Введение в квантовую химию

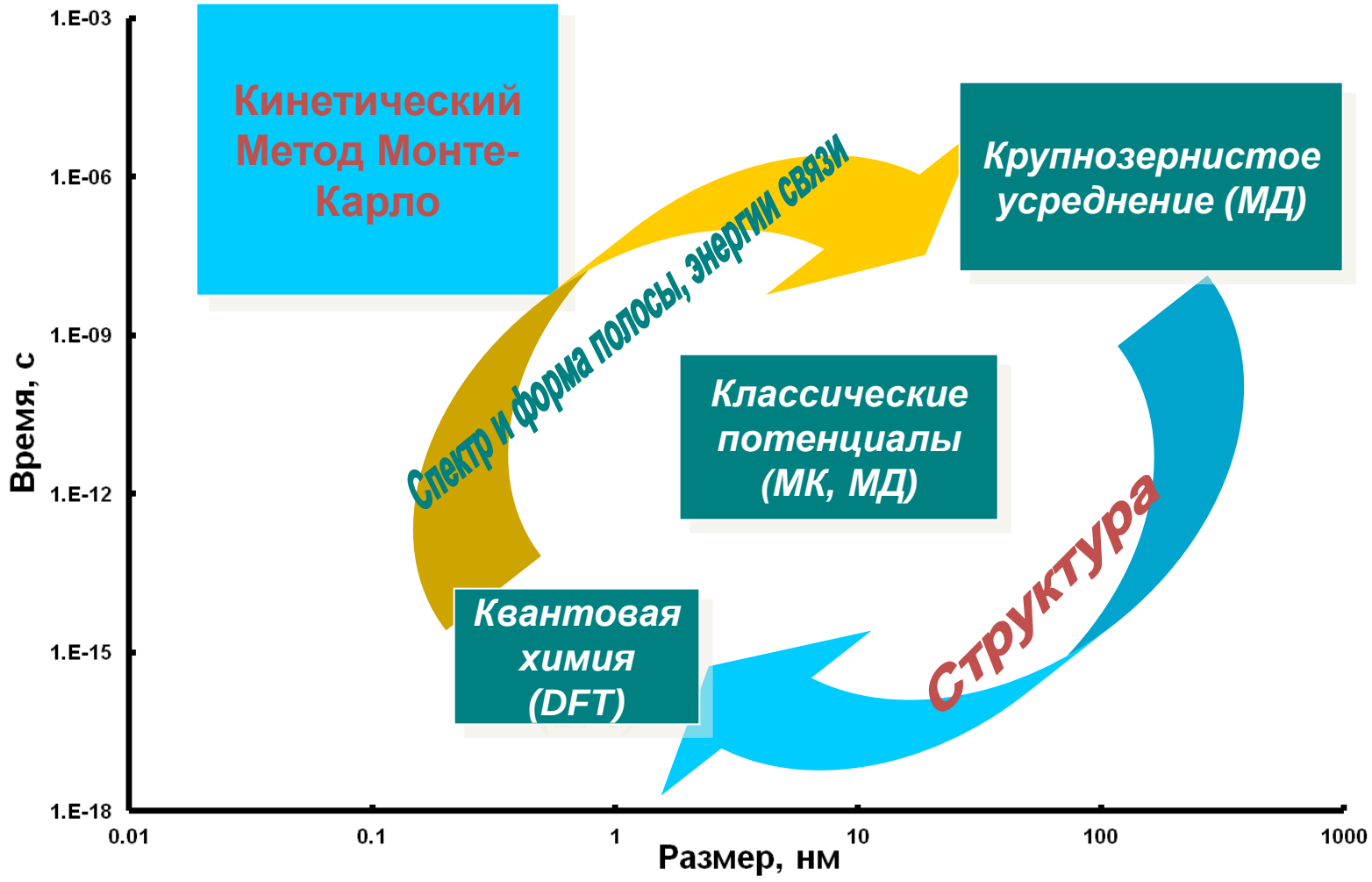
Основы квантовой механики молекул и примеры ее практического применения к супрамолекулярным системам

Е.А. Рыкова

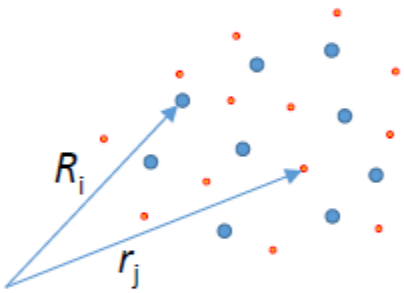
А.В. Одиноков

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Место квантовой химии среди других методов в атомистическом моделировании иерархически построенного материала



Молекула как система взаимодействующих частиц



N ядер – заряд +*Ze*

n электронов – заряд -*e*

Суммарный заряд: $Q = \sum_{i=1}^{N} Z_i - n$

$\Psi(\bar{R}, \bar{r})$ - полная волновая функция

Уравнение Шредингера

$$\boxed{\hat{H}(r,R)\mathrm{F}(r,R) = E^T \mathrm{F}(r,R)}$$

Здесь r и R – координаты электронов и ядер, E^T – полная энергия молекулы, а $\mathrm{F}(r,R)$ – полная волновая функция, зависящая от координат электронов и ядер и удовлетворяющая условию нормировки

$$\boxed{\left\langle \Phi(r,R) \middle| \Phi(r,R) \right\rangle_{r,R} = \int \left|\Phi(r,R)\right|^2 drdR = 1}.$$

Полный Гамильтониан $\hat{H}(r,R)$ включает все члены кинетической и потенциальной энергии

$$\hat{H}(r,R) = \hat{T}_N(R) + \hat{V}_{NN}(R) + \hat{T}_e(r) + \hat{V}_{ee}(r) + \hat{V}_{eN}(r,R).$$

Здесь $\hat{T}_N(R)$ – оператор кинетической энергии ядер

$$\hat{T}_N(R) = \sum_A \frac{\hat{p}_A^2}{2M_A} = -\sum_A \frac{1}{2M_A}\nabla_A^2,$$

$\hat{V}_{NN}(R)$ – оператор потенциальной энергии ядер

$$\hat{V}_{NN}(R) = \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}},$$

где A и B обозначают ядра, M_A и Z_A – их массы и заряды, а R_{AB} – межъядерные расстояния.

$\hat{T}_e(r)$ – оператор кинетической энергии электронов

$$\hat{T}_e(r) = \sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2} = -\sum_i \frac{1}{2}\nabla_i^2$$

$\hat{V}_{ee}(r)$ – оператор электрон-электронного взаимодействия

$$\hat{V}_{ee}(r) = \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}}$$

$\hat{V}_{eN}(r,R)$ – оператор электрон-ядерного взаимодействия

$$\hat{V}_{eN}(r,R) = -\sum_{A,i} \frac{Z_A}{r_{Aj}}.$$

Мы используем атомную систему единиц: $\hbar = e = m_e = 1$.

Приближение Борна-Оппенгеймера

$m_p \approx 1836 m_e$

Ядерные степени свободы – медленные

Электронные степени свободы - быстрые

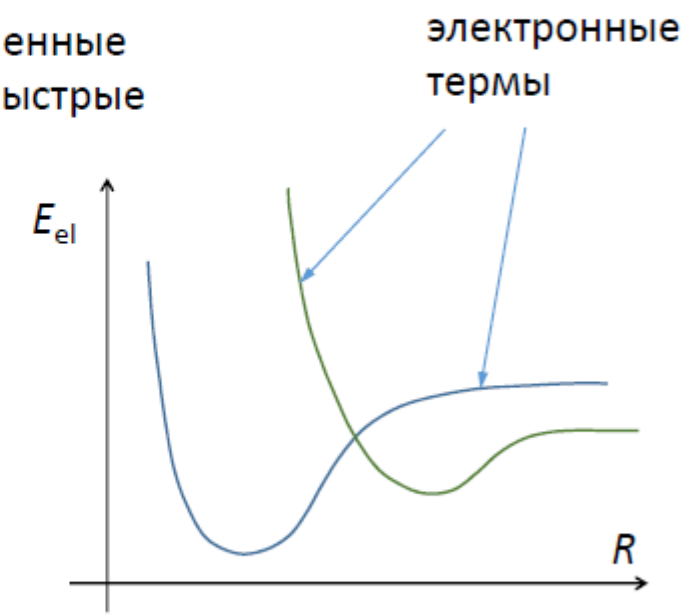
электронная подзадача:

