

C7790

Počítačová chemie a molekulové modelování I

C7800 Počítačová chemie a molekulové modelování I - cvičení

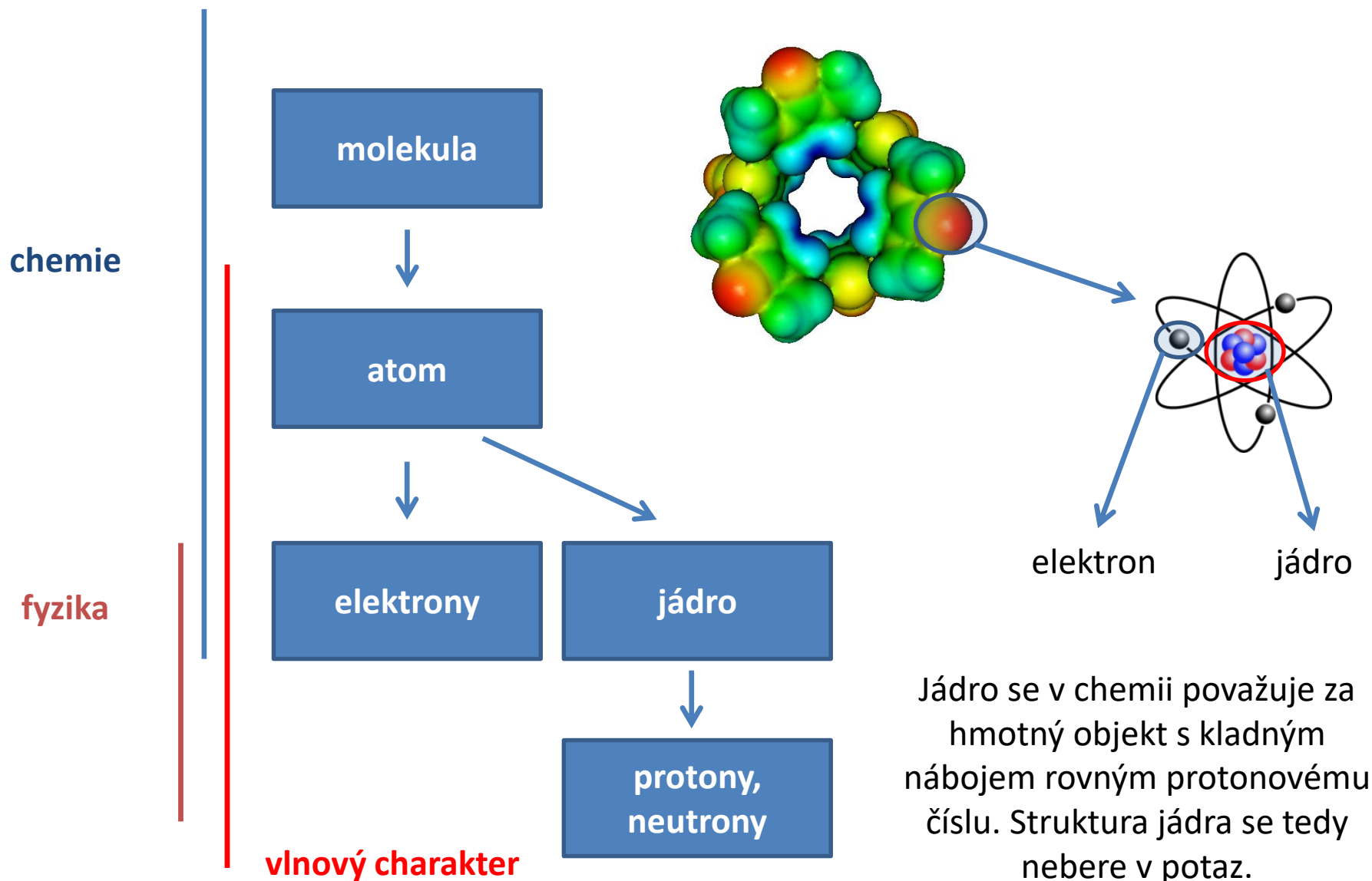
7. Kvantová mechanika

Petr Kulhánek

kulhanek@chemi.muni.cz

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

Stavba molekul



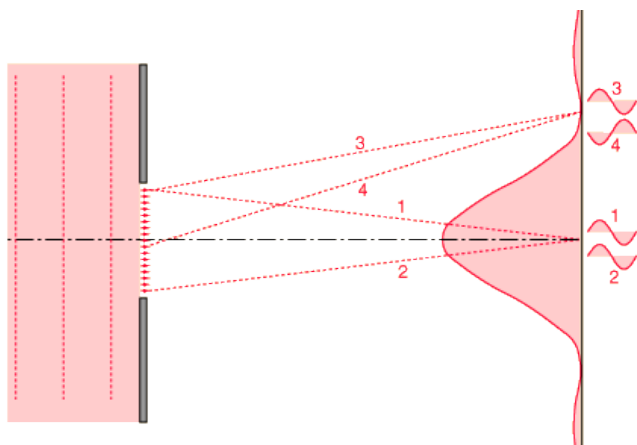
Vlnový charakter částic

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

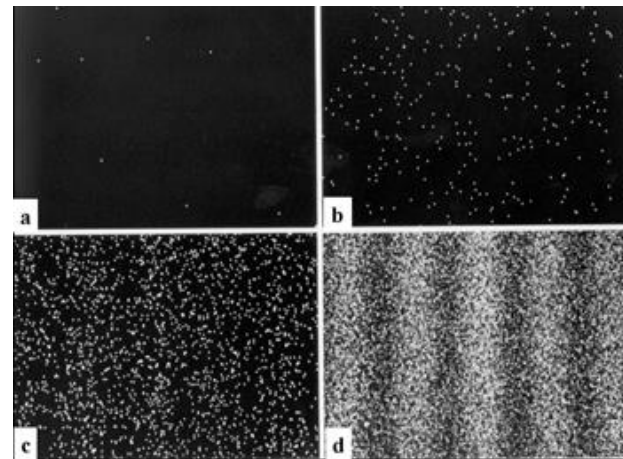
$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_0 v} \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$$

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

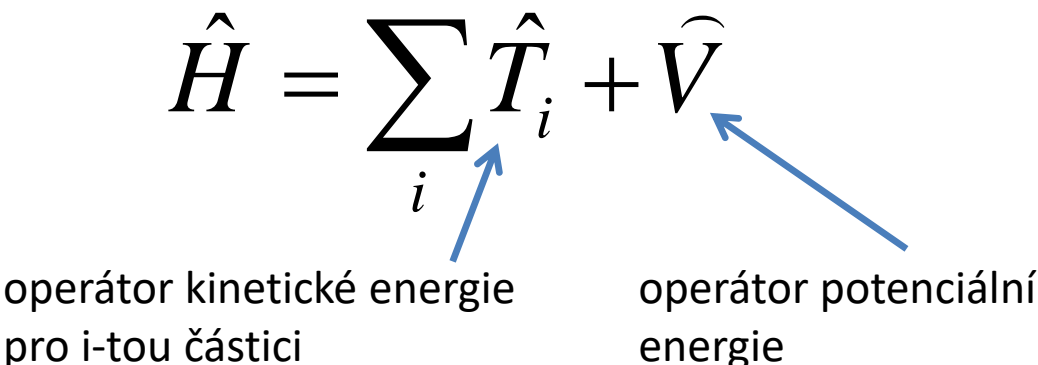
i – imaginární jednotka, h – Planckova konstanta,

