

TSM

Modelování molekulárních struktur

11. 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.

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

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

$$\Psi \neq \Psi_0$$

$$E > E_0$$

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.

$$\mathbf{F} \mathbf{c}_i = \varepsilon_i \mathbf{S} \mathbf{c}_i$$


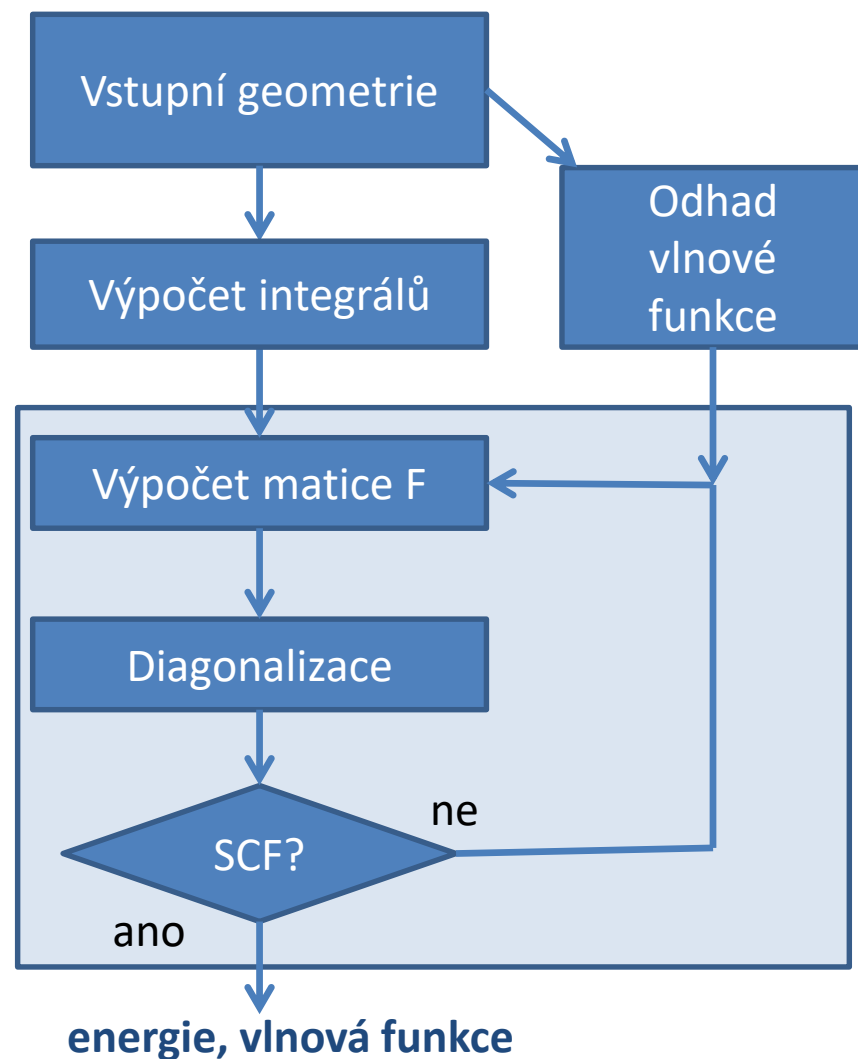
jednoelektronový orbital a jeho energie

Opakování

HF metoda – řešení pomocí SCF

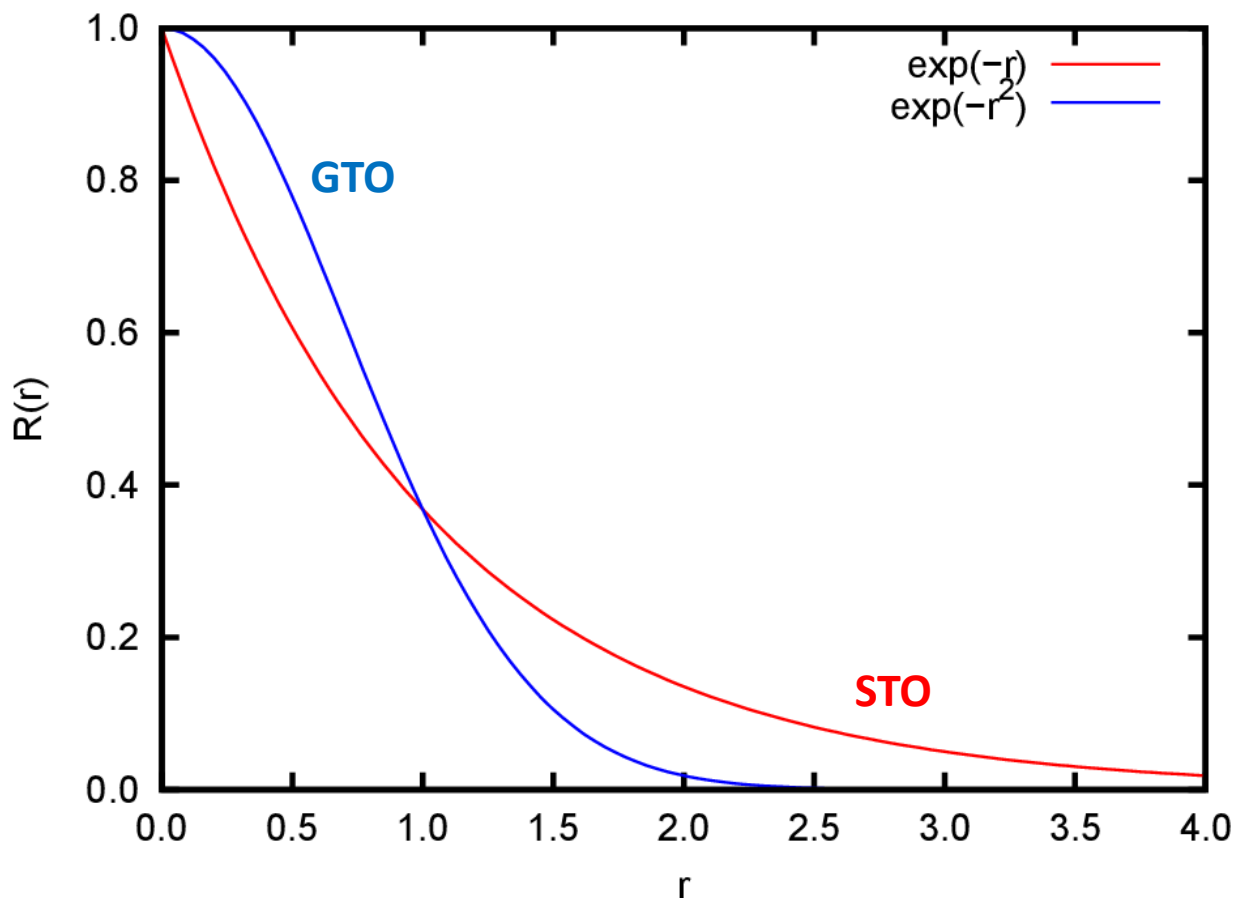
Konvergenční kritéria:

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



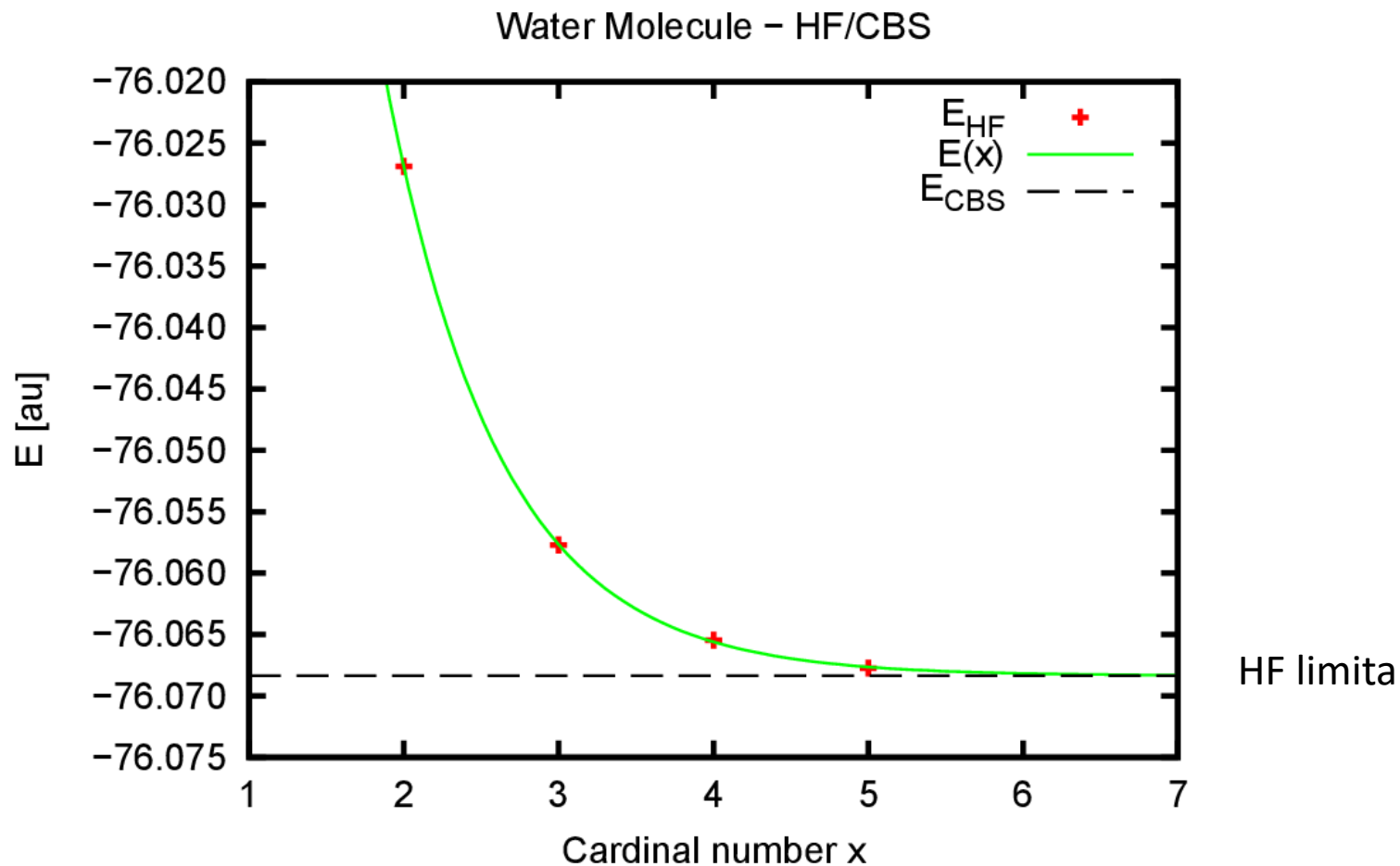
Opakování

Bázové funkce: srovnání STO a GTO



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

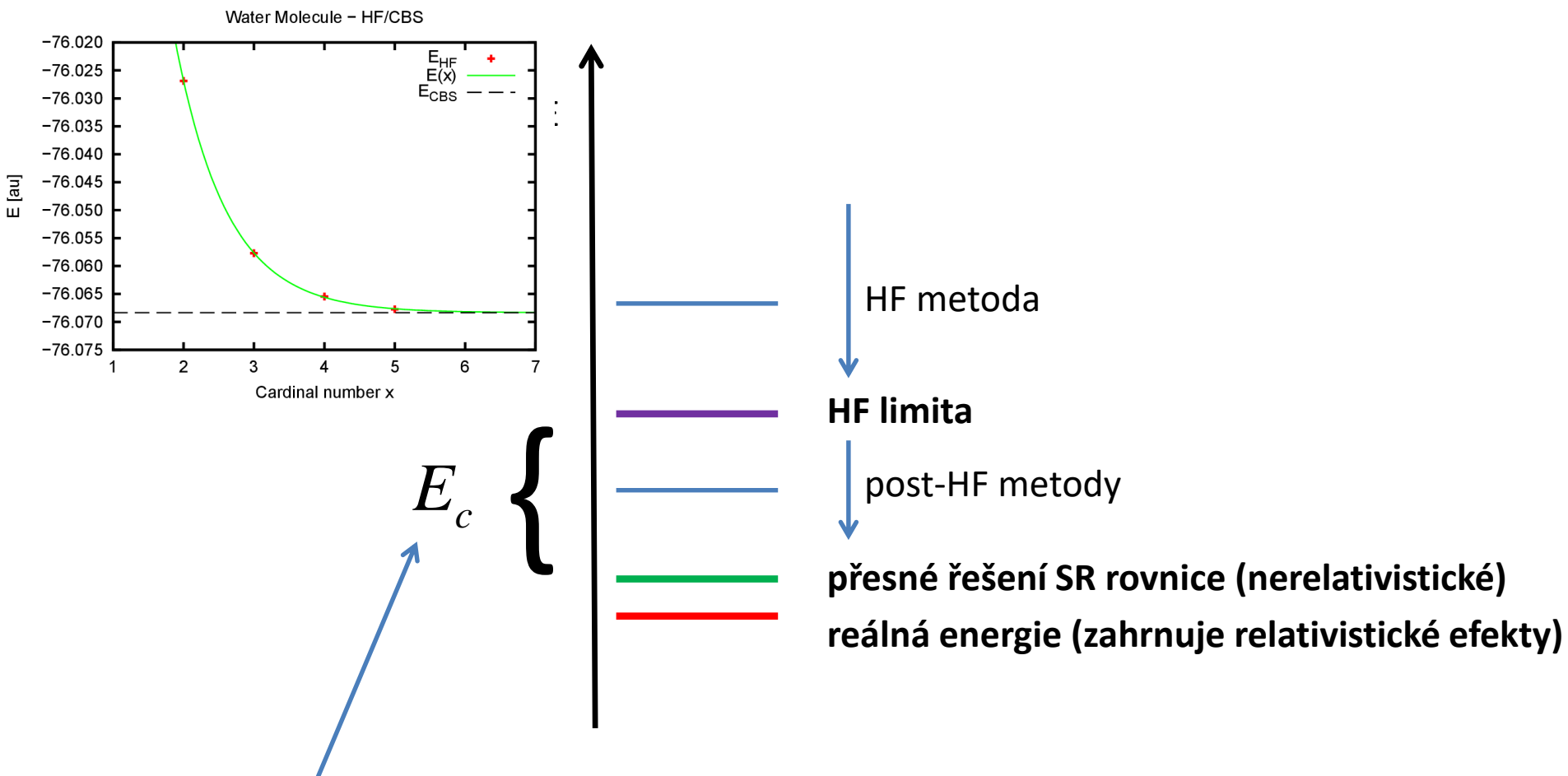
Opakování



kvalita báze sady

Kvantově chemické metody

Korelační energie

