2 Møller-Plessetova poruchová teorie 2. řádu – MP2

Møller-Plessetova metoda nabízí možnost systematického zpřesňování Hartree-Fockovy aproximace pomocí teorie poruch. Celkový Hamiltonián v rovnici (2.4) je rozdělen na dvě části

$$(\hat{H}^{(0)} + \hat{W})|\Phi\rangle = \mathcal{E}|\Phi\rangle, \quad (2.27)$$

přičemž neporušeným operátorem $\hat{H}^{(0)}$ je obvykle Hartree-Fockův Hamiltonián

$$\hat{H}^{\text{HF}} = \sum_i \hat{f}(i) = \sum_i \hat{h}(i) + \hat{v}^{\text{HF}}(i), \quad (2.28)$$

jehož vlastní funkce $|\Phi_k^{\text{HF}}\rangle = |\chi_{k_1}\chi_{k_2}\cdots\chi_{k_N}\rangle$ a energie $E_k^{(0)} = \sum_{i_k} \varepsilon_{i_k}$ známe. Poruchou je pak operátor

$$\hat{W} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i \hat{v}^{\text{HF}}(i). \quad (2.29)$$

Přesnou energii a vlnovou funkci lze rozvést do mocninné řady

$$\mathcal{E}_i = E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \dots \quad (2.30a)$$

$$|\Phi_k\rangle = |\Phi_k^{\text{HF}}\rangle + \lambda |\Phi_k^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Phi_k^{(2)}\rangle + \dots \quad (2.30b)$$

Volbou normalizačních podmínek ve tvaru

$$\langle \Phi_k^{\text{HF}} | \Phi_k^{\text{HF}} \rangle = 1; \quad \langle \Phi_k^{\text{HF}} | \Phi_k \rangle = 1 \quad \Rightarrow \quad \langle \Phi_k^{\text{HF}} | \Phi_k^{(n)} \rangle = 0 \quad \forall n \quad (2.31)$$

a jejich dosazením do rovnice (2.27) spolu s rozvoji (2.30) získáme po úpravách výrazy pro korekce energie v jednotlivých řádech:

$$E_k^{(1)} = \langle \Phi_k^{\text{HF}} | \hat{W} | \Phi_k^{\text{HF}} \rangle \quad (2.32a)$$

$$E_k^{(n)} = \langle \Phi_k^{\text{HF}} | \hat{W} | \Phi_k^{(n-1)} \rangle \quad \forall n = 2, 3, \dots \quad (2.32b)$$

Pro výpočet opravy energie prvního řádu $E_k^{(1)}$ již máme všechny potřebné informace. Vložení operátoru (2.29) do vztahu (2.32a) dostáváme pro celkovou energii základního stavu výraz

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \sum_a \varepsilon_a - \frac{1}{2} \sum_{a,b} \langle ab || ab \rangle, \quad (2.33)$$

který je ekvivalentní vztahu (2.16) v Hartree-Fockově teorii. Hartree-Fockova aproximace je tedy přesná do prvního řádu poruchové teorie.

Poruchu 2. řádu pro základní stav získáme projekcí příslušného maticového elementu (2.32) do vlastních stavů Hartree-Fockova operátoru \hat{H}^{HF} :

$$\begin{aligned} E_0^{(2)} &= \langle \Phi_0^{\text{HF}} | \hat{W} | \Phi_0^{(1)} \rangle = \sum_{m \neq 0} \langle \Phi_0^{\text{HF}} | \hat{W} | \Phi_m^{\text{HF}} \rangle \langle \Phi_m^{\text{HF}} | \Phi_0^{(1)} \rangle \\ &= \sum_{m \neq 0} \frac{|\langle \Phi_0^{\text{HF}} | \hat{W} | \Phi_m^{\text{HF}} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_m^{(0)}}. \end{aligned} \quad (2.34)$$

Vlastní stavy operátoru \hat{H}^{HF} jsou dány Slaterovým determinanem (2.8), v němž žádný, jeden nebo více obsazených spinorbitalů χ_a bylo nahrazeno virtuálními spinorbitaly χ_r . Jedná se tedy o excitace ve smyslu metody konfigurační interakce.

Jednonásobné excitace však v důsledku Brillouinova teorému k sumě (2.34) nepřispívají. Trojnásobné a vyšší excitace vypadnou také, neboť v kvantové chemii se vyskytují maximálně dvoučásticové operátory. Obě uvedená tvrzení jsou součástí tzv. Slater-Condonových pravidel pro maticové elementy.

Sčítáme tak pouze přes dvojnásobně excitované stavy $|\Phi_{ab}^{rs}\rangle$ o energiích $E_m^{(0)} = E_0^{(0)} - (\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s)$, kde ε_i jsou příslušné orbitální energie. Po vložení poruchy (2.29) do vztahu (2.34) zjistíme, že maticové elementy jednočásticového operátoru \hat{v}^{HF} jsou nulové a dostáváme tak

$$E_0^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{\substack{a \neq b \\ r \neq s}} \frac{\left| \langle \Phi_0^{\text{HF}} | \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} | \Phi_{ab}^{rs} \rangle \right|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s} = \frac{1}{4} \sum_{\substack{a \neq b \\ r \neq s}} \frac{|\langle ab || rs \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s}. \quad (2.35)$$

Nevýhodou Møller-Plessetovy metody je skutečnost, že vypočtená korelační energie nemusí být horním odhadem přesné hodnoty E^{corr} . Poruchová teorie tedy není variační metodou.

2.3.3 Metoda spřažených klastrů – CC

Ukončení rozvoje vlnové funkce (2.26) je poměrně násilným krokem a nese s sebou řadu nežádoucích důsledků. Princip metody spřažených klastrů (coupled-clusters) spočívá v *nahrazení* koeficientů vyšších řádů vhodně zvolenou kombinací koeficientů nízkého řádu. Tím je odvrácena nutnost ukončit rozvoj a zároveň je umožněno implicitní zahrnutí všech excitací.

Na základě těchto myšlenek byl zkonstruován tzv. klastrový operátor

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \cdots + \hat{T}_N, \quad (2.36)$$

pomocí něhož lze z Hartree-Fockovy vlnové funkce generovat přesnou funkci základního stavu podle předpisu

$$|\Phi_0\rangle = e^{\hat{T}}|\Phi_0^{\text{HF}}\rangle. \quad (2.37)$$

Operátory \hat{T}_k způsobují k -násobné excitace, například

$$\hat{T}_2|\Phi_0^{\text{HF}}\rangle = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} t_{ab}^{rs} |\Phi_{ab}^{rs}\rangle, \quad (2.38)$$

přičemž t_{ab}^{rs} jsou rozvojové koeficienty analogické metodě CI. Dosazením zápisu (2.37) do Schrödingerovy rovnice pro základní stav a postupným násobením $\langle\Phi_0^{\text{HF}}|$, $\langle\Phi_a^r|$, $\langle\Phi_{ab}^{rs}|$, atd. zleva dostáváme sadu rovnic

$$\langle\Phi_0^{\text{HF}}|\hat{H}e^{\hat{T}}|\Phi_0^{\text{HF}}\rangle = \mathcal{E}_0 \quad (2.39a)$$

$$\langle\Phi_a^r|\hat{H}e^{\hat{T}}|\Phi_0^{\text{HF}}\rangle = \mathcal{E}_0 t_a^r \quad (2.39b)$$

$$\langle\Phi_{ab}^{rs}|\hat{H}e^{\hat{T}}|\Phi_0^{\text{HF}}\rangle = \mathcal{E}_0 (t_{ab}^{rs} + t_a^r t_b^s - t_a^s t_b^r) \quad (2.39c)$$

.....

Metoda CCSD aproximuje klastrový operátor pouze jeho prvními dvěma členy a rovnice (2.39) pak tvoří uzavřený systém. S využitím Slater-

Condonových pravidel pro maticové elementy tyto rovnice nabývají tvaru

$$E_0^{\text{HF}} + \langle \Phi_0^{\text{HF}} | \hat{H} \left(\frac{\hat{T}_1}{2} + \hat{T}_2 \right) | \Phi_0^{\text{HF}} \rangle = \mathcal{E}_{\text{CCSD}} \quad (2.40a)$$

$$\langle \Phi_a^r | \hat{H} \left(\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{\hat{T}_1^2}{2} + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{\hat{T}_1^3}{6} \right) | \Phi_0^{\text{HF}} \rangle = \mathcal{E}_{\text{CCSD}} t_a^r \quad (2.40b)$$

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{ab}^{rs} | \hat{H} \left(1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{\hat{T}_1^2}{2} + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{\hat{T}_1^3}{6} + \frac{\hat{T}_1^2 \hat{T}_2}{2} + \frac{\hat{T}_2^2}{2} \right) | \Phi_0^{\text{HF}} \rangle \\ = \mathcal{E}_{\text{CCSD}} (t_{ab}^{rs} + t_a^r t_b^s - t_a^s t_b^r). \end{aligned} \quad (2.40c)$$

Dosazením vztahu (2.40a) do všech ostatních lze vyloučit celkovou energii $\mathcal{E}_{\text{CCSD}}$. Výslednou sadu rovnic (2.40b), (2.40c) pro neznámé koeficienty t_a^r , t_{ab}^{rs} je nutné řešit self-konzistentní iterační procedurou. Složitost metody CCSD je $O(N^6)$, což činí metodu spřažených klastrů jednou z nejnáročnějších ab-initio metod vůbec.

Metodika označovaná CCSD(T), jež byla použita v této práci, zahrnuje pomocí teorie poruch také operátor trojnásobných excitací \hat{T}_3 . Složitost pak ještě vzroste na $O(N^7)$, což omezuje použitelnost jen na velice malé systémy. Výsledky této metody však mají vysokou kvalitu a snesou srovnání s experimentálními údaji.

2.4 Teorie funkcionálu hustoty – DFT

Teorie hustotního funkcionálu se od ostatních ab-initio metod liší tím, že v principu se jedná o přesný model libovolného elektronového systému. Místo spinorbitalů k popisu používá jedinou funkci prostorových souřadnic, *elektronovou hustotu*. Jak napovídá název, tato veličina udává množství elektronů v jednotkovém objemu. Je definována vztahem

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N \int \cdots \int |\Phi^{\text{elec}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\sigma_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N \quad (2.41)$$

a splňuje podmínky

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N, \quad \rho(\mathbf{r}) \geq 0. \quad (2.42)$$

Myšlenka reprezentovat mnohaelektronový systém jednoelektronovou hustotou není nová. Počátky této teorie lze nalézt už v pracích Thomase, Fermiho a Diraca z konce dvacátých let minulého století. Impulsem pro hlubší výzkum se staly studie Hohenberga, Kohna a Shama z poloviny šedesátých let [11, 12], širokého využití v kvantové chemii se metodám založeným na DFT dostalo až v letech osmdesátých.

Na rozdíl od tradičních přístupů popsaných výše není DFT postavena na Hartree-Fockově aproximaci, ačkoliv v jejím formalismu lze HF velmi dobře reprezentovat. V následující části bude stručně nastíněn tento alternativní přístup k řešení mnohaelektronového problému (2.4).

2.4.1 Hohenbergův-Kohnův teorém

Uvažujme systém N elektronů popsaný Hamiltoniánem

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U}, \quad (2.43)$$

kde (v atomových jednotkách)

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2, \quad \hat{V} = \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i), \quad \hat{U} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.44)$$

Jednočásticový operátor \hat{V} je zde zaveden velmi obecně a kromě repulze elektronů a jader může zahrnovat i další jednoelektronové členy, například působení vnějšího magnetického pole. Základním pilířem DFT je následující věta [11]:

Elektronová hustota $\rho(\mathbf{r})$ příslušející nedegenerovanému základnímu stavu systému je v jednoznačném vztahu k vnějšímu potenciálu $v(\mathbf{r})$:

$$\rho(\mathbf{r}) \longrightarrow v(\mathbf{r}). \quad (2.45)$$

Pokud funkce $\rho(\mathbf{r})$ splňuje podmínky (2.42), pak podle (2.45) jednoznačně určuje celkový Hamiltonián systému \hat{H} a v důsledku i všechny ostatní vlastnosti dané Hamiltoniánem, jimiž jsou především přesná vlnová funkce základního stavu Φ_0 a jí příslušná celková energie \mathcal{E}_0 .

Nyní lze formulovat princip minima energie jako funkcionálu hustoty (tzv. druhý Hohenbergů–Kohnův theorem), podle něhož elektronová hustota nede-generovaného základního stavu ρ_0 minimalizuje celkovou energii \mathcal{E} . Pro dané $v(\mathbf{r})$ definujeme funkcionál

$$\mathcal{E}[\rho] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F^{\text{HK}}[\rho], \quad (2.46)$$

v němž

$$\begin{aligned} F^{\text{HK}}[\rho] &= \langle \Phi[\rho] | \hat{T} + \hat{U} | \Phi[\rho] \rangle \\ &= T[\rho] + U[\rho]. \end{aligned} \quad (2.47)$$

Princip minima energie pak zní

$$\mathcal{E}[\rho] \geq \mathcal{E}[\rho_0] \equiv \mathcal{E}_0. \quad (2.48)$$

Nutno podotknout, že funkcionál $F^{\text{HK}}[\rho]$ z definice nezávisí na vnějším potenciálu $v(\mathbf{r})$. To znamená, že v okamžiku, kdy získáme explicitní tvar $F^{\text{HK}}[\rho]$ (ať už přesný či přibližný), můžeme tuto metodu aplikovat na libovolný elektronový systém. Platnost obou uvedených vět navíc *zaručuje* existenci přesné teorie, což je silnou motivací pro další výzkum v této oblasti. Nalezení správného tvaru $F^{\text{HK}}[\rho]$ se však ukazuje velmi nesnadné a v současné době existuje pouze několik úspěšných aproximací.

2.4.2 Kohn-Shamova metoda

Přirozeným dalším krokem by bylo uplatnění variačního principu při hledání minima funkcionálu (2.46) s přihlédnutím k podmínkám (2.42). Naznačený postup byl proveden, ovšem tato přímá metoda nalezení $E[\rho]$ má základní nedostatky především v aproximaci kinetické energie $T[\rho]$ a neklasické části členu $U[\rho]$. Ukázalo se, že takový přístup nevede k uspokojivým výsledkům ani pro atomy, neboť teorie nedokázala reprodukovat slupkovou strukturu elektronového obalu. Navíc je z principiálních důvodů omezená možnost jejího dalšího zpřesnění.

Naštěstí hned v počátcích DFT vznikla myšlenka [12], která umožnila obejít nedostatky výše uvedeného postupu. Prvním krokem Kohn-Shamovy

procedury je přeskupení členů v původním Hohenberg-Kohnově funkcionálu (2.47):

$$F^{\text{KS}}[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.49)$$

Místo problematické celkové kinetické energie $T[\rho]$ zde vystupuje kinetická energie neinteragujícího elektronového systému $T_s[\rho(\mathbf{r})]$, která se ukazuje být vhodným přiblížením $T[\rho]$. Druhý člen je klasický coulombický příspěvek k interakční energii $U[\rho]$.

Veličina E_{xc} , jež je vztahem (2.49) *definována*, se nazývá výměnná korelační energie. Porovnáním vztahů (2.47) a (2.49) lze získat vyjádření

$$E_{\text{xc}}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (U[\rho] - J[\rho]), \quad (2.50)$$

ve kterém je zřejmý význam obou sčítanců. Pokud bychom zanedbali E_{xc} v rovnici (2.49), fyzikální význam teorie by byl ekvivalentní Hartreeho aproximaci, kterou lze v tomto smyslu považovat za nultý řád DFT.

Princip Kohn-Shamovy metody spočívá v návratu k jednoelektronovým spinorbitalům φ_i , na které je kladena pouze podmínka ortonormality

$$\int \varphi_i^*(\mathbf{x})\varphi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \delta_{ij}. \quad (2.51)$$

Uplatněním variačního principu $\delta E[\rho] = 0$ s vazebnou podmínkou (2.51) dojdeme k sadě tzv. *Kohn-Shamových* (KS) *rovníc*

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \right) \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \quad (2.52a)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.52b)$$

$$v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (2.52c)$$

jež se od Hartreeho rovnic (což jsou Hartree-Fockovy rovnice (2.13) bez výměnného členu \mathcal{K}_b) liší pouze započtením výměnného korelačního potenciálu $v_{\text{xc}}(\mathbf{r})$. Tuto soustavu *lokálních* diferenciálních rovnic je nutné řešit SCF procedurou. Kohn-Shamovy rovnice jsou *úplným* popisem mnohaelektronového

systemu, jediné chyby se dopouštíme v důsledku aproximace funkcionálu $E_{xc}[\rho]$.

Energie základního stavu, podobně jako v Hartree-Fockově aproximaci, není dána prostým součtem orbitálních energií. Platí vztah analogický (2.16):

$$E_0^{\text{KS}} = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] - \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.53)$$

Oproti HF však energie ϵ_i ani jim příslušné Kohn-Shamovy orbitály φ_i nemají jednoznačnou fyzikální interpretaci.

2.4.3 Aproximace výměnného korelačního funkcionálu

Obecně lze výměnnou korelační energii zapsat jako součet výměnného a korelačního členu

$$E_{xc} = E_x + E_c. \quad (2.54)$$

Tento výraz není pouhým triviálním přepisem vztahu (2.50), neboť korelační funkcionál $E_c[\rho]$ zahrnuje kromě rozdílu $T[\rho] - T_s[\rho]$ také část neklasického příspěvku k interakční energii U . Korelační energie E_c je kladná a představuje pouze malý příspěvek oproti výměnné energii E_x , jež je z definice záporná. V praxi je každý z těchto příspěvků aproximován zvlášť.

Nejjednodušším přiblížením $E_{xc}[\rho]$ je tzv. *aproximace lokální hustoty* – LDA:

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho(\mathbf{r})] = \int e_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.55)$$

kde $e_{xc}[\rho]$ je výměnná korelační energie interagujícího homogenního elektronového plynu vztažená na jednu částici. Tato veličina je známa s velmi dobrou přesností. Vztahem (2.55) tedy v každém bodě prostoru aproximujeme skutečnou výměnnou korelační energii její hodnotou pro ideální elektronový plyn. Taková aproximace je použitelná v případě, že elektronová hustota se v prostoru mění pomalu. Ovšem překvapivě dobrých výsledků dosahuje tato aproximace i pro většinu atomů a molekul, kdy uvedená podmínka obecně splněna není. To je způsobeno částečnou kompenzací chyb mezi výměnnou a korelační částí E_{xc} .

Ukazuje se, že pokud je v teorii Kohn-Shamových rovnic respektován spin a kromě elektronové hustoty $\rho = \rho^\alpha + \rho^\beta$ je zavedena také spinová hustota $Q = \rho^\alpha - \rho^\beta$, dochází ke zdatelnému vylepšení výsledků. Tento model se nazývá *aproximace lokální spinové hustoty* – LSDA. Fakt, že ke zlepšení výsledků dochází i u systémů s vykompenzovaným spinem, vede k otázce, jak je to možné. Odpověď tkví v přibližnosti funkcionálu $E_{xc}[\rho]$. Zavedením dvou hustotních funkcí místo jedné získáváme lepší aproximaci skutečné výměnné korelační energie, přičemž výpočetní náročnost tohoto zobecnění není příliš velká. Další výhoda LSDA spočívá v možnosti popsat mnohaelektronový systém za přítomnosti vnějšího magnetického pole.

Aproximace LSDA je dnes nejpoužívanějším základním modelem výměnného korelačního funkcionálu $E_{xc}[\rho]$. Pokročilejší metody jsou většinou formulovány jako opravy této aproximace ve tvaru tzv. *zobecněné gradientové aproximace* – GGA:

$$\Delta E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho(\mathbf{r})] = \int f_{xc}(\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|) d\mathbf{r}, \quad (2.56)$$

kde $f(\rho, |\nabla\rho|)$ je vhodně zvolená funkce elektronové hustoty a jejího gradientu.

2.4.4 Příklady hustotních funkcionálů

Již v roce 1927 Thomas a Fermi odvodili na základě poměrně jednoduchých termodynamických úvah o ideálním elektronovém plynu vztah mezi elektronovou hustotou a kinetickou energií:

$$T[\rho] = C_F \int \rho^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} = 2,871. \quad (2.57)$$

Tento integrál je prvním přiblížením funkcionálu $T_s[\rho]$, který figuruje v Kohn-Shamově teorii (2.49). Následovalo analogické Diracovo 1930 odvození výměnného funkcionálu

$$K_D[\rho] = C_x \int \rho^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} = 0,7386. \quad (2.58)$$

Uvedené integrály umožňují řádovou představu o vlastnostech hledaných funkcionálů a současně jsou výchozím bodem při hledání jejich správného tvaru.

Většina výpočtů v této práci probíhala s použitím hybridní metody B3LYP, jež kombinuje Beckeho 1993 tříparametrový výměnný funkcionál [14] s korelačním funkcionálem autorů Lee, Yanga a Parra 1988 [15] tak, jak je implementována v programovém balíku Gaussian 98 [17]:

$$E_{xc} = (1 - a_0)E_x^{\text{Slater}} + a_0E_x^{\text{HF}} + a_x\Delta E_x^{\text{B88}} + (1 - a_c)E_c^{\text{VWN}} + a_c\Delta E_c^{\text{LYP}}, \quad (2.59)$$

kde E_x^{HF} je výměnný integrál vystupující v Hartree-Fockově aproximaci, E_x^{Slater} je Slaterova 1951 aproximace tohoto výměnného členu (která je ekvivalentní výměnné části E_x^{LSDA}), ΔE_x^{B88} je Beckeho 1988 gradientová korekce pro výměnnou část LSDA, E_c^{VWN} je Vosko-Wilk-Nusairův 1980 LSDA korelační funkcionál a konečně ΔE_c^{LYP} představuje Lee-Yang-Parrovu gradientovou korekci pro korelační funkcionál LSDA. Hodnoty parametrů byly nařizovány [14]:

$$a_0 = 0,20 \quad a_x = 0,72 \quad a_c = 0,81.$$

2.4.5 Obecné vlastnosti DFT

Již v úvodu byly zmíněny principiální výhody DFT oproti jiným ab-initio metodám. Ve skutečnosti však současné nejlepší modely výměnných a korelačních funkcionálů dávají výsledky horší nebo srovnatelné s tradičními metodami. Při volbě přístupu se proto stává rozhodující výpočetní náročnost a charakter požadovaných výsledků.

Tradiční metody jsou vhodnější ke studiu malých systémů (do ~ 10 atomů). Pro rozlehlejší systémy je však DFT velmi mocným nástrojem, neboť její výpočetní náročnost roste pouze jako $O(N^2)$. Dnešní DFT metody jsou dobře použitelné i pro systémy vázané silnějšími nekovalentními interakcemi, mezi které patří především vodíkové vazby.

K nedostatkům DFT patří mimo jiné přeceňování meziatomových vzdáleností a skutečnost, že ačkoliv jsou neustále vyvíjeny dokonalejší způsoby zahrnutí výměnné korelační energie, dosud neexistuje systematický přístup, kterým by bylo možné dosáhnout libovolné úrovně přesnosti.

2.5 Reference

Při psaní této kapitoly jsem kromě citovaných pramenů použil několik dalších zdrojů. Nejprve by měla být zmíněna skripta prof. Skály *Kvantová teorie molekul* [8], jež v základních rysech postihují všechny uvedené výpočetní metody. Hlubší náhled do problematiky tradičních ab-initio metod poskytuje kniha *Modern quantum chemistry* od autorů Szabo, Ostlund [9].

V části věnované teorii funkcionálu hustoty jsem využíval poznatků z knihy *Density functional theory of atoms and molecules* od autorů Parr, Yang [10] a především z článku [13], ve kterém jsou základy této problematiky velice stručně a výstižně shrnuty.

3 Praktické výpočty

3.1 Výpočetní korekce

Ab-initio výpočty mají svá specifika, která je nutno brát v úvahu při praktických aplikacích. Standardní výstupní informací jsou strukturní parametry (pokud byla zvolena geometrická optimalizace) a matice rozvojových koeficientů $C_{\mu i}$ ve vztahu (2.19). Pomocí těchto koeficientů lze v dané bázi vyčíslit všechny potřebné integrály a získat hodnoty požadovaných veličin.

Pokud chceme srovnávat výsledky různých výpočtů, je nutné především ověřit použití stejné metody a báze. Pokud se metoda nebo báze liší, neexistuje rigorózní přístup, kterým by bylo možno takové výsledky postavit na stejnou úroveň.

Avšak v případě, že předmětem studia je určité reakční schéma, ani volba stejné metody a báze nezaručuje správnost výsledků. Jedním z důvodů je použití *konečné* báze.

3.1.1 Superpoziční chyba

Řekněme, že studujeme reakci



Zvolenou metodou a bází nejprve optimalizujeme struktury A , B , AB a energie základních stavů jednotlivých složek označíme E^A , E^B a E^{AB} . Jednoduchý vztah pro interakční energie zní

$$\Delta E = E^{AB} - E^A - E^B. \quad (3.2)$$

V konečné bázi však tento vztah neplatí přesně, neboť dochází k tzv. superpoziční chybě (BSSE).

Při optimalizaci geometrie produktu AB mají v oblasti původního reaktantu A nenulovou hodnotu bázové funkce lokalizované na reaktantu B a naopak. Tato skutečnost však není respektována při výpočtu energie izolovaných monomerů A a B . Ke správnému výpočtu interakční energie je proto nutné optimalizovat volné reaktanty se všemi bázovými funkcemi výsledného

produktu. Tato oprava se nazývá *counter poise correction* (CPC) a praktický postup je následující.

Po optimalizaci struktury AB použijeme výslednou geometrii jako vstup dodatečného výpočtu, ve kterém ponecháme na původních místech všechny báze funkce. V bázi AB pak postupně optimalizujeme struktury všech reaktantů, čímž získáme energie E_X^A , E_X^B . Interakční energie v prvním řádu opravy má pak tvar

$$\Delta E_{\text{CPC}} = E^{AB} - E_X^A - E_X^B. \quad (3.3)$$

3.1.2 Deformační energie

Dalším efektem souvisejícím s průběhem reakce je deformace reaktantů. Je zřejmé, že optimální struktura volného reaktantu bude po vzniku produktu deformována v důsledku stabilizace výsledné struktury. Příslušná korekce se nazývá *deformační energie* a je definována vztahem

$$\Delta E_{\text{def}} = (E_Z^A - E^A) + (E_Z^B - E^B), \quad (3.4)$$

ve kterém E_Z^A , E_Z^B jsou energie reaktantů v geometrii dané produktem AB .

Celková interakční energie je pak dána součtem obou příspěvků

$$\Delta E_0 = \Delta E_{\text{CPC}} + \Delta E_{\text{def}}. \quad (3.5)$$

Naznačený postup je velmi triviální a samozřejmě jej nelze v této podobě aplikovat na libovolnou reakci. Ovšem pro jednoduchý případ tvorby vodíkových vazeb je takový model naprosto vyhovující.