$$\hat{H}_{el}\Psi_{el}(\bar{r};\bar{R}) = E_{el}\Psi_{el}(\bar{r};\bar{R})$$

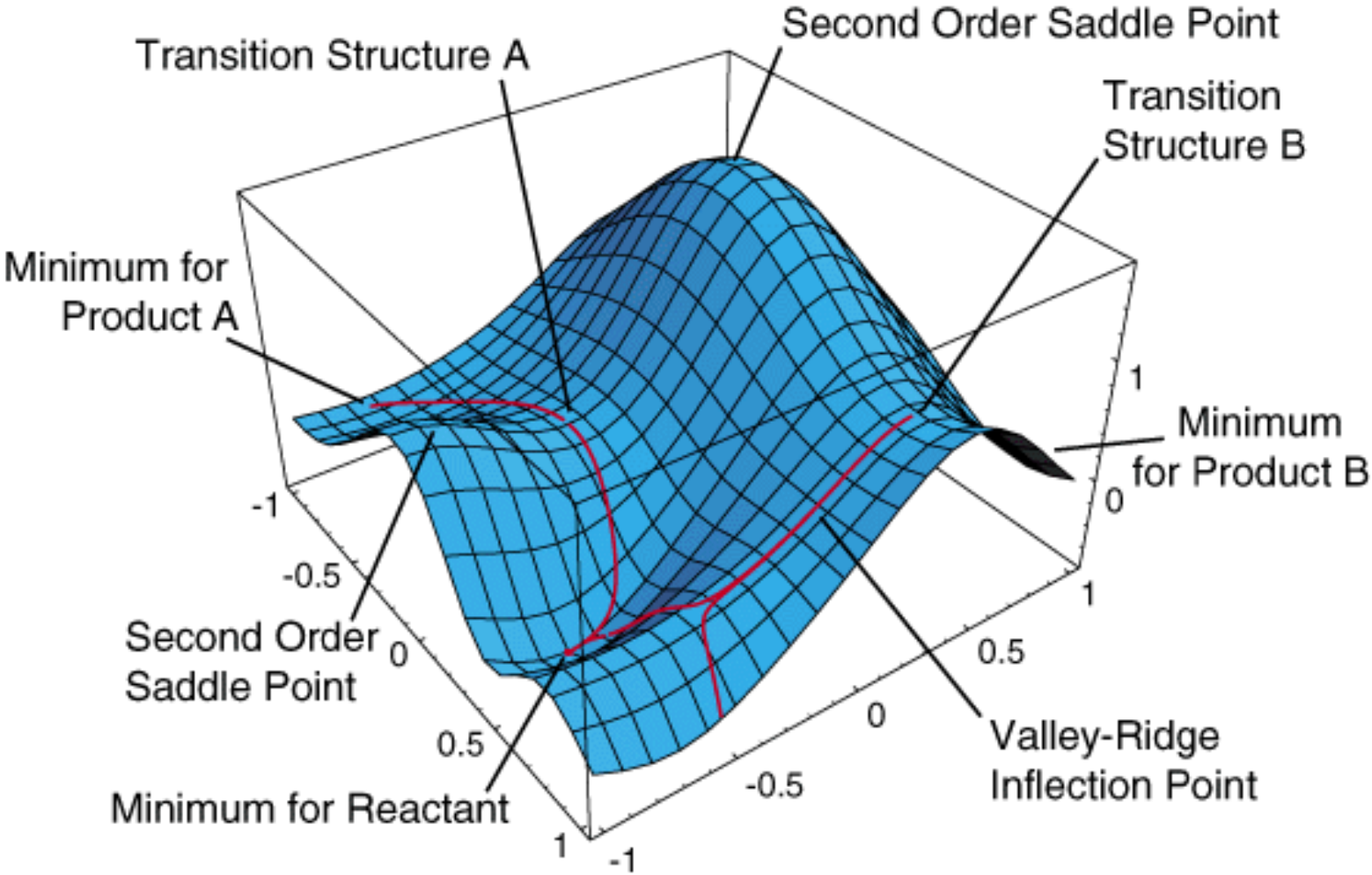
ядерная подзадача:

$$(\hat{H}_{nuc} + E_{el})\Psi_{nuc}(\bar{R}) = E\Psi_{nuc}(\bar{R})$$

$$\Psi(\bar{R};\bar{r}) = \Psi_{nuc}(\bar{R}) \text{ x } \Psi_{el}(\bar{r};\bar{R})$$



Поверхность потенциальной энергии (ППЭ)



Одноэлектронное приближение

Для системы невзаимодействующих частиц:

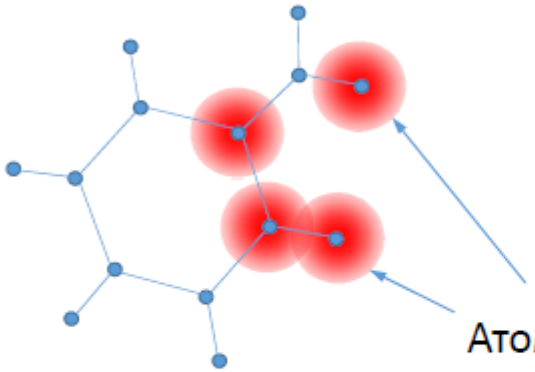
$$\Psi(\bar{r}) = \psi_1(r_1) \times \psi_2(r_2) \times \cdots \times \psi_2(r_2)$$

Для системы неразличимых фермионов:

$$\Psi(\bar{r}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_2(r_1) & \dots & \psi_n(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \psi_2(r_2) & \dots & \psi_n(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_n) & \psi_2(r_n) & \dots & \psi_n(r_n) \end{vmatrix}$$ - детерминант Слэтера

$\psi(\bar{r_j})$ - молекулярная орбиталь

Приближение МО ЛКАО



Локализованный базис атомных орбиталей

Атомные орбитали $\varphi_i(\bar{r})$

Молекулярная орбиталь – линейная комбинация атомных орбиталей

$$\psi(\bar{r}) = \sum_{\mu} c_{\mu}\varphi_{\mu}(\bar{r})$$

Метод самосогласованного поля

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

F(C)C = SCE - уравнение Рутаана

матричное уравнение в конечном базисе

нелинейное, решается итеративно

$$F_{ij} = \int \varphi_i(\bar{r})\hat{F}\varphi_j(\bar{r})d\bar{r}$$ - эффективный гамильтониан (Фокиан)

$$S_{ij} = \int \varphi_i(\bar{r})\varphi_j(\bar{r})d\bar{r}$$ - матрица перекрывания атомных орбиталей

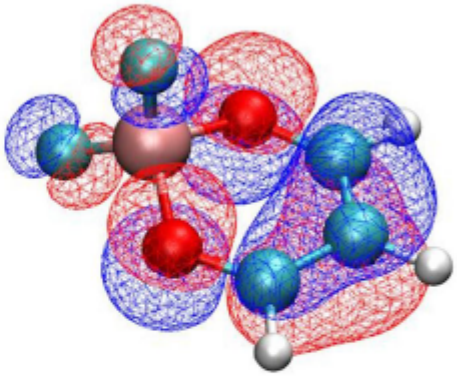
Столбцы **C** – собственные вектора **F** (молекулярные орбитали)

По диагонали **E** – собственные значения **F** (энергии орбиталей)

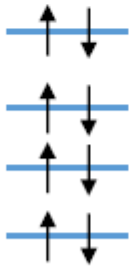
Что получается в результате?

незаполненные МО

Закрытая оболочка, основное синглетное состояние



заполненные МО



каждый электрон движется в усреднённом потенциале остальных электронов

Подходы к расчёту матрицы Фока

двухэлектронные интегралы: $$g = \iint \frac{\varphi_1(\overline{r_1})\varphi_2(\overline{r_2})\varphi_3(\overline{r_2})\varphi_4(\overline{r_1})}{|\overline{r_1} - \overline{r_2}|} d\overline{r_1} d\overline{r_2}$$

Квантово-химические методы

→ полуэмпирические методы, пренебрегание многими *g*, остальные считаются подгоночными параметрами

