Вступ до квантової хімії

Лекції з квантової хімії

Пономаренко С. М.

Що таке квантова хімія?

«КВАНТОВА ХІМІЯ, розділ теоретич. хімії, в якому будова і властивості хімічних сполук, їх взаємодія і перетворення в хімічних реакціях розглядаються на основі уявлень і за допомогою методів квантової механіки.»

«Химическая энциклопедия», в 5-ти томах, под ред. Кнунянц И.Л. М.: Советская энциклопедия, 1988 – 1999.

«КВАНТОВА ХІМІЯ — область теоретичної хімії, що вивчає будову і хімічні перетворення атомів, молекул та інших багатоатомних систем на основі квантової механіки.»

«Физическая энциклопедия», в 5-ти томах, под ред. О.М. Прохорова, 1988.

Історія розвитку уявлень про будову матерії

Чи існують атоми?

- *Закон збереження маси*, (1789 році *Антуаном Лораном Лавуазьє*) — маса речовини при хімічній реакції не змінюється;
- *Закон сталості складу* (1799 році *Жозефом Луї Прустом*) — будь-яка хімічна сполука, не залежно від способу її отримання, складається з одних і тих же хімічних елементів;
- *Закон кратних відношень*, (1803 році *Джоном Дальтоном*) — відношення мас одного елемента до іншого буде цілим числом.

Історія розвитку уявлень про будову матерії

Як атоми взаємодіють?

Єнс Якоб Берцеліус — 1818, электрохімічна теорія хімічного зв'язку.

«кожна хімічна сполука залежить від двох протилежних сил, додатної та від'єної електрики, так як ніякої третьої сили не існує»

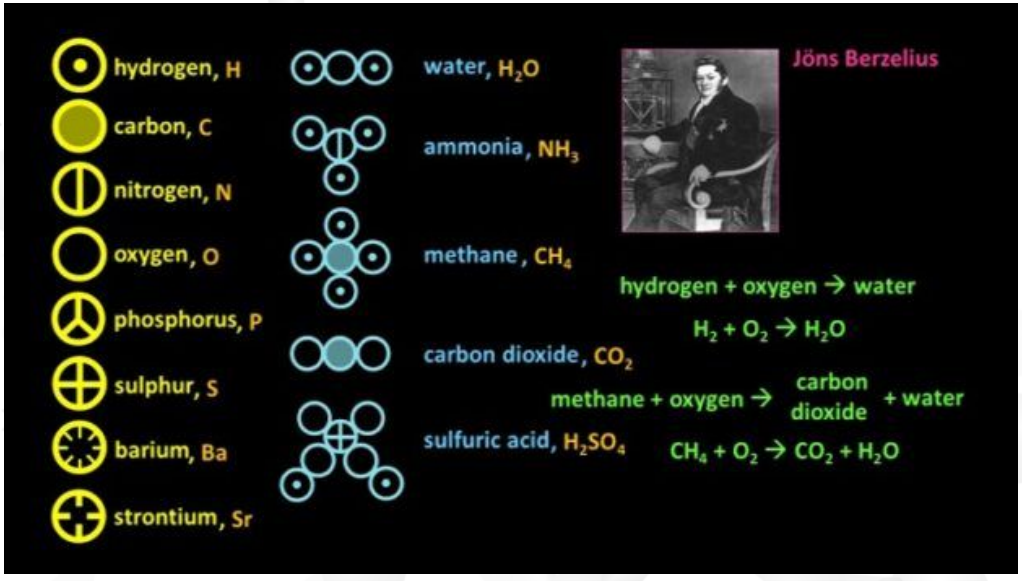

Історія розвитку уявлень про будову матерії

А-том вже не атом

Дж. Дж. Томсон — 1906, Нобелівська премія за відкриття електрона.

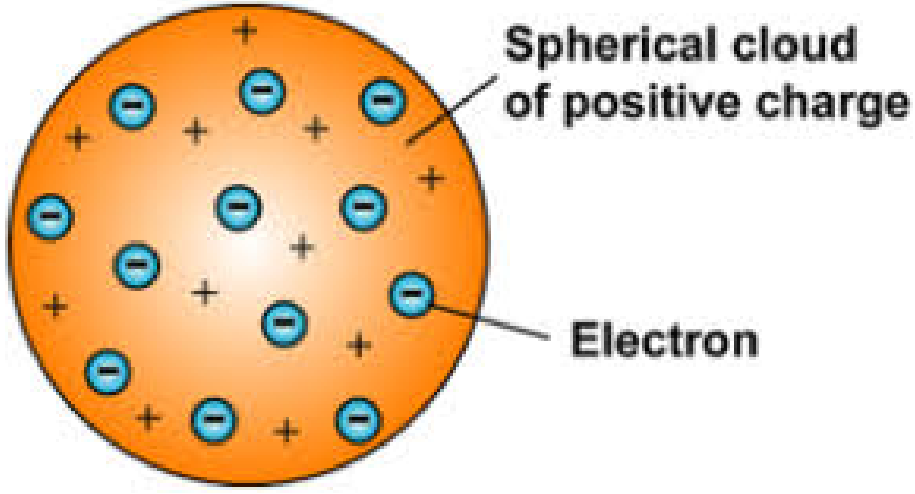

Історія розвитку уявлень про будову матерії

Атом подібний до сонячної системи?

