

# Kvantově chemické výpočty molekul

D. Horák, V. J. Schreib, J. Šrámek,

[horak.daniel.80@gmail.com](mailto:horak.daniel.80@gmail.com), [schreibvj@jirovcovka.net](mailto:schreibvj@jirovcovka.net),  
[kubca.sramek@gmail.com](mailto:kubca.sramek@gmail.com)

Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, Dolejškova 2155/3

Garant: Mgr. Mikuláš Matoušek

## **abstrakt:**

V našem projektu jsme studovali fyzikálně-chemické vlastnosti molekul řešením Schrödingerovy rovnice, především Hartree-Fockovou metodou. Pomocí výpočtů v programu Psi4 jsme ověřili základní poučky platné v chemii, jako je tvar disociačních křivek a průběh reakcí.

## **1. Úvod:**

S postupným navyšováním výpočetní kapacity počítačů je čím dál víc časově a finančně výhodné modelovat reakce v počítači místo zdlouhavé práce v laboratoři. Nejčastěji počítané charakteristiky molekul jsou jejich energie, geometrie, spektrální vlastnosti nebo elektronické struktury (řád vazby). Tyto způsoby se používají zejména k předpovídání vlastností obtížně syntetizovatelných látek (například ve vývoji léků nebo pro výrobu molekulární elektroniky), kdy je výhodnější zkoumané látky nejdříve vymodelovat.

Počítače můžeme taktéž využít na zkoumání mechanismů reakcí nebo na vysvětlování molekulového spektra. Vzhledem k různým aproximacím (nepřesnostem) je vždy vhodné výsledky ověřit experimentální metodou.

## 2. Teorie:

### 2.1 Schrödingerova rovnice:

Schrödingerova rovnice (dále SR) je pohybová rovnice nerelativistické kvantové teorie. Jejím základem je tzv. vlnová funkce popisující pohyb částice ( $\Psi$ ). (Matoušek 2023)

$$\hat{H}\psi(\vec{x}) = E\psi(\vec{x})$$

Vzhledem k tomu, že se  $\Psi$  u většiny stabilních systémů časem nemění, můžeme počítat s tzv. bezčasovou Schrödingerovou rovnicí. Ta na pravé straně obsahuje  $\Psi$  násobenou celkovou energií systému ( $E$ ) a na levé straně operátor Hamiltoniánu působící na  $\Psi$  (hamiltonián popisuje dynamiku systému). (Matoušek 2023)

Vzhledem k tomu, že bezčasová SR je prakticky analyticky neřešitelná, je třeba ji řešit numericky pomocí počítače. V praxi se k těmto výpočtům využívají iterační metody, kdy se vezme počáteční odhad vlnové funkce a postupně se odpočítává optimalizovaná vlnová funkce s celkovou energií. (Matoušek 2023)

### 2.2 Hartree-Fockova aproximace:

HF je způsob výpočtu patřící mezi ab initio (metody zkoumající vlnové funkce). Uvažuje o částicích jako o nezávislých složkách, které jsou ovlivněné pouze aproximovaným elektrickým potenciálem oblaku elektronových orbitalů v molekule. (Plačková, 2016)

$$\hat{H}_{mol} = \hat{T} + \hat{V}_{e-j} + \hat{V}_{e-e}$$

Mezi její hlavní výhody patří převod víceelektronové SR do jednoelektronových rovnic vyjadřujících jednoelektronovou vlnovou funkci. Tato funkce se nazývá orbital, popisuje chování daného elektronu a určuje tzv. orbitální energii. (Plačková, 2016)

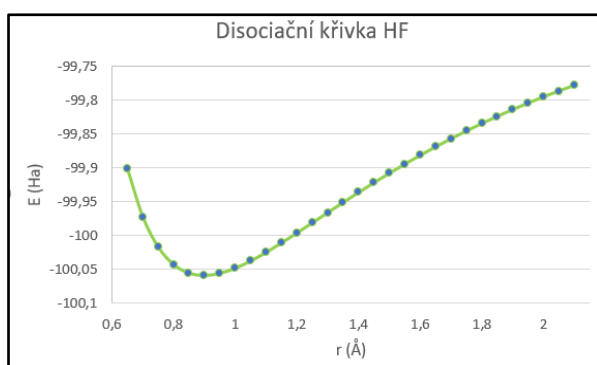
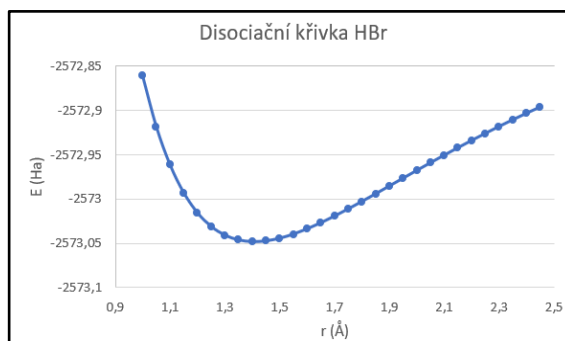
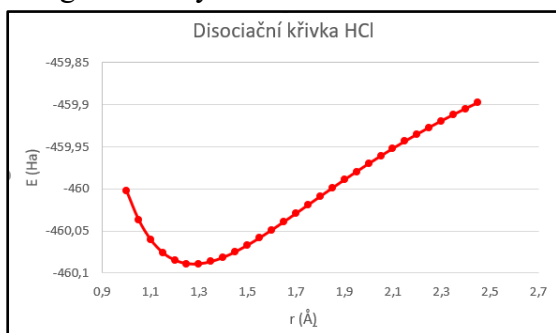
Nezávislost výpočtů je narušována interakcemi mezi elektrony  $\rightarrow$  tvary orbitalů, které se mění v závislosti na pohybu ostatních částic v námi počítaném systému. Z důvodu minimalizace

