

C7790

Počítačová chemie a molekulové modelování I

10. Kvantová chemie II

Petr Kulhánek

kulhanek@chemi.muni.cz

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

Opakování

Hledání řešení SR pomocí variačního počtu.

$$E_k = E[\Psi_k] = \frac{\int \Psi_k^* \hat{H} \Psi_k d\tau}{\int \Psi_k^* \Psi_k d\tau} = \text{min!}$$

Vlnová funkce, která poskytuje minimální hodnotu integrálu, je vlastním řešením Schrödingerovy rovnice. **Globální minimum funkcionálu je energií základního stavu**, z čehož plyne:

$$\begin{aligned} \Psi &\neq \Psi_0 \\ E &> E_0 \end{aligned}$$

Nepřesná vlnová funkce poskytuje vždy vyšší hodnotu energie.

Opakování

Hartreeho-Fockova metoda


Jednoelektronová aproximace:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n, \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n) = \sum_P \text{sign}(P) \{ \varphi_1(r_1) \chi_1(\sigma_1) \varphi_2(r_2) \chi_2(\sigma_2) \dots \varphi_n(r_n) \chi_n(\sigma_n) \}$$

Jednoelektronové funkce vyjádřené pomocí báзовých funkcí:

$$\varphi_i(\mathbf{r}_i) = \sum_{j=1}^m c_{ij} \chi_j(\mathbf{r}_i)$$

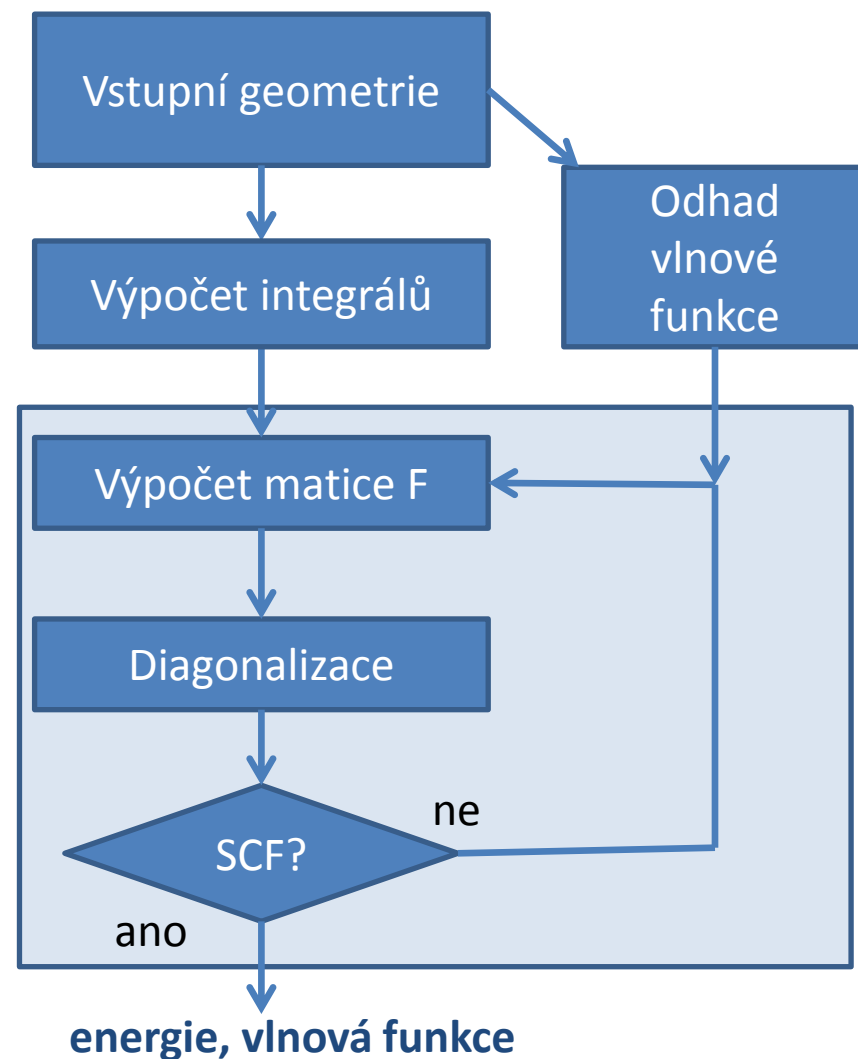
Roothanovy rovnice vedou k řešení zobecněného vlastního problému.

$$\mathbf{F}c_i = \varepsilon_i \mathbf{S}c_i$$


jednoelektronový orbital a jeho energie

Opakování

HF metoda – řešení pomocí SCF

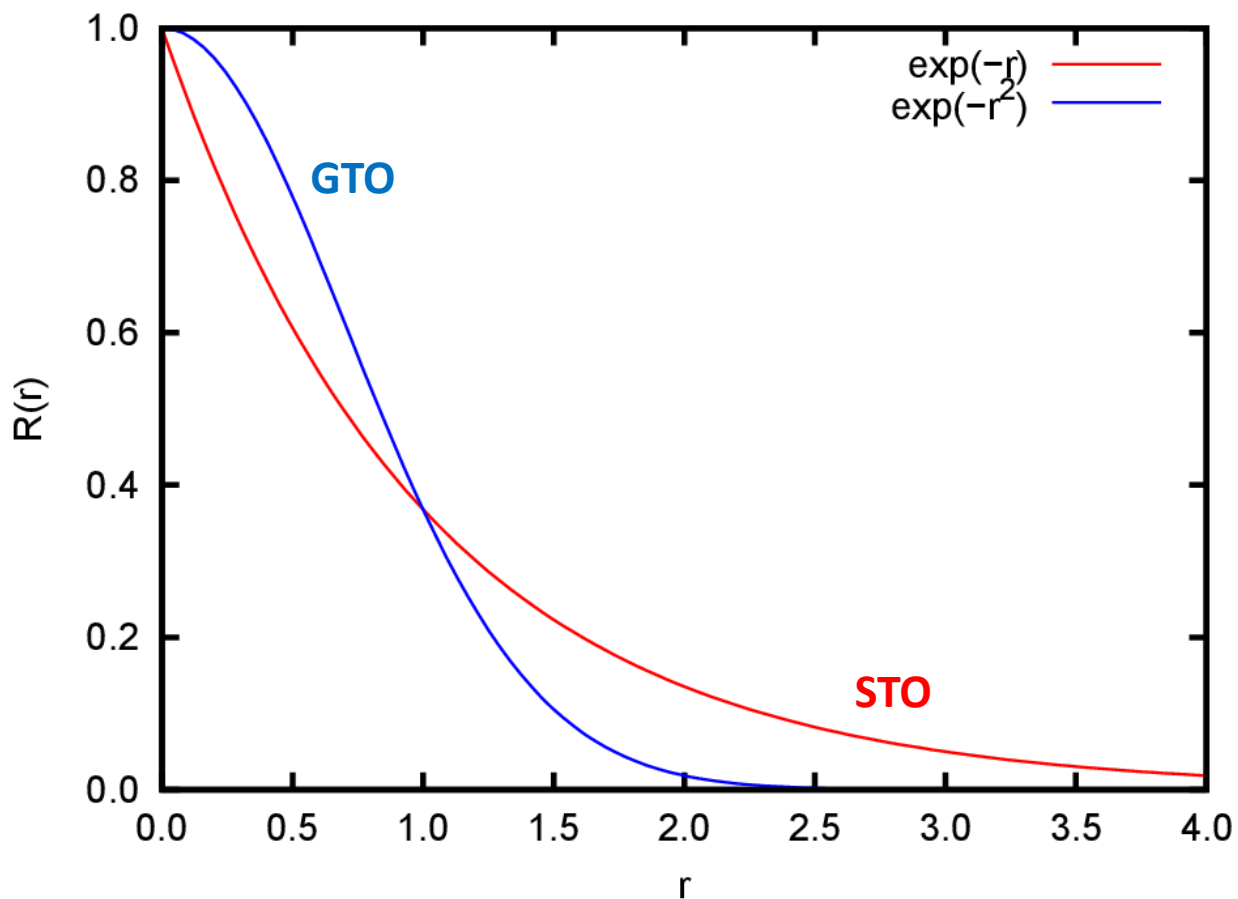


Konvergenční kritéria:

