

C7790

Počítačová chemie a molekulové modelování I

C7800 Počítačová chemie a molekulové modelování I - cvičení

2. Kvantová mechanika I

Petr Kulhánek

kulhanek@chemi.muni.cz

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

Obsah - přednáška

➤ Výpočetní chemie

definice, výpočetní chemie versus experiment, přehled řešených projektů, experimentální metody s atomárním a jednomolekulárním rozlišením

➤ Kvantová mechanika I

stručný úvod, Bornova-Oppenheimerova aproximace, koncept hyperploch potenciální energie, stručný přehled metod pro výpočet potenciální energie

➤ Struktura

struktura, vizualizace, formáty, typy souřadnic (interní, kartézské)

➤ Plochy potenciální energie I

definice, stacionární body, jejich charakterizace a význam, optimalizační metody, lokální a globální minima

➤ Kvantová mechanika II

volná částice, tuhý rotátor, harmonický oscilátor, atom vodíku, variační a poruchové metody, Hartree-Fockova metoda, semiempirické metody

➤ Plochy potenciální energie II

reakční cesty a konformační přeměny, reakční koordináta, hledání tranzitních stavů, vztah potenciální energie k termodynamickým veličinám, primární a sekundární izotopový efekt

➤ Molekulová mechanika I

silová pole, vazebné a nevazebné interakce, dalekodosahové interakce, bodové náboje, přehled silových polí

➤ Molekulová dynamika

vývoj systému v čase, pohybové rovnice, přehled integračních metod, vlastnosti systému, termostaty, barostaty