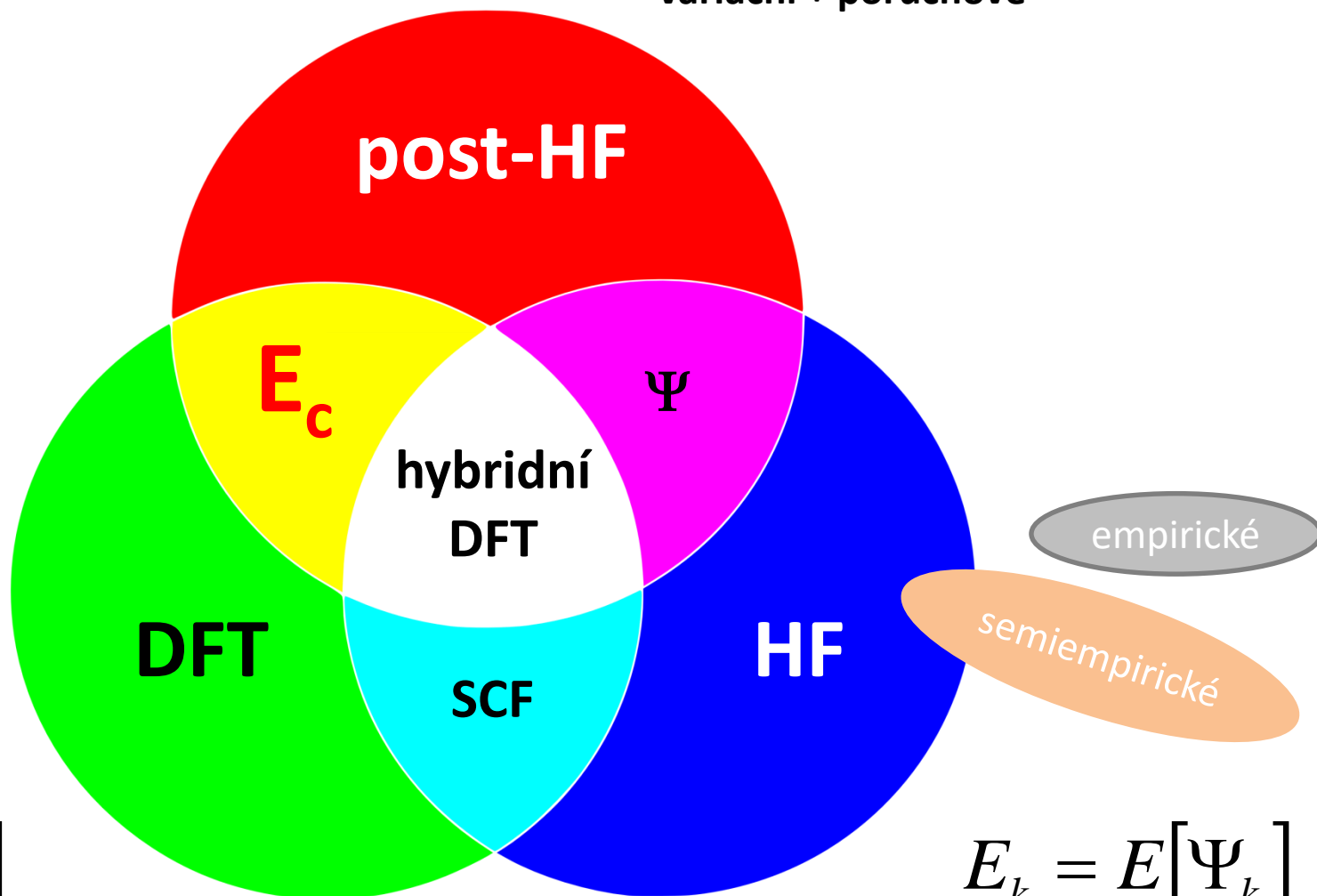


korelační energie – není započtena v HF metodě z důvodu **jednoelektronové aproximace**

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

Klasifikace metod

variační + poruchové



variační

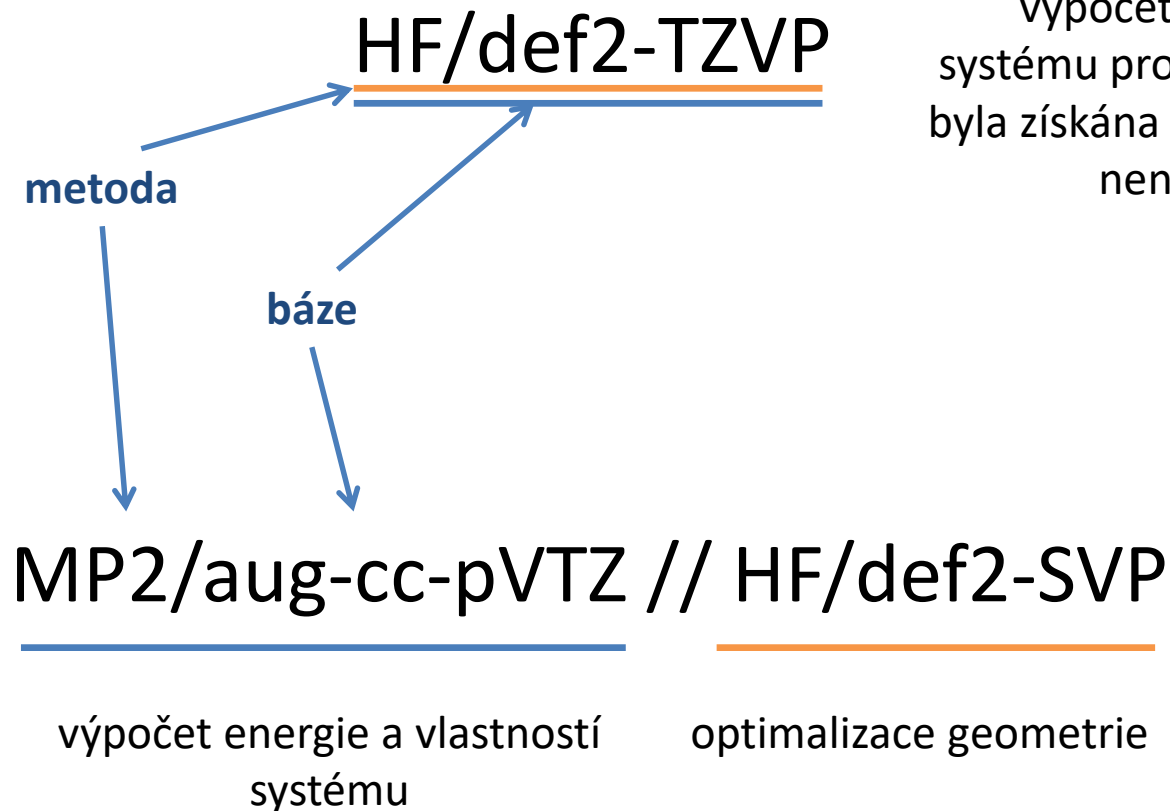
Andrew Gilbert

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



HF/def2-TZVP

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

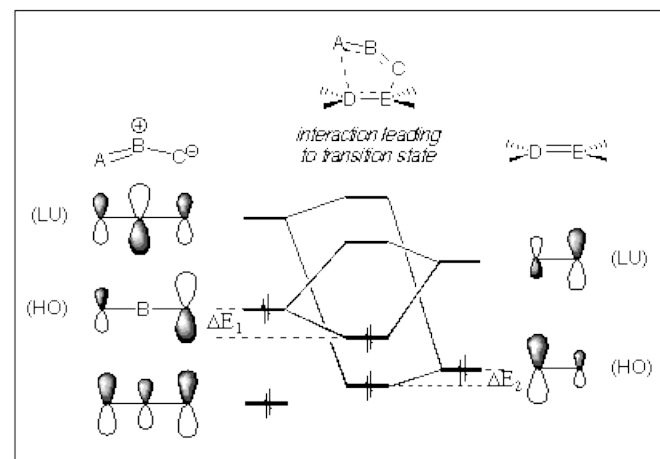
Populační analýza je způsob studia vlnové funkce, který poskytuje následující informace:

- 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 **vlnové 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**.

