

```
import sys, math

## CONSTS ##

# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.5

# covalent (or ionic) radii by atom/element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed., Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
cov_rads = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 0.73, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,
    'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'He' : 0.30,
    'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1.00, 'Li' : 1.02, 'Be' : 0.27, 'B' : 0.88, 'Na' : 1.02,
    'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.17, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 0.75,
    'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.67, 'Fe' : 0.61, 'Co' : 0.64,
    'Ni' : 0.55, 'Cu' : 0.46, 'Zn' : 0.60, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22,
    'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'X' : 0.00}
```

Лекції з квантової хімії

Пономаренко С. М.

Що таке наближення Борна-Оппенгеймера?

Наближення Борна-Оппенгеймера

Метод аналізу молекулярних систем, який полягає тому, що у системі розділяють і окремо описують **ядерну підсистему** і **електронну підсистему**.

```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2
```



М. Борн та Р. Оппенгеймер

Дмитриев, Электрон глазами химика

... представления о химической связи между атомами, о геометрии молекулы, ее симметрии и топологии и многие другие **имеют смысл только в рамках определенных приближений**, вообще говоря, не вытекающих из основных (или, как часто говорят, первых) принципов квантовой механики.

... выбор приближения определяется не только характером постановки решаемой задачи, особенностями рассматриваемой системы, а также соображениями физического и математического порядка, но учитывает (чаще всего, неявно) весь рациональный опыт исторического развития данной предметной области ...

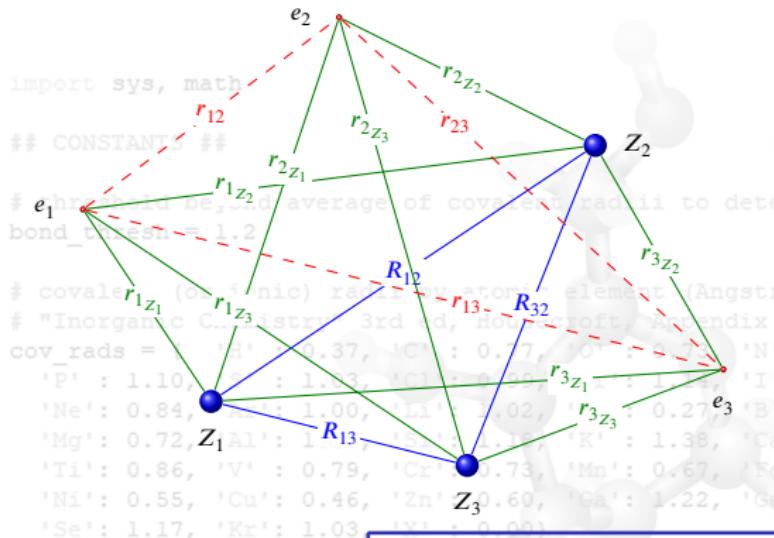
Гамільтоніан молекули

The diagram illustrates the relationship between atomic radii and bond lengths. Three atoms, Z_1 , Z_2 , and Z_3 , are arranged in a triangle. Green lines represent the covalent radius (r_{ij}) of atom i for bond ij . Red dashed lines represent the sum of the covalent radii (R_{ij}) for each bond. Blue lines represent the actual bond length between atoms i and j .

Квантова хімія розглядає молекулу як утворення з електронів та точкових ядер. Енергія молекули має складові, пов'язані з кінетичними енергіями кожного електрона та ядра, та з енергіями їхніх кулонівських взаємодій.

$$\hat{H}_{\text{mol}} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} = - \sum_{\alpha=1}^K \frac{1}{2M_\alpha} \vec{\nabla}_\alpha^2 - \frac{1}{2} \sum_i^N \vec{\nabla}_i^2 - \\ - \frac{1}{2} \sum_{\alpha}^K \sum_{\beta, \alpha \neq \beta}^K \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} - \sum_{\alpha}^K \sum_i^N \frac{Z_\alpha}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j, j \neq i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}.$$

Рівняння Шредінгера для молекули



Життя молекули в квантовій механіці описується її **хвильовою функцією** Ψ . Щоб її знайти — треба розв'язати стаціонарне **рівняння Шредінгера** на стани молекулярної системи.