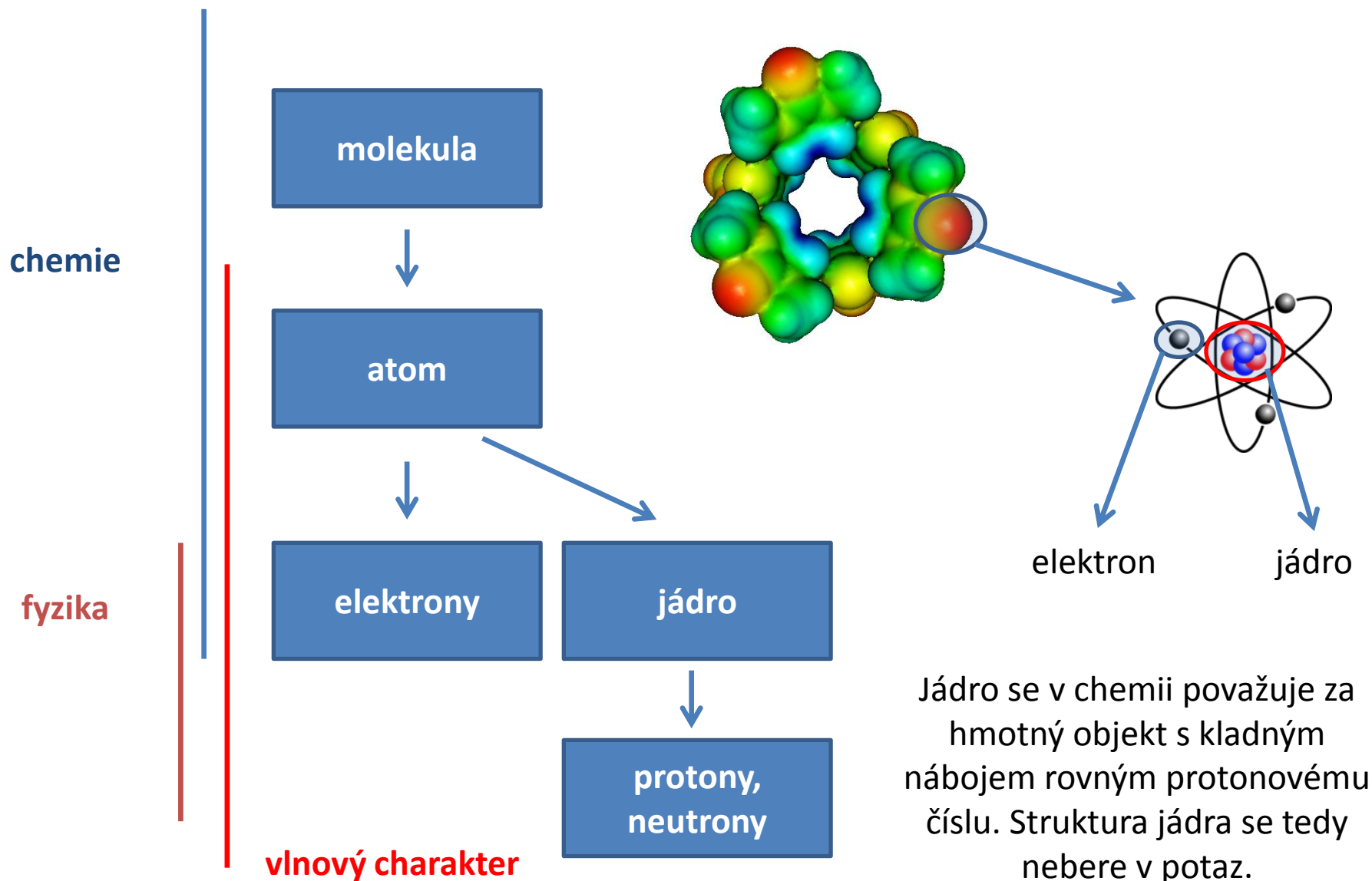
➤ Kvantová mechanika III

post-HF metody (MP_x, CC), CBS, DFT metody, korekce disperzních interakcí, BSSE

➤ Molekulová mechanika II

dalekodosahové interakce, modelování rozpouštědel, polarizovatelná silová pole

Stavba molekul



Jádro se v chemii považuje za hmotný objekt s kladným nábojem rovným protonovému číslu. Struktura jádra se tedy nebere v potaz.

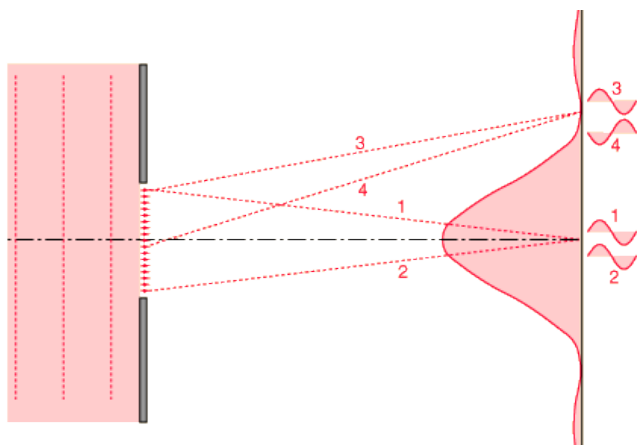
Vlnový charakter částic

Částice o hybnosti p se chová jako vlnění o vlnové délce λ .

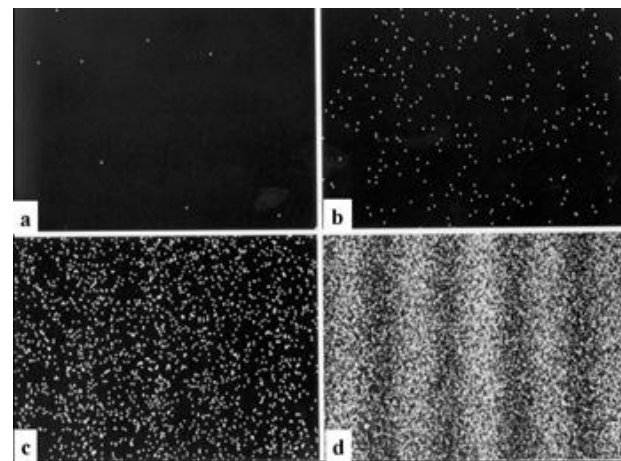
$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_0 v} \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$$

de Broglieho hypotéza

Potvrzeno celou řadou experimentů, např. průchodem elektronů přes štěrbinu.



difrakce na jedné štěrbině



průchod elektronů přes dvě štěrbinu.

Schrödingerova rovnice

Schrödingerova rovnice popisuje chování částic mikrosvěta.