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

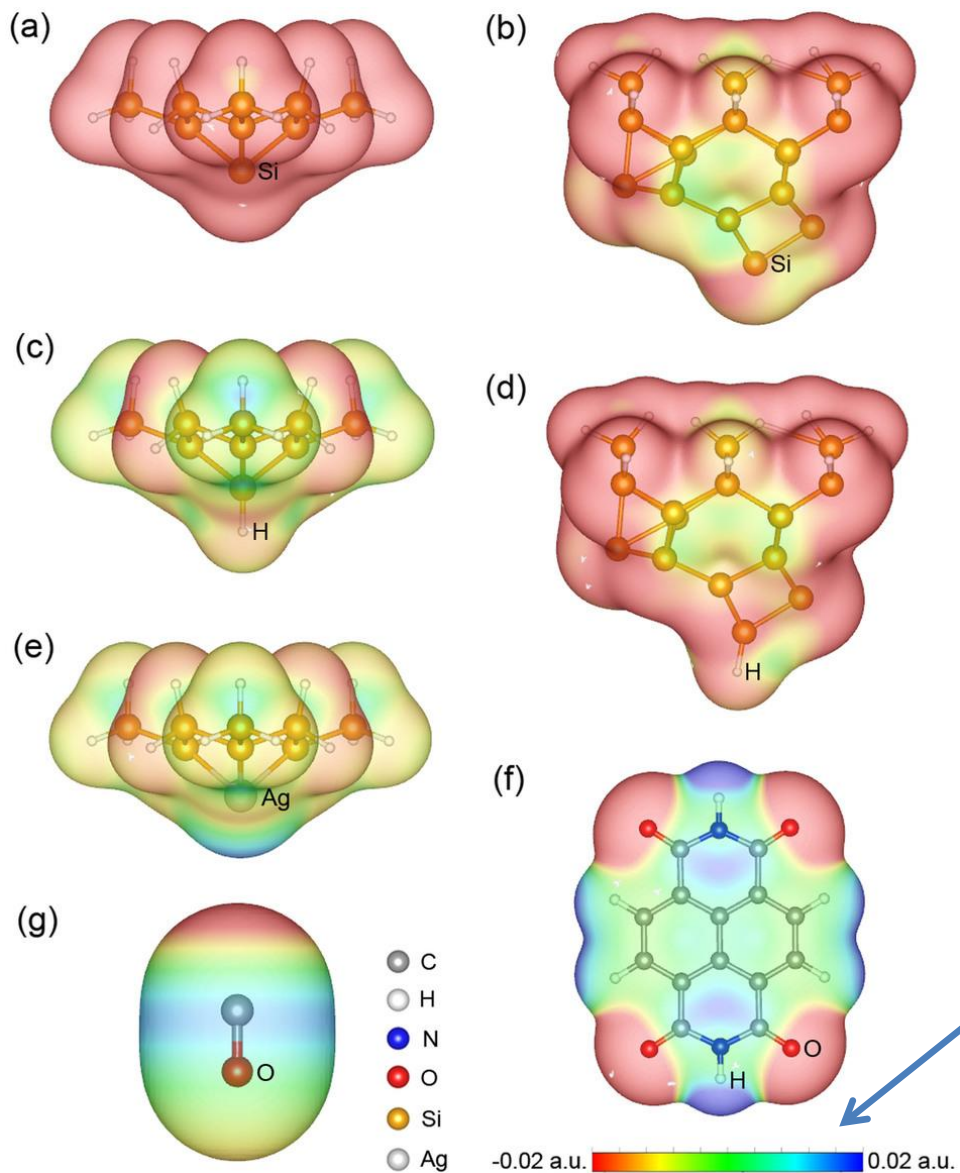
Operátor elektrostatického potenciálu:

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

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

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

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

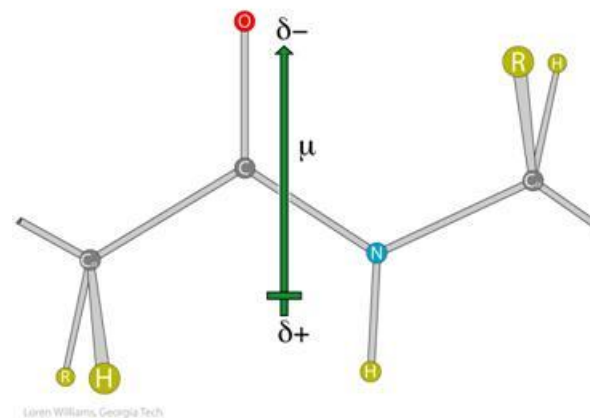
$$1 \text{ D} = 3,33564 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$$

Pozor (znaménková konvence):

fyzika



chemie (někdy)

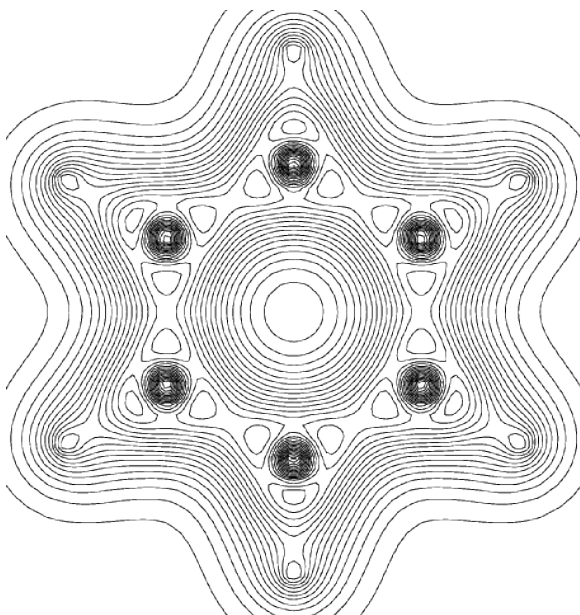


Loren Williams, Georgia Tech

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)

