

# Лекция 3. Введение в квантовую химию

Курс: Молекулярное моделирование в применении к  
биомолекулам

Головин А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>МГУ им М.В. Ломоносова, Факультет Биоинженерии и Биоинформатики

Москва, 2020

# Квантовая химия

Квантовая химия это применение квантовой механики для исследования химических проблем.

- Экспериментальная квантовая химия связана со спектроскопией (IR,NMR)
- Теоретическая квантовая химия это исследование электронной структуры системы вычислительными методами.
- Т.е. решение уравнения Шредингера для молекулярной системы. Использование термина *Abinitio* не предполагает использование экспериментальных данных, только основные физические константы.



# Энергия и вещество

Размер частицы	Свойство частицы	Свойство волны
Крупный (ядро)	В основном	Не наблюдается
Средний (электрон)	Частично	Частично
Малый (фонон)	Не много	В основном

Итак :

- Соотношение де Бройля

$$p = \frac{h}{\lambda}$$

- Волна де Бройля

$$f = Ae^{ikx}$$



# Волновая функция

- Каждое состояние системы  $n$ -частиц и её эволюция во времени полностью описывается комплексной функцией координат частиц  $x_i$  и времени  $t$ ,  $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n, t)$
- Выражение  $\Psi^*(\{x\}, t)\Psi(\{x\}, t)dx_i$  имеет смысл вероятности того, что в момент  $t$  частица  $i$  находится интервале  $x_i, x_i + dx_i$

$\{x\}$  совокупность координат частиц



# Волновая функция

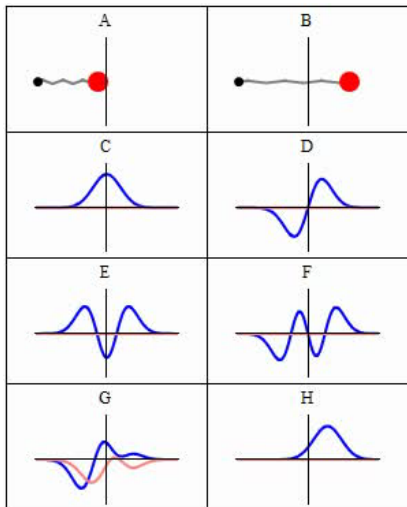
## **Wikipedia** \* :

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.



# Волновая функция:



## Траектории гармонического осциллятора:

- В классической механике А-В.
- В квантовой механике С-Н, реальная часть волновой функции шарика показана синим, красным показана комплексная часть.
- С-Н это примеры стационарного состояния.



# Уравнение Шредингера

Вариант движения электрона (вектор  $\mathbf{r}$ ) с учётом времени в присутствии внешнего электрического поля  $V$ . Это не релятивистский вариант для одной частицы.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t) \right] \Psi(\mathbf{r}, t); \quad \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

$\hbar$  - постоянная планка;  $\Psi$  - волновая функция.

Если  $V$  не изменяется со временем то для частицы с энергией  $E$  :

$$\Psi(r, t) = \psi(r)T(t)$$

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right] \Psi(r) = E\Psi(r)$$



# 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 волновую функцию так, что бы уравнение выполнялось.

Это уравнение относится к типу дифференциальных уравнений с собственными значениями, где оператор действующий на функцию возвращает произведение скалярной величины на функцию.

$$\frac{d}{dx}(y) = ry; \quad \text{if } y = e^{ax} \quad \text{then : } r = a$$





# 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 задав волновую функцию:

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

Надо учитывать, что волновая может быть сложным числом и поэтому комплексная составляющая указывается явно.

$$w = \frac{dP}{dV} = |\Psi(x_1, x_2 \dots)|^2$$



# Атомные единицы

Работая с квантовой механикой мы оперируем частицами и если выражать для них энергию или массу в системе Си, то придётся возводить значениями  $10^{-10}$ , упростили:

1 Au, mass	$9.1093826(16) \times 10^{-31}$
1 Au, charge	$1.60217653(14) \times 10^{-19}$
1 Hartree, energy	$4.35974417(75) \times 10^{-18}$
1 Bohr, length	$5.291772108(18) \times 10^{-11}$