\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:

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

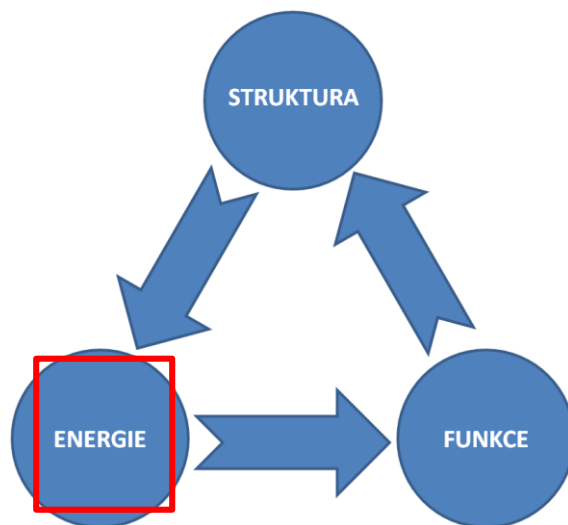
neurčitost v určení polohy částice \nearrow
neurčitost v určení hybnosti (rychlosti) částice \nearrow

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

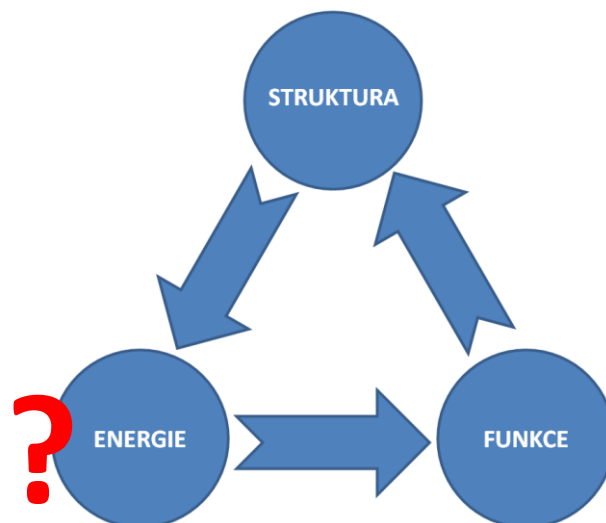
neurčitost v určení energie systému \nearrow
neurčitost v určení časového okamžiku, ve kterém jsme energii změřili \nearrow

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 popsany 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

Nezávislost stavu na čase

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

čas (t) a konfiguraci částic (\mathbf{r}) uvažujeme jako nezávislé proměnné a s nimi i spojený popis stavu systému

Pro nezávislé jevy platí:

$$P(A \cap B) = P(A)P(B)$$

↑
pravděpodobnost průniku
dvou jevů A, B

↑ ↑
pravděpodobnost jevu A pravděpodobnost jevu B

Podobný postup je využíván i u:

- Bornovy-Oppenheimerovy aproximace
- separace translačních, rotačních a vibračních pohybů
- jednoelektronové aproximace (Hartreeho-Fockova metoda)

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



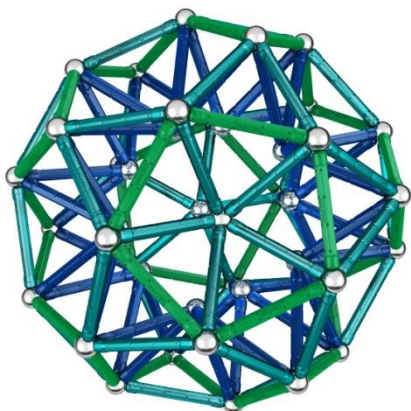
Definice systému:

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

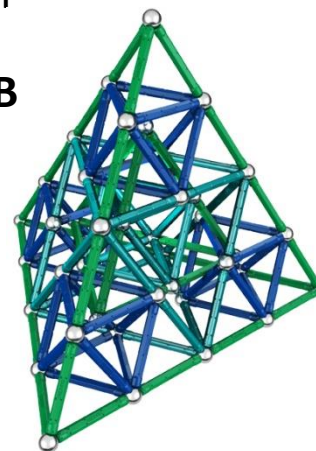
Stav systému:

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

stav A



stav B

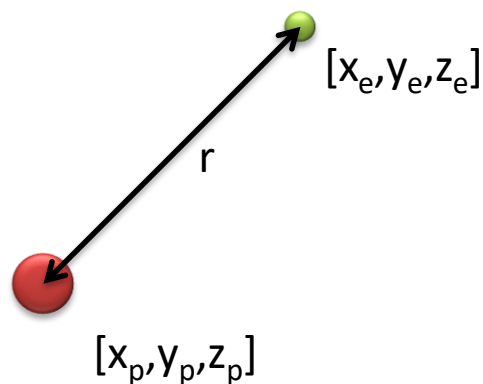


<http://www.magnetickysvet.cz>

Řešení SR pro jednoduché systémy

- atom vodíku
- harmonický oscilátor
- tuhý rotátor
- částice v potenciálové jámě

Atom vodíku



Hamiltonův operátor

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_p^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_e^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

operátor popisující
pohyb protonu

operátor popisující
pohyb elektronu

elektrostatická interakce
mezi protonem a elektronem

Pohyb **dvou těles** lze popsat pohybem **jednoho tělesa** o **redukované hmotnosti**:

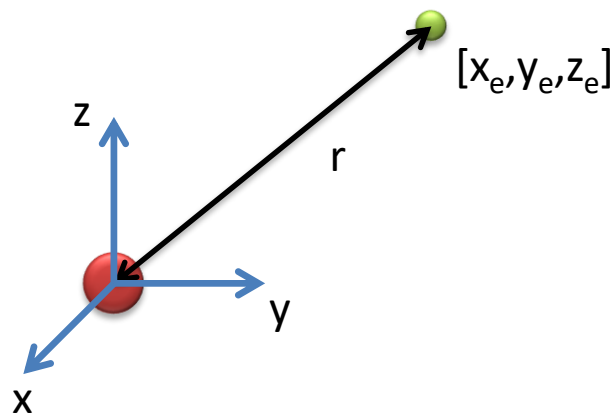
$$\mu = \frac{Mm}{M + m}$$

Jaká je redukovaná hmotnost pro soustavu proton/elektron?