3.1.3 Energie nulových kmitů – ZPE

V důsledku Born-Oppenheimerovy aproximace pevných jader s pohyblivými elektrony jsou ab-initio energie přiblížením skutečného minima potenciálové nadplochy, tedy hypotetického stavu nevibrující molekuly. Z Heisenbergových relací neurčitosti však plyne principiální nutnost existence oscilací dokonce i za absolutní nulové teploty. Tyto minimální oscilace nazýváme *nulové kmity*.

V harmonické aproximaci jsou oscilace jader navzájem nezávislé a energie nulových kmitů je dána vztahem

$$E_{\text{ZPE}} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{3M-6} h\nu_j, \quad (3.6)$$

kde suma probíhá přes všechny vibrační módy M -atomové molekuly. (V případě lineární molekuly je těchto módů pouze $3M - 5$).

Soubor vibračních frekvencí je proto důležitou informací o studovaném systému. Lze jej získat diagonalizací Hessovy matice druhých derivací celkové energie vůči dvojicím souřadnic jader. Analytický výpočet derivací je však časově velmi náročný. Ab-initio programy proto nabízejí možnost numerického vyjádření derivací. Standardním přístupem, který byl uplatněn i v této práci, je numerický výpočet Hessiánu pomocí analytických prvních derivací.

3.1.4 Škálování vibračních frekvencí

Vypočítané vibrační frekvence jsou zatíženy chybou, která je dána kvalitou zvolené metody. Aby bylo možné tyto frekvence použít k dalším účelům, je nutné provést jejich korekci. Nejjednodušším způsobem takové korekce je násobení frekvencí škálovacím faktorem, který je pro danou metodu a bázi tabelován. Aproximativní charakter ab-initio metod vede k nutnosti zavést pro různé účely více takových faktorů. V tabulce 3.1 jsou uvedeny škálovací faktory podle článku [19] pro dvě ab-initio metody použité v této práci.

	B3LYP/6-31G*	MP2/6-311G**
IR Spektrum	0,9614	0,9496
ZPE	0,9806	0,9748
Entalpie	0,9989	1,0061
Entropie	1,0015	1,0175

Tab. 3.1: Škálovací faktory

Bohužel se nejedná přesně o tutéž metodiku, neboť mnou použité báze obsahovaly navíc difúzní funkce. Ovšem v citované literatuře lze mimo jiné

nalézt i srovnání metod HF/6-31G* a HF/6-31+G*, jejichž škálovací faktory se liší až v řádu tisícín, čili efekt metody je dominantní nad efektem báze. Hodnoty škálovacích faktorů v tabulce 3.1 jsou navíc oproti HF daleko blíže jedničce. Lze proto předpokládat, že vzniklá chyba významně neovlivní výsledky této práce.

3.2 Výpočet termodynamických parametrů

V předchozí části byly uvedeny korekce, jež kompenzují některé nedostatky výpočetních metod. Tyto opravy ale nic nemění na skutečnosti, že vypočtené struktury a jejich parametry odpovídají situaci ve vakuu a za nulové teploty.

Dalším krokem v přiblížení syrových výpočetních dat ke skutečným podmínkám a měřitelným veličinám je určení termodynamických parametrů a přechod ke konečné teplotě.

3.2.1 Základní vztahy

Pro odvození příslušných vztahů použijeme metodu statistických souborů. K popisu systému N identických částic v tepelné rovnováze s okolím je vhodný tzv. Gibbsův kanonický soubor. Z velice obecných termodynamických úvah plyne tvar Gibbsova kanonického rozdělení

$$\varrho(T) = \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right), \quad (3.7)$$

jež souvisí s pravděpodobností výskytu systému ve stavu o energii ε při teplotě T (viz dále). Rozdělovací funkce souvisí s jinou důležitou veličinou, s *partiční funkcí* (nebo též stavovou sumou). Ta je definována vztahem

$$Q(T) \equiv \sum_j \varrho_j(T) = \sum_j \exp\left(-\frac{\varepsilon_j}{kT}\right), \quad (3.8)$$

kde součet probíhá přes všechny energetické hladiny v daném systému (pro naše účely v molekule). Zde je vhodné podotknout, že z definice ke stavové sumě nejvíce přispívají nejnižší energie ε_j .

Klíčovou termodynamickou veličinou je entropie definovaná rovnicí

$$S = k \ln \Gamma, \quad (3.9)$$

kde k je Boltzmanova konstanta a Γ je počet kvantových stavů studované molekuly. V Gibbsově kanonickém souboru lze odvodit použitelnější vzorec pro entropii

$$S = -k \sum_j w_j \ln w_j, \quad (3.10)$$

ve kterém w_j má význam termodynamické pravděpodobnosti dané podílem

$$w_j = \frac{\varrho_j}{\sum_j \varrho_j} = \frac{\varrho_j(T)}{Q(T)}. \quad (3.11)$$

Po dosazení (3.11) do (3.10) s použitím (3.7) a (3.8) postupně dostáváme

$$\begin{aligned} S &= -k \sum_j \frac{\varrho_j}{Q} \ln \frac{\varrho_j}{Q} = -k \sum_j \frac{e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}}}{Q} \left[-\frac{\varepsilon_j}{kT} - \ln Q \right] \\ &= k \left[\frac{T}{Q} \frac{\partial Q}{\partial T} + \ln Q \right] = k \frac{\partial}{\partial T} (T \ln Q) \end{aligned} \quad (3.12)$$

Pro N identických molekul nabývá entropie tvaru

$$\begin{aligned} S^{(N)} &= k \ln \frac{\Gamma^N}{N!} = k(N \ln \Gamma - \ln N!) \\ &\approx NS^{(1)} - kN(\ln N - 1), \end{aligned} \quad (3.13)$$

kde $S^{(1)}$ a Γ jsou veličiny příslušející jedné molekule. Dosazením (3.12) do (3.13) tak získáme konečný vztah pro entropii systému N identických molekul

$$S^{(N)} = Nk \left[\frac{\partial}{\partial T} (T \ln Q) - \ln N + 1 \right]. \quad (3.14)$$

Kromě entropie nás bude zajímat i změna entalpie

$$\Delta H = H(T) - H(0) \equiv \int_0^T C_p(T') dT', \quad (3.15)$$

kde C_p je tepelná kapacita za konstantního tlaku. S použitím základních termodynamických vztahů $C_p = C_V + R$ a $C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$ dostáváme

$$\begin{aligned} \Delta H &= Nk \int_0^T T' \frac{\partial^2}{\partial T'^2} (T' \ln Q) dT' + RT \\ &= \frac{RT^2}{Q} \frac{\partial Q}{\partial T} + RT, \end{aligned} \quad (3.16)$$

kde jsme položili $N = 1$ mol, neboli $Nk = R$.

Pro výpočet termodynamických parametrů systému tedy musíme znát jedinou veličinu, partiční funkci. Ta je jednoznačně dána úplným souborem energetických hladin $\{\varepsilon_j\}$, který však téměř nikdy není k dispozici. Aby bylo možné uvedené vztahy aplikovat, je nutné problém zjednodušit. Obvyklou aproximací je faktorizace stavové sumy

$$Q = Q_{\text{trans}}Q_{\text{rot}}Q_{\text{vib}}Q_{\text{elec}}, \quad (3.17)$$

jež je ekvivalentní předpokladu aditivity energetických hladin pocházejících od translace, rotace, vibrace a elektronové excitace.

Jinými slovy předpokládáme, že různé druhy pohybů jsou navzájem nezávislé a jim příslušné termodynamické parametry jsou dány prostým *součtem* všech příspěvků. V následujících odstavcích bude rozebrána standardní aproximace jednotlivých členů v (3.17), jíž je model: ideální plyn – tuhý rotátor – harmonický oscilátor (IG-RR-HO). Elektronové excitace a případné další příspěvky zde nebudou uvažovány.

3.2.2 Translace

Translační část stavové sumy je z definice (3.8) dána součtem přes všechny energetické hladiny, které jsou k dispozici v krychli o objemu $V = \frac{RT}{p}$ (molární objem ideálního plynu za teploty T a tlaku p). Za běžných podmínek jsou si translační energetické hladiny tak blízké, že je možné stavovou sumu nahradit integrálem přes fázový prostor:

$$\begin{aligned} Q_{\text{trans}}(T) &= \frac{1}{h^3} \iint \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\text{trans}}}{kT}\right) d\mathbf{p} d\mathbf{q} \\ &= \frac{V}{h^3} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) 4\pi p^2 dp. \end{aligned} \quad (3.18)$$

Řešením tohoto Poissonova integrálu dojdeme k výrazu pro Q_{trans} a dosazením do rovnic (3.14), (3.16) získáme hledané termodynamické parametry vztažené

na 1 mol ideálního plynu:

$$Q_{\text{trans}}(T) = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} \quad (3.19a)$$

$$S_{\text{trans}}(T) = R \left[\frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m}{h^2} + \frac{5}{2} \ln(kT) - \ln p + \frac{5}{2} \right] \quad (3.19b)$$

$$\Delta H_{\text{trans}}(T) = \frac{5}{2} RT. \quad (3.19c)$$

Část celkové entropie $N(\ln N - 1)$ ve vztahu (3.14) příslušná záměně identických molekul byla zahrnuta zde a v dalších příspěvcích již nefiguruje.

3.2.3 Rotace

Volná rotace tuhé molekuly je kvantována podobným způsobem jako translace (složky momentu hybnosti jsou celočíselnými násobky $\frac{h}{2\pi}$). Stavovou sumu je za normálních podmínek opět možné nahradit integrálem.

Jestliže studovaná molekula není lineární, je v ní možné definovat tenzor setrvačnosti a na jeho hlavních osách nalézt momenty setrvačnosti molekuly I_A , I_B , I_C . Ekvivalenty těchto veličin jsou tzv. rotační konstanty A , B , C , kde $I_A = \frac{h}{8\pi^2 A}$ a podobně pro B , C . Tyto konstanty jsou standardní součástí výstupu ab-initio programů.

Po integraci a dosazení do rovnic (3.14), (3.16) máme

$$Q_{\text{rot}}(T) = \left(\frac{kT}{h} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{\pi}{ABC} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\sigma} \quad (3.20a)$$

$$S_{\text{rot}}(T) = R \left[\frac{3}{2} \ln \frac{kT}{h} - \frac{1}{2} \ln \frac{ABC}{\pi} - \ln \sigma + \frac{3}{2} \right] \quad (3.20b)$$

$$\Delta H_{\text{rot}}(T) = \frac{3}{2} RT. \quad (3.20c)$$

Symbol σ značí tzv. index rotační symetrie dané molekuly. Udává počet rotačních operací symetrie, jimiž lze molekulu identicky převést samu na sebe.

3.2.4 Vibrace

Aby byl model IG-RR-HO kompletní, zbývá vyjádřit vibrační příspěvek. V harmonické aproximaci je všech $3M - 6$ vibračních módů nelineární M -atomoté

molekuly navzájem nezávislých. Celková vibrační stavová suma se tak dále rozpadá na součin stavových sum jednotlivých vibrací:

$$Q_{\text{vib}}(T) = \prod_{j=1}^{3M-6} Q_{\text{vib}}^{(j)}(T) = \prod_{j=1}^{3M-6} \sum_{n_j=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{h\nu_j\left(n_j + \frac{1}{2}\right)}{kT}\right). \quad (3.21)$$

Součet geometrické řady (3.21) lze vyčíslit přímo a výsledné vztahy nabývají tvaru

$$Q_{\text{vib}}(T) = \prod_{j=1}^{3M-6} \left[1 - e^{-\frac{h\nu_j}{kT}}\right]^{-1} e^{-\frac{h\nu_j}{2kT}} \quad (3.22a)$$

$$S_{\text{vib}}(T) = -R \sum_{j=1}^{3M-6} \ln\left[1 - e^{-\frac{h\nu_j}{kT}}\right] + R \sum_{j=1}^{3M-6} \frac{h\nu_j}{kT} \frac{e^{-\frac{h\nu_j}{kT}}}{\left[1 - e^{-\frac{h\nu_j}{kT}}\right]} \quad (3.22b)$$

$$\Delta H_{\text{vib}}(T) = RT \sum_{j=1}^{3M-6} \frac{h\nu_j}{kT} \frac{e^{-\frac{h\nu_j}{kT}}}{\left[1 - e^{-\frac{h\nu_j}{kT}}\right]}. \quad (3.22c)$$

3.2.5 Aplikace

Použití odvozených veličin je již triviální. Energie, entropie i entalpie jsou jednoduše aditivní, takže v aproximaci (3.17) platí:

$$S = S_{\text{trans}} + S_{\text{rot}} + S_{\text{vib}} \quad (3.23a)$$

$$\Delta H = \Delta H_{\text{trans}} + \Delta H_{\text{rot}} + \Delta H_{\text{vib}} \quad (3.23b)$$

Postup stanovení termodynamických parametrů reakce (3.1) je následující. Po provedení základních korekcí ab-initio výpočtů získáme interakční energii (3.5). Započtením energie nulových kmitů obdržíme reakční změnu entalpie za nulové teploty

$$\Delta\Delta H_0 = \Delta E_0 + (E_{\text{ZPE}}^{\text{AB}} - E_{\text{ZPE}}^{\text{A}} - E_{\text{ZPE}}^{\text{B}}). \quad (3.24)$$

Přechod ke konečné teplotě se uskuteční zahrnutím entalpických příspěvků

$$\Delta\Delta H_T = \Delta\Delta H_0 + (\Delta H^{\text{AB}} - \Delta H^{\text{A}} - \Delta H^{\text{B}}) \quad (3.25)$$

a změna entropie při reakci je dána rozdílem

$$\Delta S = S^{AB} - S^A - S^B. \quad (3.26)$$

Výslednou změnu Gibbsovy volné energie určíme ze známého termodynamického vztahu

$$\Delta G = \Delta\Delta H_T - T\Delta S. \quad (3.27)$$

Veličinami, které je nutné znát pro aplikaci celého postupu, tedy jsou

- opravená interakční energie
- soubor vibračních frekvencí reaktantů i produktů
- škálovací faktory vibračních frekvencí pro použitou výpočetní metodu a bázi
- rotační konstanty a index rotační symetrie všech zúčastněných molekul
- hmotnosti molekul
- okolní teplota a tlak.

3.3 Reference

Podkladem pro teorii termodynamických parametrů byl materiál [18]. Hlubší náhled do principů statistické termodynamiky pak poskytla kniha prof. Kvasnici *Statistická fyzika* [20].

4 Teorie NMR

4.1 Základní principy

4.1.1 Larmorova precese

Jev nukleární magnetické rezonance vzniká v důsledku interakce jaderného spinu s magnetickým polem. Hamiltonián této interakce má tvar

$$\hat{H}^{\text{mag}}(t) = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{B}(t) = -\gamma\hbar\hat{\mathbf{I}} \cdot \mathbf{B}(t), \quad (4.1)$$

kde veličiny γ , $\hat{\boldsymbol{\mu}}$, $\hat{\mathbf{I}}$ jsou po řadě gyromagnetický poměr, operátor magnetického momentu jádra a spinový operátor. Magnetické pole popsané indukcí $\mathbf{B}(t)$ může být obecně nehomogenní a proměnné v čase.

S použitím nestacionární Schrödingerovy rovnice a vlastností spinového operátoru lze odvodit pohybovou rovnici pro kvantově-mechanickou střední hodnotu operátoru magnetického momentu jádra

$$\frac{d\langle\hat{\boldsymbol{\mu}}\rangle}{dt} = \langle\hat{\boldsymbol{\mu}}\rangle \times \gamma\mathbf{B}(t). \quad (4.2)$$

Její řešení lze studovat časový průběh jaderné magnetizace pro daný průběh magnetického pole $\mathbf{B}(t)$.

4.1.2 Statické pole

V přítomnosti konstantního pole \mathbf{B}_0 dochází k tzv. *Larmorově precesi*. Jedná se o harmonický „pohyb“ magnetického momentu jádra okolo vektoru \mathbf{B}_0 . Larmorova frekvence tohoto pohybu je dána vztahem

$$\boldsymbol{\omega}^L = -\gamma\mathbf{B}_0. \quad (4.3)$$

Řešením stacionární Schrödingerovy rovnice s Hamiltoniánem (4.1), v němž bylo položeno $\mathbf{B}(t) = \mathbf{B}_0$, získáme $2I + 1$ energeticky ekvidistantních Zeemanovských stavů $|I_z\rangle$. Porucha proměnná v čase může vyvolat přechody mezi těmito stavy, pro něž platí výběrová pravidla $\Delta I_z = \pm 1$.

Za zmíněnou poruchu lze považovat i působení okolních jader a elektronů. Lokální fluktuace umožňují systému jader přejít do stavu termodynamické

rovnováhy, kdy jsou jednotlivé energetické stavy zastoupeny podle kanonického rozdělení (3.7). Popsaný mechanismus je podstatou jevu zvaného *relaxace*, který stojí za vznikem podélné magnetizace ve vzorku a je základním předpokladem metody NMR.

4.1.3 Vliv radiofrekvenčního pole

Vnesením radiofrekvenční poruchy v příčné rovině se k Larmorově precesi přidá nutační pohyb. V soustavě spojené s precesí dochází vlivem radiofrekvenční poruchy ke změně směru efektivního magnetického pole. Pokud má aplikované rf. pole $\mathbf{B}_1(t)$ přesně Larmorovu frekvenci, leží efektivní magnetické pole v příčné rovině a vektor podélné magnetizace se v rotující soustavě otáčí něj otáčí úhlovou rychlostí $-\gamma B_1$.

Toto je princip pulsních technik NMR. Úhel otočení podélné magnetizace ϑ je přímo úměrný době τ , po kterou necháme rf. pole působit:

$$\vartheta = |\gamma| B_1 \tau \quad \Rightarrow \quad \tau_{\frac{\pi}{2}} = \frac{\pi}{2|\gamma| B_1} \quad (4.4)$$

Nejjednodušším pulzním experimentem NMR je (kvadrurní) detekce signálu volné precese (FID). Po existaci tzv. $\frac{\pi}{2}$ -pulzem je veškerá magnetizace sklopena do příčné roviny. Detekujeme exponenciálně ubývající příčnou magnetizaci, spektrum NMR je pak získáno Fourierovou transformací naměřeného FIDu.

4.2 Chemické stínění

Elektronový oblak přítomný v molekulách ovlivňuje lokální magnetické pole v místě jádra. Vnější pole \mathbf{B}_0 indukuje toky elektronů, které působí na jaderný spin jako malá aditivní porucha úměrná externímu poli. Vztah (4.3) tak lze přepsat do tvaru

$$\boldsymbol{\omega}^L = -\gamma(1 - \overleftrightarrow{\boldsymbol{\sigma}})\mathbf{B}_0, \quad (4.5)$$

kde $\overleftrightarrow{\boldsymbol{\sigma}}$ je bezrozměrný *tenzor chemického stínění*. Směr působení lokálního pole je obecně různý od směru \mathbf{B}_0 . Pro každé jádro je tenzor chemického stínění pevně orientován v souřadném systému molekuly.

Tento jev umožňuje odlišit atomy s různým chemickým okolím. Teoreticky bychom měli ve spektru NMR dostat široké, navzájem splývající pásy, které by odpovídaly všem možným orientacím molekuly vůči vnějšímu poli. Ovšem díky rychlému tepelnému pohybu molekul, k němuž v kapalinách dochází, se lokální příspěvky magnetického pole střeďují a měříme izotropní složku chemického stínění

$$\sigma^{\text{iso}} = \frac{1}{3}(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}). \quad (4.6)$$

Relaxační experimenty NMR umožňují nepřímou určit i anizotropní složku chemického stínění. Pro různé účely existuje více definic této veličiny, zde byla vybrána následující:

$$\sigma^{\text{aniso}} \equiv \Delta\sigma = \sqrt{\sigma_{11}^2 + \sigma_{22}^2 + \sigma_{33}^2 - \sigma_{11}\sigma_{22} - \sigma_{11}\sigma_{33} - \sigma_{22}\sigma_{33}}. \quad (4.7)$$

4.2.1 Chemický posun

Absolutní velikost chemického stínění obecně závisí na velikosti statického pole \mathbf{B}_0 . Aby bylo možné srovnávat výsledky různých experimentů, bylo nutné zavést relativní škálu nezávislou na měřicí aparatuře.

Pro běžná magneticky aktivní jádra byly zvoleny standardní molekuly, ke kterým je nutné vztáhnout všechna měření. Byla definována veličina *chemický posun*:

$$\begin{aligned} \delta^{\text{iso}}[\text{ppm}] &= \frac{\omega^{\text{L}} - \omega^{\text{standard}}}{\omega^{\text{standard}}} \cdot 10^6 = \frac{\sigma^{\text{standard}} - \sigma^{\text{iso}}}{1 - \sigma^{\text{standard}}} \cdot 10^6 \\ &\approx (\sigma^{\text{standard}} - \sigma^{\text{iso}}) \cdot 10^6. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Pro měření protonových a uhlíkových spekter je standardem TMS (tetramethylsilan, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$).

4.3 Ostatní interakce

Po vložení systému elektronů a jader do magnetického pole dochází kromě Larmorovy precese a chemického stínění k mnoha dalším jevům spojeným se vzájemnou interakcí magnetických momentů částic.

Pro jádra se spinem $\frac{1}{2}$ je nejsilnější tzv. *přímá dipól-dipólová (DD) interakce* jaderných spinů. Jak již bylo řečeno, tato veličina se v důsledku rychlého

tepelného pohybu molekul v kapalině středuje k nule. Její význam tím však neklesá, neboť je hlavním relaxačním mechanismem.

Ve spektrech NMR kapalné fáze je přesto možné pozorovat jemné štěpení některých čar. Mechanismus vysvětlující toto štěpení se nazývá *nepřímá* (skalární) *dipól-dipólová interakce*, neboli tzv. *J-coupling*. Princip je podobný chemickému stínění s tím rozdílem, že jemné změny toku elektronů způsobují samy magnetické momenty okolních jader. Vzájemná orientace jader v molekule je pevná a proto ani v kapalině nedochází k rotačnímu středování.

Charakteristickou vlastností J-vazby je její nezávislost na vnějším poli. Štěpení čar ve spektru je proto obvykle udáváno v jednotkách Hz.

4.4 Chemická výměna

Pojem chemická výměna je definován pro NMR v kapalinách a zahrnuje všechny efekty reorientací molekul a chemických reakcí, které vedou ke změnám chemického (elektronového) okolí jader. Důsledkem těchto změn je rozdílné chemické stínění pro jádra reaktantů a produktů.

Pokud je daná reakce reversibilní, nemusejí rozdíly mezi reaktanty a produkty vést k více čarám ve spektru. Záleží na rychlostní konstantě reakce k a na jejím vztahu k rozdílu rezonančních frekvencí mezi reaktantem a produktem $\Delta\omega$ pro dané jádro.

Dokud $\Delta\omega \gg 2k$, vidíme ve spektru dvě zřetelně oddělené čáry příslušející jednotlivým složkám. V běžné terminologii říkáme, že daná reakce je *pomalá vůči škále chemických posunů*. Zrychlení reakce (způsobené například vzrůstem teploty) vede k rozšíření a přiblížení čar. Pro $\Delta\omega \approx 2k$ signály obou složek splynou v jednu širokou čáru, jejíž poloha ve spektru odpovídá poměrnému zastoupení reaktantů a produktů. Dalším zrychlováním reakce již pouze klesá šířka výsledné čáry.

Z hlediska tvorby vodíkových vazeb může chemická výměna přispět k odhadu jejich dob života.

4.5 Ab-initio výpočty NMR parametrů

4.5.1 Teorie

Pro fenomenologický popis systému atomových jader ve vnějším magnetickém poli byl zaveden tzv. efektivní spinový Hamiltonián

$$\hat{H}_{\text{ef}} = - \sum_K \gamma_k \hbar \mathbf{B}^T (\vec{\mathbf{1}} - \vec{\sigma}_K) \hat{\mathbf{I}}_K + \frac{1}{2} \sum_{K \neq L} \gamma_K \gamma_L \hbar^2 \hat{\mathbf{I}}_K^T (\vec{\mathbf{D}}_{KL} + \vec{\mathbf{K}}_{KL}) \hat{\mathbf{I}}_L, \quad (4.9)$$

kde T značí transpozici. První část tohoto operátoru odpovídá interakci jaderných spinů s vnějším polem a zbývající členy popisují vzájemnou (přímou a nepřímou) interakci jaderných spinů.

Magnetické interakce jsou velice malé poruchy základního stavu systému. Z Taylorova rozvoje celkové energie systému okolo nulových hodnot vnějšího pole \mathbf{B} a magnetických momentů jader plyne výraz pro tenzor chemického stínění

$$\vec{\sigma}_K = \left. \frac{\partial^2 E(\mathbf{B}, \boldsymbol{\mu})}{\partial \mathbf{B} \partial \boldsymbol{\mu}_K} \right|_{\mathbf{B}=\boldsymbol{\mu}=0} + \vec{\mathbf{1}}, \quad (4.10)$$

ve kterém $\boldsymbol{\mu} = \{\boldsymbol{\mu}_K\}$.

Z časově nezávislé poruchové teorie pro nedegenerované stavy lze odvodit obecný výraz pro výpočet druhých derivací energie

$$\left. \frac{\partial^2 E(\mathbf{x})}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{\mathbf{x}=0} = \langle 0 | \frac{\partial^2 \hat{H}}{\partial x_i \partial x_j} | 0 \rangle - 2 \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | \frac{\partial \hat{H}}{\partial x_i} | n \rangle \langle n | \frac{\partial \hat{H}}{\partial x_j} | 0 \rangle}{E_n - E_0}. \quad (4.11)$$

V souvislosti s teorií NMR parametrů je první člen na levé straně, tj. očekávaná hodnota pro neporušený stav $|0\rangle$, nazýván *diamagnetická složka* a druhý člen, stavová suma přes excitované stavy $|n\rangle$, je *paramagnetická složka* příslušné veličiny. E_0 , resp. E_n odpovídají energiím neporušeného, resp. excitovaného stavu.