1911, планетарна модель атома Резерфорда

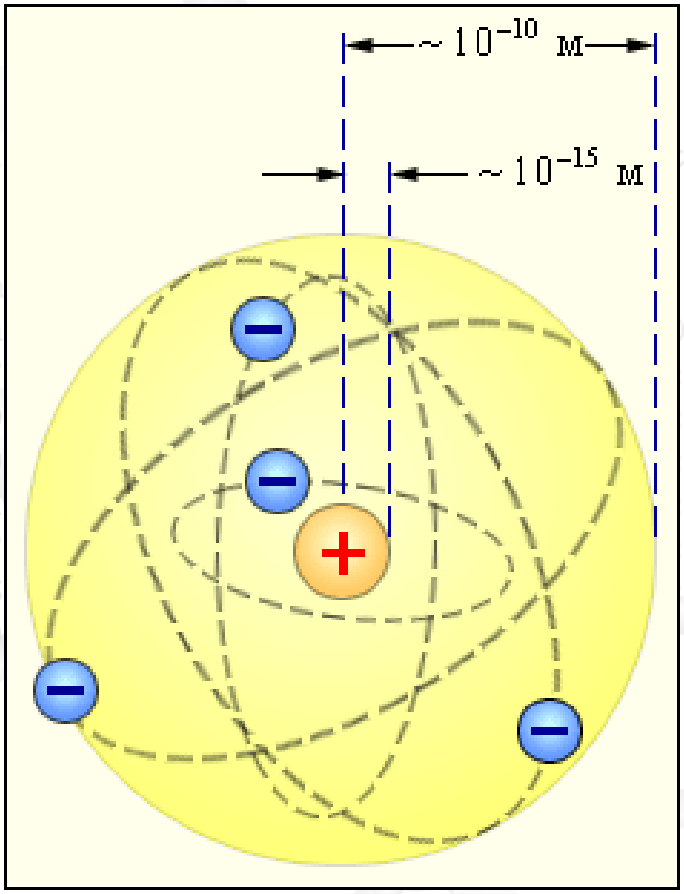

Історія розвитку уявлень про будову матерії

Менделеєв і його пріодичний закон

1913, зв'язок між зарядом ядра, атомним номером і положенням атома в періодичній таблиці Д. І. Менделеєва

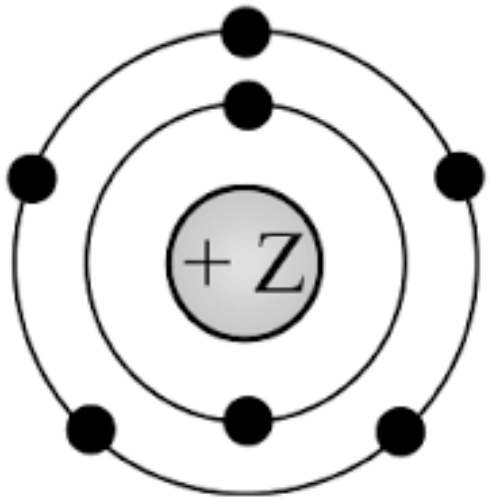

Історія розвитку уявлень про будову матерії

Квантовий атом

Нільс Бор — 1913, перша квантова теорія воднеподібного атома.

$$E_1, E_2, \ldots, E_n, \ldots, \quad m v_n r_n = n\hbar, \quad \hbar\omega = E_m - E_n$$

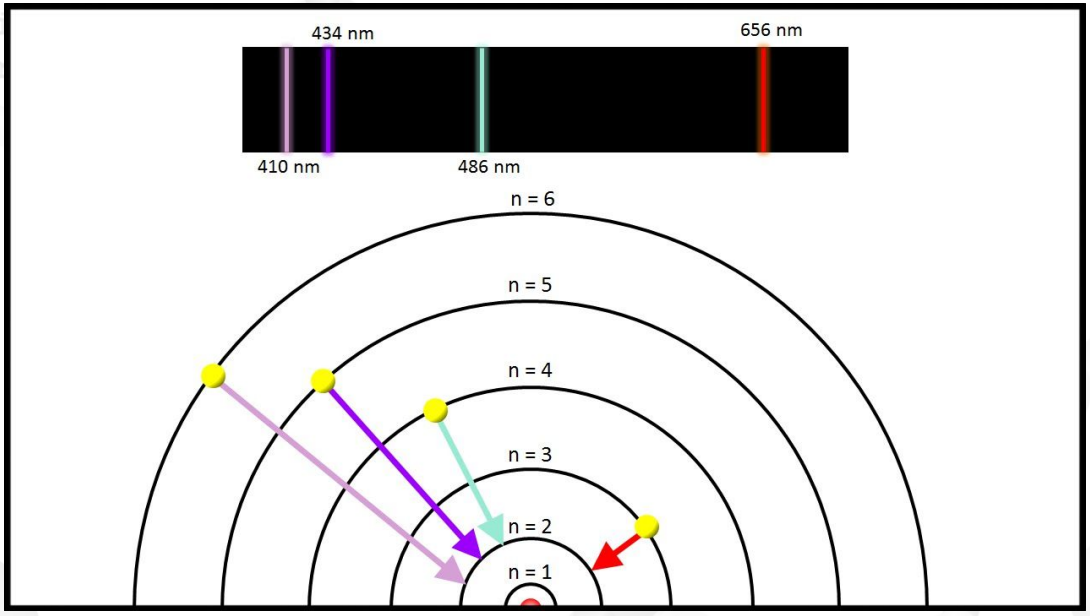

Історія розвитку уявлень про будову матерії

Частинка — хвиля?

1923, хвильова теорія речовини Л. де Бройля

$$p = \frac{2\pi\hbar}{\lambda} = \hbar k$$

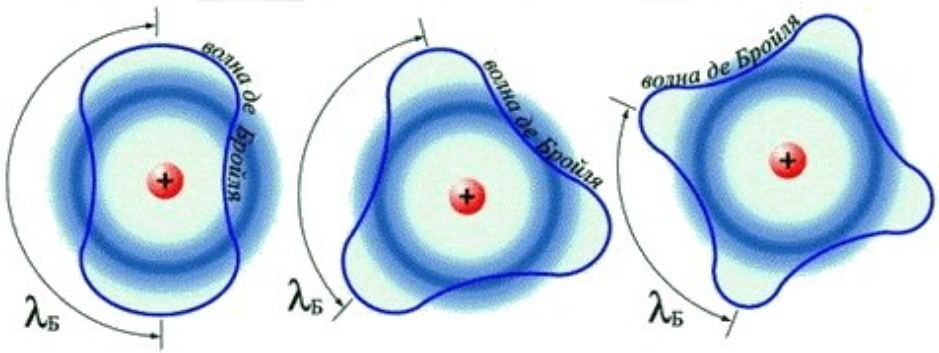

Історія розвитку уявлень про будову матерії

Частинка — де вона?