$M = 1836 \text{ au}$

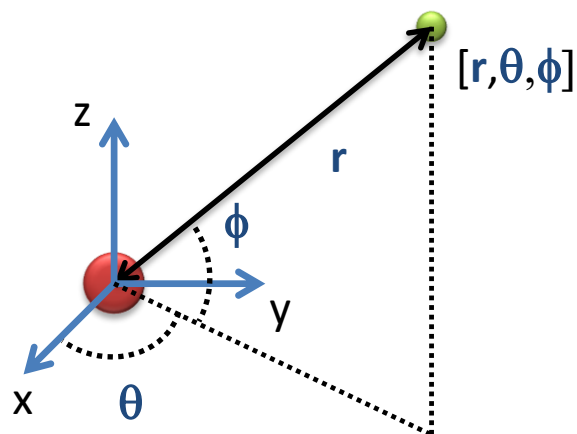
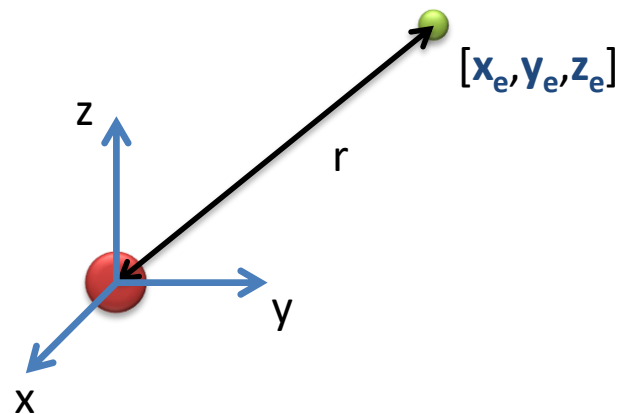
$m = 1 \text{ au}$

Atom vodíku



$$\mu = \frac{Mm}{M+m} \approx m \quad \hat{H} \approx -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_e^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

Kartézské versus sférické souřadnice



$$r = \sqrt{x_e^2 + y_e^2 + z_e^2}$$

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

Atom vodíku - řešení

$$\hat{H}\psi_k(r, \theta, \varphi) = E_k\psi_k(r, \theta, \varphi)$$

Řešení:

$$\psi_k(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

$$E_k = -\frac{Z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0 n^2}$$

angulární (úhlová) složka vlnové funkce
radiální složka vlnové funkce

kvantové čísla:

n – hlavní kvantové číslo (1,2,3...)

l – vedlejší kvantové číslo (0,...,n-1 = s,p,d,f,g,...)

m – magnetické kvantové číslo (-l,...,0,...,l)

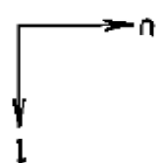
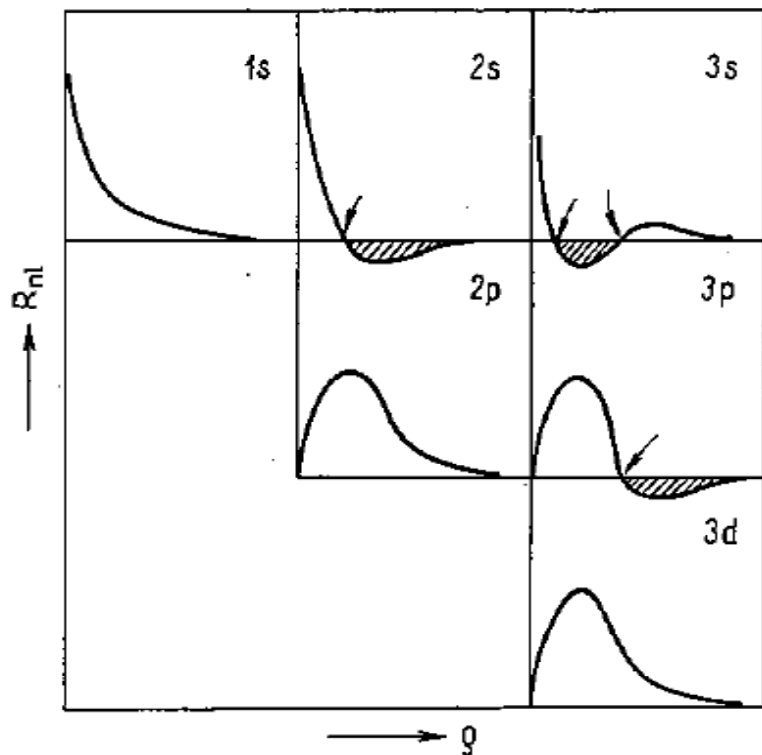
v atomových jednotkách:

$$E_k = -\frac{1}{2n^2}$$

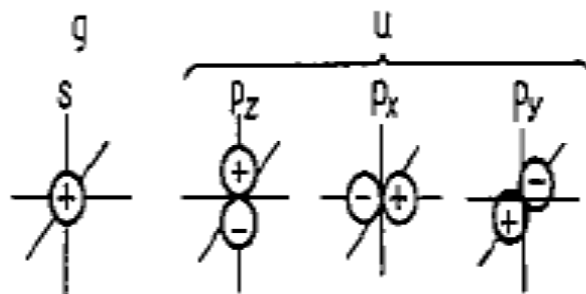
Z – protonové číslo ϵ_0 – permitivita vakua