→ *ab initio* методы, все *g* вычисляются

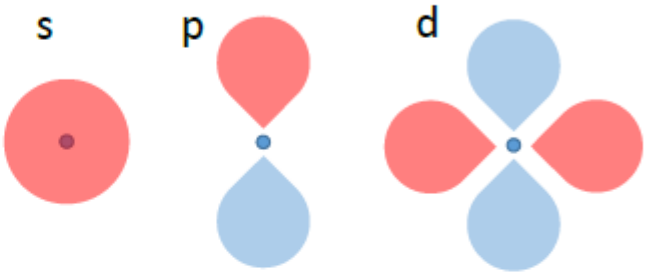
Базисный набор гауссова типа

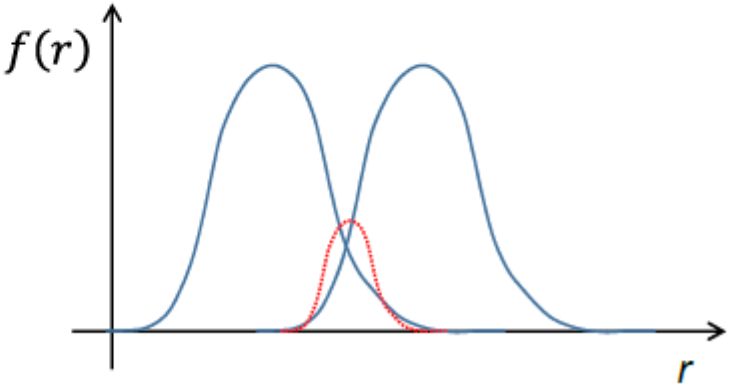
Водородоподобные орбитали

$$\varphi(\bar{r}) = \sum_i \alpha_i f_i(\bar{r})$$

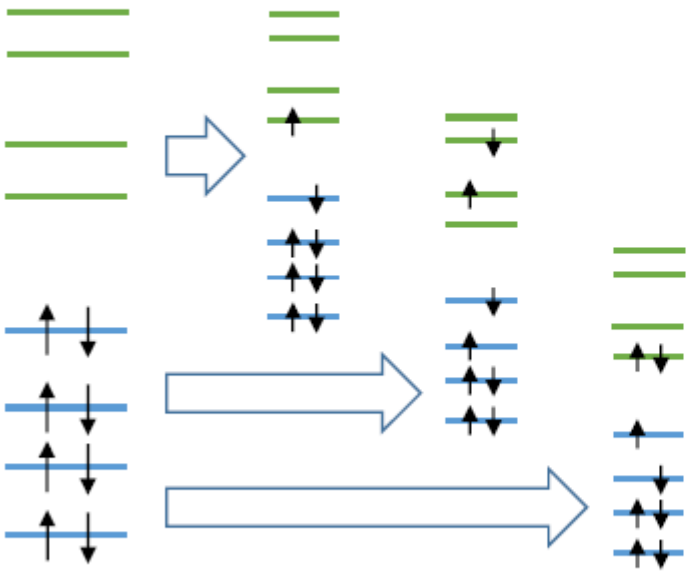
$$f(\bar{r}) = x^k y^l z^m e^{-\zeta r^2}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^k e^{-\zeta x^2} dx$$ выражается аналитически через k и ζ





Многоконфигурационные методы



Волновая функция является комбинацией многих детерминантов Слэтера

$$\Psi(\bar{r}) = \sum_i \gamma_i \Psi_i(\bar{r})$$

Нормальные моды

отклонение ядерных координат от положения равновесия:

$$\bar{q} = (x_1 - x_1^0, y_1 - y_1^0, z_1 - z_1^0, x_2 - x_2^0, \dots)$$

$$U(\bar{q}) = \frac{1}{2}\sum_{i,j}\frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} q_i q_j = \frac{1}{2}\bar{q}^T \mathbf{U} \bar{q}$$ - потенциальная энергия

$$K(\bar{p}) = \frac{1}{2}\sum_{i}\frac{1}{m_i} p_i^2 = \frac{1}{2}\dot{\bar{q}}^T \mathbf{M} \dot{\bar{q}}$$ - кинетическая энергия

$$q_i(t) = Q_i e^{i\omega t} \rightarrow \omega_j, v_j$$ - нормальные колебания

$$U(\bar{v}) = \frac{1}{2}\sum_{i}\frac{\partial^2 U}{\partial v_i^2} v_i^2$$

Зачем нужны нормальные моды?

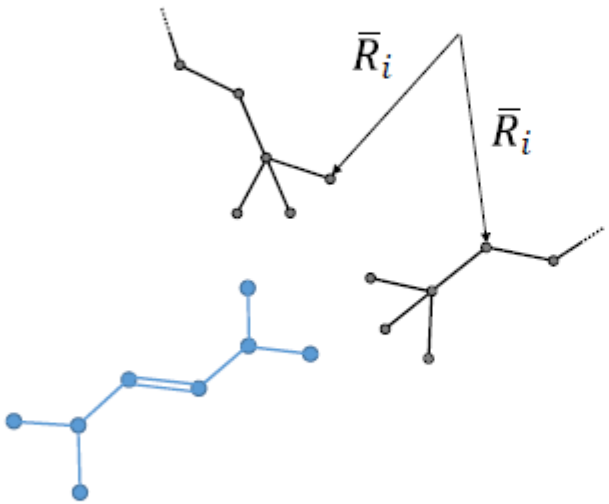
- Интерпретация ИК и КР спектров
- Уточнение энергии нулевого колебательного состояния

$$E_0 = \frac{1}{2}\sum_i \hbar\omega_i$$

- Учёт энтропийного вклада в свободную энергию

$$S = \sum_i \frac{\hbar\omega_i}{T}\frac{e^{-\hbar\omega_i/kT}}{1-e^{-\hbar\omega_i/kT}} - k\ln\left(1-e^{-\hbar\omega_i/kT}\right)$$

Учёт окружения: точечные заряды



$$V(\bar{r}) = \sum_{i=1}^{N} \frac{-q_i}{|\bar{R}_i - \bar{r}|}$$

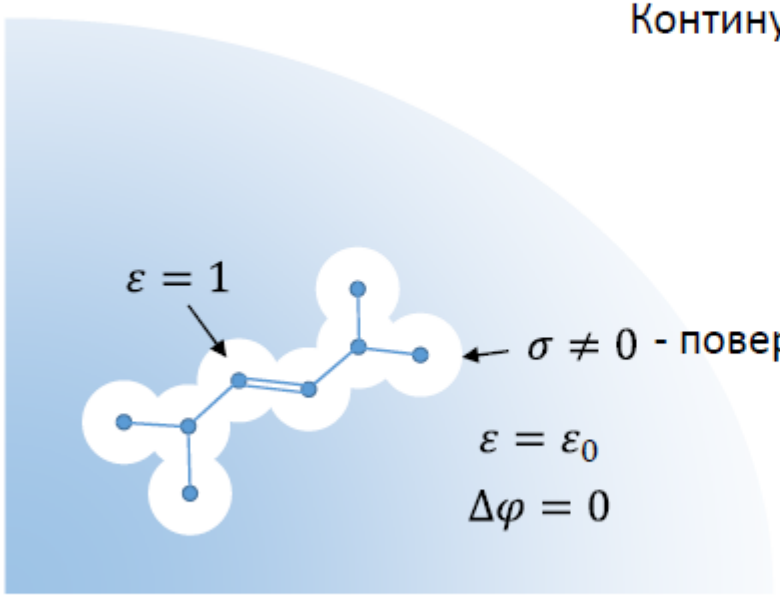
$$\hat{H} \rightarrow \hat{H} + V(\bar{r})$$

$$F_{ij} \rightarrow F_{ij} + V_{ij}$$

FC = SCE

Учёт окружения: точечные заряды

Континуальная модель растворителя

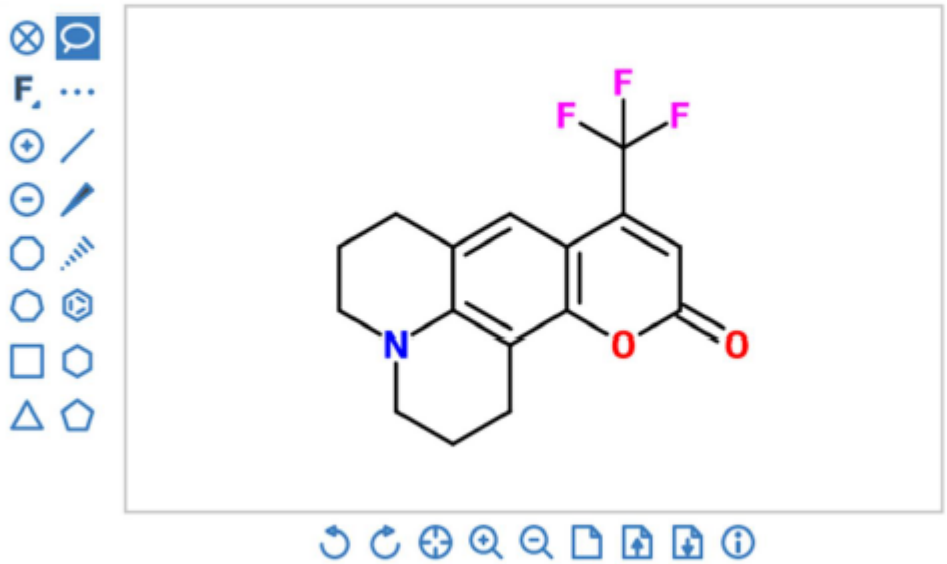


$$G_{solv} = \frac{1}{2} \oiint_{surf} \sigma(\bar{r}) V(\bar{r}) d\bar{r}$$

$\sigma \neq 0$ - поверхностная плотность заряда

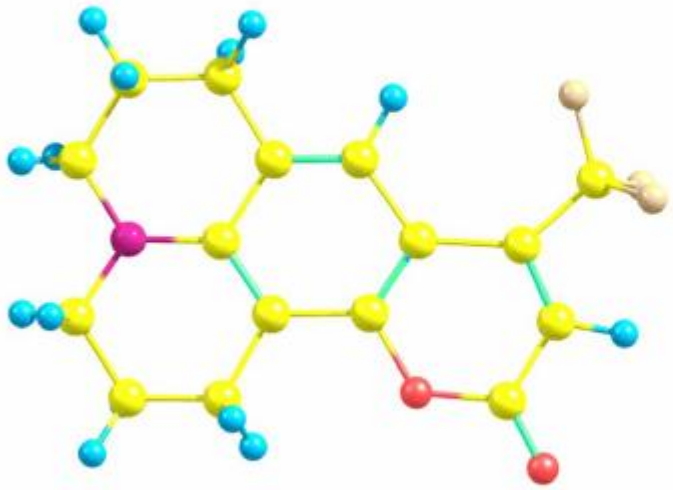
$$V(\bar{r}) = \sum_{i=1}^{N} \frac{-q_i}{|\bar{R}_i - \bar{r}|}$$

