

Bornova-Oppenheimerova aproximace

Kvantová chemie

Lekce 8

Osnova

1. Bornova-Oppenheimerova aproximace
2. Nadplocha potenciální energie (PES)
3. Použití PES I: stacionární body
4. Použití PES II: vibrace molekul
5. Kontext

Bornova-Oppenheimerova aproximace

Hamiltonův operátor pro více atomů

(X-reprezentace)

$$\hat{H} = \sum_{K=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2M_K} \Delta_K \right) + \sum_{k=1}^n \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_k \right) + \hat{V}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N)$$

Bornova-Oppenheimerova aproximace

$$M_K \rightarrow +\infty, \text{ tedy } \hat{H} \rightarrow \hat{H}_e = \sum_{k=1}^n \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_k \right) + \hat{V}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N)$$

Elektronová Schrödingerova rovnice

$$\hat{H}_e \Phi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) = E_e(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) \Phi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N)$$

Poznámka: Pozor! Ve \hat{V} (a tedy i v E_e) je zahrnuta i vzájemná interakce jader.

Nadplocha potenciální energie

PES (*Potential Energy Surface*)

- $W(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) = E_e(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N)$
- E_e získáme řešením elektronové Schrödingerovy rovnice
 - základní stav, excitované stavy
- interpretace: jádra se pohybují v poli zadaném potenciálem W
 - elektronový stav (obvykle základní) se nemění
- použití
 - výpočet *on-the-fly* (pomocí metod kvantové chemie)
 - výpočet pomocí metod kvantové chemie pro reprezentativní vzorek konfigurací a následná analytická reprezentace
 - regresní modely
 - metody strojového učení (umělé neuronové sítě, symbolická regrese + genetické programování, *support-vector-machines*, *kernel regression*, ...)
 - kombinované metody *on-the-fly* (nižší přesnost) a strojového učení (zpřesnění)

Nadplocha potenciální energie

Pohyb jader

- kvantový popis

- $\hat{H}_{\text{jad}} = \sum_{K=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2M_K} \Delta_K \right) + W(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) \rightarrow$ stacionární/nestacionární Schrödingerova rovnice

- klasický popis

- $\vec{F}_K = -\nabla_K W \rightarrow$ klasické pohybové rovnice (Newtonovy, kanonické Hamiltonovy, ...)

Použití PES I: stacionární body

Stacionární body

- pro každé K : $\nabla_K W = 0$
- klasifikace dle definitnosti Hessovy matice $\mathcal{H}_{ij} = \frac{\partial^2 W}{\partial q_i \partial q_j}$ ($\mathbf{q} = [\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N] \in \mathbb{R}^{3N}$)
 - lokální maxima („negativně definitní“ \mathcal{H})
 - lokální minima („pozitivně definitní“ \mathcal{H}) – rovnovážné struktury
 - sedlové body („indefinitní“ \mathcal{H}) – tranzitní struktury

Definitnost Hessovy matice

- vlastní čísla
- 6 (5 pro lineární molekuly) nulových (translace a rotace)
- ostatní (deformace, vibrace)
 - záporná – „negativně definitní“
 - kladná – „pozitivně definitní“
 - kladná i záporná – „indefinitní“
 - 1 záporné, ostatní kladná – sedlový bod řádu 1 (reakční cesta, reakční koordináta)

Použití PES I: stacionární body

Lokální minima

- optimalizační problém
 - nelineární rovnice $\nabla_K W = 0$
 - lokální (spádové) metody – např. gradientní metody
 - globální metody – obvykle stochastické (simulované žíhání, evoluční/genetické algoritmy, hejnové algoritmy)
- využití
 - struktura molekul a molekulových komplexů
 - termodynamické vlastnosti (tuhých) molekul
 - **rotační stupně volnosti**: struktura → moment setrvačnosti → **rotační stavová suma**

Sedlové body (1. řádu)

- komplikovaný problém
 - řada sofistikovaných metod dokumentovaných v (časopisecké) literatuře
- využití
 - energetické bariéry mezi reaktanty a produkty reakcí
 - rychlosti chemických reakcí