- celková energie se nemění
- vlnová funkce (rozvojové koeficienty c) se nemění

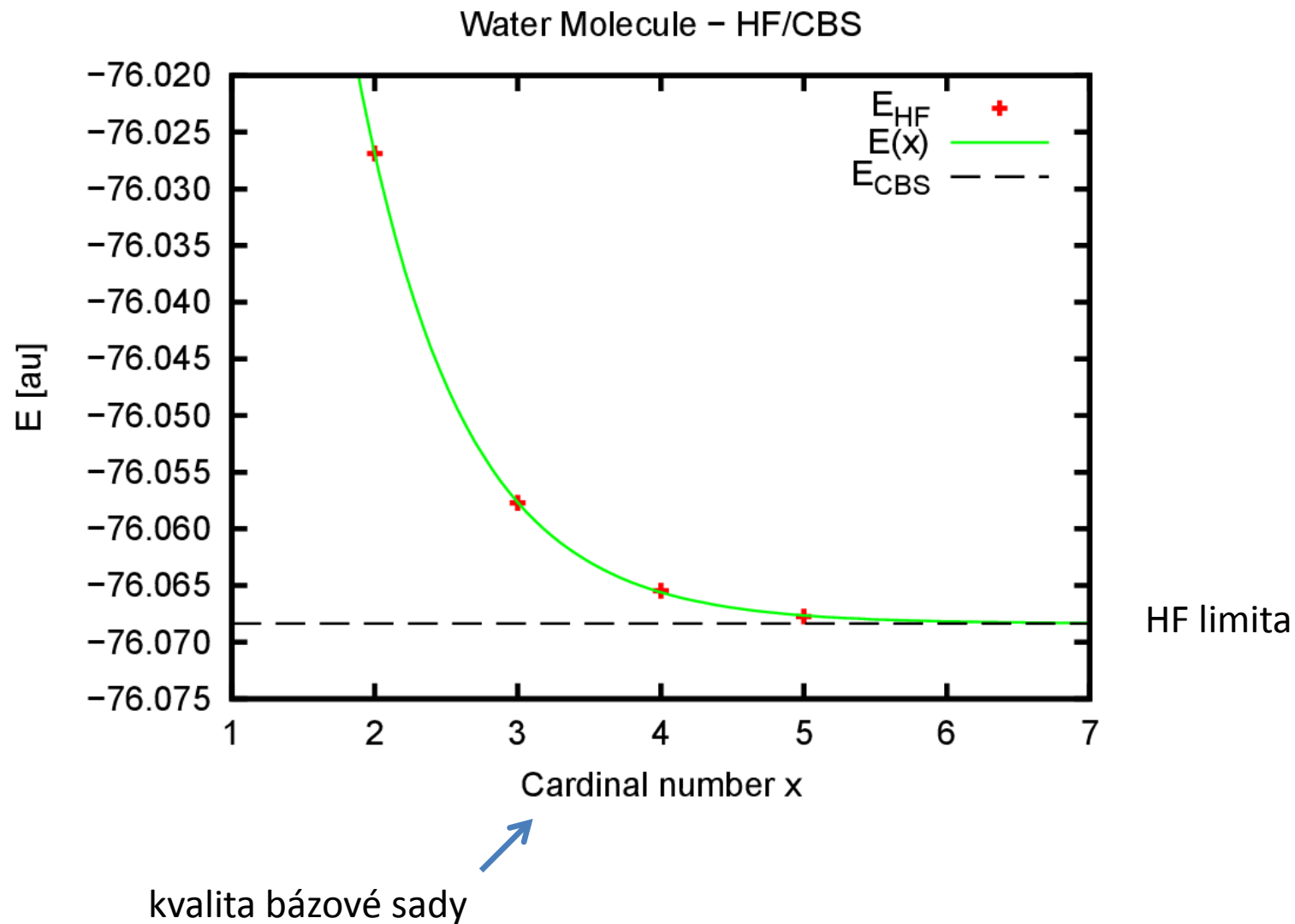
Opakování

Bázové funkce: srovnání STO a GTO



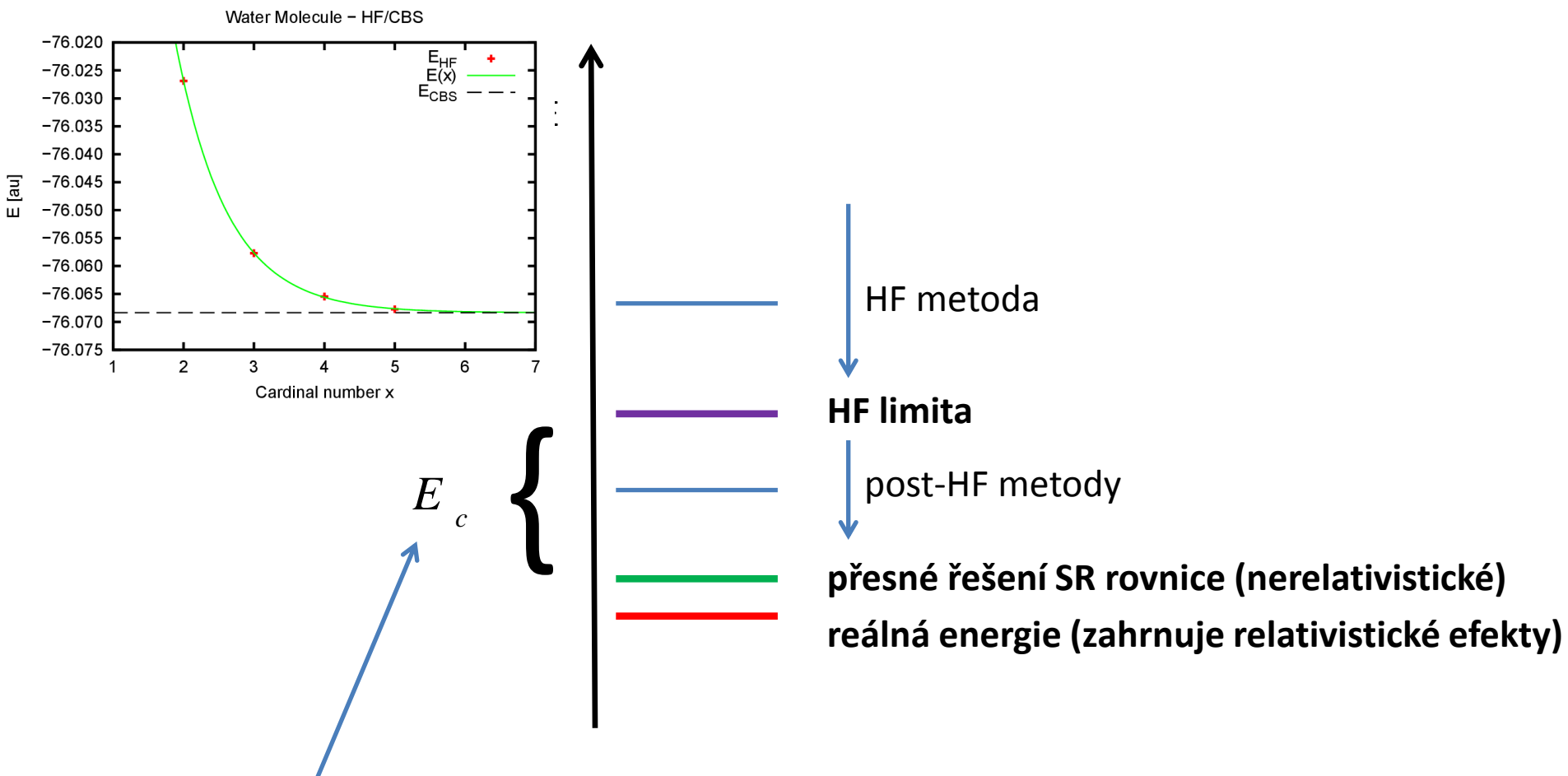
Nevýhoda GTO: Špatně popisuje situaci v blízkosti jádra a pro větší vzdálenosti od jádra.