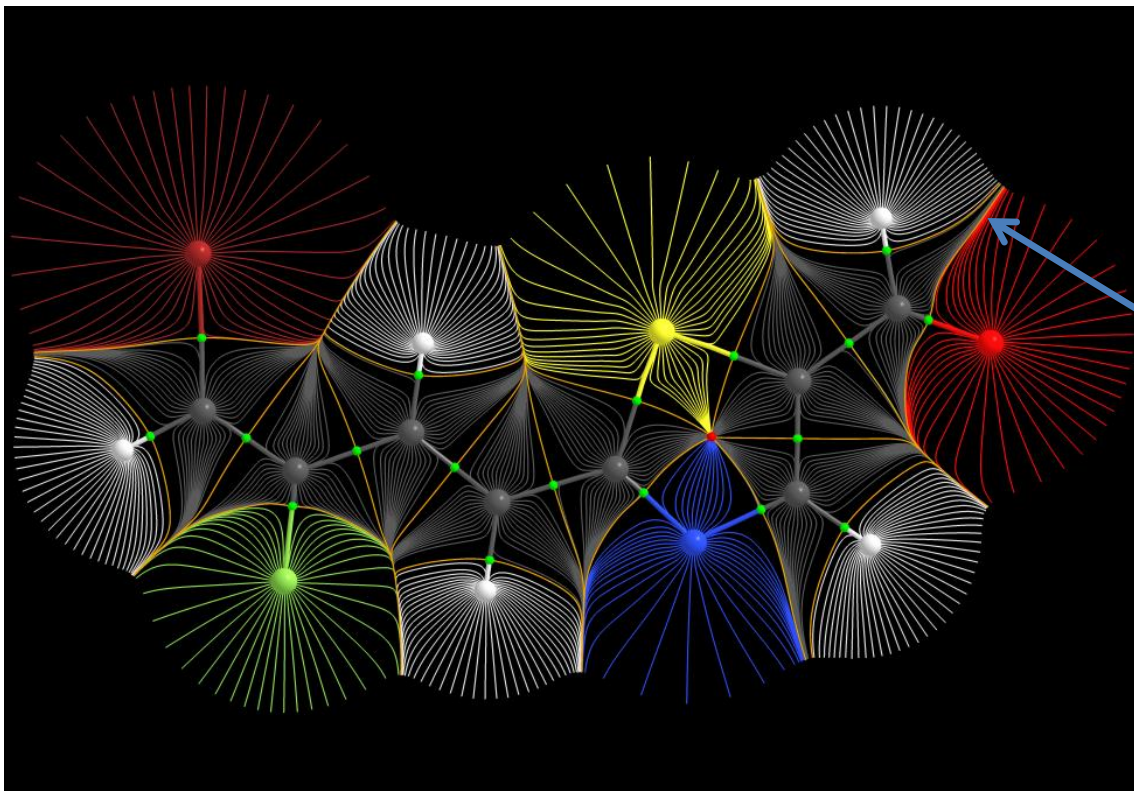
Analýza elektronové hustoty (III. třída):

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



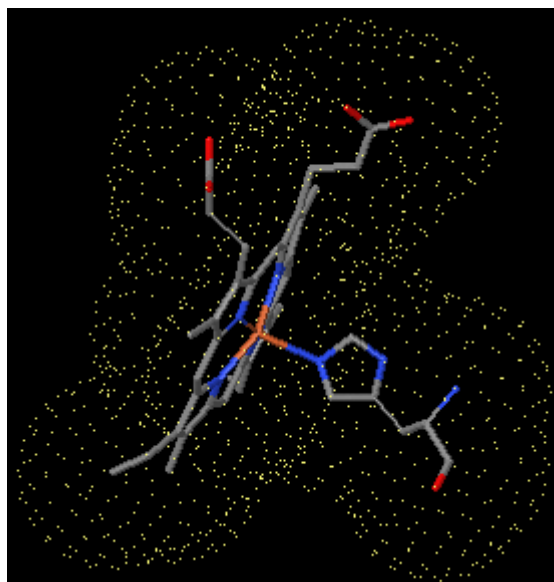
integrace přes prostor atomu
vymezený plochami

<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)



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

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

hledá se metodou
nejmenších
čtverců

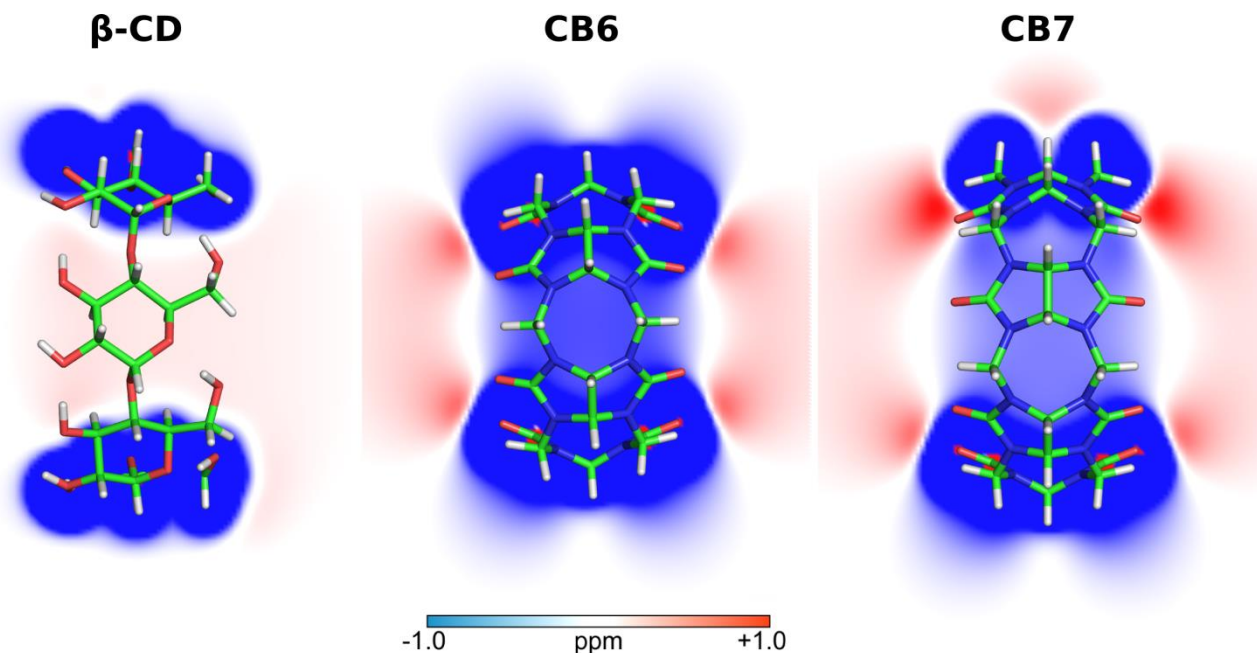
ESP náboje a jejich deriváty se používají v **molekulové mechanice**, protože ze své podstaty dobře popisují **elektrostatické vlastnosti** molekuly/systému.