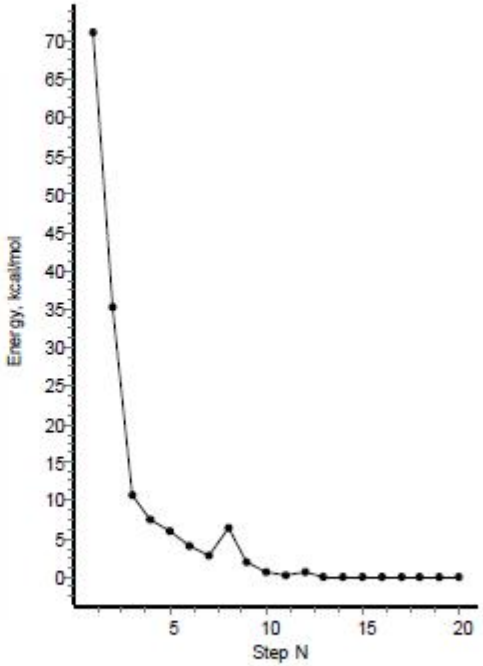
Пример: Кумарин 153



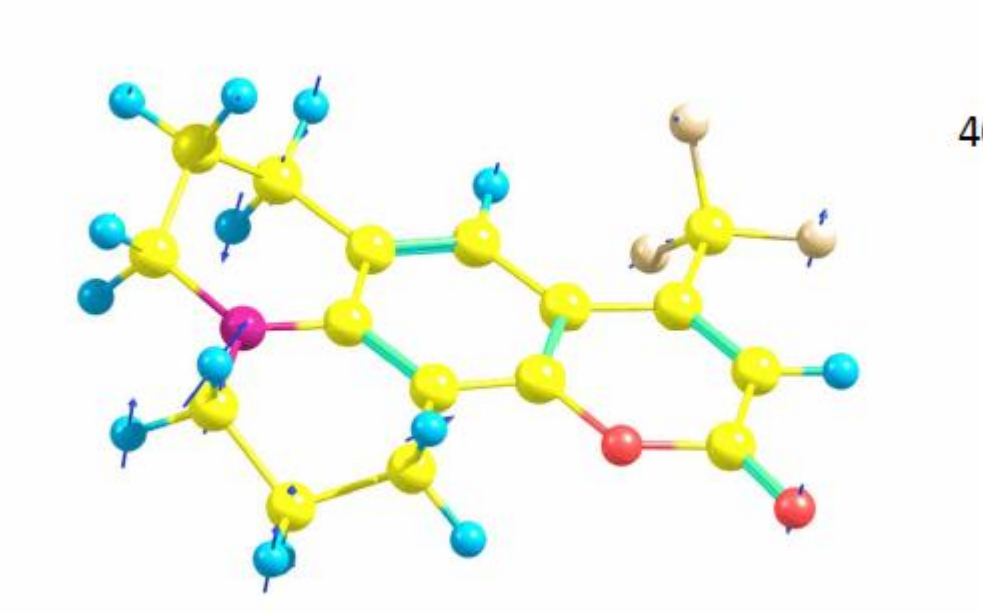
www.emolecules.com

Пример: Кумарин 153



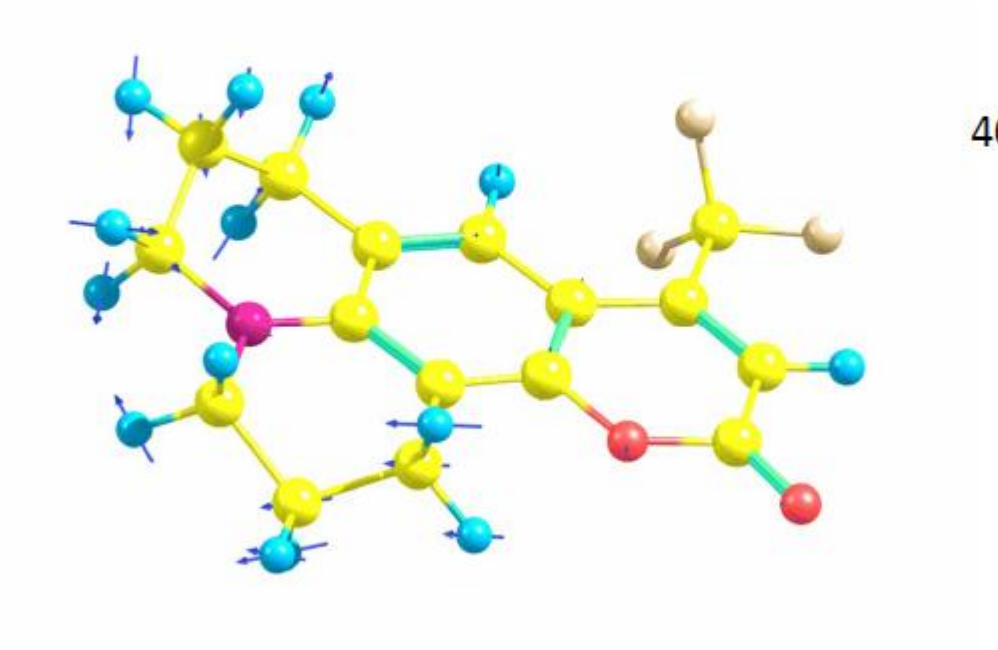


Пример: Кумарин 153. Колебательные моды



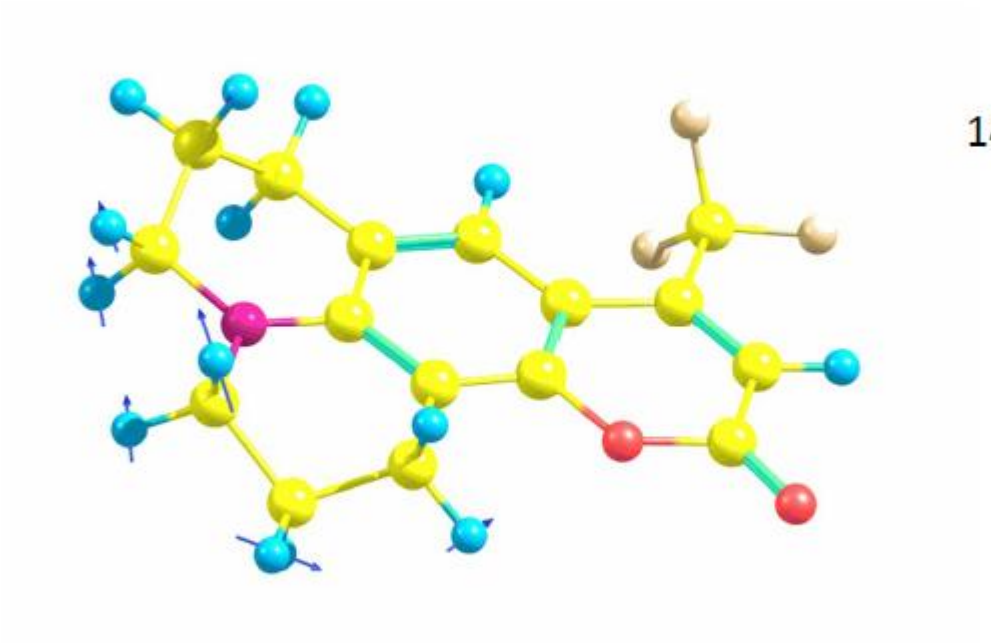
40.56 см$^{-1}$

Пример: Кумарин 153. Колебательные моды



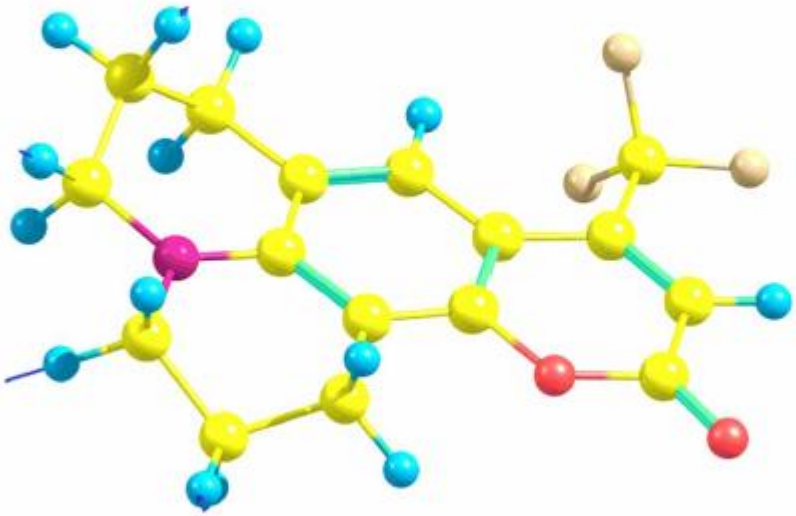
404.54 см$^{-1}$

Пример: Кумарин 153. Колебательные моды



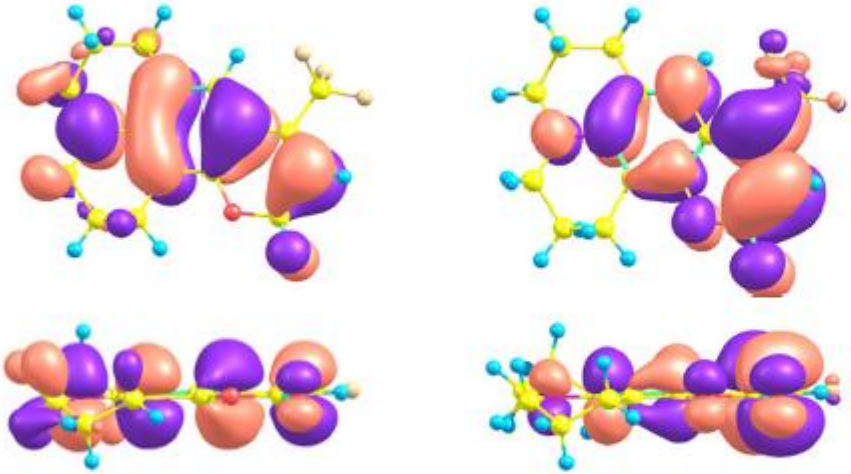
1406.29 см$^{-1}$

Пример: Кумарин 153. Колебательные моды



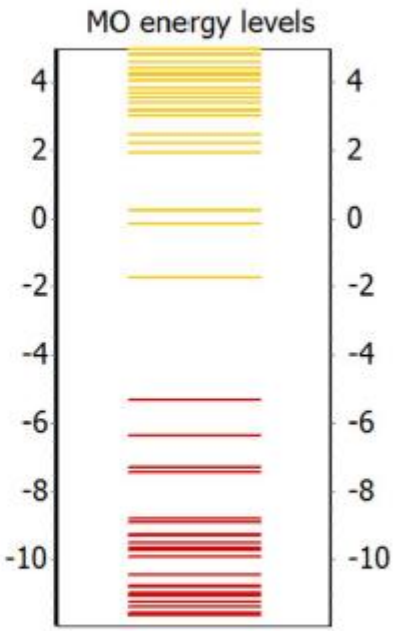