Operátory figurující v jednotlivých příspěvcích k tenzoru chemického stínění tedy získáme postupným derivováním *celkového* Hamiltoniánu pro systém elektronů a jader v magnetickém poli. Výsledkem je vztah

$$\vec{\sigma}_K = \langle 0 | \hat{\mathbf{h}}_K^{\text{dia}} | 0 \rangle - 2 \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | \hat{\mathbf{h}}_K^{\text{orb}} | n \rangle \langle n | [\hat{\mathbf{h}}_K^{\text{PSO}}]^T | 0 \rangle}{E_n - E_0}, \quad (4.12)$$

v němž byly zavedeny operátory (v atomových jednotkách)

$$\hat{\mathbf{h}}_K^{\text{dia}} = \frac{1}{2c^2} \sum_i \frac{(\mathbf{r}_{i\mathcal{O}} \cdot \mathbf{r}_{iK}) \overleftrightarrow{\mathbf{1}} - \mathbf{r}_{iK} \mathbf{r}_{i\mathcal{O}}^T}{r_{iK}^3} \quad (4.13a)$$

$$\hat{\mathbf{h}}_K^{\text{orb}} = -\frac{1}{2c} \sum_i \hat{\mathbf{l}}_{i\mathcal{O}} \quad (4.13b)$$

$$\hat{\mathbf{h}}_K^{\text{PSO}} = -\frac{1}{c} \sum_i \frac{\hat{\mathbf{l}}_{iK}}{r_{iK}^3}. \quad (4.13c)$$

Sumace v těchto vzorcích probíhají přes všechny elektrony v daném systému. Operátory $\hat{\mathbf{h}}_K^{\text{orb}}$, resp. $\hat{\mathbf{h}}_K^{\text{PSO}}$ vyjadřují spřažení orbitálního pohybu elektronů s vnějším magnetickým polem, resp. s magnetickým momentem jádra, a to prostřednictvím orbitálního momentu hybnosti

$$\hat{\mathbf{l}}_{iX} = (\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_X) \times \nabla_i. \quad (4.14)$$

Konstanta c je rychlost světla ve vakuu a symbol \mathcal{O} značí počátek vektorového potenciálu $\mathbf{A}(\mathbf{r}_{i\mathcal{O}})$. Díky definici

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (4.15)$$

lze v případě homogenního vnějšího pole volit počátek \mathcal{O} libovolně, což vede k různým tvarům vektorového potenciálu. Fakt, že na volbě počátku závisí i tvar operátorů (4.13), vede k potížím, které je třeba překonat při praktických aplikacích těchto vztahů.

Důležitým poznatkem je skutečnost, že přes poměrně netriviální tvar jsou všechny operátory vystupující ve vztahu (4.12) jednoelektronové. To má zásadní význam pro praktický výpočet tenzoru chemického stínění.

4.5.2 Metoda IGLO

Měřitelné veličiny nemohou záviset na volbě počátku souřadného systému. Nezávislosti na konkrétní volbě lze dosáhnout popisem systému pomocí vlnové funkce, která splňuje podmínku

$$|\Phi_{\mathcal{N}}(\mathbf{r})\rangle = \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \frac{e}{2c} \mathbf{B} \times (\mathcal{O} - \mathcal{N}) \cdot \mathbf{r}\right] |\Phi_{\mathcal{O}}(\mathbf{r})\rangle, \quad (4.16)$$

kde $|\Phi_{\mathcal{N}}(\mathbf{r})\rangle$, resp. $|\Phi_{\mathcal{O}}(\mathbf{r})\rangle$ jsou vlnové funkce pro případ volby počátku vektorového potenciálu v bodě \mathcal{N} , resp. \mathcal{O} . Z praktického hlediska je závažné, že pro vlnovou funkci ve tvaru Slaterova determinantu (2.8) je podmínka (4.16) splněna pouze přibližně.

Tento problém je možné řešit vhodnou modifikací vlnové funkce. V předkládané práci byla použita metoda IGLO (*Individual Gauge for Localized Orbitals*), která každému *lokalizovanému molekulovému* orbitalu (LMO) přiřadí vlastní vektorový potenciál, jehož počátek leží v centru daného MO. Modifikace spočívá v násobení molekulového orbitalu komplexním faktorem

$$|\psi_{\nu}\rangle = \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \frac{e}{2c} (\mathbf{r}_{\nu} \times \mathbf{B}) \cdot \mathbf{r}\right] |\varphi_{\nu}\rangle, \quad (4.17)$$

kde \mathbf{r}_{ν} udává polohu centra lokalizovaného molekulového orbitalu φ_{ν} .

4.5.3 Výpočet tenzoru chemického stínění

Všechny moderní *ab-initio* metody uvedené v kapitole 2 lze po příslušných úpravách použít k výpočtům NMR parametrů. Z praktického hlediska se ukázaly nejlépe použitelné metody založené na DFT, především díky jejich relativní výpočetní nenáročnosti.

Během vývoje těchto metod bylo navrženo několik variant, jak zahrnout magnetickou poruchu přímo do SCF výpočtu. Byla provedena příslušná modifikace Kohn-Shamovy teorie, čímž vznikly čtyři spřažené soustavy rovnic (tzv. CPKS) – jedna pro neporušený problém a tři pro složky magnetického pole.

Ukázalo se však, že tato teorie nezahrnuje správným způsobem magnetickou poruchu. Elektronová hustota je v přítomnosti vnějšího magnetického pole porušena až ve druhém řádu, zatímco výměnné korelační funkcionály pracují maximálně s první derivací elektronové hustoty. Magnetické pole tak do CPKS rovnic vstupuje pouze prostřednictvím korekce IGLO.

V devadesátých letech byl proto navržen výpočetně vysoce efektivní přístup SOS-DFPT (*Sum-Over-States Density Functional Perturbed Theory*) [24], který místo řešení CPKS poměrně jednoduchým způsobem aproximuje stavovou sumu v rovnici (4.12). Z předpokladu lineární odezvy systému na vnější magnetické pole lze odvodit tvar porušené vlnové funkce základního

stavu

$$|\Phi_0(\mathbf{B})\rangle = |\Phi_0(0)\rangle + i\mathbf{B} \cdot \sum_{a=1}^{N/2} \sum_k \beta_a^k |\Phi_a^k\rangle, \quad (4.18)$$

kde $|\Phi_a^k\rangle$ je excitace ve smyslu metody konfigurační interakce. Koeficienty β_a^k jsou aproximovány vztahem

$$\beta_a^k = -\frac{1}{2c} \frac{\langle k | \hat{\mathbf{l}}_a | a \rangle}{\epsilon_a - \epsilon_k - \Delta E_{a \rightarrow k}^{\text{xc}}}. \quad (4.19)$$

v němž ϵ_a , resp. ϵ_k jsou neporušené Kohn-Shamovy orbitální energie obsazeného, resp. virtuálního stavu a $\hat{\mathbf{l}}_a$ značí orbitální moment hybnosti elektronu (4.14) vůči volbě počátku vektorového potenciálu v centru lokalizovaného molekulového orbitalu ψ_a . Veličina $\Delta E_{a \rightarrow k}^{\text{xc}}$ představuje část rozdílu výměnné korelační energie mezi stavy a a k . V aproximaci autory nazývané *Loc. 1* platí

$$\Delta E_{a \rightarrow k}^{\text{xc}} = \frac{1}{3} C_x \int (\rho^{\text{occ.}}(\mathbf{r}))^{-\frac{2}{3}} \rho_a(\mathbf{r}) \rho_k(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad C_x = \frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (4.20)$$

kde ρ_a , resp. ρ_k jsou pořadě elektronová hustota v obsazeném molekulovém orbitalu a , resp. ve virtuálním stavu k a $\rho^{\text{occ.}}$ značí celkovou elektronovou hustotu v obsazených stavech.

S využitím zavedených veličin a operátorů (4.13) je výpočet složek tenzoru chemického stínění přímočarý:

$$\sigma_{uv} = \sigma_{uv}^{\text{dia}} + \sigma_{uv}^{\text{p0}} + \sigma_{uv}^{\text{p1}} \quad (4.21)$$

$$\sigma_{uv}^{\text{dia}} = 2 \sum_{a=1}^{N/2} \langle a | \hat{h}_{uv}^{\text{dia}} | a \rangle \quad (4.22a)$$

$$\sigma_{uv}^{\text{p0}} = -2 \sum_{ab}^{N/2} \langle a | \hat{h}_u^{\text{PSO}} | b \rangle \langle b | \frac{1}{2c} \left[(\mathbf{r}_b - \mathbf{r}_a) \times \mathbf{r} \right]_v | a \rangle \quad (4.22b)$$

$$\sigma_{uv}^{\text{p1}} = -4 \sum_{a=1}^{N/2} \sum_k \langle a | \hat{h}_u^{\text{PSO}} | k \rangle (\beta_a^k)_v, \quad (4.22c)$$

SOS-DFTP metoda se ukázala být nejefektivnější ve spojení s IGLO přístupem pro odstanění závislosti vypočteného chemického stínění na volbě počátku vektorového potenciálu. Výsledná metodika je označována SOS-DFTP-IGLO. Složitost celé procedury dosahuje pouze $O(N^3)$.

4.5.4 Program deMon

Výpočty NMR parametrů probíhaly pomocí programového balíku **deMon** [25], který používá výhradně metod funkcionálu hustoty.

Pro některé účely je elektronová hustota v tomto programu aproximována rozvojem do řady Gaussovských funkcí lokalizovaných na atomech. Takto zjednodušenou hustotu program používá pro výpočet čtyřcentrových coulombických integrálů, které by jinak svou složitostí $O(N^4)$ zpomalovaly výpočet.

K výpočtu výměnné korelační energie lze použít obě varianty – buď standardní elektronovou hustotu danou maticí (2.21) (klíčové slovo VXCTYPE BASIS), nebo výše uvedenou aproximaci (klíčové slovo VXCTYPE AUXIS). V této práci byla použita časově úspornější varianta „AUXIS“, která je pro chemické posuny lehkých jader dostačující.

Pro výpočet tenzoru chemického stínění byly zvoleny výměnný korelační funkcionál PW91 [16] a standardní báze IGLO-III. Tuto metodiku doporučují autoři pro většinu aplikací, neboť funkcionál PW91 vykazuje ve většině případů velice dobrou shodu vypočítaných NMR parametrů s experimentem [24].

Standardní výstupní informací jsou hlavní složky tenzoru chemického stínění a jednotkové vektory určující jejich orientaci vůči souřadným osám molekuly.

4.6 Reference

Při tvorbě teoretického popisu NMR jsem na několika místech čerpal z knihy *Spin dynamics* prof. Levitta [21].

Pokladem pro teorii NMR parametrů byla disertační práce dr. Jiřího Czerneka 2000 [23].

5 Ethanol

5.1 Fyzikální vlastnosti

Strukturní vzorec ethanolu je $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, molekulová hmotnost $M_r = 46,07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Za normálních podmínek je ethanol kapalina o hustotě $0,789 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, tuhne při 159 K a bod varu je 361 K [6].

Zajímavé fyzikální vlastnosti kapalného ethanolu vedly k důkladnému experimentálnímu studiu této látky a nižších alkoholů obecně už v padesátých letech minulého století. Hypotéza vzniku klastrů tvořených vodíkovými vazbami mezi jednotlivými molekulami na sebe nenechala dlouho čekat.

Teoretický popis těchto klastrů je ovšem dodnes velmi neurčitý. Stále není možné předpovědět, jaké struktury mohou v kapalině preferenčně vznikat, jaká je jejich doba života, jaký vliv mohou mít různé příměsi a jak tyto veličiny závisí na vnějších podmínkách.

5.2 Analogie nižších alkoholů s vodou

Velmi složitý a dodnes uspokojivě nevyřešený problém představuje voda. Naprosto triviální molekula H_2O se díky dvěma volným elektronovým pářům na kyslíku a dvěma akceptorům H stává při teoretickém studiu problematickou. V kapalném stavu spontánně tvoří nepřehledné množství složitých třídídimenzionálních struktur, které velmi snadno přecházejí jedna v druhou [22]. Neobvyklé fyzikální vlastnosti vody jsou pak důsledkem těchto slabých mezimolekulárních interakcí.

Nižší alkoholy se z hlediska tvorby vodíkových vazeb vodě velmi podobají. Na rozdíl od nejdůležitější kapaliny na Zemi však alkoholy k tvorbě vodíkových vazeb využívají pouze jeden donorový elektronový pár na kyslíku. Díky tomu je možnost tvorby klastrů u alkoholů omezená a mohou tak vznikat pouze jednodušší struktury [1, 5].

5.3 Ethanol a NMR

V molekule ethanolu dochází za normálních teplot k rychlé rotaci obou koncových skupin, metylu i hydroxyly. Díky tomu se v kapalině středuji NMR signály odpovídající vodíkům $-\text{CH}_3$ a (v důsledku rotace $-\text{OH}$) také $-\text{CH}_2-$. Ethanol se tedy v ^1H spektru NMR projevuje třemi pásy odpovídajícími třem skupinám ekvivalentních jader.

Konkrétní motivací pro tuto práci byly NMR experimenty provedené v laboratoři vysokofrekvenční magnetické rezonance na Katedře fyziky nízkých teplot MFF UK, spojené se studiem polymerních materiálů. Ethanol zde byl používán jako rozpouštědlo. Výsledky naznačovaly, že pravděpodobně dochází k interakcím mezi polymerem a ethanolem.

Dalším studiem se zjistilo, že sám ethanol se nechová jako ideální izotropní kapalina. Příčná relaxační doba v relaxačních experimentech vycházela daleko kratší, než by odpovídalo neinteragujícím molekulám ethanolu. Pro hlubší porozumění těmto jevům bylo nutné prostudovat vlastnosti ethanolu na molekulární úrovni.

5.4 Rešerše

Až do dnešní doby bylo publikováno mnoho experimentálních i teoretických studií zabývajících se mezimolekulárními interakcemi v nižších alkoholech. Pro účely předkládané práce jsou zajímavé především materiály z oblastí jaderné magnetické rezonance a kvatově chemických výpočetních metod. V průběhu práce jsem se opíral o několik článků z nedávné doby.

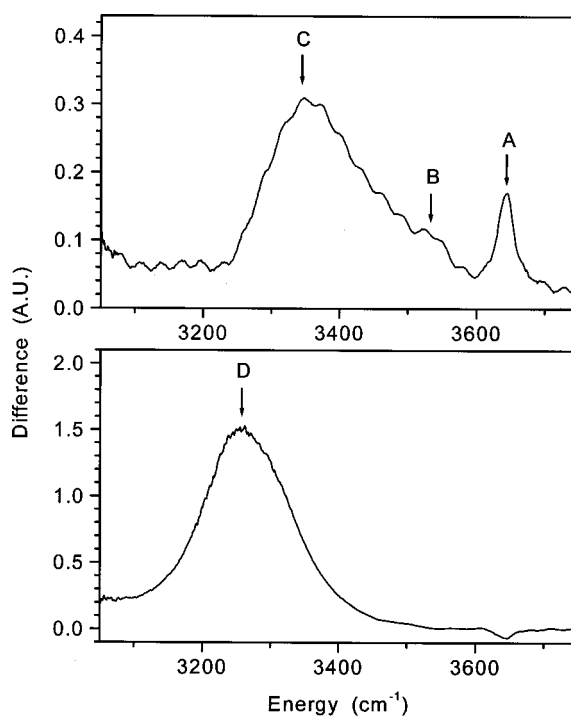
Základním materiálem byl článek Ferrise a Farrara [1], v němž byly mimo jiné teoreticky studovány klastry ethanolu pomocí ab-initio výpočetních metod. Jejich výsledky předpovídají v kapalině preferovaný vznik cyklického pětičlenného klastru, jehož zastoupení roste s klesající teplotou.

Z dalšího článku od stejných autorů [2] se pro mé účely kromě již uvedených výpočtů hodila experimentální teplotní závislost chemického posunu hydroxylového protonu pro čistý ethanol.

Velmi užitečnou se ukázala práce Murdocha a kol. [3], ve které byla proměřena teplotní a koncentrační závislost IR absorpčních spekter ethanolu v několika nepolárních rozpouštědlech (hexan, cyklopentan, CCl_4). Výsledky této studie zde rozvedu podrobněji, neboť budou využity v závěrečné diskusi.

Ukázalo se, že intenzity a polohy pásů v oblasti $3100 - 3700 \text{ cm}^{-1}$ se mění s teplotou. Pro hexan a cyklopentan se chování těchto pásů téměř nelišilo a byly proto přiřazeny hydroxylovým vibracím ethanolu.

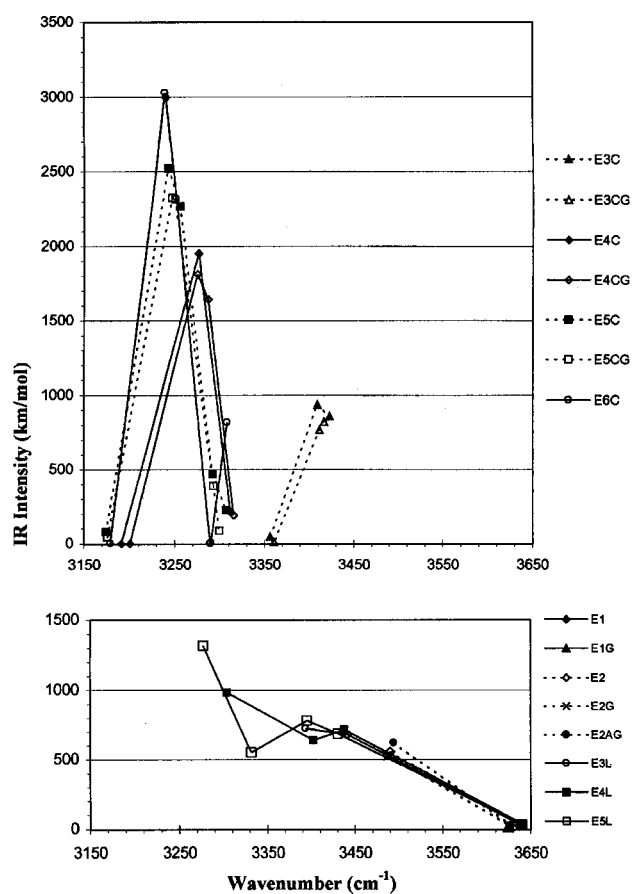
V diferenčních IR spektrech byly nalezeny tři dominantní složky (viz obr. 5.1 – pásy A, C, D; pás B byl vzhledem k jeho nízké intenzitě z dalších úvah vyloučen). Absorbance na středních frekvencích přiřazených těmto pásům



Obr. 5.1: Převzato z Murdoch a kol. [3] – diferenční IR spektra

byly vyhodnoceny pro celou teplotní závislost. Na základě těchto údajů byly nalezeny absorptivity a populace (tj. procentuální zastoupení) jednotlivých složek. V článku se uvádí, že absorptivity pásů C, resp. D vyšly 24-krát, resp. 44-krát vyšší než u pásu A.

Pro srovnání byla pomocí kvantově chemických metod získána vibrační spektra klastrů ethanolu, jejichž struktury autoři převzali z článku [2]. Dále byly vypočteny absorptivity příslušné jednotlivým vibračním módům (viz obr. 5.2), které bylo možné porovnat s výše uvedenými experimentálními údaji.



Obr. 5.2: Vypočtená intenzita absorpce klastrů ethanolu – převzato z Murdoch a kol. [3]

S využitím těchto informací a s přihlédnutím k teplotnímu chování spekter proběhlo přiřazení pásů jednotlivým klastrům ethanolu:

- pás A ... monomer
- pás C ... cyklický tetramer
- pás D ... cyklický pentamer a hexamer

Hodnotným výsledkem článku [3] tedy byla teplotní a koncentrační závislost populací pro vybrané klastry ethanolu.

Uvedené populace byly využity v této práci pro srovnání NMR výpočtů s experimentem. Nutným předpokladem však bylo přesné dodržení příslušných teplot a koncentrací, za kterých byly populace získány. Z experimentálních důvodů zvolili autoři článku [3] velmi nízké koncentrace ethanolu, což způsobilo komplikace při snaze o jejich reprodukování.

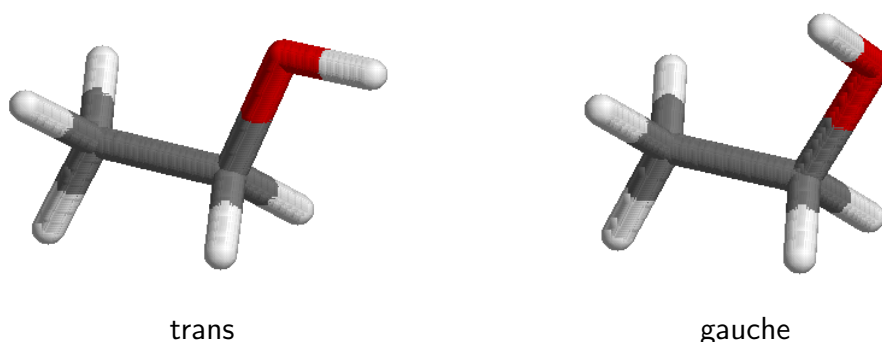
V počátečním stadiu výpočetního studia klastrů mi velmi pomohla čerstvě publikovaná práce Dyczmonse [4], ve které autor velice systematickým způsobem pomocí ab-initio výpočetních metod studoval dimery ethanolu.

V tomto článku je mimo jiné diskutována důležitá obecná vlastnost slabě vázaných systémů: Všechna minima na potenciálové nadploše (PES) se ukazují být velice mělká a chování těchto stavů je silně anharmonické. Pro relevantní popis takových systémů je nutné dobře volit výpočetní metodu a použitou bázi.

6 Výpočtová část

6.1 Monomer ethanolu

Výpočtová část byla zahájena studiem samotné molekuly ethanolu. Na energetické nadploše existují tři lokální minima, jak bylo ukázáno v článku [4]. Ve skutečnosti se jedná pouze o dvě různé struktury *trans* a *gauche*, neboť existují dva zrcadlově symetrické monomery *gauche* (viz obr. 6.1).



Obr. 6.1: *Monomery ethanolu*

Geometrie těchto struktur byly optimalizovány na úrovních B3LYP/6-31+G(d) a MP2/6-311++G(d,p). U všech optimalizovaných struktur byly navíc vypočteny energie CCSD(T)/6-31+G(d). Použitou metodiku lze shrnout zavedením značení „výpočet energie // optimalizace geometrie“:

- B3LYP/6-31+G(d) // B3LYP/6-31+G(d)
- MP2/6-311++G(d,p) // MP2/6-311++G(d,p)
- CCSD(T)/6-31+G(d) // B3LYP/6-31+G(d)
- CCSD(T)/6-31+G(d) // MP2/6-311++G(d,p)

Zkrácený zápis typu „CCSD(T)//MP2“ bude dále v textu označovat výše uvedenou metodiku výpočtu energie a geometrie včetně příslušných bazí.

Do tabulky 6.1 byly zaneseny vybrané parametry monomerů ethanolu – rozdíl energií základních stavů obou monomerů a délka kovalentní vazby O-H. Pro srovnání byly přidány hodnoty z článku [4]. Energetické rozdíly jsou

natolik malé, že nelze jednoznačně stanovit globální minimum, i když spíše by jím mohl být monomer **trans**.

Použitá metodika	$E_{\text{gauche}} - E_{\text{trans}}$ [kJ/mol]	$R(\text{O-H})$ [Å]	
		trans	gauche
B3LYP/6-31+G(d)	0,307	0,9692	0,9700
MP2/6-311++G(d,p)	-0,058	0,9606	0,9612
MP2/6-31++G(2d,p)	1,189 ^a		
„CCSD(T)//B3LYP”	0,340		
„CCSD(T)//MP2”	0,445		
CCSD(T)/aug-cc-pVTZ	0,522 ^a		

Tab. 6.1: *Monomery ethanolu – vybrané parametry; ^aDyczmons [4]*

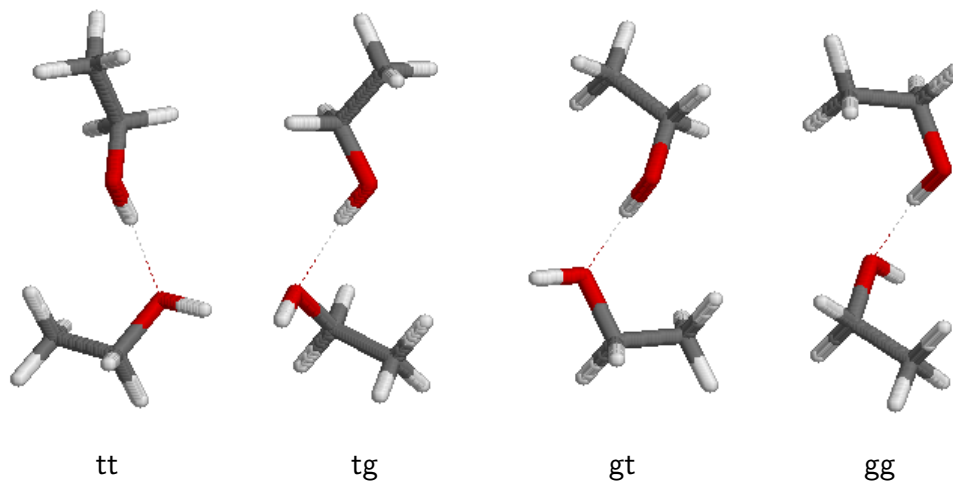
Rotační bariéry mezi monomery jsou také velmi malé ($\sim 3,5 - 5$ kJ/mol) [4], což umožňuje poměrně snadné otáčení O-H skupiny okolo kovalentní vazby C-O. Délka vazby O-H zůstává pro oba konformery téměř stejná.

6.2 Dimery ethanolu

6.2.1 Struktury

Nejmenším možným klastrem ethanolu je dimer. V této práci byly studovány čtyři nejstabilnější struktury podle Dyczmonse [4], který postupnou optimalizací téměř 600 systematicky zvolených počátečních geometrií dimerů našel celkem 10 konformerů s vodíkovou vazbou O-H \cdots O a 14 struktur vázaných slabší vazbou C-H \cdots O. Shodou okolností zde vybrané čtyři klastry představují všechny možné „kombinace” monomerů **trans** a **gauche** (viz obr. 6.2).

Geometrická optimalizace a výpočty energií probíhaly podle stejné metodiky jako monomery. Výsledné strukturní parametry vodíkových vazeb jsou shrnuty v tabulce 6.2. Porovnáním prvních dvou řádků pro každou z metod vidíme, že vlivem tvorby vodíkového můstku dojde k prodloužení kovalentní vazby O-H. Tento geometrický parametr proto může sloužit k indikaci vzniku H-vazeb.



Obr. 6.2: Dimery ethanolu

B3LYP	tt	tg	gt	gg	
$R(\text{O-H})$ [Å]	0,970	0,970	0,970	0,971	volný hydroxyl
	0,978	0,978	0,978	0,978	vázaný hydroxyl
$R(\text{O} \cdots \text{O})$ [Å]	2,870	2,860	2,873	2,876	
úhel (O-H \cdots O) [°]	173,2	172,3	173,0	172,0	
MP2					
$R(\text{O-H})$ [Å]	0,962	0,962	0,962	0,962	volný hydroxyl
	0,968	0,968	0,968	0,968	vázaný hydroxyl
$R(\text{O} \cdots \text{O})$ [Å]	2,859	2,839	2,869	2,850	
úhel (O-H \cdots O) [°]	173,6	166,7	174,5	168,3	

Tab. 6.2: Dimery ethanolu – geometrické parametry

Jak bylo zmíněno v úvodu, vodíkové vazby vykazují silnou směrovost. Ideálním geometrickým uspořádáním je poloha vázaného atomu vodíku ve směru sp^3 hybridizace na donorovém kyslíku a velikost vazebného úhlu $O-H\cdots O = 180^\circ$. Především odchylky od přímého úhlu $O-H\cdots O$ pak mají velký vliv na energetickou stabilizaci vodíkových vazeb.

