

C7790

Počítačová chemie a molekulové modelování I

2. kapitola

Kvantová mechanika

Petr Kulhánek

kulhanek@chemi.muni.cz

Národní centrum pro výzkum biomolekul, Přírodovědecká fakulta,
Masarykova univerzita, Kotlářská 2,
61137 Brno

Obsah přednášky

- **Experiment versus molekulové modelování**
úvod do molekulového modelování, metody s jednomolekulárním rozlišením, výhody a nedostatky
- **Kvantová mechanika**
stručný úvod, Bornova-Oppenheimerova aproximace, koncept hyperploch potenciální energie, stručný přehled metod
- **Hyperplochy potenciální energie**
definice, význam, hledání významných bodů, optimalizační metody, hledání lokálních a globálních minim a tranzitních stavů, výpočet termodynamických veličin (enthalpie, entropie, Gibbsova energie)
- **Molekulová mechanika**
silová pole, dalekodosahové interakce, modelování rozpouštědel
- **Molekulová dynamika**
vývoj systému v čase, pohybové rovnice, přehled integračních metod, vlastnosti systému, termostaty, barostaty
- **Speciální metody**
Monte Carlo simulace, hrubozrné modely

Schrödingerova rovnice

1. Časově závislá Schrödingerova rovnice:

$$\hat{H} \Phi(\mathbf{r}, t) = i \hbar \frac{\partial \Phi(\mathbf{r}, t)}{\partial t}$$

2. Časově nezávislá Schrödingerova rovnice:

$$\Phi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) f(t)$$

$$\hat{H} \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r})$$

$$i \hbar \frac{d f(t)}{d t} = E f(t)$$

Schrödingerova rovnice

2. Časově nezávislá Schrödingerova rovnice:

$$\hat{H} \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r})$$

Hamiltonův operátor
(definuje systém)

vlnová funkce
(stav systému)

energie odpovídající
příslušnému stavu

Rovnice má několik řešení ve formě dvojic: $\psi_k(\mathbf{r}), E_k$

Hamiltonův operátor

- **definuje podstatu systému**

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{M_i} \Delta_i - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^n \Delta_j + \sum_{i<j}^N \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} - \sum_i^N \sum_j^n \frac{Z_i}{r_{ij}} + \sum_{i<j}^n \frac{1}{r_{ij}}$$

kinetický operátor
pro pohyb jader

kinetický operátor
pro pohyb elektronů

elektrostatická
interakce mezi jádry

elektrostatická
interakce mezi jádry
a elektrony

elektrostatická
interakce mezi
elektrony

chemický pohled na systém: pouze elektrony a jádra

struktura jádra se neuvažuje, pouze jeho hmotnost (M) a náboj (Z)

Vlnová funkce

- **popisuje stav systému**

fyzikální interpretace je obtížná

- její kvadrát má význam pravděpodobnosti

$$\psi(\mathbf{r})^* \psi(\mathbf{r})$$

- lze s ní určit další měřitelné vlastnosti systému

$$A = \frac{\int \psi(\mathbf{r})^* \hat{A} \psi(\mathbf{r}) dr}{\int \psi(\mathbf{r})^* \psi(\mathbf{r}) dr}$$

operátor měřené vlastnosti

Bornova-Oppenheimerova aproximace

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{M_i} \Delta_i - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^n \Delta_j + \sum_{i<j}^N \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} - \sum_i^N \sum_j^n \frac{Z_i}{r_{ij}} + \sum_{i<j}^n \frac{1}{r_{ij}}$$

$$\hat{H} \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$$

↑
pozice jader

↑
pozice elektronů

Bornova-Oppenheimerova
aproximace separuje pohyb
elektronů od pohybu jader

$$\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \chi(\mathbf{R}) \Psi(\mathbf{r})$$

$$\hat{H}_b \chi(\mathbf{R}) = E_v \chi(\mathbf{R})$$

rotačně vibrační vlastnosti systému

$$\hat{H}_a \Psi(\mathbf{r}) = E(\mathbf{R}) \Psi(\mathbf{r})$$

elektronické vlastnosti systému

Řešení Schrödingerovy rovnice

$$\hat{H}_a = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^n \Delta_j + \sum_{i<j}^N \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} - \sum_i^N \sum_j^n \frac{Z_i}{r_{ij}} + \sum_{i<j}^n \frac{1}{r_{ij}}$$

$$\hat{H}_a \Psi(\mathbf{r}) = E(\mathbf{R}) \Psi(\mathbf{r})$$

$$E(\mathbf{R})$$

Q: Je řešení rovnice snadné?

koncept hyperploch potenciální energie

struktura x energie

Řešení Schrödingerovy rovnice

$$\hat{H}_a = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^n \Delta_j + \sum_{i<j}^N \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} - \sum_i^N \sum_j^n \frac{Z_i}{r_{ij}} + \sum_{i<j}^n \frac{1}{r_{ij}}$$

$$\hat{H}_a \Psi(\mathbf{r}) = E(\mathbf{R}) \Psi(\mathbf{r})$$

$$E(\mathbf{R})$$

Q: Je řešení rovnice snadné?

A: Ne :-)

koncept hyperploch potenciální energie

struktura x energie

$$\Delta_j = \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_j^2}$$

Jedná se o složité diferenciální rovnice.
Analytické řešení je známé pouze pro atom vodíku.

Další aproximace ...