1923, принцип невизначеності Гейзенберга

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

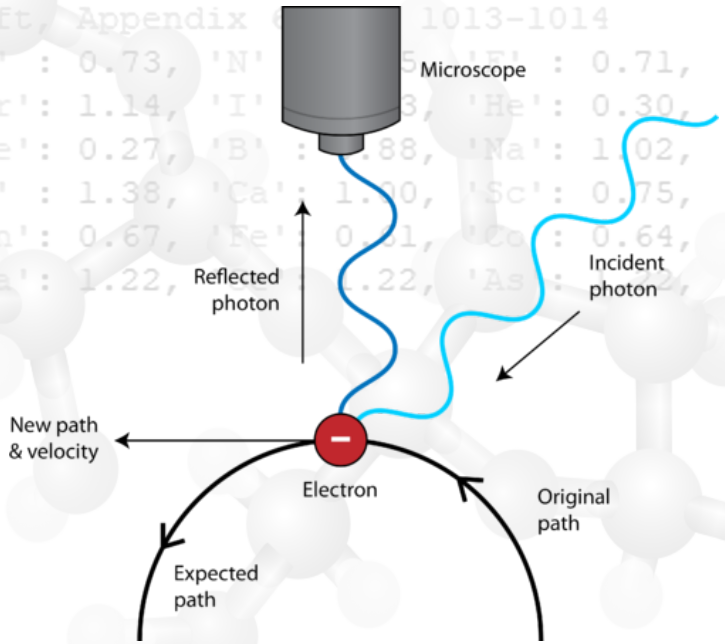

Історія розвитку уявлень про будову матерії

У нас є механіка!

1926, матрична механіка В. Гайзенберга, нерелятивістське хвильове рівняння Е. Шредінґера

$$q = \begin{pmatrix} q_{11} & q_{12} & q_{13} & \cdot\cdot \\ q_{21} & q_{22} & q_{23} & \cdot\cdot \\ q_{31} & q_{32} & q_{33} & \cdot\cdot \\ \cdot\cdot & \cdot\cdot & \cdot\cdot & \cdot\cdot \end{pmatrix}; \qquad p = \begin{pmatrix} p_{11} & p_{12} & p_{13} & \cdot\cdot \\ p_{21} & p_{22} & p_{23} & \cdot\cdot \\ p_{31} & p_{32} & p_{33} & \cdot\cdot \\ \cdot\cdot & \cdot\cdot & \cdot\cdot & \cdot\cdot \end{pmatrix}$$

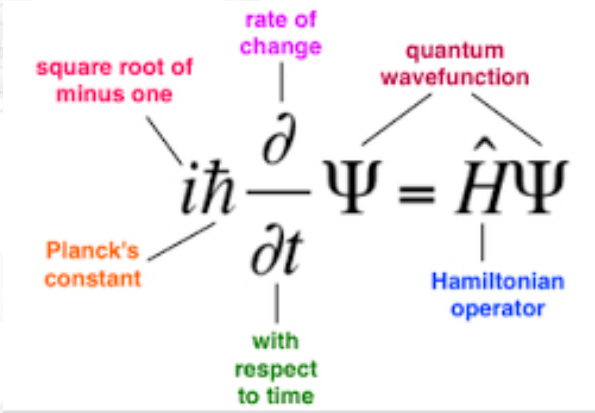

Історія розвитку уявлень про будову матерії

Erwin with his psi ...

$$\hat{H}\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}$$

Свого часу серед фізиків ходила епіграма на Шредінгера, складена на англійській та німецькій мовах і приписувана Е. Хюккелю:

Erwin with his psi can do
Calculations quite a few
But one thing has not been seen
Just what does psi really mean?

$$\Psi - ?$$

Історія розвитку уявлень про будову матерії

Де електрон? Ймовірно він ...

Макс Борн — 1926, ймовірнісна інтерпретація хвильової функції.

$$W = \int |\Psi|^2 dV$$

«є ймовірність того, що електрон буде знайдено саме в елементі об'єма dV»

Історія розвитку уявлень про будову матерії

Де електрон? Ймовірно він ...

Макс Борн — 1926, ймовірнісна інтерпретація хвильової функції.

$$\mathbf{p} = \int e|\Psi|^2 \mathbf{r} dV = \int \rho \mathbf{r} dV$$

В классической теории излучение определяется ...скоростью изменения $\mathbf{p}$ *во времени. В волновой механике дипольный момент* $\mathbf{p}$ *легко вычисляется ...*
...для всех стационарных состояний атома этот интеграл обращается в нуль, так что производная дипольного момента, а вместе с ней и излучение равны нулю; таким образом, в стационарных состояниях излучение отсутствует. Это объясняет ...что вращающийся вокруг ядра электрон может двигаться по своей орбите, не излучая ....

Історія розвитку уявлень про будову матерії

Електрон — юла і магнітик

Отто Штерн і Вальтер Герлах — 1922, дослід з розщепленням пучка іонів срібла, який показав, що проекція магнітного моменту електрона квантується, і може набувати лише двох значень.

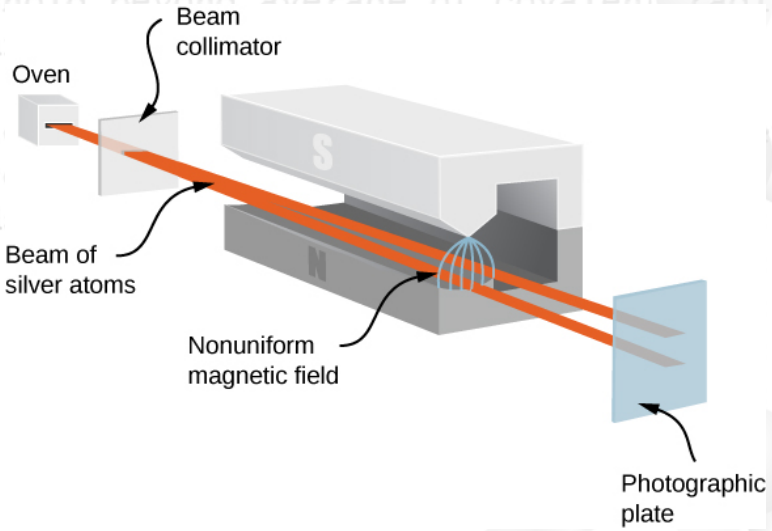

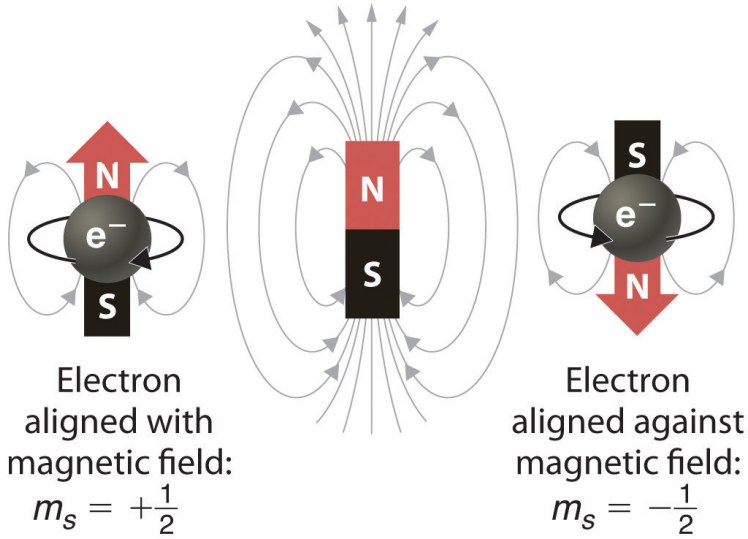

Історія розвитку уявлень про будову матерії

Електрони — індивідуалісти

В. Паулі — 1925, принцип виключення Паулі

$$\psi_A(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2; \dots; \vec{r}_i, \sigma_i; \dots; \vec{r}_j, \sigma_j; \vec{r}_N, \sigma_N) =$$
$$= -\psi_A(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2; \dots; \vec{r}_j, \sigma_j; \dots; \vec{r}_i, \sigma_i; \vec{r}_N, \sigma_N)$$