# 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

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

- 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  $n, \ell, m$  это основные квантовые числа

- $n$  - основное число (1,2,3..)
- $\ell$  - 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	$\frac{1}{8} \sqrt{\frac{1}{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \sin \theta e^{\pm i\phi}$



# Волновые функции, python

```

In [1]: import numpy
import scipy.special
import scipy.misc

from mayavi import mlab
from mayavi.api import OffScreenEngine
from IPython.display import display, Image

mlab.options.offscreen = True

In [10]: r = lambda x,y,z: numpy.sqrt(x**2+y**2+z**2)
theta = lambda x,y,z: numpy.arccos(z/r(x,y,z))
phi = lambda x,y,z: numpy.arctan(y/x)

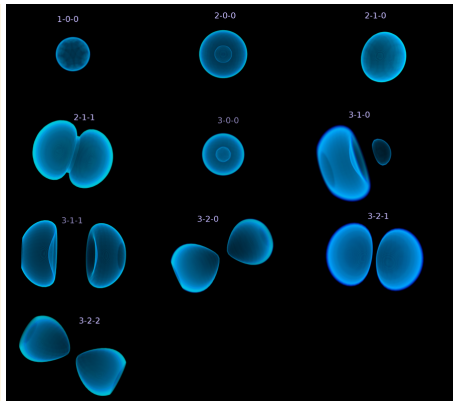
a0 = 1.
R = lambda r,n,l: (2*r/n/a0)**l * numpy.exp(-r/n/a0) * scipy.special.gonjaquerre(n-1-l,2*l+1)(2*r/n/a0)
W = lambda r,theta,phi,n,l,m: R(r,n,l) * scipy.special.sph_harm(m,l,phi,theta)
absW = lambda r,theta,phi,n,l,m: abs(W(r,theta,phi,n,l,m))**2

x,y,z = numpy.ogrid[-24:24:55j,-24:24:55j,-24:24:55j]
e = OffScreenEngine()
e.start()

win = e.new_scene()

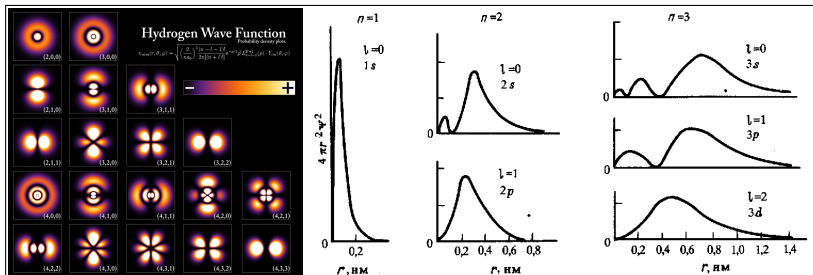
mask = 1
c=[1, 0, 0],(0, 2, 0),(0, 0, 1),(1, 1, 0),(0, 3, 1)
counter = 0
for n in range(1,4):
    for l in range(0,n):
        ql=[
            mlab.figure(size=(600,600),bgcolor=(1,1,1),fgcolor=(0,0,0))
            for m in range(-l,l+1,1):
                print n,l,m
                w = absW(r(x,y,z),theta(x,y,z),phi(x,y,z),n,l,m)
                gg.scatter(mlab.contour3d(w*mask,contours=0,transparent=True,color=c[*l]))
            mlab.colorbar()
            mlab.savefig('/tmp/h-orb-%i.png'% counter)
            mlab.close(all=True)
            Image(filename="/tmp/h-orb-%i.png"% counter)
            counter+=1
        ]

```





# Одно-электронный атом



Тут есть красивая анимация которая на примере поверхности барабана объяснит откуда берутся такие формы.