V tabulkách 6.1 a 6.2 si můžeme všimnout mírného nadhodnocení meziatomových vzdáleností metodou B3LYP oproti MP2. Toto je obecná vlastnost DFT metod.

Geometrie optimalizované oběma přístupy jsou jistě pouhým přiblížením skutečných energetických minim. K odhadu „kvality“ těchto geometrií mohou sloužit dodatečné výpočty energií CCSD(T). Hodnoty získané vysoce sofistikovanou metodou spřažených klastů lze vůči MP2 i B3LYP prohlásit za *správné*. Porovnáním absolutních hodnot energií „CCSD(T)//MP2“ a „CCSD(T)//B3LYP“ je pak možné odhadnout, která z optimalizovaných geometrií se více blíží skutečnému energetickému minimu.

$E_{\text{CCSD(T)//B3LYP}} - E_{\text{CCSD(T)//MP2}}$					
monomery		dimery			
trans	gauche	tt	tg	gt	gg
-0,19	-0,22	-0,20	-0,28	-0,20	-0,16

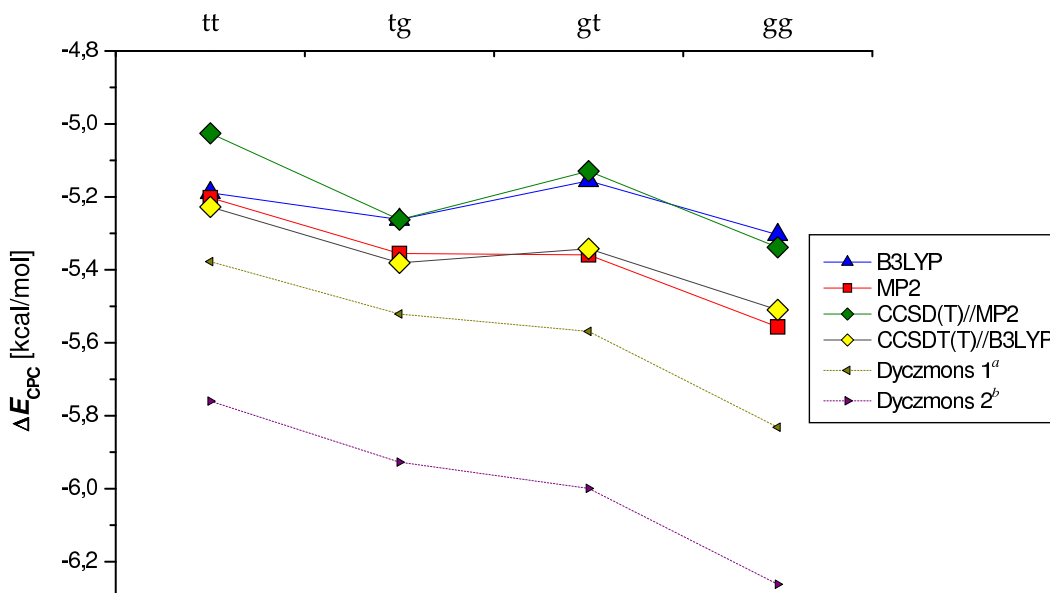
Tab. 6.3: Rozdíly mezi CCSD(T) energiemi optimalizovaných geometrií B3LYP a MP2 [kcal/mol]

V tabulce 6.3 vidíme, že mírně zvýhodněny jsou geometrie B3LYP. Vzhledem k nadhodnocení meziatomových vzdáleností metodou B3LYP (viz tab. 6.2) bychom však spíše očekávali opačný trend. Z tohoto pohledu je tedy možné usuzovat, že geometrie MP2 jsou také určitým způsobem deformovány.

Ovšem rozdíly v řádu desetin kcal/mol jsou opravdu velmi malé. Obě metody lze proto z hlediska správnosti energetických údajů prohlásit za ekvivalentní.

6.2.2 Interakční energie

Podle postupu uvedeného v teoretické části byly získány interakční (vazebné) energie dimerů. Pro srovnání výsledků s článkem [4] byly v grafu na obr. 6.3 zobrazeny interakční energie opravené na superpoziční chybu, bez započtení deformační energie.



Obr. 6.3: Dimery ethanolu – interakční energie opravená na superpoziční chybu; ^aMP2/6-31++G(2d,p); ^bMP2/6-311++G(3df,2p)

Průběhy křivek pro výpočty metodou MP2 jsou kvalitativně téměř totožné, přičemž energetické rozdíly jsou úměrné velikosti použité báze. Zajímavé je, že výsledky všech metod použitých v této práci si velmi dobře odpovídají, přičemž jejich výpočetní náročnosti se řádově liší.

Pro získání správných vazebných energií je nezbytné k ΔE_{CPC} přičíst deformační energii. Tento příspěvek vyjadřuje míru destabilizace výsledné struktury vlivem deformací jednotlivých složek. Z definice je tedy deformační energie kladná a v tabulce 6.4 vidíme, že tvoří jen malou část celkové interakční energie.

Lze si povšimnout některých záporných deformačních energií u metody „CCSD(T)//MP2“. Taková situace nastává v případě, že samostatné

B3LYP	tt	tg	gt	gg
ΔE_{CPC}	-5,19	-5,26	-5,16	-5,30
ΔE_{def}	0,14	0,14	0,17	0,17
ΔE_0	-5,05	-5,12	-4,99	-5,14

MP2

ΔE_{CPC}	-5,20	-5,35	-5,36	-5,56
ΔE_{def}	0,15	0,14	0,14	0,15
ΔE_0	-5,06	-5,21	-5,22	-5,41

„CCSD(T)//MP2”

ΔE_{CPC}	-5,03	-5,26	-5,13	-5,34
ΔE_{def}	-0,01	-0,07	0,08	-0,09
ΔE_0	-5,04	-5,34	-5,05	-5,43

„CCSD(T)//B3LYP”

ΔE_{CPC}	-5,23	-5,38	-5,34	-5,51
ΔE_{def}	0,12	0,10	0,15	0,13
ΔE_0	-5,11	-5,28	-5,20	-5,38

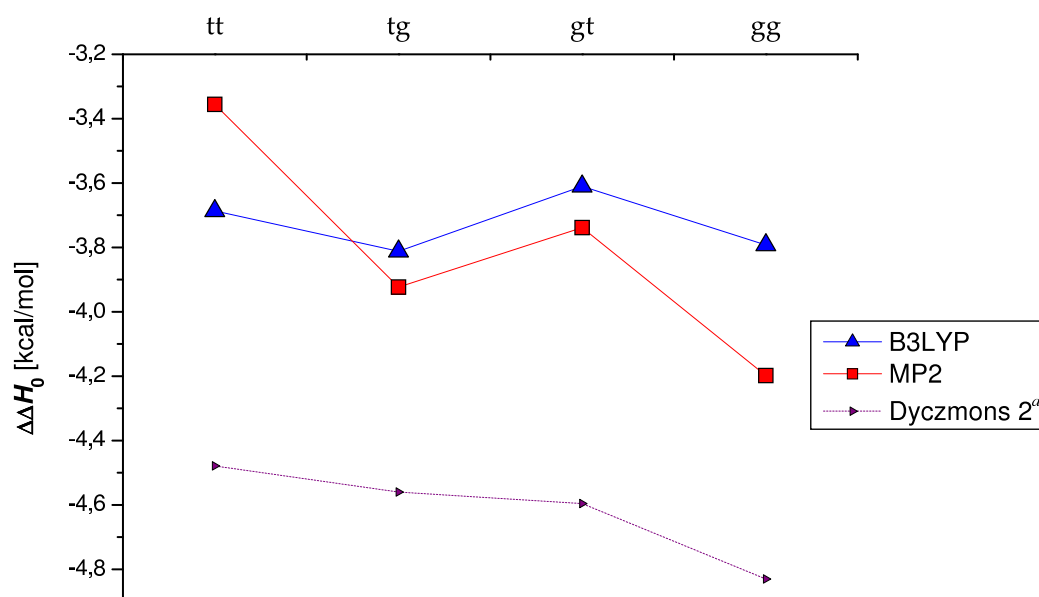
Tab. 6.4: Dimery ethanolu – energetické parametry [kcal/mol]

monomery jsou „deformovanější“ než po utvoření dimerů. To vypovídá o již zmíněných neoptimálních geometriích struktur MP2.

Všechny čtyři metody uvedené v tabulce 6.4 naznačují, že globálním minimem by mohl být dimer **gg**, což vede ke shodě s článkem [4]. Tento fakt je zajímavý ve srovnání s monomery, kde se globálním minimem jeví monomer **trans**. Ovšem energetické rozdíly jsou opět na úrovni desetin až setin kcal/mol, takže nelze učinit jednoznačný závěr.

6.2.3 Termodynamické parametry

Připočtením deformačních energií byly dokončeny základní korekce vazebných energií. Dalším krokem bylo zahrnutí energie nulových kmitů. Zde končí možnost srovnávat výsledky B3LYP a MP2 s energiemi CCSD(T), neboť výpočet derivací celkové energie je pro metodu spřažených klastrů extrémně časově náročný. Proto také nebyla provedena geometrická optimalizace touto metodou – studium dimerů ethanolu nebylo jediným cílem této práce.



Obr. 6.4: Dimery ethanolu – entalpie za nulové teploty;

^aMP2/6-311++G(3df,2p)

V grafu na obr. 6.4 jsou uvedeny získané výsledky ve srovnání s článkem [4]. Tvary křivek se tentokrát pro obě MP2 metody liší, což může být

důsledkem různého způsobu započtení energie nulových kmitů. V citovaném článku není na žádném místě zmíněno škálování vibračních frekvencí, takže pravděpodobně nebylo vůbec provedeno. V této práci jsem použil škálování frekvencí podle Scotta a Radoma [19], jak je uvedeno v tabulce 3.1.

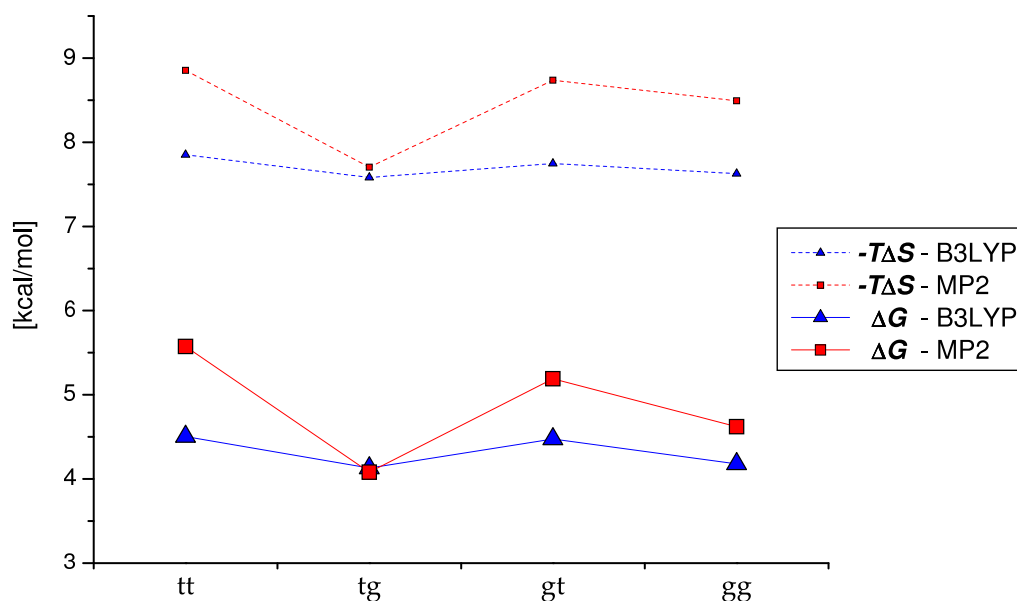
Procedurou popsanou na konci 3. kapitoly byly postupně získány termodynamické parametry struktur, jimiž jsou reakční změna entalpie za standardní teploty $T = 298,15$ K (25° C), změna entropie a změna Gibbsovy energie. Všechny uvedené parametry jsou shrnuty v tabulce 6.5. Hodnota tlaku byla položena $p = 1 \cdot 10^5$ Pa.

B3LYP	tt	tg	gt	gg
$\Delta\Delta H_0$	-3,69	-3,81	-3,61	-3,79
$\Delta\Delta H_T$	-3,35	-3,45	-3,27	-3,45
$T\Delta S$	-7,85	-7,58	-7,75	-7,63
ΔG	4,50	4,13	4,47	4,18
MP2				
$\Delta\Delta H_0$	-3,36	-3,92	-3,74	-4,20
$\Delta\Delta H_T$	-3,28	-3,62	-3,55	-3,87
$T\Delta S$	-8,85	-7,70	-8,74	-8,49
ΔG	5,57	4,08	5,19	4,62

Tab. 6.5: Dimery ethanolu – termodynamické parametry [kcal/mol]

Při přechodu ke konečné teplotě T nedochází k větším změnám tvarů křivek $\Delta\Delta H_T$ oproti grafu na obr. 6.4, důsledkem je jen k mírná celková destabilizace struktur. Dramatičtější změny nastávají započtením entropického členu. Principiální skutečnost, že entropie při tvorbě klastrů klesá, je zřejmá. V tomto případě však její pokles převrátí zápornou změnu entalpie v kladnou změnu Gibbsovy energie (viz tabulku 6.5).

V grafu na obr. 6.5 je porovnán pokles entropie s výslednou změnou Gibbsovy energie. Tvary křivek obou veličin jsou si velmi podobné pro metodu MP2 i B3LYP. Velikost změny Gibbsovy energie je tedy dána především entropickým členem, entalpie působí jen jako (téměř) konstantní oprava. Díky tomu se po-



Obr. 6.5: Dimery ethanolu – pokles entropie a změna Gibbsovy energie

tenciálním „termodynamickým minimem” stává dimer tg (opět s vědomím velice malých rozdílů mezi konformery).

Gibbsova energie je veličina, která souvisí se spontánností chemických reakcí. Dokud je $\Delta G < 0$, reakce probíhají samovolně. Zde jsme však došli k závěru, že dimery ethanolu za normálních podmínek (teplota $T = 298,15$ K, tlak $p = 1 \cdot 10^5$ Pa) spontánně *nevznikají*.

Samozřejmě je třeba vzít v úvahu zjednodušení, kterých jsme se během výpočtů dopustili. Především všechny kvantově chemické metody poskytují více či méně přibližnou informaci o strukturách ve vakuu. Zahrnutím termodynamických veličin pomocí modelu IG-RR-HO jsme získali informaci odpovídající vlastnostem klastrů v silně zředěném plynu.

Přes tyto nedostatky lze výsledky celého postupu považovat za kvalitativně správné. Změny Gibbsových energií se pro jednotlivé klastry liší maximálně v řádu ~ 1 kcal/mol, takže mezi studovanými dimery neexistuje výrazně preferovaný klast. Dá se očekávat, že tako skutečnost se nezmění ani v reálném systému.

Předmětem největšího zájmu je situace v kapalině, neboť ethanol je za normálních podmínek kapalný. Termodynamický popis takového systému je

velmi náročný. Lze předpokládat, že v kapalině při tvorbě klastrů bude entropický postih vůči okolí daleko menší než ve zředěném plynu. V grafu na obr. 6.5 pak všechny křivky zřetelně poklesnou. Vzhledem k prokazatelné existenci klastrů ethanolu [1, 2, 3] můžeme očekávat pokles až do záporných hodnot ΔG .

6.3 Volba výpočetní metody

Než mohly začít výpočty větších struktur, bylo nutné vybrat metodu, která by poskytovala spolehlivé výsledky pro vodíkově vázané klastry a zároveň byla použitelná pro velké systémy.

Metoda MP2 je široce používaným standardem k mnoha účelům a byla úspěšně aplikována i na malé klastry ethanolu [4]. Ovšem přístup založený na funkcionalu B3LYP se ukázal ke studiu nejmenších struktur stejně vhodný.

Zde je třeba podotknout, že úspěch metody B3LYP částečně spočívá v kompenzaci chyb. Nadhodnocení meziatomových vzdáleností je vyváženo podobnou systematickou chybou při výpočtu energie. Ze srovnání v tabulce 6.3 a v grafu na obr. 6.3 můžeme očekávat podobnou kvalitu energetických výsledků jako u metody MP2.

S ohledem na záměr studovat poměrně rozsáhlé struktury byla pro další výpočty zvolena metoda B3LYP, neboť DFT je z hlediska výpočetní náročnosti mnohem výhodnější než tradiční ab-initio metody. Tato volba také umožňuje konzistenci s výpočty NMR parametrů, jež probíhaly výhradně s použitím metod funkcionalu hustoty.

6.4 Klastry ethanolu

V dalším studiu jsme se zaměřili na nalezení struktur klastrů až po oktamer. Od trimeru počínaje vzniká možnost tvorby *cyklických* klastrů. Tato důležitá strukturní alternativa například neplyne z metod molekulární dynamiky a simulací Monte Carlo, jež s použitím běžných silových polí předpovídají pouze vznik lineárních řetězků ethanolu [5].

U dimerů byla zjištěna malá závislost celkové energie na konformaci monomerů. Předpokládali jsme proto, že ani v případě větších struktur ne-

bude příliš záležet na tom, jaké konkrétní monomerní jednotky jsou v klastru obsaženy. Spíše jsme se soustředili na nalezení všech možných typů klastrů.

Již zmíněnými alternativami jsou cyklický a lineární klastr. Mohlo by se zdát, že výčet není úplný, ovšem po následujících úvahách se lze omezit na tyto dva základní případy.

Možnost tvorby vodíkových vazeb C-H \cdots O jsme pominuli na základě poznatku z článku [4], kde byla tato strukturní alternativa podrobně studována. Absolutní hodnoty interakčních energií dimerů spojených vazbou C-H \cdots O vycházely v průměru o 2 – 3 kcal/mol menší než pro vazbu O-H \cdots O. Vzhledem k tomu, že změna Gibbsovy energie nám vyšla kladná i při tvorbě „silnější“ vazby O-H \cdots O, je existence stabilních struktur s vazbou C-H \cdots O diskutabilní.

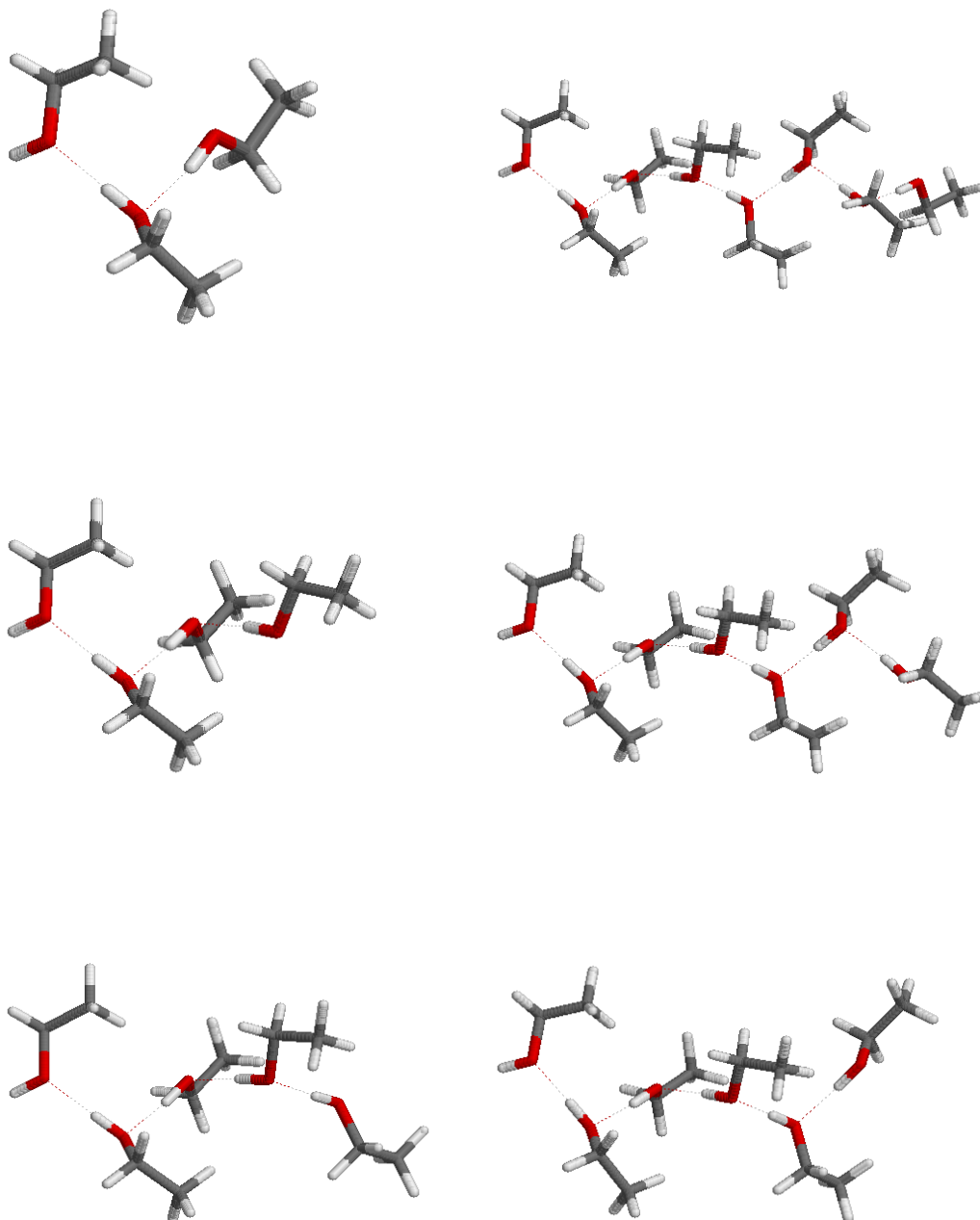
Větvení klastrů (tj. dvě vodíkové vazby na jednom kyslíku) je pro ethanol jev termodynamicky nepravděpodobný [5]. Připomeňme analogii s vodou, která má na rozdíl od ethanolu dva vodíkové akceptory elektronového páru. Možnost vzniku vícenásobných vodíkových vazeb zde vede ke komplikovaným prostorovým útvarům [22]. V případě ethanolu je jeden z vodíků nahrazen poměrně velkou nepolární skupinou, což umožňuje existenci pouze jednodušším rovinným strukturám.

Okolní molekuly ethanolu budou jistě mít vliv na termodynamické parametry klastrů a nejbližší molekuly mohou dokonce způsobovat mírné změny v rozložení elektronové hustoty v klastrech, což ovlivní hodnoty NMR parametrů. Ze strukturního hlediska ovšem nemá přítomnost okolního prostředí téměř žádný vliv na geometrie klastrů (jak bylo prověřeno dodatečnými výpočty s použitím implicitního modelu provedenými dr. Czernekem).