Система частинок з напівцілими спінами має описуватися хвильовою функцією, яка змінює знак при перестановці координат і спінових змінних будь-якої пари електронів.

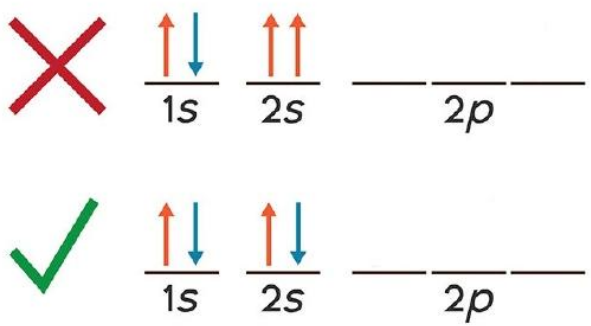

Історія розвитку уявлень про будову матерії

Таємниця валентного штриха!

Після відкриття електрона стало можливим подальший розвиток теорії зв'язку. З'являються Косселя (1915) і електронна теорія валентності Льюїса (1916), яка є найбільш загальною і охоплює основні типи хімічного зв'язку — ковалентну і іонну.

- Коссель (1915) — іонна теорія хімічного зв'язку.
- Льюїса (1916) — електронна теорія валентності: хімічний зв'язок утворюється парою електронів.

Основним досягненням електронних теорій Косселя і Льюїса слід вважати те, що вони, аби відродити правильний електрохімічний підхід Берцеліуса до розуміння природи хімічного зв'язку, використовували все цінне, що було досягнуто завдяки «структурній» теорією валентності.

Історія розвитку уявлень про будову матерії

Молекула... Ні, давайте спочатку йон!

1927, О. Барооу розв'зує рівняння Шредінґера для молекулярного іона водню H_2^+

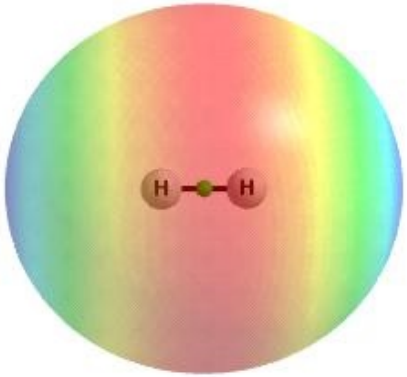

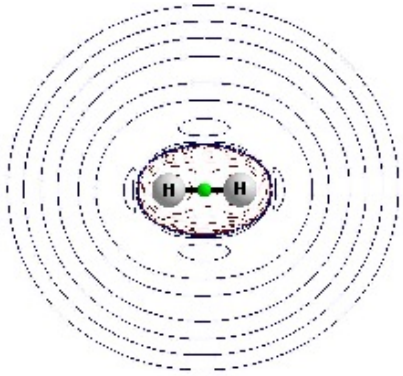

Історія розвитку уявлень про будову матерії

Так ось яка ти — молекула

В. Гайтлер, Ф. Лондон — 1927, квантово-механічна теорія ковалентного зв'язку (теорія молекули H_2)

$$\Phi_{AB}(\vec{r_1},\vec{r_2}) = \frac{1}{\sqrt{2+2S_{AB}^2}}\left[\chi_A(\vec{r_1})\cdot\chi_B(\vec{r_2}) + \chi_B(\vec{r_1})\cdot\chi_A(\vec{r_2})\right]$$

(a)

(b)

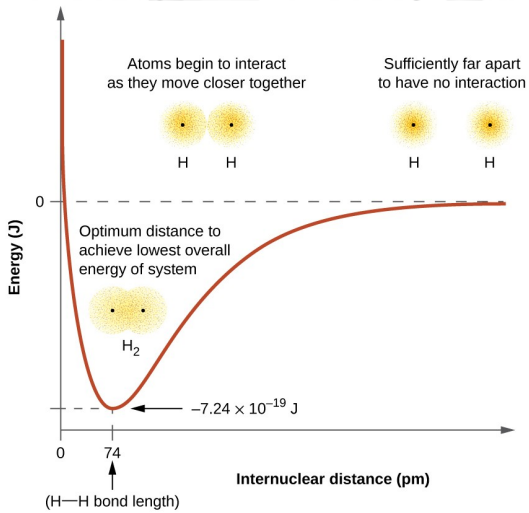

Історія розвитку уявлень про будову матерії

Тепер у нас є все що необхідно! Точно?

Поль Дірак — 1928, релятивістське рівняння руху вільного електрона (позитрона)

$$i\hbar\gamma^{\mu}\partial_{\mu}\psi - mc\psi = 0$$

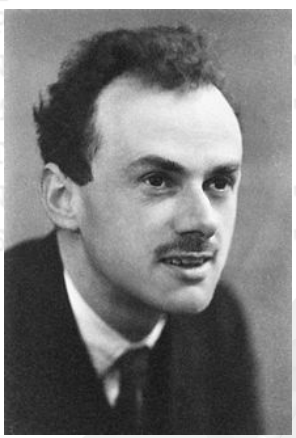

«Нарешті, основні фізичні закони необхідні для побудови математичної теорії здебільшого фізики і всієї хімії, повністю відомі, і єдина складність полягає в тому, що в результаті застосування цих законів ми приходимо до дуже складних для розв'язання рівнянь»

Dirac P.A.M. Quantum Mechanics of Many Electron Systems // Proceedings of the Royal Society A123 (1929): 713.

Історія квантової хімії

Що дає розв'язок рівняння квантової механіки

Рівняння Шредінґера (Дірака) можна записати для системи, що складається з багатьох ядер і електронів (тобто для атомів, молекул, іонів, кристалів), і його розв'язок у вигляді хвильової функції.