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

časově závislá Schrödingerova rovnice

Hamiltonův operátor

(definuje **system**, tj. počet částic a jak mezi sebou interagují, popř. jak interagují se svým okolím)

vlnová funkce

(definuje **stav** systému)

Legenda:

\mathbf{r} – polohový vektor částic(e), t – čas

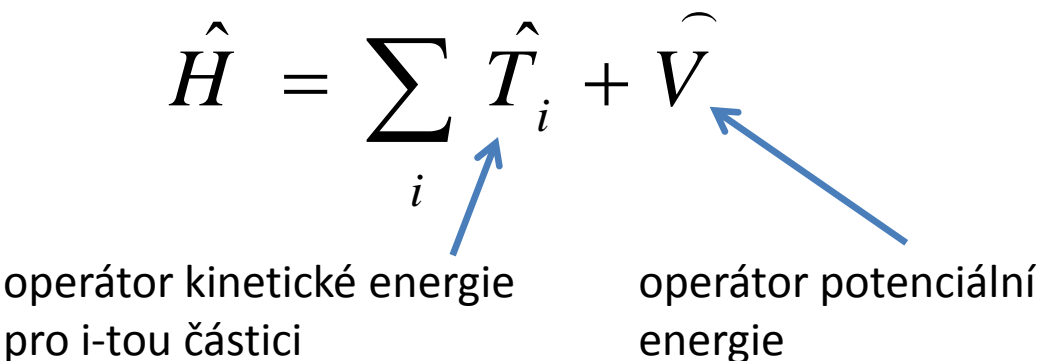
i – imaginární jednotka, h – Planckova konstanta,

\hbar – redukovaná Planckova konstanta

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

Hamiltonův operátor

Hamiltonův operátor (Hamiltonian):

$$\hat{H} = \sum_i \hat{T}_i + \hat{V}$$


operátor kinetické energie
pro i -tou částici

operátor potenciální
energie

Operátor kinetické energie:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Laplacian v kartézských souřadnicích

Operátor potenciální energie :

$$\hat{V} = V(\mathbf{r}, t) \quad \text{samotná potenciální energie}$$

Vlnová funkce

- popisuje **stav** systému
- může se jednat o komplexní funkci
- fyzikální interpretace je obtížná
- kvadrát vlnové funkce souvisí s **hustotou pravděpodobnosti**

hustota pravděpodobnosti

$$\psi_k^*(\mathbf{r})\psi_k(\mathbf{r})d\tau$$

pravděpodobnost

pravděpodobnost s jakou nalezneme částice v objemovém elementu $d\tau$ pro jejich konfiguraci danou polohovým vektorem \mathbf{r}

$$\int_{\Omega} \psi_k^*(\mathbf{r})\psi_k(\mathbf{r})d\tau = 1$$

Pravděpodobnost, že nalezneme částice v celém prostoru je 100 %.

Interpretace kvantové mechaniky

4.1 Classification adopted by Einstein

4.2 The Copenhagen interpretation (Kodaňská úmluva)

4.3 Many worlds

4.4 Consistent histories

4.5 Ensemble interpretation, or statistical interpretation

4.6 de Broglie–Bohm theory

4.7 Relational quantum mechanics

4.8 Transactional interpretation

4.9 Stochastic mechanics

4.10 Objective collapse theories

4.11 von Neumann/Wigner interpretation: consciousness causes the collapse

4.12 Many minds

4.13 Quantum logic

4.14 Quantum information theories

4.15 Modal interpretations of quantum theory

4.16 Time-symmetric theories

4.17 Branching space-time theories

4.18 Other interpretations

www.wikipedia.com

Interpretace kvantové mechaniky

4.1 Classification adopted by Einstein

4.2 The Copenhagen interpretation (Kodaňská úmluva)

4.3 Many worlds

4.4 Consistent histories

4.5 Ensemble interpretation, or statistical interpretation

4.6 de Broglie–Bohm theory

4.7 Relational quantum mechanics

4.8 Transactional interpretation

4.9 Stochastic mechanics

4.10 Objective collapse theories

Kodaňský výklad je, především díky teoretickému fyzikovi Nielsi Bohrovi, výkladem kvantové mechaniky, který je nejvíce rozšířen mezi fyziky. Podle tohoto výkladu **nemůže** být **pravděpodobnostní povaha** kvantově mechanických předpovědí vysvětlena v rámci nějaké další **deterministické teorie**, a složitě odráží naše omezené znalosti. Kvantová mechanika poskytuje pravděpodobnostní výsledky, protože vesmír je sám pravděpodobnostní spíše než deterministický.

www.wikipedia.com

Heisenbergův princip neurčitosti

Heisenbergův princip neurčitosti (též relace neurčitosti) je matematická vlastnost dvou kanonicky konjugovaných veličin. Heisenbergův princip říká, že čím přesněji určíme jednu z konjugovaných vlastností, tím méně přesně můžeme určit tu druhou – bez ohledu na to, jak přesné přístroje máme.

