# Praktikum z kvantové chemie

J. Chalabala, D. Hollas, P. Slavíček

# Obsah

1	Superpočítače aneb High-performance computing	3
	1.1 Trochu z počítačové historie	. 3
	1.2 Superpočítače a počítačové klastry	. 3
	1.3 Výpočetní možnosti českých vědců	. 4
	1.4 Výpočetní možnosti VŠCHT	. 5
2	2 Úvod do systému Linux pro chemiky	6
	2.1 Připojení ke klastru ALTIX	. 6
	2.2 Přenos souborů mezi počítačem a klastrem	. 7
	2.3 Nebojme se příkazové řádky	. 9
	2.3.1 Práce s adresáři:	. 10
	2.4 Práce se soubory	. 10
	2.4.1 Přesměrování vstupu a výstupu příkazů	. 11
	2.4.2 Práce s textovými soubory	. 12
	2.4.3 Užitečné tipy	. 14
3	S Stavba a vizualizace molekul	15
	3.1 Formát zápisu molekulové geometrie	. 15
	3.2 Stavba molekuly v programu Molden	. 16
4	Úvod do programu ORCA	19
	4.1 Instalace	. 19
	4.2 Spuštění programu	. 19
	4.3 První výpočty	. 20
	4.4 Optimalizace molekuly a výpočet frekvencí	. 22
	4.5 Výpočet disociační energie	. 23
	4.6 Výpočet excitačních energií	. 23
	4.7 Paralelizace výpočtu	. 24
5	Energetický profil chemické reakce	25
6	Výpočty disperzních interakcí	29
	<b>6.1</b> Vypocet vazebne metodou HF	. 29
	6.1       Vypocet vazebne metodou HF         6.2       Korekce na BSSE	. 29 . 29
	<ul> <li>6.1 Vypocet vazebne metodou HF</li> <li>6.2 Korekce na BSSE</li> <li>6.3 Korekce disperzních interakcí v DFT metodách</li> </ul>	. 29 . 29 . 30

7	Železité ionty v roztoku: struktura, termodynamika a spektroskopie	<b>32</b>
	7.1 Výpočet elektronové strukturu komplexu	32
	7.1.1 Aproximace vnitřních elektronů	33
	7.2 Solvatační energie	33
	7.3 Výpočet redoxního potenciálu	34
	7.4 Zobrazení molekulových orbitalů	34
	7.5 Výpočet UV spektra	36
	7.6 Výpočet XAS spektra	37
8	Výpočet disociační konstanty kyseliny benzoové	39
9	Výpočet standardního elektromotorického napětí článku chinon/hydrochi-	11
		TI
10	Výpočty parametrů NMR a EPR spektroskopie	42
	10.1 Výpočty NMR stínících parametrů	42
	10.2 Chemický posun vodíku v methanu	42
	10.3 Určování struktury organických radikálů pomocí EPR parametrů	43
11	Výpočty s relativistickými efekty	45
	11.1 Struktura halidů přechodných kovů	46
12	Zadání samostatných prací	49
13	Seznamy	51
	13.1 Příkazy v linuxu	51
	13.2 Rozpouštědla pro model COSMO	51

## Několik slov úvodem

Tento text je určen jako podpůrný materiál pro studenty předmětu "Praktikum z kvantové chemie"vyučovaného na VŠCHT Praha jako praktický doplněk k předmětu "Kvantová chemie". Text by měl čtenáře-studenta během několika hodin praktického cvičení uvést do praxe současné kvantové chemie, měl by mu umožnit provádět samostatně či jemně asistovaně základní kvantově-chemické výpočty.

Misí kvantové chemie je řešit elektronovou Schrödingerovu rovnici:

$$\hat{H}_{el}\Psi = E_{el}\Psi \tag{1}$$

pro zadanou molekulární geometrii. Jakkoliv se může zdát, že jde o monotónní a v zásadě jednoduchou úlohu, není tomu tak. V řešení Schrödingerovy rovnice je obsažen klíč k velké části materiálního světa a tomu odpovídá i náročnost a rozmanitost kvantové chemie. Výpočty elektronové energie nám umožňují najít geometrie či konformační struktury molekul, reakční energie, bariéry chemických reakcí a tím i jejich mechanismus či třeba strukturu krystalů či kapalin, vlnová funkce nás pak informuje o rozložení náboje v molekulách a je v ní obsažen klíč k mnoha spektroskopiím. Výpočetní nároky pro řadu v principu spočitatelných úloh se ale snadno mohou ocitnout mimo rozumné meze. Nalézt vhodný kompromis mezi přesností výpočtu a výpočetními nároky není vždy jednoduché a vyžaduje jako jakákoliv jiná činnost určitou praktickou zkušenost.

Již dávno neplatí, že by kvantová chemie byla doménou kvantových chemiků. Výpočty se většinou neprovádí s tužkou a papírem, ale většinou je možné se spolehnout na více či méně komfortní softwarové prostředky. Uživatel se tak ocitá v pozici řidiče automobilu, který nutně nepotřebuje znát detaily o převodovém systému či palivové nádrži. To na jednu stranu usnadňuje situaci, na druhou stranu tato snadnost s sebou nese i určité riziko. Alespoň základní znalost principů je proto velmi žádoucí i pro ty, kteří metody kvantové chemie budou využívat jen jako doplňkový nástroje.

Existuje velká řada kvantově-chemických programů, jejich neúplný seznam naleznete například na stránkách wikipedie pod heslem *List of quantum chemistry and solid-state physics software*.

V tomto textu jsme se rozhodli využít kvantově-chemického balíčku ORCA vyvíjeného na Univerzitě v Bonnu a později v Ústavu Maxe Plancka v Mülheimu. Vedlo nás k tomu několik důvodů. Především je to program stále živý a vyvíjený. Obsahuje velkou škálu kvantověchemických metod, řadu z nich ve velmi kvalitních implementacích. Je uživatelsky příjemný a slušně kompatibilní s ostatními kvantově-chemickými programy. Velkou výhodou je pak skutečnost, že tento program je volně přístupný pro akademickou komunitu. Posluchač si jej tak může nainstalovat i na svůj počítač a dále jej využívat.

U čtenáře předpokládáme znalost základů kvantové chemie zhruba v rozsahu Skript kvantové chemie, která jsou ke stažení na stránkách Ústavu fyzikální chemie v sekci předmětů magisterského studia.

Pro další informace k programu ORCA nechť pak čtenář využije manuál, k nalezení například na stránkách www.cec.mpg.de/media/Forschung/ORCA/. Vhodné jsou také stránky *ORCA Input Library*, které jsou rozděleny podle sekcí obsažených ve vstupních souborech a podle typů jednotlivých výpočtů.

V textu jsou použity aktivní webové odkazy na programy a návody, které jsou dále doporučeny používat při čtení těchto skript a vypracování úkolů.

## 1 Superpočítače aneb High-performance computing

## 1.1 Trochu z počítačové historie

Když se řekne počítač, vybaví se nám automaticky nějaká krabička, kterou je třeba zapojit do elektřiny, aby fungovala. První počítače ale byly mechanické. Zřejmě první takovýto stroj postavil už v roce 1860 Charles Babbage. Jeho motivace byla v té době prostá, potřeboval urychlit a zpřesnit výpočty tabulek matematických funkcí. Teprve s vynálezem elektronkových počítačů, a později tranzistorů, byla řeč počítačů převedena do elektrických nul a jedniček.

Již od počátku byla počítačová technologie spojena s vojenstvím. Během první a druhé světové války se pomocí nich na bojišti počítaly trajektorie. Spojenci zase během druhé světové války stavěli počítače specializované na prolomení německého šifrovacího stroje enigma. Dostatečná výpočetní síla byla tehdy doslova otázkou života a smrti. Koneckonců i počátky Internetu jsou ve vojenské síti Arpanet.

Vědecké využití ale také nezůstávalo pozadu a kvantová chemie a molekulové simulace patřily mezi první uživatele. Jednou z prvních aplikací byl koneckonců výpočet stavové rovnice tuhých koulí pomocí Metropolisova Monte Carlo algoritmu. Na tomto slavném článku<sup>1</sup> nazvaném *Equation of State Calculations by Fast Computing Machines* se kromě Metropolise (který prý na něm mnoho neudělal) podílel také otec vodíkové pumy Edward Teller (můžete znát také z Jahnova-Tellerova efektu, či BET izotermy).

I když se na cvičeních budeme zabývat pouze kvantovou chemií, je dobré si uvědomit obrovskou šíři oblastí, ve které se uplatňují počítačové simulace a výpočty (pomiňme nyní grafické renderování filmů). Stačí se podívat na názvy výzkumných programů probíhajících na českém superpočítači Salomon v Ostravě.

- IT pro řešení krizových situací
- Numerické modelování pro řešení inženýrských problémů
- HPC knihovny a Superpočítání pro průmysl
- Modelování pro nanotechnologie
- IT pro zpracování znalostí
- Metody soft computing s aplikacemi pro superpočítač
- Rozpoznávání a prezentace informací z multimediálních dat
- Bezpečné a spolehlivé architektury, sítě a protokoly

## 1.2 Superpočítače a počítačové klastry

Architektura jednoduchého výpočetního klastru může být schematicky znázorněna takto:

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Slavný článek se pozná snadno, má svou vlastní stránku na wikipedii.



Klastr je tvořen z řídící jednotky (**serveru**), na kterou se vzdáleně přes síť připojují jednotliví uživatelé a zadávají výpočty. Zadané úlohy poté server posílá na jednotlivé **výpočetní uzly** (nódy), na kterých probíhají samotné výpočty. O správnou alokaci prostředků se stará tzv. frontový systém.

V nejjednodušším případě mohou být uzly tvořeny obyčejnými stolními počítači, které ale zabírají zbytečně moc místa. Většinou se tedy používá tzv. rackové uspořádání, kdy jsou server i jednotlivé výpočetní uzly v jedné velké skříni. Čím větší je výpočetní výkon, tím se produkuje více odpadního tepla, a efektivní chlazení je tedy velmi důležité.

Superpočítač je potom soubor mnoha takovýchto klastrů. Není to ale tak jednoduché. Kromě toho, že musí být velmi dobře propojeny, je architektura jednotlivých skříní složitější. Je totiž potřeba vměstnat co nejvíce výpočetní síly do co nejmenšího prostotu, jinak by se nám počítač nevlezl ani do velké haly. Takový systém již není možno chladit pouze vzduchem. Jako chladivo může sloužit například voda.

Pojďme si přiblížit výpočetní sílu dnešních superpočítačů na ostravském superpočítači Salomon, který v roce 2015 patřil mezi 40 nejvýkonějších na světě. Obsahuje 24192 jader CPU Intel Xeon E5v3 a 129 TB operační paměti (RAM). Pro srovnání, výkonný stolní počítač obsahuje řádově 8 jader a až 64 Gb RAM. Výpočetní síla počítačů je často posuzována pomocí množství operací s s plovoucí desetinnou čárkou za sekundu (*floating point operations per second*, flop/s). Salomon má teoretický výkon 2 Pflop/s, tedy 210<sup>15</sup> operací. Běžný počítač zvládne řádově Tflop/s (10<sup>12</sup>) a nejrychlejší současné superpočítače mají přes 50 Pflop/s (o titul země s nejrychlejším superpočítačem pravidelně závodí USA, Čína a Japonsko).

Dalším milníkem bude počítání v řádu exaflop (10<sup>18</sup>). Mohlo by se zdát, že nám nic nebrání prostě pospojovat více klastrů a takový superpočítač vytvořit. Mezi peta a exa je ovšem rozdíl řádu 1000! Při současné technologii bychom tedy pro provoz takového počítače potřebovali velikánskou plochu a ještě k tomu malou elektrárnu. Už jenom množství kabelů, které by bylo potřeba zapojit, každého zatím spolehlivě odradí. Při zachování současného vývoje ale můžeme první takový počítač vidět v řádu 5 let.

## 1.3 Výpočetní možnosti českých vědců

Ne každý vědec má to štěstí a má k dispozici výkonný výpočetní klastr, natož superpočítač. Existují ale různé možnosti, jak si výpočetní čas zajistit.

Jednu z nich představuje tzv. Metacentrum, které je provozováno sdružením vysokých škol CESNET. CESNETU mimo jiné vděčíte například také za rychlý internet na VŠCHT. Metacentrum provozuje síť výpočetních klastrů rozesetých po celé republice. Členství v metacentru je zdarma přístupné pro všechny studenty a akademické pracovníky českých vysokých škol.

Pro opravdu náročné výpočty, které potřebují stovky až tisíce jader, už ale potřebujeme superpočítač. Je možné využít již dříve zmíněný superpočítač Salomon, popřípadě jeho staršího brášku Anselm. O výpočetní čas se zde žádá pomocí grantů, přičemž soutěže jsou vypisovány jednou za pár měsíců.

Oba české superpočítače jsou zahrnuty v evropském sdružení (PRACE), které v současné době provozuje 6 velkých superpočítačů (v Německu, Španělsku, Francii a Itálii) a dále menší národní superpočítače (mezi které patří i ten v Ostravě). Pro získání výpočetního času je taktéž nutné podat grantovou přihlášku.

## 1.4 Výpočetní možnosti VŠCHT

Výpočetní centrum VŠCHT disponuje novým (2015) počítačem Altix, který se skládá z 192 výpočetních jader a 1,5 TB paměti RAM. Výhoda architektury tohoto počítače je ta, že každý proces má k dispozici teoreticky celou paměť RAM, čímž se liší od níže zmíněných klastrů, na kterým je pamět RAM omezena pamětí jednotlivých uzlů. Na tento počítač mají po vyřízení žádosti přístup všichni studenti a akademičtí pracovníci a právě tento počítač budeme využívat.

Další tři výpočetní klastry momentálně fungují na Ústavu fyzikální chemie. Každý z nich disponuje řádově stovkami výpočetních jader. Dva z nich také disponují grafickými kartami, které zásadně urychlují kvantově-mechanické výpočty.

# 2 Úvod do systému Linux pro chemiky

V současné době lze základní kvantově-chemické výpočty již provádět na stolním počítači či notebooku. I přesto však celá řada náročnějších výpočtů vyžaduje využití počítačových klastrů (viz kapitola Superpočítače na straně 1), které se skládají z desítek, stovek či tisíců proceso-rových jader. S menším výpočetním klastrem budeme pracovat také v praktikách z kvantové chemie. Pro tyto účely je nutné se alespoň v základu seznámit s prací v prostředí operačního systému (OS) Linux. Na tomto OS totiž funguje většina počítačových klastrů.

Výhodou Linuxu je jeho silná podpora práce v příkazové řádce. Jelikož se budeme připojovat na vzdálený server, budeme místo oken používat právě příkazovou řádku, jakkoli se to zdá být poněkud archaické. Práce v grafickém rozhraní by neúměrně zatěžovala provoz sítě (pro jednotlivé úkoly ale grafické prostředí můžeme použít). Kromě toho je po naučení základních příkazů práce s příkazovou řádkou mnohem rychlejší, než klasické klikání v oknech. Současně je možné práci v příkazové řádce snadno automatizovat využitím více či méně složitých prográmků (skriptů). Toho využijeme při přepočtech fyzikálně-chemických veličin, či při výpočtu tvaru spektra v následujících cvičeních.

## 2.1 Připojení ke klastru ALTIX

V praktikách z kvantové chemie budeme pracovat na školním superpočítači Altix UV 2000 od firmy SGI, který se sestává z 192 výpočetních jader (Intel Xeon s taktem 3,3 GHz) a 1,5 TB RAM. Abychom mohli pracovat na ALTIXu, budeme nejprve potřebovat program (tzv. klienta), který bude komunikovat se vzdáleným počítačem a který umožňuje práci s příkazovou řádkou. Běžně používané jsou SSH (z angl. *Secure Shell*) klienty, mezi které patří např. programy PuTTY nebo pokročilejší a uživatelsky přívětivější alternativa MobaXterm. Pokud PuTTY nenaleznete na počítači (zkuste jej vyhledat v nabídce Windows), můžete si jej stáhnout z Putty.org. Po stažení souboru program rovnou spusťte.

