Лекция 4. Введение в квантовую химию

Курс: Молекулярное моделирование в применении к биомолекулам

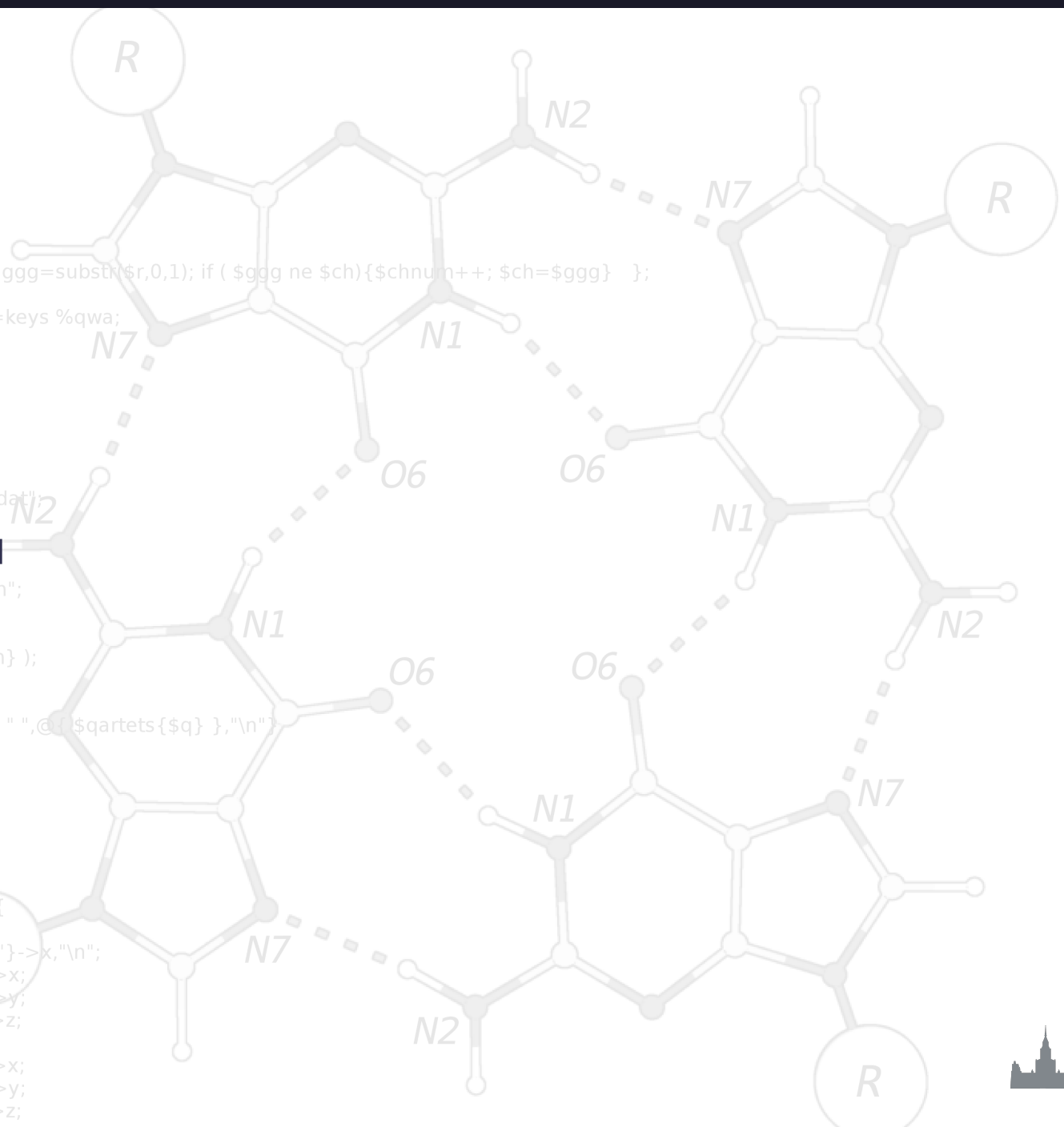
Головин А.В. [1]

[1] МГУ им М.В. Ломоносова, Факультет Биоинженерии и Биоинформатики

Москва, 2013

Содержание

Активные молекулы



Волновая функция

Wikipedia * **:**

Волновая функция — комплекснозначная функция, используемая для описания чистого квантового состояния системы. Обычно функция имеет комплексные значения, а для одной частицы это функция пространства и времени. Изменение волновой функции сравнимо с поведением волны.