Nejběžnější relace:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

neurčitost v určení polohy částice \nearrow
neurčitost v určení hybnosti (rychlosti) částice \nearrow

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$$

neurčitost v určení energie systému \nearrow
neurčitost v určení časového okamžiku, ve kterém jsme energii změřili \nearrow

Heisenbergův princip neurčitosti

Heisenbergův princip neurčitosti (též relace neurčitosti) je matematická vlastnost dvou kanonicky konjugovaných veličin. Heisenbergův princip říká, že čím přesněji určíme jednu z konjugovaných vlastností, tím méně přesně můžeme určit tu druhou – bez ohledu na to, jak přesné přístroje máme.

Nejběžnější relace:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

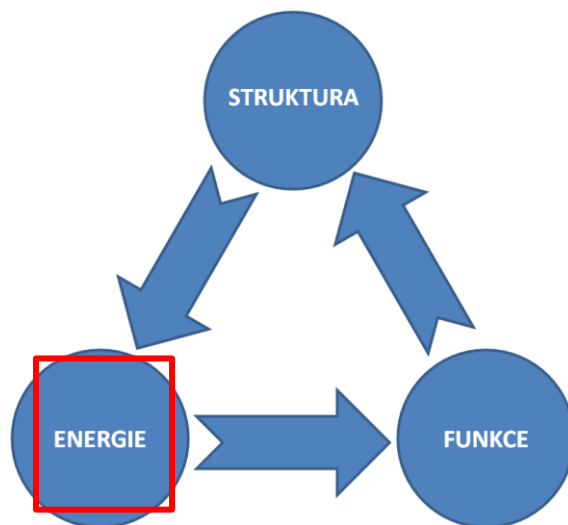
neurčitost v určení polohy částice ↑
neurčitost v určení hybnosti (rychlosti) částice ↑

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$$

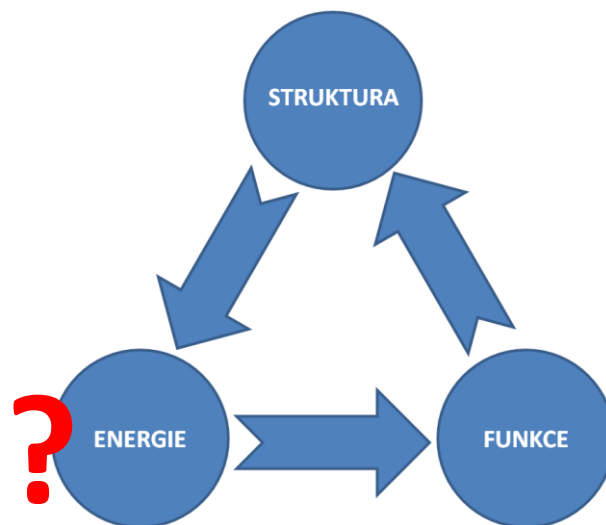
neurčitost v určení energie systému ↑
neurčitost v určení časového okamžiku, ve kterém jsme energii změřili ↑

Heisenberga zastaví dopravní policie. Policista se ho ptá: "Víte, jak rychle jste jel?"
Heisenberg odpoví: "Ne, ale vím, kde jsem."

Energie systému



Energie systému



časově závislá Schrödingerova rovnice

Heisenbergův princip neurčitosti

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

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$$

stav systémů popsaný vlnovou funkcí je znám v přesném časovém okamžiku

nelze určit jeho energii

Schrödingerova rovnice

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

časově závislá Schrödingerova rovnice

separace času

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

čas (t) a konfigurace (r) jsou
na sobě nezávislé

$$\hat{H} \psi_k(\mathbf{r}) = E_k \psi_k(\mathbf{r})$$

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

časově nezávislá Schrödingerova rovnice

Schrödingerova rovnice

časově nezávislá Schrödingerova rovnice

$$\hat{H} \psi_k(\mathbf{r}) = E_k \psi_k(\mathbf{r})$$

Hamiltonův operátor

(definuje **system**, tj. počet částic a jak mezi sebou interagují)

vlnová funkce

(definuje **stav**)

+

energie stavu

Řešením rovnice jsou **dvojice**: ψ_k a E_k . Jedná se o vždy o úplný popis stacionárního stavu systému a jeho energii.

System vs Stav

! Velice hrubé přirovnání nezohledňující pravděpodobnostní chování kvantových systémů !