$$\hat{H}_{\text{mol}} \Psi(\vec{\xi}, \vec{R}) = E \Psi(\vec{\xi}, \vec{R}),$$

де $\Psi = \Psi(\vec{\xi}, \vec{R})$ — хвильова функція такої системи є функцією координат (як просторових, так і спінових) всіх електронів $\vec{\xi} = (\vec{\xi}_1, \vec{\xi}_2, \dots, \vec{\xi}_N)$ та всіх ядер $\vec{R} = (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_K)$

Кінетична енергія ядер — збурення

```
import sys, math
```

Ядра істотно важче, ніж електрони.

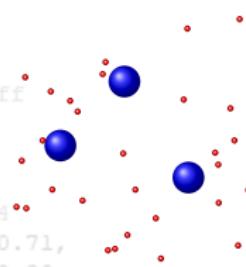
Співвідношення між масою протона і електрона:

```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2
```

$$\frac{M}{m} \approx 1836.$$

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
cov_rads = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 0.73, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,
    'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'He' : 0.30,
    'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1.00, 'Li' : 1.02, 'Be' : 0.27, 'B' : 0.88, 'Na' : 1.02,
```

Існування молекули як єдиного цілого — рівність імпульсів всіх ядер та електронів $p_n = p_e$, і при суттєвій різниці мас підсистем, їх кінетичні енергії мають суттєво відрізнятись $T_n \ll T_e$, тобто кінетичну енергію ядер \hat{T}_n в гамільтоніані можна вважати **збуренням** і знехтувати рухом ядер на фоні руху електронної підсистеми.



Електронний гамільтоніан

Нехтуючи кінетичною енергією ядер у нас залишився недогризок — гамільтоніан **електронної підсистеми**:

```
import sys, math

## CONSTANTS ##
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2
```

$$\hat{H}_e(\vec{R}) = \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee},$$

Для такого гамільтоніана сформулювалося електронне рівняння Шредін'єра:

```
# cov_rads (or ionic radii) by atomic element (Angstroms) from
# "Handbook of Chemistry and Physics", Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
cov_rads = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
    'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'B': 1.14, 'I': 1.53, 'Br': 1.30,
    'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Al': 1.30, 'Mg': 0.72, 'Li': 0.77, 'Na': 1.02,
    'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.61, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,
    'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,
    'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00}
```

де $\Phi(\xi | \vec{R})$ — електронна функція, явно залежить від змінних всіх електронів і визначається при кожному фіксованому положенні ядер.

Залежність від ядерних змінних як від параметрів підкреслена в запису функції відділенням їх від електронних змінних вертикальної рисою.

Електронна задача

Квантова хімія

import sys, math
 Рівняння Шредінгера для електронної задачі:

CONSTANTS

```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2
```

$$\hat{H}_e(\vec{R})\Phi_m(\xi \mid \vec{R}) = E_{e,m}(\vec{R})\Phi_m(\xi \mid \vec{R})$$

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
cov_radii = {
```

Це рівняння, що визначає стан електронної підсистеми при кожній фіксованій конфігурації ядер, називається електронним рівнянням, а енергія $E_e(\vec{R})$ — електронним термом молекули.

Власні значення електронного гамільтоніана $E_e(\vec{R})$ — функції положень ядер!

Пошук розв'язків цієї задачі — парафія квантової хімії!

Наближення Борна-Оппенгеймера

Розв'язавши електронну задачу — переходятъ до розв'язку ядерної задачі.