Физический смысл волновой функции заключается в том, что согласно копенгагенской интерпретации квантовой механики плотность вероятности нахождения частицы в данной точке пространства в данный момент времени считается равной квадрату абсолютного значения волновой функции этого состояния в координатном представлении.

Уравнение Шредингера

Итак обзовем оператором H (Гамильтониан):

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

тогда :

$$H\Psi = E\Psi$$

Для решения этого уравнения надо найти значения E и волновой функции. Это уравнение относится к типу дифференциальных уравнений с собственными значениями, где оператор действующий на функцию возвращает произведение скалярной величины на функцию.

Операторы

Ожидаемое значение (можно рассматривать как среднее значение) какого либо свойства: энергии, положения, линейного момента, можно определить с помощью оператора.
Пример: гамильтониан это оператор для энергии можно сказать, что зная волновую функцию:

$$E = \frac{\int \dot{\Psi} H \Psi \partial r}{\int \dot{\Psi} \Psi \partial r}$$

Интегрировать надо по всем осям от $-\infty$ до $+\infty$.
Надо учитывать, что волновая может быть сложным числом и поэтому комплексная составляющая указывается явно.

Приближение Борна-Оппергеймера

Если мы считаем, что ядра двигаются сильно медленнее чем электроны, то мы можем считать

$$\Psi_{total} = \psi_{electronic}\psi_{nucleic}$$

$$E_{total} = E_{electronic} + E_{nucleic}$$

Google:

electron mass = $9.10938188 \times 10^{-31} kg$

proton mass = $1.67262158 \times 10^{-27} kg$

Одно-электронный атом

Рассматривая одно-электронный атом можно и учитывая, что система имеет сферическую симметрию и её можно представить волновую функцию в сферических координатах:

$$\Psi(r,\theta,\phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

Уравнение Шредингера разбивается на 3 уравнения с 1 или 2умя параметрами.

$$\psi_{n\ell m}(r,\vartheta,\varphi) = \sqrt{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n(n+\ell)!}} e^{-\rho/2}\rho^{\ell} L^{2\ell+1}_{n-\ell-1}(\rho) Y^m_{\ell}(\vartheta,\varphi);$$

$L^{2\ell+1}_{n-\ell-1}(\rho)$ - Обобщённый полином Лагерра степени n-l-1 ; $\rho = \frac{2r}{na_0}$

$Y^m_{\ell}(\vartheta,\varphi)$ - Сферическая гармоника ;

$$\Psi_{1,0,0}(1s) = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} e^{-Zr}; \quad \Psi_{1,0,0}(2p_0) = \sqrt{\frac{Z^3}{2^5\pi}} Z r e^{-Zr/2} cos\theta$$

Многоэлектронный атом

Полное решение уравнение Шредингера для многоэлектронного атома затруднено, по ряду причин:

- N-body problem, суть вопроса, предсказать движение трёх и более тел на всём течении времени, если известны положение и скорости на текущий момент.
- Добавление четвёртого экспериментального квантового числа, спина, создаёт необходимость различать электроны.
- Квадрат волновой функции равен плотности. Трактование волновой функции как плотности электрона в данном месте, означает, что плотность может быть образована любым электроном. Этот факт сильно затрудняет расчёты.