Použití PES I: stacionární

Lokální minima

- optimalizační problém
 - nelineární rovnice $\nabla_K W = 0$
 - lokální (spádové) metody – např. gradientní metody
 - globální metody – obvykle stochastické (simulované)
- využití
 - struktura molekul a molekulových komplexů
 - termodynamické vlastnosti (tuhých) molekul
 - **rotační stupně volnosti**: struktura → moment setrvačnosti → **rotační stavová suma**

Stavová suma N nerozlišitelných (neinteragujících) molekul

$$Z = \frac{1}{N!} z^N$$

$$z = z_e z_t z_r z_v$$

$$z_* = \sum_j g_j^* \exp(-E_j^*/k_B T)$$

Rotační stavová suma

dvoatomové (lineární) molekuly

$$z_r = \sum_J (2J + 1) \exp(-E_J^r/k_B T), E_J^r = J(J + 1)\hbar^2/2I$$

$$z_r \approx (k_B T)/(\hbar^2/2I)$$

víceatomové (nelineární) molekuly

$$z_r \approx \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \sqrt{\frac{(k_B T)^3}{(\hbar^2/2I_1)(\hbar^2/2I_2)(\hbar^2/2I_3)}}$$

Sedlové body (1. řádu)

- komplikovaný problém
 - řada sofistikovaných metod dokumentovaných v (časopisecké) literatuře
- využití
 - energetické bariéry mezi reaktanty a produkty reakcí
 - rychlosti chemických reakcí

Použití PES I: stacionární body

Lokální minima

- optimalizační problém
 - nelineární rovnice $\nabla_K W = 0$
 - lokální (spádové) metody – např. gradientní metody
 - globální metody – obvykle stochastické (simulované žíhání, evoluční/genetické algoritmy, hejnové algoritmy)
- využití
 - struktura molekul a molekulových komplexů
 - termodynamické vlastnosti (tuhých) molekul
 - **rotační stupně volnosti**: struktura → moment setrvačnosti → **rotační stavová suma**

Sedlové body (1. řádu)

- komplikovaný problém
 - řada sofistikovaných metod dokumentovaných v (časopisecké) literatuře
- využití
 - energetické bariéry mezi reaktanty a produkty reakcí
 - rychlosti chemických reakcí

Použití PES II: vibrace molekul

Malé kmity kolem rovnovážné konfigurace

- kvadratické přiblížení W na okolí rovnovážné konfigurace (**harmonická aproximace**)

$$W(\mathbf{q}_0 + \mathbf{u}) \approx W(\mathbf{q}_0) + \sum_{k=1}^{3N} \frac{\partial W}{\partial q_k}(\mathbf{q}_0) u_k + \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^{3N} \frac{\partial^2 W}{\partial q_j \partial q_k}(\mathbf{q}_0) u_j u_k \rightarrow \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^{3N} W_{jk} u_j u_k$$

- vlastní módy

- $\mathbf{Q}^T \cdot \mathbf{W} \cdot \mathbf{Q} = \text{diag}(\lambda_1, \dots, \lambda_{3N-6}, 0, 0, 0, 0, 0, 0)$, kde \mathbf{Q} je ortogonální matice [$\mathbf{Q} \cdot \mathbf{Q}^T = \mathbf{1}$],

případně $\mathbf{Q}^T \cdot \mathbf{W} \cdot \mathbf{Q} = \text{diag}(\lambda_1, \dots, \lambda_{3N-5}, 0, 0, 0, 0, 0)$ pro lineární molekuly

- $W(\mathbf{q}_0 + \mathbf{u}) = \frac{1}{2} \mathbf{u}^T \cdot \mathbf{W} \cdot \mathbf{u} = \frac{1}{2} \mathbf{u}^T \cdot (\mathbf{Q} \cdot \mathbf{Q}^T) \cdot \mathbf{W} \cdot (\mathbf{Q} \cdot \mathbf{Q}^T) \cdot \mathbf{u} = \frac{1}{2} \mathbf{u}^T \cdot \mathbf{Q} \cdot (\mathbf{Q}^T \cdot \mathbf{W} \cdot \mathbf{Q}) \cdot \mathbf{Q}^T \cdot \mathbf{u} \approx \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6(5)} \lambda_k v_k^2$,
kde $\mathbf{v} = \mathbf{Q}^T \cdot \mathbf{u}$ (soustava nezávislých lineárních harmonických oscilátorů)