3050.83 см$^{-1}$

Пример: Кумарин 153

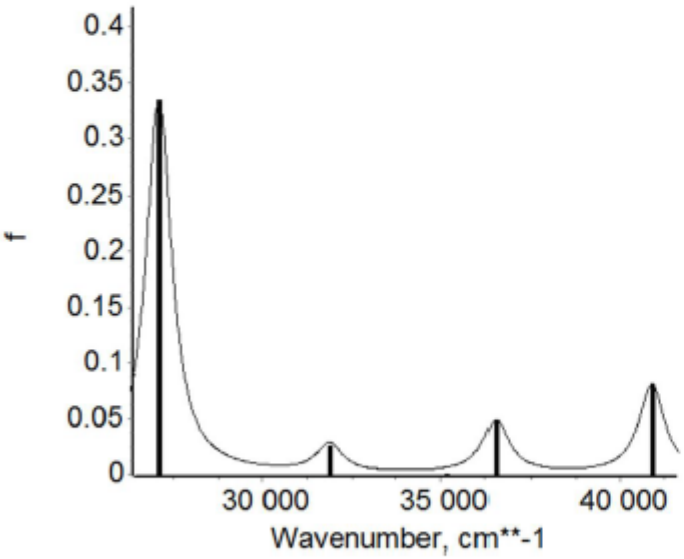


HOMO LUMO

ΔE = 3.586 эВ

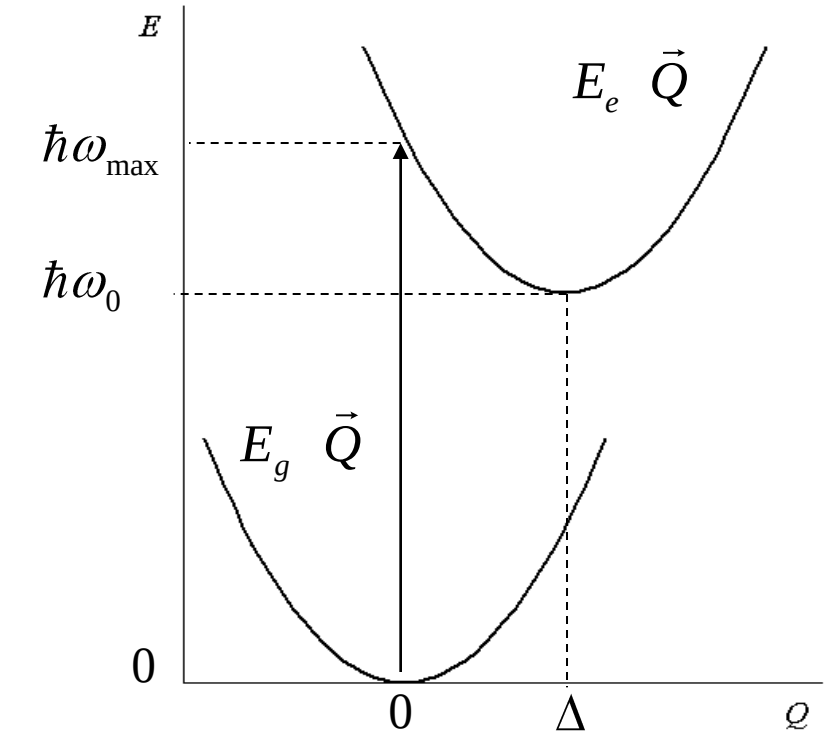


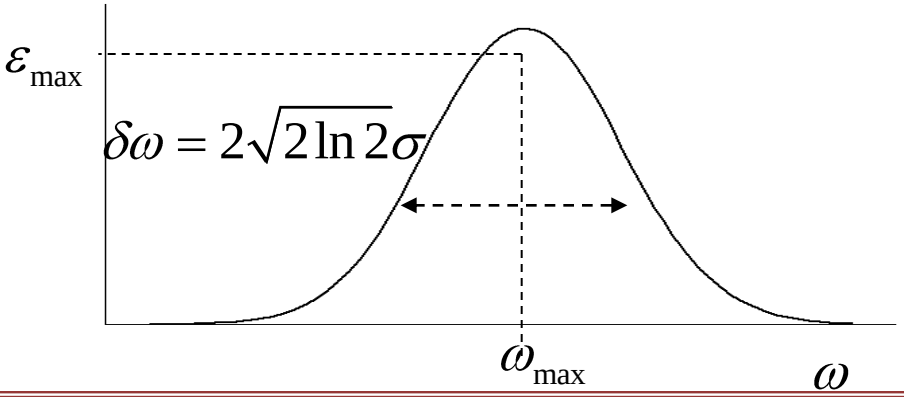
Пример: Кумарин 153. Спектр поглощения



№	λ, нм	f_{osc}	Возбуждения	Коэф
1	369.2	0.3341	HOMO → LUMO	0.6955
2	313.8	0.0255	HOMO-1 → LUMO HOMO → LUMO+1	0.6771 0.1708
3	284.2	0.0002	HOMO-2 → LUMO HOMO-2 → LUMO+2	0.6933 -0.1059
4	273.7	0.0471	HOMO-1 → LUMO HOMO-1 → LUMO+2 HOMO → LUMO+1	-0.1759 0.1439 0.6588
5	244.5	0.0805	HOMO-3 → LUMO HOMO-1 → LUMO+1 HOMO → LUMO+2	0.3600 -0.1217 0.5884