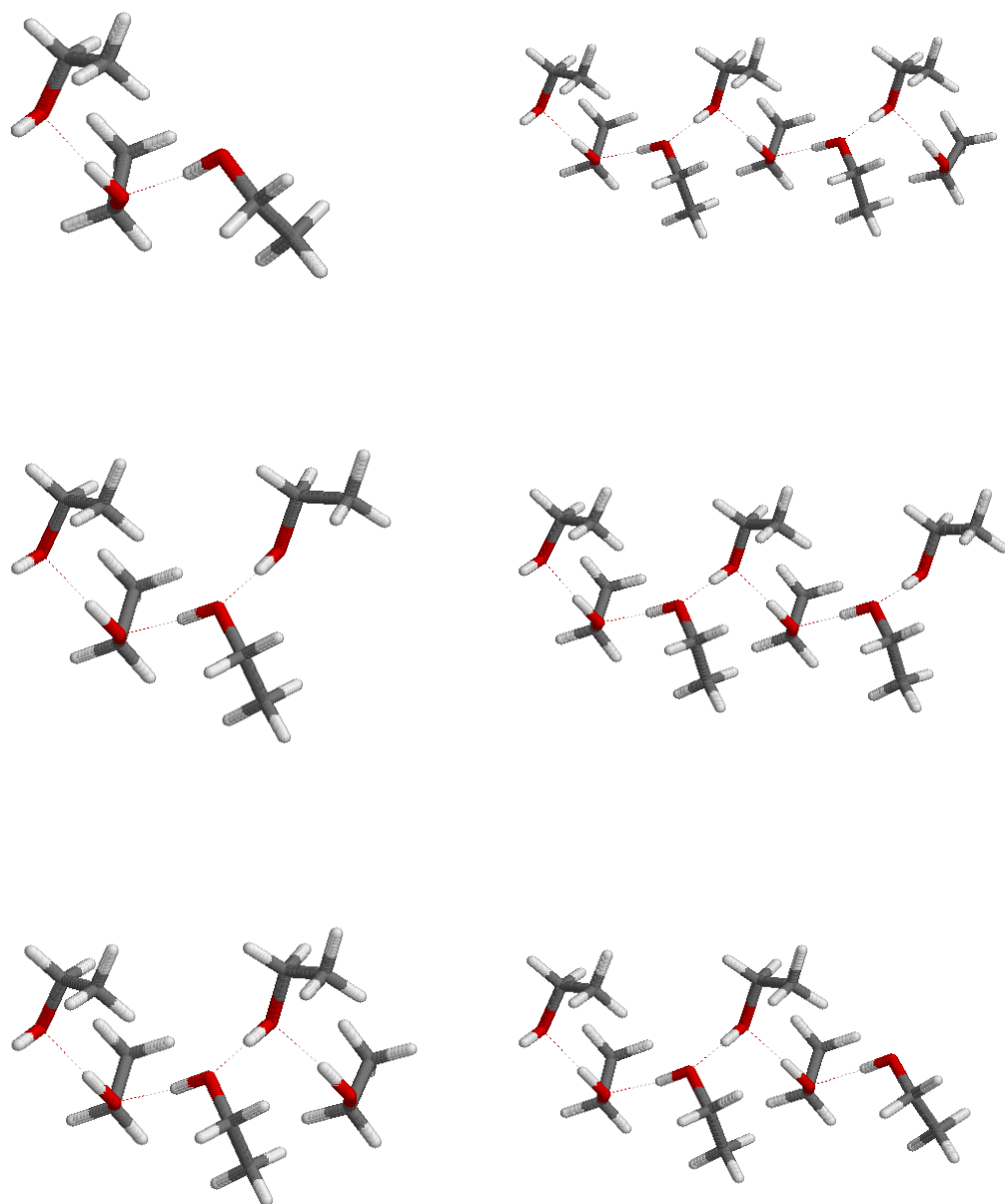
6.4.1 Struktury

Aby byl umožněn odhad vlivu konformace jednotlivých monomerů na parametry výsledných struktur, byly studovány celkem čtyři typy klastrů:

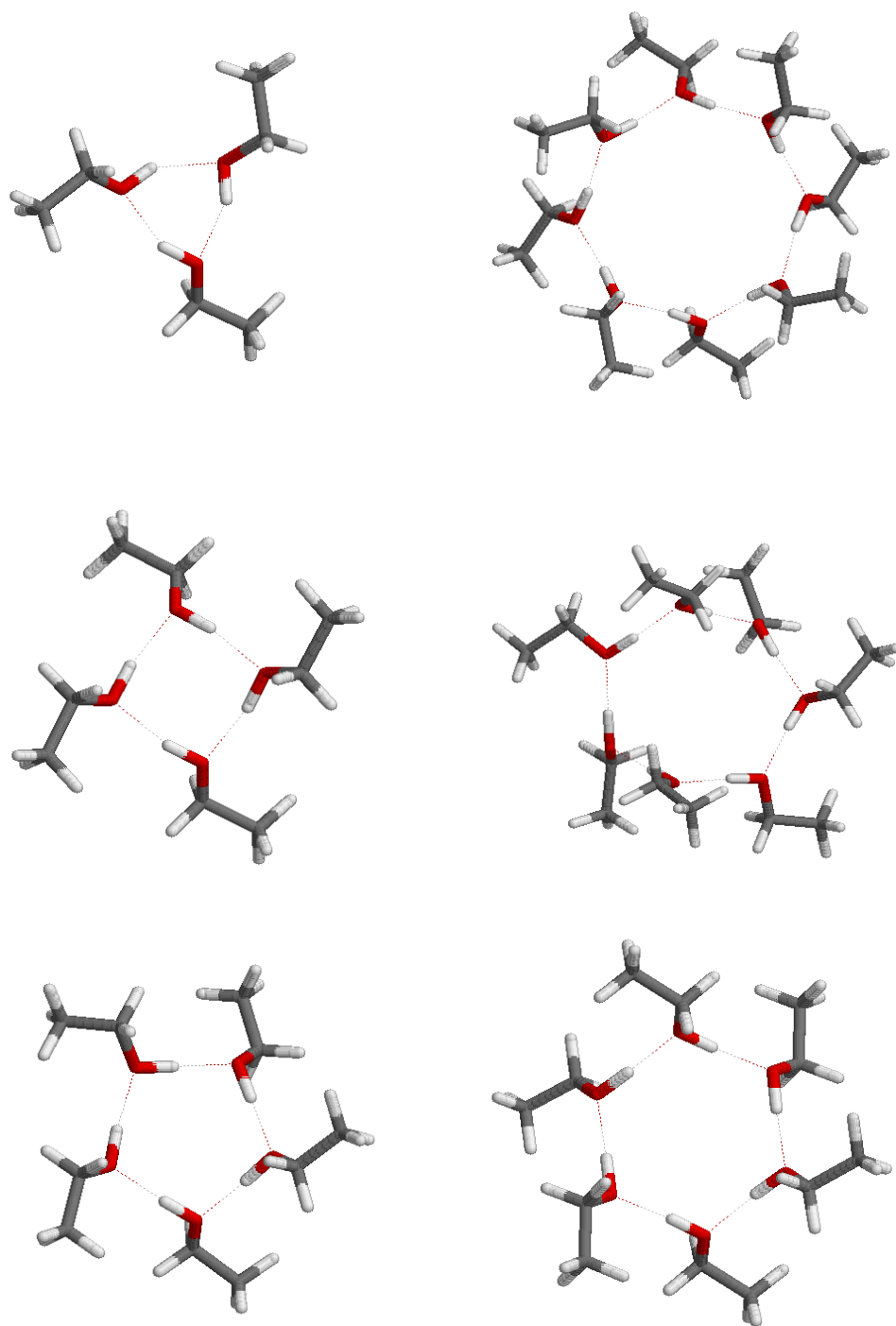
- *lineární* klastr, všechny monomery *trans* – značen TL
- *lineární* klastr, všechny monomery *gauche* – značen GL



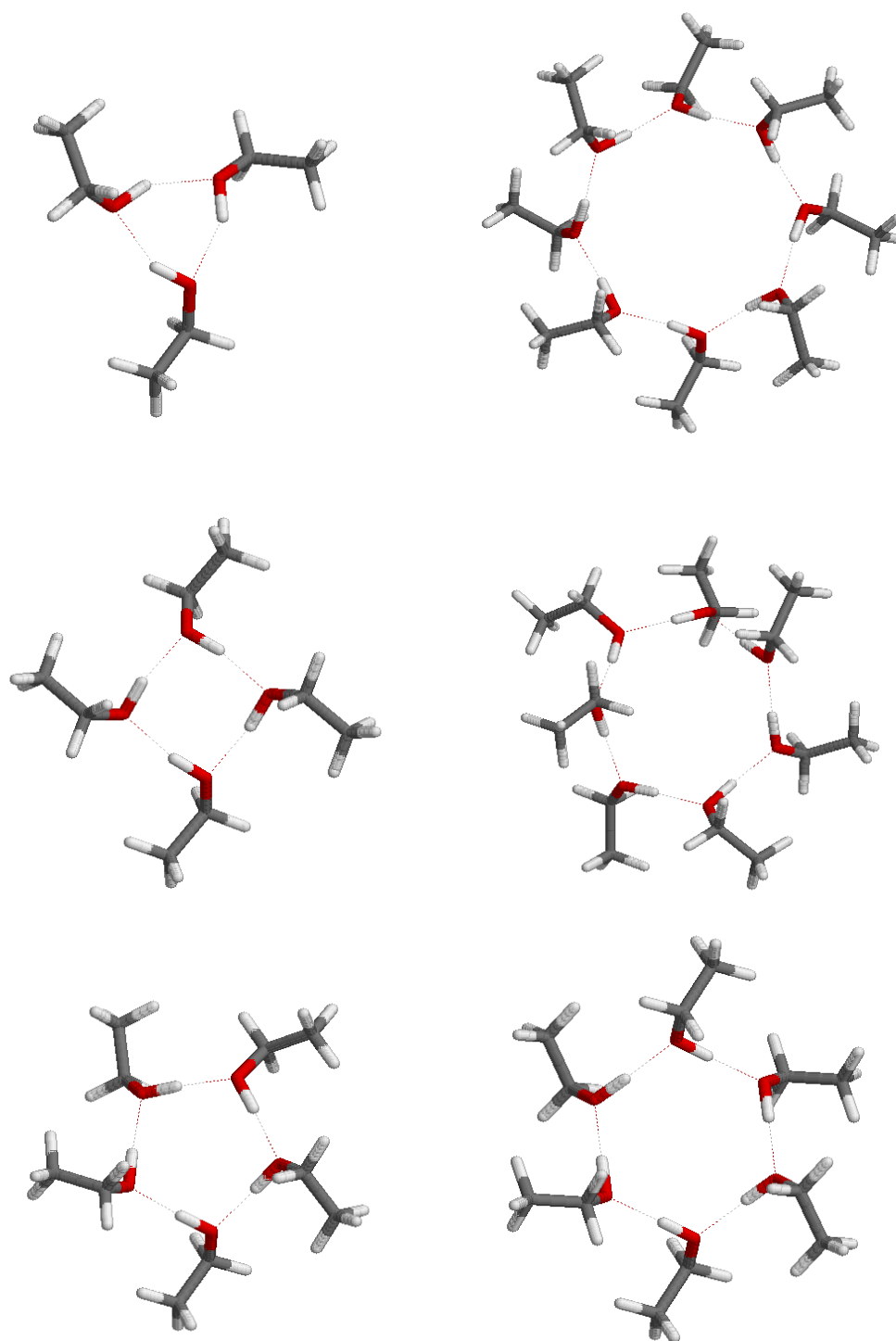
Obr. 6.6: Trimer až oktamer TL



Obr. 6.7: Trimer až oktamer GL



Obr. 6.8: Trimer až oktamer TC

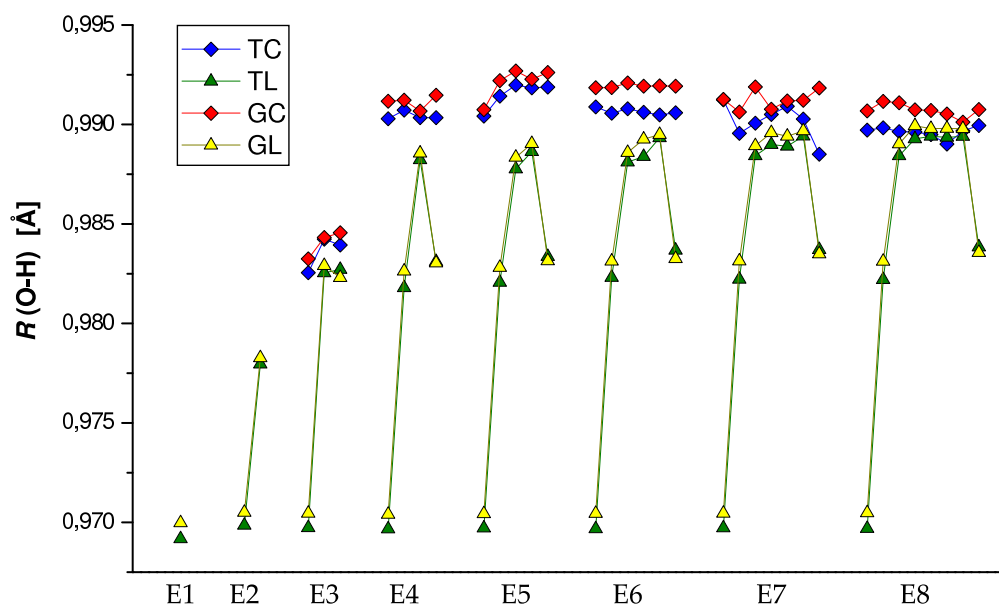


Obr. 6.9: Trimer až oktamer GC

- *cyklický* klastr, všechny monomery *trans* – značen TC
- *cyklický* klastr, všechny monomery *gauche* – značen GC

Případů, kdy jsou monomery v klastrech „namíchány“, je velmi mnoho. Hledání všech možných kombinací však není nutné, neboť z dalšího textu vyplyne, že předpoklad pouze malého vlivu konformace monomerů je oprávněný a záměna *trans* ↔ *gauche* nevede k velkým změnám zkoumaných veličin.

Na obrázcích 6.6 – 6.9 jsou znázorněny všechny optimalizované struktury. Geometrické parametry vodíkových vazeb shrnují grafy na obr. 6.10 – 6.12, kde jsou pro úplnost přidány i odpovídající hodnoty pro nejmenší struktury (tj. oba monomery a dimery *tt*, *gg*). Značení na vodorovné ose odpovídá velikosti klastrů.



Obr. 6.10: *Klastry ethanolu – délka kovalentní vazby O-H*

První, čeho si lze všimnout v grafu na obr. 6.10, jsou výrazné změny délek kovalentních vazeb O-H pro lineární klastry. Nejmenší vzdálenost O-H přísluší „volnému“ hydroxyly a je u všech lineárních struktur téměř rovna hodnotě pro monomer. Ostatní hydroxylové protony jsou vodíkově vázané, což se projeví jejich odtažením od kovalentně vázaného kyslíku až do vzdálenosti blízké cyk-

lickým klastrům. U posledního monomeru vzdálenost O-H opět poklesne, což dobře odpovídá jeho krajní poloze v klastru.

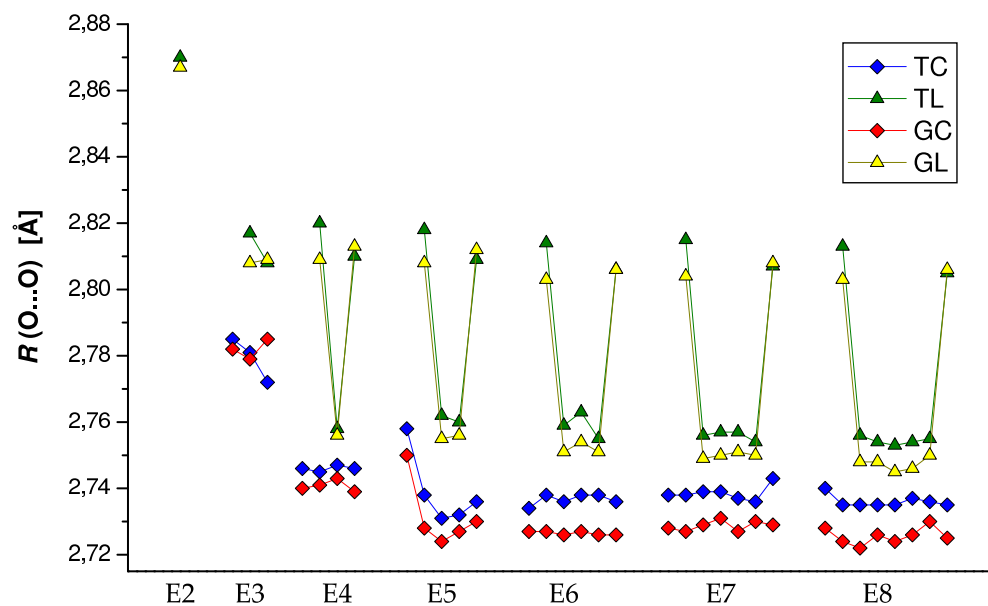
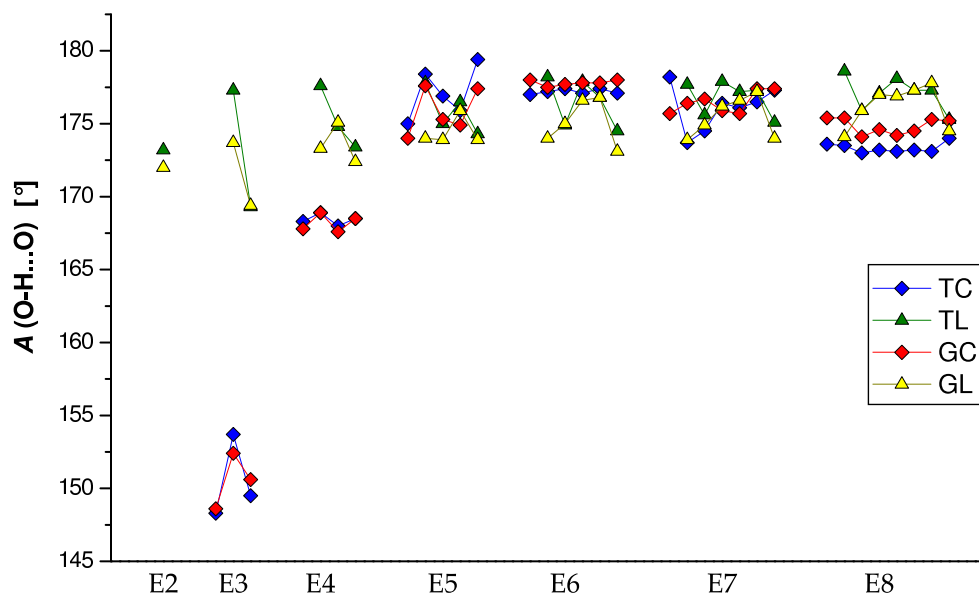
Cyklické klastry vykazují obecně větší vzdálenosti O-H než lineární struktury, což indikuje silnější interakci hydroxylových protonů s volným elektronovým párem na donorovém kyslíku. Vůbec nejdelší O-H vazby vznikají v *cyklických pentamerech*, což koresponduje s poznatky učiněnými v člancích [1, 2, 3, 5].

V cyklických klastrech nevznikají žádné okrajové efekty a délky O-H vazeb jsou pro daný typ klastru téměř konstantní. Srovnáním s grafy ostatních parametrů vodíkových vazeb na obr. 6.11 a 6.12 však zjistíme poněkud více nepravidelností u struktur s lichým počtem monomerních jednotek. Pohledem na geometrie cyklických klastrů na obr. 6.8 a 6.9 je možné odhalit příčinu diskutovaných odchylek, jíž je *symetrie* „sudých“ klastrů. Oba tetramery mají grupu symetrie S_4 , podobně hexamery patří grupě S_6 a oktamery vykazují symetrii grupy S_8 . Pokud by se v klastrech vyskytovaly různé monomerní jednotky, symetrie by byla narušena.

Nalezení symetrie významným způsobem urychluje veškeré výpočty. Díky této skutečnosti by bylo možné studovat vliv konformace monomerů na celkovou energii a ostatní vlastnosti struktur za daleko nižších výpočetních nároků. K tomuto bodu zde však vzhledem k rozsahu práce nebylo přikročeno.

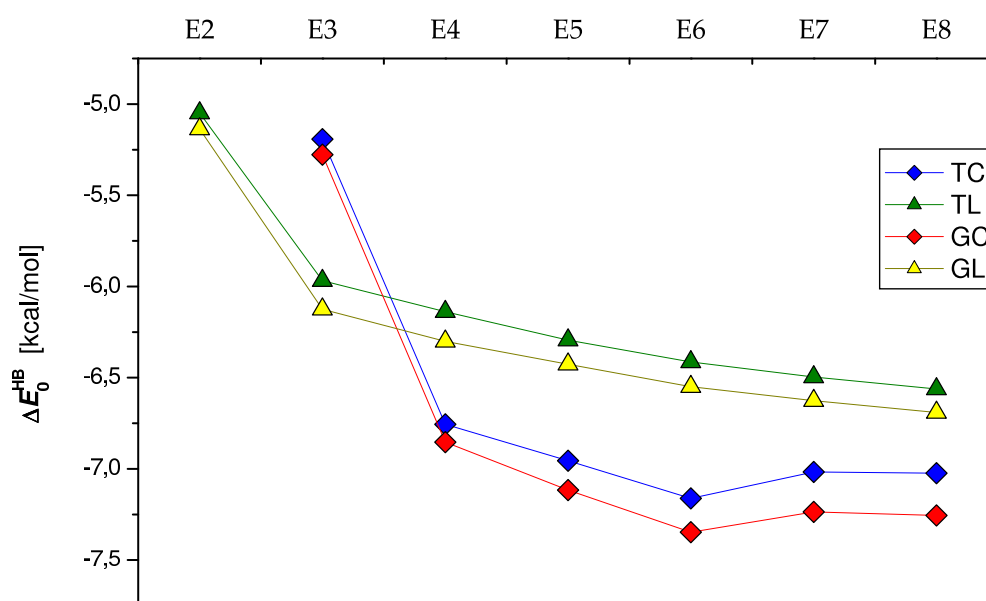
Na dalších dvou obrázcích jsou znázorněny zbývající parametry vodíkových vazeb. Jednotlivé průběhy odpovídají již diskutovaným vlastnostem klastrů. Jestliže se odchylky délek kovalentních O-H vazeb pohybují v řádu setin Å, rozmezí výskytu vzdáleností O...O je 2,72 – 2,82 Å (s výjimkou dimerů, jejichž struktura je poněkud rozvolněnější). K největším odchýlkám dochází opět v důsledku okrajových efektů pro lineární klastry.

Vazebné úhly O-H...O se pro většinu struktur pohybují mezi 165° – 180°. Velmi nízké hodnoty vazebných úhlů pro cyklické trimery pravděpodobně povedou k jejich destabilizaci (viz dále).

Obr. 6.11: *Klastry ethanolu – délka vodíkové vazby*Obr. 6.12: *Klastry ethanolu – vazebný úhel O-H...O*

6.4.2 Energetické a termodynamické parametry

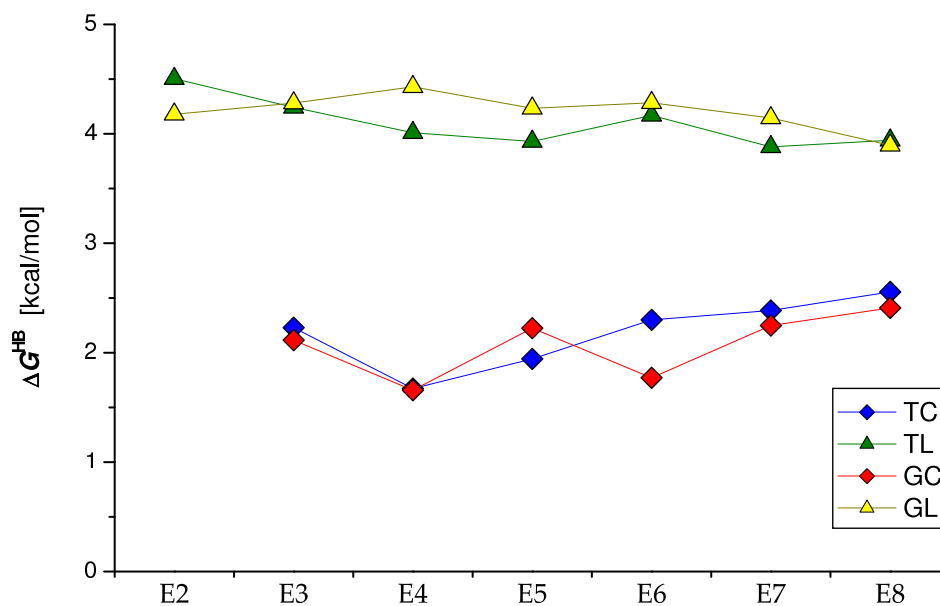
Již popsaným rutinním způsobem byly vazebné energie optimalizovaných struktur nejprve opraveny výpočtem superpoziční chyby a deformační energie. Abychom mohli srovnávat výsledky pro jednotlivé typy klastrů, bylo nutné vztáhnout vypočítané energetické parametry na jednu vodíkovou vazbu. I po tomto úkonu zůstaly mírně zvýhodněny cyklické klastry (viz obr. 6.13) s výjimkou trimeru, který v důsledku deformované vazebné geometrie vykazuje nižší energetickou stabilizaci.



Obr. 6.13: *Klastry ethanolu – interakční energie vztažená na jednu vodíkovou vazbu*

Započtením energie nulových kmitů a přechodem k entalpii za konečné teploty se situace příliš nezměnila, podobně jako v případě dimerů. Důležitým krokem se opět stalo zahrnutí entropického členu a přechod ke Gibbsově energii. Změna této veličiny při tvorbě klastru z monomerních jednotek, vztažená na jednu vodíkovou vazbu, je zobrazena v grafu na obr. 6.14.

Rozdílem až 2,5 kcal/mol jsou zde preferovány *cyklické klastry*. Cyklický trimer již není tolik znevýhodněn, neboť entropické nároky na jeho vznik jsou menší než u ostatních klastrů. Naopak „zvýhodnění“ sudých cyklických klastrů



Obr. 6.14: Klastry ethanolu – změna Gibbsovy energie vztážená na jednu vodíkovou vazbu

v důsledku jejich symetrie se neprojevilo a hodnota Gibbsovy energie na jednu vodíkovou vazbu tak zůstává pro všechny struktury téměř konstantní.

Pro klastry větší než dimer byla vyhodnocena také *kooperativita* vodíkových vazeb. Tato veličina vyjadřuje, o kolik je průměrná vodíková vazba v klastru energeticky výhodnější než v dimeru. Je zřejmé, že pokud mají klastry ethanolu skutečně vznikat, musí být tato veličina kladná.

To se skutečně potvrdilo, kooperativita roste s velikostí klastru a dosahuje maxima pro cyklický hexamer. Ovšem žádné nové skutečnosti oproti těm, které již byly řečeny, tato veličina nepřináší. Příslušné tabulky byly proto spolu s ostatními dílčími energetickými výsledky přesunuty do příloh.

6.5 NMR parametry klastrů

Jako vstup k výpočtům tenzoru chemického stínění sloužily B3LYP optimalizované geometrie klastrů. Metodiku NMR výpočtů tedy můžeme shrnout následujícím zápisem:

- SOS-DFTP-IGLO-PW91/IGLO-III // B3LYP/6-31+G(d)

Výstupní informací byly hlavní složky tenzorů chemického stínění pro jednotlivá magneticky aktivní jádra. Pro srovnání s experimentem nás zajímal izotropní chemický posun, který s chemickým stíněním souvisí podle vztahu (4.8). Bylo proto nutné získat hodnotu izotropního chemického stínění standardu TMS.

Tabelovaná hodnota této veličiny pro jádro vodíku je $\sigma_{\text{TMS}}^{\text{H}^{\circ}} = 31,8$ ppm [1]. Použitím správné experimentální hodnoty pro získání chemického posunu bychom se však mohli dopustit systematické chyby. Ab-initio výpočet tenzoru chemického stínění je jistě jen přiblížením skutečných hodnot. Aby byl výsledný chemický posun konzistentní, bylo nutné stejnou metodikou provést výpočet chemického stínění i pro molekulu TMS.

Vypočtená izotropní hodnota $\sigma_{\text{TMS}}^{\text{H}} = 31,146$ ppm se zřetelně liší od standardní hodnoty $\sigma_{\text{TMS}}^{\text{H}^{\circ}}$. Dá se však předpokládat, že podobným způsobem jsou vychýleny i výsledky všech ostatních výpočtů. Vzájemným vztahem těchto hodnot při výpočtu chemického posunu pak může dojít ke kompenzaci chyb.

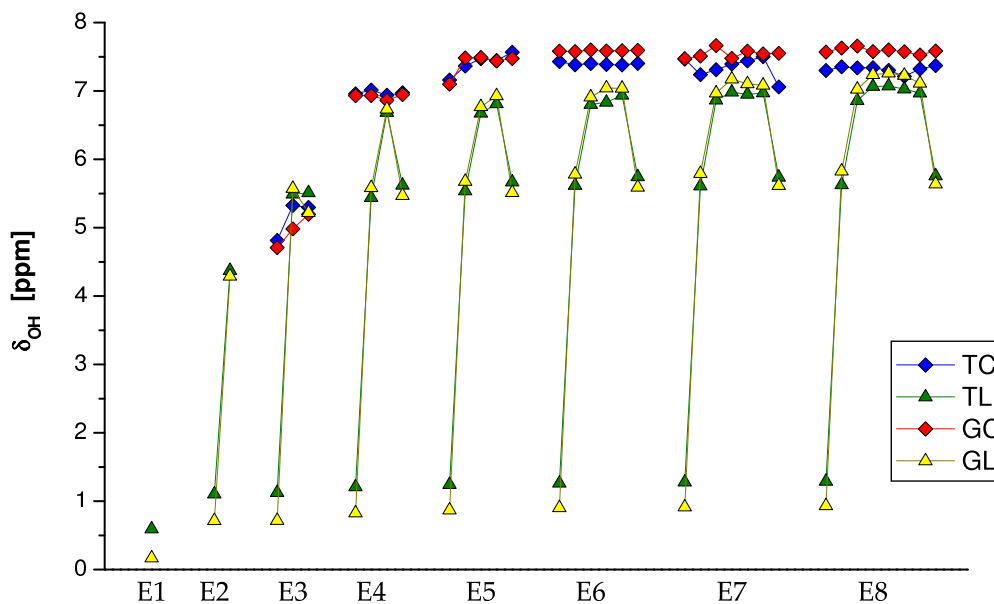
6.5.1 Chemický posun hydroxylového protonu

Pro tuto práci nejzajímavější veličinou byl chemický posun hydroxylového protonu, neboť jeho hodnota přímo koresponduje s tvorbou vodíkových vazeb. V grafu na obr. 6.15 jsou znázorněny chemické posuny „-OH” pro studovanou sadu klastrů.