Знаючи *хвильову функцію*, **в принципі**, можна визначити розподіл електричного заряду, розрахувати моменти молекули, обчислити її спектроскопічні і резонансні характеристики, описати її реакційну здатність, розрахувати зонну структуру кристала і тощо. Для простих систем хвильові функції можна досить точно розрахувати чисельно; для систем більш складних і представляють практичний інтерес для хімії це неможливо.

$$\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \mathbf{r}_2, \sigma_2, \ldots, \mathbf{r}_N, \sigma_N; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \ldots, \mathbf{R}_K),$$

де $\mathbf{r}_i$ та σ_i — просторові та спінові координати електронів, відповідно, $\mathbf{R}_\alpha$ — координати ядер, N — число електронів, K — число ядер.

Основна перешкода полягає в тому, що навіть за наявності всього двох електронів це рівняння аналітично не розв'язується, а при збільшенні їх числа складнощі зростають. Тому при розрахунках доводиться вводити різні наближення.

Історія квантової хімії

Що дає розв'язок рівняння квантової механіки

Рівняння Шредінґера (Дірака) можна записати для системи, що складається з багатьох ядер і електронів (тобто для атомів, молекул, іонів, кристалів), і його розв'язок у вигляді хвильової функції.

Але є одне але ...А чи треба знати точну хвильову функцію?

Істотним обставиною при цьому виявляється принципова нерозрізненність всіх електронів молекули і як наслідок уявлення про хімічний зв'язок між атомами, про геометрію молекули, її симетрії і топології і багато інших «уявлень» про молекулу втратять сенс.

$$\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \mathbf{r}_2, \sigma_2, \ldots, \mathbf{r}_N, \sigma_N; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \ldots, \mathbf{R}_K).$$

Всі уявлення про молекулу мають сенс тільки в рамках *певних наближень*, які *взагалі* не випливають з основних принципів (*ab inito*) квантової механіки.

Історія квантової хімії

Основні наближення квантової хімії

1. Наближення *Борна-Оппенгеймера*, засноване на ідеї окремого розгляду хвильових функцій, що описують стан електронів і ядер.

   Більш важкі ядра рухаються набагато повільніше електронів і при описі багатьох електронних процесів можуть вважатися нерухомими. В результаті математична задача визначення електронних хвильових функцій значно спрощується. Теорія хімічного зв'язку, наприклад, побудована головним чином в цьому наближенні.

2. Наближення *незалежних частинок* (*одноелектронне наближення*), в якому замість взаємодії заданого електрона з іншими електронами і ядрами розглядають його взаємодію з електричним полем молекули або кристала, усередненим за положеннями інших частинок.

   Завдяки цьому наближенню проблема розрахунку хвильових функцій для складних систем зводиться до визначення одноелектронних хвильових функцій кожного електрона в середньому полі інших частинок. Сучасні прості і потужні методи квантової хімії — методи Хартрі-Фока і Кона-Шема — дозволяють розрахувати саме такі функції — атомні, молекулярні або кристалічні орбіталі.

Історія квантової хімії

Основні віхи в історії розвитку квантової хімії

- 1929, Д. Хартрі, метод самоузгодженого поля для знаходження розв'язків рівняння Шредінгера для багатьох частинок.
- 1929, Д. Е. Леннард-Джонс, ідея про поділ всіх електронів молекули на внутрішні і валентні. Роль валентних електронів — визначають в основному хімічні властивості молекули
- 1929 – 1930, В. О. Фок — вдосконалення методу Хартрі (врахував симетрію хвильової функції).
- Д. К. Слейтер вводить функції для опису радіальної залежності атомних орбіталей, які отримали назву слейтерівскіх орбіталей.

Історія квантової хімії

Основні віхи в історії розвитку квантової хімії

- 1931, Лайнус Полінг узагальнює результати розрахунків молекули водню Гайтлера і Лондона на багатоатомні молекули, формулюючи спінову теорію валентності.
- 1930, Е. Хюккель розробляє простий метод молекулярних орбіталей (МО) — передбачення властивостей молекул, складніших за H_2
- 1932, Роберт Маллікен остаточно вводить поняття молекулярної орбіталі як одноелектронної хвильової функції для опису електронів в молекулах.
- 1935, Берта Свірлс, застосування рівняння Дірака в квантовій хімії (метод Дірака-Фока-Брейта).
- 1935, Г. Г. Гельман вводить назву «Квантова хімія» [**Gelman**].
- 1951, К. Рутаан сформулював метод Хартрі-Фока для молекулярних систем з замкнутими оболонками

Історія квантової хімії

Вдосконалення методів

- 1965, Вальтер Кон (Нобелівська премія з хімії 1998) і Лу Джей Шем — практичний метод знаходження електронної густини і енергії системи через електронну густину, що став обчислювальною основою методу функціонала густини.
- 1964, П'єр Хоенберг, Вальтер Кон (Нобелівська премія з хімії 1998) — теорія функціонала електронної густини.
- Джон Попл (Нобелівська премія з хімії 1998)— напівемпіричні квантово-хімічних методів, заснованих на наближенні нульового диференціального перекривання.
- 1970-ті, перші версії програмного комплексу `GAUSSIAN`.

  Офіційний web-сайт програми `http://gaussian.com/` — програмного пакету для розрахунку структури і властивостей молекулярних систем, що включає велику різноманітність методів обчислювальної хімії, квантової хімії, молекулярного моделювання.

Історія квантової хімії

Можливості квантової хімії

З появою високопродуктивних комп'ютерів, квантова хімія починає ставати обчислювальною.

На сьогоднішній день квантова хімія дозволяє з високою точністю обчислювати:

- рівноважні міжядерні відстані;
- валентні кути;
- бар'єри внутрішнього обертання;
- енергії утворення і енергії дисоціації;
- частоти і ймовірності переходів;
- енергії активації реакцій;
- перерізи і константи швидкості найпростіших хімічних реакцій.