Моделирование вибронных полос





Простая гармоническая модель двух потенциальных поверхностей:

$$E_e\ \vec{Q} = \hbar\omega_0 + \frac{1}{2}\sum_x \hbar\omega_x\ Q_x - \Delta_x\ ^2$$

$$E_g\ \vec{Q} = \frac{1}{2}\sum_x \hbar\omega_x Q_x^2$$

Гауссова форма полосы электронного перехода (С.И. Пекар, 1953):

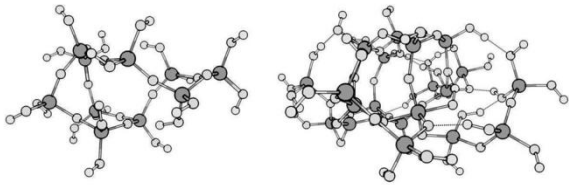
$$\alpha\ \omega\ \propto |\mathbf{M}|^2\ \omega\ \exp\left\{-\frac{(\omega-\omega_{\max})^2}{2\sigma^2}\right\}$$

$$\sigma^2 = \sum_x \Delta_x^2\ \omega_x^2\ \overline{n_x} + 1/2$$

$$\overline{n_x} = \left[\exp\ \hbar\omega_x/kT\ -1\right]^{-1}$$

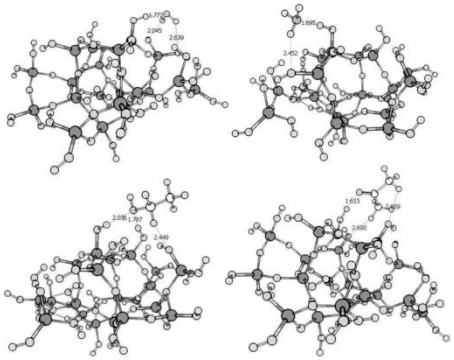
Параметры $\omega_{\max}$, Δ_x , ω_x , $|\mathbf{M}|$ можно оценивать методами квантовой химии

Моделирование рецепторного центра 9-ДФАА/силикагель (структуры и энергии)

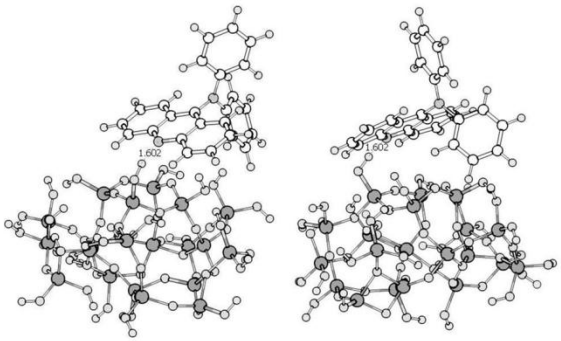


Силикагель (Мол. дин.)

V. Chashchikhin, E. Rykova, and A. Bagaturyants, «Density functional theory modeling of the adsorption of small analyte and indicator dye 9-(diphenylamino)acridine molecules on the surface of amorphous silica nanoparticles», *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13, 1440–1447

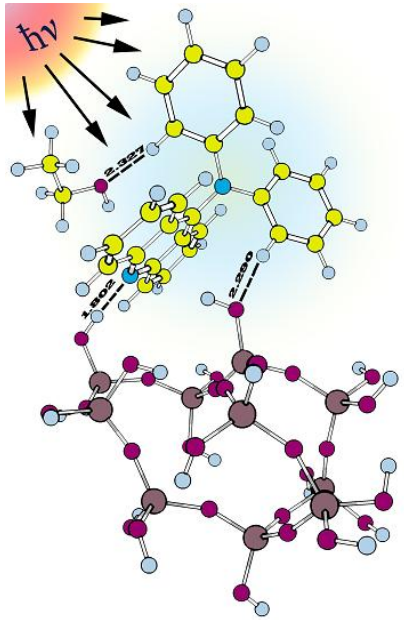


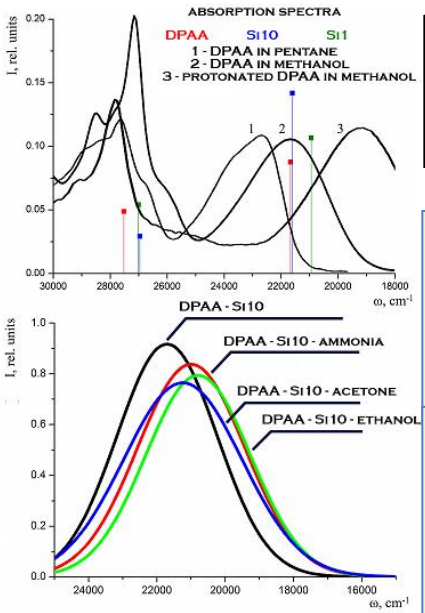
Силикагель + аналиты



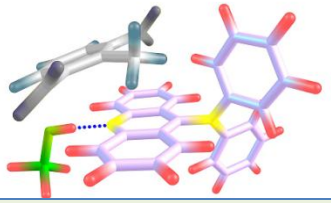
Силикагель + ДФАА

Комплексы РЦ с аналитами (структуры, энергии, оптический отклик)