[http://en.wikipedia.org/wiki/Atomic\\_orbital](http://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_orbital)

# 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.



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



# Атом гелия

$$(H_1 + H_2)\Psi(r_1, r_2) = E\Psi(r_1, r_2)$$

Спин орбиталь это:  $\chi_i(x_i) = \chi_i(r_i)\sigma(s_i)$

Давайте запишем волновую функцию электрона на самой низкой орбитали как:

$$\chi_1(x_1)\chi_2(x_2); \chi_1(x_2)\chi_2(x_1)$$

тогда:  $\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_1(x_1)\chi_2(x_2) - \chi_1(x_2)\chi_2(x_1)]$

но  $\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_1(x_1)\chi_1(x_2) - \chi_1(x_2)\chi_1(x_1)] = 0$

Вот он принцип Паули и матричное описание:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) \end{vmatrix}$$



# Расчёт энергии для молекулы водорода

Воспользуемся теорией молекулярных орбиталей и будем считать, что каждая молекулярная орбиталь есть линейная комбинация атомных орбиталей:

$$\psi_i = \sum_{\mu=1} K c_{\mu i} \phi_{\mu}$$

Линейная комбинация двух 1s орбиталей:  $1\sigma_g = A(1s_A + 1s_B)$ , где A это коэффициент нормализации.

$$\Psi = \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) \end{vmatrix}$$

Где  $\chi_1(1) = 1\sigma_g(1)\alpha(1)$  и т.д.



# Расчёт энергии для молекулы водорода

Подставляем матрицу полученную выше в гамильтониан:

$$H = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z_A}{r_{1A}} - \frac{Z_B}{r_{1B}} - \frac{Z_A}{r_{2B}} - \frac{Z_B}{r_{2A}} + \frac{1}{r_{12}}$$

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

$$E = 1/2 \int \int \partial \tau_1 \tau_2 ([\chi_1(1)\chi_2(2) - \chi_2(1)\chi_1(2)]$$

$$[-1/2\nabla_1^2 - 1/2\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2A}} - \frac{1}{r_{2B}} + \frac{1}{r_{12}}]$$

$$[\chi_1(1)\chi_2(2) - \chi_2(1)\chi_1(2)])$$



## Разделим на компоненты

$$E_{ij}^{core} = \int \partial\tau_1 \chi_i(1) \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) \chi_j(1)$$

Для мультиэлектронной системы кинетическая и потенциальная энергия:

$$E_{total}^{core} = \sum_{i=1}^N N \int \partial\tau_1 \chi_i(1) \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) \chi_j(1) = \sum_{i=1}^N H_{ij}^{core}$$

Электростатическое отталкивание электронов:

$$E_{ij}^{Coulomb} = \int \int \partial\tau_1 \partial\tau_2 \chi_i(1) \chi_j(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(2) \chi_j(2)$$

$$E_{total}^{Coulomb} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \int \int \partial\tau_1 \partial\tau_2 \chi_i(1) \chi_j(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(2) \chi_j(2) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N J_{ij}$$



# Особенность квантовой природы электрона

Два электрона с одинаковыми спинами в рамках принятой модели имеют поправку к электростатическому отталкиванию делая его менее значимым:

$$K_{ij} = \int \int \partial\tau_1 \partial\tau_2 \chi_i(1) \chi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(2) \chi_j(1)$$

$$E_i^{exchange} = \sum_{j \langle i}^N \int \int \partial\tau_1 \partial\tau_2 \chi_i(1) \chi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(2) \chi_j(1)$$

$$E_{total}^{exchange} = \sum_{i=1}^N \sum_{j'=i+1}^N \int \int \partial\tau_1 \partial\tau_2 \chi_i(1) \chi_{j'}(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(2) \chi_{j'}(1) = \sum_{i=1}^N \sum_{j'=i+1}^N K_{ij}$$

Интеграл  $K_{ij}$  не ноль, только при одинаковом спине электронов.





# Упрощенные записи

Общая энергия:

$$E = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x) \mathbf{H} \Psi(x) dx \equiv \langle \Psi | \mathbf{H} | \Psi \rangle$$

Кулоновское отталкивание:

$$J_{ij} = \langle \chi_i \chi_j | \frac{1}{r_{12}} | \chi_i \chi_j \rangle$$

Забавно, что exchange интегралы сокращают до:

$$K_{ij} = \langle \chi_i \chi_j | \frac{1}{r_{12}} | \chi_j \chi_i \rangle$$



## Итак, энергия:

Для не возбуждённых состояний или closed shell:

$$\sum_{i=1}^{N/2} 2H_{ii}^{core}$$

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  $J_{ii} = K_{ii}$

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