Ядра, атоми, молекули та спектри

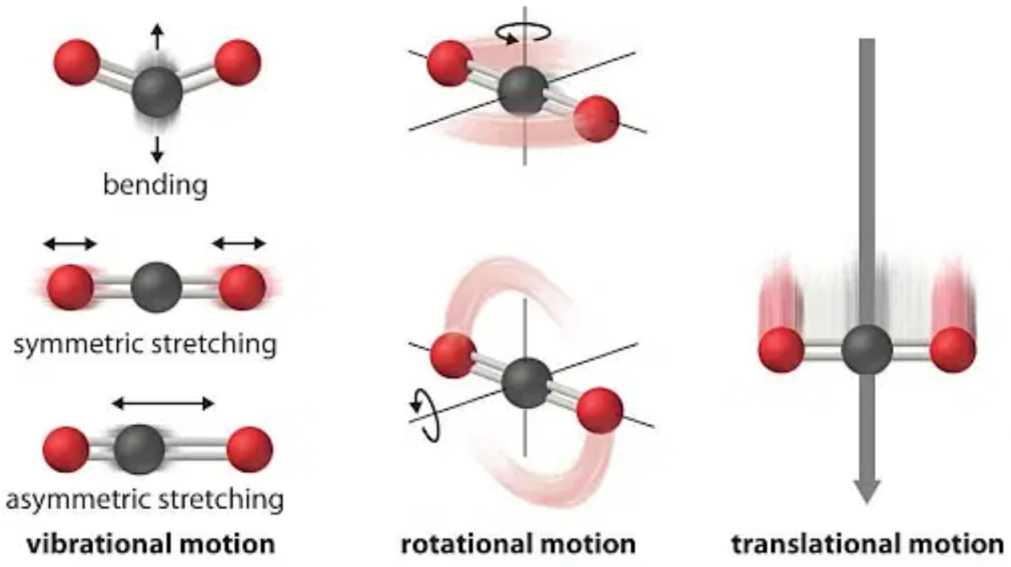

Діапазони енергій і часів, які відповідають електронним відповідають *електронним*, *коливальним*, *обертальним* і *поступальним* рухам молекули. Кожен із цих рухів є квантовим, тобто стаціонарні стани для цих рухів є розв'язанням якогось якогось рівняння Шредингера.

Щоб ініціювати перехід, фотон має потрапити в резонанс із потрібним рухом молекули, тому частота/довжина хвилі фотона теж характеризує сам рух.

Ядра, атоми, молекули та спектри

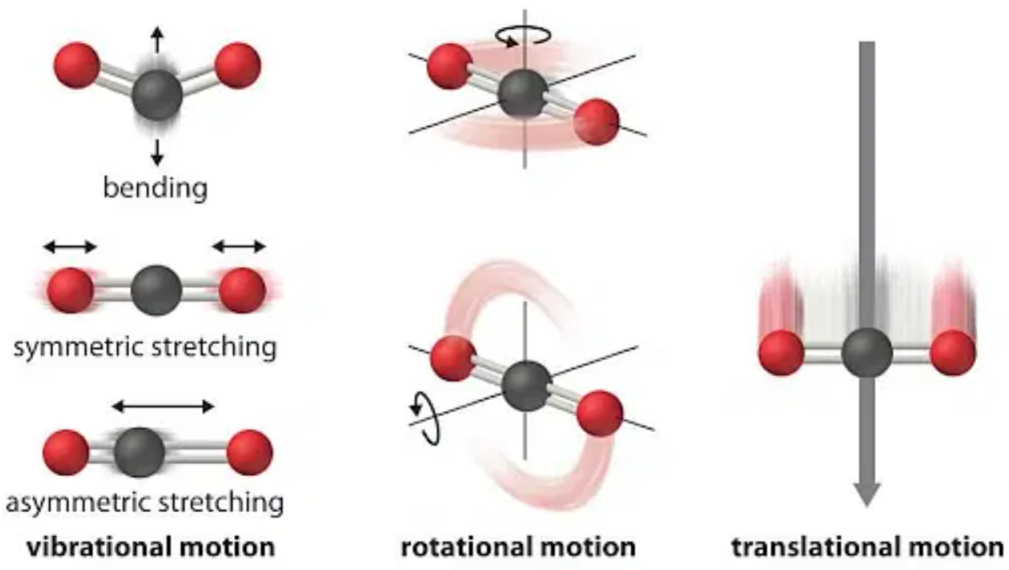

Діапазони енергій і часів, які відповідають електронним відповідають *електронним*, *коливальним*, *обертальним* і *поступальним* рухам молекули. Кожен із цих рухів є квантовим, тобто стаціонарні стани для цих рухів є розв'язанням якогось якогось рівняння Шредингера.

Але не тільки ЕМ хвилі можуть викликати зміну станів: якщо до молекули підходять інші молекули, то вони можуть механічно віддавати/приймати енергію відповідних рухі (а для багатоатомних молекул роль інших частинок можуть виконувати інші шматки/рухи цієї ж самої молекули).

γ-Випромінювання

$$\nu \geq 10^{19} \text{ Гц}$$

У цій області відбуваються здебільшого всілякі мегаенергетичні процеси, типу ядерних реакцій, випромінювання всяких космічних об'єктів і випромінювань всяких космічних об'єктів .... І це один із видів радіації, тому що у всіх хімічних сполук під час взаємодії з фотонами такої енергії відбувається вибивання електронів з різних енергетичних рівнів (іонізація).