Porovnáním s grafem na obr. 6.10. je ihned zřejmé, že chemický posun hydroxylových vodíků je v přímém vztahu k délce kovalentní vazby O-H. Tento poznatek není ničím novým, souvislost NMR parametrů s geometrickými vlastnostmi vazeb byla prokázána již dříve.

Z fyzikálního hlediska se však nemůže jednat o *přímou* provázanost obou veličin, neboť NMR parametry jsou dány interakcí jaderných spinů s okolními elektrony. Jinými slovy, elektronové okolí jader zprostředkuje souvislost mezi chemickým stíněním daného jádra a geometrickými parametry okolních vazeb.

Změny elektronové hustoty v místě vznikající vodíkové vazby jsou dány interakcí volného elektronového páru na donorovém kyslíku s vodíkovým ak-



Obr. 6.15: Vypočtený chemický posun hydroxylového protonu

ceptorem. Vztah mezi chemickým posunem a vzdáleností O-H tedy plyne přímo z donor–akceptorového charakteru vodíkové vazby.

Na základě diskutovaných souvislostí byly vzhledem k velké podobnosti grafů na obr. 6.10. a 6.15 zkonstruovány lineární vztahy mezi oběma veličinami:

$$\delta_{\text{OH}} [\text{ppm}] = a \cdot R_{\text{OH}} [\text{\AA}] + b, \quad (6.1)$$

kde a , b jsou parametry přímek. Celkem bylo nalezeno pět závislostí, čtyři pro různé typy klastrů a jedna celková zahrnující všechny dostupné hydroxylové skupiny. Parametry proložených přímek včetně jejich směrodatných odchylek jsou zaznamenány v tabulce 6.6, příslušné grafy byly přesunuty do příloh.

Vzájemné vztahy mezi hodnotami této v tabulce naznačují, že délka vazby O-H není jediným faktorem majícím vliv na chemický posun hydroxyly. Lze například pozorovat, že cyklické klastry mají menší směrnici a i konstantu b než lineární struktury. Můžeme tedy tvrdit, že určitý vliv na chemické stínění má, bez ohledu na délku vazby O-H, také cykličnost či linearita klastru.

Podobné systematické rozdíly obou parametrů se nacházejí také mezi strukturami s monomery T a G. Tyto vedou k poznatku, že nezávisle na

	TL	GL	TC	GC	celkově
a	300,4	332,0	288,5	316,9	298,1
σ_a	6,7	8,2	18,2	22,7	4,4
b	-290,0	-321,1	-278,5	-306,7	287,9
σ_b	6,6	8,0	18,0	22,5	4,4

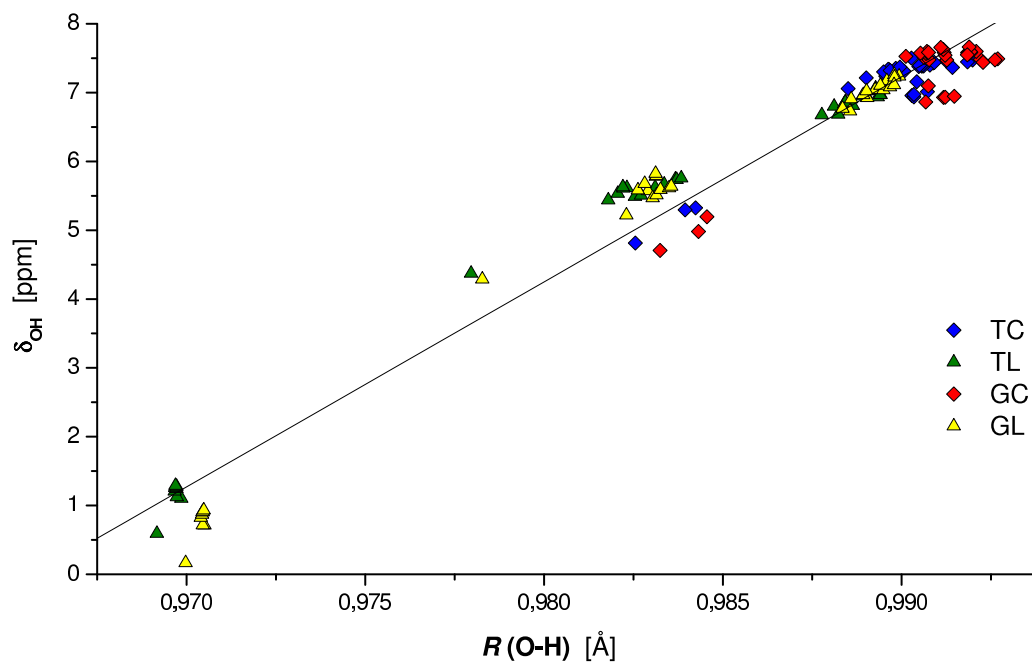
Tab. 6.6: Lineární vztah mezi $R(O-H)$ a δ_{OH}

jiných okolnostech je chemické stínění na hydroxylech ovlivněno také konformací monomerů.

Poměrně velké směrodatné odchylky parametrů u cyklických klastrů indikují, že lineární závislost pro tyto struktury nevysvětluje úplně správně skutečný vztah chemického posunu a délky O-H vazby. Vodíkové vazby v cyklických strukturách nevyhnutelně podléhají deformacím, jejichž míra závisí na konkrétní geometrii klastru (nejvíce jsou H-vazby deformovány v cyklických trimerech). Tyto deformace pak mohou vést ke změnám elektronové hustoty, které přímo nesouvisí s délkami O-H vazeb. Především u cyklických struktur proto nemohou být vlastnosti NMR parametrů vysvětleny vztahem pouze k jedné geometrické veličině.

Celková lineární závislost vykazuje pozoruhodně malou směrodatnou odchylku, kterou lze zdůvodnit při pohledu do grafu na obr. 6.16. Zahrnutím všech hydroxylů se jednotlivé průběhy navzájem „doplňily“, čímž došlo k vyrovnání výsledné závislosti a její chyba tím patřičně poklesla.

Vypočítaný chemický posun δ_{OH} monomerů bylo možné porovnat s experimentálním údajem pro plynný ethanol, kde by měly existovat pouze monomerní jednotky. V článku [1] citovaná hodnota $\delta_{OH}^{plyn} = 0,44$ ppm je v překvapivě dobrém souhlasu s vypočtenými údaji $\delta_{OH}^t = 0,593$ ppm a $\delta_{OH}^g = 0,168$ ppm, neboť v důsledku chemické výměny mezi monomery se výsledný chemický posun středuje k hodnotě dané poměrným zastoupením obou monomerů.



Obr. 6.16: Celkový lineární vztah mezi $R(O-H)$ a δ_{OH}

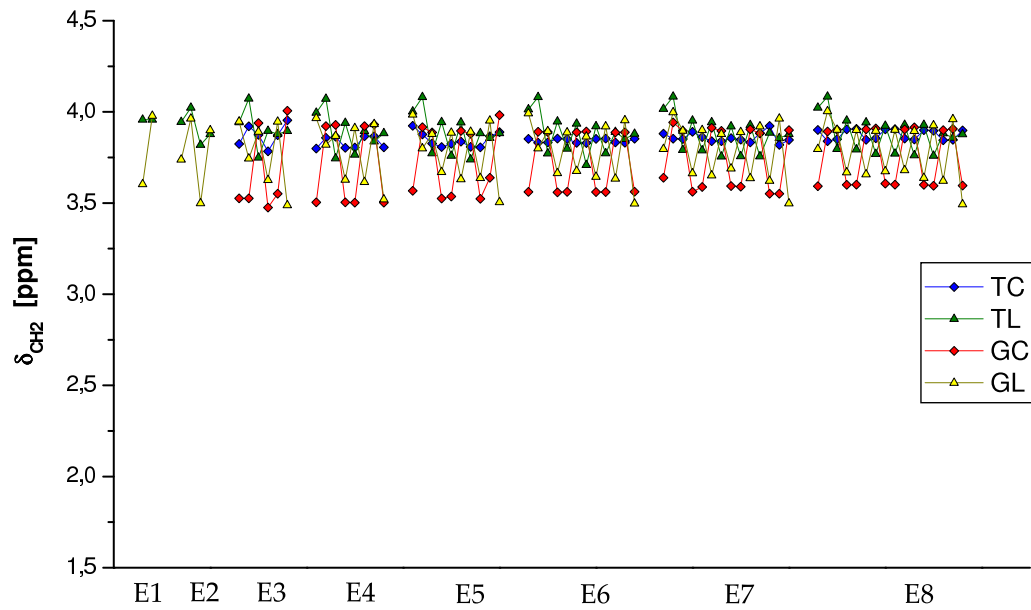
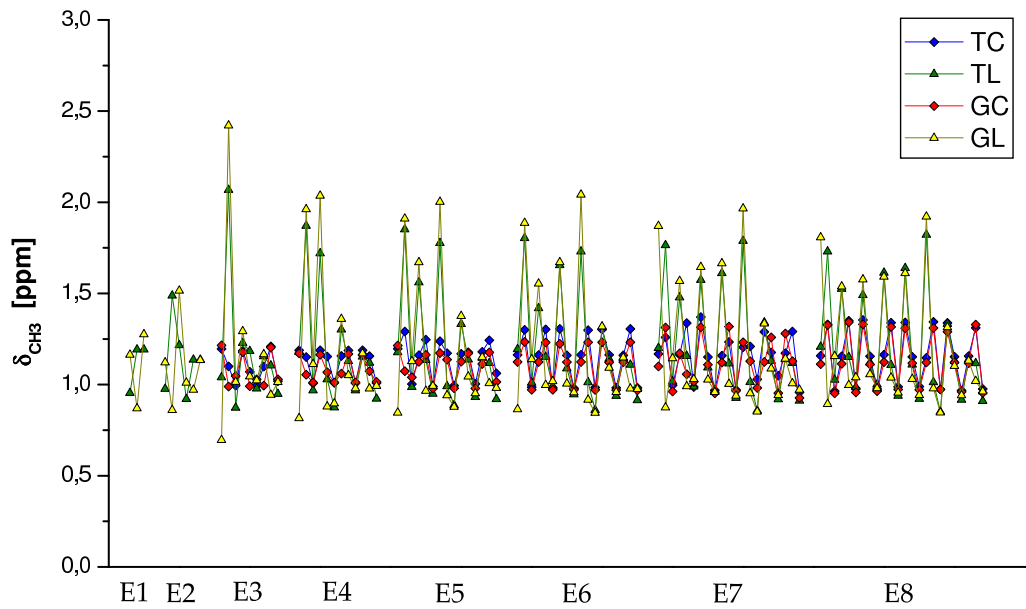
6.5.2 Chemické posuny ostatních vodíků

Na obrázcích 6.17 a 6.18 jsou shrnuty vypočítané chemické posuny vodíků ve skupinách $-CH_2-$ a $-CH_3$. Odchytky v rámci těchto skupin by měly být velmi malé, neboť z chemického hlediska jde o téměř ekvivalentní atomy. Pro snadné srovnání obou grafů byl zvolen stejný rozsah škály chemických posunů 3 ppm.

Oproti chemickému posunu hydroxylového protonu ihned zjistíme důležitou skutečnost, že chemický posun ve skupinách $-CH_2-$ a $-CH_3$ *nezávisí* na velikosti klastru.

Ve skupině $-CH_2-$ se chemické posuny vodíků pohybují v poměrně definovaném rozmezí 3,4 – 4,1 ppm. Jejich vyšší hodnota oproti níže diskutovaným methylům je dána blízkostí elektronegativního kyslíku.

Při podrobnějším pohledu je možné odhalit malé, ale systematické rozdíly mezi strukturami s monomery *trans* a *gauche*. „Skoky“ chemických posunů o $\sim 0,5$ ppm u struktur *gauche* jsou důsledkem rozdílné pozice obou $-CH_2-$ protonů vůči orientaci $-OH$ skupiny téhož monomeru. Struktury s jednotkami *trans* tuto vlastnost nemají, což je přímo viditelné na téměř konstantní hod-

Obr. 6.17: Vypočtené chemické posuny vodíků $-\text{CH}_2-$ Obr. 6.18: Vypočtené chemické posuny vodíků $-\text{CH}_3$

notě chemických posunů klastrů TC (pro TL přistupují navíc efekty prostorové blízkosti kyslíku od okolních monomerů).

Pro methylové vodíky se většina vypočtených chemických posunů nachází v oblasti 0,8 – 1,3 ppm. U lineárních klastrů můžeme pozorovat, že jeden z protonů v -CH₃ skupinách je silně vychýlen z centrálního pásu. Při pohledu na geometrii zjistíme, že jde o důsledek přiblížení těchto vodíků ke kyslíku o dva monomery dále. Vodíky jsou v této poloze slabounce stabilizovány, takže rotace methylových skupin není úplně volná. Popsaný jev se ze strukturních důvodů projevuje až u klastrů větších než dimer.

Popsané jevy však v kapalině není možné pozorovat, neboť chemické okolí atomů se vlivem tepelného pohyb molekul velice rychle mění, což vede ke středování NMR signálu a ve spektru tak vidíme pouze dvě úzké čáry.

6.5.3 NMR parametry ostatních jader

V rámci ab-initio výpočtů tenzorů chemického stínění byly získány také hodnoty pro jádra uhlíku a kyslíku. Z důvodů možného dalšího použití výsledků této práce byla vyhodnocena všechna získaná data, i když neměla přímé srovnání s experimentem. Kromě chemických posunů byla vypočtena také anizotropní složka chemického stínění pro uhlík C1 (methylen). Tabulky těchto hodnot jsou uvedeny v přílohách.

6.6 Použitý hardware a software

Geometrické optimalizace a výpočty energií probíhaly na strojích Českého superpočítačového centra v programovém balíku *Gaussian 98* [17].

Pro výpočty NMR parametrů byl použit volně dostupný program *deMon* a jeho modul *MASTER* [25]. Výpočetní čas na linuxové stanici mi laskavě poskytnul Mgr. Pavel Srb.

Výpočty termodynamických parametrů a všechny potřebné tabulkové operace probíhaly v programu *MS Excel 2000*.

Celá práce byla psána pomocí typografického programu *L^AT_EX*. Grafy pocházejí z prostředí *Origin 7.0*. Obrázky struktur byly generovány v aplikaci *RasMol*.

7 Experimentální část

7.1 Materiál a metody

Z experimentálního hlediska nás zajímal vliv tvorby klastrů na NMR parametry v kapalném ethanolu. Zaměřili jsme se proto na teplotní závislost protonových spekter, kde bylo přímo možné pozorovat efekty vzniku vodíkových vazeb.

Teplotní závislost ^1H spekter v čistém ethanolu byla již proměřena v článku [2]. Docházelo zde k určitým teplotním změnám chemického posunu protonu -OH (viz graf na obr. 7.1), které ovšem zdaleka nepokryly celý rozsah možných hodnot δ_{OH} .

Abychom mohli pozorovat samotný vznik vodíkových vazeb, bylo třeba snížit koncentraci ethanolu přidáním vhodné nepolární látky, která by svou přítomností působila pouze jako neinteragující inhibitor. Na základě článku [3] jsme zvolili binární směs ethanolu v *hexanu*, pro níž jsme měli k dispozici teplotní a koncentrační závislost populací vybraných klastrů ethanolu.

7.1.1 Příprava vzorků

Pro přípravu vzorků byl použit standardní laboratorní ethanol, u něž výrobce garantuje obsah vody menší než 0,1%. Zásobní množství ethanolu bylo skladováno s vloženým molekulárním filtrem, který by měl absorbovat většinu zbývající vlhkosti. Vzhledem k povaze experimentu by obsah vody ve vzorku mohl ovlivnit výsledky.

Pro zaručení stability magnetického pole je třeba, aby vzorek obsahoval jádra deuteria, na jejichž Larmorovu frekvenci je naladěn tzv. *lock*. Tento požadavek byl splněn použitím deuterovaného hexanu, u kterého výrobce zaručuje 99,0%-ní obsah deuteria.

Koncentrační závislost v článku [3] pokrývala rozsah 0,45–4,0 molárního procenta ethanolu v hexanu. Naším cílem bylo získat dva vzorky této binární směsi o molárních koncentracích ležících na obou krajích vymezeného intervalu.

Hledané koncentrace ethanolu v hexanu byly poměrně nízké a hexan tak tvořil podstatnou část vzorku. Množství přidávaného hexanu bylo určeno

vážením, zatímto nepatrné objemy ethanolu byly pipetovány. Vzhledem k těkavosti obou látek docházelo při přidávání ethanolu do směsi k poměrně velkým chybám měření.

Pro výpočet molární koncentrace bylo třeba znát molární hmotnosti a hustoty obou složek. Příslušné údaje pro ethanol byly uvedeny již v kapitole 5, v případě hexanu jsou to molární hmotnost $M_{\text{hex}} = 100,26 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ a hustota $\rho_{\text{hex}} = 0,767 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ [6]. Výsledné parametry směsí včetně příslušných chyb měření jsou shrnuty v tabulce 7.1.

hmotnost hexanu [g]	0,6850	0,8797
přidávaný objem ethanolu [μl]	$15,5 \pm 1,5$	$2,4 \pm 0,6$
výsledná koncentrace [%]	$3,75 \pm 0,35$	$0,47 \pm 0,12$

Tab. 7.1: *Parametry zvolených směsí ethanolu a hexanu*

Pro vzorky byly připraveny koncentrické kyvety, které umožňují umístění standardu mimo vlastní vzorek. Namíchané vzorky ethanolu byly transportovány do vnitřní kyvety, zatímco ve vnější se nacházel pouze hexan s přídatkem TMS. Tím bylo zamezeno možné interakci ethanolu s molekulami TMS.

Vzhledem k vysoké těkavosti látek a pro zabránění vniku vlhkosti byla do kyvet se vzorky vpuštěna kryptonová atmosféra, kyvety byly pečlivě utěsněny a skladovány v chladu.

7.1.2 Parametry experimentu

Spektra byla snímána na spektrometru Avance 500 firmy Bruker s magnetem o indukci 11,7 T. K měření byla použita sonda TBI, jejíž rezonanční obvod byl naladěn v zápětí po vložení sondy do spektrometru. Pracovní frekvence spektrometru pro jádra ^1H byla $\nu_0 = 500,13 \text{ MHz}$, délka $\frac{\pi}{2}$ pulzu $7,4 \mu\text{s}$.

Všechna měření probíhala se zapnutou stabilizací pole (lock). Na signálu lock byla také laděna homogenita pole.

Pro měření chemických posunů vodíků stačilo použít základní techniku NMR, jíž je excitace systému $\frac{\pi}{2}$ pulzem a následná detekce signálu volné precese (FID).

Naměřené signály o rozsahu 32K datových bodů byly nejprve Fourierovou transformací převedeny do frekvenční domény. Získaná spektra byla poté manuálně zřazována a signálu TMS byla přiřazena nulová hodnota chemického posunu.

7.1.3 Teplotní kalibrace

Teplotní čidlo, topná spirálka a výstup chladicí aparatury se v sondě nacházejí v různých místech, což může vést k rozdílům mezi nastavenou teplotou a skutečnou teplotou ve vzorku. Pro správné nastavení teploty bylo proto nutné zkalibrovat vzorkový prostor.

Kalibračním vzorkem byl methanolvý standard, pro který je teplotní závislost chemického posunu známá [7]:

$$T \text{ [K]} = 403,0 - 29,46 \frac{|\Delta\nu|}{\nu_0} - 23,832 \frac{|\Delta\nu|^2}{\nu_0^2}, \quad (7.1)$$

kde $\Delta\nu$ je vzdálenost spektrálních čar methanolu v Hz. Deklarovaná přesnost tohoto vztahu je $\pm 0,5$ K.

Proměřením teplotní závislosti methanolvých spekter a dosazením frekvenčních rozdílů do vztahu (7.1) jsme získali pro každou nastavenou teplotu T_n její skutečnou hodnotu v místě vzorku T . Vztah mezi oběma teplotami byl s vysokou přesností lineární a proložená přímka měla tvar

$$T_n = 0,964 \cdot T + 10,12. \quad (7.2)$$

7.2 Výsledky experimentu

Aby bylo možné využít populací z článku [3] ke srovnání výpočtů s experimentem, bylo nutné co nejpřesněji dodržet teploty, pro které byly populace stanoveny. Pro každou koncentraci bylo zvoleno sedm teplotních bodů podle [3] a byla uplatněna kalibrace (7.2).

Po ustálení teploty bylo pro každý teplotní bod změřeno ^1H spektrum. Teplotní fluktuace nepřesahovaly 0,5 K, chyba měření chemických posunů byla menší než 0,01 ppm. Vyhodnocení spekter spočívalo v prostém odečtení chemických posunů ethanolu. Výsledky jsou přehledně shrnuty v tabulkách

7.2 a v grafu na obr. 7.1, kde byla pro srovnání přidána teplotní závislost δ_{OH} v čistém ethanolu podle článku [2]. Naměřená spektra je možné nalézt v příloze D.

3,75 %

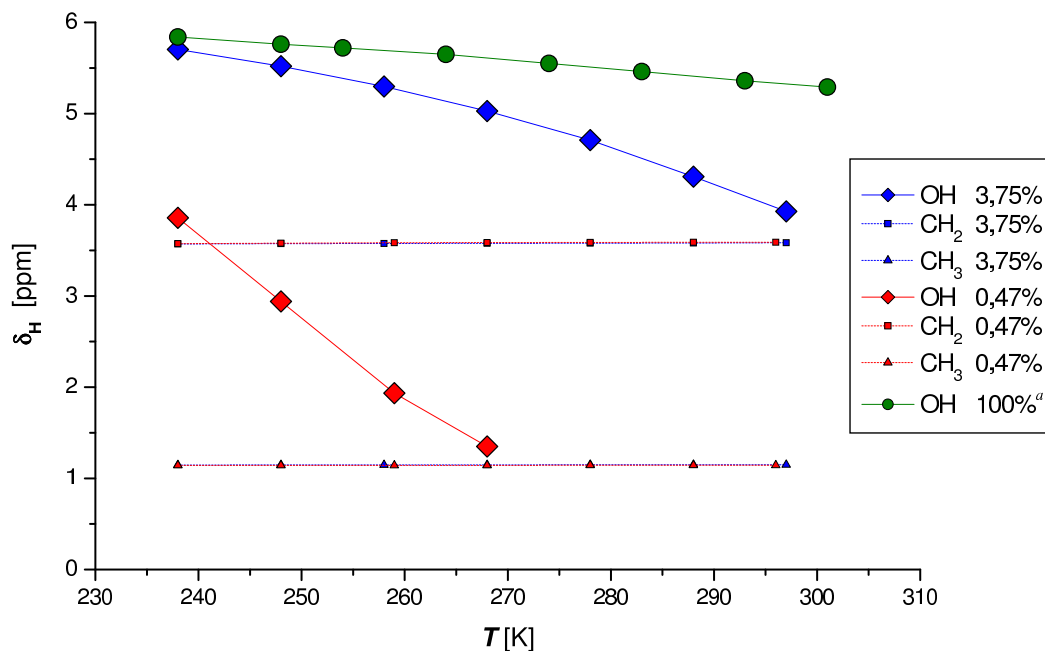
		δ_{H} [ppm]		
T [K]	T_n [K]	-OH	-CH ₂ -	-CH ₃
297	296,3	3,928	3,583	1,149
288	287,7	4,308	3,581	1,149
278	278,0	4,709	3,579	1,149
268	268,4	5,027	3,577	1,148
258	258,8	5,298	3,575	1,148
248	249,1	5,519	3,573	1,147
238	239,5	5,704	3,571	1,146

0,47 %

		δ_{H} [ppm]		
T [K]	T_n [K]	-OH	-CH ₂ -	-CH ₃
296	295,4	—	3,589	1,144
288	287,7	—	3,589	1,144
278	278,0	—	3,588	1,144
268	268,4	(1,350)	3,586	1,143
259	259,7	1,935	3,583	1,143
248	249,1	2,940	3,578	1,143
238	239,5	3,856	3,574	1,143

Tab. 7.2: Teplotní závislosti chemických posunů vodíku pro zvolené koncentrace ethanolu v hexanu

Na první pohled se můžeme přesvědčit, že zatímco chemické posuny vodíků -CH₂- a -CH₃ se s teplotou téměř nemění, čára hydroxylylů putuje napříč spektrem. Pro všechny tři koncentrace zobrazené v grafu na obr. 7.1, chemický posun hydroxylového protonu konzistentně klesá s rostoucí teplo-



Obr. 7.1: Teplotní závislosti chemických posunů vodíku; ^aFarrar a kol. [2]

tu. Vysvětlení tohoto jevu spočívá v teplotní destabilizaci vodíkových vazeb v kapalném ethanolu.

Tato interpretace zcela souhlasí s výsledky NMR výpočtů v předchozí kapitole, neboť odpovídá vzrůstu populací malých klastrů na úkor velkých. Naopak za nízkých teplot dochází ke stabilizaci větších klastrů, což lze z energetického hlediska interpretovat snížením entropického postihu, který za vyšších teplot bránil vzniku těchto struktur.

Ve vzorku o koncentraci 0,47% byla hodnota chemického posunu hydroxylového protonu poměrně malá i při nejnižších teplotách. Při zvyšování teploty docházelo k dalšímu poklesu δ_{OH} a při teplotě 268 K se čára hydroxyly skryla u paty silného signálu přítomného ve všech spektrech (viz přílohu D). Tento signál pocházel od hexanu, který nebyl plně deuterován. Vzhledem k jeho většinovému zastoupení zejména v méně koncentrovaném vzorku byly čáry hexanu dominantním jevem ve spektru a představovaly limit, za kterým již nebylo možné hydroxylový proton pozorovat.

Údaj v tabulce 7.2b odpovídající teplotě 268 K byl proto odhadnut s chybou 0,1 ppm a je třeba jej brát s rezervou. Ovšem v grafu na obr. 7.1 se lze

přesvědčit, že tato hodnota splňuje teplotní trend daný předchozími body a lze ji proto v rámci chyby považovat za správnou.

Z hlediska dynamiky vodíkových vazeb je velmi užitečné se zamyslet nad otázkou, proč ve spektru vidíme jen jednu čáru hydroxyly, když z výpočtů víme, že chemický posun „-OH” může nabývat široké škály hodnot. Odpověď souvisí s pojmem chemická výměna, který byl definován v teoretické části. Pokud připustíme existenci klastrů v kapalném ethanolu, musíme zároveň za nenulové teploty předpokládat jejich konečnou dobu života. Jestliže však ve spektru NMR nepozorujeme více čar, znamená to, že střední doba života těchto klastrů je kratší než charakteristická časová škála chemických posunů.