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# Точну функцію молекулярної системи можна представити у базисі електронних
# ядерних функцій:
```

$$\Psi(\vec{\xi}, \vec{R}) = \sum_m^{\infty} \Psi_m(\vec{R}) \Phi_m(\vec{\xi} | \vec{R}).$$

де коефіцієнти розкладання $\Psi_m(\vec{R})$ — хвильові функції ядерної підсистеми.

З фізичної точки зору це означає, що кожному m -му стану $\Phi_m(\vec{\xi} | \vec{R})$ електронної підсистеми відповідає свій m -ий стан $\Psi_m(\vec{R})$ ядерної підсистеми.

В наближенні малості кінетичної енергії ядер (всі можливі електронні стани відповідають лише одній ядерній конфігурації)

$$\Psi(\vec{\xi}, \vec{R}) \approx \Psi(\vec{R}) \Phi(\vec{\xi} | \vec{R}).$$

Розділення змінних в молекулярному рівнянні

Рівняння Шредінгера для молекулярної системи з урахуванням наближення БО:

$$(\hat{T}_n + \hat{H}_e)\Psi(\vec{R})\Phi(\vec{\xi} | \vec{R}) = E\Psi(\vec{R})\Phi(\vec{\xi} | \vec{R})$$

import sys, math

Домножимо на $\Phi^*(\vec{\xi} | \vec{R})$ і проінтегруємо за електронним координатам:

CONSTANTS

$$\underbrace{\left\langle \Phi(\vec{\xi} | \vec{R}) | \hat{T}_n + \hat{H}_e | \Psi(\vec{R})\Phi(\vec{\xi} | \vec{R}) \right\rangle_e}_{\text{bond_thresh} = 1.2} = \underbrace{E \left\langle \Phi_k(\vec{\xi} | \vec{R}) | \Psi(\vec{R})\Phi(\vec{\xi} | \vec{R}) \right\rangle_e}_{E\Psi}$$

covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from

"Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014

Отримаємо:

$$\underbrace{\left\langle \Phi | \hat{T}_n | \Psi \Phi \right\rangle_e}_{E_e\Psi} + E_e\Psi = E\Psi.$$

Розглянемо вираз:

$$\hat{T}_n(\Phi\Psi) = \Phi\hat{T}\Psi + (\hat{T}\Phi)\Psi - \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}\Psi \nabla_{\alpha}\Phi$$

і підставимо в попереднє рівняння

$$\left\langle \Phi | \hat{T} | \Psi \Phi \right\rangle = \underbrace{\left\langle \Phi | \Phi \right\rangle}_{=1} \hat{T}\Psi + \left\langle \Phi | \hat{T} | \Phi \right\rangle \Psi - \frac{1}{M_{\alpha}} \underbrace{\left\langle \Phi | \nabla_{\alpha}\Phi \right\rangle}_{=0 \text{ в силу } \nabla_{\alpha}\langle \Phi | \Phi \rangle = 0} \nabla_{\alpha}\Psi$$

Інтеграл $\left\langle \Phi | \hat{T}_n | \Phi \right\rangle_e \approx 0$ у випадку, якщо різниця між сусідніми електронними станами велика $|E_a - E_i| \gg 1$, тому

$$(\hat{T}_n + E_e)\Psi = E\Psi$$

Ядерна задача

Рівняння для ядерних хвильових функцій $\Psi(\vec{R})$:

```
import sys, math
## CONSTANTS ##
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cut-off
bond_thresh = 1.2
```

$$\left(\hat{T}(\vec{R}) + E_{e,k}(\vec{R}) \right) \Psi(\vec{R}) = E \Psi(\vec{R})$$

Гамільтоніан наближення $\hat{H}_{\text{ВО}} = \hat{T}(\vec{R}) + E_e(\vec{R})$ визначає рух ядерної підсистеми під дією електронів. Складається з кінетичної енергії ядер $\hat{T}(\vec{R})$ і ефективного потенціалу $E_e(\vec{R})$, який створюють електрони.

Все внутрішнє «копирсання» електронів, вся кулонівська кухня, для ядер накрита «килимом»: ядра відчувають лише деяку поверхню потенціальної енергії (ППЕ) $E_e(\vec{R})$, а звідки вона береться — вони навіть не в курсі.

Для електронів картина інша: вони настільки швидкі, що бачать лише великі ядра, які стоять на місці і приймають деякий стаціонарний стан. При зміщеннях ядер, електрони швидко приймають найбільш вигідне положення, не змінюючи свій стан.

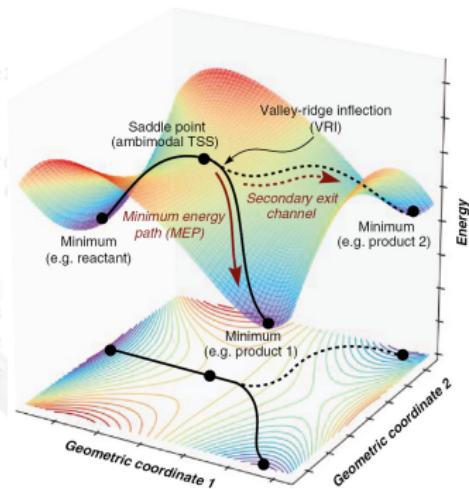
Поверхня потенціальної енергії

Графічний вигляд цієї гіперповерхні $E_e(\vec{R})$ з конфігураційному просторі $3K$ координат називається **поверхнею потенціальної енергії (ППЕ)** молекули.

CONSTANTS