nepřesnosti a chybovosti se řešení provádí iterativně, kdy se v každém kroku upřesňuje elektrický potenciál prostoru, ve kterém se pohybuje daná částice. (Plačková, 2016)

### 3. Výpočty

#### 3.1 Disociační křivky:

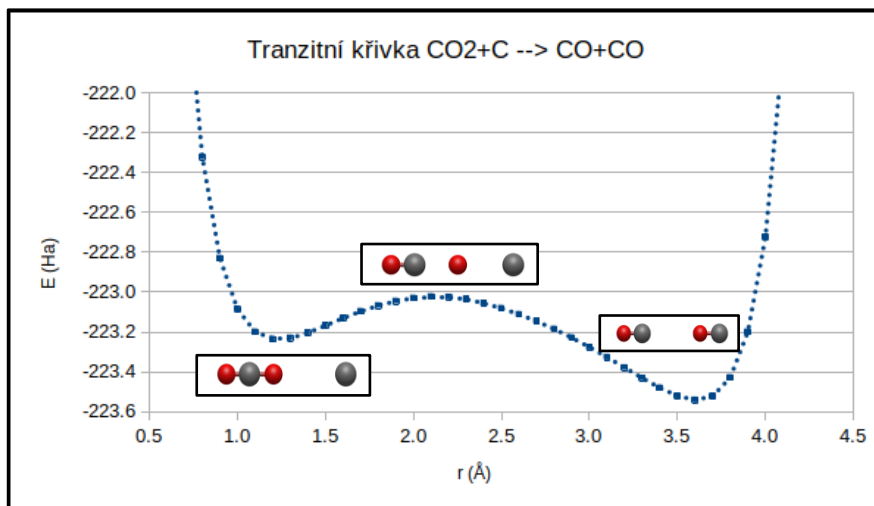
Disociační křivka vyjadřuje vazebnou energii  $E$  [ $\text{Ha} = 27,21 \text{ eV}$ ] ve vazbě mezi částicemi vzhledem k vzdálenosti  $r$  [ $\text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ]. Ověřili jsme pomocí výpočtů, že většina křivek diatomických molekul má podobný průběh, odlišný v poloze, hloubce a šířce minima (odpovídající délce, energii a tuhosti vazby). Na grafech jsou vidět křivky pro tři různé halogenovodíky.



#### 3.2 Tranzitní křivka

Tranzitní křivka, neboli reakční koordináta, popisuje průběh reakce od reaktantů k produktům. Při vykreslení grafu energie v systému v závislosti na vzdálenosti mezi atomy

dostaneme následující obrázek. V něm vidíme dvě minima odpovídající reaktantům, produktům a jedno maximum odpovídající tranzitnímu stavu.



## 4. Závěr

V průběhu projektu jsme se seznámili s výpočetními metodami kvantové chemie (se Schrödingerovou rovnicí a Hartree-Fockovou metodou). Pomocí nich jsme určili disociační křivky a rovnovážné polohy atomů v molekulách. Dále jsme prozkoumali tranzitní křivku přechodu oxidu uhličitého na oxid uhelnatý.

## Poděkování

Děkujeme především našemu vedoucímu Mgr. Mikulášovi Matouškovi za odbornou pomoc a diskuzi, dále FJFI a ČVUT za organizaci a uskutečnění akce Týdne vědy na Jaderce.

## Reference

1. PLÁČKOVÁ, Bc. Lydie. *Použitelnost výpočetních metod kvantové chemie pro studium interakcí v biologických systémech*. Diplomová práce. České Budějovice: Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích Přírodovědecká fakulta, 2016.
2. MATOUŠEK, Mikuláš. Počítáme kvanta. In: *Fyzikální korespondenční seminář XXXVI ročník - 2022/2023*. Praha: Nakladatelství MFF UK MatfyzPress, 2023, s. 151-153. ISBN 978-80-7378-493-5.