Category:		
		Basic options for your PuTTY session
Logging ⊡ Terminal		Specify the destination you want to connect to Host Name (or IP address) <u>P</u> ort
		uzivatelske_jmeno@altix.vscht.cz 22
Features		Connection type:
Appearance     Behaviour     Translation     Selection     Colours     Connection     Data	Ш	Load, save or delete a stored session Saved Sessions altix Default Settings altix Save
Proxy Telnet Rlogin ⊡ SSH Kex		Close window on exit:
Auth M. TTY M. X11	Ŧ	Always Never  Only on clean exit
About		<u>Open</u> <u>C</u> ancel

Obrázek 1: Připojení ke klastru ALTIX v programu PuTTY

Po spuštění vyplňte pole hostname zadáním "uživatelské\_jmeno@altix.vscht.cz"a klikněte na Open, čímž se "otevře" spojení k ALTIXu. Jako uživatelské jméno a heslo použijte údaje pro přihlášení k síti VŠCHT. V případě, že program nedokáže rozpoznat adresu, zkuste do pole hostname zadat pouze název klastru, tedy altix.vscht.cz nebo jen altix. Poté vás program vyzve k uložení klíče a následně k zadání hesla. Neděste se toho, že při psaní hesla se na obrazovce nebudou zobrazovat žádné znaky. Vzhledem k tomu, že se ke klastru budeme připojovat opakovaně, vyplatí se připojení (Session) uložit zadáním názvu v poli Saved Sessions a kliknutím na tlačítko save. Ještě před připojením je třeba nastavit grafické rozhraní X Windows (dále jen jako X11), které aktivujeme v nabídce Connection -> SSH -> X11 zakliknutím možnosti Enable X11 forwarding. X11 umožňuje pracovat v grafickém prostředí, které využijeme např. pro vizualizace molekul či orbitalů v programu Molden.

#### Jak na numerickou klávesnici:

PuTTy je standardně nastaven tak, aby pracoval s numerickou klávesnicí jako s funkčními tlačítky a ne s čísly. To znamená, že místo čísla 8 uvažuje pohyb kurzoru nahoru a klávesy 3 a 9 slouží jako Page Down a Page Up. Abychom se proto vyvarovali psaní čísel jako na anglické klávesnici (např. SHIFT+ě), je potřeba v nabídce Terminal -> Features aktivovat možnost Disable application keypad mode.

### Připojení k ALTIXu mimo školní síť

Na ALTIXu je možné zcela jednoduše pracovat z domova či z kolejí. K tomu potřebuje mít nainstalovaný VPN (*Virtual Private Network*) klient, který vás připojí do školní sítě. V případě kolejí jste ve školní síti automaticky a VPN není nutné. Podrobný návod na VPN připojení ke školní síti je k nalezení na stránkách výpočetního centra VŠCHT. Po připojení k síti VŠCHT se k ALTIXu připojíte stejně, jako bylo popsáno v předchozích odstavcích.

## 2.2 Přenos souborů mezi počítačem a klastrem

K tomuto účelu se používají tzv. souborové manažery, jehož nejznámějším příkladem je *Total Commander*. Pro připojení k ALTIXu budeme používat program WinSCP, který má českou lokalizaci. Nastavení pro připojení je obdobné jako v případě PuTTY. Nejprve zadáme název serveru (*hostname*) a uživatelské jméno (pole 1 na Obr. 2). Pole s heslem lze zadat rovnou a uložit (tlačítko 3) nebo toto pole vynecháme a budeme heslo zadávat při každém připojení.

Po připojení se zobrazí základní prostředí vertikálně rozdělené na dvě části, přičemž v levé části jsou adresáře vašeho počítače a vpravo pak adresáře vašeho účtu na klastru. Může se vám stát, že v okamžiku kdy současně pracujete s PuTTy a WinSCP se po provedení příkazu v PuTTY (smazání či vytvoření složek a souborů) neprojeví změny v WinSCP. V takovém případě klikněte na tlačítko aktualizovat. Aktualizovat neustále adresář však může být otravné a proto je možné automatické nastavení aktualizace zakliknutím možnosti*Refresh remote panel* v hlavním panelu *Options -> Preferences -> Environment -> Panels -> Remote*.

Session	Session			
Stored sessions	File proto	col:		
Environment	SFTP		•	
- Directories	Host nam	e:	_	Po <u>r</u> t number:
SFTP	1 altix			22 🚔
SCP/Shell Connection	<u>U</u> ser nam	e:	Password:	
Proxy	2 uživatels	ké_jméno		
Tunnel	Driverte la	av fila :		
SSH	Filvale Ke	ey me.		
Key exchange				
Bugs	1			
Preferences				Select color
Advanced options		4	3	
About Lan	guages	Login	Save	Close

**Obrázek 2:** Připojení ke klastru ALTIX v programu WinSCP



Obrázek 3: Pracovní prostředí programu WinSCP

## Kopírování souborů mezi počítačem na serverem

Soubory lze přenést z počítače na klastr a opačně buď označením souborů a zmáčknutím klávesy F5, kliknutím pravého tlačítka na soubory a zmáčknutím *Copy* nebo jednodušeji označením souborů a jejich přetažením do požadovaného adresáře. Soubory můžete rovněž přetáhnout z plochy či jakékoliv otevřené složky mimo program WinSCP.

## Přesun a kopírování souborů mezi adresáři na serveru

Přesouvat soubory mezi adresáři na serveru lze snad a to přetažením souboru do některé ze složek ve adresářovém stromu, případně kliknutím pravým tlačítkem na soubor, zvolit možnost *Move to* a zadat cestu cílového adresáře. Obdobně lze kopírovat soubory mezi adresáři, přičemž zvolíme možnost *Duplicate*.

## Editování obsahu souborů

Obsah jednotlivých souborů (textových) můžeme měnit klikneme-li dvakrát levým tlačítkem na daný soubor, případně pravým tlačítkem a zvolíme možnost *Edit*. Otevře se nám standardní textový editor. Tato možnost je výhodnější než užití klasického textového editoru vi v Linuxu (viz následující kapitola). Editor pracuje přímo se souborem na serveru a není proto třeba soubor nejprve zkopírovat na svůj počítač, tam jej změnit a následně zkopírovat zpět.

**Tip:** WinSCP editor můžete rovněž využívat pro editaci .com souborů (vstupní soubory pro program Gaussian), které jinak ve Windows neotevřete, neboť koncovka .com dříve označovala spustitelný soubor.

## 2.3 Nebojme se příkazové řádky

V následujícím textu se seznámíme se základními příkazy v Linuxu, které budeme potřebovat pro zvládnutí praktik z kvantové chemie. Pro prvouživatele Linuxu je vhodné také využít některý z řady interaktivních tutoriálů, jako je web Codecademy.

**Doporučujeme:** Stejně jako programování se ovládání Linuxu nenaučíte pouhým čtením návodů a učebnic. Doporučujeme si tedy před začátkem praktik vyzkoušet tutoriál a příkazy v následující kapitole. Tím si práci v hodině jednak usnadníte, ale především se pak budete moci naplno věnovat samotným výpočtům, které jsou koneckonců hlavním cílem cvičení.

**Tip:** Vyzkoušejte si ovládání Windows z příkazové řádky. Příkazovou řádku spustíme v dialogovém oknu *Spustit* nebo stisknutím kombinace kláves Win+R a zadání *cmd* nebo *cmd.exe*. Bohužel značná část příkazů ve Windows není identická s Linuxovými. Užitečné může být například využití příkazové řádky pro přenos uložených spojení v PuTTy mezi jednotlivými počítači s použitím příkazu

Po provedení příkazu se na ploše vytvoří soubor **putty-registry.reg**. Spuštěním tohoto souboru na jiném počítači se vám importují do PuTTy všechna uložená spojení z původního počítače. Podrobný seznam příkazů můžete najít na stránkách Microsoftu.

Po úspěšném připojení k ALTIXu se ocitnete v domovském adresáři, ve kterém můžete rovnou pracovat. Po napsání příkazu v příkazové řádce se příkaz vykoná stisknutím klávesy Enter. Každý příkaz/program může být dále modifikován přidáním přepínače (např. -X) či připojením názvu souboru za příkaz:

```
prikaz -x
prikaz soubor
```

Například příkaz ls nám vypíše obsah adresáře, ve kterém se nacházíme, a příkaz ls –t nám vypsané soubory seřadí podle času.

**Dobré si zapamatovat:** Linuxové příkazy jsou *Case Sensitive*, což znamená, že systém rozlišuje mezi velkými a malými písmeny. Z historického hlediska jsou všechny příkazy v Linux psány malými písmeny. Rovněž je vhodné se **vyvarovat používání české diakritiky** a mezer v názvech souborů či složek! Také je dobré vědět, že příkazy jsou nezávislé na příponě souborů. Můžete si tedy zvolit jakoukoli (rozumnou a popisnou) příponu.

## 2.3.1 Práce s adresáři:

Stejně jako ve Windows má i Linuxové prostředí svou hierarchii v podobě složek (adresářů). Chceme-li zjistit obsah adresáře, využijeme příkaz ls (list). Formát výpisu adresáře lze změnit parametry např –l nebo –lrt, které vypisují podrobnější informace a případně obsah seřadí.

**Tip:** Chceme-li vypsat soubory jen určitého typu (např. jen výstupy z programu Gaussian, které mají koncovku log), pak zadáme:

ls \*.log

přičemž \* je zástupný znak pro libovolný znak či řetězec znaků. Stejně tak lze využít příkaz pro výpis souborů obsahující v části názvu určitý řetězec (slovo či jen symbol). Pokud tedy chceme vypsat jen soubory, které v názvu zahrnují třeba slovo gaussian bez ohledu na typ souboru či jiné znaky v názvu, zadáme příkaz

#### ls \*gaussian\*

Další základní operací je přechod mezi jednotlivými adresáři. K tomu používáme příkaz *cd* (current directory).

#### \$ cd adresar/

nebo chceme-li rovnou přejít o několik úrovní:

```
$ cd adresar1/adresar2/cilovy_adresar/
```

Pro pohyb o adresář výš pak zadáme cd ../, kde .. značí nadřazený adresář. Pokud zadáme pouze cd bez dalších specifikací, pak se dostaneme přímo do domovského adresáře.

## 2.4 Práce se soubory

Vytvoření adresáře provedeme příkazem mkdir (make directory)

\$ mkdir nazev\_adresare

### Mazání souborů a adresářů

Jednotlivé soubory lze přímo smazat pomocí příkazu rm (*remove*). Na rozdíl od Window ale příkazová řádka v Linuxu nedisponuje košem, ze kterého lze smazané soubory ještě zachránit. Pokud tedy soubor smažete příkazem rm, jedná se o definitivní ztrátu. Pokud chceme smazat celou složku, pak využijeme přepínače -r.

\$ rm -r adresar

#### Kopírování souborů a složek

Chceme-li zkopírovat soubor či adresář do jiné složky, pak využijeme

\$ cp kopirovany\_soubor cesta/nazev\_vysledneho\_souboru

V případě, že si nejsme jisti, zda-li cílový adresář obsahuje stejný soubor, pak využijeme přepínače –i (*interactive mode*), který v případě identických souborů vyžádá potvrzení o přepsání souborů. Pro zkopírování celého obsahu adresáře do jiného adresáře využijeme přepínač –r (rekurzivně):

\$ cp -r cesta/puvodni\_adresar cesta/cilovy\_adresar

Při kopírování se standardně využívá tzv. alternativní cesta. To znamená, že pro cestu ke kopírovanému souboru Linux uvažuje aktuální adresář. Stejně tak cílový adresář vychází z cesty začínající v aktuálním adresáři.

**Tip:** Ke kopírování můžeme využít i tzv. pseudoabsolutní cestu, která začíná v adresáři všech uživatelů pracujících na ALTIXu (obdobně jako, když se ve Windows podíváte do složky uživatelů  $C:\Users\)$ . Pokud tedy budu chtít například zkopírovat soubory k programu ORCA, umístěné v adresáři ORCA uživatele hollasd, můžu je zkopírovat s použitím směrovače ~:

\$ cp ~hollasd/ORCA/kopirovany\_soubor kopirovany\_soubor

přičemž cílovou složkou je opět aktuální adresář, neboť jsme cestu neurčili jinak.

#### Přesun a přejmenování souborů

Příkaz mv (move) může jednak přejmenovat soubor nebo adresář

```
$ mv puvodni_nazev konecne_nazev
```

ale lze jej zároveň využít pro přesun souboru/adresáře na jiné umístění. Přesouvat více souborů najednou lze jednoduše zapsáním:

\$ mv soubor1 soubor2 soubor3 cilovy\_adresar/

Stejně jako u kopírování lze využít přepínač –i, pokud nechceme přepsat soubory v případě konfliktu souborů.

#### 2.4.1 Přesměrování vstupu a výstupu příkazů

Velmi často chceme výstup z příkazu uložit pro následné zpracování. V takovém případě využijeme znaky > a >>, které slouží k přesměrování vstupních a výstupních dat. Ukažme si to na příkazu výpisu adresáře:

```
$ ls -lrt > vystup.txt
```

```
$ ls -lrt >> vystup_.txt
```

První příkaz vypíše obsah adresáře a uloží tento výpis do souboru *vystup.txt*, přičemž pokud soubor *vystup.txt* předtím existoval, tak bude od začátku přepsán. V druhém případě směrovač >> přidá výpis až na konec souboru *vystup.txt* (tzn. na nový řádek stávajícího souboru). Není nutné, aby cílový soubor předem existoval, systém si jej případně sám vytvoří.

Stejně tak můžeme využít přesměrování k zadání vstupních a výstupních souborů pro určitý program. Chceme-li tedy seřadit obsah textového souboru a tento obsah dále uložit do jiného souboru, použijeme:

\$ sort < vystup.txt > serazeny\_vystup.txt

Znak < označuje vstupní soubor a > výstupní, přičemž nezáleží na jejich pořadí.

Další velmi užitečnou pomůckou je spojování příkazů pomocí svislé čáry (anglicky *pipe*, na české klávesnici je to pravý ALT+W).

**\$ 1s** -1 | head -n5

Tento příkaz nejprve vypíše obsah adresáře a následně tento výpis převezme příkaz *head*, který vypíše pouze prvních pět řádků tohoto výpisu od začátku.

#### 2.4.2 Práce s textovými soubory

Existuje velké množství textových editorů pro příkazovou řádku (nejznámější jsou asi VI a EMACS). Pro začátečníka ale může být práce s nimi dosti nepříjemná. Proto budeme k editování textových souborů využívat editor v programu WinSCP (viz výše).

Standardní textové soubory (.txt, .com, .log atd.) můžeme editovat v programu vi. Chcemeli vytvořit například textový soubor či vstup do programu ORCA, napíšeme:

\$ vi nazev\_souboru.com

Abychom do souboru mohli něco zapsat, stiskneme klávesu *i*, čímž se dostaneme do zapisovacího režimu (*Insert mode*). Použitím klávesy ECS se pak dostaneme zpět do příkazového režimu, ve kterém můžeme soubor uložit či můžeme opustit editor. Soubor uložíme v příkazovém režimu pomocí příkazu *:w*. Chceme-li uložit změny a ukončit současně editaci, napíšeme *:x*.