```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond length
```

Геометричний образ цієї поверхні в багатовимірному просторі, що визначають ядерну конфігурацію, побудувати не можна, однак можна розглядати окремі перерізи або проекції на ту чи іншу координатну площину.



Поверхня потенціальної енергії

Теорема Гельмана-Фейнмана. Внутрішні координати молекули

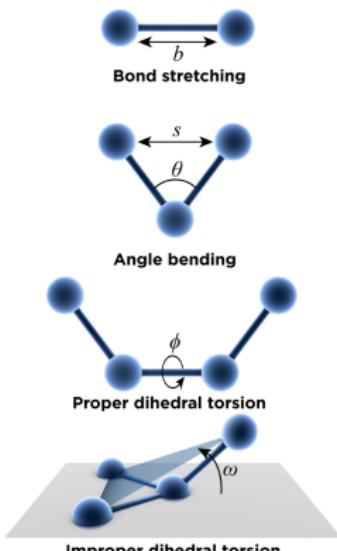
Внутрішні координати q_i — набір усіх довжин зв'язків, валентних кутів та торсіонних кутів. Число внутрішніх координат $3K - 6$ (а для лінійних молекул $3K - 5$).

```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_toler = 1.2
```

$$F_i = \frac{\partial E}{\partial q_i} = \left\langle \Phi \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial q_i} \right| \Phi \right\rangle$$

```
# covalent (or ionic) radii for each element (Angstroms)
# "Inorganic Chemistry reference values", Appendix 6, p
cov_rads = { 'H': 0.37, 'O': 0.77, 'Cl': 1.00, 'Br': 1.38, 'I': 1.62, 'F': 0.73, 'N': 0.75, 'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.44, 'F': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Li': 1.02, 'Be': 0.27, 'B': 0.72, 'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'K': 1.38, 'Ca': 1.32, 'Fe': 0.95, 'Ge': 1.15, 'As': 1.03, 'Se': 1.14, 'Kr': 1.03, 'Xe': 1.22 }
```

- Точки в ядерному конфігураційному просторі, де $F_i = 0$, для всіх ядер — стаціонарні точки на ППЕ.
- Сили, що діють на ядро в молекулі, є точно класичними електростатичними силами, що виникають із-за взаємодії зарядів ядер та електронів (електростатична теорема).



Поверхня потенціальної енергії

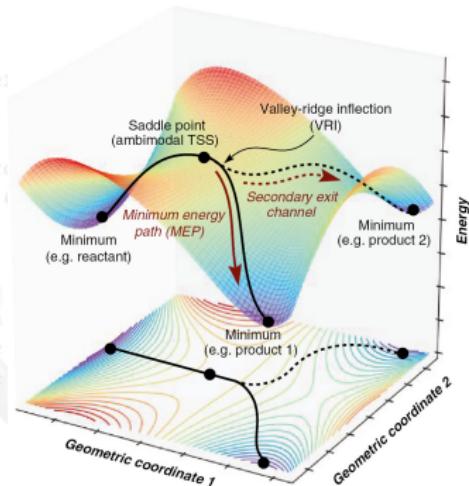
Матриця Гессе — матриця кривизни ППЕ

Тип стаціонарної точки визначається матрицею других

похідних, яка називається матрицею Гессе.

`## CONSTANTS ##`

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E_e}{\partial q_1^2} & \frac{\partial^2 E_e}{\partial q_1 \partial q_2} & \dots & \frac{\partial^2 E_e}{\partial q_1 \partial q_n} \\ \frac{\partial^2 E_e}{\partial q_2 \partial q_1} & \frac{\partial^2 E_e}{\partial q_2^2} & \dots & \frac{\partial^2 E_e}{\partial q_2 \partial q_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 E_e}{\partial q_n \partial q_1} & \frac{\partial^2 E_e}{\partial q_n \partial q_2} & \dots & \frac{\partial^2 E_e}{\partial q_n^2} \end{bmatrix}$$



- локальні мінімуми на потенціальної поверхні — відповідають метастабільним конфігураціям молекули.
- абсолютний мінімум — найстійкішою (стабільною) конфігурацією — основного стану системи.
- сідлові точки — відповідають перехідним станам.

Поверхня потенціальної енергії

Оптимізація структури молекули

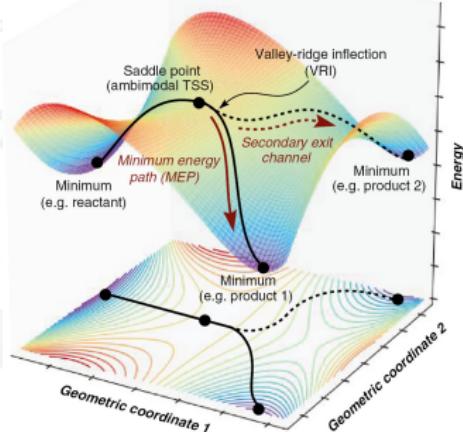
Структура молекули — локальний або глобальний мінімум на ППЕ. Пошук мінімуму — оптимізація структури молекули.

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond average of covalent radii to determine
```