Opakování



Kvantově chemické metody

Korelační energie

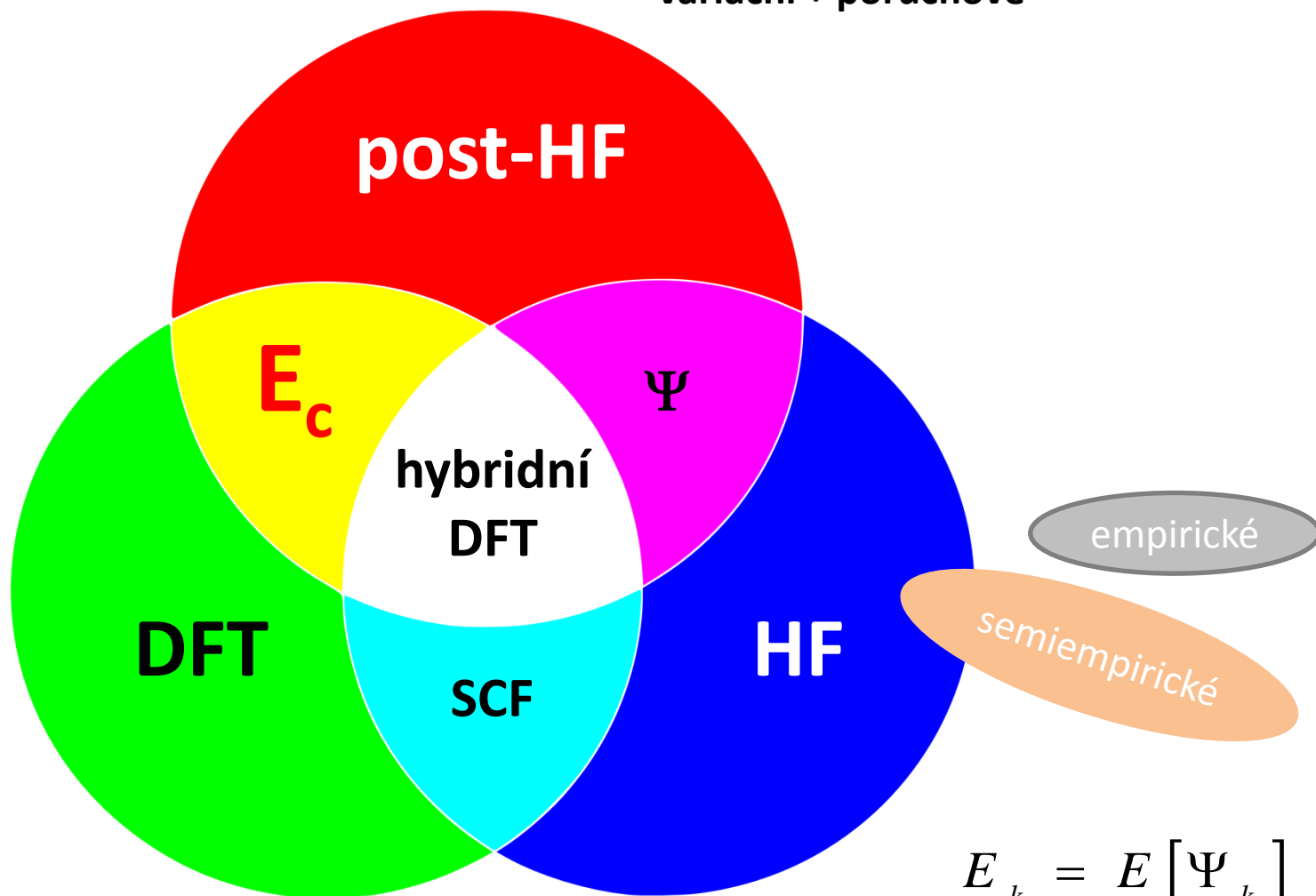


korelační energie – není započtena v HF metodě z důvodu **jednoelektronové aproximace**

korelační energie je záporná, protože v HF metodě je repulze elektronů vždy nadhodnocena

Klasifikace metod

variační + poruchové



$$E_k = E[\rho_k]$$

$$E_k = E[\Psi_k]$$

variační

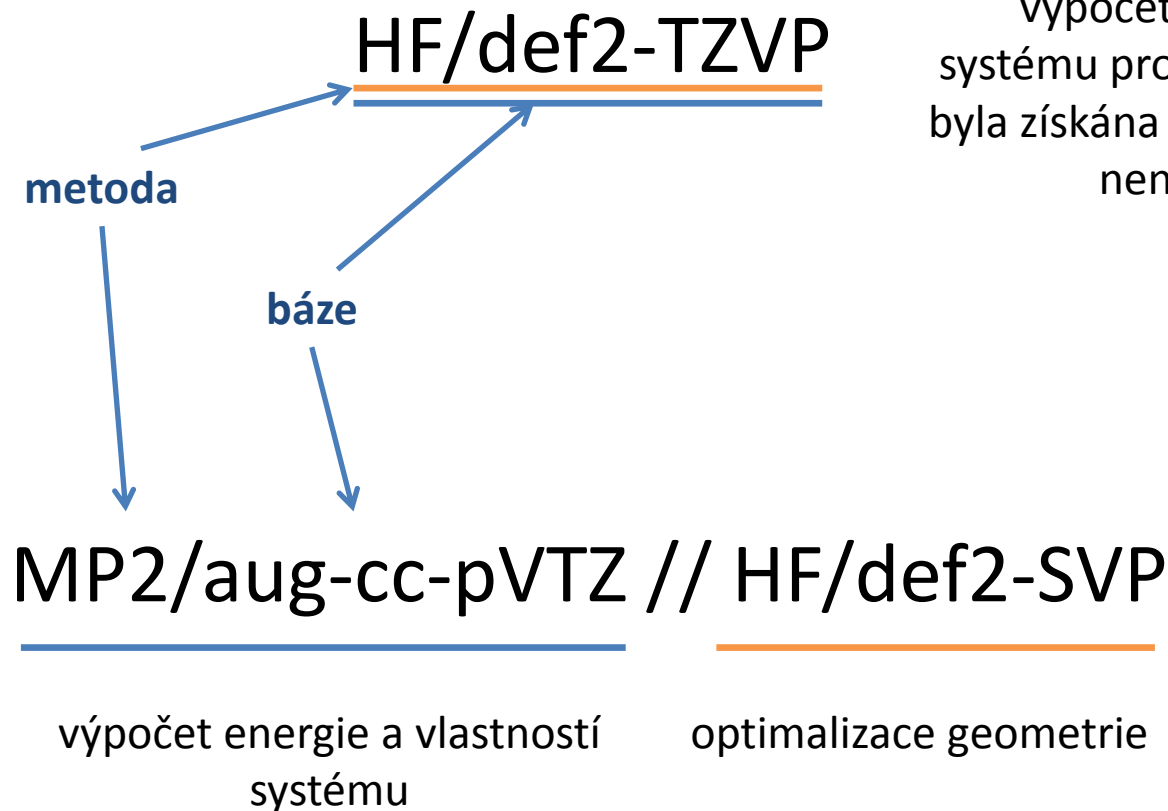
Andrew Gilbert

Přehled metod

Dělení metod podle použitých aproximací

- empirické metody
 - rozšířená Hückelova metod (EHT – extended Hückel theory)
 - ...
- semiempirické metody
 - AM1
 - PM3, PM6, PM7
 - ...
- ***ab initio* metody**
 - Hartreeho-Fockova (HF) metoda
 - post-HF metody
 - Møllerova-Plessetova metoda (MP2, MP3, ...)
 - metoda vázaných klastrů (CC – coupled cluster)
 - ...
- **metody funkcionálu hustoty (DFT)**
 - LDA
 - GGA (BLYP, TPSS, PBE, ...)
 - hybridní (B3LYP, M06-2X, ...)