e – náboj elektronu a_0 – Bohrov poloměr

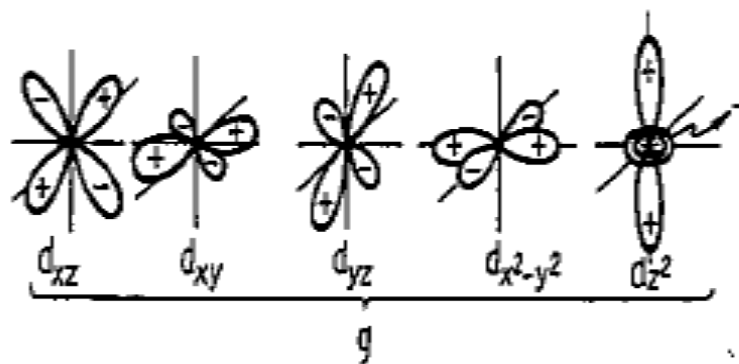
Atom vodíku - řešení



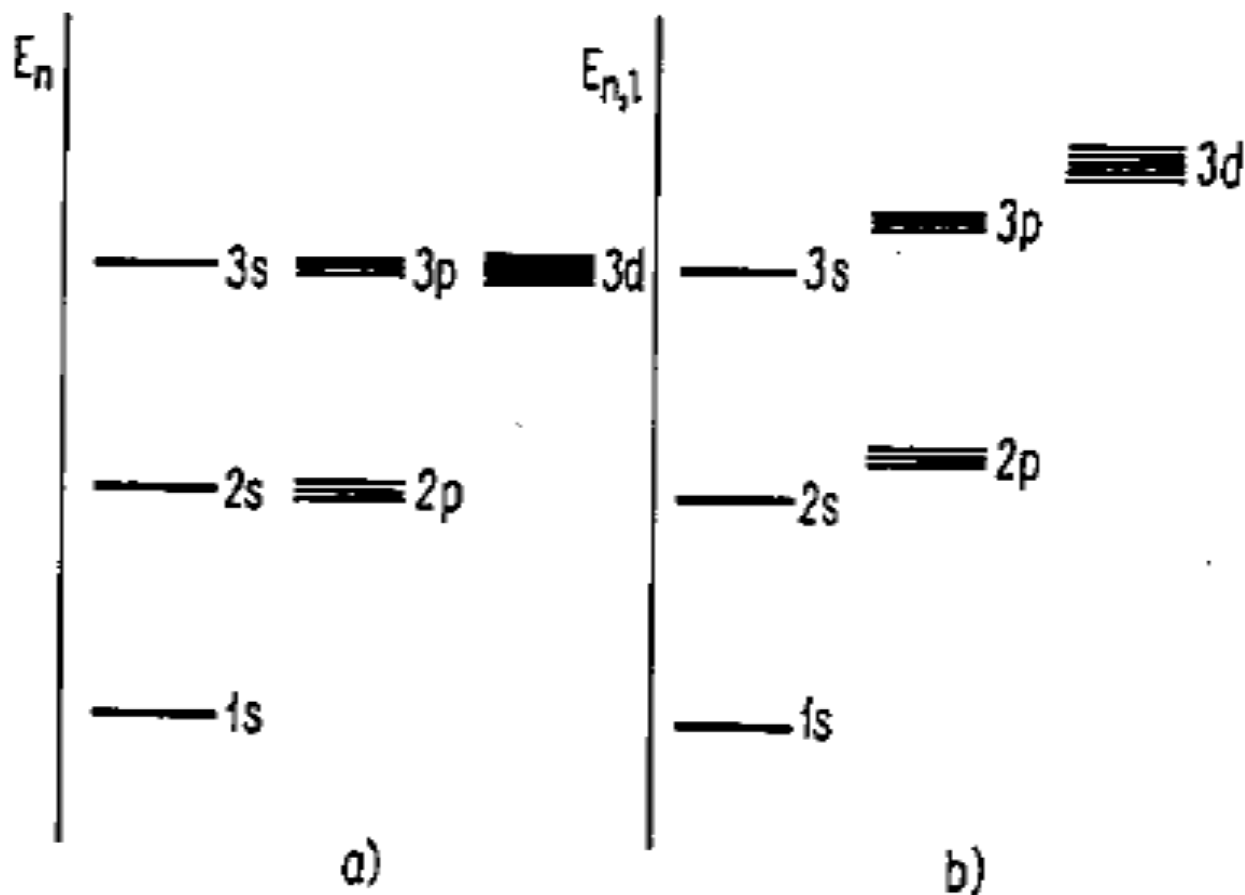
radiální složka vlnové funkce



angulární složka vlnové funkce



Atom vodíku - řešení



- a) Atom vodíku má degenerované stavy, tj. stavy se stejným n mají stejnou energii.
b) Atom s více elektrony.

Řešení SR pro chemické systémy

- Více-elektronové atomy (He, Li, ...)
 - Jednoelektronová aproximace
- Více-atomové molekuly
 - Bornova-Oppenheimerova aproximace
 - Jednoelektronová aproximace

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

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{M_i} \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^n \frac{Z_i e}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \right)$$

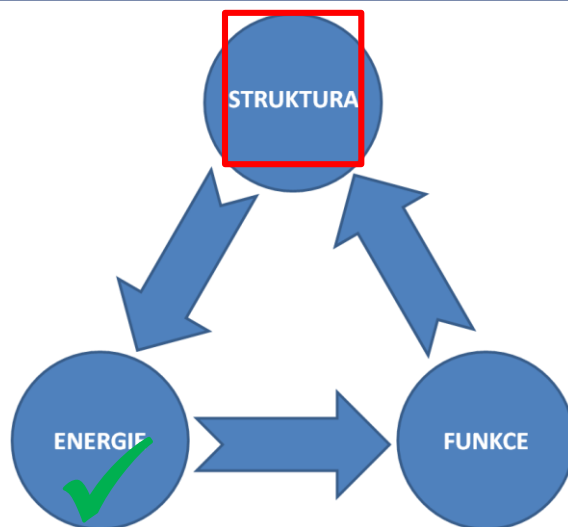
↑ ↑ ↑ ↑

jádra elektrony jádro-jádro elektron-jádro elektron-elektron

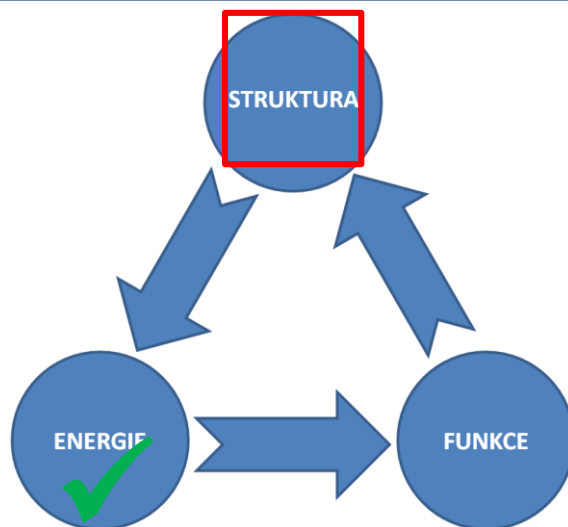
Potenciální energie je dána **elektrostatickou interakcí** mezi nabitými částicemi:

Coulombův zákon
$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

Struktura vs stav systému

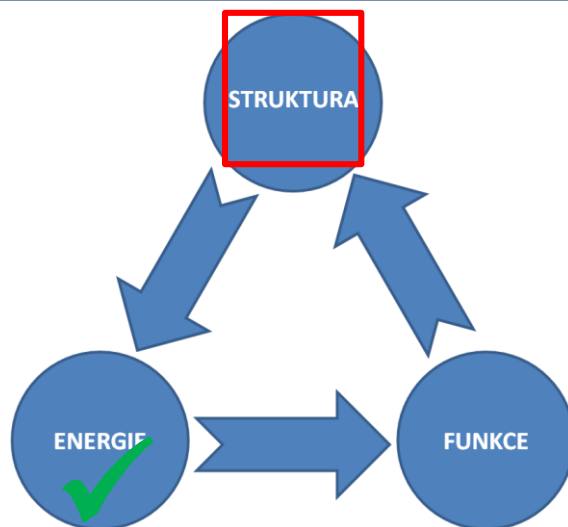


Struktura vs stav systému



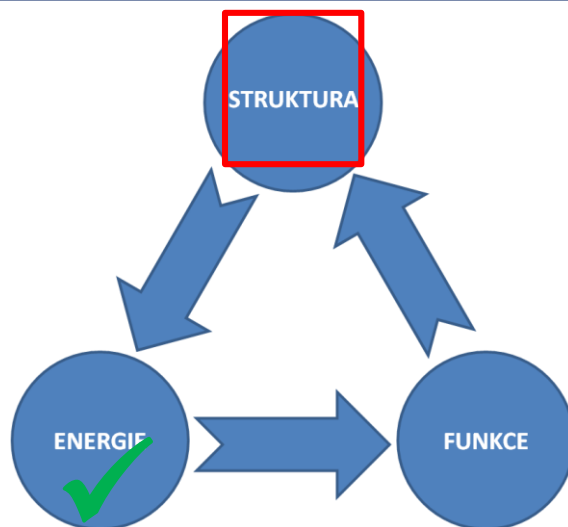
Základní stav molekuly vody (schematicky):

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

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{M_i} \nabla_i^2}_{\text{kinetická energie jader}} - \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^n \frac{Z_i}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}}$$

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

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

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

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

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

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

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

Energie je funkcí polohy jader (atomů)