K pohybu v obsáhlejším souboru lze v příkazovém režimu využít kombinace kláves Ctrl+F (posun vpřed) a Ctrl+B (posun vzad), případně kláves *PageUP/PageDown*. Na konec souboru se nejrychleji dostaneme tlačítkem *END*.

Pokud potřebujeme ve vi editoru vyhledat určitý řetězec, např. slovo method, pak v příkazovém režimu zadáme /method nebo ?method podle toho, zda-li chceme vyhledávat v následující nebo předcházející výskyt slova method v textu. Mezi jednotlivými nálezy můžeme přecházet písmenem n jako next.

Pokud daný soubor nechceme editovat, ale jen zobrazit, lze použít i jiné příkazy, například cat. Ten vypíše celý obsah souboru do terminálu. Tento příkaz se tedy zjevně nehodí k prohlížení velkých souborů. Tato omezení lze obejít, pokud příkaz cat zkombinujeme s příkazem less pomocí výše zmíněného znaku pipe.

```
$ cat soubor | less
```

To umožní procházení velkých souborů podobně jako v editoru.

Pojďme si nyní vyzkoušet naše znalosti na zpracování výstupních souborů z kvantověchemických programů. Při extrakci dat nás často zajímají jen konkrétní hodnoty, např. energie či tranzitní dipólové momenty. Příkaz grep umožňuje vyhledat všechny řádky, které obsahují hledaný řetězec. Řekněme, že nás tedy zajímá, jak se mění energie při optimalizaci geometrie molekuly v programu ORCA, ale nechceme procházet 10 000 řádků výstupu.

\$ grep -i 'total energy' optimalizace.log > vystup.txt

Total	Energy	:	-33.86208282	Eh	-921.43412	еV
Total	Energy	:	-33.86302390	Eh	-921.45973	eV
Total	Energy	:	-33.86360511	Eh	-921.47554	eV
Total	Energy	:	-33.86404523	Eh	-921.48752	eV

Citlivost na velká a malá písmena jsme obešli přepínačem –i. Pokud grep zkombinujeme s příkazem **awk**, který každý řádek rozdělí do sloupců oddělených mezerou:

```
$ grep 'total energy' optimalizace.log | awk '{print $4, $6}'
-33.86208282 -921.43412
-33.86302390 -921.45973
-33.86360511 -921.47554
-33.86404523 -921.48752
```

Řetězec {print \$3,\$5} znamená, že se z každého řádku vypíše pouze 3. a 5. sloupec. V konečném kroku můžeme výstup přesměrovat (>) do nějakého souboru a ten importovat například do MS Excelu. Uvědomme si, kolik práce by bylo potřeba vynaložit, kdybychom musel v každém souboru vyhledávat jednotlivě výsledky a ty pak ještě kopírovat jinam!

Podívejme se na obdobný příkaz výpisu orbitálních energií v programu ORCA, kde je standardní výstup následující:

\$ grep -A6 -B1 'ORBITAL ENERGIES' freq.out ORBITAL ENERGIES -----NO OCC E(Eh) E(eV)0 2.0000 -18.519080 -503.9298 2.0000 -503.9252 1 -18.518912 2 2.0000 -9.792202 -266.4594

Přepínač –A6 nastavuje počet vypsaných řádků za hledaným výrazem (včetně těch prázdných) a obdobně –B1 řádky před hledaným výrazem.

Řekněme, že nás z předchozího výpisu dále zajímá jen nadpis sloupce a dvě následující hodnoty:

```
$ grep -i -A6 -B1 'orbital energies' fre.out | tail -n4 | head -n3
NO OCC E(Eh) E(eV)
0 2.0000 -18.519080 -503.9298
1 2.0000 -18.518912 -503.9252
```

Příkaz tail s přepínačem -n4 převezme z příkazu grep pouze 4 poslední řádky a následný příkaz head naopak převezme pouze první 3 řádky, tedy řádek s nadpisy sloupců a dva následující řádky s daty. Postupně tak osekáváme řádky z horní a spodní části dat.

**Tip:** U předchozího příkladu existuje minimálně jeden další způsob, jak dosáhnout stejného výsledku s použitím příkazů, které jsou již uvedeny výše. Přijdete na něj?

## 2.4.3 Užitečné tipy

## • Kopírování textu

Text můžeme v Linuxu zkopírovat jeho označením pomocí levého tlačítka. Následně můžeme obsah vložit na příslušné místo kliknutím pravého tlačítka (pokud používáte Putty) nebo středního tlačítka (typicky zmáčknutím scrollovacího tlačítka myši). Kromě toho můžeme také využít klávesových zkratek ctrl+insert(kopírování) a shift+insert (vložení). Kombinace ctrl+c a ctrl+v většinou v terminálu nefunguje!

 Automatické doplňování příkazu: Při psaní dlouhého příkazu, cesty či názvu souboru není třeba psát celý název, nýbrž stačí použít klávesu *TAB*, která za vás doplní zbylý text. To může být také užitečné, pokud si nejsme jistí přesným názvem příkazu. Pokud klávesa TAB nemůže jednoznačně doplnit, jejím opětovným zmáčknutím se zobrazí možné alternativy.

## • Historie příkazů

Použitím klávesy  $\uparrow$  a  $\downarrow$  je možné zobrazit a použít předchozí příkazy. Nemusíme proto složité příkazy psát znovu, ale můžeme si je najít v historii.

## • Nahrazení řetězce či znaku ve více souborech najednou

Toto lze provést použitím příkazu **sed**. Například, změna počtů orbitalů z 5 na 6 ve všech vstupních souborech s koncovkou .com:

```
$ sed -i 's/close,6/closed,5/g' *.com
```

Při nahrazování čísel je však nutné mít na paměti, že použijeme-li

\$ sed -i 's/10/11/g' \*.com

pak dojde ke změně všech "10" v jakémkoliv řezezci či číslo a to pokud je součástí číselného rozvoje, tzn. že číslo 0,0551044 se změní na 0,551144.

### • Souborový manažer v Linuxu

\$ **mc** −b

Tento příkaz zobrazí klasický souborový manažer typu Total Commander, ve kterém lze použít myš, stejně jako bychom byli ve Windows. Můžeme tak jednodušeji přesouvat a kopírovat soubory mezi složkami. Soubory, které chceme použít, označíme kliknutím pravého tlačítka.

## 3 Stavba a vizualizace molekul

## 3.1 Formát zápisu molekulové geometrie

K zápisu molekulové geometrie typicky používáme dva standardní formáty zápisu: kartézský souřadnicový systém (XYZ) a tzv. Z-matice vnitřních koordinát. Popis obou formátů si ukážeme na struktuře peroxidu vodíku:



Obrázek 4: Geometrie peroxidu vodíku s vyznačenými úhly

Z názvu **XYZ formát** vysvítá, že jednotlivé atomy mají polohy jader zapsané v kartézské souřadnicové soustavě, tj. pomocí souřadnic x, y a z pro každý atom. Souřadnice jsou typicky udávány v jednotkách Ångström. Na prvním řádku musí být vždy uveden počet atomů a druhý řádek je vyhrazen libovolnému popisku, např. metodě použité při optimalizaci geometrie. Následuje samotná geometrie molekuly (níže je geometrie peroxidu vodíku) ve formátu prvek X Y Z:

4			
CCSI	D/6-31++G** opt		
0	0.039114	0.047845	0.013999
0	-0.060991	-0.009952	1.466000
Η	0.883368	-0.032365	1.704084
Η	-0.413654	-0.781200	-0.224087

V **Z-matici** zapisujeme geometrii pomocí vnitřních souřadnic mezi atomy (viz obrázek 4). Pro první atom (O1) není nutná žádná souřadnice a je umístěn do počátku, přičemž ostatní atomy na něj dále navazují. Druhý atom (O2) vyžaduje mezijadernou vzdálenost k prvnímu atomu (vazba O2-O1). Umístění třetího atomu (H3) již kromě vzdálenosti k prvnímu nebo druhému atomu (vazba H3-O2 nebo H3-O1) vyžaduje také vazebný úhel ( $\angle$ H3O2O1). Pro každý další atom (v peroxidu vodíku atom H4) musíme zadat ještě dihedrální úhel mezi rovinami H4O2O1 a H3O1O2 (oranžová výseč na obrázku 4). Celkem se tedy jedná o 3N - 6 údajů. Struktura Z-matice je následující:

označení prvku,  $atom \ 1,$ vzdálenost k atomu 1,  $atom \ 2,$ vazebný úhel , $atom \ 3,$ dihedrální úhel

0							
0	1	002					
Н	2	ho3	1	hoo3			
Н	1	ho4	2	hoo4	3	dih4	
002		1.4	56595				

ho3	0.974166
hoo3	100.248
ho4	0.974166
hoo4	100.249
dih4	118.298

Dělícím znakem v Z-matici může být kromě čárky jiný symbol, např. mezera či středník. Souřadnice jsou opět udávány v jednotkách Ångström a u úhlů ve stupních (°). Prvek se označuje zkratkou (N,C,O,H atd.) nebo atomovým číslem (O=8). Atom1, atom2 a atom3 jsou atomy definované na předchozích řádcích 1, 2 a 3, tj. O1, O2 a H3.

Je jasné, že vazebný úhel u atomu vodíku na 3. řádku Z-matice

H 2 ho3 1 hoo3

není stejný jako

H 1 ho3 2 hoo3,

neboť vrcholový atom je v obou případech odlišný.

**Tip:** Zkuste si pro kontrolu z výše uvedené XYZ matice vypočítat euklidovskou vzdálenosti mezi atomy kyslíku.

Zatímco XYZ formát je v podstatě univerzální pro většinu kvantově-chemických programů (jen je třeba dát pozor na jednotky), tvar Z-matice se může drobně lišit. Výše uvedená Z-matice bude fungovat v programu Gaussian. V programu **ORCA** je však jiné uprořádání údajů, kdy se nejprve uvedou atomy, ke kterým se vazebné údaje vztahují a až teprve poté samotné hodnoty:

0	0	0	0	0.0	0.0	0.0
0	1	0	0	002	0.0	0.0
Η	2	1	0	ho3	hoo3	0.0
Η	1	2	3	ho4	hoo4	dih4

Výhodou Z-matice je, že jednotlivě souřadnice, ať již vazby nebo úhly, můžeme použít součastně jako proměnné, se kterými můžeme dále pracovat. Chceme-li tedy spočítat, jak se mění energie se vzdáleností mezi atomy argonu (úloha XX), můžeme vytvořit dvouřádkovou Z-matici s jedinou proměnnou a pro ni nastavit maximální a minimální vzdálenost a krok. Většina kvantově-chemických programů umožňuje přímo takové zacházení se Z-maticí. Dokonce lze některé proměnné "zmrazit"(nastavit jejich pevnou hodnotu), zatímco ostatní jsou optimalizovány v každém kroku. Toho lze využít například, pokud chceme zkoumat různé, více či méně reálné, reakční cesty (viz úloha o SN2 reakci).

## 3.2 Stavba molekuly v programu Molden

Pro stavbu složitějších molekul využijeme programu Molden. Existuje i celá řada dalších programů, jako jsou Avogadro či Gaussview, tyto ale nejsou nainstalovány na klastru Altix. Především program Gaussview umožňuje rychle a efektivně postavit i složitější molekuly. Jeho použivání se zde věnovat nebudeme a doporučujeme zpočátku využít například videotutoriálů nebo návody na stránkách firmy Gaussian.

Program Molden spustíme v Linuxu identickým příkazem a pokud již máme existující strukturu, pak ji otevřeme pomocí

molden struktura.xyz

Lze také použít vylepšenou verzi - *gmolden*. Po spuštění se vám otevře základní panel (Obrázek 5) a černé prohlížecí okno, ve kterém se bude molekula během stavby zobrazovat a měnit. V prvním kroku po spuštění moldenu si odklikněte volbu *Shade*. Samotnou stavbu molekuly (peroxidu vodíku) od začátku budeme provádět v editoru Z-matice, kliknutí na položku *ZMAT Editor*:



Obrázek 5: Základní nabídka programu molden

Stavbu molekuly peroxidu vodíku provedeme následovně (tlačítka jsou zvýrazněna na 6):

- 1. Klikneme na položku Add Line a vyberem z periodické tabulky atom kyslíku.
- 2. V dalším kroku uděláme to samé s atomem kyslíku, ale po jeho výběru v periodické tabulce musíme ve vizualizačním okně kliknout na atom, ke kterému tento nový atom chceme navázat.
- 3. U dalších atomů postupujeme stejně, přičemž pořadí, ve kterém klikáme na jednotlivé atomy, určuje postupně atomy pro souřadnice délky vazby, vazebného a dihedrálního úhlu v Z-matici (modré pole ma 6).
- 4. U třetího atomu (H3) tedy klikneme na atom 1 a poté atom 2. Tím určíme vazbu (H3O1) a vazebný úhel (∠H3O1O2).
- 5. U čtvrtého atomu (H4) obdobně klineme na 2., 1. a 3. atom v tomto pořadí, čímž určímě také dihedrální úhel.

Výsledná Z-matice by měla vypadat následovně:



Obrázek 6: Z-matice peroxidu vodíku

Hodnoty v Z-matici (Obrázek 6) můžeme kdykoliv libovolně měnit a jednotlivé změny se po potvrzení klávesou enter projeví ve vizualizačním okně. Z literatury například víme, že dihedrální úhel v peroxidu vodíku v plyné fázi má zhruba hodnotu 111,5° a délka vazby mezi atomy kyslíku je 145,8 pm, tj. 1,458 Å, což není daleko od hodnot odhadnutých v Moldenu.

U složitejších molekul je možné využít substituční možnosti Substitute atom by fragment, kdy nejprve přidáme na požadované místo libovolný atom a ten pak nahradíme požadovaným fragmentem. Program Molden lze také použít ke **měření vzdáleností a úhlů**, které nejsou přímo definovány v Z-matici. K tomu využijeme tlačítka Distance, Angle a Dihedral v nabídce Calculate hlavního okna Moldenu.

Výslednou strukturu **uložíme** v hlavním okně Moldenu kliknutím na položku *Write*. Ta nám nabídne různé možnosti formátu včetně XYZ a Z-matice.

# 4 Úvod do programu ORCA

Program ORCA je jeden z celé řady kvantově-chemických programů, podobně jako známější program Gaussian, se kterým jste se asi již na VŠCHT setkali (využívá se v předmětech Teoretická chemie, Počítačová chemie nebo Výpočty a vizualizacem molekul). Jak již bylo řečeno v úvodu, jednou z výhod programu ORCA je jeho volná dostupnost. Můžete si jej zdarma stáhnout a nainstalovat na svůj počítač. ORCA funguje pod systémem Linux i pod systémem Windows. Velmi detailní manuál je dostupný zde.

## 4.1 Instalace

Tento oddíl je určen pro ty z vás, kteří si budou chtít program spustit na svém vlastním počítači běžícím pod OS Windows. Nejprve stáhněte program z webových stránek ORCA. Pro stažení se musíte zaregistrovat, čímž získate přístup do fóra, na kterém najdete odkazy na aktuální verzi programu. Program se stahuje ve formě archivu (.zip, nebo tar.gz). Program není třeba instalovat, stačí pouze rozbalit daný archiv, který obsahuje všechny potřebné podprogramy. Následně je třeba systému sdělit, kde má tyto podprogramy hledat, neboli je třeba nastavit cestu k souborům. Pod Windows je třeba nastavit cesty dle následujícího obrázku:

	Edit System Var	riable 💌
	Variable name:	Path
	Variable value:	c:\orca;%SystemRoot%\system32;%Syste
rstem Properties	3	OK Cancel
Computer Name Hardware Advanced System Protection Remote	Environment Variabl	les 🗌
You must be logged on as an Administrator to make most of these changes.		
Performance	User variables for f	frankw
Visual effects, processor scheduling, memory usage, and virtual memory	Variable	Value
	TEMP	%USERPROFILE%\AppData\Local\Temp
Settings	TMP	%USERPROFILE%\AppData\Local\Temp
User Profiles		
Desktop settings related to your logon		New Edit Delete
Settings		
	System variables	
Startup and Recovery	Variable	Value
System startup, system failure, and debugging information	NUMBER OF P	. 1
	OS	Windows NT
Settings	Path	c: \OrcaDevCenter \orca \x86_exe \x64\R
	PATHEXT	.COM;.EXE;.BAT;.CMD;.VBS;.VBE;.JS; *
Environment Variables		New Edit Delete
OK Cancel Apply		OK Cancel

Klikněte pravým tlačítkem na Tento počítač a zvolte *vlastnosti*. Poté v levém panelu vyberte možnost *Upřesnit nastavení systému* a v dalším okně pak zvolte možnost *Proměnné prostředí*. Zde je potřeba přidat novou proměnou s názvem *Path* a cestou k souborům.