Метод самосогласованного поля, SCF

Межэлектронное отталкивание вычисляется как влияние общего (среднего) поля на данный электрон, и это зависит только от положения данного электрона.
Это приближение позволяет повторить разделение переменных в сферических координатах.

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_{j\neq i}^{N} \left\langle \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \right\rangle_j$$

Эти уравнения называют одноэлектронными.
Суть решения состоит в итеративном изменении параметров в функциях, до тех пор пока изменение энергии не станет незначительным.

Итак, энергия:

Для не возбуждённых состояний или closed shell:

$$E = H^{core} + E^{rep} + E^{exch}; \sum_{i=1}^{N/2} 2H_{ii}^{core}$$

Существует четыре способа: как электроны с одной орбитали взаимодействуют с электронами с другой орбитали и есть всего два способа получить спаренные электроны и:

$$E = 2\sum_{i=1}^{N/2} 2H_{ii}^{core} + \sum_{i=1}^{N/2}\sum_{j=i+1}^{N/2}(4J_{ij} - 2K_{ij}) + \sum_{i=1}^{N/2} J_{ii}$$

Или если примем $J_{ii} = K_{ii}$

$$E = 2\sum_{i=1}^{N/2} 2H_{ii}^{core} + \sum_{i=1}^{N/2}\sum_{j=i+1}^{N/2}(J_{ij} - K_{ij})$$

Метод: Хартри-Фока:

Аппроксимация многоэлектронной волновой функции детерминантом Слейтора и решение методов самосогласованного поля приводят к методу Хартри-Фока, в котором точный гамильтониан заменён оператором Фока.

$$F_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + \sum_j^N \left[\int \chi_j^*(x_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_j(x_j) \partial x_j - \int \chi_j^*(x_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_i(x_j) \partial x_j \right] = \epsilon_i \chi_i(x_i)$$

энергия электрона на орбитали χ_i

$$\epsilon_i = H_i + \sum_{j \neq i}^N [J_{ij} - K_{ij}]$$

Перейдём к молекулам:

Решать напрямую уравнения ХФ по отношению к молекулам, тяжело. Одной из успешных стратегий является введение базисных функций, т.е. волновая функция это комбинация одноэлектронных базисных функций и некоторых коэффициентов.

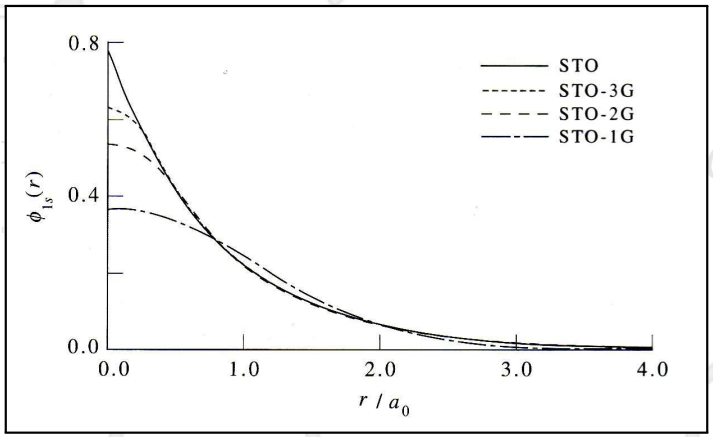
$$\psi_i = \sum_{\nu=1}^{K} c_{\nu i}\psi_\nu; \qquad \frac{\partial E}{\partial c_{\nu i}} = 0$$

Подробнее:

При выборе базисных функций надо выполнить всего два условия:

- Они должны иметь физический смысл.
- Интегралы должны быть сходимыми.

Обычная практика – это использовать функции типа гауссиана, потому что их легко считать.



Каждая молекулярная орбиталь разлагается в набор базисных функций, центрированных около ядра и обычно называемых атомными орбиталями.