Svět kolem nás: stavebnice geomag



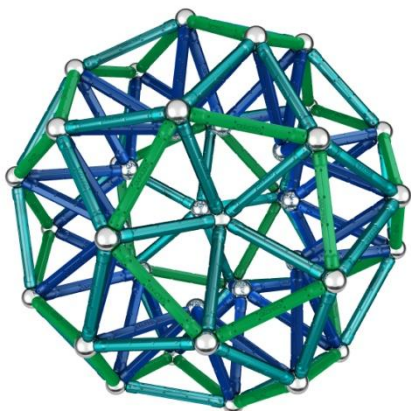
Definice systému:

Hamiltonův operátor udává počet kuliček a spojek (částic) a jejich vzájemnou interakci.

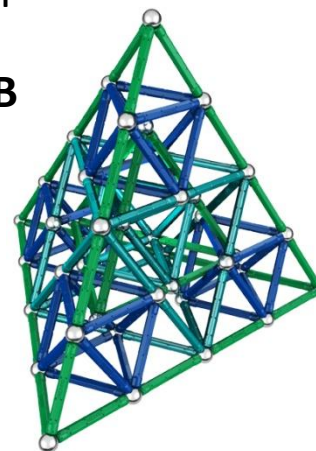
Stav systému:

Určen vlnovou funkcí, která udává vlastní uspořádání kuliček a spojek v prostoru.

stav A



stav B



<http://www.magnetickysvet.cz>

Hamiltonův operátor pro chemický systém

Hamiltonův operátor chemického systému, který se skládá z N jader o hmotnosti M a náboji Z a z n elektronů, je dán vztahem:

operátor kinetické energie

potenciální energie

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{M_i} \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^n \frac{Z_i}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}}$$

jádra

elektrony

jádro-jádro

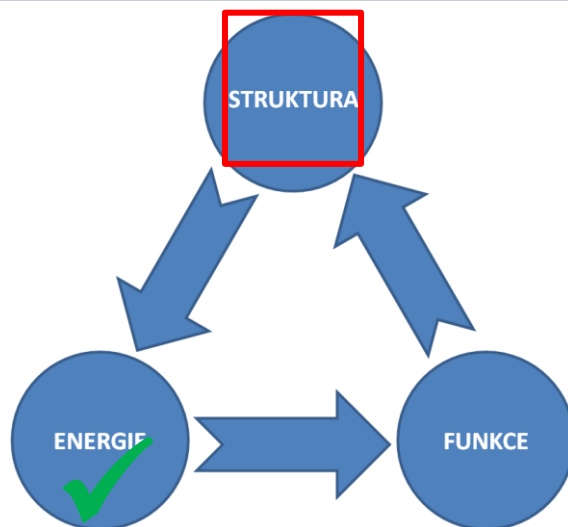
elektron-jádro

elektron-elektron

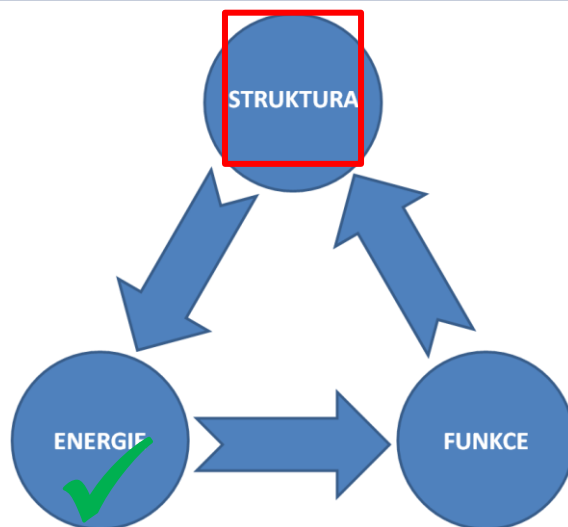
Potenciální energie je dána **elektrostatickou interakcí** mezi nabitými částicemi:

Coulombův zákon $V = \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$

Struktura vs stav systému

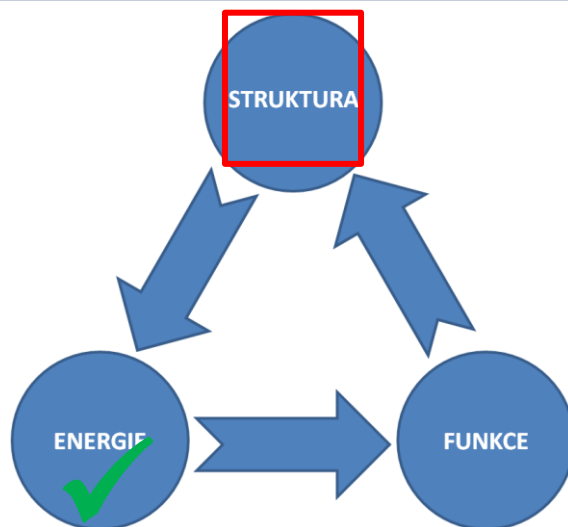


Struktura vs stav systému



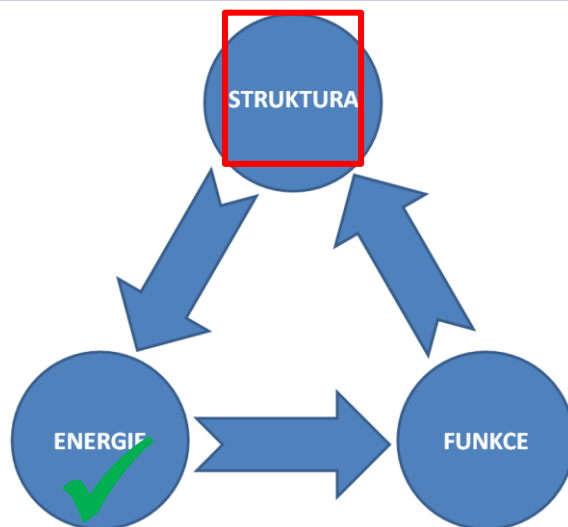
Základní stav molekuly vody (schematicky):

Struktura vs stav systému



Základní stav molekuly vody (schematicky):

Struktura vs stav systému



Základní stav molekuly vody (schematicky):

stav popisuje

- rozložení elektronové hustoty
- rozložení jader v důsledku translačních, rotačních a vibračních pohybů molekuly
- a všechny jejich kombinace

příliš komplikované pro následující analýzy

Bornova-Oppenheimerova aproximace

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

↑
pozice
elektronů

↑
pozice
jader

↑
komplikovaný popis stavu systému
poloha jader a elektronů je známa jen v rámci
pravděpodobnostního popisu

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{M_i} \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^n \frac{Z_i}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}}$$

Bornova-Oppenheimerova aproximace **separuje** pohyb **jader** od pohybu **elektronů** a zbývajících interakcí.

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

↑
pohyb jader

↑
pohyb elektronů ve
statickém poli jader

Bornova-Oppenheimerova aproximace

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{M_i} \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^n \frac{Z_i}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}}$$

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

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

Bornova-Oppenheimerova aproximace

$$\hat{H}_e \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R}) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

elektronické vlastnosti molekuly

$$\hat{H}_R \chi(\mathbf{R}) = E_{VRT} \chi(\mathbf{R})$$

vibrační, rotační, translační pohyby
molekuly

Elektronické vlastnosti systému

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^n \frac{Z_i}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}}$$

$$\hat{H}_e \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R}) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

Energie je funkcí polohy jader (atomů)

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

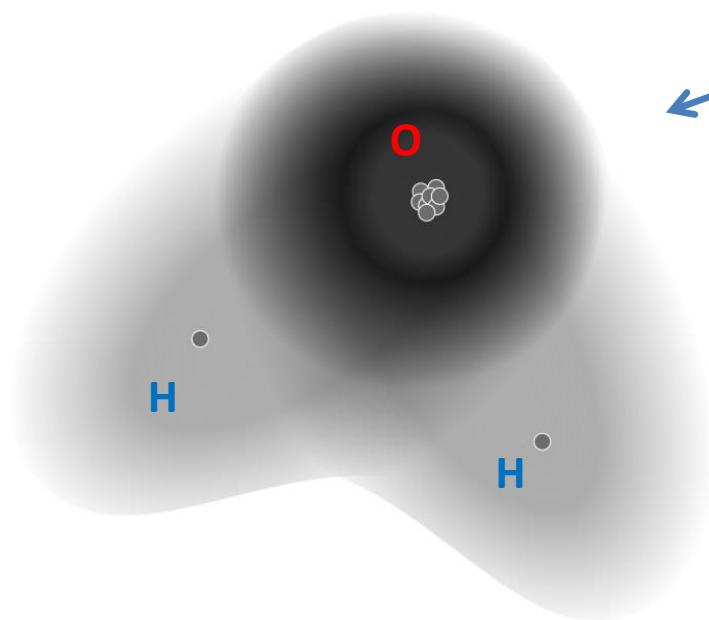
R – určuje konfiguraci jader (atomů) v prostoru => struktura, pro kterou můžeme určit energii