Značení metod



výpočet energie a vlastností systému probíhá na geometrii, které byla získána stejnou metodou (pokud není uvedeno jinak)

Vlastnosti systému

Vlnová funkce

- populační analýza
- elektronová hustota
- elektrostatický potenciál
- elektrické multipólové momenty (monopól, dipól, kvadrupól, ...)
- parciální atomové náboje
- magnetické vlastnosti molekul (chemický posun, spin-spinová interakční konstanta, ...)

Zakřivení PES a vlnová funkce

- vibrace (IR a Ramanovy přechody)

Vlnové funkce elektronických stavů

- elektronické přechodu (UV/VIS přechody)

Zde uvedené metody výpočtu vlastností jsou obecné (nejsou žádným způsobem omezeny na HF metodu) za předpokladu, že použitá kvantově chemická metoda poskytuje vlnovou funkci základního a případně excitovaných stavů a případně zakřivení plochy potenciální energie.

Populační analýza vlnové funkce

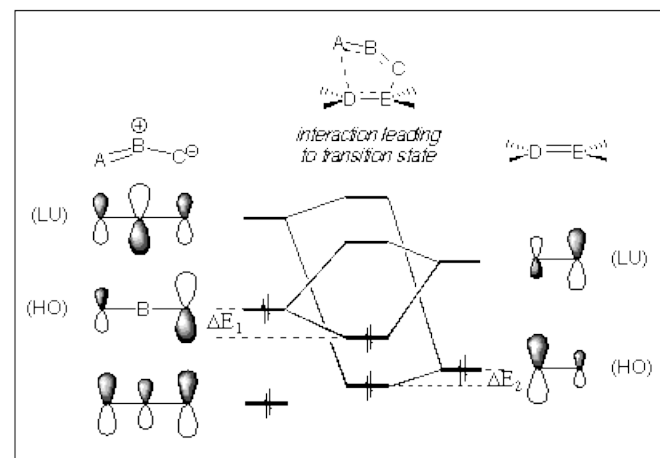
Populační analýza je způsob studia vlnové funkce, který poskytuje následující informace:

- dílčí příspěvky atomových orbitalů k molekulovému orbitalu, což je obzvláště důležité pro hraniční orbitaly, které jsou důležité pro posouzení reaktivity
 - **HOMO** – nejvyšší obsazený molekulový orbital (nukleofilní vlastnosti)
 - **LUMO** – nejnižší obsazený molekulový orbital (elektrofilní vlastnosti)
- vizualizace molekulových orbitalů
- interakční diagramy
- popis vazeb a jejich kvantifikace (řády vazeb)
- parciální atomové náboje

Nejpoužívanější typy populačních analýz:

- **Mullikenova populační analýza (MPA)**
- **Přirozená populační analýza (NPA)**
- **Hirshfeldova populační analýza**

Detailnější popis ve specializovaných přednáškách.



<http://euch6f.chem.emory.edu/13dipolar.html>

Elektronová hustota

Elektronová hustota udává hustotu elektronů v bodě o souřadnicích x, y, z . Počítá se z **vlňové funkce**.

$$\rho(x, y, z) = \int_{\Omega} \Psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{R}) \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{R}) d\tau$$

$d\tau = d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_n$ integruje se přes všechny souřadnice elektronů, kromě jednoho (elektrony jsou nerozlišitelné částice)

Elektronová hustota se využívá při výpočtu **parciálních atomových nábojů**, lze pomocí ní definovat obálku molekuly (**molekulární povrh**), atd.

Integrál elektronové hustoty přes celý prostor je roven počtu elektronů, které se v systému vyskytují.

$$n = \int_{\Omega} \rho(x, y, z) d\tau$$

Elektronová hustota je důležitou vlastností systému a hraje ústřední roli v metodách DFT (Density Functional Theory, metody funkcionálu hustoty).

Elektrostatický potenciál

Elektrostatický potenciál udává hodnotu elektrostatického potenciálu v bodě o souřadnicích x, y, z , který je způsoben elektrostatickým působením atomových jader molekuly a efektivním polem elektronů. Počítá se z **vlnové funkce**.

$$V(x, y, z) = \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{Z_i}{|\mathbf{r}_{xyz} - \mathbf{R}_i|}}_{\text{působení jader}} - \frac{\int_{\Omega} \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \hat{V} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d\tau}{\int_{\Omega} \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d\tau}$$

působení jader působení elektronů

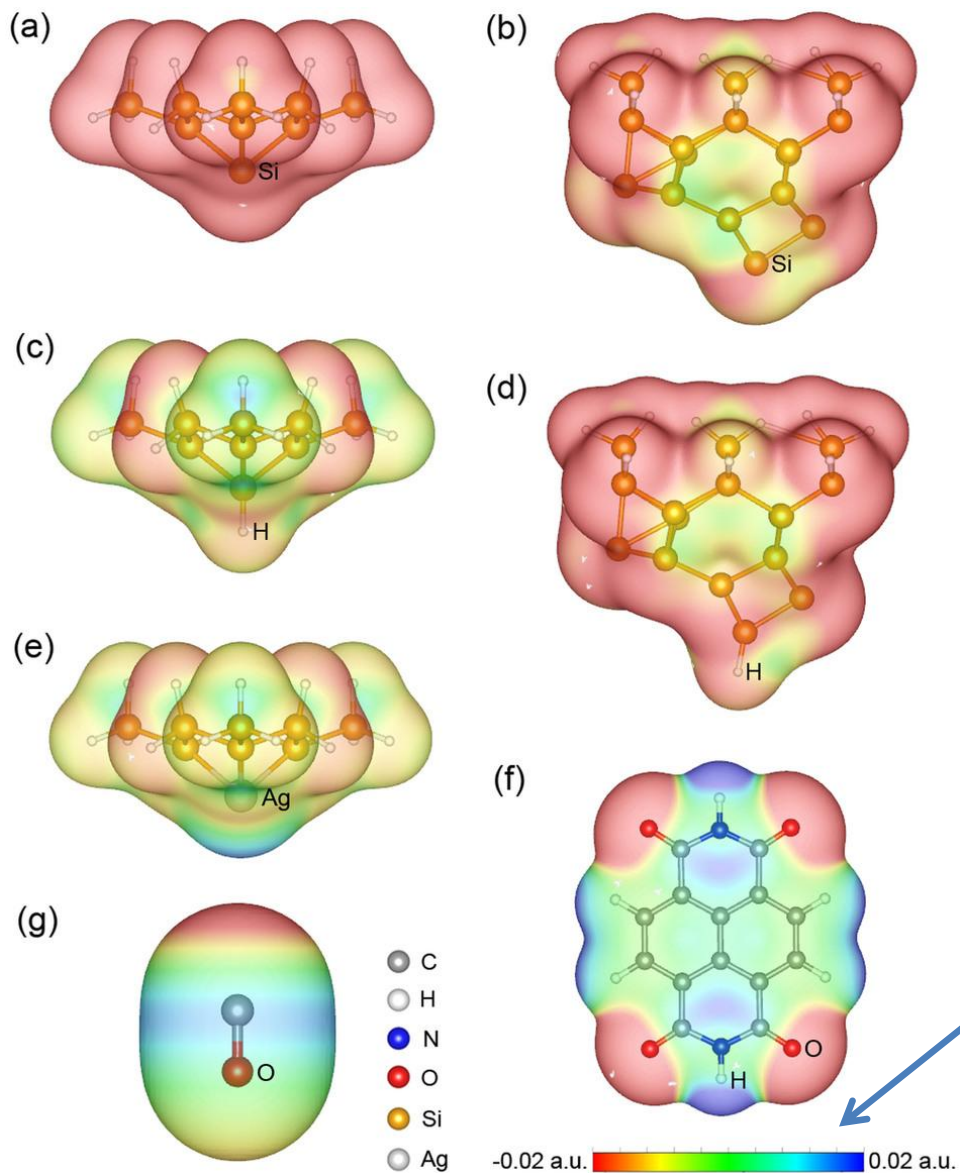
$d\tau = d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 \dots d\mathbf{r}_n$
integruje se přes všechny elektrony a celý prostor Ω