## 4.2 Spuštění programu

Program ORCA očekává, že uživatel bude pracovat v příkazové řádce. Celý chod programu je tak řízen pouze jedním vstupním textovým souborem (stejně funguje většina ostatních kvantově chemických programů). Ve Windows můžete k editaci jednoduchých textových souborů (formát ASCII) použít třeba *Poznámkový blok (Notepad)*, rozhodně ale ne *MS WORD* nebo podobné editory.

Samotný výpočet se pak spouští z příkazové řádky. Pod systémem Windows se k příkazové řádce dostanete přes Start -> Spustit -> cmd Pokud máte správně nastavené cesty a jste ve složce, kde jste vytvořili vstupní soubor, stačí zadat:

\$ orca vstupni\_soubor.inp > vstupni\_soubor.out

Na výpočetním klastru budeme ale výpočet posílat do frontového systému, který jej poté přiřadí k nějakému výpočetnímu uzlu. Aby nám vše fungovalo, musíme ještě nastavit správně cesty k programu. Upravíme tedy systémovou proměnnou *PATH* následujícím příkazem.

export PATH=/opt/usersw/orca\_3\_0\_3\_linux\_x86-64\_openmpi\_165/:\$PATH

Abychom tento příkaz nemuseli spouštět pokaždé, vložíme jej na jakýkoliv volný řádek do souboru ~/.bashrc. Ten se automaticky spouští po přihlášení. Abychom tuto změnu uvedli v efekt okamžitě, zadáme příkaz

```
$ source ~/.bashrc
```

Pro usnadnění zadání výpočtů do fronty využijeme skript launchORCA, takže výpočet budeme spouštět takto:

```
$ launchORCA vstupni_soubor.inp
```

Tento skript v zásadě vytvoří pomocný soubor r.vstupni\_soubor.com a poté jej zařadí do fronty příkazem

```
$ qsub r.vstupni_soubor.com
```

Stav našeho výpočtu můžeme sledovat příkazem qstat

Stav r značí, že nám výpočet běží. Pokud by čekal ve frontě, viděli bychom stav (qw). Pokud náš výpočet pomocí příkazu qstat neobjevíme, znamená to, že již skončil.

## 4.3 První výpočty

V každém vstupním souboru musí být dvě základní informace. Jakou molekulu má program počítat (tj. její geometrii, náboj a spin) a jakou metodu má použít pro řešení Schrödingerovy rovnice (u *ab initio* metod je třeba také definovat bázi atomových orbitalů (např. 6-31g\*). Jednoduchý vstup pro výpočet elektronové struktury vody v dané geometrii vypadá takto.

```
# Komentare zacinaji znakem "hash"
# klicova slova zacinaji vykricnikem
! BLYP 6-31g*
*xyz 0 1
                                               -1.5099793198
     -0.0000218309
                          -0.0660220264
0
     0.0000841166
                           0.8300419659
Η
                                               -1.8585417882
Η
     -0.0001501717
                           0.0314438609
                                               -0.4476371681
```

```
20
```

Klíčová slova musí být uvedena vykřičníkem. Na jejich pořadí na řádku nezáleží. Stejně tak nezáleží, zda použijeme velká či malá písmena. Prázdné řádky jsou ignorovány a pokud chceme přidat textový komentář, začneme jej znakem hash.

Specifikace geometrie začíná hvězdičkou a následovanou klíčovým slovem xyz, které říká, že pro definici geometrie molekuly použijeme XYZ koordináty (všimněte si, že neudáváme počet atomů, ORCA si je spočítá sama). Na tom samém řádku následuje definice náboje (0). Zbývá nám ještě specifikovat spin molekuly. Ten se zadává pomocí tzv. spinové multiplicity, definované jako SM = 2S + 1, kde S je celkový spin molekuly. Většina slušně vychovaných molekul má všechny elektrony spárované, a tedy nulový spin a multiplicitu rovnu jedné. Říkáme, že molekula je v singletním stavu. Stav s jedním nepárovým elektronem nazýváme dublet, se dvěma triplet atd.

Program během výpočtu generuje několik různých souborů, nás bude ale v tuto chvíli zajímat standardní výstup, který jsme přesměrovali do souboru vstupni\_soubor.com.out. Na jeho začátku vidíme informace o programu a vstupní parametry načtené ze vstupního souboru. První zajímavější informace se týká počtu atomových bázových funkcí

BASIS SET STATISTICS AND STARTUP INFO Gaussian basis set: # of primitive gaussian shells ... 23 # of primitive gaussian functions ... 35 # of contracted shells ... 10 # of contracted basis functions ... 18 Highest angular momentum ... 2

Potom již začíná samotná procedura SCF (poslední dva sloupce byly pro přehlednost vynechány)

INITIAL GUESS DONE ( 0.2 sec)

SCF ITERATIONS

ITER	Energy	Delta-E	Max-DP	RMS-DP
0	-76.2802257997	0.00000000000	0.10205315	0.01436208
1	-76.3326264126	-0.052400612844	0.05674269	0.00796343
		***Turn:	ing on DIIS	* * *
2	-76.3462572946	-0.013630882034	0.05544233	0.00794204
3	-76.3755539670	-0.029296672373	0.02878876	0.00438191
4	-76.3797291883	-0.004175221303	0.00714516	0.00131728
6	-76.37994337	-0.0000176828	0.000700 0	.002189

V druhém sloupci vidíme, jak se v jednotlivých SCF iteracích mění elektronová energie a jak postupně konverguje k přesné hodnotě (pro danou metodu a bázi). Když už se vlnová funkce a energie mění méně než je daná prahová hodnota (*threshold*), program přestane iterovat a prohlásí energii za zkonvergovanou.

Pokud bychom používaly některou z pokročilejších metod (MP2, CCSD), tak by se v tuto chvíli začaly řešit příslušné rovnice. Každopádně nezávisle na tom, jakou metodu použijeme, konečnou hodnotu energie vždy najdeme na řádce

FINAL SINGLE POINT ENERGY -76.380695580709

Pokud nám tedy jde jen o energii, nemusíme výstupní soubor vůbec otevírat, stačí použít příkaz grep

grep 'FINAL SINGLE POINT ENERGY' vstupni\_soubor.inp.out

Po dokončení SCF procedury program ještě spočítá dipólový moment a provede Mullikenovu analýzu, tj. vypočítá parciální náboje na atomech.

Můžete si všimnout, že program provedl také tzv. Mayerovu a Lowdinovu populační analýzu, které jsou podobné Mullikenově populační analýze. Mayerova populační analýza nám navíc poskytne odhad řádu vazby:

Mayer bond orders larger than 0.1 B( 0-0 , 1-H ) : 0.8117 B( 0-0 , 2-H ) : 0.8424

Z těchto řádků vidíme, že molekula vody má dvě vazby s řádem vazby, který stojí za řeč. Obě vazby jsou přibližně prvního řádu, což nás u vody nepřekvapuje.

Někdy se stane, že z různých důvod výpočet nedoběhne. Abychom si byli jisti, zda výpočet doběhl v pořádku, najdeme vždy na konci souboru řádku

\*\*\*\*ORCA TERMINATED NORMALLY\*\*\*\*

**Úkol:** Ověřte, že základní elektronový stav molekuly kyslíku má tripletní spinovou multiplicitu a určete řád vazby. Nápověda: Proveďte optimalizaci molekuly zvlášť pro singlet a triplet a porovnejte konečně elektronové energie.

## 4.4 Optimalizace molekuly a výpočet frekvencí

Pokud chceme molekulu optimalizovat (tj. hledáme minimum na povrchu potenciální energie), stačí přidat klíčové slovo OPT. Abychom se přesvědčili, že jsme opravdu našli minimum a ne sedlový bod, je třeba provést výpočet frekvencí (podrobnosti v další kapitole). Obvykle můžeme použít klíčové slovo ANFREQ. Ne všechny metody pro řešení elektronové struktury ale mají implementovány druhé derivace potenciální energie, které jsou k tomuto třeba. V takovém případě použijeme klíčové slovo NUMFREQ.

Kompletní řádek pro optimalizaci molekuly s metodou  $BLYP/6-31g^*$  a následným výpočtem frekvencí tedy bude vypadat takto.

! BLYP 6-31g\* OPT ANFREQ

**Úkol:** Zoptimalizujte molekulu vody pomocí metody BLYP, B3LYP a MP2 s bází TZVP a vypočítejte frekvence. Získané geometrické parametry a vibrační frekvence porovnejte s experimentálními hodnotami. To samé proveďte s molekulou peroxidu vodíku.

## 4.5 Výpočet disociační energie

Pojdme si nyní utvrdit naše nově nabyté znalosti. Vypočítáme disciační energii reakce

$$H-F \rightleftharpoons H+F$$

Úkol: Spočítejte disociační energii molekuly HF za pomocí metod HF, BLYP, B3LYP MP2 a CCSD. Pro každou z nich použijte postupně větší báze a sledujte konvergenci v pořadí def2-SVP, def2-QZVP.

## 4.6 Výpočet excitačních energií

Program ORCA je psán ve skupině F. Neeseho, která se zaměřuje na výpočty v oblasti spektroskopie. Není proto divu, že v programu najdeme množství metod pro výpočet excitovaných stavů.

Pravděpodobně nejpopulárnější metodou pro výpočet excitovaných stavů je metoda TD-DFT, která má velmi výhodný poměr cena/výkon (cenou je samozřejmě myšlena výpočetní náročnost). Jednoduchý výpočte můžeme provést přidáním následující sekce do vstupního souboru:

```
%tddft
nroots 10
end
```

Proměnná *nroots* označuje počet excitovaných stavů, které chceme spočítat. Excitované stavy jsou z principu věci řazeny dle vzrůstající energie. Ve výstupním souboru poté najdeme tuto sekci.

Vidíme, že program spočítá nejen excitační energie, ale také tranzitní dipólový moment, který určuje intenzitu přechodu.

Metoda TDDFT trpí několika dobře známými neduhy a nezaručuje vždy dostatečnou přesnost. Jako přesnější metodu lze doporučit např. *EOM-CCSD*, která je ovšem již dosti výpočetně náročná, a nedá se aplikovat na větší molekuly. Tuto metodu aktivujeme takto

```
! EOM-CCSD
%mdci
nroots 5
end
```

**Úkol:** Spočítejte první tři excitované stavy molekuly formaldehydu metodou TDDFT na úrovni PBE0 s bází def2-SVP. Které z nich budou mít dostatečnou intenzitu, abychom je viděli v absorpčním spektru? Bude dle vašeho výpočtu formaldehyd barevný? *Nápověda:* (Nejprve najděte optimální strukturu molekuly pomocí stejné metody a báze).

## 4.7 Paralelizace výpočtu

Vzhledem k tomu, že budeme pracovat na klastru ALTIX (k dispozici je 192 jader INTEL XEON), můžeme k jednomu výpočtu výužit až 8 jader (pro více jader ztrácí paralelizace efektivitu). V současném nastavení ALTIXu může každý uživatel zařadit do fronty "neomezený" počet úloh, avšak v daný okamžik mu systém dovolí spustit úlohy v součtu s 64 procesory (více o dostupnosti výpočetní kapacity lze získat na stránkách ALTIXu. Většina následujících úloh je navržena tak, abychom si pohodlně vystačili s jednoprocesorovými výpočty. Mějte na paměti, že pokud by každý uživatel (a na praktikách bude na klastru pracovat i více než 20 lidí současně) využil vždy 8 jader, strávili bychom celá praktika čekáním ve frontě do okamžiku, než se uvolní výpočetní kapacita. Pokud tedy nebude v úloze uvedeno jinak, nebudeme využívat vyšší počet procesorů než jeden! Zvýšení počtu jader nastavíme příkazem *PAL* 

## ! PAL4 #vypocet vyuzije 4 procesory

Vyšší počet jader se vyplatí především u náročných metod a velkých bází např. CCSD(T)/def2-TZVP a také u velkých systémů.

## 5 Energetický profil chemické reakce

Rychlosti chemických reakcí jsou z pohledu *ab initio* metod obtížně spočítatelné. Teorie založené na lokalizaci tranzitních stavů na hyperploše potenciální energie (PES) však mohou být poměrně užitečné pro kvalifikovaný odhad těchto rychlostí. Z rozdílu energie tranzitního bodu (což je z matematického hlediska sedlový bod hyperplochy potenciální energie) a energetického minima je možné získat aktivační energii, která se k rychlostní konstantě reakce (k) vztahuje pomocí Eyringovy rovnice

$$k = \frac{k_{\rm B}T}{h} \frac{Q_C^{\ddagger}}{Q_A Q_B} N_A V e^{\frac{-\Delta E^{\ddagger}}{\mathbf{R}T}},\tag{2}$$

kde  $E^{\ddagger}$  je aktivační energie (rozdíl energie reaktantů a tranzitního stavu) a  $Q_X$  jsou partiční funkce reaktantů a produktů, které také můžeme získat výpočtem.

Zatímco lokalizace energetických minim na PES je relativně snadná, lokalizace tranzitního stavu vyžaduje o něco složitejší přistup. Přibližnou technikou je provádění tzv. relaxovaného skenu. Ten spočívá ve výběru vhodné reakční koordináty (úhel či vazba), podél které bychom očekávali spojnici energetických minim a maxima, resp. tranzitního stavu. Během relaxovaného skenu zafixujeme uvažovanou koordinátu na konstantní hodnotě, zatímco ostatní koordináty jsou optimalizovány. Postupně provádíme sken v určitém intervalu hodnot pro tuto koordinátu a jako výstup získáme závislost energie na změně koordináty. V ideálním případě bychom měli získat hladkou křivku (viz Obrázek 7).



**Obrázek 7:** Schématické znázornění energie relaxované skenu spojujícícho dvě minima a tranzitní stav

Lokalizaci tranzitní stavu si vyzkoušíme na jednoduché bimolekulární nukleofilní substituci (S<sub>n</sub>2) chlormethanu s fluoridovým aniontem, kterou známe z hodin organické chemie (viz Obrázek 8).