Využití

- vibrační vlnové funkce
- termodynamické vlastnosti (slabě „netuhých“) molekul
 - vibrační stupně volnosti**: Hessova matice \rightarrow vlastní vibrační frekvence \rightarrow **vibrační stavová suma**

Použití PES II: vibrace molekul

Malé kmity kolem rovnovážné konfigurace

- kvadratické přiblížení W na okolí rovnovážné konfigurace (**harmonická aproximace**)

$$W(\mathbf{q}_0 + \mathbf{u}) \approx W(\mathbf{q}_0) + \sum_{k=1}^{3N} \frac{\partial W}{\partial q_k}(\mathbf{q}_0) u_k + \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^{3N} \frac{\partial^2 W}{\partial q_j \partial q_k}(\mathbf{q}_0) u_j u_k \rightarrow \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^{3N} W_{jk} u_j u_k$$

- vlastní módy

- $\mathbf{Q}^T \cdot \mathbf{W} \cdot \mathbf{Q} = \text{diag}(\lambda_1, \dots, \lambda_{3N-6}, 0, 0, 0, 0, 0, 0)$, kde \mathbf{Q} je ortogonální matice [$\mathbf{Q} \cdot \mathbf{Q}^T = \mathbf{1}$],

případně $\mathbf{Q}^T \cdot \mathbf{W} \cdot \mathbf{Q} = \text{diag}(\lambda_1, \dots, \lambda_{3N-5}, 0, 0, 0, 0, 0)$ pro lineární molekuly

- $W(\mathbf{q}_0 + \mathbf{u}) = \mathbf{u}^T \cdot \mathbf{W} \cdot \mathbf{u} = \mathbf{u}^T \cdot (\mathbf{Q} \cdot \mathbf{Q}^T) \cdot \mathbf{W} \cdot (\mathbf{Q} \cdot \mathbf{Q}^T) \cdot \mathbf{u} = \mathbf{u}^T \cdot \mathbf{Q} \cdot (\mathbf{Q}^T \cdot \mathbf{W} \cdot \mathbf{Q}) \cdot \mathbf{Q}^T \cdot \mathbf{u} \approx \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6(5)} \lambda_k v_k^2$,
kde $\mathbf{v} = \mathbf{Q}^T \cdot \mathbf{u}$ (soustava nezávislých lineárních harmonických oscilátorů)

Využití

- vibrační vlnové funkce
- termodynamické vlastnosti (slabě „netuhých“) molekul
 - vibrační stupně volnosti**: Hessova matice \rightarrow vlastní vibrační frekvence \rightarrow **vibrační stavová suma**

$$z = z_e z_t z_r z_v$$

$$z_v \approx \exp(-E_0/k_B T) \prod_k \frac{1}{1 - \exp(-\hbar \omega_k / k_B T)}$$

Kontext (nad rámeček B-O aproximace a zpět)

Obecná SR

$$\hat{H}\varphi(\vec{r}_k, \vec{R}_K, t) = i\hbar \frac{\partial \varphi(\vec{r}_k, \vec{R}_K, t)}{\partial t}$$

- $\varphi(\vec{r}_k, \vec{R}_K, t) \equiv \varphi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N, t)$
- $\hat{H} = \underbrace{\sum_{K=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2M_K} \Delta_K \right)}_{\hat{T}_{\text{jad}}} + \underbrace{\sum_{k=1}^n \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_k \right) + \hat{V}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N)}_{\hat{H}_e} \equiv \hat{T}_{\text{jad}} + \hat{H}_e$
- $\hat{H}_e \Phi_{e\alpha}(\vec{r}_k, \vec{R}_K) = E_{e\alpha}(\vec{R}_K) \Phi_{e\alpha}(\vec{r}_k, \vec{R}_K)$

B-O separace

$$\varphi(\vec{r}_k, \vec{R}_K, t) = \sum_{\alpha} \chi_{\alpha}(\vec{R}_K, t) \Phi_{e\alpha}(\vec{r}_k, \vec{R}_K)$$

Kontext (nad rámec B-O aproximace a zpět)

Po dosazení ...