Operátor elektrostatického potenciálu:

$$\hat{V} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_{xyz} - \mathbf{r}_i|}$$

Elektrostatický potenciál se používá pro posuzování **elektrostatických vlastností molekul** a pro výpočet **parciálních atomových nábojů**.

Vizualizace ρ a V



Na isoplochu elektronové hustoty (molekulární obálka) se mapuje elektrostatický potenciál.

konvence v chemii

http://www.nature.com/srep/2014/141020/srep06678/fig_tab/srep06678_F3.html

Elektrické multipólové momenty

Elektrické multipólové momenty jsou veličiny popisující rozdělení elektrického náboje v systému. Počítají se z vlnové funkce.

Složka momentu:

$$M_{x^k y^l z^m} = \underbrace{\sum_{i=1}^N Z_i R_{x,i}^k R_{y,i}^l R_{z,i}^m}_{\text{příspěvek jader}} - \frac{\int \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \hat{Q} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d\tau}{\int_{\Omega} \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d\tau}$$

příspěvek elektronů

Operátor elektrického multipólu:

$$\hat{Q} = \sum_{i=1}^n r_{x,i}^k r_{y,i}^l r_{z,i}^m$$

Součet k+l+m určuje typ složky multipólového momentu:

- **monopól** (0) – skalární číslo, celkový náboj molekuly
- **dipól** (1) – vektor (tři složky)
- **kvadrupól** (2) – tenzor (3x3 složek)

Elektrický dipólový moment

Elektrický dipólový moment popisuje nesymetrické rozdělení elektrického náboje v systému. Jedná se o vektorovou veličinu.

$$\boldsymbol{\mu} = \langle M_x, M_y, M_z \rangle$$

$$\mu = \sqrt{M_x^2 + M_y^2 + M_z^2}$$

Pouze u elektricky neutrálních systémů je velikost vektoru nezávislá na poloze a natočení soustavy atomů! U elektricky nabitých systémů je nutné uvádět hodnotu vypočtenou pro geometrii systému ve **standardní orientaci** (může být závislá na použitém programu).

Jednotka: Debye (značka **D**) je jednotka dipólového momentu, nepatřící do soustavy SI, definována jako 10^{-18} sC·cm, kde sC je značka statcoulombu. Vztah debye k jednotce SI je

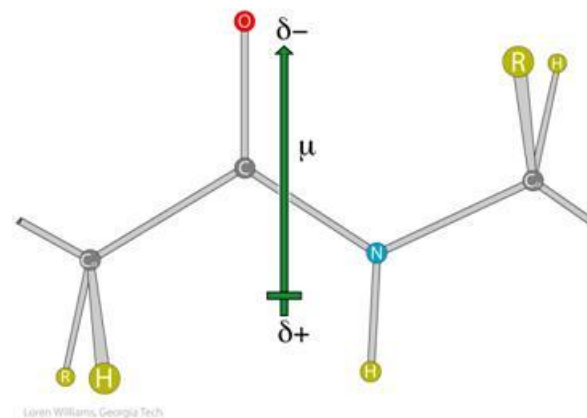
$$1 \text{ D} = 3,33564 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$$

Pozor (znaménková konvence):

fyzika



chemie (někdy)

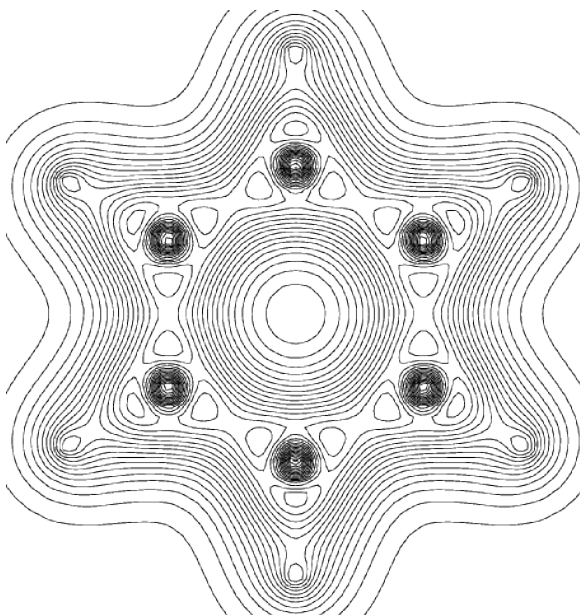


Loren Williams, Georgia Tech

Parciální atomové náboje

Parciální atomový náboj vyjadřuje vlastnost atomu, která je způsobená **nerovnoměrným rozložením elektronů** v molekulách. Pro **kvalitativní vyjádření hodnoty** se používá označení δ^+ a δ^- . **Kvantitativní výpočet** parciálních nábojů je možný, nicméně neexistuje jednotný či nejlepší přístup či metoda k výpočtu. Výpočet a hlavně **analýzu vypočtených nábojů** je nutné vždy provádět **v kontextu použité metody**.

Elektronová hustota:



Použití parciálních nábojů:



- odhad mechanismu chemické reakce

Parciální atomové náboje – dělení

Třídy nábojů:¹

- **I. třída** (class I charges) – náboje nejsou určeny z kvantově chemických výpočtů, ale na základě intuitivních či jiných přístupů využívajících experimentální data (elektronegativitu, dipólové momenty).
- **II. třída** (class II charges) – náboje jsou odvozeny na základě rozdělení vlnové funkce využívající nějaké schéma založené na orbitalech
- **III. třída** (class III charges) – náboje jsou odvozeny na základě rozdělení fyzikálně pozorovatelné veličiny odvozené z vlnové funkce (např. elektronová hustota)
- **IV. třída** (class IV charges) – náboje jsou odvozeny na základě semiempirického mapování prekurzorů nábojů z II. nebo III. třídy s cílem reprodukovat experimentální data (elektronegativitu, dipólové momenty)

(1) Cramer, C. J. Essentials Of Computational Chemistry: Theories And Models; John Wiley & Sons, 2004.