- **jednoelektronová aproximace**

$$\Psi(\mathbf{r}) = \psi(r_1) \psi(r_2) \psi(r_3) \dots \psi(r_n)$$

Pauliho vylučovací princip

$$\Psi(\mathbf{r}) = |\psi(r_1), \psi(r_2), \psi(r_3), \dots, \psi(r_n)|$$

Slaterův determinant

Problém: řešení nezahrnuje **korelační energii**

- **MO LCAO** (Molekulový orbital jako lineární kombinace atomových orbitalů)

$$\psi(r) = \sum_i^n c_i \phi_i(r)$$

← definuje **bázi** vlnové funkce

Konečně řešení ...

neznámá, hledáme takové řešení
poskytující minimální energii

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_i^n c_i \phi_i(\mathbf{r})$$

báze

$$\Psi(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r}_1), \psi(\mathbf{r}_2), \psi(\mathbf{r}_2), \dots, \psi(\mathbf{r}_n)|$$

metoda

$$\hat{H}_a \Psi(\mathbf{r}) = E(\mathbf{R}) \Psi(\mathbf{r})$$

řešení



Hlubší pochopení ...

C9920 Úvod do kvantové chemie

C9930 Metody kvantové chemie

Mgr. Markéta Munzarová, Dr.

Přehled metod

Základní dělení

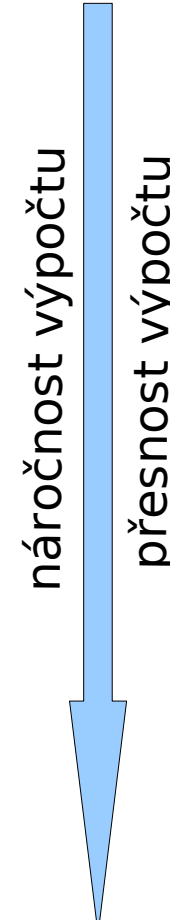
- empirické metody
 - HMO, EHT
- semiempirické metody
 - MNDO, AM1, PM3, PM6
- *ab initio* metody
 - HF, MP2, CC
- metody funkcionálu hustoty
 - DFT, TD-DFT, TB-DFT

Typická velikost systému

až tisíce atomů

až stovky atomů

až stovky atomů



náročnost výpočtu

přesnost výpočtu



Přehled bazí



Semiempirické metody

Popis metod:

- uvažují se pouze **valenční elektrony**
- výpočet je značně zjednodušen, část integrálů se nepočítá a aproximuje se **empirickými parametry** (získaných z experimentu nebo z *ab initio* výpočtů)
- pracuje se v bázi Slaterových atomových orbitalů (**báze se neuvádí**, je definovaná jménem metody)
- výsledkem není energie systému, ale jeho **enthalpie!!!**

Nejčastěji používané metody:

- MNDO
- AM1
- PM3
- PM6



ab initio metody

Popis metod:

- uvažují se všechny elektrony
- nezavádí se žádné další aproximace či empirické parametry
- pracuje se v bázi Gaussových atomových orbitalů (**báze se uvádí**, je nedílnou součástí výpočtu)
- výsledkem je energie systému

Nejčastěji používané metody:

- Hartree-Fock (HF)
- post HF metody (opravují problém s korelační energií)
 - Mollerova-Plessetova metoda MPx (MP2,MP4,...)
 - metoda vázaných klastrů CC (CCSD, CCSD(T), ...)

Příklad: HF/6-31G*

Metody funkcionálu hustoty

- **Energie je funkcionálem vlnové funkce:**

$$E = \frac{\int \psi(\mathbf{r})^* \hat{H} \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}{\int \psi(\mathbf{r})^* \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}$$

poloha všech elektronů v
prostoru (funkce 3N
proměnných)



$$E = E[\psi(\mathbf{r})]$$

- **Energie je funkcionálem i jednoelektronové hustoty:**

$$E = E[\rho(\mathbf{r})]$$

tvar funkcionálu není znám,
opět se zavádí aproximace

poloha v prostoru
(funkce 3 proměnných)

Popis metod:

- uvažují se většinou všechny elektrony
- přibližný funkcionál obsahuje **empirické parametry**
- pracuje se většinou v bázi Gaussových atomových orbitalů (**báze se uvádí**, je nedílnou součástí výpočtu)
- **korelační energie** je explicitně zahrnuta do výpočtu
- výsledkem je energie systému

Nejčastěji používané funkcionály:

- B3LYP
- BLYP
- PBE/PBE

Příklad: B3LYP/6-31G*

Placený (komerční, akademické licence s poplatkem):

- **Spartan** (<http://www.wavefun.com/>)
- **Gaussian** (<http://www.gaussian.com/>)
- **Turbomole** (<http://www.cosmologic.de/>)
- Hyperchem (<http://www.hyper.com/>)

Volně dostupný (svobodné licence, akademické licence bez poplatku):

- mopac (<http://openmopac.net/>)
- MPQC (<http://www.mpqc.org/>)
- GAMESS-US (<http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/>)
- GAMESS-PC (<http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>)
- cpmd (<http://www.cpmc.org/>)
- cp2k (<http://cp2k.berlios.de/>)

Shrnutí

- existuje solidní teoretický základ pro popis mikrosvěta
- jeho aplikace při studiu chemických problému naráží na celou řadu obtíží
- je nutno zavést celou řadu aproximací
- proto existuje plejáda metod k výpočtu energie jako funkce geometrie struktury
- orientace v nich není snadná
- validace výsledků je vždy nutná (buď vůči experimentu nebo jiné metodě)

Literatura

- Zahradník, R.; Polák, R.: *Základy kvantové chemie*. SNTL Praha 1976
- Skála, L.: *Kvantová teorie molekul*. UK Praha, 1995
- Atkins, P.; Friedman R.: *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press 2005
- Leach, A.R.: *Molecular Modelling. Principles and Applications*. Pearson 2001