Při rezonanční frekvenci vodíkových jader $\nu_0 \approx 500$ MHz a maximálním rozdílu chemických posunů mezi klastry $\Delta\delta_{\text{OH}} \approx 8$ ppm lze odhadnout maximální dobu života klastrů ethanolu $\tau_{\text{max}} \lesssim 250$ μs . Tím není řečeno, že tato doba nemůže být mnohem kratší.

Pro obě koncentrace ethanolu v hexanu lze ve spektrech pozorovat znatelné rozšíření čáry hydroxylů. Šířky všech ostatních signálů jsou o poznání menší a nejde tedy o artefakt v důsledku špatného naladění.

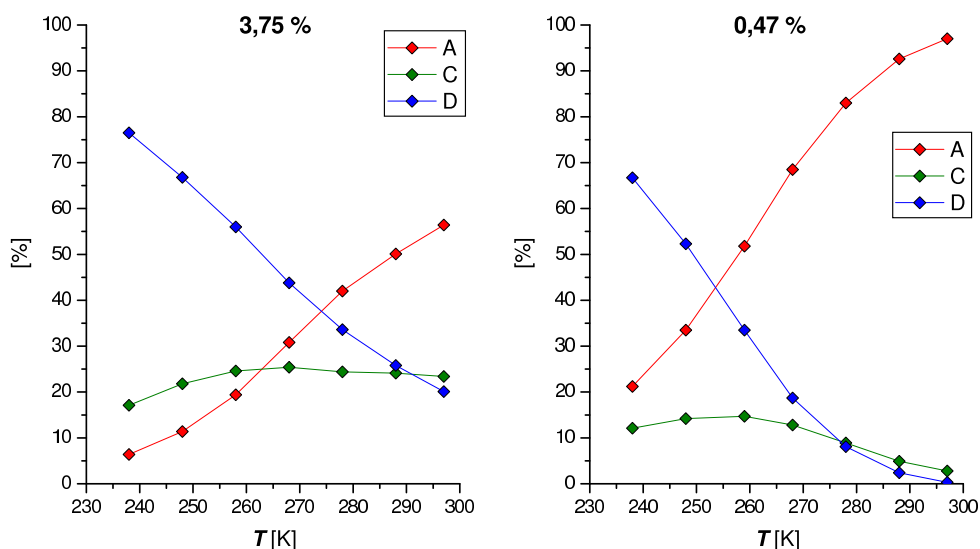
Jednou z příčin rozšíření čar je právě chemická výměna probíhající mezi složkami s různým chemickým posunem. Tento mechanismus se uplatňuje tehdy, když charakteristická rychlost dané reakce je jen o málo nižší než příslušná škála chemických posunů. Jelikož v našem vzorku pravděpodobně není jiný mechanismus rozšíření čáry, mohl by tento jev souviset se střední dobou života klastrů, jejíž hodnotu by tak bylo možné odhadnout v řádu jednotek až desítek mikrosekund.

8 Srovnání výpočtů s experimentem

8.1 Populace klastrů

Cílem experimentální části této práce bylo získání teplotních závislostí chemického posunu hydroxylového protonu vhodných pro srovnání s výsledky výpočtů. K tomuto účelu bylo použito teplotních a koncentračních závislostí populací vybraných typů klastrů z článku [3]. Vzhledem k tomu, že námi získané molární koncentrace (viz tabulku 7.1) se poněkud lišily od hodnot v citovaném článku, bylo nutné interpolovat přejímané populace klastrů na skutečné hodnoty koncentrací.

Populace pro koncentraci 3,75 % byly získány jako vážený průměr populací při koncentracích 4,0 % a 2,0 %. Podobně hodnoty pro 0,47 % vznikly na základě interpolace populací složek pro koncentrace 1,0 % a 0,45 %. Výsledné teplotní závislosti poměrného zastoupení tří složek identifikovaných Murdochem a kol. [3] jsou znázorněny na obr. 8.1, kde bylo zachováno původní značení složek. Nutno podotknout, že interpolované populace se od původních závislostí liší jen velmi málo.



Obr. 8.1: Populace jednotlivých složek směsi klastrů ethanolu převzaté od Murdochem a kol. [3]; A – monomer, C – cyklický tetramer, D – větší cyklické klastry

Můžeme si všimnout, že jednotlivé složky splňují trend adekvátní jejich přiřazení. Pás A odpovídající monomerům ethanolu s rostoucí teplotou patřičně stoupá, zatímco velké klastry reprezentované pásem D ubývají. Rozdíl mezi oběma koncentracemi je také konzistentní, neboť podíl „volných“ molekul ethanolu roste s klesající koncentrací ethanolu v hexanu.

8.2 Chemické posuny klastrů ethanolu

Experimentálně byla prokázána rychlá chemická výměna v kapalném ethanolu, což dovoluje předpokládat, že jednotlivé typy klastrů přispívají k výslednému měřitelnému chemickému posunu jen jakousi reprezentativní hodnotou δ_{OH}^i . Toto číslo lze v prvním přiblížení získat jednoduše jako aritmetický průměr všech hodnot chemického posunu -OH pro daný typ klastru (viz tabulku 8.1).

Získaný chemický posun δ_{OH}^i je tedy průměrnou hodnotou přes všechny pozice a konformace monomerů v klastru. Tento krok je ospravedlněn nepatrným energetickým rozdílem mezi oběma monomery.

δ_{OH}^i [ppm]			
E1	0,380		
E2	2,620		
E3L	3,939	E3C	5,053
E4L	4,696	E4C	6,944
E5L	5,169	E5C	7,400
E6L	5,539	E6C	7,492
E7L	5,789	E7C	7,443
E8L	5,996	E8C	7,453
E5L+	5,675	E5C+	7,449

Tab. 8.1: Reprezentativní hodnoty chemického posunu pro jednotlivé typy klastrů ethanolu

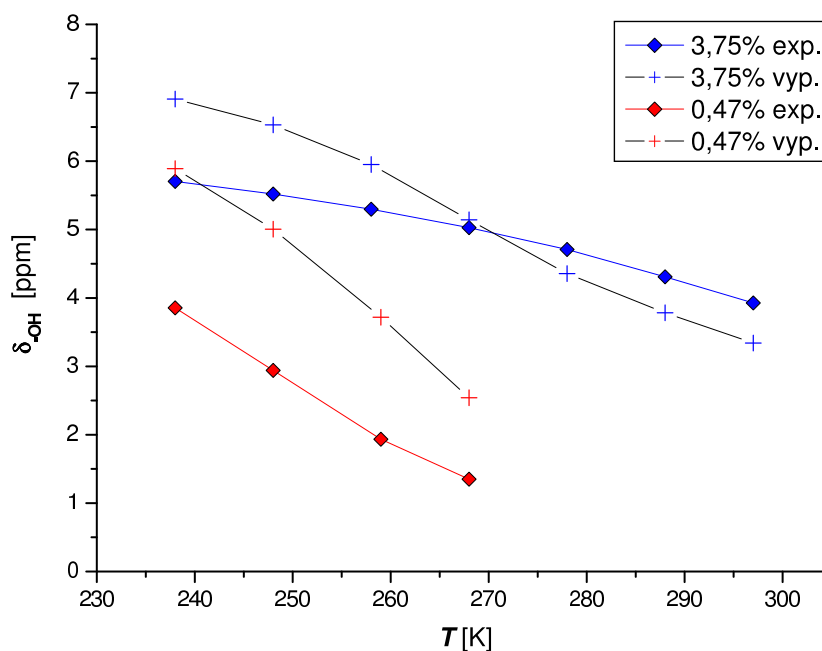
Poslední hodnota v obou sloupcích byla získána jako vážený průměr přes všechny klastry větší než tetramer, což odpovídá přiřazení pásu D v článku [3]. Výsledný chemický posun srovnatelný s experimentem je pak

dán jednoduchým vztahem

$$\delta_{\text{OH}} = \sum_i p_i \delta_{\text{OH}}^i, \quad (8.1)$$

kde sčítáme přes všechny populace klastrů p_i . Zde máme k dispozici pouze tři dominantní složky identifikované v IR spektrech – monomer, cyklický tetramer a větší cyklické klastry – jimž odpovídají chemické posuny v tabulce 8.1 označené E1, E4C a E5C+.

V následujícím grafu 8.2 byly výsledky získané popsáním postupem porovnány s experimentálními teplotními závislostmi.



Obr. 8.2: Vypočtené chemické posuny ethanolu ve srovnání s experimentem

8.3 Diskuse

Porovnání výpočtů s experimentem v grafu na obr. 8.2 vykazuje značné rozdíly. Vzhledem ke způsobu získání těchto údajů existuje několik potenciálních příčin těchto odchylek. Jsou jimi správnost výsledků výpočtů samotných, kvalita experimentálních dat, vlivy okolního prostředí a možné nesrovnalosti

v převzatých hodnotách (tj. v populacích klastrů). V následujících odstavcích se pokusím odhadnout význam jednotlivých příspěvků.

8.3.1 Odhad přesnosti ab-initio výpočtů

Správnost vypočítaných hodnot chemických posunů lze odhadnout poměrně jednoduše díky existenci více čar v ^1H spektru ethanolu. Chemický posun vodíků ve skupinách $-\text{CH}_2-$ a $-\text{CH}_3$ téměř nezávisí na teplotě a koncentraci, takže z experimentálních údajů lze ke srovnání vybrat libovolný bod, řekněme 268 K pro koncentraci 3,75 %.

Podobně jako v případě hydroxyly lze jednotlivým typů klastrů přiřadit reprezentativní hodnoty chemických posunů δ^i . Pro odhad chyby ab-initio výpočtů stačí porovnat nejvyšší a nejnižší z těchto reprezentativních hodnot s experimentálním údajem (viz tabulku 8.2).

	$\delta_{\text{CH}_2}^i$	$\delta_{\text{CH}_3}^i$
Výpočet δ^{max}	3,874	1,192
Výpočet δ^{min}	3,771	1,086
Experiment	3,577	1,148

Tab. 8.2: Porovnání výpočtů s experimentem – chemický posun vodíků $-\text{CH}_2-$ a $-\text{CH}_3$ [ppm]

Z uvedených hodnot je patrné, že chyba ab-initio výpočtu chemického stínění jader ^1H není velká. Pro methylové vodíky se experimentální údaj nachází uvnitř intervalu vymezeného výsledky výpočtů. V případě methyleny je vypočítaný chemický posun systematicky nadhodnocen o $\sim 0,2 - 0,3$ ppm. Tento údaj odpovídá vlastnostem použité výpočetní metody diskutovaným v článku [24].

Při odhadu chyby výpočtu chemického stínění vodíku $-\text{OH}$ je třeba vzít v úvahu také skutečnost, že metody funkcionálu hustoty přeceňují vzdálenosti mezi atomy zúčastněnými ve vodíkové vazbě o něco více než ostatní meziatomové vzdálenosti. Ve výpočetní části byla prokázána souvislost mezi vzdáleností O-H a chemickým posunem hydroxyly. Můžeme tedy očekávat,

že chemický posun hydroxylového protonu bude nadhodnocen poněkud více než chemické posuny ostatních vodíků.

Je vhodné zde také připomenout již citovaný chemický posunu hydroxylového protonu v plynném ethanolu, jehož hodnota $\delta_{\text{OH}}^{\text{plyn}} = 0,44$ ppm [1] je ve velmi dobrém souhlasu s výpočtenou průměrnou hodnotou $\delta_{\text{OH}}^{\text{E1}} = 0,38$ ppm. Na základě uvedených skutečností lze nadhodnocení chemického stínění hydroxylového protonu výpočtem odhadnout v řádu desetin ppm.

Ve skutečnosti jsou výsledky přístupu SOS-DFTP-IGLO oproti jiným dostupným metodám výpočtu tenzoru chemického stínění dosti přesné [24], ovšem použitím vztahu (4.6) pro získání chemického posunu relativní chyba vzroste v důsledku rozdílu blízkých čísel. Nutno podotknout, že posun rezonančních frekvencí atomových jader způsobený malými změnami v rozložení okolní elektronové hustoty je velice nepatrným jevem. Výpočet tenzoru chemického stínění je proto extrémně citlivý na kvalitu použitého funkcionalu, velikost zvolené báze a především na optimálnost vstupní geometrie.

8.3.2 Vliv okolního prostředí

Pro korektní zahrnutí všech možných vlivů na chemické stínění v klastrech ethanolu by bylo nutné podrobně studovat projevy přítomnosti okolních molekul – a to jak samotného ethanolu, tak rozpouštědla. V případě nepolárního hexanu však lze jeho interakci s klastry ethanolu považovat za efekt nižšího řádu než vliv nejbližších molekul ethanolu.

Možným pokračováním této práce by tedy bylo explicitní studium interakcí klastrů ethanolu s okolím. Implicitní model je v případě slabých interakcí nedostačující a poskytuje pouze řádový odhad těchto vlivů.

8.3.3 Odhad chyby experimentu

K největším chybám v experimentální části mohlo docházet v důsledku nesprávného určení koncentrace vzorku. Ukázalo se však, že její konkrétní hodnota má na srovnání výpočtů s experimentem jen malý vliv, neboť populace jednotlivých složek se s koncentrací mění jen málo.

Daleko důležitější se ukázalo samo složení směsi klastrů. Otázkou, zda v článku [3] byly uvažovány všechny podstatně zastoupené klastry se budu zabývat v následujícím odstavci.

8.3.4 Diskuse populací klastrů

Převzaté populace klastrů ethanolu odpovídají intenzitám nejsilnějších IR absorpčních pásů v oblasti hydroxylových vibrací. Je ovšem diskutabilní, zda IR spektra poskytují dostatečnou informaci o všech složkách zastoupených v daném vzorku.

V rešerši byl uveden graf 5.2 převzatý z citovaného článku, který zobrazuje vypočítané intenzity hydroxylových vibrací pro jednotlivé klastry. Můžeme si zde povšimnout několikanásobných rozdílů intenzit mezi lineárními a cyklickými klastry. Tyto rozdíly způsobují, že absorpce lineárních klastrů se v IR spektrech projevují jen slabě.

Pro ilustraci uvedeného tvrzení byl do rešerše zařazen obr. 5.1 taktéž převzatý z článku [3], kde můžeme pozorovat zřetelné rozšíření pásu C do oblasti vyšších frekvencí. To může (v porovnání s obr. 5.2) svědčit o přítomnosti nezanedbatelného procenta lineárních struktur.

Na úpatí široké pravé strany pásu C byl autory dokonce identifikován pás B, posléze přiřazený dimerům. Tato spektrální složka byla pro její nízkou intenzitu z další analýzy vyloučena. Ovšem vzhledem k předchozím úvahám toto vyloučení nemuselo být z hlediska skutečných populací ve vzorku oprávněné.

Zahrnutím lineárních struktur do teoretické směsi klastrů by jistě došlo k posunu předpovídané teplotní závislosti chemických posunů do oblasti nižších hodnot, jak naznačují údaje v tabulce 8.1. O velikosti těchto změn však bez znalosti příslušných populací není možné rozhodnout.

Způsob získání populací pásů jsem podrobně prostudoval a došel jsem k závěru, že intenzity pásů diferenčních spektrech mohly být zatíženy velkou chybou. Odhad této chyby však nebyl v citovaném materiálu proveden.

8.3.5 Shrnutí

Největší vliv na kvalitu srovnání v grafu na obr. 8.2 měla pravděpodobně systematická chyba zvolené výpočetní metody, nezanedbatelným příspěvkem mohl být rovněž efekt okolního prostředí.

Nevhodný tvar předpovídané teplotní závislosti pro vyšší koncentraci lze jednoznačně přiřadit převzatým populacím klastrů, neboť bylo ověřeno, že k „prohnutí“ křivky dochází pro libovolnou kombinaci reprezentativních chemických posunů.

8.4 Omezení metodického přístupu

K teoretickým výsledkům této práce patří poznatek, že změna Gibbsovy energie při tvorbě klastrů ve vakuu vztažená na jednu vodíkovou vazbu se téměř nemění s velikostí klastrů. Můžeme předpokládat, že vlivem okolního prostředí nedojde k významným změnám vzájemných energetických vztahů mezi klastry.

V kapalném ethanolu by tedy za normálních podmínek měly být zastoupeny prakticky všechny studované typy klastrů. Pro správnou teoretickou předpověď chemického posunu -OH v kapalném ethanolu by pak bylo třeba znát jejich procentuální zastoupení. Z praktického hlediska však není experimentální hledání populací všech typů klastrů adekvátním řešením tohoto problému.

Pokud by byl k dispozici vhodný termodynamický popis tohoto systému, mohli bychom chemický posun srovnatelný s experimentem vypočítat přímo na základě již dostupných údajů. Ovšem relevantní teoretický popis kapalného systému je dodnes velmi náročný.

Studium klastrů ethanolu pomocí kvantově chemických výpočetních metod poskytuje cenné informace o jejich strukturních vlastnostech a vzájemných energetických vztazích. V této práci bylo možné poměrně přesně stanovit chemické posuny odpovídající jednotlivým typům struktur.

Ab-initio metody však postrádají jakoukoliv dynamickou informaci o systému. Z důvodů uvedených již v úvodu není možné k získání této informace použít metod klasické molekulové dynamiky. Soběstačnou alternativu vysvětlující dynamické děje v kapalinách je proto nutné hledat až mezi metodami kvantové molekulové dynamiky.

9 Závěr

9.1 Výsledky výpočtů

Těžiště předkládané diplomové práce leží ve výpočtové části, ve které byly systematickým způsobem studovány klastry ethanolu od dimeru až po oktamer. V tomto rozsahu byly klastry ethanolu zkoumány vůbec poprvé.

Byly nalezeny dva různé monomery ethanolu, *trans* a *gauche*, a dva základní strukturní motivy pro vodíkovou vazbu typu $\text{O-H}\cdots\text{O}$ – *cyklický* a *lineární* klastr. K bližšímu zkoumání byly vybrány čtyři typy klastrů, které reprezentovaly možnost výskytu obou druhů monomerů v lineárních i cyklických strukturách. Možnost tvorby slabší vodíkové vazby $\text{C-H}\cdots\text{O}$ byla z důvodu nižší energetické stabilizace [4] v této práci pominuta.

První část práce věnovaná dimerům ethanolu sloužila především ke správné volbě výpočetní metody. Na základě srovnání několika přístupů byla pro výpočty větších struktur vybrána metoda B3LYP ve standardní bázi 6-31+G(d).

Zvolenou metodou bylo optimalizováno celkem 30 struktur klastrů ethanolu. Proběhlo vyhodnocení geometrických parametrů vodíkových vazeb a získané výsledky byly patřičně interpretovány. Délky kovalentních O-H vazeb se pohybovaly mezi $0,969 - 0,994 \text{ \AA}$ a bylo možné pozorovat jejich prodloužení v důsledku tvorby vodíkových můstků. Většina vzdáleností $\text{O}\cdots\text{O}$ se nacházela v rozmezí $2,72 - 2,82 \text{ \AA}$, přičemž tvorbou vodíkové vazby docházelo naopak k jejich zkrácení. Obě meziatomové vzdálenosti indikovaly silnější vodíkové můstky v cyklických strukturách.

Hodnoty vazebných úhlů $\text{O-H}\cdots\text{O}$ bylo možné nalézt (až na případ deformovaného cyklického trimeru) v intervalu $165 - 180^\circ$. Pro cyklické klastry se sudým počtem monomerních jednotek $2n$ byla nalezena symetrie grupy S_{2n} .

Postupem popsaným v teoretické části byly provedeny základní korekce výpočetních dat sestávající z kompenzace superpoziční chyby (BSSE) pomocí tzv. counter-poise correction (CPC) a zahrnutí deformační energie. Výsledkem byly opravené interakční energie jednotlivých klastrů.

Započtením energie nulových kmitů (ZPE) byla nalezena entalpie za nulové teploty. Přejít ke konečné teplotě se uskutečnil aplikací termodynamického modelu ideální plyn – tuhý rotátor – harmonický oscilátor (IG-RR-HO) podle schématu uvedeného v teoretické části. Postupně byly získány termodynamické veličiny související s tvorbou klastrů - změna entalpie, změna entropie a změna Gibbsovy energie. Použité vibrační frekvence byly pro každý účel škálovány příslušným faktorem podle [19].

V rámci daného přístupu entropický člen převážil zápornou změnu entalpie, čímž došlo k navýšení změny Gibbsovy energie až do kladných hodnot. Ačkoliv použitý model odpovídal situaci v silně zředěném plynu, bylo možné kvalitativní charakter výsledků považovat za správný. Vzhledem k prokazatelné existenci klastrů ethanolu byl pro kapalný stav dedukován menší příspěvek entropického členu.

Mezi studovanými strukturami *nebyl* nalezen výrazně preferovaný klastř, což je v rozporu s údaji uvedenými v člancích [1, 2, 3, 5], kde byl předpovídán dominantní výskyt cyklického pentameru. Žádný z výsledků této práce podobné skutečnosti nenaznačuje, bylo odhaleno pouze určité znevýhodnění lineárních struktur oproti cyklickým o 2–3 kcal/mol na jednu vodíkovou vazbu.

Metodou SOS-DFTP-IGLO, s použitím výměnného korelačního funkcionálu PW91 a standardní báze IGLO-III, byly pro danou sadu klastrů vypočteny tenzory chemického stínění jader ^1H , ^{13}C a ^{17}O . Takto ucelená informace o NMR parametrech klastrů ethanolu nebyla nalezena v žádné z citovaných publikací.

Získané chemické posuny pro jádra ^1H byly podrobně diskutovány a porovnány s ostatními parametry klastrů. Chemický posun hydroxylového protonu se dramaticky měnil s velikostí klastru v rozsahu 0 – 7,5 ppm. Byla prokázána *lineární souvislost* mezi délkou kovalentní vazby O-H a chemickým posunem δ_{OH} , jejíž konkrétní tvar mírně závisel také na typu klastru.

Chemické posuny vodíků ve skupinách $-\text{CH}_2-$ a $-\text{CH}_3$ se s velikostí klastru téměř neměnily, většina hodnot se pohybovala v intervalech 3,4 – 4,1 ppm, resp. 0,8 – 1,3 ppm.

9.2 Experimentální výsledky

Byla změřena teplotní závislost ^1H spekter pro dvě zvolené koncentrace ethanolu v hexanu. Nárůst chemického posunu při poklesu teploty byl interpretován vznikem klastrů ethanolu. Experimentální teplotní závislosti byly konzistentní s publikovanými údaji [2].

Z vlastností spektrální čáry hydroxylového protonu se podařilo odhadnout dobu života klastrů v řádu jednotek až desítek mikrosekund.

9.3 Poznatky získané porovnáním obou přístupů

V závěru práce byly porovnány výsledky výpočtů s experimentem. Chybějící dynamickou informaci o kapalném ethanolu jsme nahradili populacemi klastrů podle článku [3]. Teoreticky předpovídané teplotní závislosti se zřetelně lišily od naměřených.

V následné diskusi bylo zohledněno několik skutečností, které mohly přispět k pozorovaným odchylkám. Byly odhadnuty správnost zvolené výpočetní metody, nepřesnosti vzniklé v experimentální části, možný vliv okolního prostředí a kvalita přejímaných experimentálních údajů.

Největší vliv na odchylky výpočtů od experimentu byl přisouzen převzatým populacím klastrů. Na základě výsledků výpočtů bylo zpochybněno tvrzení z článku [3] o dominantních typech klastrů zastoupených v kapalném ethanolu.

V závěru diskuse byla naznačena alternativní možnost získání potřebné dynamické informace pomocí metod QM-MM.

9.4 Využití výsledků této práce

Vypočtené strukturní, energetické a NMR parametry představují ucelenou teoretickou informaci o vodíkových vazbách typu $\text{O-H}\cdots\text{O}$ v klastrech ethanolu. Tato práce může sloužit jako podklad pro pokročilejší studie zabývající se mezimolekulárními interakcemi v kapalinách.

Některé z výsledků této práce budou využity v laboratoři vysokofrekvenční magnetické rezonance na Katedře fyziky nízkých teplot MFF UK pro interpretaci experimentálních dat v plánovaných studiích NMR relaxací v kapalném ethanolu.

Literatura

- [1] Ferris, T. D.; Farrar, T. C. *Z. Phys. Chem.* **2000**, *214*, 1659-1670.
- [2] Ferris, T. D.; Farrar, T. C. *Mol. Phys.* **2002**, *100*, 303-309.
- [3] Murdoch, K. M.; Ferris, T. D.; Wright, J. C.; Farrar, T. C. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 5717-5724.
- [4] Dyczmons, V. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 2080-2086.
- [5] Huelsekopf, M.; Ludwig, R. *J. Mol. Liq.* **2000**, *85*, 105-125.
- [6] *Aldrich Advancing Science*. Katalog firmy Aldrich. Sigma-Aldrich Co., **2005**.
- [7] Günther, H. *NMR spectroscopy*. John Wiley & sons: Chichester, **1995**.
- [8] Skála, L. *Kvantová teorie molekul*. Karolinum: Praha, **1995**.
- [9] Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. McGraw-Hill: New York, **1989**.
- [10] Parr, R.G.; Yang, W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press: New York, **1989**.
- [11] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev. B* **1964**, *136*, 864-871.
- [12] Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev. A* **1965**, *140*, 1133-1138.
- [13] Kohn, W.; Becke, A. D.; Parr, R. G. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12974-12980.
- [14] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [15] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789.
- [16] Perdew, J. P.; Wang Y. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244-13249.
- [17] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, C.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Ciu, Q.; Morokuma, K.; Malik, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson,

- B. G.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98*, revision A.1; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, **1998**.
- [18] Irikura, K. K. *Appendix B – Essential Statistical Thermodynamics*. In *Computational Thermochemistry: Prediction and Estimation of Molecular Thermodynamics*. American Chemical Society: Washington, DC., **1998**.
- [19] Scott, A. P.; Radom, L. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16502-16513.
- [20] Kvasnica, J. *Statistická fyzika*. Academia: Praha, **1998**.
- [21] Levitt, Malcolm H. *Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance*. John Wiley & sons: Chichester, **2001**.
- [22] Mrázek, J. *Kvantově-chemické výpočty klastrů vody, hydratace molekul HCl a NH₃*. Diplomová práce na Matematicko-fyzikální fakultě Univerzity Karlovy na katedře chemické fyziky a optiky, **2004**.
- [23] Czernek, J. *Ab-initio výpočty NMR parametrů*. Disertační práce na Přírodovědecké fakultě Masarykovy Univerzity na katedře teoretické a fyzikální chemie, **2000**.
- [24] Malkin, V. G.; Malkina, O. L.; Casida, M. E.; Salahub, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5898-5908.
- [25] M. E. Casida, C. Daul, A. Goursot, A. M. Koster, L. G. M. Pettersson, E. Proynov, A. St-Amant, D. R. Salahub, H. Duarte, N. Godbout, J. Guan, K. Hermann, C. Jamorski, M. Leboeuf, V. G. Malkin, O. L. Malkina, M. Nyberg, L. Pedocchi, F. Sim, L. Triguero, A. Vela. *deMon Software*, **2001**.