Nejpoužívanější typy nábojů

Populační analýza vlnové funkce (II. třída):

- **Mullikenovy náboje** z Mullikenovy populační analýzy (MPA – Mulliken Population Analysis)
 - hodnota značně závislá na velikosti a typu báze
 - nemají jednoznačnou CBS limitu
- **přirozené náboje** z přirozené populační analýzy (NPA – Natural Population Analysis)

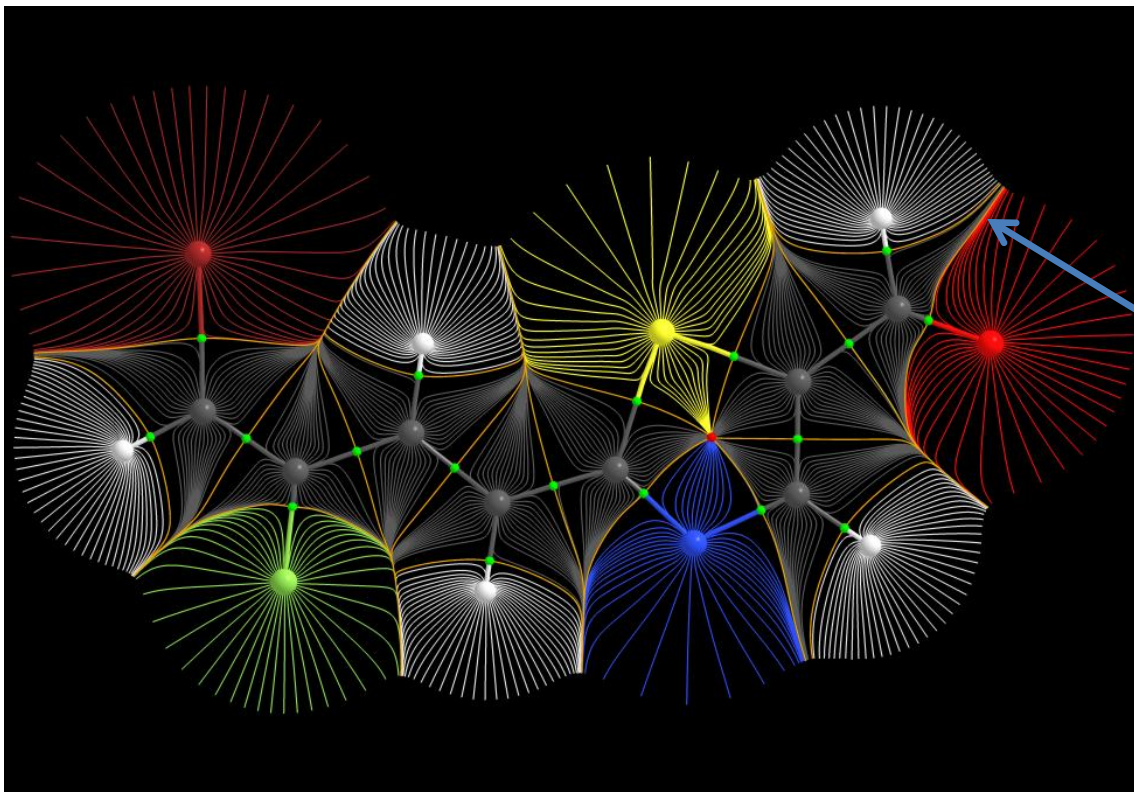
Analýza elektronové hustoty (III. třída):

- **Báderovy náboje** (z AIM analýzy [Atoms In Molecules])
- **Hirshfeldovy náboje**
- **VDD náboje** (Voronoi Deformation Density)

Náboje odvozené z elektrostatického potenciálu (III. třída):

- **ChelpG náboje**
- **Merz-Singh-Kollman náboje** (také jen Merz-Kollman [MK])

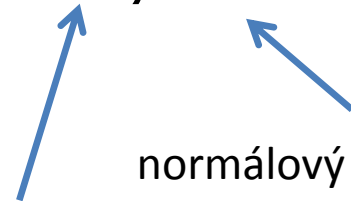
Báderovy náboje (AIM náboje)



Odvozeny z analýzy elektronové hustoty (vlnové funkce).

plocha vymezující jednotlivé atomy

$$\nabla \rho \cdot \mathbf{n} = 0$$



normálový vektor plochy

gradient elektronové hustoty

Parciální náboj: $q_k = Z_k - \int_{\Omega_k} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$

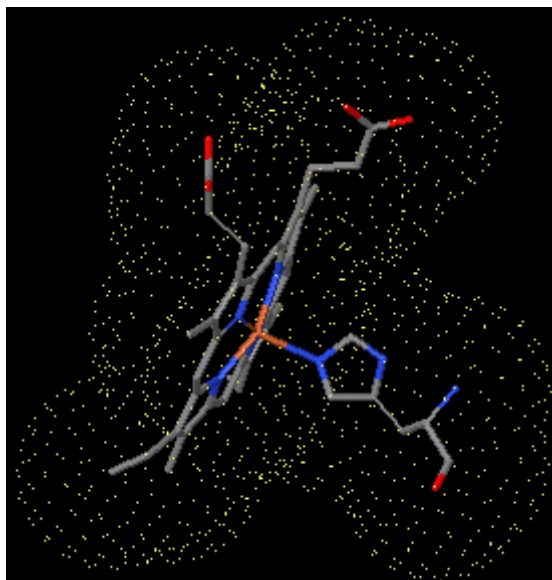
integrace přes prostor atomu
vymezený plochami

<http://aim.tkgristmill.com/screenshots1aaa.html>

ESP náboje

ESP náboje (ElectroStatic Potential) jsou náboje odvozené z elektrostatického potenciálu. Princip výpočtu nábojů spočívá v:

1. výpočtu elektrostatického potenciálu V_{QM} z vlnové funkce na diskretizované molekulární obálce (sada bodů)
2. nalezení bodových nábojů, které vytvářejí elektrostatický potenciál V_{PC} , který je v nejlepší shodě s kvantově mechanickým potenciálem (metodou nejmenších čtverců)



$$\Psi \rightarrow V_{QM, p} \quad V_{PC, p} \leftarrow \textcircled{q_k}$$

$$\sum_p (V_{QM, p} - V_{PC, p})^2 = \min!$$

hledá se metodou
nejmenších
čtverců

ESP náboje a jejich deriváty se používají v **molekulové mechanice**, protože ze své podstaty dobře popisují **elektrostatické vlastnosti** molekuly/systému.

<http://biomodel.uah.es/Jmol/surfaces/inicio.htm>

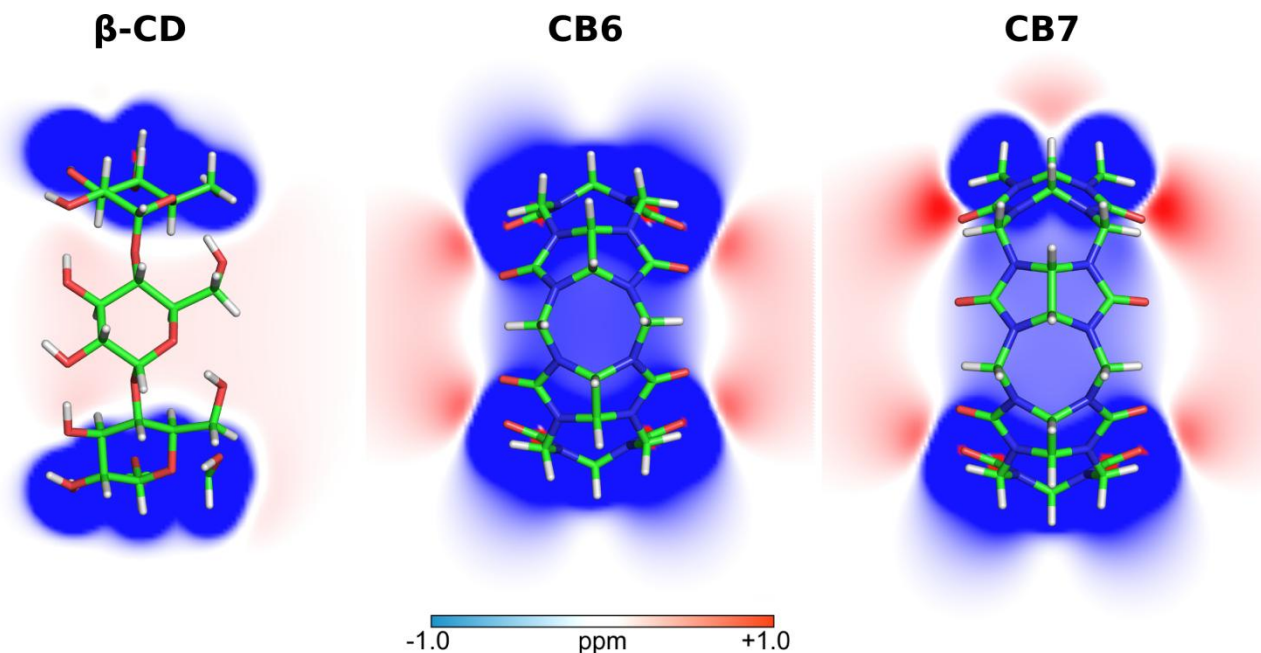
Srovnání atomových nábojů

TBA

Magnetické vlastnosti

Počítané vlastnosti:

- konstanty jemného štěpení (EPR)
- chemický posun (NMR)
- spin-spinová interakční konstanta (NMR)
- NICS (Nuclear Independent Chemical Shielding) (NMR)



Je nutné použít speciální metody a analýzy.