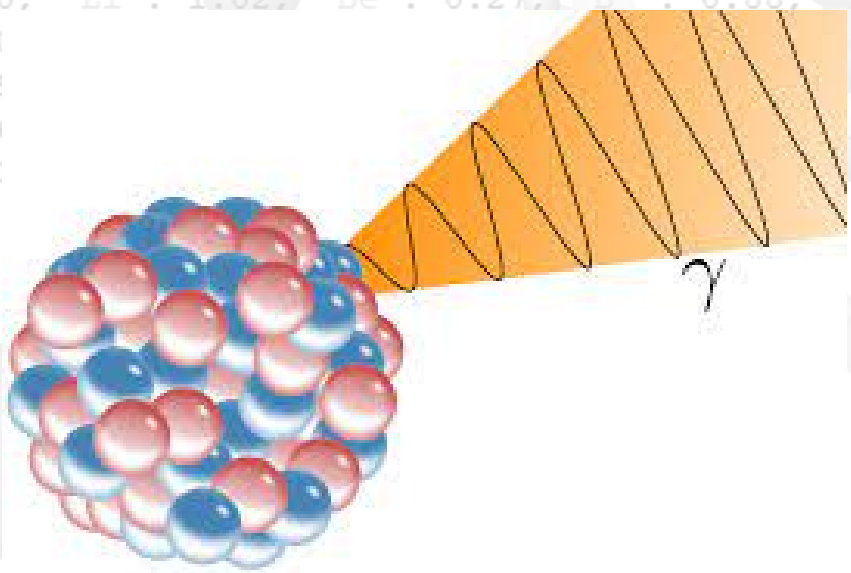

Рентгенівське випромінювання

$$10^{19} \geq \nu \geq 10^{16} \text{ Гц.}$$

Ця область спектра належить до переходів остовних електронів. Так, наприклад, рентгенівські трубки працюють за рахунок "звалювання"електронів з якого-небудь 2p-рівня в атомі на 1s. Таким чином, ця область відповідає енергіям і частотам руху остовних електронів в атомах/молекулах. Тут електрони мають характеристичні періоди обертання навколо ядер у районі долей ангстрема. Запам'ятати довжини хвиль цього діапазону можна з таких міркувань: рентгенівські промені можуть дифрагувати на кристалічних решітках, отже, довжина хвилі повинна відповідати але довжина хвилі має бути порівнянна з довжиною міжатомних відстаней. атомних відстаней. Характеристична довжина хімічного зв'язку — це 1 Å, що і є хорошою оцінкою для довжини хвилі рентгенівських променів, що лежать у діапазоні 10 нм – 10 пм.

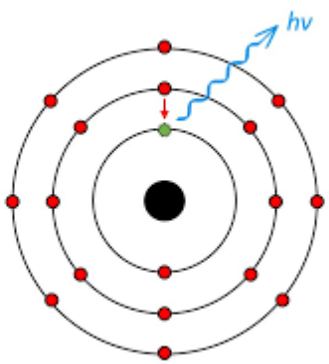

Ультрафіолетове та видиме випромінювання

$$10^{16} \geq \nu \geq 0.77 \cdot 10^{15} \text{ Гц}$$

$$0.77 \cdot 10^{15} \geq \nu \geq 0.43 \cdot 10^{15} \text{ Гц}$$

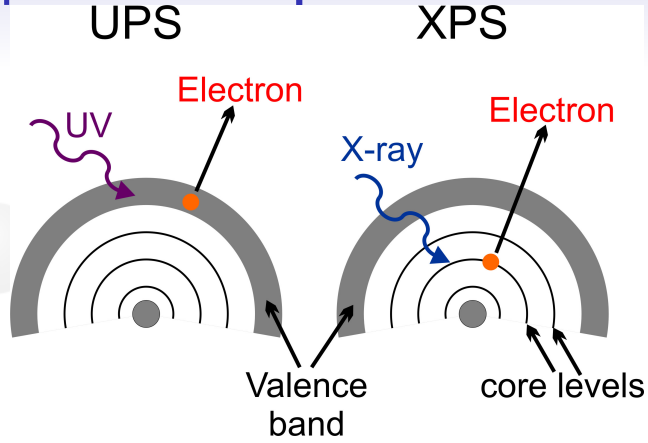

Тут уже відбуваються електронні переходи для валентних електронів. Зокрема UV/Vis спектрометри є незамінним атрибутом будь-якої органічної лабораторії. Вони дозволяють «бачити», наприклад, переходи в π-системах ароматичних молекул. І ми самі здатні бачити тільки в цьому вузькому шматочку всього неосяжного ЕМ-спектра, тому що процеси ізомеризації ретиналю в наших колбочках в очах ініціюються за рахунок електронного переходу, який розриває подвійний зв'язок C=C в молекулі, а це якраз валентні електрони.

Температура фотонів цього діапазону має порядок 10^4 K, що можна порівняти з температурою на поверхні Сонця. За наших, земних, умов, з температурами порядку 10^2 K, складно збудити електронні стани термічно, тобто якщо молекулу спеціально не злити і не тикати високочастотними фотонами або іншими високоенергетичними фотонами, або іншими високоенергетичними частинками, то вона перебуватиме в основному електронному стані.

Інфрачервоне випромінювання

$$0.43 \cdot 10^{15} \geq \nu \geq 0.3 \cdot 10^{12} \text{ Гц}$$

Тут, в основному, вотчина всяких коливальних переходів у молекулах. У дальній же області (за низьких частот) уже можна спостерігати обертання малих і дуже легких молекул, типу водню.

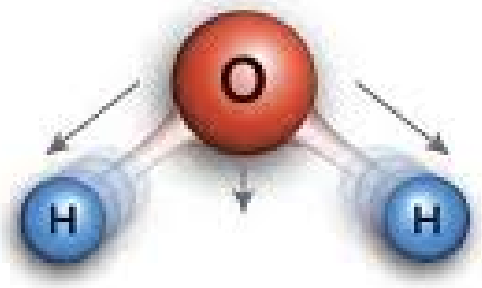

symmetric stretching

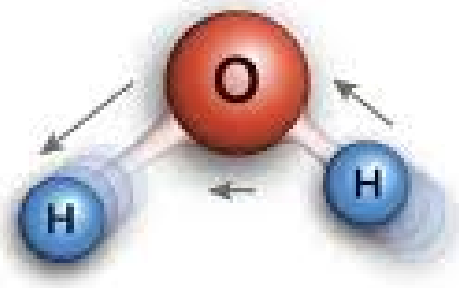

asymmetric stretching

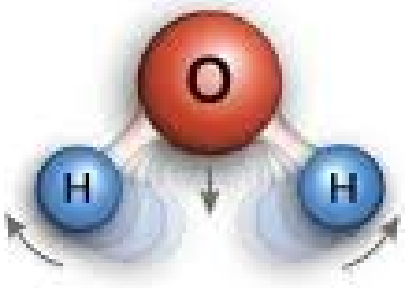

bending

Мікрохвильовий діапазон

$$0.3 \cdot 10^{12} \geq \nu \geq 0.3 \cdot 10^{9} \text{ Гц}$$

Тут відбуваються тільки обертальні переходи вільних молекул. Чим більша, розгалуженіша, важча молекула, тим нижча частота переходу. Часи обертальних рухів мають порядок від пікосекунд до долей мікросекунд.