Формы линии спектров поглощения

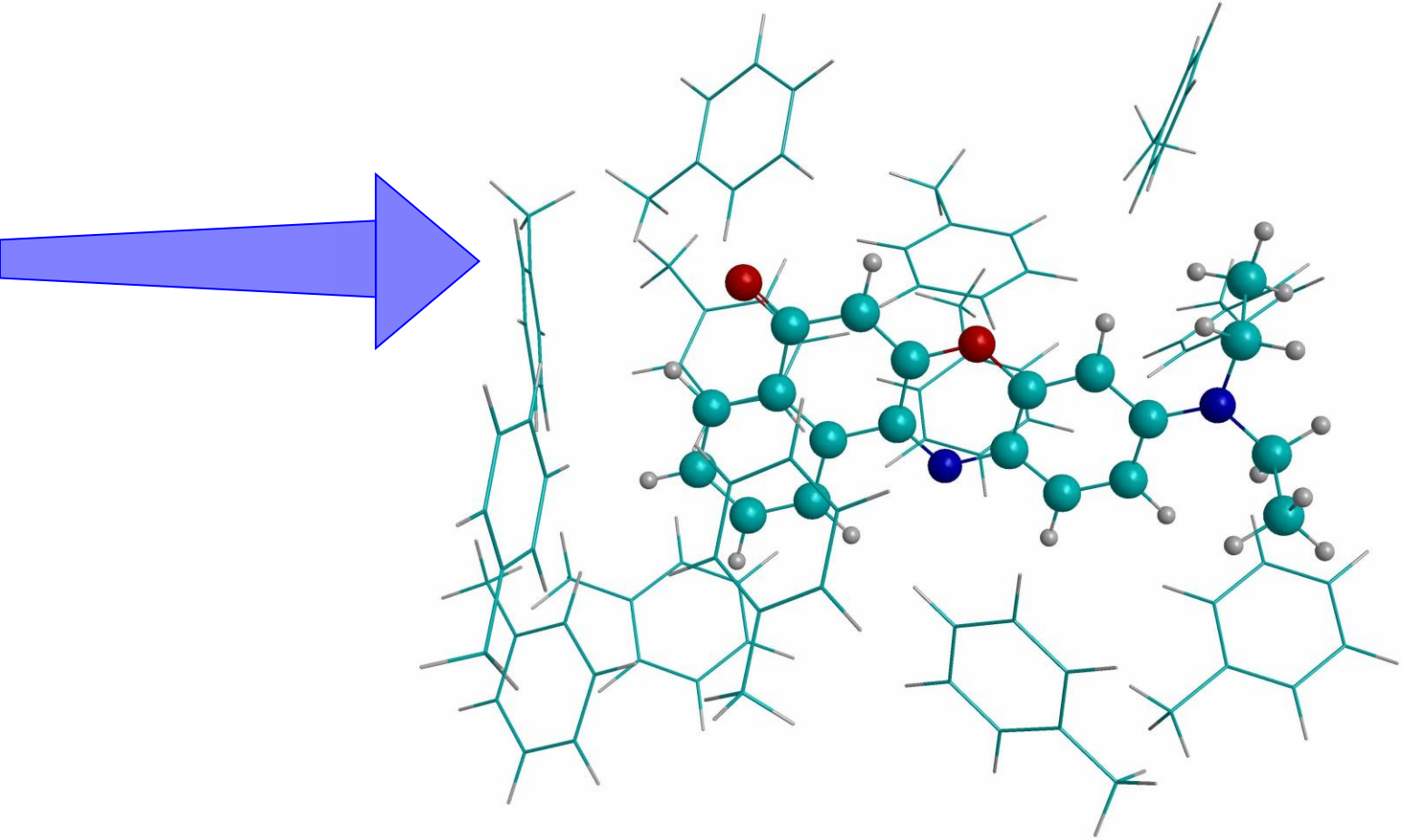


SiH_3OH (Si1)/ ДФАА/ динитротолуол

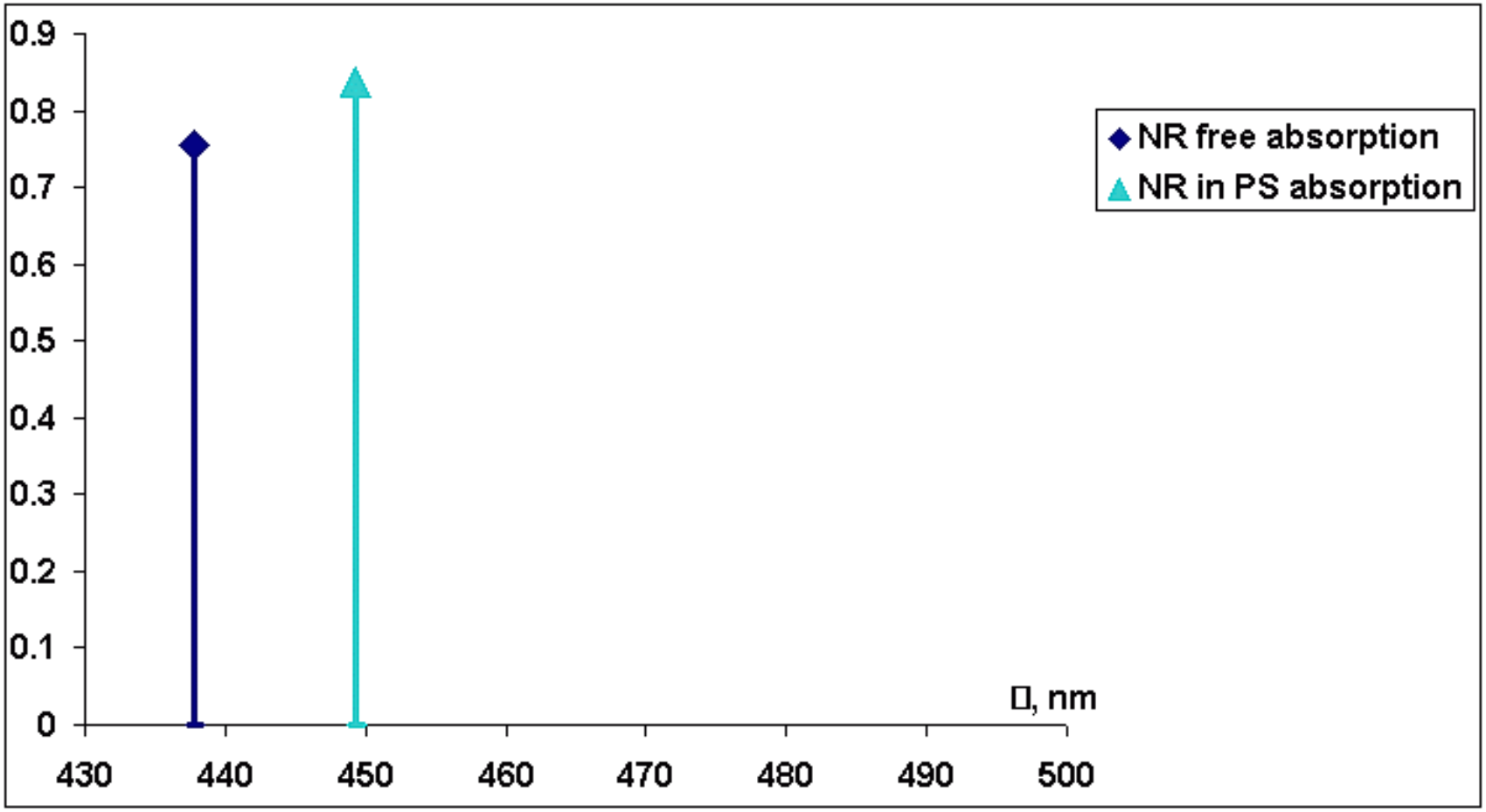
V. Chashchikhin, E. Rykova, A. Scherbinin, and A. Bagaturyants, «DFT modeling of the interaction of small analyte molecules with an 9-(diphenylamino)acridine adsorbed on small amorphous silica clusters: bonding energies and optical bands», Int. J. Quant. Chem. 2012, Vol. 112, 3110–3118.

В.С. Чащихин, Е.А. Рыкова, А.А. Багатурьянц «Влияние молекул аналитов на электронные спектры поглощения и флуоресценции рецепторного центра на основе красителя 9-(дифениламино)акридина, адсорбированного на силикагельных кластерах», *Российские нанотехнологии, 2011. Т. 6. № 9–10. 79–84.*

Квантово-химическое моделирование свойств красителя Нильский красный с учетом окружения (полистирол): Расчет методом TDDFT

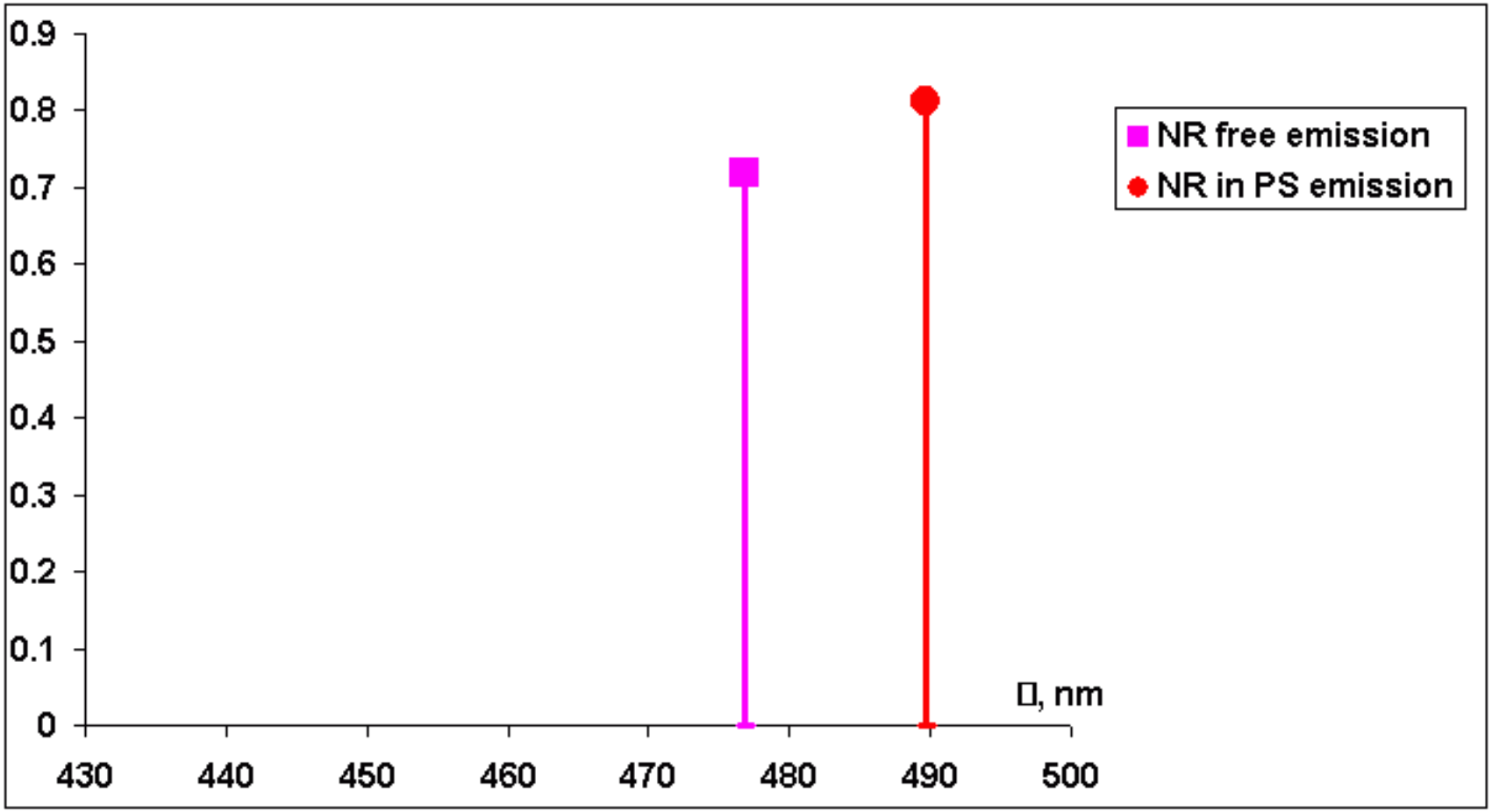


Квантово-химическое моделирование свойств красителя Нильский красный с учетом окружения (полистирол): Расчет методом TDDFT