Přílohy

A Tabulky dílčích energetických výsledků

TL	GL	TC	GC		TL	GL	TC	GC
$\Delta E_{\text{CPC}}^{\text{HB}}$					$\Delta E_{\text{def}}^{\text{HB}}$			
-5,19	-5,30	–	–	E2	0,14	0,17	–	–
-6,21	-6,38	-5,37	-5,47	E3	0,25	0,26	0,18	0,19
-6,39	-6,56	-7,07	-7,20	E4	0,26	0,26	0,32	0,35
-6,56	-6,70	-7,35	-7,51	E5	0,27	0,27	0,40	0,40
-6,69	-6,84	-7,56	-7,74	E6	0,28	0,29	0,40	0,39
-6,78	-6,92	-7,39	-7,63	E7	0,29	0,30	0,38	0,39
-6,86	-6,99	-7,47	-7,63	E8	0,29	0,30	0,45	0,38
kooperativita [%]					$\Delta\Delta H_0^{\text{HB}}$			
–	–	–	–	E2	-3,69	-3,79	-3,69	-3,79
18,2	19,2	2,8	2,7	E3	-4,56	-4,72	-4,07	-4,14
21,6	22,7	33,8	33,4	E4	-4,78	-4,88	-5,51	-5,56
24,7	25,1	37,8	38,5	E5	-4,93	-5,02	-5,71	-5,85
27,0	27,5	41,8	43,0	E6	-5,04	-5,14	-5,92	-6,10
28,7	29,0	39,0	40,9	E7	-5,14	-5,23	-5,79	-5,97
29,9	30,3	39,1	41,3	E8	-5,21	-5,31	-5,79	-6,01
$\Delta\Delta H_T^{\text{HB}}$					$T\Delta S^{\text{HB}}$			
-3,35	-3,45	-3,35	-3,45	E2	-7,85	-7,63	-7,85	-7,63
-4,26	-4,44	-3,98	-4,04	E3	-8,50	-8,72	-6,20	-6,16
-4,45	-4,60	-5,41	-5,48	E4	-8,46	-9,03	-7,08	-7,13
-4,61	-4,74	-5,57	-5,72	E5	-8,54	-8,97	-7,51	-7,94
-4,72	-4,86	-5,74	-5,91	E6	-8,89	-9,14	-8,03	-7,68
-4,82	-4,94	-5,57	-5,77	E7	-8,70	-9,08	-7,95	-8,02
-4,88	-5,01	-5,56	-5,78	E8	-8,83	-8,91	-8,12	-8,19

Tab. A.1: *Klastry ethanolu – energetické parametry* [kcal/mol]

B Tabulky geometrických parametrů

$R(\text{O}\cdots\text{O}) [\text{Å}]$				$A(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}) [^\circ]$				
TL	GL	TC	GC		TL	GL	TC	GC
2,870	2,867	—	—	E2	173,2	172,0	—	—
—	—	2,785	2,782	E3	—	—	148,3	148,6
2,817	2,808	2,781	2,779		177,3	173,7	153,7	152,4
2,808	2,809	2,772	2,785		169,3	169,4	149,5	150,6
—	—	2,746	2,740	E4	—	—	168,3	167,8
2,820	2,809	2,745	2,741		177,6	173,3	168,9	168,9
2,758	2,756	2,747	2,743		174,8	175,1	168,0	167,6
2,810	2,813	2,746	2,739		173,4	172,4	168,5	168,5
—	—	2,758	2,750	E5	—	—	175,0	174,0
2,818	2,808	2,738	2,728		177,8	174,0	178,4	177,6
2,762	2,755	2,731	2,724		175,0	173,9	176,9	175,3
2,760	2,756	2,732	2,727		176,5	175,9	175,9	174,9
2,809	2,812	2,736	2,730		174,3	173,9	179,4	177,4
—	—	2,734	2,727	E6	—	—	177,0	178,0
2,814	2,803	2,738	2,727		178,2	174,0	177,2	177,5
2,759	2,751	2,736	2,726		174,9	175,0	177,4	177,7
2,763	2,754	2,738	2,727		177,9	176,6	177,1	177,8
2,755	2,751	2,738	2,726		176,8	176,8	177,4	177,8
2,806	2,806	2,736	2,726		174,5	173,1	177,1	178,0
—	—	2,738	2,728	E7	—	—	178,2	175,7
2,815	2,804	2,738	2,727		177,7	173,9	173,7	176,4
2,756	2,749	2,739	2,729		175,6	174,9	174,5	176,7
2,757	2,750	2,739	2,731		177,9	176,2	176,4	175,9
2,757	2,751	2,737	2,727		177,2	176,6	176,1	175,7
2,754	2,750	2,736	2,730		177,3	177,2	176,5	177,4
2,807	2,808	2,743	2,729		175,1	174,0	177,3	177,4

–	–	2,740	2,728	E8	–	–	173,6	175,4
2,813	2,803	2,735	2,724		178,6	174,1	173,5	175,4
2,756	2,748	2,735	2,722		175,9	175,9	173,0	174,1
2,754	2,748	2,735	2,726		177,1	177,0	173,2	174,6
2,753	2,745	2,735	2,724		178,1	176,9	173,1	174,2
2,754	2,746	2,737	2,726		177,3	177,3	173,2	174,5
2,755	2,750	2,736	2,730		177,3	177,8	173,1	175,3
2,805	2,806	2,735	2,725		175,3	174,5	174,0	175,2

Tab. B.1: *Klastry ethanolu – geometrické parametry vodíkových vazeb*

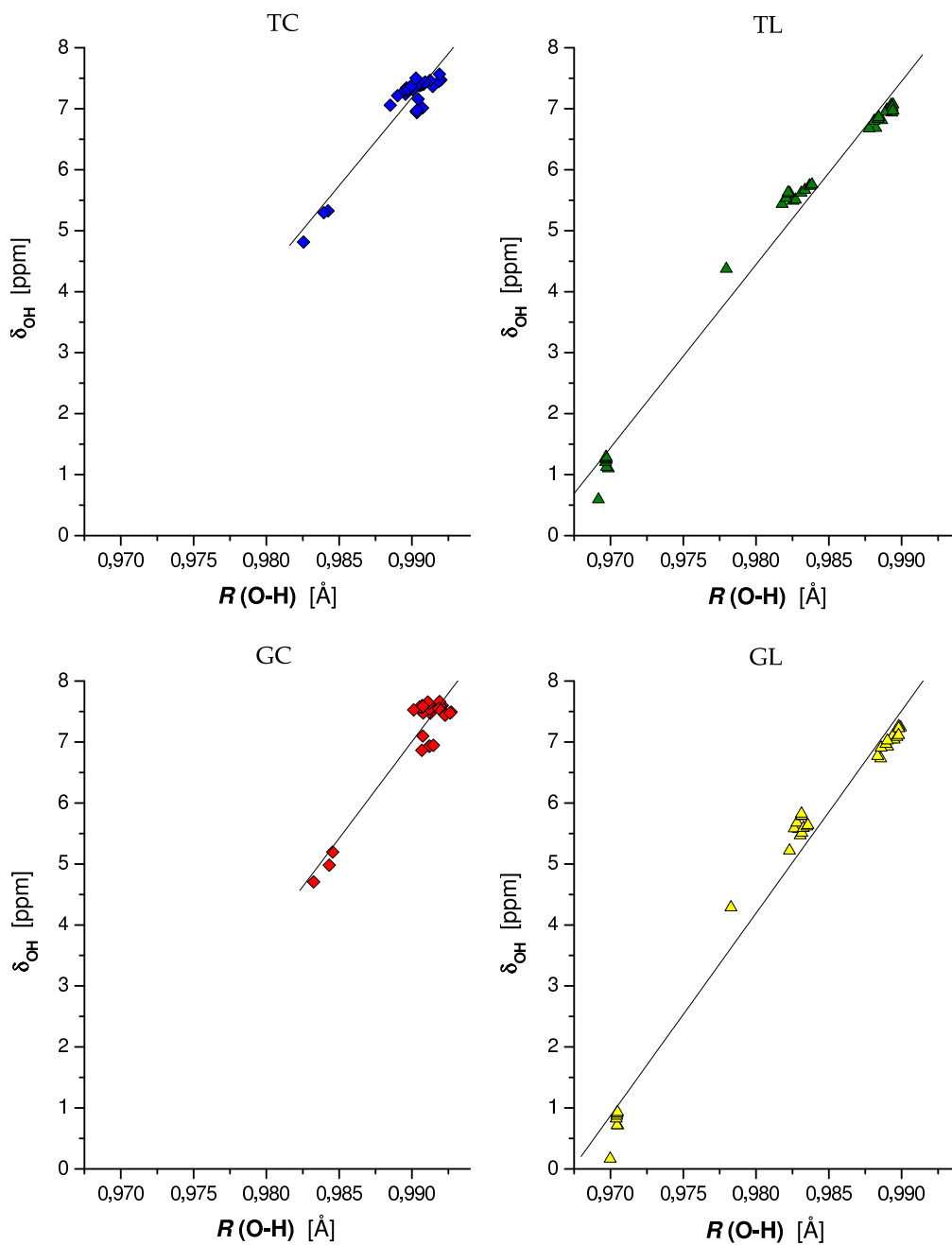
	TL	GL	TC	GC		TL	GL	TC	GC
E1	0,9692	0,9700	–	–					
E2	0,9699	0,9705	–	–					
	0,9780	0,9783	–	–					
E3	0,9697	0,9705	0,9826	0,9832					
	0,9825	0,9829	0,9842	0,9843					
	0,9827	0,9823	0,9839	0,9846					
E4	0,9697	0,9704	0,9903	0,9912	E7	0,9697	0,9705	0,9912	0,9913
	0,9818	0,9826	0,9907	0,9912		0,9822	0,9831	0,9896	0,9906
	0,9882	0,9886	0,9903	0,9907		0,9884	0,9889	0,9901	0,9919
	0,9831	0,9830	0,9903	0,9915		0,9890	0,9896	0,9905	0,9908
E5	0,9697	0,9704	0,9904	0,9907		0,9889	0,9894	0,9909	0,9912
	0,9821	0,9828	0,9914	0,9922		0,9894	0,9897	0,9903	0,9912
	0,9878	0,9883	0,9920	0,9927		0,9837	0,9835	0,9885	0,9918
	0,9886	0,9890	0,9918	0,9923	E8	0,9697	0,9705	0,9897	0,9907
	0,9834	0,9831	0,9919	0,9926		0,9822	0,9831	0,9898	0,9912
E6	0,9697	0,9704	0,9909	0,9918		0,9884	0,9890	0,9896	0,9911
	0,9823	0,9831	0,9906	0,9919		0,9893	0,9899	0,9896	0,9907
	0,9881	0,9886	0,9908	0,9921		0,9894	0,9898	0,9895	0,9907
	0,9884	0,9893	0,9906	0,9919		0,9894	0,9898	0,9890	0,9905
	0,9893	0,9895	0,9905	0,9919		0,9894	0,9898	0,9897	0,9901
	0,9837	0,9833	0,9906	0,9919		0,9838	0,9836	0,9900	0,9908

Tab. B.2: *Klastry ethanolu – délka kovalentní vazby O-H [Å]*

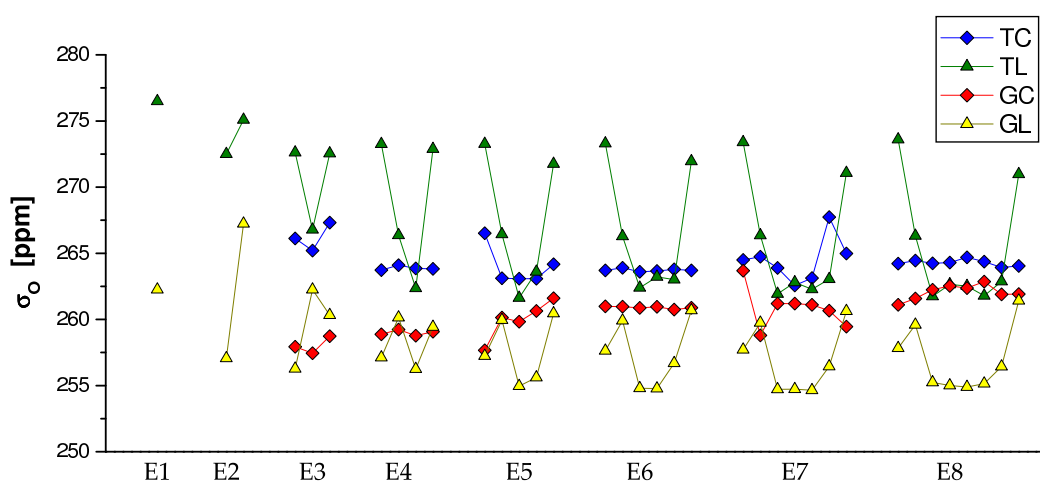
C Tabulky NMR parametrů

	TL	GL	TC	GC	
E1	0,593	0,168	–	–	$\sigma_{\text{TMS}}^{\text{H}} = 31,146 \text{ ppm}$
E2	1,104	0,714	–	–	
	4,373	4,290	–	–	
E3	1,126	0,717	4,813	4,707	
	5,490	5,573	5,326	4,981	
	5,509	5,220	5,297	5,195	
E4	1,209	0,827	6,958	6,930	E7
	5,440	5,584	7,014	6,932	1,278
	6,686	6,732	6,938	6,863	0,914
	5,621	5,470	6,974	6,946	7,465
E5	1,243	0,870	7,159	7,099	7,472
	5,536	5,677	7,365	7,484	5,610
	6,675	6,769	7,473	7,491	5,792
	6,812	6,927	7,446	7,439	7,238
	5,668	5,513	7,567	7,475	6,865
E6	1,262	0,904	7,430	7,582	6,968
	5,618	5,782	7,383	7,575	7,309
	6,802	6,909	7,400	7,599	7,394
	6,833	7,043	7,387	7,585	7,477
	6,938	7,039	7,379	7,588	6,950
	5,743	5,590	7,403	7,594	7,104
					7,438
					7,583
					6,971
					7,083
					7,502
					7,542
					5,736
					5,615
					7,058
					7,550
					E8
					1,291
					0,933
					7,300
					7,568
					5,628
					5,826
					7,353
					7,627
					6,859
					7,025
					7,336
					7,657
					7,065
					7,238
					7,340
					7,576
					7,072
					7,260
					7,301
					7,599
					7,028
					7,226
					7,214
					7,573
					6,969
					7,113
					7,322
					7,526
					5,758
					5,638
					7,370
					7,585

Tab. C.1: *Klastry ethanolu – chemický posun hydroxylových protonů* [ppm]

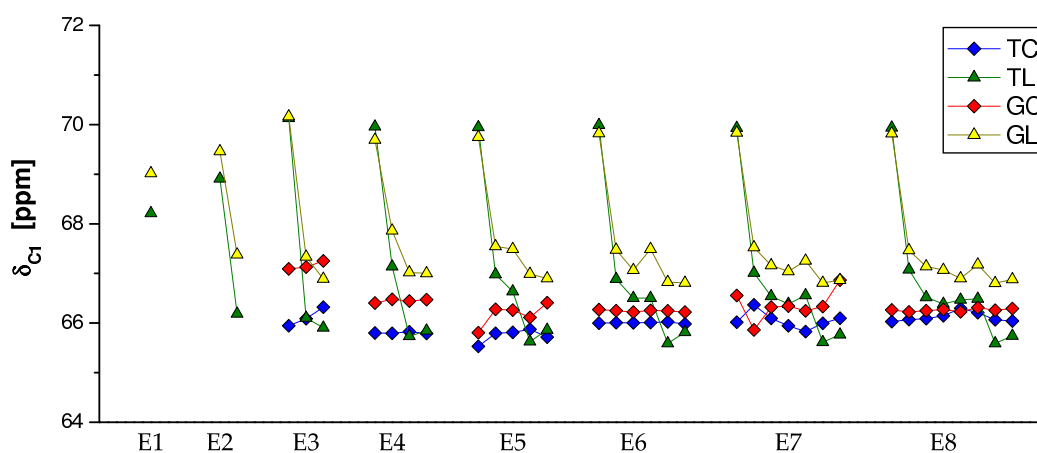
Obr. C.1: Lineární vztah mezi $R(\text{O-H})$ a δ_{OH}

	TL	GL	TC	GC		TL	GL	TC	GC
E1	276,49	262,25	—	—					
E2	272,50	257,06	—	—					
	275,09	267,23	—	—					
E3	272,61	256,27	266,12	257,93					
	266,78	262,25	265,20	257,44					
	272,55	260,32	267,31	258,73					
E4	273,25	257,12	263,73	258,87	E7	273,39	257,71	264,50	263,69
	266,36	260,14	264,10	259,23		266,35	259,75	264,73	258,79
	262,35	256,25	263,86	258,77		261,92	254,71	263,89	261,20
	272,88	259,43	263,82	259,07		262,80	254,73	262,56	261,20
E5	273,26	257,23	266,51	257,66	262,28	254,65	263,13	261,11	
	266,43	259,96	263,11	260,14	263,04	256,44	267,74	260,66	
	261,63	254,96	263,08	259,82	271,07	260,62	264,99	259,45	
	263,60	255,61	263,08	260,63	E8	273,60	257,83	264,22	261,10
	271,75	260,46	264,17	261,61		266,32	259,60	264,45	261,58
E6	273,30	257,63	263,70	260,99		261,74	255,24	264,24	262,24
	266,29	259,91	263,91	260,97		262,65	255,01	264,29	262,53
	262,39	254,80	263,60	260,87		262,52	254,90	264,69	262,37
	263,22	254,77	263,66	260,95	261,79	255,15	264,37	262,86	
	263,01	256,69	263,78	260,75	262,87	256,44	263,92	261,90	
	271,95	260,69	263,70	260,88	270,97	261,42	264,04	261,91	



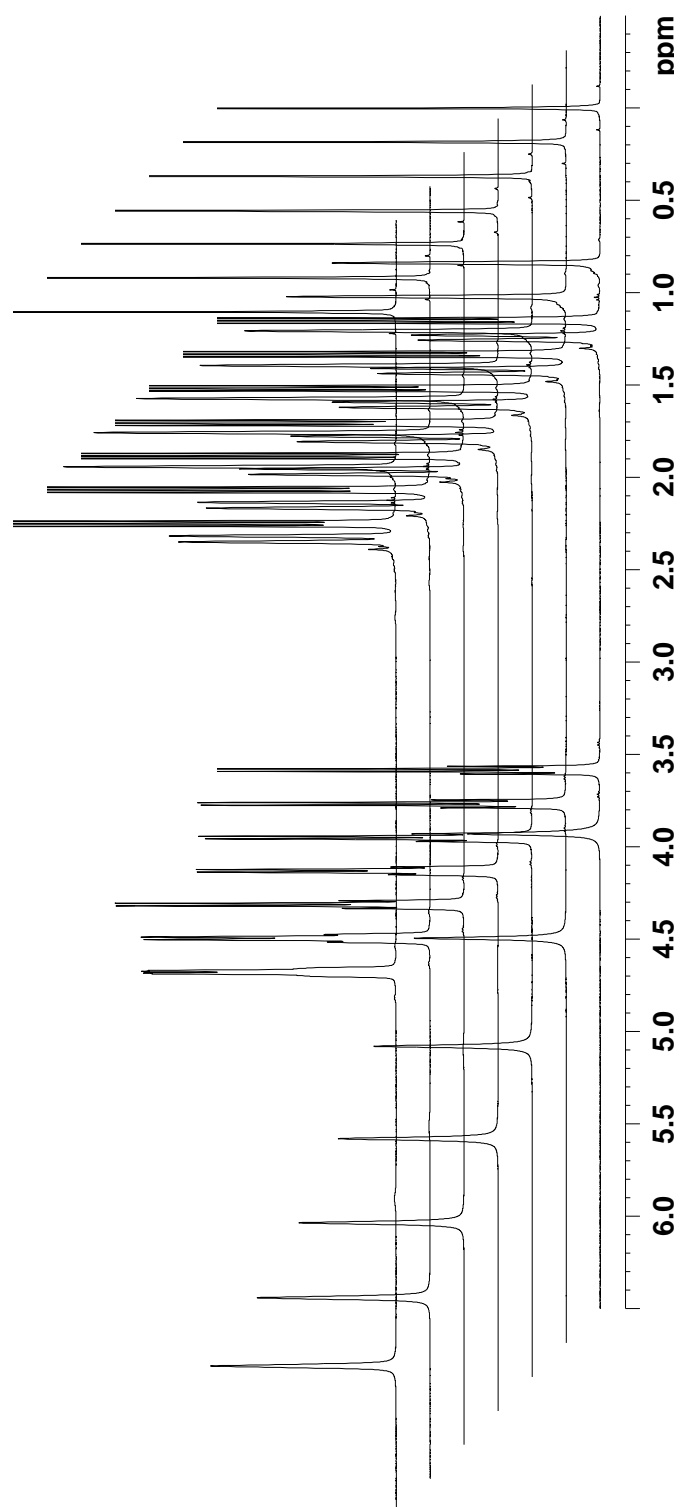
Tab. C.2: Klastry ethanolu – izotropní chemické stínění kyslíku [ppm]

	TL	GL	TC	GC	
E1	68,21	69,02	—	—	$\sigma_{\text{TMS}}^{\text{C}} = 179,74 \text{ ppm}$
E2	68,91	69,46	—	—	
	66,19	67,38	—	—	
E3	70,13	70,16	65,95	67,09	
	66,10	67,34	66,09	67,13	
	65,90	66,89	66,32	67,25	
E4	69,96	69,69	65,80	66,40	E7
	67,14	67,86	65,79	66,48	69,93
	65,73	67,02	65,83	66,44	67,01
	65,85	67,00	65,79	66,47	66,54
					67,16
					66,09
					66,32
					66,39
					67,04
					65,95
					66,34
E5	69,95	69,75	65,53	65,81	66,56
	66,98	67,55	65,79	66,28	67,26
	66,64	67,49	65,81	66,26	65,83
	65,63	66,99	65,87	66,11	66,25
	65,86	66,90	65,72	66,41	65,62
					66,81
					65,99
					66,33
E6	69,99	69,82	66,00	66,27	65,76
	66,89	67,47	66,01	66,25	66,87
	66,50	67,07	66,01	66,22	66,10
	66,50	67,49	66,01	66,26	66,87
	65,59	66,83	66,02	66,25	66,27
	65,82	66,81	65,98	66,22	67,08
					67,47
					66,07
					66,22
					66,52
					67,14
					66,09
					66,25
					66,39
					67,07
					66,15
					66,27
					66,39
					67,07
					66,15
					66,27
					66,47
					66,90
					66,29
					66,23
					66,49
					67,18
					66,21
					66,31
					65,59
					66,80
					66,07
					66,26
					65,74
					66,88
					66,04
					66,29

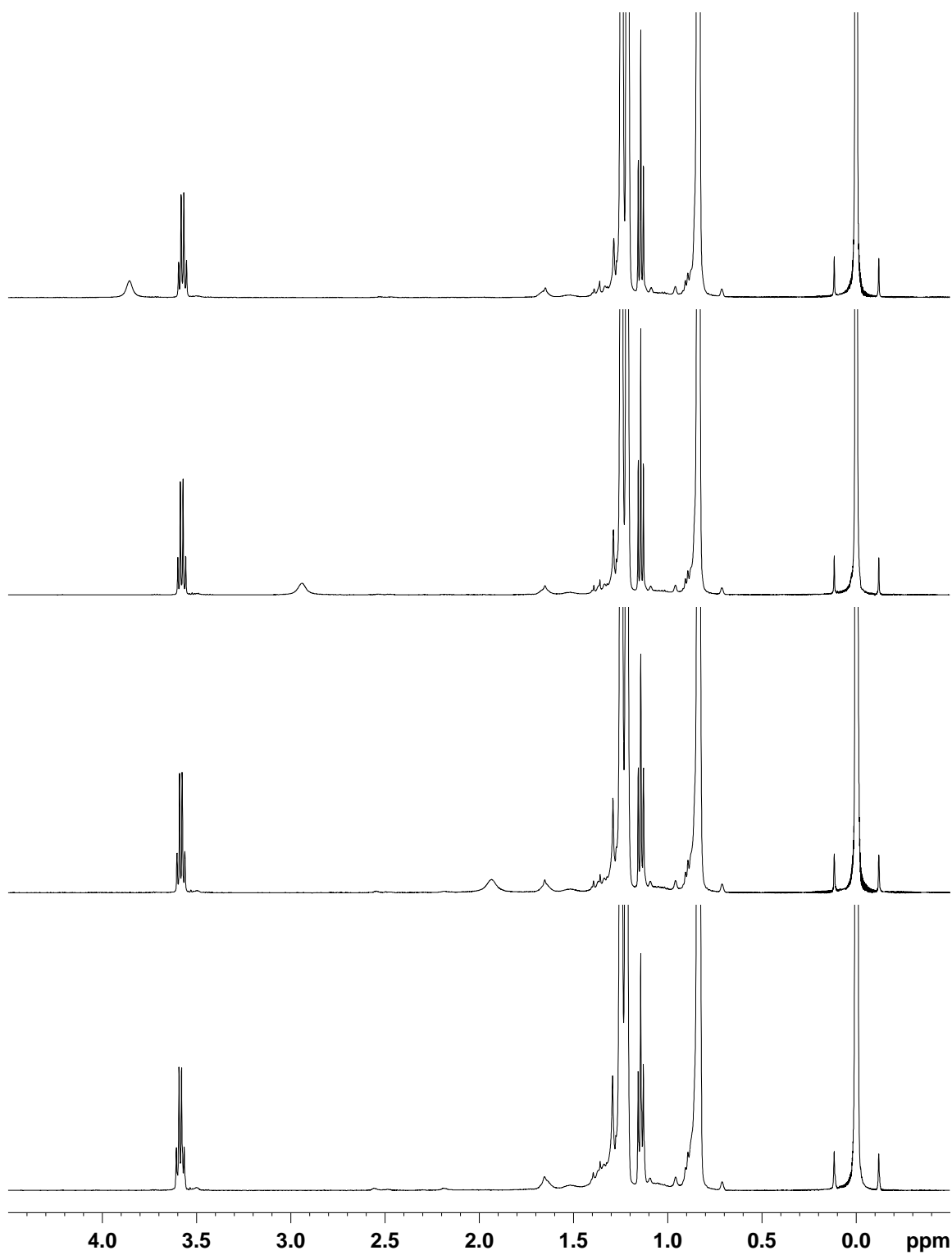


Tab. C.3: Klastry ethanolu – chemický posun uhlíku C1 (methylen) [ppm]

D Teplotní závislosti ^1H spekter



Obr. D.1: Teplotní závislost ^1H spekter – 3,75% ethanolu v hexanu



Obr. D.2: Teplotní závislost ¹H spekter – 0,47% ethanolu v hexanu