

Лекция 1. Введение в квантовую химию.

Цикл лекций "Молекулярное моделирование биомолекул и их комплексов" (НТУ Сириус)

Головин А.В.¹

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

Сириус, 2020

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 обозовем 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.

Одно-электронный атом

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \text{ или в упрощенных единицах: } H = \frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r}$$

Так как система имеет сферическую симметрию, то можно представить волновую функцию в сферических координатах.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi(r, \theta, \psi) = E\psi(r, \theta, \psi)$$

раскроем оператор Лапласа:

$$\frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right] - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi = E\psi$$

Одно-электронный атом

разделив переменные : $\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi)$

$$\left[\frac{\hbar^2}{2} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] R(r) = \lambda R(r)$$

$$\frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right] Y(\theta, \phi) = -\lambda Y(\theta, \phi)$$

Накладывая стандартные условия (периодичность и нормировку), переходим к следующему слайду

Одно-электронный атом водорода

Итак решения :

- Радиальная функция

$$R_{n,l}(r) = R_{\infty}(r)b_0 \exp\left(\frac{\mu Z e^2 r}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2 n}\right)$$

- Зенитная часть

$$P_l^m = (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \left(a_0 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a_{2n}}{a_0} x^{2n} + a_1 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a_{2n+1}}{a_1} x^{2n+1} \right)$$

где

$$a_{n+2} = \frac{(n+m)(n+m+1) - A}{(n+1)(n+2)} a_n \quad .$$

- Азимутальная часть

$$\Phi_m(\phi) = c_1 e^{im\phi}$$

Одно-электронный атом водорода

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

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

$Y_\ell^m(\vartheta, \varphi)$ - Сферическая гармоника;

Где n, ℓ, m это основные квантовые числа

- n - основное число (1,2,3..)
- ℓ - орбитальное число (0,1,2.. $n-1$)
- m - магнитное число ($-\ell..+\ell$)

Одно-электронный атом, волновые функции

n	l	m	функция
1	0	0	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-r/a_0}$
2	0	0	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$
2	1	0	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \cos \theta$
2	1	-1;1	$\frac{1}{8} \sqrt{\frac{1}{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \sin \theta e^{\pm i\phi}$

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.

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.

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

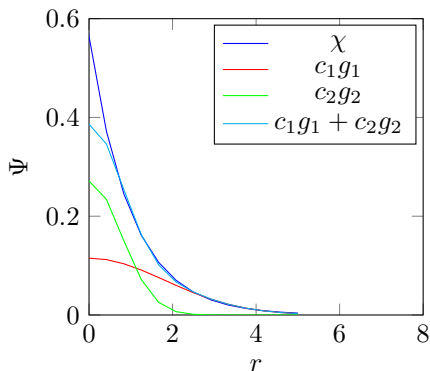
Базис

- **Базисный набор это:** набор математических функций используемых для описания электронных орбиталей атомов в молекуле.
- **Ограниченный базис:** базисные функции в которых **не происходит** изменение параметров в функции в ходе расчёта молекулярных орбиталей.
- **Неограниченный базис:** базисные функции в которых **происходит** изменение параметров в функции в ходе расчёта молекулярных орбиталей.

Часто такими математическими функциями является гауссиан:

$$\psi = de^{-\alpha r^2}$$

Пример STO-2G для H:



$$\psi = \sum_1^2 c e^{-\alpha r^2}$$

$$\psi = c_1 g_1 + c_2 g_2$$

	α	c
1	0.151623	0.678914
2	0.851819	0.430129

$\epsilon = -0.4665819$ a.u. = 12.697 eV.

В реальности 13.606 eV. И ошибка 87.7 кДж/моль

Гауссианы:

$$1s = Ne^{\alpha r^2}; \quad 2p_x = Ne^{\alpha r^2} x; \quad 2p_y = Ne^{\alpha r^2} y; \quad 2p_z = Ne^{\alpha r^2} z;$$

$$3d_{xx} = Ne^{\alpha r^2} x^2; \quad 3d_{xy} = Ne^{\alpha r^2} xy; \quad 3d_{xz} = Ne^{\alpha r^2} xz;$$

$$3d_{yy} = Ne^{\alpha r^2} y^2; \quad 3d_{yz} = Ne^{\alpha r^2} yz; \quad 3d_{zz} = Ne^{\alpha r^2} z^2;$$

$$4f_{xxx} = Ne^{\alpha r^2} x^3; \quad 4f_{xxy} = Ne^{\alpha r^2} x^2 y; \quad 4f_{xxz} = Ne^{\alpha r^2} x^2 z;$$

И так далее.

Описания базисных наборов для программы GAUSSIAN:

Общий вид обозначений от Поупл и коллег: **M-ijk..G**

- **M** – количество ограниченных гауссианов на один не валентный электрон
- Наличие двух и более букв после “-” означает, что валентные электроны описываются 2 и более функциями, каждая из которых состоит из линейной комбинации **ij,k** гауссианов
- * -Означает, что для тяжёлый атомов используются не только гауссианы характерные для конкретной орбитали, но и гауссианы следующей орбитали.

Например для углерода в **3-21*G**: у валентных электронов с 3 гауссианами прибавляется 6 гауссианов для d-орбиталей.

Описания базисных наборов для программы GAUSSIAN:

- ** то же самое, что и * ,но добавляются 3 гауссиана для p-орбиталей к гауссианам H и He.
- + Означает добавление дополнительных гауссианов тех же орбиталей, но с маленьким значением α . Этот шаг нужен для точного счёта систем где значительная электронная плотность удалена от ядра: электронные пары, анионы.

Итак:

Запись Бази-са	Количество гауссианов на орбиталь, для C	Применение
STO-3G	3	Большие системы
6-31G	6-не валентные 3+1-валентные	Системы без поляризации
6-31*G	То же самое + 6 функций типа l+1	Системы с анизотропией заряда
6-31**G	см. выше + 3 p-функции для H и He	Водородная связь
6-31+G(2df)	Поляризационные: 2*6 d-функций + 7 f- функций (см *) Диффузных : 4	Нужно там, где важно точно рассчитать высокую плотность электронов
6-311++ G(3df,3pd)	Диффузные на все атомы и поляризационные на C: 3*6 d типа + 7 f типа H: 3*3 p типа + 1 d типа	Если всё, что было до этого было не достаточно точным.

Как не надо:

- **3-21++G(2df,2pd)**

Только две функции на валентную орбиталь и 3 поляризационных набора функции с кучей гауссианов и диффузные наборы.

- **6-311+G(2df)**

3 набора на валентную орбиталь, 3 поляризационных + диффузный набор для тяжёлых атомом и отсутствие поляризации для водорода?