**Obrázek 8:** Schématické znázornění bimolekulární nukleofilní substituce

Našim cílem bude v prvním kroku určení geometrie tranzitního stavu za pomoci tzv. relaxovaného skenu. Jelikož systém obsahuje atom chlóru s relativně mnoha elektrony, použijeme méně přesnou avšak mnohem rychlejší semiempirickou metodu **PM3** (*Parameterized Model number 3*). Ve výchozí geometrii budeme uvažovat vzdálenost fluoridového iontu k atomu uhlíku rovnou 3 Å. Můžeme vzít např. následující geometrii:

*xyz 0 1			
С	-1.55384	-0.43723	0.00000
Cl	-0.48384	-0.43723	0.00000
Н	-1.91051	-1.20940	0.64919
Н	-1.91051	-0.61336	-0.99331
Н	-1.91051	0.51106	0.34413
F	-4.54939	-0.44897	0.08390
end			

Z geometrie systémů bychom mohli snadno odhadnout, že reakční koordináta, na které bychom tranzitní stav očekávali, bude pravděpodobně podél vazby C-F a do vstupní souboru zadáme:

#### ! PM3 Opt %geom Scan B 5 0 = 3.0, 1.2, 20 end end

Klíčové slovo *scan* s uvedenými parametry (B 5 0 = 3.0, 1.2, 20) znamená, že program provede optimalizaci geometrie ve 20 bodech s pevně se měnící vzdáleností mezi 0. a 5. atomem (C-F) v intervalu 3-5 Å. Po skončení výpočtu bychom měli na konci výstupního souboru najít odstavec "**The Calculated Surface using the 'Actual Energy**'"s tabulkou obsahující změny energie. Vyneseme-li energii v závislosti na délce vazby C-F (viz Obrázek 9), můžeme z maxima křivky snadno identifikovat bod poblíž tranzitního stavu.



**Obrázek 9:** Relaxovaný sken podél vazby C-F

Všimněme si, že předchozí výpočet vytvořil ve složce řadu souborů (.001.xyz až .020.xyz), obsahující geomerie v jednotlivých bodech skenu. Vezmeme tedy geometrii v bodě blízkém TS a klíčovým slovem OptTS ji zoptimalizujeme.

Abychom se ujistili, že jsme skutečně získali tranzitní stav, doplníme optimalizaci ještě o tzv. frekvenční analýzu. Frekvenční analýza spočívá ve výpočtu hessiánu, tj. matice druhých derivací potenciální energie podél všech souřadnic s dimenzí 3N - 6. Z diagonalizovaného hessiánu se získají vlastní čísla, které mají význam silových konstant vibračních módů. Z těchto konstant už je v principu jednoduché získat frekvence jednotlivých vibračních módů:

$$\nu = \frac{1}{2\Pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \tag{3}$$

kde k je ona silová konstanta <br/>a $\mu$  je redukovaná hmotnost.

Sedlové body 1. řádu (tranzitní stavy) mají minimum energie podél všech souřadnic, kromě maxima, kterého nabývá podél souřadnice reakční koordináty. To znamená, že jedna z vlastních hodnot hessiánu bude záporná a ve frekvenční analýze se objeví jedna imaginární frekvence (odmocnina ze záporné silové konstanty), resp. jako záporná hodnota frekvence. Pokud ve výstupu bude více imaginárních frekvencí, pak se jedná o sedlový bod vyššího řadu, který není námi hledaným tranzitním stavem. Naopak, pokud se chceme při optimalizaci geometrie ujistit, že se skutečně jedná o energetické minimum, pak se ve frekvenční analýze nesmí objevit žádná imaginární frekvence.

**Poznámka:** Frekvenční analýza by neměla chybět při jakkékoliv optimalizaci geometrie ať už hledáme energetické minimum nebo TS. Frekvenční analýzu je nutné provádět se stejnou QM metodou jako samotnou optimalizaci, neboť každá metoda poskutuje více či méně odlišnou geometrii.

Optimalizaci tranzitního stavu s numerickou frekvenční analýzou tedy provedem pomocí příkazu **OptTS a Numfreq**. Analytické frekvence, které jsou rychlejší a také přesnější, nejsou nicméně pro semiempirické metody v programu ORCA implementovány.

```
! PM3 OptTS NumFreq
%geom
Calc_Hess true #Spocita hessian na zacatku vypoctu
Recalc_Hess 5 #Prepocita hessian kazdy 5 krok optimalizace
end
*xyz -1 1
# XYZ geometrie odpovidajici maximu na krivce z predchoziho vypoctu
```

Otevřeme-li výstupní (.out) soubor a najdeme sekci *VIBRATIONAL FREQUENCIES*, uvidíme seřazený výpis všech vibračních módů, včetně jedné záporné frekvence. Tato frekvence by měla odpovídat pohybu od reaktantům k produktům. Pojďme si ji tedy zobrazit. K tomu nejprve musím nejprve převést vibrační mód do XYZ trajektorie pomocí programu **orca\_pltvib**. Ten jako vstup vyžaduje souboru s příponou *.hess* a číslo udavající pořadí frekvence. V našem případě chceme vibraci příslušející záporné frekvenci, tj. 6. ve výpisu pořadí.

#### orca\_pltvib soubor.hess 6

Příkaz vygeneruje soubor s koncovkou hess.v006.xyz, který můžeme otevřit v Moldenu

```
molden soubor.hess.v006.xyz
```

Následně klikneme na tlačíko přesýpacích hodin (vedle *next*) a nastavíme hodnotu 100 ms. Spuštění vizualizace provedeme kliknutím na tlačítko *movie*. Animace imaginární frekvence by nám měla ukázat mód odpovídající koordinátě spojující dvě energetická minima (Obrázek 7). S výpočtem frekvencí je spojen také výpočet termodynamických vlastností, např. Gibbsovy energie. Termodynamická analýza se provádí při standardních podmínkách, tj. 298,15 K a 1 atm. Pokud bychom chtěli provádět výpočty při jiných teplotách, je potřeba zadat klíčové slovo temp v sekci freq.

%freq Temp 290, 295, 300 # libovolny pocet teplotnich bodu end

## 6 Výpočty disperzních interakcí

Disperní interakce jsou nejslabším typem nekovalentních (van der Waalsových interakcí). V mnoha případech ale hrají zásadní úlohu. Typickým příkladem může být struktura biomolekul. Nejvýznamněji se projevují v případech, kdy žádné další interakce nejsou přítomny. Tak tomu je například u vzácných plynů, které by bez disperzních interakcí vůbec nešlo zkapalnit.

Vazebnou energii disperzně vázaného komplexu můžeme vypočítat jako reakční energii pro děj, kdy ze dvou monomerů vzniká dimer. Vazebné energie jsou ale pro disperzní interakce dosti slabé (řádově 2-20 kJ/mol) a výpočet disperzních interakcí je tak pro kvantovou chemii obtížný. Často se to přirovnává k situaci, kdy bychom hmotnost námořníka měřili jako rozdíl hmotnosti lodi s námořníkem a hmotnosti lodi bez námořníka. Navíc je třeba použít poměrně náročné metody, neboť je třeba dobře popsat korelaci elektronů. Například metoda Hartreeho-Focka předpovídá, že by se atomy vzácných plynů vůbec neměly vázat.

V tomto cvičení si ukážeme vliv metody a báze na výpočet interakčních energií komplexů, které jsou vázány slabými molekulovými interakcemi. Jako prototypický systém nám poslouží dimer atomů argonu, které jsou vázány pouze disperzními silami.

Interakční energii spočteme tak, že od celkové energie dimeru odečteme dvojnásobek energie jednoho atomu (musí být spočten se stejnou metodou a bází!).

### 6.1 Výpočet vazebné metodou HF

Nejprve vyzkoušíme, jak (ne)funguje metoda HF.

Úkol: Vypočítejte potenciální křivku dimeru argonu. Postupně zvyšujte vzdálenost od 3 Ådo 9 Ås krokem 0,3 Å(příslušný vstup do programu ORCA již byl vysvětlen ve cvičení o Sn2 reakci). Použijte metodu HF s bází def2-SVP a def2-TZVP. Výslednou závislost vyneste do grafu. Jako referenční energii použijte energii pro nejdelší vzdálenost ve skenu.

Pokud jste postupovali správně, zjistili jste, že i HF metoda předpovídá minimum na povrchu potenciální energie pro vzdálenost, v kontrastu s tím, co bylo řečeno výše. Také je zjevné, že při použití větší báze se interakční energie zmenšila. Ve skutečnosti by při použití nekonečné báze minimum zcela zmizelo. Problém vězí v tzv. superpoziční chybě (BSSE – *Basis Set Superposition Error*)

#### 6.2 Korekce na BSSE

Superpoziční chyba se objevuje při výpočtu interakční energie dvou molekul v rámci tzv. supramolekulárního popisu komplexu. Vazebná energie  $D_e$  se vypočítá odečtením energií jednotlivých monomerů A a B od energie vázaného komplexu AB

$$D_e = E_{AB} - E_A - E_B. (4)$$

Na základě variačního principu víme, že energie bude klesat s rostoucí bází až k limitě nekonečné báze. Problém nastává při použití konečné báze. Se vzájemným přibližováním dvou molekul vypomáhají bázové funkce monomeru A v popisu monomeru B a naopak. Důsledkem tohoto jevu je chybná stabilizace monomerů na krátké vzdálenosti (dochází k umělému snížení jejich energie), což zvyšuje velikost interakce bez fyzikálního opodstatnění.

Pro adekvátní popis je nutné bázové sady jednotlivých monomerů obohatit o dodatečnou sadu funkcí odpovídající druhému z monomerů. Atomy druhého monomeru poskytují pouze svou sadu bázových funkcí, ale jejich náboj (elektronů i jader) je nulový. Fungují proto jako virtuální částice (angl. *ghost atoms*) bez fyzikální interakce s jinými částicemi. Postup je označován zkráceně jako CP metoda (z angl. *Counterpoise*).

Vazebnou energii nekovalentně vázaného komplexu se zahrnutím BSSE korekce metodou CP je možné vypočítat jako

$$D_e = E_{AB}^{AB}(AB) - E_{AB}^{AB}(A) - E_{AB}^{AB}(B),$$
(5)

kde  $E_Y^Z(X)$  představuje energii molekuly X v systému Y se sadou bázových funkcí Z.

V programu ORCA se ghost atom označuje dvojtečkou. Geometrie dimeru argonu s jedním ghost atomem tak bude vypadat takto

\*xyz 0 1 Ar 0.0 0.0 0.0 Ar: 1.0 0.0 0.0 \*

Úloha: Vypočítejte potenciální křivku dimeru argonu stejně jako v předchozím případě, tentokrát ale se započtením BSSE korekce. Díky symetrii problému stačí dva výpočty typu *scan*; jeden výpočet dimeru a jeden monomeru s jedním *ghost atomem*. Výslednou interakční energii pak získáte odečtením dvounásobku energie monomeru od energie dimeru pro každou vzdálenost. Kromě metody HF použijte také metodu MP2 a CCSD. Opět použijte báze def2-SVP a def2-TZVP. Porovnejte jednotlivé metody s hlediska citlivosti na velikost báze a citlivosti na BSSE.

### 6.3 Korekce disperzních interakcí v DFT metodách

Podobně jako metoda HF, ani většina DFT metod nepopisuje disperzních interakce příliš dobře. Jedním z pragmatických způsobů, jak toto chování napravit, je použití empirické korekce, která využívá předem daného potenciálu, jehož parametry jsou pro jednotlivé parametry předem nastaveny.

Do výpočtů v programu ORCA stačí přidat za název metody a báze klíčové slovo D3 (tzv. Grimmeho disperzní korekce, 3. generace):

```
! BP86 def2-SVP D3
```

Vypočítejte stejné křivky pro dimer argonu jako v předchozím úkolu za použití funkcionálů BP86 a B3LYP. Otestujte vliv D3 korekce. Jak významná je u těchto metod BSSE chyba? Která kombinace funkcionálu s disperzní korekcí se nejvíce blíží CCSD výsledku?

#### 6.4 Výpočet disociační energie

Pokud bychom chtěli interakční energii spočítat co možná nejpřesněji, měli bychom k vazebné energii přičíst ještě energii nulového bodu a tzv. deformační energii. Deformační energie vy-jadřuje energetický rozdíl mezi geometrii molekuly vázané a volné, přičemž je nutné uvažovat deformaci obou molekul

$$D_{def} = (E^A_{AB}(A) - E^A_A(A)) + (E^B_{AB}(B) - E^B_B(B)).$$
(6)

V případě dimeru argonu máme ovšem jako jednotky pouhé atomy, takže deformační energii nemusíme řešit.

Energie nebo také vibrace nulového bodu (ZPVE, z angl. Zero-Point Vibrational Energy) je nejmenší možné kvantum energie, kterým disponuje každá vázaná částice při teplotě 0 kelvinů. ZPVE může u slabě vázaných komplexů tvořit podstatnou část celkové vazebné energie a vypočteme ji jako sumu energií všech vibračních módů molekuly

$$ZPVE = \sum_{i}^{vib.mody} \frac{1}{2} h\nu_i, \tag{7}$$

kdeh je Planckova konstanta <br/>a $\nu_i$  je frekvence i-tého vibračního módu. V tomto případě již nehovoříme o vazebné energii, nýbrž o energii disociační

$$D_0 = D_e + D_{def} + ZPVE. ag{8}$$

Úloha: Vypočítejte disociační energii dimeru argonu na úrovni CCSD/TZVPP se započtením BSSE a ZPVE energie. Porovnejte tento výsledek s předchozími úlohami.

# 7 Železité ionty v roztoku: struktura, termodynamika a spektroskopie

V této úloze si ukážeme, jakým způsobem můžeme teoreticky popsat solvataci iontu železa. Při té příležitosti pro tento ion vypočítáme jeho různé vlastnosti. Přímočarý přístup k popisu částic v roztoku je přístup nazývaný explicitní solvatace, ve kterém obklopíme molekulu či ion molekulami rozpouštědla a následně provedeme plně kvantově-chemický výpočet celého systému. V takovém případě bychom ale museli zpravidla provádět výpočty s desítkami až stovkami molekul rozpouštědla a výpočet by byl značně časově náročný, ne-li neproviditelný. A to jsme ani nezohlednili dynamiku solvatovaného ionu, neboť zde si již nevystačíme jen s jednou optimalizovanou geometrií. Výpočetně jednodušší možností je použití dielektrického kontinua, ve kterém se molekula nachází v kavitě obklopené kontinuem s danou permitivitou  $\epsilon$  a výpočet je následně rozšířen o elektrostatické interakce mezi molekulou a kontinuem. Zanedbáváme tak částečně specifické mezimolekulární interakce, avšak v našem případě je použití tohoto modelu zcela dostačující. Z celé řady metod využívajících dielektrického kontinua se v této úloze zaměříme metodu COSMO (**CO**nductor-like **S**creening **MO**del). Naší modelovou molekulou bude hexaaquaželezitý komplex [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>.

## 7.1 Výpočet elektronové strukturu komplexu

Nejdříve si ukážeme jednoduchý výpočet energie komplexu, pro který využijeme teorii funkcionálu hustoty (DFT). Ve vstupním souboru (**hexa.cosmo.inp**) nejprve definujeme metodu a bázi

#### ! BP86 def2-SVP TightSCF

kde jednotlivé zkratky značí postupně typ funkcionálu, sadu bázových funkcí a konvergenční kritérium. Optimalizovat strukturu komplexu by bylo časově náročné, a proto využijeme následující minimální strukturu:

Fe	-0.270032	1.803346	-1.874482
0	-0.225403	-0.055487	-0.923341
0	-2.355628	1.731810	-1.926504
Ο	-0.306960	3.664694	-2.821357
Ο	1.816217	1.874609	-1.822152
Ο	-0.190598	0.857838	-3.733846
Ο	-0.349111	2.749558	-0.014303
Η	2.374387	2.257589	-1.095930
Η	2.436683	1.535095	-2.518995
Η	-1.009186	-0.614036	-0.679424
Η	0.585539	-0.547474	-0.630658
Η	0.481328	4.217184	-3.064477
Η	-1.113917	4.165601	-3.110693
Η	-0.161403	-0.121252	-3.896103
Η	-0.174135	1.301374	-4.621995
Η	-0.373017	2.304314	0.872691
Η	-0.415709	3.726699	0.148319
Η	-2.913906	1.357440	-2.657141
Η	-2.976335	2.066798	-1.227733



**Otázka:** Jaké prvky symetrie má znázorněná struktura a do jaké grupy symetrie komplex patří?

Pro výpočet dále potřebujeme znát náboj a multiplicitu komplexu

```
* xyz náboj multiplicita.
```

**Úkol:** Výpočtem zjistěte, jaká je elektronová konfigurace iontu železa a jakou bude mít multiplicitu v základním stavu.