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

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 .

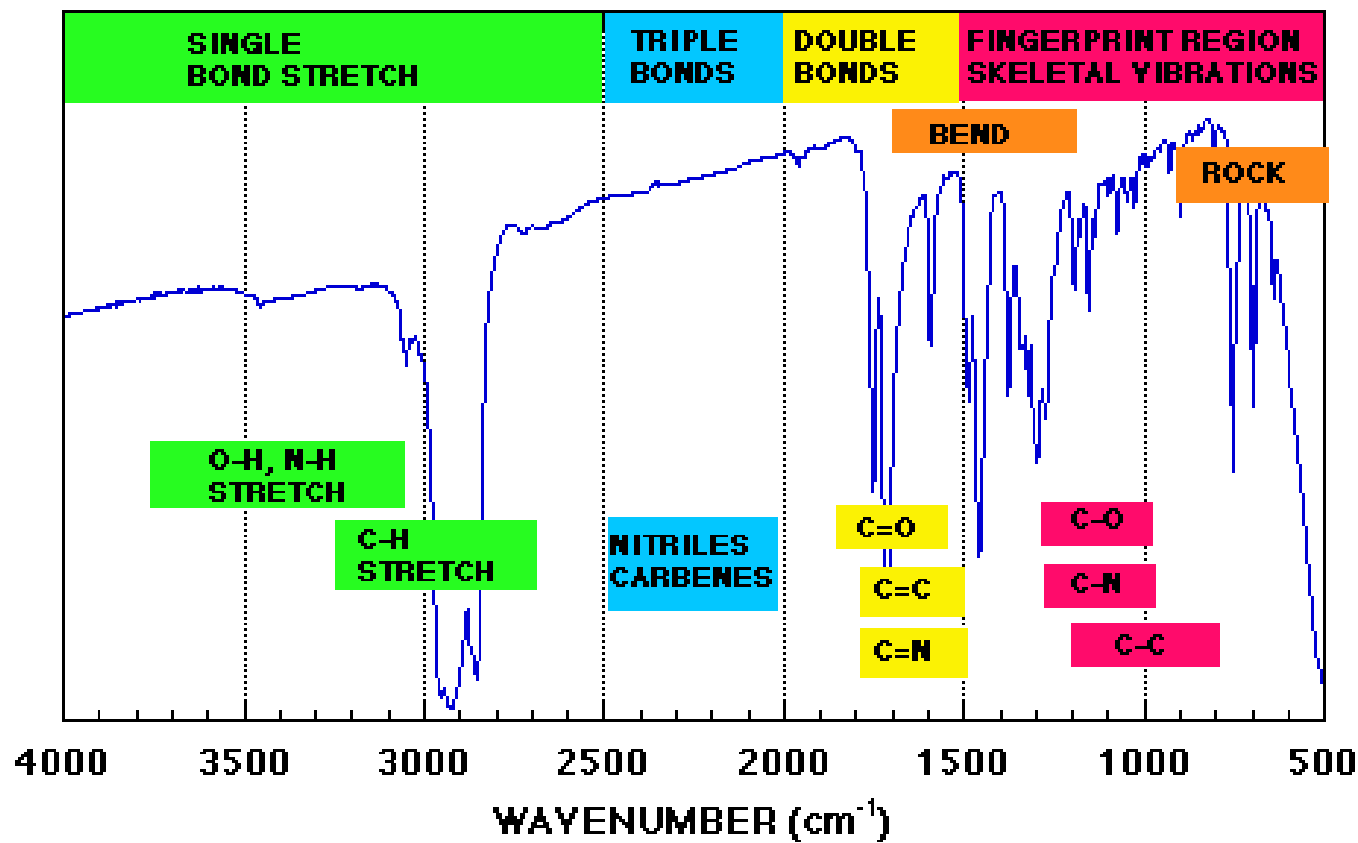
$$\mathbf{G}\mathbf{F}\mathbf{c}_k = \lambda_k \mathbf{c}_k \quad \nu_k = \sqrt{\lambda_k} \quad E_{v,0} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} h \nu_k$$

hmotnosti atomů matice silových konstant Hessian vibrační energie nulového bodu ZPE (zero point energy)

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

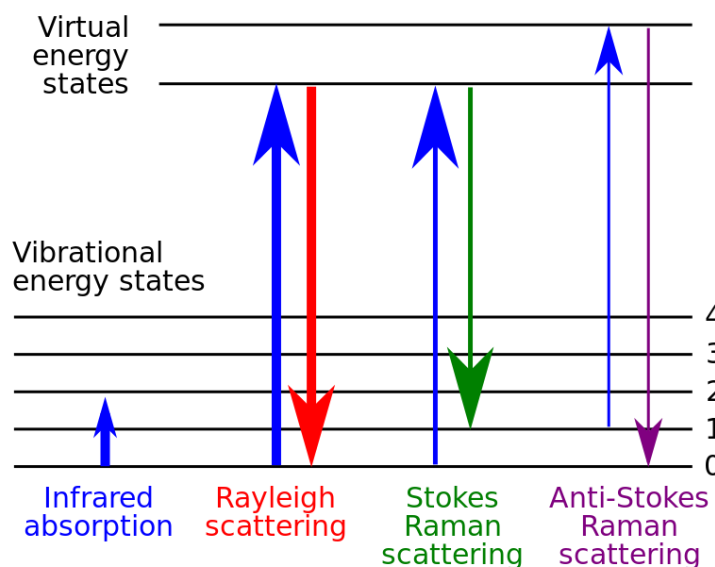
Infračervená spektroskopie

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).