Подход Рутхана-Хола

Если молекулярная орбиталь это сумма функций с коэффициентами, то и надо их искать.
Вспомним свойство операторов:

$$\psi_i = \sum_{\nu=1}^{K} c_{\nu i}\chi_\nu; \quad F\sum_{\nu=1}^{K} c_{\nu i}\chi_\nu = e_i \sum_{\nu=1}^{K} c_{\nu i}\chi_\nu$$

FC =SCE , где S это интеграл перекрывания , $S_{ij} = \langle b_i | b_j \rangle = \int \dot{\chi}_i \chi_j \partial r$

$$C = \begin{vmatrix} c_{1,1} & c_{1,2} & \cdots & c_{1,k} \\ c_{2,1} & c_{2,2} & \cdots & c_{2,k} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{k,1} & c_{k,2} & \cdots & c_{k,k} \end{vmatrix} \quad E = \begin{vmatrix} e_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & e_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & e_i \end{vmatrix}$$

Непосредственно процедура счёта

Словами:

- Посчитать интегралы для заполнения матрицы F
- Посчитать матрицу перекрывания S
- Диаганолизируем матрицу S
- Строим $S^{-1/2}$
- Угадываем или рассчитываем матрицу плотности P
- Строим матрицу F заполняя значениями интегралов и P
- Строим $F' = S^{-1/2} F S^{-1/2}$
- Решаем |F'- EI|=0 для поиска собственных значений E и C' диаганолизации F'.
- Рассчитываем орбитальные коэффициенты $C = S^{-1/2} C'$
- Считаем новую матрицу плотности из матрицы C
- Если плотность изменилась не значительно заканчиваем или продолжаем заполнять матрицу F

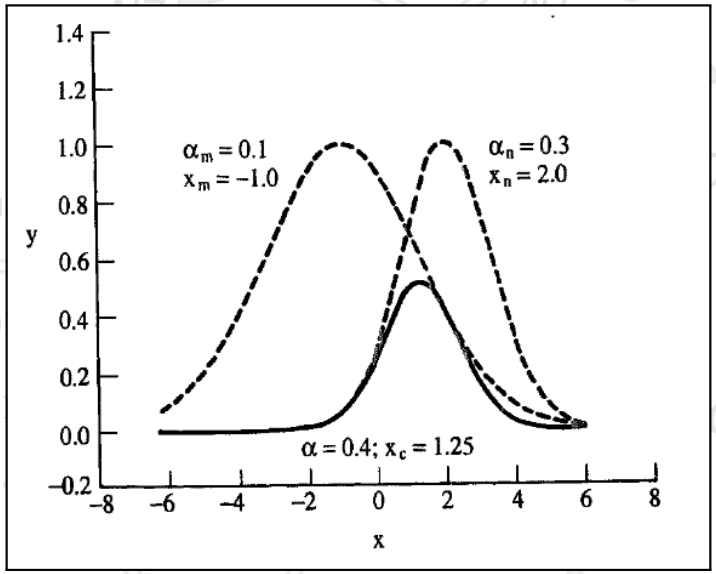
Итак ab initio:

Как мы видели выше, электронную структуру молекулы можно посчитать зная только основные физические константы, такие подходы и называются *ab initio*.

Базисные наборы

Часто орбитальные функции Слейтора аппроксимируют гауссиановскими функциями. В общем виде это:

$$x^a y^b z^c e^{-\alpha r^2}$$

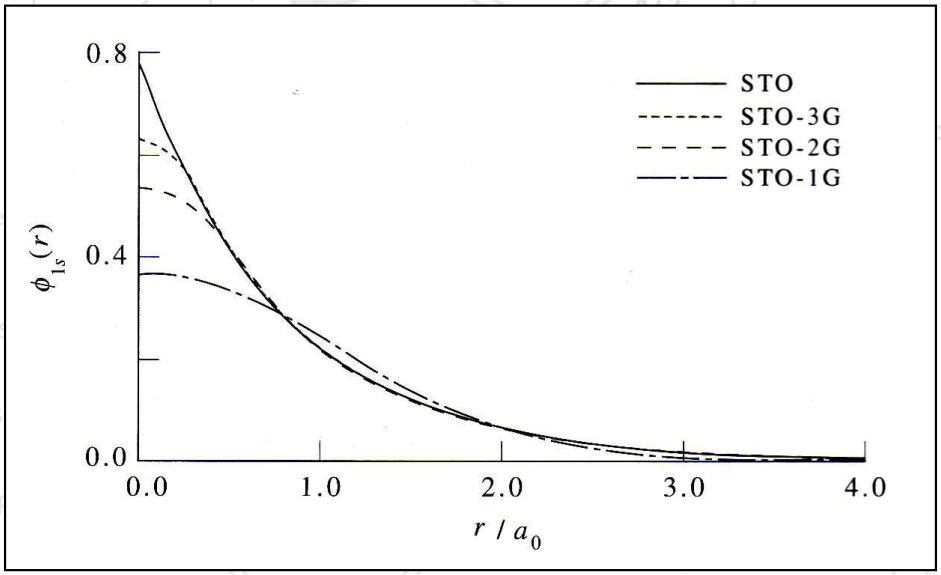


Важное свойство, сумму двух функций можно представить одним гауссианом, т.е.:

$$\phi_\mu = \sum_{i=1}^{L} d_{i\mu}\phi_i(\alpha_{i\mu})$$

Базисные наборы

Чем больше гауссианов описывают основные орбитали атомов тем ближе это описание к орбиталям Слейтора:



Естественно можно менять два параметра d и альфа, такие вычисления называют uncontracted. Но с точки зрения расчётов это не выгодно и часто используют contracted вычисления.

Basis set сокращения:

Рассмотрим самую популярную схему сокращения информации об использованных базисах на примере серии программ Gaussian.

Minimal basis set: STO-nG, рассматриваются только орбитали атомов. Для элементов не содержащих d орбиталей STO-3G является абсолютным минимум. Плохо работает для несферических орбиталей и элементов в конце периода.
Double zetta basis: Это линейная комбинация contracted и diffuse функций, которая даёт результат более точный чем STO. Коэффициенты считаются в ходе итераций, что позволяет работать с анизотропией px,py,pz.
Split valence double zetta: Подход простой, валентные оболочки описываем большим количеством функций, чем соге электроны. 3-21G : 3 contracted гауссина описывают соге орбитали, внешние орбитали: 2 contracted и 1 дифузный. 3-21G, 4-21G, 6-31G.

Basis set сокращения:

Простое увеличение количества функций (triple, tetra) не обязательно приводит к улучшению модели. Это не поможет для систем с сильной анизотропией распределения заряда, например водородная связь.

В этих случаях вводят функции поляризации. Они соответствуют p орбиталям для водорода и d орбиталям первых двух рядов.

Пример:

- 6-31G* поляризация для тяжёлый атомов
- 6-31G** поляризация для всех атомов, это важно для водородной связи!

Basis set сокращения:

НО! этого не достаточно для расчёта атомов с не поделёнными парами электронов, там используют "высоко диффузные" функции:

- 6-311++G(3df,3pd): ++ диффузные функции на тяжёлых и водороде. 3df,3pd три набора d функций и 1 набор f функций для для атомов первого ряда и три набора p функций и 1 набор d функций для водорода.

В последнее время считается, что: 6-31G*=6-31G(d)

Наименьшие базисные наборы, обеспечивающие описание свойств молекул

Молекулярная геометрия	HF/6–31G	Исключение – расчет двугранных углов и геометрии пирамидальных структур, где необходимо использовать поляризационные функции
Силовые постоянные	HF/6–31G	Учет поляризационных функций слабо влияет на результат в жестких молекулах
Вращательные и инверсионные барьеры	HF/6–31G**	Исключение – молекулы с осью вращения, пронизываю-щей два гетероатома (например, C–N): в этом случае тре-буется базис DZ + P
Химическая связь. Энергии реакций	HF/6–31G** MP2/6–31G**	Необходим учет электронной корреляции
Взаимодействие ионов и диполей. Водородные связи	HF/6–31++G**	Для расчетов молекулярных анионов и их взаимодействий необходимо дополнительно включать диффузные функции
Внутри– и межмолеку-лярные взаимодейст-вия	MP2/6–311+G**	Необходимы как поляризационные, так и диффузные функции, а также учет энергии корреляции электронов