koncept ploch potenciální energie

Struktura vs stav systému

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

Základní stav molekuly vody (schematicky):



distribuce elektronů ve statickém poli jader

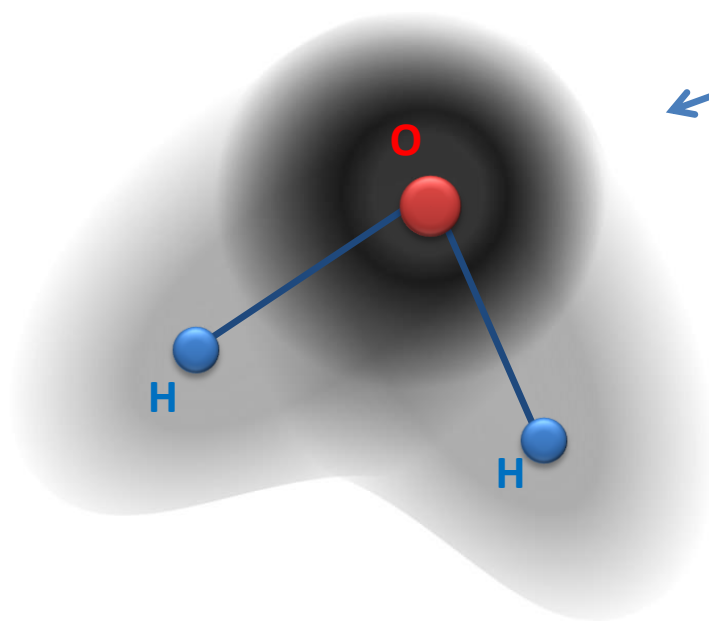
**popisuje celkový stav systému
pouze částečně**

<http://hypot.wordpress.com/2012/11/15/electron-density/>

Struktura vs stav systému

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

Základní stav molekuly vody (schematicky):



distribuce elektronů ve statickém poli jader

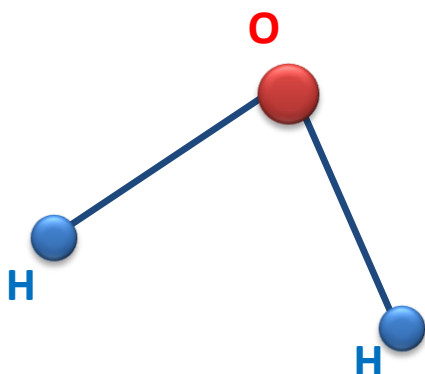
**popisuje celkový stav systému
pouze částečně**

<http://hypot.wordpress.com/2012/11/15/electron-density/>

Struktura vs stav systému

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

Základní stav molekuly vody (schematicky):



distribuce elektronů ve statickém poli jader

**popisuje celkový stav systému
pouze částečně**

schematické znázornění struktury molekuly
– vychází z rozložení elektronové hustoty

<http://hypot.wordpress.com/2012/11/15/electron-density/>

Pohyby jader

$$\hat{H}_R = ?$$

na jádra působí potenciál daný

- elektrostatickou interakci jader navzájem
- efektivním potenciálem elektronů v poli jader

$$\hat{H}_R \chi(\mathbf{R}) = E_{VRT} \chi(\mathbf{R})$$

↑
hodnota (není funkce)

Pohyby jader:

- vibrační
- rotační
- translační

Ize dále aproximativně rozdělit na jednotlivé pohyby a jejich příspěvky za použití aproximací založených na podobném principu, jaký byl použit u BO aproximace

Pohyby jader

$$\hat{H}_R = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{M_i} \nabla_i^2 + E_e(R)$$

na jádra působí potenciál daný

- elektrostatickou interakci jader navzájem
- efektivním potenciálem elektronů v poli jader

$$\hat{H}_R \chi(\mathbf{R}) = E_{VRT} \chi(\mathbf{R})$$

↑
hodnota (není funkce)

Pohyby jader:

- vibrační
- rotační
- translační

Ize dále aproximativně rozdělit na jednotlivé pohyby a jejich příspěvky za použití aproximací založených na podobném principu, jaký byl použit u BO aproximace

Metody pro výpočet E(R)

Kvantová mechanika
Quantum Mechanics (QM)

Molekulová mechanika
Molecular Mechanics (MM)

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

řešení časově nezávislé
Schrödingerovy rovnice

$$E(\mathbf{R}) = \sum E_{bonds} + \dots + \sum E_{vdW}$$

empirické vztahy popisující, jak se
mění energie systému při deformaci
jeho geometrie (např. délek vazeb)

Kvantová mechanika	Molekulová mechanika
atomové rozlišení	
reaktivita	konformační pohyby
až 1'000 atomů *	až 1'000'000 atomů *
až 100 ps *	až 1 μs *

+ hybridní QM/MM metody

Molekula vodíku

Molekula vodíku

základní stavy

- rotační a translační – mohou mít nulovou energii
- vibrační – nemůže mít nulovou energii

$$E_V = \left(v + \frac{1}{2} \right) h \nu$$

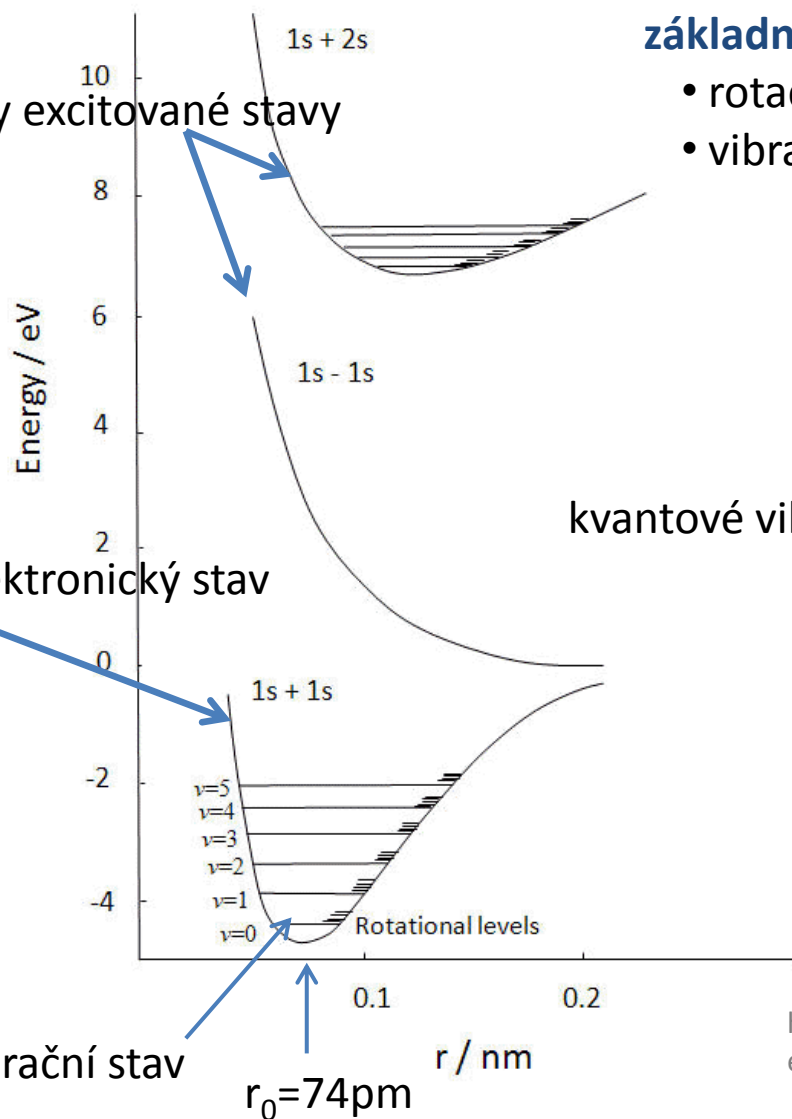
kvantové vibrační číslo 0,1,2,...

frekvence vibrace

Energie základního stavu:

$$E = E(r_o) + E_V(v = 0)$$

http://www.chem.queensu.ca/people/faculty/mombourquette/chem221/2_Microscopic_energies/index.asp



elektronicky excitované stavy

základní elektronický stav

základní vibrační stav

$r_0 = 74 \text{ pm}$

r / nm

Literatura

- 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