#### 7.1.1 Aproximace vnitřních elektronů

Naše molekula obsahuje jeden těžký atom, železo, který je z výpočetního hlediska značně náročný. U takto těžkých atomů však nemusíme nutně uvažovat všechny jejich elektrony. Vnitřní elektrony jsou ve srovnání s valenčními elektrony jen velmi málo ovlivněny chemickou vazbou. Je proto možné je nahradit jednodušší funkcí. Takovým funkcím říkáme *pseudopotenciály* a v současnosti je možné vybírat z celé řady pseudopotenciálů optimalizovaných pro jednotlivé prvky periodické tabulky, např. v databázi EMSL. Ve vstupu použijeme klíčové slovo "ECP".

! ECP{LANL2=Fe,def2-SVP}

a vložíme jej za řádek s funkcionálem a sadou bázových funkcí. Z předpisu je patrné, že elektrony atomu železa jsou popsány na dvou úrovních: vnitřní elektrony pseudopotenciálem LANL2 a elektrony valeční sféry (stejně jako v případě vodíku a kyslíku) pomocí sady bázových funkce def2-SVP. Vzhledem k tomu, že požíváme ECP potenciály pro železo je nutné manuálně dode-finovat sady bázových funkcí pro lehké atomy (vodík a kyslík), což provedeme přidáním oddílu *%basis*:

%basis NewGTO O "def2-SVP" end NewGTO H "def2-SVP" end end

Oddíl *%basis* slouží tedy v případech, kdy používáme různé sady pro jednotlivé atomy nebo chceme-li definovat vlastní sadu bázových funkcí či použít sadu z již zmíněné databáze EMSL (viz stránky o použítí sad bázových funkcí na stránkách ORCA).

**Otázka:** Pokud použiji pseudopotenciál, dostanu jako minimální strukturu molekulu o stejné multiplicitě jako v případě, kdy použiju sadu def2-SVP pro "všechny" elektrony bez ECP? (Ověřte výpočtem)

## 7.2 Solvatační energie

Nyní přestoupíme k popisu solvatace iontu železa, resp. k tomu, jaká je jeho solvatační energie. K problému budeme přistupovat dvěma způsoby:

a)  $\operatorname{Fe}^{3+} + \operatorname{aq}(\operatorname{COSMO}) \longrightarrow \operatorname{Fe}^{3+}(\operatorname{aq}),$ b)  $\operatorname{Fe}^{3+} + 6\operatorname{H}_2\operatorname{O} \longrightarrow [\operatorname{Fe}(\operatorname{H}_2\operatorname{O})_6]^{3+} + \operatorname{aq}(\operatorname{COSMO}) \longrightarrow [\operatorname{Fe}(\operatorname{H}_2\operatorname{O})_6]^{3+}(\operatorname{aq}).$  Pro použití solvatační modelu přidáme do vstupního souboru (Fe3plus.cosmo.inp) na nový řádek příkaz

!COSMO(water)

s parametrem udávajícím typ rozpouštědla (water, acetonitrile, aceton, DMF atd., viz rozpouštědla v seznamu příkazů. Druhou možností výběru rozpouštědla je přímá definice potřebných parametrů, tedy relativní permitivity  $\epsilon_r$  a indexu lomu (refrakčního indexu), který je zodpovědný za elektronovou část polarizace. Takto bychom například nadefinovali vodu:

```
! COSMO
%cosmo
epsilon 80
refrac 1.33
end
```

Otázka: Je popis solvatace železitého iontu pomocí polarizovatelného kontinua dostatečný?

## 7.3 Výpočet redoxního potenciálu

Vypočítejte redoxní potenciál pro následující reakci ve vodě:

 $[\mathrm{Fe}(\mathrm{H}_{2}\mathrm{O})_{6}]^{3+} + \mathrm{e}^{-} \longrightarrow [\mathrm{Fe}(\mathrm{H}_{2}\mathrm{O})_{6}]^{2+}$ 

Použijte stejnou metodu a bázi jako v předchozím případě a výsledek porovnejte s experimentální hodnotou. Detaily k výpočtu redoxního potenciálu jsou uvedeny v úloze 9.

## 7.4 Zobrazení molekulových orbitalů

ORCA při výpočtu vytváří mimo jiné soubor ".gbw", který obsahuje kompletní informace o vlnové funkci. Tento soubor je možné zpracovat a získat z něj molekulové orbitaly. Chcemeli tedy zobrazit MO, musíme mít k dispozici soubor ".gbw". Např. pokud se input jmenuje hexa.sextuplet.uv.inp, zadáme následující příkaz:

\$ orca\_2mkl hexa.sextuplet -molden

Stačí zkopírovat a soubor hexa.sextuplet nahradit za váš input bez přípony .inp. Program orca\_2mkl nám vygeneruje soubor hexa.sextuplet.molden.input, který si můžeme zobrazit pomocí vizualizačního programu Molden:

```
$ gmolden hexa.sextuplet.molden.input
```

V gmoldenu si nejprve otevřeme záložku *density mode* (tlačítko 1 na následující obrázku). Před samotným zobrazením molekulových orbitalů je ještě potřeba nastavit hodnotu *iso-surface* neboli kontury. Ta říká kolik procent orbitální hustoty zobrazuje molekulový orbital. Klikneme tedy na tlačítko *space* (tlačítko 2.) a do položky *Contour Value* zadáme číslo 0.05, které programu říká, aby zobrazil 95 % orbitální hustoty. Hodnotu kontury je možné kdykoliv měnit pro



Obrázek 10: Zobrazení molekulových orbitálů v programu molden

každý orbital, avšak v případě, že jednotlivé orbitaly mezi sebou porovnáváme (např. pro různé elektronové stavy), je vhodnější používat hodnotu stejnou. Doporučené hodnoty kontury jsou v rozmezí 0.05-0.1, tj. 90-95 % orbitální hustoty. V poslední kroku ještě přepneme vizualizační

mód na kvalitnější vykreslování orbitalů kliknutím na 🕥

Poté by se nám mělo zobrazit nové okno *Surfaces* (viz Obrázek 11 vpravo), ve kterém už můžeme jednotlivé orbitaly aktivovat editovat, tj. aktivovat, mazat, měnit jejich barvu a či průhlednost povrchu. V seznamu bude již aktivovaný *in plane* orbital, který smažeme kliknutím na pole *Delete Active*. Tímto máme připravené prostředí a můžeme vybírat orbitaly.



Obrázek 11: Editační panel pro nastavení vizualizovaných orbitalů

V hlavním panelu *Molden control* můžeme využít tlačítek pro HOMO či LUMO orbitaly. Ostatní orbitaly můžeme aktivovat kliknutím na pole *Orbital* (tlačítko 4.), čímž se nám zobrazí okno *Orbital Select Active*. V případě, že se jedná o systém s otevřenou elektronovou slupkou (obsahující např. nespárované elektrony), je ještě nutné vybrat, zda-li chceme orbitaly pro alfa nebo beta elektrony. Orbitaly jsou seřazeny dle orbitalní energie (*eigenvalue*). Poslední sloupec *Occupation* zobrazuje obsazenost daného orbitalu. Je potřeba si uvědomit, že každému orbitalu příslušejí dva řádky s kladnou a zápornou vrstevnicí, odpovídající odlišným znamenkům vlnové funkce.

## 7.5 Výpočet UV spektra

Komplexy přechodných kovů jsou známé svým výrazným zabarvením. Pojďme si tedy spočítat, jakou barvu by měl náš železitý komplex. Excitované stavy potřebné pro výpočet UV spektra počítáme v programu ORCA pomocí metody časově závislé teorie funkcionálu hustoty (TD-DFT) s funkcionálem BHandHLYP. K výpočtu slouží klíčové slovo %tddft, které přidáme za řádek s definicí funkcionálu a báze. Dále je potřeba programu říct počet excitovaných stavů *nroots*, které do spektra uvažujeme a tedy:

```
%tddft
nroots 30
end
```

**Otázka:** V jaké části spektra absorbuje železitý iont? Jakou bude mít zhruba barvu? (Zde je třeba podotknout, že typická rezavá barva železitého iontu je dána produkty jeho hydrolýzy, která proběhne dosti rychle, pokud roztok neokyselíme.)

Tímto výpočtem dostaneme ale pouze hodnoty excitačních energií a tranzitních dipólových momentů pro jednu geometrii, výsledkem by tedy bylo pouze čárové spektrum. Ve skutečnosti ale molekula vibruje, a ve spektru budou místo čar absorpční pásy. Existují různé techniky, jak simulovat tvar absorbčního pásu, my si zde ukážeme jen tu zdaleka nejjednodušší. Budeme prostě předpokládat, že pás příslušející jedné excitaci má tvar gaussiánu

$$G(x) = k e^{-\frac{(E-E_0)}{\sigma^2}},$$
(9)

Pro excitované stavy s krátkou dobou života (např. při excitaci vnitřních elektronů, viz dále) má absorpční pás tvar tzv. loretnziánu

$$L(x) = k * \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{(E - E_0)^2 + \Gamma^2}.$$
(10)

Konstanta úměrnosti k je přímo úměrná oscilátorové síle,  $E_0$  je excitační energie pro minimální geometrii, a konstanty  $\sigma$  a  $\Gamma$  jsou empirické konstanty, které nastavují šířku spektra. Pro UV/VIS spektra mají typicky hodnotu mezi  $0, 1 - 0, 3 \,\text{eV}$ . Celkové spektrum bude poté dáno součtem těchto funkcí pro všechny vypočtené excitované stavy.

Pro rozšíření spektra využijeme podpůrný program **orca\_asa**. Ten jako vstup potřebuje vstupní soubor, který má podobnou syntax jako vstupní soubor pro program ORCA. Podrobný popis programu nalezneta v manuálu ORCA v kapitole 6.18. Nejjednodušší vstup vypadá takto:

```
# 2. Gaussian centered at 20000cm**-1
# (standard deviation Sigma= 100 cm**-1)
#3. Mixed Gaussian-Lorentzian band representing Voight profile
#centered at 21000 cm**-1
%sim
Model Simple
# Spectral range for absorption simulation in cm**-1:
AbsRange 17000.0, 23000.0
# Number of points to simulate absorption spectrum:
NAbsPoints 2000
end
#-----
# Transition Gamma Sigma Transition Dipole Moment (atomic unit)
# Energy (cm**-1) (cm**-1) (cm**-1) Mx My Mz
#-----
$el states
3 # number of electronic states
1 18000.0 100.00 0.0 1.0 0.0 0.0
2 20000.0
           0.00 100.0 1.0 0.0 0.0
3 22000.0
          50.00 50.0 1.0 0.0 0.0
```

Výsledné spektrum program vypíše do souboru s příponou *.abs.dat.* Ten si můžeme snadno zobrazit například pomocí programu **xmgrace**,

xmgrace vstup.abs.dat

**Úkol:** Vytvořte vstupní soubor pro program **orca\_asa**. Využijte k tomu data pro prvních 5 excitovaných stavů, které jste již vypočítali. Vyzkoušejte, jak bude spektrum vypadat pro různé hodnoty parametru rozšíření a porovnejte tvar gaussiánu a lorentziánu.

### 7.6 Výpočet XAS spektra

Když použijeme opravdu energetické záření z rentgenové oblasti, můžeme místo valenčních elektronů excitovat elektrony vnitřní (tzv. *core* elektrony), například z orbitalu 1s atomu železa. Existuje řada různých spektroskopií v této energetické oblasti, avšak nás bude zajímat spektroskopie absorpční (XAS — X-ray absorption spectroscopy), tedy analog UV/VIS spektroskopie popsané výše.

V principu bychom na stylu výpočtu nemuseli nic měnit, ale abychom se dostali k nám požadovaným excitačním energiím, museli bychom spočítat neuvěřitelně velké množství excitovaných stavů. Použijeme tedy malý trik. Řekneme metodě TDDFT, abychom excitovali pouze elektron z orbitalu, který nás zajímá. V našem případě to bude orbital 1s atomu Fe, který má zdaleka nejmenší energii ze všech orbitalů. Klíčové slovo bude vypadat takto:

Interval (0,0) označuje orbitaly seřazené dle energie, ze kterých excitujeme, tedy od prvního orbitalu do prvního orbitalu (program ORCA čísluje od 0 v souladu s programovacím jazykem C). Druhý interval (-1,-1) je pak okno virtuálních orbitalů, do nichž excitujeme, kdy -1 znamená jakýkoli virtuální orbital. Dohromady to tedy znamená, že povolujeme excitace elektronů z prvního orbitalu do jakýchkoli virtuálních orbitalů.

## 8 Výpočet disociační konstanty kyseliny benzoové

Znalost disociačních konstant je nezbytná pro modelováníchemických a biochemických dějů. Hodnoty pKa lze určit experimentálně, avšak dosti často chceme znát tuto veličinu i pro látky, které ještě nebyly syntetizovány, či pro látky obtížně měřitelné. Kvalifikovaný odhad disociačních konstant (a libovolných jiných rovnovážných konstant) můžeme získat pomocí metod kvantové chemie.

Disociační konstanta kyseliny  $(K_a)$  je rovnovážná konstanta popisující rovnováhu mezi disociovanou a nedisociovanou formou kyseliny v roztoku. Disociaci kyseliny můžeme zapsat jako:

 $HA(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + A^-(aq)$ 

a příslušná disociační konstanta kyseliny definována jako:

$$K_{a} = \frac{[A^{-}(aq)][H^{+}(aq)]}{HA(aq)}.$$
(11)

V tabulkách se častěji setkáme s jejím zaporným dekadickým logaritmem pKa. Pomocí nástrojů výpočetní chemie jsme schopni hodnoty pKa vypočítat, avšak tento úkol není snadný ani pro teoretickou chemii. Již chyba 6 kJ/mol vede k chybě 1 v hodnotě pKa (a tedy k 10krát jiné koncentraci). Výpočet je dále komplikován tím, že je třeba počítat energie v roztoku. V této práci budeme pro tento účel používat model COSMO model (viz kapitola 7).

Bohužel nemůžeme vypočítat pKa přímo, neboť pomocí COSMO modelu nejsme schopni vypočítat solvatační energii protonu (v systému bychom neměli žádné elektrony). Mohli bychom sice vypočítat solvatační energii oxoniového kationtu, ale nepřesnost výpočtu by pro takto koncentrovaný náboj byla příliš velká. Půjdeme tedy oklikou přes tzv. termodynamický cyklus:

$$HA(g) \xrightarrow{\Delta G^{\circ}} H^{+}(g) + A^{-}(g)$$

$$\Delta G_{sol}(HA) \int \Delta G_{sol}(H^{+}) \int \Delta G_{sol}(A^{-})$$

$$HA(aq) \xrightarrow{\Delta G_{aq}} H^{+}(aq) + A^{-}(aq)$$

kde  $\Delta G$  představuje změnu Gibbsovy energie v plynné fázi,  $\Delta G_{sol}(X)$  změnu Gibbsovy energie spojenou s ponořením molekuly X do roztoku a  $\Delta G_{aq}$  je naše hledaná veličina, tedy změna Gibbsovy energie při disociaci v roztoku. Z ní lze pak vypočítat pKa pomocí známého vzorce:

$$pKa = \frac{\Delta G_{aq}}{\operatorname{R}Tln(10)} \tag{12}$$

kde R je univerzální plynová konstanta, T je termodynamická teplota a ln(10) faktor přepočtu přirozeného logaritmu na dekadický.