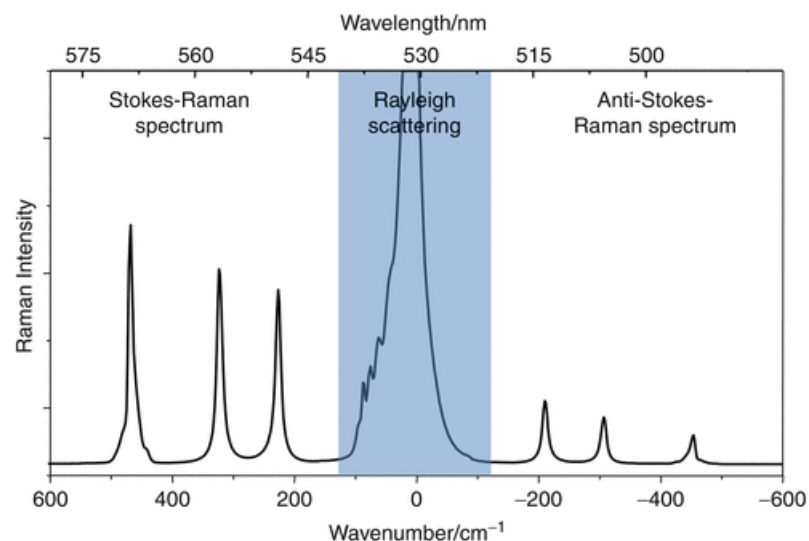


<http://www.chm.bris.ac.uk/webprojects1997/RogerEC/welcome.htm>

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 vektor (eigenvector)

vlastní číslo (eigenvalue)

- 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)

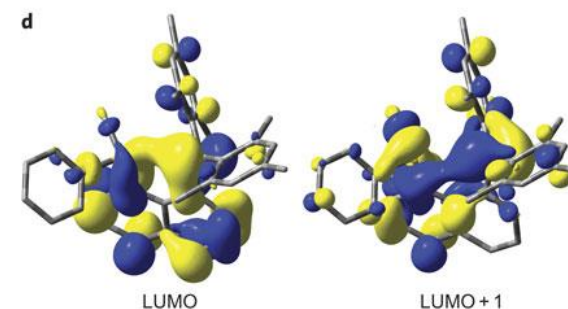
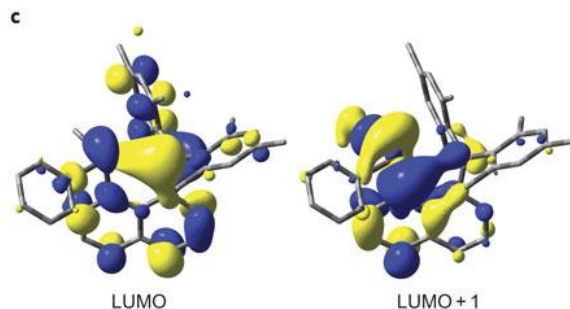
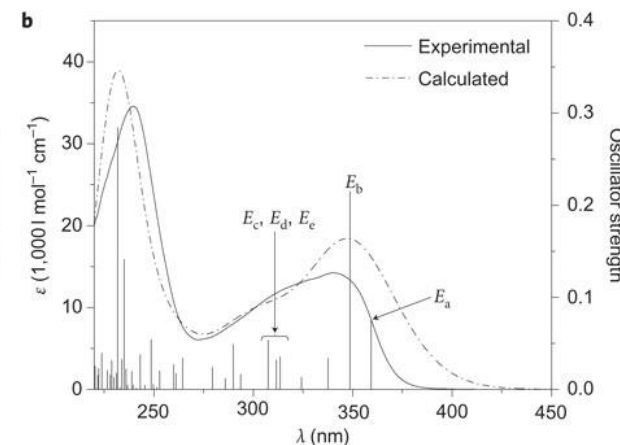
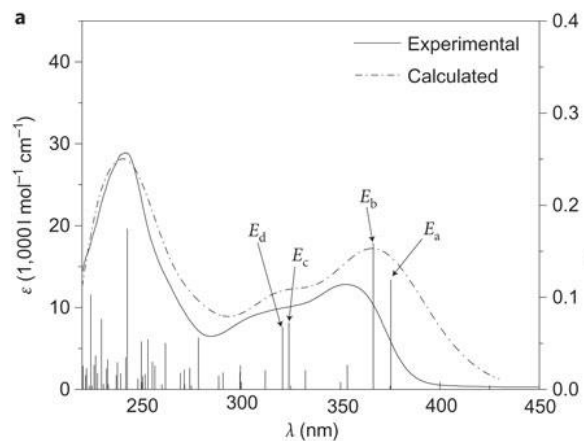
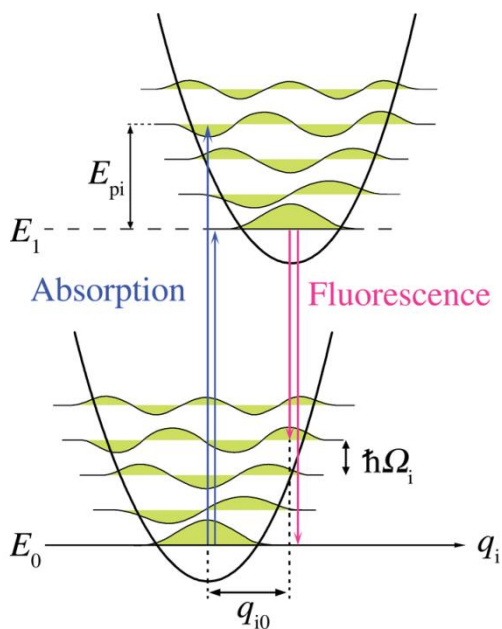
$$\mathbf{v}_k = \sqrt{\lambda_k} \mathbf{c}_k$$

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?