Семи-эмпирические методы:

Задача: число двух электронных интегралов пропорционально M4, где M это количество или размерность атомного базиса. Сложно считать большие электронные системы.

- Основная идея: это уменьшить стоимость счёта за счёт двух электронных интегралов.
- Цель: описание либо больших систем, либо качественная оценка.

Основные приближения

- Рассматриваются только валентные электроны
- В молекулярных орбиталях учитываются АО с n, соответствующим высшим заселённым орбиталям
- Для двухэлектронных интегралов вводят приближение нулевого дифференциального перекрывания.

$$\dot{\chi_\mu}(r)\chi_\nu(r)dr = 0, \mu \neq \nu$$

- Двухэлектронные интегралы зависят только от природы атомов, на которых центрированы орбитали χ_μ и χ_ν, и не зависят от конкретного вида орбиталей. Для обозначения среднего значения интегралов используют γ_{AB}

Приближение нулевого дифференциального перекрывания:

Основная идея: уменьшение количества интегралов, за счёт обнуления перекрывания некоторых орбиталей.

Если два ядра далеко друг от друга то вероятно центрированные к ядрам функции не перекрываются.

Основной результат с точки зрения уравнений это матрица обмена, S=1 Тогда уравнение Рутан-Хола будет выглядеть как: FC=CE

Это приближение называют **ZDO**.

Приближение нулевого дифференциального перекрывания:

Это приближение слишком сильное для атомов объединённых в молекулу.

Существуют несколько модификаций:

- CNDO: идея применяется ко всем парам функций, не нулевыми оставались только кулоновские интегралы
- INDO, MINDO/x: учитывалось перекрывание всех функций центрированных на одном ядре.
- NDDO,MNDO: пренебрегается двухатомное перекрывание.

AM1,PM3: Улучшенные и современные варианты параметриризации MNDO.

Программы: MOPAC, OPENMOPAC, AMPAC

Источники параметризации

Метод	источник
CNDO/2	электронная плотность, электроны спарены
CNDO/S	спектры, электроны спарены
INDO	электронная плотность, электроны не спарены
INDO/S	спектры, электроны не спарены
ZNDO и ZNDO/S	тоже самое только для переходных элементов
MINDO/3	теплоты образования

Сравнение методов

Метод	Параметризуемое св-во	Хорошо воспроизводимые св-ва	Плохо воспроизводимые св-ва
CNDO/2	Разности энергий между занятыми МО	Дипольные моменты, длины связей, валентные углы, силовые константы	Теплоты образования, потенциал ионизации, сродство к электрону, спектры, ре-акции
CNDO/S, INDO/S, ZINDO	Электронный спектр	Спектр	Теплоты образования, геометрия молекул, реакции
INDO	Спиновые плотности	Спиновые плотности, константы сверхтонкого взаимодействия, геометрия молекул	Теплоты образования, по-тенциалы ионизации, срод-ство к электрону, электрон-ные спектры
MINDO/3	Потенциал атоматомного взаимодействия	Теплоты образования, потенциа-лы ионизации, длины связей	Электронные спектры, во-дородная связь
MNDO	Теплоты образования	Теплоты образования,геометрия молекул	Электронные спектры, водородная связь
AM1	Теплоты образования	Теплоты образования,геометрия молекул	Электронные спектры
PM3	Теплоты образования, параметры межмолекулярного взаимодействия	Теплоты образования, геометрия молекул, водородная связь, межмолекулярные взаимодействия	Электронные спектры