Z termodynamického cyklu vyplývá, že změnu Gibbsovy energie v roztoku  $\Delta G_{aq}$  vypočítáme sečtením změny Gibbsovy energie v plynné fázi a jednotlivých příspěvků solvatace molekul vystupujících v rovnici  $\Delta G_{sol}(X)$ :

$$\Delta G_{aq} = \Delta G^{\circ}(1M) + \Delta \Delta G_{sol}, \tag{13}$$

kde:

$$\Delta\Delta G_{sol} = \Delta G_{sol}(A^{-}) + \Delta G_{sol}(H^{+}) - \Delta G_{sol}(HA)$$
(14)

a  $\Delta G_{sol}(X) = G^{\circ}(X_{aq}) - G^{\circ}(X)$ . S výjimkou  $\Delta G_{sol}(H^+)$  můžeme všechny hodnoty v předchozí rovnici spočítat pomocí kvantově-chemických metod. Změnu Gibbsovy energie v plynné fázi

$$\Delta G^{\circ} = G^{\circ}(A^{-}) + G^{\circ}(H^{+}) - G^{\circ}(HA)$$
(15)

je třeba převést ze standardního stavu ideální plynu za standardního tlaku a teploty do standardního stavu roztoku o koncentraci  $1 \text{ mol/dm}^3$ :

$$\Delta G^{\circ}(1M) = \Delta G^{\circ} - \mathbf{R}T \ln(24, 4654)^{\Delta n} \tag{16}$$

kde  $\Delta n$  je součet stechiometrických koeficientů reakce.

K výpočtu se dále používá experimentálně stanovená hodnota Gibbsovy energie protonu v plynné fázi -6, 28 kcal/mol. Také změnu solvatační Gibbsovy energie protonu při přechodu z plynné fáze do roztoku je třeba vzít z experimentu (v současné době se za rozumnou hodnotu považuje -265, 9 kcal/mol při standardním stavu 1 M a 298 K).

V této práci spočítáme pKa kyseliny benzoové ve vodě. Nejprve je třeba určit optimální geometrii molekuly kyseliny benzoové a deprotované formy (metoda DFT/BP86 se sadou bázových funkcí def2-SVP).

```
! BP86 RI def2-SVP D3 TightSCF Opt TightOpt
```

Následně je třeba provést výpočet normálních módů obou molekul v plynné fázi.

```
! BP86 RI def2-SVP D3 TightSCF Freq
```

Příkaz *Freq* provede frekvenční analýzu. Z ní je možné získat potřebné hodnoty nejen Gibbsových energií. Zkratka (*Resolution of Identity*) je metoda, která umožňuje zkrátit celkový výpočetní čas a to tak, že dochází k nahrazení čtyřcentrových repulzních integrálů (výpočetně nejnáročnější část) za třícentrové pomocí lineární kombinace pomocné sady bázových funkcí. Jako poslední je třeba vypočítat energie obou molekul ve vodě. K tomu použijeme struktury optimalizované v plynné fázi, zanedbáme tedy z časových důvodů vliv rozpouštědla na geometrii molekul.

! RKS BP86 RI def2-SVP D3 TightSCF

Rozpouštědlo přidáme obdobně jako v případě výpočtu iontů železa:

! COSMO(Water)

Z výstupních souborů pro plynný stav je třeba získat Gibbsovy energie ("Final Gibbs free enthalpy") a elektronovou energii ("FINAL SINGLE POINT ENERGY"). Ze souboru pro solvatované molekuly najděme pouze elektronovou energii (*FINAL SINGLE POINT ENERGY*) (důvod je ryze technického rázu, program ORCA neumožňuje výpočet druhých derivací s metodou COSMO). Změnu Gibbsovy energie v plynné fázi tedy vypočítejte z *Final Gibbs free* enthalpy, zatímco korekci na roztok pouze z elektronové energie. Nezapomeňte na korekci se změnou standardního stavu a pozor na jednotky!

Pro srovnání, experimentální hodnota pKa kyseliny benzoové je 4,21 (25 °C).

Tip: Zkuste k získání dat z výstupních souborů využít příkaz grep.

# 9 Výpočet standardního elektromotorického napětí článku chinon/hydrochinon

Standardní napětí elektromotorického článku je napětí článku v bezproudém stavu, kdy jsou všechny složky reakce ve standardním stavu. Pokud známe rovnici reakce, můžeme pomocí kvantově chemických metod vypočítat toto napětí. Budeme vycházet zrovnice:

$$\Delta_r G_{aq} = -zFE^0,\tag{17}$$

kde  $\Delta_r G_{aq}$  představuje Gibbsovu reakční energii v roztoku, z počet elektronů předaných při reakci, F je Faradayova konstanta a  $E^0$  je standardní elektromotorické napětí.

Postup výpočtu je shodný s postupem v předešlé úloze o výpočtu pKa. Standardní elektromotorické napětí vypočítáme pro přeměnu p-benzochinonu na p-hydrochinon:



Opět použijeme trik s termodynamickým cyklem, viz předchozí úloha.

Hodnoty pro proton jsou shodné s předešlou úlohou. Postup práce je také shodný. Nejprve je třeba najít optimální strukturu obou molekul (hydrochinon a benzochinon). Následně je třeba provést analýzu normálních módů a vypočítat energie obou molekul v roztoku (postup výpočtu i klíčová slova jsou taktéž shodné).

Tímto výpočtem získáme absolutní hodnotu elektromotorického napětí. Je tedy třeba k vypočtené hodnotě připočíst hodnotu absolutního elektromotorického napětí vodíkového článku, které činí asi 4,28 V. Experimentální hodnota pro systém p-benzochinon/p-hydrochinon je 0,7 V.

## 10 Výpočty parametrů NMR a EPR spektroskopie

Doposud jsme v našich výpočtech brali molekulový spin pouze jako nutný vstupní parametr. Mohou nás ale také zajímat excitace mezi jednotlivými spinovými stavy. V případě spinů jaderných pak mluvíme o spektroskopii nukleární magnetické rezonance (NMR). U molekul s nepárovým elektronem můžeme také měřit elektronovou paramagnetickou rezonanci (EPR).

Jednotlivé spinové hladiny jsou bez vnějšího pole degenerované. Při aplikaci homogenního externího magnetického pole se ovšem díky Zeemanově efektu štěpí a mužeme pozorovat přechody mezi těmito stavy. Přesná velikost tohoto štěpení přitom závisí na chemickém okolí jádra, čímž nám tyto spektroskopie poskytují cenné strukturní informace.

## 10.1 Výpočty NMR stínících parametrů

Základním parametrem NMR spektroskopie je tzv. stínící konstanta  $\sigma$ . Výsledné magnetické pole u jádra je totiž stíněno elektrony, které jej obklopují a nerovná se tak aplikovanému externímu poli  $B_0$ 

$$B_{jdro} = (1 - \sigma_{jdro})B_0 \tag{18}$$

Aby byla stínící konstanta nezávislá na parametrech měřícího přístroje, vyjadřuje se pomocí tzv. chemického posunu  $\delta$  (v jednotkách ppm) vůči nějaké referenční látce, nejčastěji tetramethylsilanu (TMS)

$$\delta_{jdro} = \frac{B_{jdro} - B_{refer}}{B_{refer}} 10^6 \tag{19}$$

Pro výpočet stínících parametrů přidáme do vstupního souboru blok *%eprnmr*, který ale tentokrát musí přijít až po definici geometrie.

```
! B3LYP IGLOII
%eprnmr
    ori IGLO
    nuclei = all C {shift}
    nuclei = all H {shift}
end
```

Pomocí proměnné *nuclei* specifikujeme, jaké parametry pro jaká jádra chceme spočítat. U výpočtů parametrů EPR a NMR narážíme na problém, jelikož výsledek v principu závisí na tom, kam umístíme počátek souřadnic (proměnná *ori*). Tento problém se často řeší pomocí tzv. GIAO(gauge-independent atomic orbital) orbitalů. Ve výsledcích pak hledáme sekci pod názvem **CHEMICAL SHIFTS**.

#### 10.2 Chemický posun vodíku v methanu

Vzhledem k tomu, že nás zajímá látka za běžných podmínek v plynném stavu, potřebujeme zjistit pouze hodnotu isotropního posunu, kterou ve výstupním souboru najdeme u každého atomu jako hodnotu iso:

```
#methan
Nucleus 1H :
  Total 0.0000277 0.0000277 0.0000374 iso= 0.0000310
#TMS
Nucleus 15H :
```

Total	0.0000254	0.0000312	0.0000371	iso=	0.0000312
Nucleus	16H :				
Total	0.0000254	0.0000312	0.0000371	iso=	0.0000312

Z výsledku je patrné, že absolutní hodnota chemického posunu pro atom vodíku v methanu je 31 ppm (B3LYP/IGLOII). Pokud bychom jej odečetli od chemického posunu vodíku v TMS (31,2 ppm)

$$\delta_H(ppm) = iso_H(TMS) - iso_H(CH_4), \tag{20}$$

pak získáme chemický posun 0,20 ppm, který se docela dobře shoduje s experimentální hodnotou 0,23 ppm. Všimněme si, že u TMS nezáleží na tom, který atom vodíku vezmeme, neboť všechny hodnoty chemických posunů jsou vzhledem k symetrii stejné. Hodnoty chemických posunů silně závisí na sadě bázových funkcí. Speciální báze, jako je např. použitá IGLOII, jsou optimalizovány s důrazem na popis vnitřních 1s elektronů, které jádro stíní nejvíce. Pokud bychom pro stejný výpočet použili bázi 6-31G<sup>\*</sup>, pak by výsledný chemický posun vodíku byl 0,30 ppm.

**Úkol:** Vypočítejte chemický posun uhlíku  $C^{13}$  pro následující sloučeniny: formaldehyd, benzen, methan, kyselinu octovou. Vypočtené hodnoty porovnejte s experimentálními.

## 10.3 Určování struktury organických radikálů pomocí EPR parametrů

Spektroskopie EPR je cenným nástrojem pro studium systémů s nepárovým elektronem jako jsou organické radikály či komplexy přechodných kovů. V této úloze nás nebude zajímat absolutních poloha píku, ale jeho rozštěpení díky interakcí elektronového spinu se spinem okolních jader. Toto štěpení se vyjadřuje pomocí interakční konstanty J, podobně je tomu i u spektroskopie NMR.

Výpočet této hyperjemné interakce provádíme pomocí klíčového slova aiso

```
! TPSSh EPR-III TightSCF
* xyz 0 2
...
*
%eprnmr
Nuclei = all C {aiso}
end
```

Zde předpokládáme, že měříme v plynné či kapalné fázi a anizotropní příspěvky k hyperjemné interakci se tudíž vyruší. Výslednou hodnotu hledáme v sekci *ELECTRIC AND MAGNETIC HYPERFINE STRUCTURE* pod proměnnou A(iso) (v jednotkách MHz)

```
ELECTRIC AND MAGNETIC HYPERFINE STRUCTURE
```

```
Nucleus OC : A:ISTP= 13 I= 0.5 P=134.1900 MHz/au**3
Q:ISTP= 13 I= 0.5 Q= 0.0000 barn
Tensor is right-handed.
Raw HFC matrix (all values in MHz):
```

6
4
3
-

Úkol: Na základě výpočtu hyperjemné interakce s uhlíkem C<sup>13</sup> a porovnáním s experimentální hodnotou rozhodněte, jakou geometrii mají radikály CF<sub>3</sub> a CH<sub>3</sub>. Experimentální hodnoty jsou 105 MHz pro CH<sub>3</sub> a 760 MHz pro CF<sub>3</sub>. Použijte funkcionál TPSSh a sadu bází EPR-III.

## 11 Výpočty s relativistickými efekty

V kvantové chemii jsme se doposud zaměřovali na řešení elektronové (stacionární) Schrödingerovy rovnice. Ta formálně vznikla tak, že jsme v klasickém výrazu pro energii

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(x) \tag{21}$$

nahradili hybnost a polohu příslušnými operátory, tj.  $\hat{p} \rightarrow \hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}$  a x $\rightarrow \hat{x} = x$ . Může se ale stát, že samotný klasický výraz pro energii je nepatřičný. Výraz 21 totiž rozumně funguje pouze pro pomalé částice. Pro objekty, které se pohybují rychlostí blízkou rychlosti světla musíme vycházet z relativistického výrazu pro energii

$$E^2 = p^2 c^2 + m_0 c^4, (22)$$

kde  $m_0$  je klidová hmotnost částice. Nabízí se opět možnost přejít od relativistického výrazu pro energii k příslušnému výrazu kvantovému nahrazením polohy a hybnosti příslušnými operátory. Ukázalo se, že takto vzniklá rovnice (tzv. Kleinova-Gordonova rovnice) má některé nepříjemné vlastnosti, například se nezachovává počet částic. Relativistickou rovnici pro elektron uhodnul až Paul Dirac, musel ale předpokládat, že vlnová funkce nepředstavuje jednu funkci, ale vektor čtyř funkcí. Dvě komponenty tohoto vektoru přiřadil elektronu s různým spinem (a pojem spinu se tak přirozeně objevil v kvantové mechanice), další dvě komponenty pak pozitronům s rozdílným spinem (a poprvé tak predikoval existenci antičástic). Výsledná rovnice nese Diracovo jméno.

Připomeňme si, že relativistické efekty můžeme rozdělit do dvou zkupin. Tzv. skalární relativistciké efekty souvisí s rozdílnou hmotností relativistického a nerelativistického elektronu

$$\frac{m_{rel}}{m_0} = \gamma = \frac{1}{\sqrt[\gamma]{1 - \frac{v^2}{c^2}}}.$$
(23)

Relativistický elektron je tak těžší a pohybuje se proto blíže jádru. To má řadu důsledků pro elektronovou strukturu těších atomů, u nichž se vnitřní elektrony pohybují velmi vysokou rychlostí. Prominentními příklady relativistických efektů jsou kapalnost rtuti a barva zlata způsobené relativistickou kontrakcí s orbitalů. Kromě toho se setkáváme také s relativistickými efekty spojenými s fenoménem spinu, jako je například spinově-orbitální interakce.

Nejjednodušší cestou, jak se vyrovnat se skalárními relativistickými efekty, je použít tzv. elektronové pseudopotenciály pro vnitřní elektrony (ECP, z angl. *Effective Core Potentials*). Skalární relativistické efekty jsou totiž důlěžité především pro nejrychlejší elektrony, tedy pro elektrony pohybující se nejblíže atomovým jádrům. Tyto elektrony jsou ale pro chemii důležité jen nepřímo, při chemickýhc reakcích se jejich pohyb mění jen velmi málo. Proto se vnitřní elektrony dají nahradit pseudopotenciálem působícím na zbylé elektrony. Tyto pseudopotenciály jsou nastaveny pomocí relativistických výpočtů pro atomy, my je přitom s klidem použijeme i v molekulách. Zabijeme tak dvě mouchy jednou ranou. Jednak zahrneme relativistické efekty a nádavkem se zbavíme potřeby řešit Schrödingerovu rovnici pro vnitřní elektrony.

V programu ORCA jsou implementovány pseudopotenciály stuttgartsko-dráždanského typu (SD) a los-alamoského typu (LANL, z angl. *Los Alamos National Laboratory*). Pokud by nám množina implementovaných pseudopotenciálů nestačila, můžeme nalézt další na stránách EMSL Basi Set Exchange nebo na stránkách stuttgartské skupiny.