$$\hat{T}_{\text{jad}}\chi_\beta + \sum_\alpha (\hat{c}_{\beta\alpha} + \delta_{\beta\alpha} E_{e\alpha})\chi_\alpha = i\hbar \frac{\partial \chi_\beta}{\partial t}$$

$$\hat{c}_{\beta\alpha} = \langle \Phi_{e\beta} | \hat{T}_{\text{jad}} | \Phi_{e\alpha} \rangle - \sum_{K=1}^N \frac{\hbar^2}{M_K} \langle \Phi_{e\beta} | \nabla_K \Phi_{e\alpha} \rangle \cdot \nabla_K$$

Aproximace

- $\hat{c}_{\beta\alpha} = 0$ (**Bornova-Oppenheimerova**)

$$(\hat{T}_{\text{jad}} + E_{e\beta})\chi_\beta = i\hbar \frac{\partial \chi_\beta}{\partial t} \rightarrow \left[\sum_{K=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2M_K} \Delta_K \right) + W_\beta \right] \chi_\beta = i\hbar \frac{\partial \chi_\beta}{\partial t}$$

- $\hat{c}_{\beta\alpha} = 0$ pro $\beta \neq \alpha$ (**adiabatická**)

$$(\hat{T}_{\text{jad}} + E_{e\beta} + c_{\beta\beta})\chi_\beta = i\hbar \frac{\partial \chi_\beta}{\partial t} \rightarrow \left[\sum_{K=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2M_K} \Delta_K \right) + (W_\beta + c_{\beta\beta}) \right] \chi_\beta = i\hbar \frac{\partial \chi_\beta}{\partial t}$$

$$\hat{c}_{\beta\beta} = \left[\Phi_{e\beta} \in \mathbb{R} \Rightarrow \langle \Phi_{e\beta} | \nabla_K \Phi_{e\beta} \rangle = 0 \right] = \langle \Phi_{e\beta} | \hat{T}_{\text{jad}} | \Phi_{e\beta} \rangle = c_{\beta\beta} \quad (\text{reálné korekce } W_\beta)$$

Kontext (nad rámec Born-Oppenheimerovy teorie a zpět)

obecně změna elektronového stavu během časového vývoje

Po dosazení ...

$$\hat{T}_{\text{jad}}\chi_{\beta} + \sum_{\alpha} (\hat{c}_{\beta\alpha} + \delta_{\beta\alpha} E_{e\alpha})\chi_{\alpha} = i\hbar \frac{\partial \chi_{\beta}}{\partial t}$$

$$\hat{c}_{\beta\alpha} = \langle \Phi_{e\beta} | \hat{T}_{\text{jad}} | \Phi_{e\alpha} \rangle - \sum_{K=1}^N \frac{\hbar^2}{M_K} \langle \Phi_{e\beta} | \nabla_K \Phi_{e\alpha} \rangle \cdot \nabla_K$$

Aproximace

- $\hat{c}_{\beta\alpha} = 0$ (**Bornova-Oppenheimerova**)

$$(\hat{T}_{\text{jad}} + E_{e\beta})\chi_{\beta} = i\hbar \frac{\partial \chi_{\beta}}{\partial t} \rightarrow \left[\sum_{K=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2M_K} \Delta_K \right) + W_{\beta} \right] \chi_{\beta} = i\hbar \frac{\partial \chi_{\beta}}{\partial t}$$

- $\hat{c}_{\beta\alpha} = 0$ pro $\beta \neq \alpha$ (**adiabatická**)

$$(\hat{T}_{\text{jad}} + E_{e\beta} + c_{\beta\beta})\chi_{\beta} = i\hbar \frac{\partial \chi_{\beta}}{\partial t} \rightarrow \left[\sum_{K=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2M_K} \Delta_K \right) + (W_{\beta} + c_{\beta\beta}) \right] \chi_{\beta} = i\hbar \frac{\partial \chi_{\beta}}{\partial t}$$

$$\hat{c}_{\beta\beta} = \left[\Phi_{e\beta} \in \mathbb{R} \Rightarrow \langle \Phi_{e\beta} | \nabla_K \Phi_{e\beta} \rangle = 0 \right] = \langle \Phi_{e\beta} | \hat{T}_{\text{jad}} | \Phi_{e\beta} \rangle = c_{\beta\beta} \quad (\text{reálné korekce } W_{\beta})$$

elektronový stav se nemění

Konec lekce 8.