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

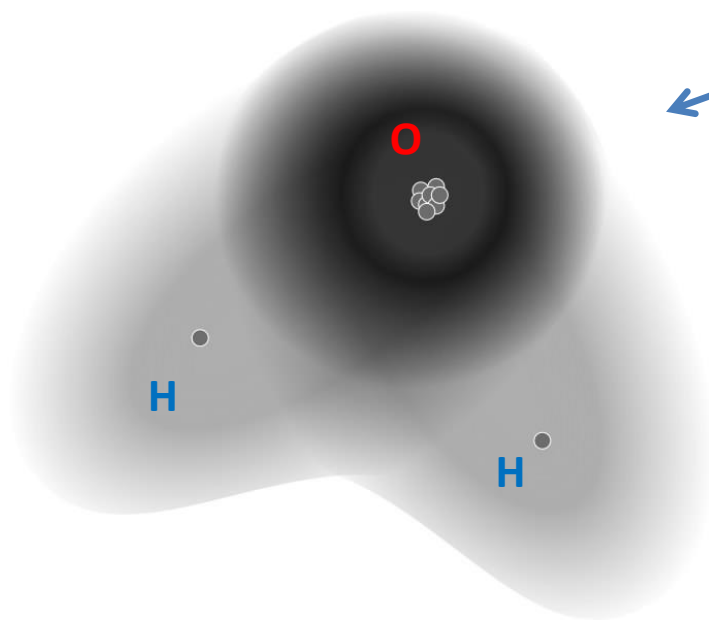
R – určuje konfiguraci jader (atomů) v prostoru => struktura, pro kterou můžeme určit energii

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

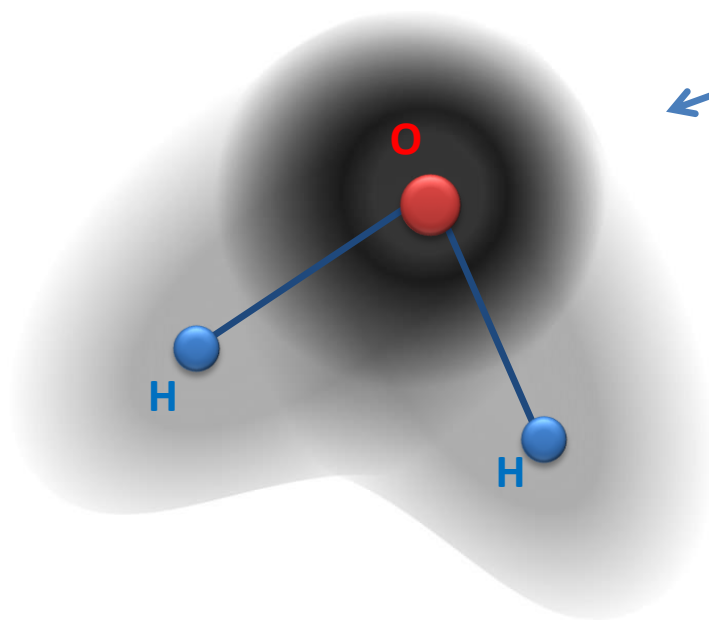
**popisuje celkový stav systému
pouze částečně**

<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

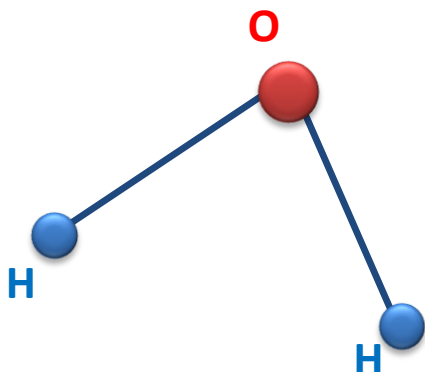
**popisuje celkový stav systému
pouze částečně**

<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:

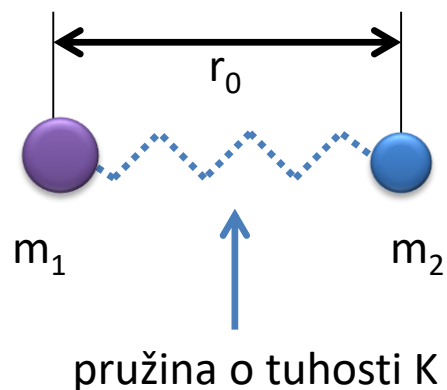
- vibrační
- rotační
- translační

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

Řešení SR pro jednoduché systémy

- atom vodíku
 - harmonický oscilátor
 - tuhý rotátor
 - částice v potenciálové jámě
- aproximativní popis pro
- vibrační
 - rotační
 - translační
- pohyby

Harmonický oscilátor



$$F(r) = K(r - r_0)$$

síla je úměrná odchylce
z rovnovážné polohy

Hamiltonův operátor

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 + V(r)$$

$$V(r) = \frac{1}{2} K(r - r_0)^2$$

Zjednodušení:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r)$$

$$V(r) = \frac{1}{2} K(r - r_0)^2$$

Harmonický oscilátor - řešení

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

Řešení:

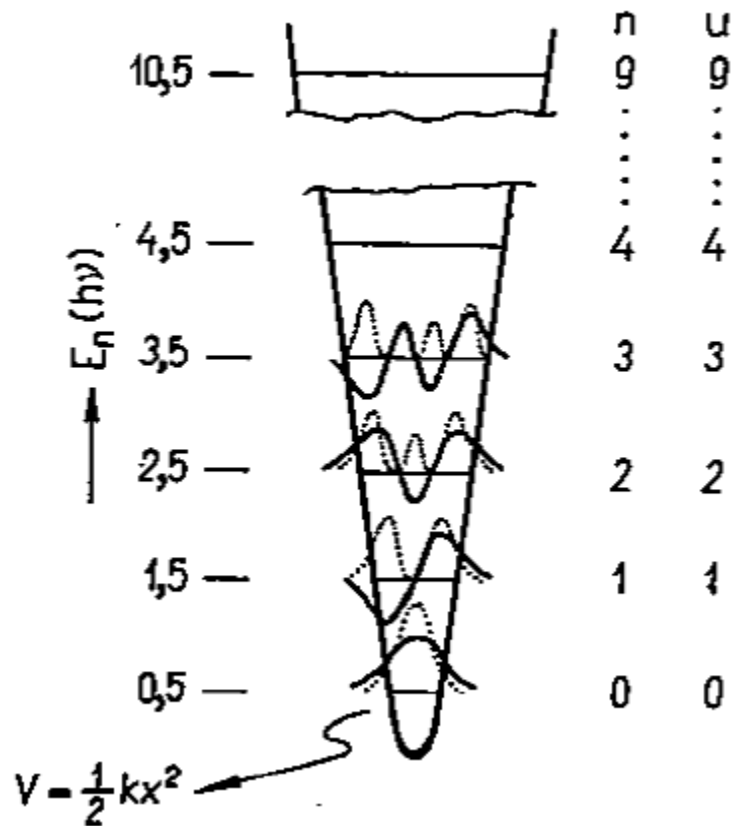
$$\psi_k(r) = \Xi_v(r)$$

$$E_k = \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega$$

kvantové čísla:

v – vibrační kvantové číslo (0,1,2,3...)