Pokud by nás využití pseudopotenciálů neuspokojovalo, mohli bychom řešit přímo relativistické kvantové rovnice. První potíž je ale už v tom, jaké rovnice vlastně máme řešit. Diracova rovnice totiž popisuje pouze jeden elektron ve vnějším poli jader. Zdálo by se být přirozené přidat v výrazu pro energii coulombovské odpuzování elektronů (šlo by pak o tzv. Diracův-Coulombův hamiltonián). To ale není relativisticky konzistentní přístup. Často jej však můžeme použít. Další problém je, co si počít s oněmi dvěma komponentami rovnice pro pozitrony. V chemii se pohybujeme v energiích, kdy například tvorba elektronově-pozitronového páru nepřipadá v úvahu. Nemá proto smysl si komplikovat výpočty a pozitronových komponent se (přibližně) zbavujeme. To je možné učinit různým způsobem, například pomocí přístupu DKH (z angl. *Dougles-Kroll Hamiltonian*) nebo přístupu ZORA (z angl. *Zeroth Order Regular Approximation*). Oba tyto přístupy jsou implementovány v programu ORCA a umožňují popsat skalární relativistické efekty. Mějme ovšem na paměti, že relativistické výpočty s sebou nesou potřebu použít speciální, relativistické báze. Podotkněme ještě, že v rámci přístupů DKH či ZORA využíváme strukturu běžných, nerelativistických kvantově-chemických programů, pouze modifikujeme molekulové integrály vstupující do rovnic. Můžeme tak snadno relativisticky modifikovat libovolnou metodu implementovanou pro řešení Schrödingerovy rovnice.

Program ORCA umožnuje také zahrnutí vlivu spinově-orbitálních interakcí, které jsou významné především u těžkých atomů. To je ovšem možné již jen pro některé programové moduly. V tomto textu se spinově-orbitálními interakcemi nebudeme hlouběji zabývat.

### 11.1 Struktura halidů přechodných kovů

Vliv relativistických efektů si ukážeme na geometrii  $[CuCl_4]^{2-}$ . Z literatury je známo, že na hyperploše potenciální energie se nachází dva stacionární body s  $D_{4h}$  a  $D_{2d}$  symetriemi. V rámci teorie VSEPR ale víme, že molekula s elektronovou konfigurací  $AB_4E_1$  má tvar deformovaného tetraedru (tedy  $D_{2d}$ ) označovaného jinak jako "houpačka". V prvním kroku tedy vytvoříme geometrii obou molekul:



**Obrázek 12:** Geometrie komplexu [CuCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>

**Úkol:** Zápis  $D_{4h}$  geometrie je vzhledem k symetrii (atomy chloru jsou umístěny v XY rovině) přímočaré. Napište XYZ geometrii  $[CuCl_4]^{2-}$  s  $D_{4h}$  symetrií bez použití programu Molden. Předpokládejte délku vazby Cu-Cl rovnou 2.3 Å.

**Otázka:** Jakých spinových multiplicit může komplex  $[CuCl_4]^{2-}$  nabývat? Bude v ligandovém poli  $Cl_4^-$  stabilnější nízkospinová nebo vysokospinová konfigurace?

Geometrii deformovaného tetradru můžeme získat optimalizací struktury pravidelného tetraedru. Jeho strukturu získáme snadno z předchozí geometrie  $D_{4h}$  a to pouhou změnou všech vazebných a dihedrálních úhlů na hodnotu 109°. Délky vazeb zachováme na stejné hodnotě.

Otázkou zůstává, která ze struktur je energeticky výhodnější a především pak, jaká je změna geometrie po zahrnutí relativistických efektů. Provedeme proto optimalizaci obou geometrii, přičemž se zaměříme na vliv relativistických efektů. Srovnávat budeme výše uvedené relativistické metody ZORA, DKH a metody založenou na ECP (viz kapitola 7). Pro optimalizaci využijeme již známý fukncionál DFT/BP86. Doposud námi využívaná báze def2-SVP je poměrně malá ale stále umožňuje popis 1. řady přechodných kovů. Vhodnější by sice bylo použít větší a flexibilnější bázi, např. def2-TZVP (tzv. triple zeta bázi), ale výpočetní čas s touto bází na jediném procesoru by výrazně vzrostl (cca 4x). Zůstaneme proto u SVP báze. Navíc pro ukázku vlivu relativistických efektů je SVP báze zcela dostatečná. Do 4 vstupních souborů tedy vložíme na první řádek následující příkazy:

```
#optimalizace bez relativistickych efektu
! PBE0 def2-SVP def2-SVP/J Tightopt
#optimalizace se zahrnutim rel. efektu metodou ZORA s frekvencni
    analyzou
! BP86 ZORA def2-SVP def2-SVP/J Tightopt Freq
%geom
    Calc_Hess true
    Recalc_Hess 5
end
#optimalizace se zahrnutim rel. efektu metodou DKH
! BP86 DKH2 def2-SVP def2-SVP/J Tightopt
#optimalizace se zahrnutim rel. efektu pomoci ECP
! BP86 def2-SVP def2-SVP/J Tightopt
! ECP{LANL2=Cu,def2-TZVP}
```

Druhá báze v pořadí "def2-SVP/J"značí opět použítí RI aproximace, tedy nahrazení čtyřcentrových integrálů třícentrovými. Nyní je ještě potřeba určit, zda-li jsou oba body na PES minimy, nebo zda-li se jedná o tranzitní stav. Stejně jako v kapitole 5 provedeme frekvenční analýzu přidáním klíčových slov *numfreq*. V tomto případě postačí, když provedeme frekvenční analýzu pouze pro metodu ZORA.

Z frekvenční analýzy zjístíme, že planární  $D_{4h}$  geometrie je tranzitním stavem s imaginární frekvencí přibližně -45 cm<sup>-1</sup>. Vibrační mód příslušející této frekvenci spojuje dvě "houpač-kové" struktury (Obrázek 12B). Pro vizualizaci vibračního módu můžeme opět využít příkaz *orca\_pltvib* (viz. kapitola 5). V poslední kroku srovnáme mezijaderné vzdálenosti v obou strukturách v závislosti na metodě. U  $D_{4h}$  struktury můžeme vzdálenosti zjistit přímo ze .XYZ souboru, který ORCA vytvoří po dokončení optimalizace:

Cl	2.35230187	-0.0000002	0.0000000
Cl	-2.35230199	0.0000001	0.0000000
Cl	0.0000008	2.35230189	0.0000000
Cl	0.0000009	-2.35230189	0.0000000

V případě houpačkové struktury je nejrychlejší možností převod .XYZ na Z-matici v Moldenu a z ní zkopírovat mezijaderné vzdálenosti. Vyneste data (vzdálenosti Cu-Cl) do tabulky

Vazba	Bez rel. efektů	ECP/LANL2	ECP/SDD	ZORA	DKH2
Cu-Cl (D2d)	2,352	2,354	2.341	2,335	2,336
Cu-Cl (D4h)	2,368	2,369	$2,\!356$	$2,\!351$	$2,\!352$
Cd-Cl	$2,\!314$	2,266	2,299	$2,\!267$	2,266

Tabulka 1: Optimalizované vzdálenosti v  $[CuCl_4]^{2-}$  a  $CdCl_2$ .

Z výsledků je patrné, že ZORA a DKH metody poskytují téměř stejné mezijaderné vzdálenosti, které jsou asi o 1,5 pm menší v porovnání s výpočtem bez zahrnutí relativistických efektů. Zároveň je patrné, že ECP/LANL2 potenciál v tomto případě není příliš spolehlivý. V porovnání s metodou ZORA a DKH se velikost vazby naopak nepatrně prodlužuje. U "lehčích" přechodových kovů, jako je měď, je vhodnější použít stutgartský ECP/SDD potenciál. Ve vstupní souboru napíšeme obdobně ECPSDD=Cu, def2-SVP. Rozdíl se může zdát nepatrný, ale uvědomme si, že se stále jedná o relativně lehký přechodný kov. U těžších atomů bude efekt výraznější (např. u lanthanoidů a aktinoidů pak relativistické kontrakce způsobují změny až o desítky pm). Nárůst je patrný, pokud místo mědi použijeme kadmium. Mezijaderná vzdálenost Cd-CL se u relativistických metod liší o 5 pm (spočteno DFT/PBE0/def2-TZVP metodou). Z tabulky je také patrné, že jednotlivé ECP potenciály nemusí být vždy univerzální. Pro molekulu s kadmiem je naopak přesnější LANL2 než SDD potenciál. U těžkých atomů také více oceníme kratší dobu výpočtu v případě použití ECP potenciálu (výpočetní čas u LANL2 vůči ZORA je pro molekulu CdCl<sub>2</sub> poloviční).

## 12 Zadání samostatných prací

V následujícím oddílu naleznete sadu zápočtových prací. Pro vybranou úlohu proveďte výpočty a výsledky shrňte ve formě protokolu o asi 2 stranách.

- 1. Interakce mezi oxidem uhelnatým a těžkými kovy je velmi důležitá v katalýze. Vypočítejte energii vazby oxidu uhelnatého na atomy Pd/Pt. Navrhněte vhodný *ab initio* model pro popis těchto systémů a svou volbu zdůvodněte. Jaká bude geometrie příslušných komplexů? Bude kov vázán přes kyslík, přes uhlík a nebo  $\pi$  vazbou? Vypočítejte vibrační frekvence tohoto systému a určete, na kterou oblast IR spektra se zaměříme při sledování adsorpce.
- 2. Báze nukleových kyselin jsou redoxně aktivní a jejich redoxní potenciály představují důležitý parametr při modelování jejich oxidačního poškození. Uvažujte oxidaci a redukci jednoduchého modelu bází nukleových kyselin, indolu. Navrhněte vypočetní postup pro modelování oxidace resp. redukce. Vypočítejte redoxní potenciál pro oxidaci, případně i pro redukci této látky v acetonitrilu. Pokuste se naleznout experimentální data, vůči kterým by bylo možné výsledky vašich výpočtů srovnat. Srovnejte případně výsledky také s QM výpočty v článku Henry B.J; J. Phys. Chem. A, Vol. 113, No. 46, 2009
- 3. Báze nukleových kyselin představují také reaktivní molekuly z pohledu acidobazických reakcí. V této úloze se podíváme na cytosin. V jaké tautomerní formě se bude vyskytovat v roztoku? Identifikujte skupiny, které by mohly být protonovány či deprotonovány. Vypočítejte příslušná pKa cytosinu. Pokuste se naleznout literární data, se kterými byste vaše výsledky porovnali.
- 4. Nikl tvoří komplexy s chloridovými anionty. Jaká bude struktura komplexu NiCl<sub>4</sub>? Jde o komplex nízkospinový nebo vysokospinový? Jaká bude geometrie tohoto komplexu? Nalezněte vhodný kvantově-chemický přístup pro studium tohoto komplexu a diskutujte jej. Vypočítejte absorpční spektrum tohoto komplexu.
- 5. Vypočítejte tepelnou kapacitu molekuly ethanolu v plynné fázi v závislosti na teplotě. Porovnejte výsledky s experimentem. Nalezněte vhodný škálovací faktor pro použitou metodu. Jaký vliv bude mít na vypočítanou tepelnou kapacitu použití empirické disperzní korekce? U molekuly ethanolu vypočítejte také chemické posuny pro jednotlivé atomy vodíku.
- 6. Benzyn je důležitý reaktivní meziprodukt v organické chemii. Popište jeho strukturu na úrovni HF, MP2 a B3LYP s def2-TZVP bází a srovejte se strukturou benzenu. Vypočitejte hydrogenační entalpii a hydrogenační Gibbsovu energii benzynu. Vypočítejte IR spektra benzenu a benzynu. Srovnejte s literárními daty.
- 7. K triumfům kvantové chemie patřil objev ferrocenu, jehož existence byla jednoduchými kvantově-chemickými metodami předpovídána. Navrhněte vhodný přístup pro popis této molekuly. Optimalizujte ji a vypočítejte její IR a UV spektra.
- 8. Salmiak (NH<sub>4</sub>Cl) může disociovat na amoniak a HCl a nebo na NH<sub>4</sub><sup>+</sup> a Cl<sup>-</sup>. Vypočítejte změny energie pro oba procesy v plynné fázi a ve vodném prostředí. Vypočítejte také pKa amoniaku.
- 9. Vypočítejte rychlostní konstantu SN<sub>2</sub> reakce chlormethanu s hydroxylovým aniontem a její závislost na teplotě v rozsahu 300-500 K s krokem 20 K.

10. V tomto úkolu vypočítejte průřez hyperplochou potenciální energie ve slabě vázaném dimeru methanu. Srovnejte metody výpočtu elektronové energie bez (HF) a se zahrnutím korelační energie (MP2, LPNO-CEPA). Porovnejte výsledky pro báze def2-SVP a def2-TZVP s/bez zahrnutí BSSE a disperzní korekce. Jako definici vstupní geometrie použijte následující kód

```
coords
                      # formát zapisu geometrie
        CTyp
                xyz
                      # celkový naboj systemu
        Charge
                0
                     # celkova multiplicita systemu
       Mult
               1
                     # definice uparametr
       pardef
              Dist [6.0 5.0 4.5 4.0 3.8 3.7 3.6 3.5 3.4 3.2
                 3.0];
               #vzdalenost mezi monomery metanu
        end
       coords
        #molekula metanu c. 1
                 0.00000
                              0.00000
                                          0.00000
          С
          Η
                 0.00000
                              0.000000
                                         -1.098225
                             -0.517708
          Η
                 0.896697
                                          0.366075
          Η
                  0.00000
                              1.035416
                                          0.366075
          Η
                 -0.896697
                             -0.517708
                                          0.366075
        #molekula metanu c. 2
               0.000000
                            0.000000
                                       { 0.000000+(Dist)}
        С
                                       { 1.098225+(Dist)}
        Η
               0.00000
                            0.000000
                                       {-0.366075+(Dist)}
        Η
               0.896697
                            0.517708
                                         {-0.366075+(Dist)}
           Η
                  0.00000
                              -1.035416
                                       {-0.366075+(Dist)}
        Η
              -0.896697
                            0.517708
     End
End
```

# 13 Seznamy

## 13.1 Příkazy v linuxu

Příkaz	Přepínače	Význam příkazu
ls	-l	výpis obsahu adresáře
	-lrt	seřazený výpis obsahu adresáře
cd		přechod mezi adresáři
cd		přechod o adresář výše
ср		kopírování soubor(ů)
	-r	kopírování adresáře
mv		přesun nebo přejmenování soubor(ů)/adresářů
mkdir		vytvoření adresáře
sort		seřadí obsah souboru
cat		vypíše obsah souboru
head	-nX	vypíše prvních X řádků souboru
vi		textový editor
grep 'řetězec'		vyhledá určitý řetězec v souboru
	-i	vyhledá určitý řetězec bez ohledu na velikost písmen
	-AX -BY	přidá X řádků za (After) Y řádků před (Before)
awk 'print $X, Y'$		převede text na sloupce a vytiskene z nich X-tý a Y-tý
		sloupec
tail	-nX	vypíše posledních X řádků souboru

Tabulka 2: Seznam uvedených příkazů v Linuxu

## 13.2 Rozpouštědla pro model COSMO

Při použití klíčového slova !COSMO(rozpouštědlo)lze vybírat z následující tabulky rozpouštědel:

 ${\bf Tabulka \ 3:} \ Seznam \ implementovaných \ rozpouštědel \ v \ modelu \ COSMO$ 

Rozpouštědlo	Dielektrická konstanta ( $\epsilon$ )	Index lomu
Water	80.40	1.330
Acetonitrile	36.30	1.344
Acetone	20.70	1.359
Ammonia	22.40	1.330
Ethanol	24.30	1.361
Methanol	32.63	1.329
CH2Cl2	9.08	1.424
CCl4	2.24	1.466
DMF	38.30	1.430
DMSO	47.20	1.479
Pyridine	12.50	1.510
THF	7.25	1.407
Chloroform	4.90	1.450
Hexane	1.89	1.375
Toluene	2.40	1.497