Vibrace

Při hledání vibračních stavů se řeší následující SR:

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

GF metoda (Wilsonova metoda) řeší výše uvedenou rovnici v limitě klasické mechaniky v harmonické aproximaci (rotace a translace nejsou uvažovány). Uvažuje pouze **normální vibrační módy**, kdy se všechny atomy pohybují se stejnou frekvencí a fází. Systém atomů má $3N-6(5)$ lineárně nezávislých normálních módů o frekvenci ν_k .

$$\mathbf{G}\mathbf{F}\mathbf{c}_k = \lambda_k \mathbf{c}_k \quad \nu_k = \sqrt{\lambda_k}$$

hmotnosti atomů matice silových konstant
Hessian

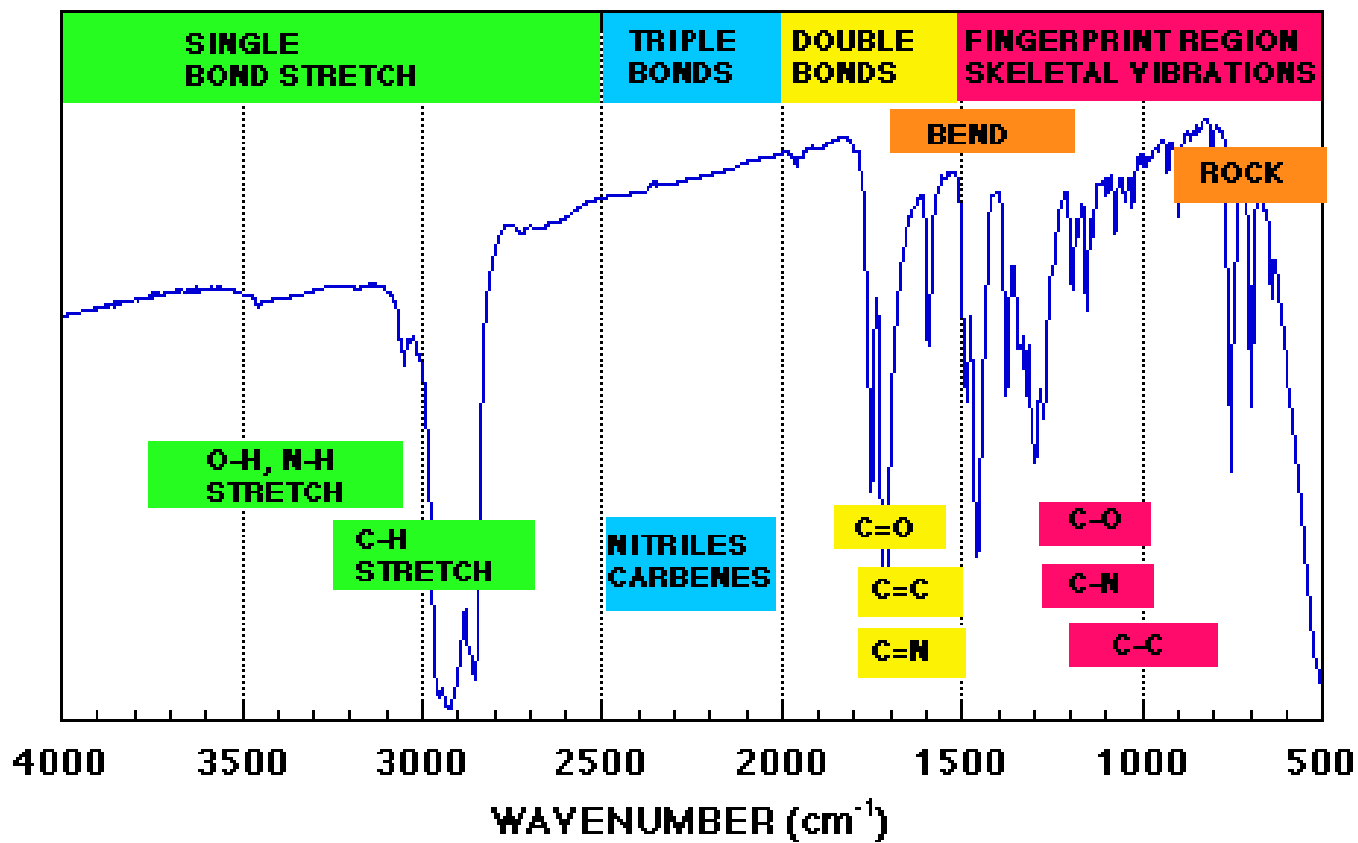
$$E_{v,0} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} h \nu_k$$

vibrační energie nulového bodu
ZPE (zero point energy)

!!!! analyzovaná geometrie musí být stacionární bod !!!!

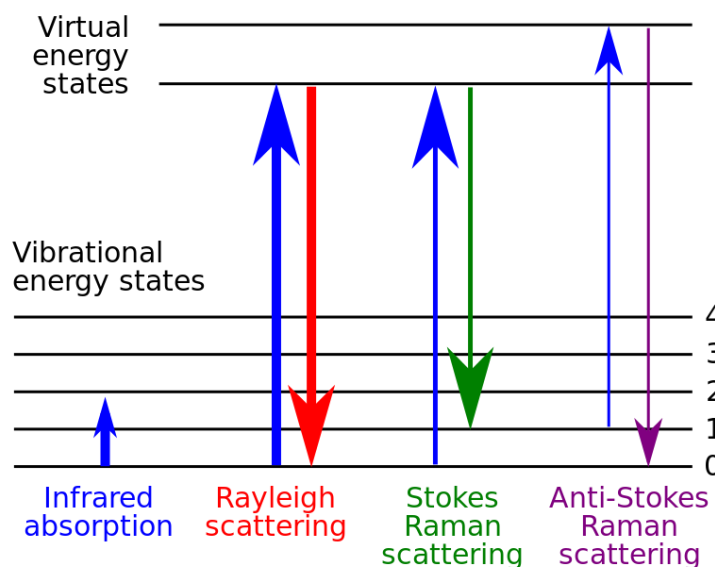
Infračervená spektroskopie

Měří se absorpce infračerveného záření. Absorpce vede k excitaci mezi sousedními vibračními hladinami. Aktivní jsou pouze ty přechody, u kterých se mění dipólový moment molekuly (lze určit z analýzy vlnové funkce).