úhlová frekvence $\omega = \sqrt{\frac{K}{\mu}}$



Harmonický oscilátor - řešení

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

Řešení:

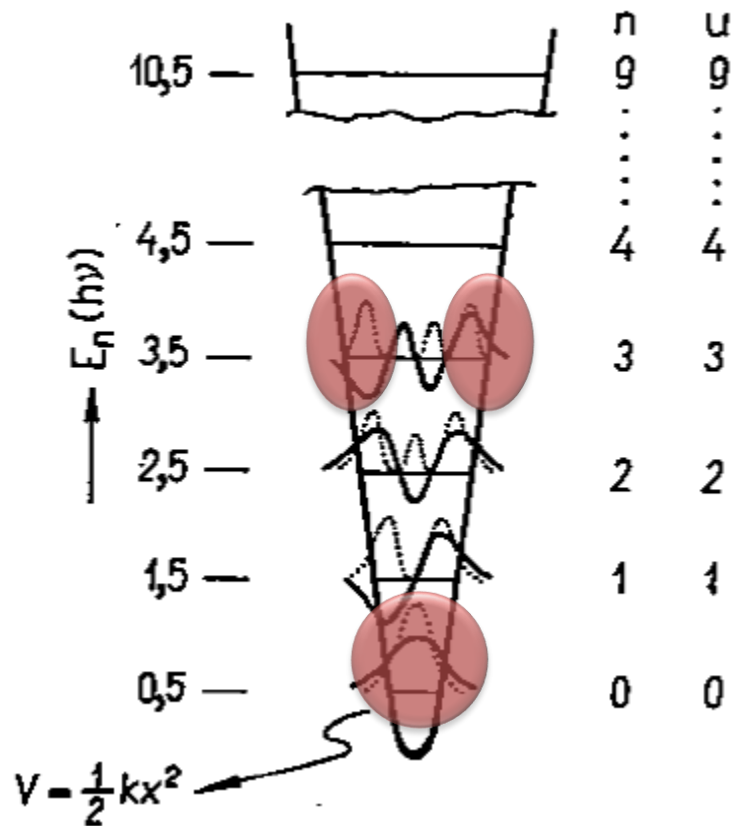
$$\psi_k(r) = \Xi_v(r)$$

$$E_k = \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega$$

kvantové čísla:

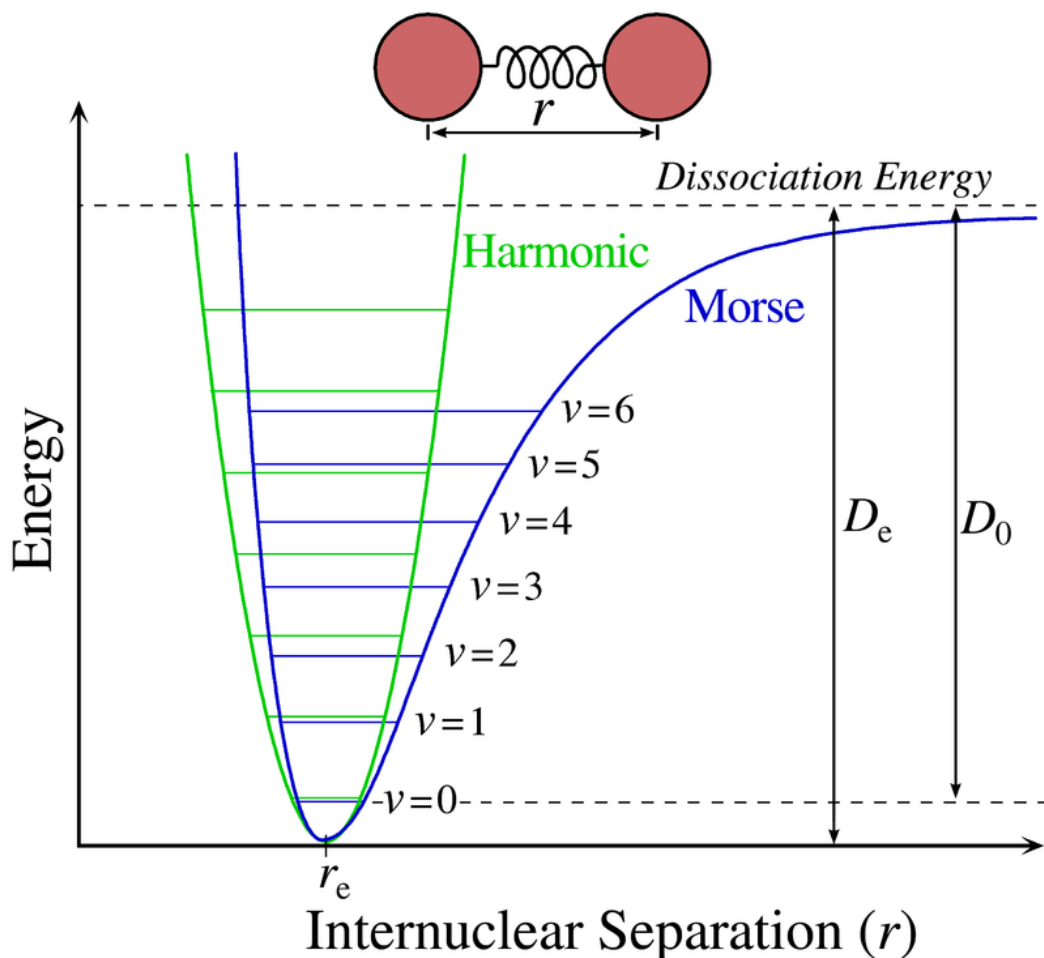
v – vibrační kvantové číslo (0,1,2,3...)

úhlová frekvence $\omega = \sqrt{\frac{K}{\mu}}$



Harmonický oscilátor

Zjednodušený popis vibračního pohybu. Přesnějším empirickým popisem je Morseho potenciál. Exaktním popisem je řešení SR pro dva interagující atomy.



Morseho potenciál

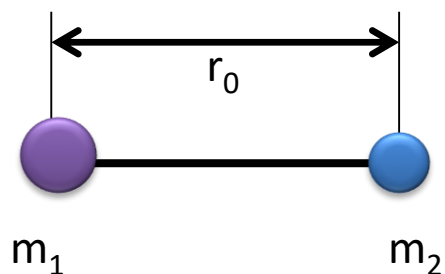
$$V(r) = D_e \left(1 - e^{-a(r-r_0)}\right)^2$$