Мінімуми на ППЕ відповідають рівноважним міжядерним відстаням (довжини хімічних зв'язків), певним валентним і двогранним кутам, які в свою чергу характеризують молекулярну структуру — геометричний образ, що використовується при описі будови молекули в класичній механіці.

Початкова геометрія молекули може бути вибрана на основі хімічних міркувань.



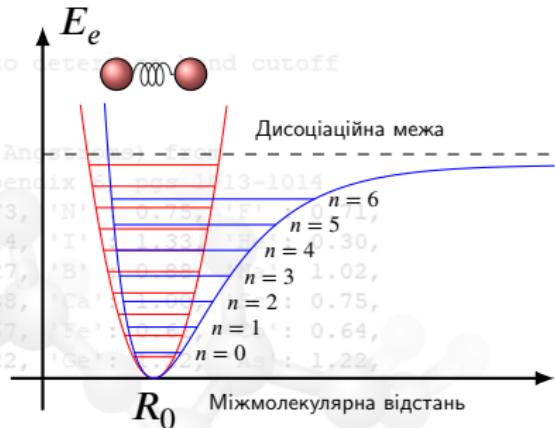
Поверхня потенціальної енергії

Матриця Гессе — матриця силових констант молекули

За фізичним змістом матриця Гессе — є матрицею силових

```
import sys, math
## CONSTANTS ##
# threshold to end average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_threshold = 0.75
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstrom)
# "Inorganic Chemistry" 4th ed. Housecroft, Appendix
cov_rads = { 'H' : 0.35, 'C' : 0.77, 'O' : 0.73,
             'N' : 0.75, 'F' : 0.71, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.13, 'I' : 1.014,
             'P' : 1.10, 'S' : 0.84, 'Ar' : 1.07, 'Li' : 1.02, 'B' : 0.27,
             'Ne' : 0.84, 'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.00, 'Si' : 1.16, 'K' : 1.38,
             'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.67, 'Mn' : 0.75,
             'Ni' : 0.55, 'Cu' : 0.66, 'Zn' : 0.60, 'Fe' : 0.64,
             'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'Xe' : 1.22, 'Ge' : 1.22 }

def matrix_Hesse():
    n = len(cov_rads)
    Hesse_matrix = [[0 for j in range(n)] for i in range(n)]
    for i in range(n):
        for j in range(n):
            if i == j:
                Hesse_matrix[i][j] = -2 * cov_rads[cov_rads.keys()[i]]**2 / bond_threshold
            else:
                Hesse_matrix[i][j] = cov_rads[cov_rads.keys()[i]]**2 / cov_rads[cov_rads.keys()[j]]**2
    return Hesse_matrix
```



У гармонічному наближенні компоненти діагоналізованої матриці в точці мінімуму визначають енергії і власні частоти коливань ядер:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega$$

Що не описується наближенням БО?