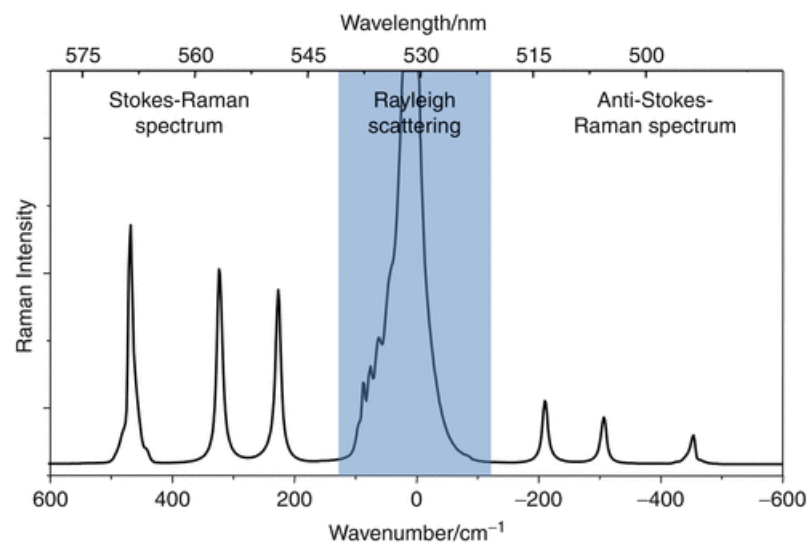


<http://www.chm.bris.ac.uk/webprojects1997/RogerEC/welcome.htm>

Ramanova spektroskopie



Aktivní jsou pouze ty přechody, u kterých se mění polarizace molekuly (lze určit z analýzy vlnové funkce).



(1) Dietzek, B.; Deckert, V.; Popp, J. Raman Spectroscopic Instrumentation, Experimental Considerations. In Encyclopedia of Biophysics; Roberts, G. C. K., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2013; pp 2173–2178.

Typ stacionárního bodu na PES

Analýza Hessianu

$$\mathbf{H}\mathbf{c}_k = \lambda_k \mathbf{c}_k$$



vlastní číslo (eigenvalue)

vlastní vektor (eigenvector)

- 6 (5) vlastních čísel je nulových – odpovídá translaci a rotaci systému
- zbylá vlastní čísla:
 - všechna kladná – lokální minimum
 - **jedno záporné, ostatní kladná** – sedlový bod prvního řádu
 - dvě záporná, ostatní kladná – sedlový bod druhého řádu
 -
 - všechna záporná – lokální maximum

$$\mathbf{H} = \mathbf{F}$$

$$k = 1, \dots, 3N$$

Vibrační analýza

$$\mathbf{G}\mathbf{F}\mathbf{c}_k = \lambda_k \mathbf{c}_k$$



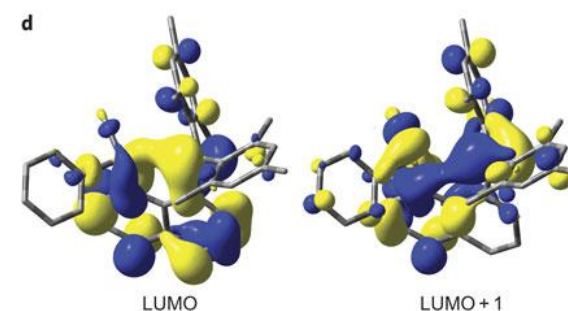
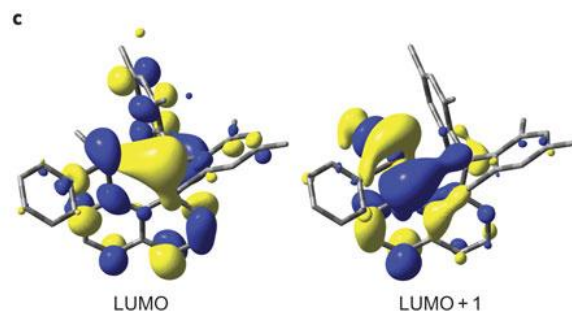
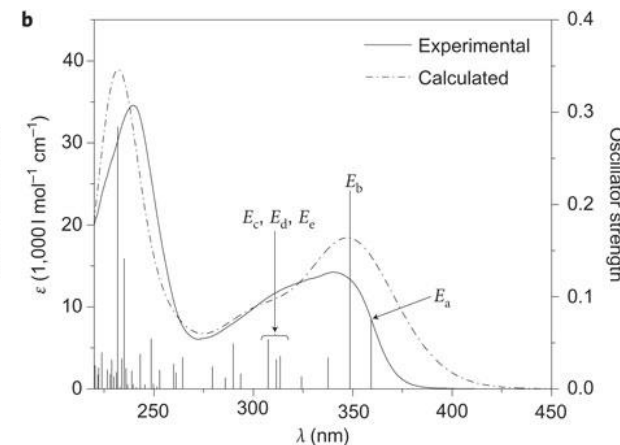
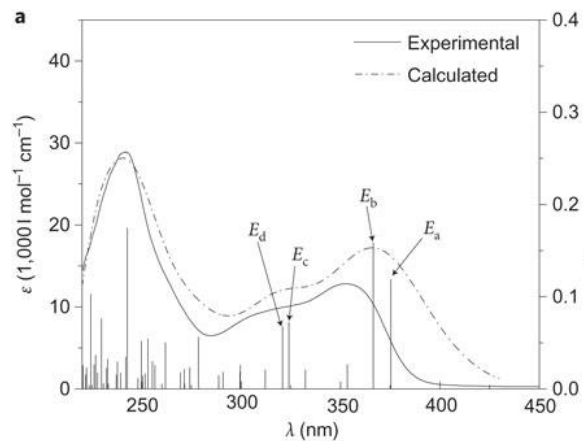
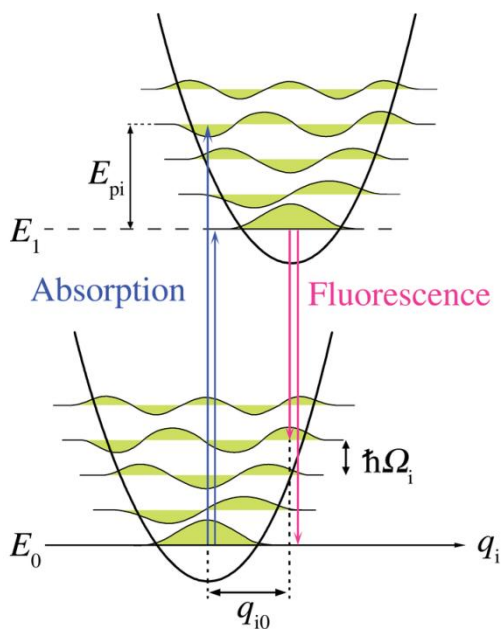
vlastní číslo (eigenvalue)

$$\mathbf{v}_k = \sqrt{\lambda_k} \mathbf{c}_k \quad \text{vlastní vektor (eigenvector)}$$

- 6 (5) frekvencí je nulových – odpovídá translaci a rotaci systému
- zbylé frekvence:
 - všechny kladná – lokální minimum
 - **jedna imaginární, ostatní kladná** – sedlový bod prvního řádu
 - dvě imaginární, ostatní kladná – sedlový bod druhého řádu
 -
 - všechny imaginární – lokální maximum

!!!! analyzovaná geometrie musí být stacionární bod !!!!

Elektronické přechody



Je nutné použít speciální metody (časově závislou DFT či HF; CI; CASSCF). Pravděpodobnost přechodu je dána silou oscilátoru.

http://www.nature.com/nchem/journal/v2/n11/fig_tab/nchem.838_F4.html

Software

Neúplný přehled

Přehled:

http://en.wikipedia.org/wiki/List_of_quantum_chemistry_and_solid-state_physics_software

Placený (komerční, akademické licence s poplatkem):

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

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

- mopac (<http://openmopac.net/>)
- orca (<https://orcaforum.cec.mpg.de/>)
- 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/>)

Domácí úkol

1. Hodnota korelační energie je z podstaty jednoelektronové aproximace záporná. Lze z tohoto tvrzení vyvodit závěr o chybě vnesené do výpočtu interakční energie pomocí HF metody?