Harmonický potenciál

$$V(r) = \frac{1}{2} K (r - r_0)^2$$

$$K = \sqrt{\frac{a}{2D_e}}$$

Tuhý rotátor



Hamiltonův operátor

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2$$

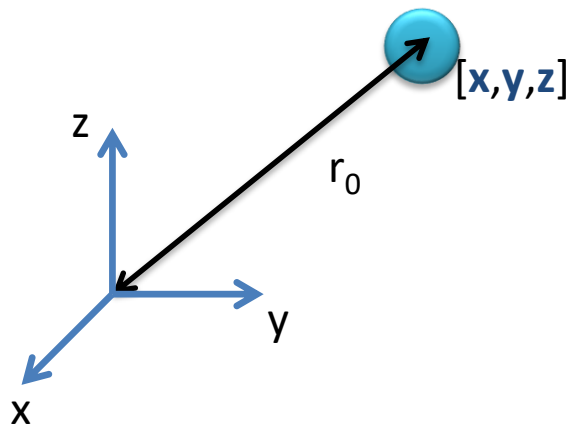
s vaznou podmínkou $r=r_0$

Zjednodušení:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2$$

s vaznou podmínkou $r=r_0$



Tuhý rotátor - řešení

$$\hat{H}\psi_k(\theta, \varphi) = E_k\psi_k(\theta, \varphi)$$

Řešení:

$$\psi_k(\theta, \varphi) = Y_{l,m}(\theta, \phi)$$



angulární (úhlová) složka vlnové funkce

$$E_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1)$$

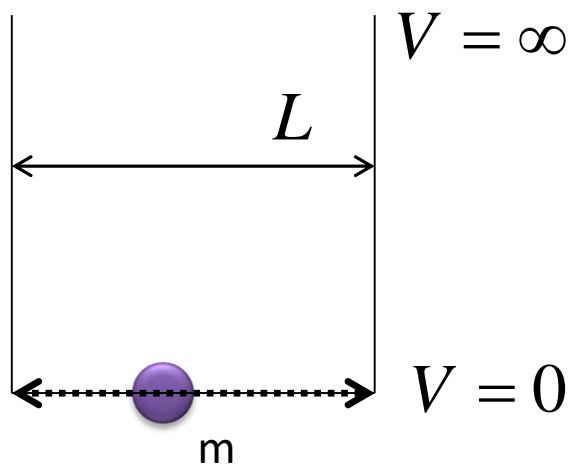
kvantové čísla:

l – rotační kvantové číslo (0,1,2,...)

m – vedlejší kvantové číslo (- l ,...,0,..., l)

moment setrvačnosti $I = \mu r_0^2$

Částice v potenciální jámě



potenciální jáma je nekonečně hluboká, pravděpodobnost výskytu částice mimo jámu je tedy nulová

Hamiltonův operátor

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

s vaznou podmínkou

$$\psi(r) = 0$$

pro $r > L$ a $r < 0$

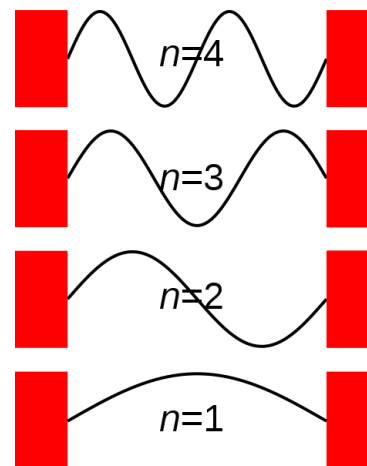
Řešení:

$$\psi_n = A \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right)$$

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2$$

kvantové čísla:

n – kvantové číslo (1,2,...)



Pro více-rozměrnou potenciální jámu lze rozměry nahradit objemem boxu.

Shrnutí

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

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

Kvantová mechanika

časově nezávislá Schrödingerova rovnice

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

Formální škálování	Metody			
	HF	CI metody	MP metody	CC metody
$N^4 \rightarrow N^2 \rightarrow N^1$	HF, DFT			
N^5			MP2	CC2 (iterativní)
N^6		CISD	MP3, MP4(SDQ)	CCSD (iterativní)
N^7			MP4	CCSD(T), CC3 (iterativní)
N^8		CISDT	MP5	CCSDT
N^9			MP6	
N^{10}		CISDTQ	MP7	CCSDTQ (iterativní)

Škálování, časová náročnost: http://en.wikipedia.org/wiki/Time_complexity

HF - Hartreeho–Fockova metoda, DFT - teorie funkcionálu hustoty,

CI - metody konfigurační interakce, MP - Møllerova–Plessetova poruchová teorie,

CC - metoda vázaných klastrů, N - počet bázeových funkcí

Jensen, F. Introduction to computational chemistry; 2nd ed.; John Wiley & Sons: Chichester, England; Hoboken, NJ, 2007.

Molekulová mechanika

Schrödingerova rovnice => kvantově mechanický pohled

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

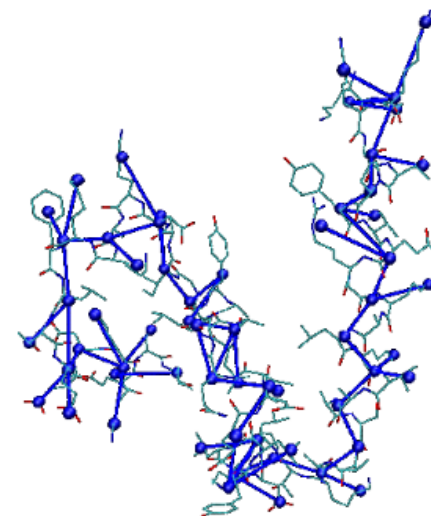
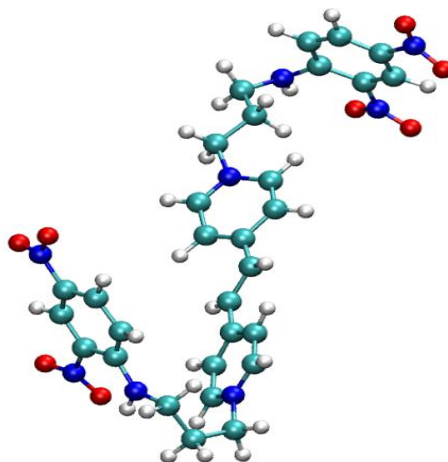
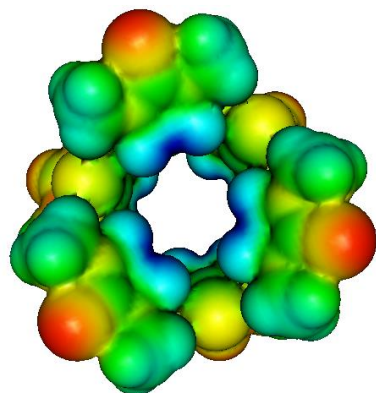
aproximace využívající klasickou fyziku
neuvažuje se explicitní pohyb elektronů
(pohyb elektronů je implicitně zahrnut v empirických parametrech)

$$E(R) = \underbrace{E_{bonds} + E_{angles} + E_{torsions}}_{\text{vazebné příspěvky}} + \underbrace{E_{el} + E_{vdw}}_{\text{nevazebné příspěvky}}$$