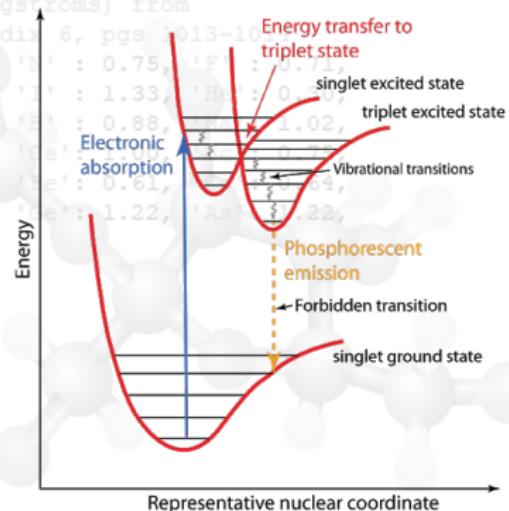
Вібронний зв'язок в молекулі

Якщо енергія ядерних коливань порівнянна з різницею енергій основного та збуджених електронних станів — виникають **вібронні стани**, які залежать від взаємодії електронної та ядерної підсистем: **адіабатичний потенціал втрачає свій фізичний сенс**, електронний рух невід'ємний від ядерного.

- **Принцип Франка-Кондона** — при

електронних переходах положення атомів фіксовані (вертикальний перехід). Після переходу геометрія молекули релаксує.

- **Ефекти Яна-Теллера** — зниження симетрії ядерної конфігурації при виродженні хвильової функції електронної підсистеми, що проявляється у геометричному спотворенні молекул.



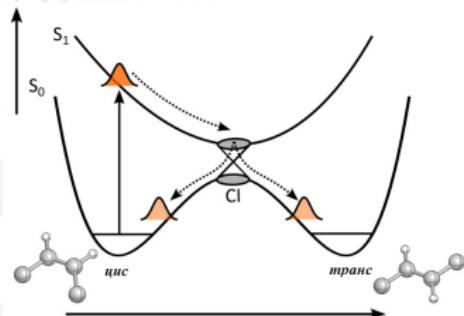
Що не описується наближенням БО?

Ефект Яна-Теллера — конічний перетин

Конічний перетин — це перетин двох або більшого числа

```
import sys, math
# Константи
bond_thresh = 1.2
# та зниження симетрії, при цьому виродження
# здійснюється, а поверхня потенційної енергії розщеплюється на
# дві.
```

- Після поглинання фотона геометрія молекули поступово змінюється у напрямку до мінімуму на ППЕ збудженого стану;
- Через конічний перетин відбувається перехід з ППЕ збудженого стану на ППЕ основного;
- Геометрія молекули поступово змінюється у напрямку до мінімума на ППЕ основного стану (утворюється цис- або транс-ізомери).



Конічні перетини також називають **молекулярними лійками** або **диявольськими точками**, оскільки вони стали усталеною парадигмою для розуміння механізмів реакцій в фотохімії, настільки ж важливі, як перехідні стани в термічній хімії.

Висновки

Поняття структури молекули можливе лише в рамках наближення Борна-Оппенгеймера.

Наближення дозволяє розділити змінні в молекулярному гамільтоніані і, як наслідок, розділити молекулярну систему на електронну та ядерну підсистеми.

Енергія електронної підсистеми є потенціалом для ядерної підсистеми.

Геометричний образ функції енергії електронної підсистеми є гіперповерхнею в конфігураційному просторі ядерних координат. Характеристики цієї поверхні дозволяють обчислювати властивості молекули.

Наближення несправедливе якщо енергія ядерних коливань співмірна з різницею енергій основного і збудженого електронних станів.