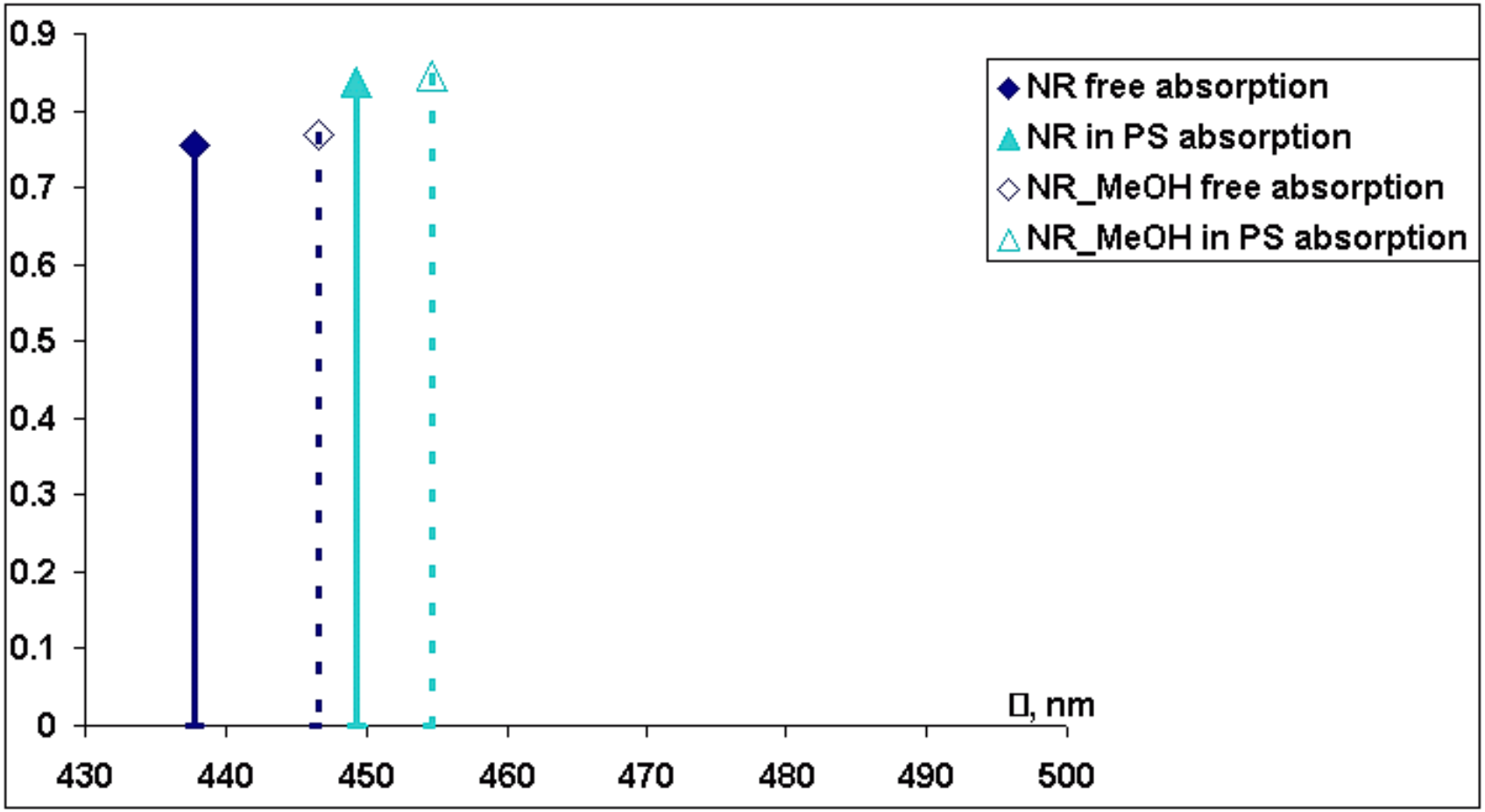
Рассчитанный спектр поглощения красителя в свободном виде и в полимерной матрице

Квантово-химическое моделирование свойств красителя Нильский красный с учетом окружения (полистирол): Расчет методом TDDFT



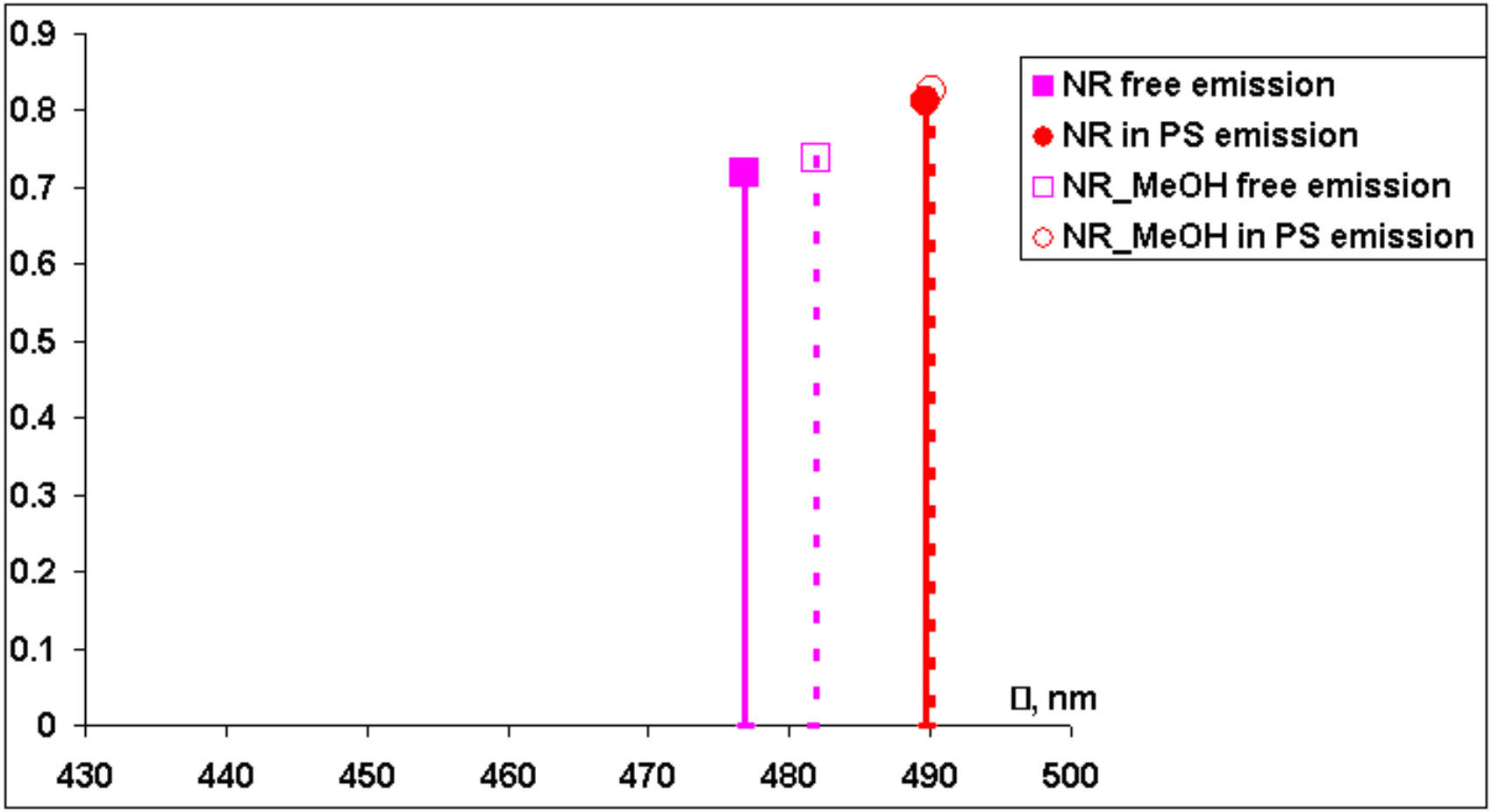
Рассчитанный спектр флуоресценции красителя в свободном виде и в полимерной матрице

Квантово-химическое моделирование свойств красителя Нильский красный с учетом окружения (полистирол): Расчет методом TDDFT



Рассчитанный сдвиг спектра поглощения красителя под действием аналита (метанол) в свободном виде и в полимерной матрице: Матрица уменьшает сдвиг

Квантово-химическое моделирование свойств красителя Нильский красный с учетом окружения (полистирол): Расчет методом TDDFT



Рассчитанный сдвиг спектра флуоресценции красителя под действием аналита (метанол) в свободном виде и в полимерной матрице: Матрица существенно уменьшает сдвиг