Klasická fyzika => mechanický pohled

Formální škálování: $N^2 \rightarrow N \log_2 N$
N - počet atomů

Přehled metod výpočetní chemie



Kvantová mechanika

Molekulová mechanika

***Coarse-grained* mechanika**

atomové rozlišení

bead resolution

reaktivita

konformační pohyby

pohyb domén, folding

až 1'000 atomů *

až 1'000'000 atomů *

až 1'000'000 beads *

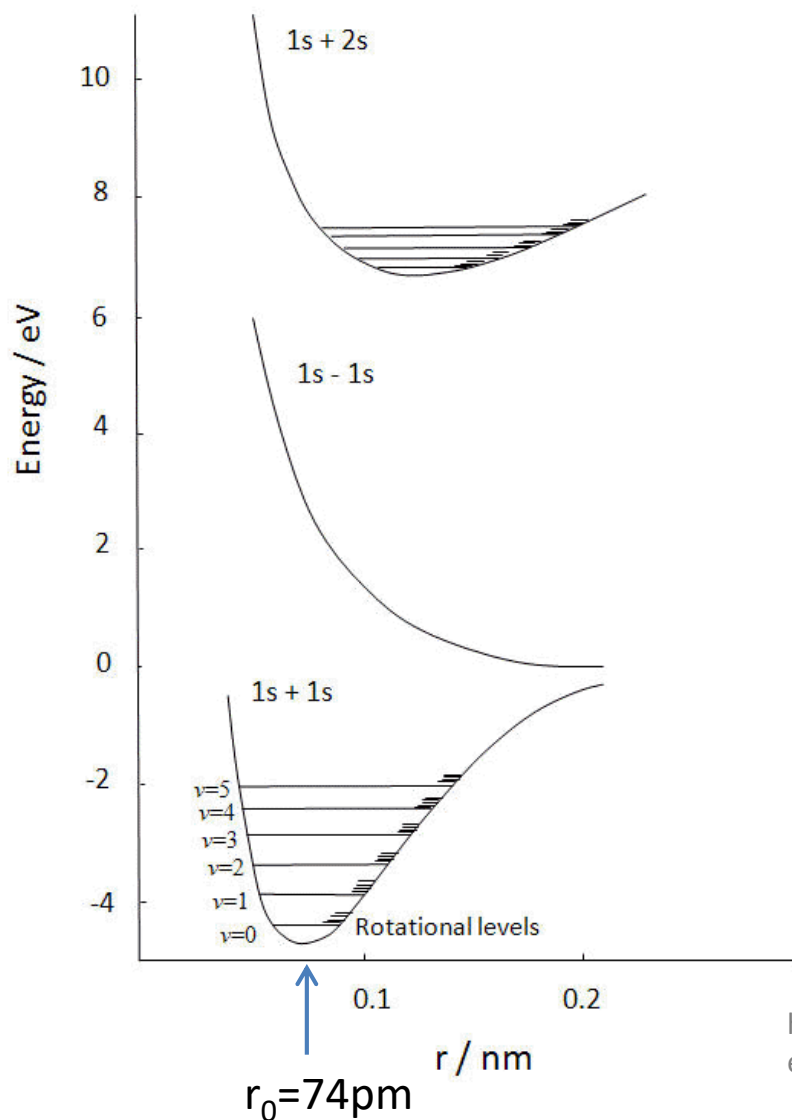
až 100 ps *

až 1 μ s *

až ms *

Molekula vodíku

Jaká je energie základního stavu?



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

Molekula vodíku

základní stavy

- translační – mají zanedbatelný příspěvek
- rotační – mohou mít nulovou energii
- vibrační – nemůže mít nulovou energii

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

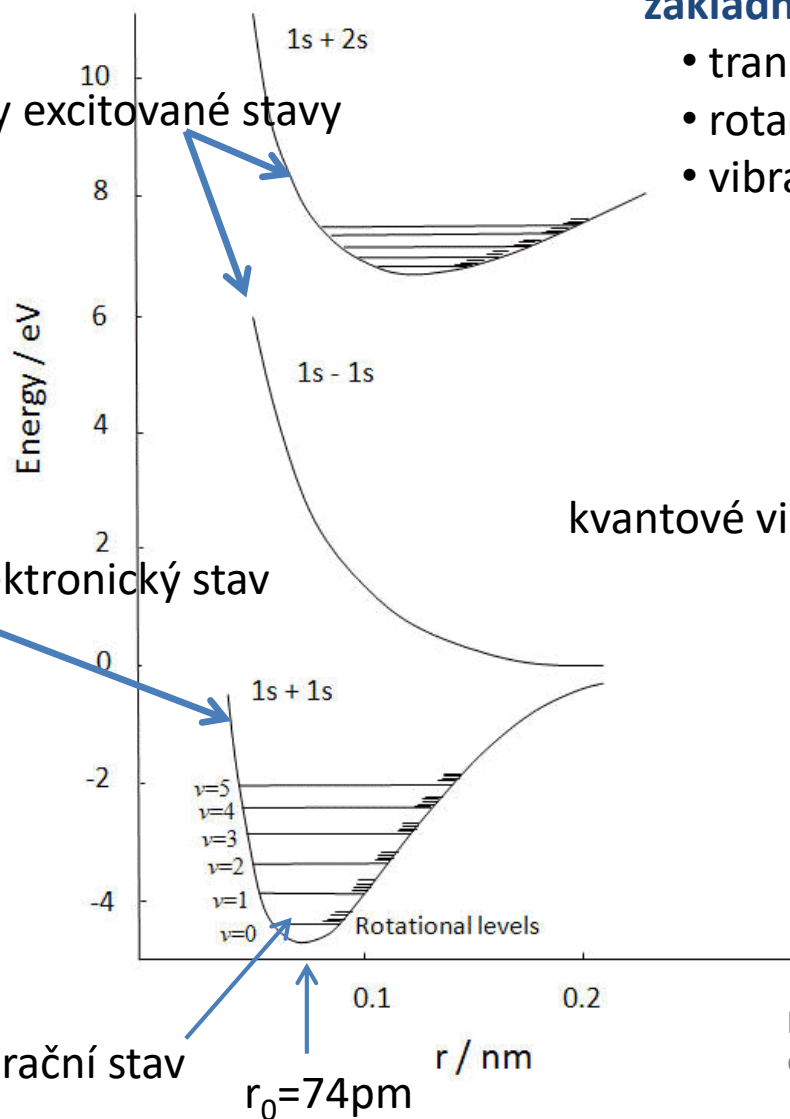
kvantové vibrační číslo 0,1,2,...

frekvence vibrace

Energie základního stavu:

$$E = E(r_o) + E_V(\nu = 0)$$

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



Domácí úkol

1. Navrhněte vhodné energetické referenční stavy pro atom vodíku.
2. Navrhněte energetický referenční stav tak, aby byl stejný pro libovolný atom.
3. Odvoďte vztah pro excitační energii ze stavu n do stavu $n+1$ pro atom vodíku.
4. Navrhněte vhodný energetický referenční stav pro harmonický oscilátor.
5. Odvoďte vztah pro excitační energii ze stavu v do stavu $v+1$ pro harmonický oscilátor.
6. Navrhněte vhodný energetický referenční stav pro anharmonický oscilátor.
7. Může mít anharmonický oscilátor energii větší než D_e ?
8. Proč může mít tuhý rotátor nulovou energii a harmonický oscilátor a částice v potenciálové jámě ne?
9. Srovnejte energie pro základní stav translačního, rotačního a vibračního pohybu molekuly vodíku. V případě translačního pohybu uvažujte objem boxu, který pojme 1 mol ideálního plynu za standardních podmínek.
10. Z jakého důvodu je Bornova-Oppenheimerova aproximace použitelná?
11. Kolikrát se prodlouží výpočet energie pokud se porovná výpočet pro molekulu benzenu s výpočtem molekuly bifenyly metodou CCSD(T). Každý vnitřní molekulový orbital (dva elektrony) je popsán jednou bázovou funkcí. Každý valenční molekulový orbital (dva elektrony nebo neobsazený) je popsán dvěma bázovými funkcemi.