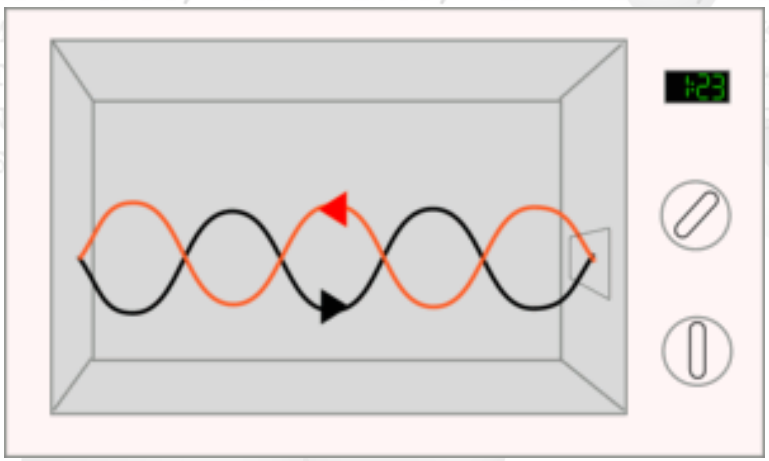

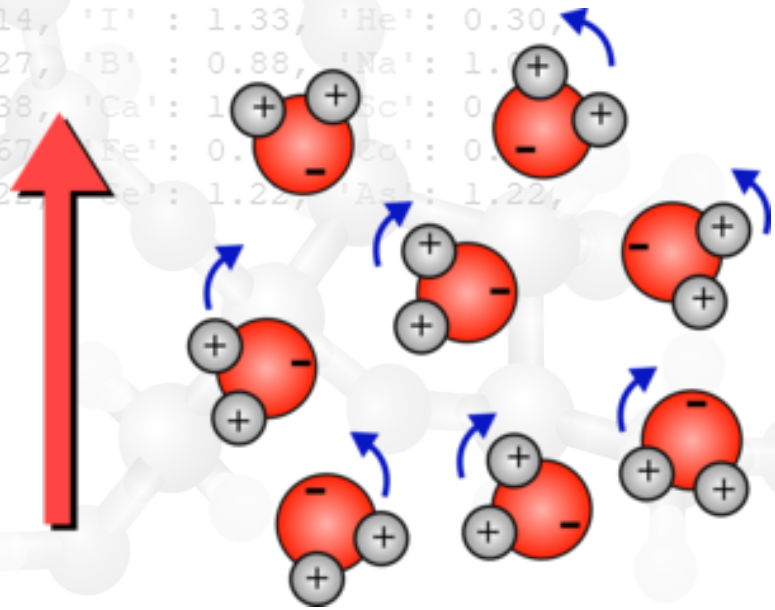

Шкала електромагнітних хвиль

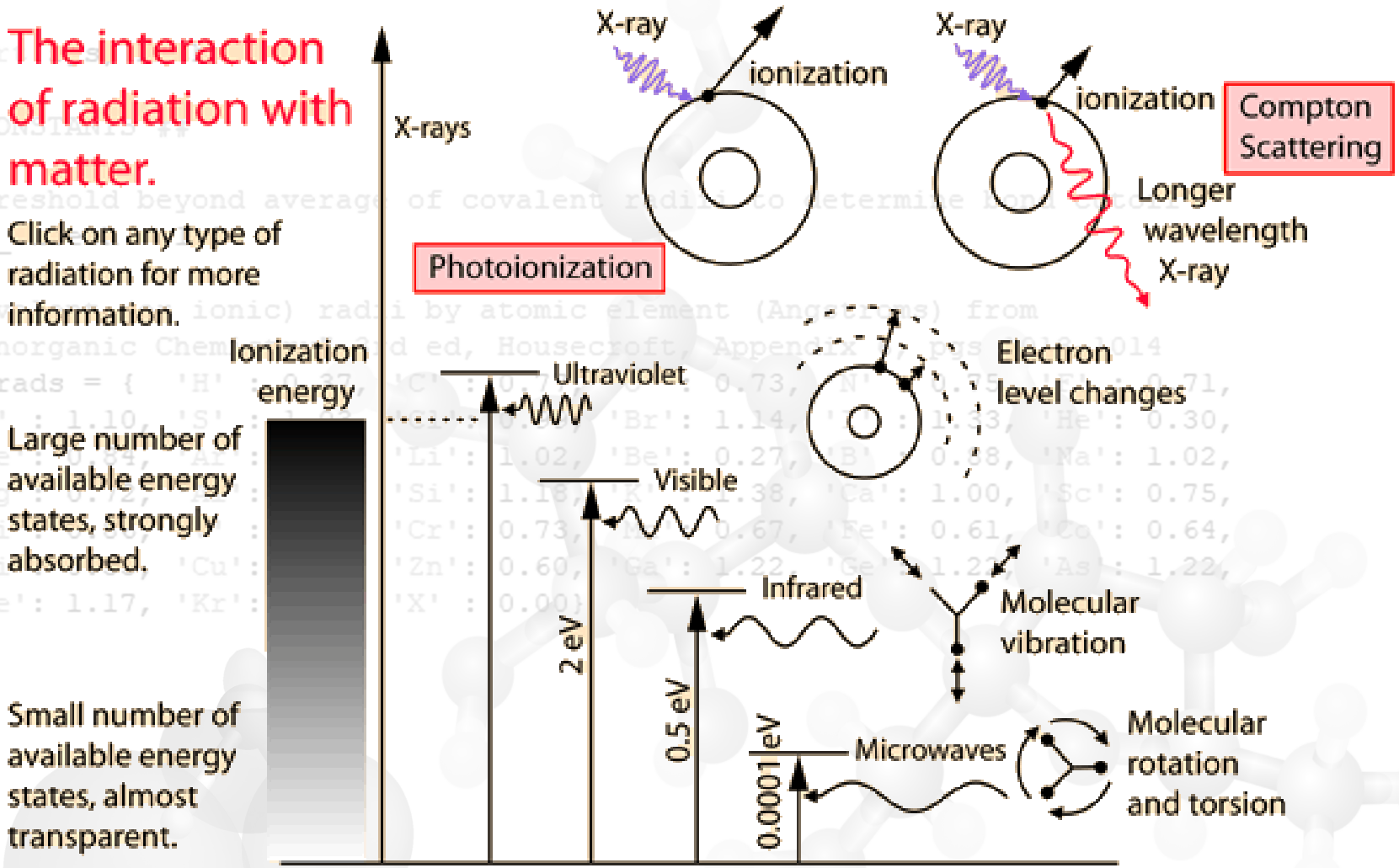

Спектроскопія

Тип спектроскопії	Переходи в молекулах.
Інфрачервона (ІЧ)	Коливальні та обертальні переходи в молекулах
Раманівська (Раман)	Обертальні та коливальні переходи в молекулах.
УФ/видима (UV/Vis)	Електронні переходи в атомах або молекулах.
Електронний парамагнітний резонанс (EPR)	Електронні переходи зі зміною спіна.
Ядерно-магнітний резонанс (ЯМР)	Переорієнтація ядерних магнітних моментів.