Kartkówka nr 1

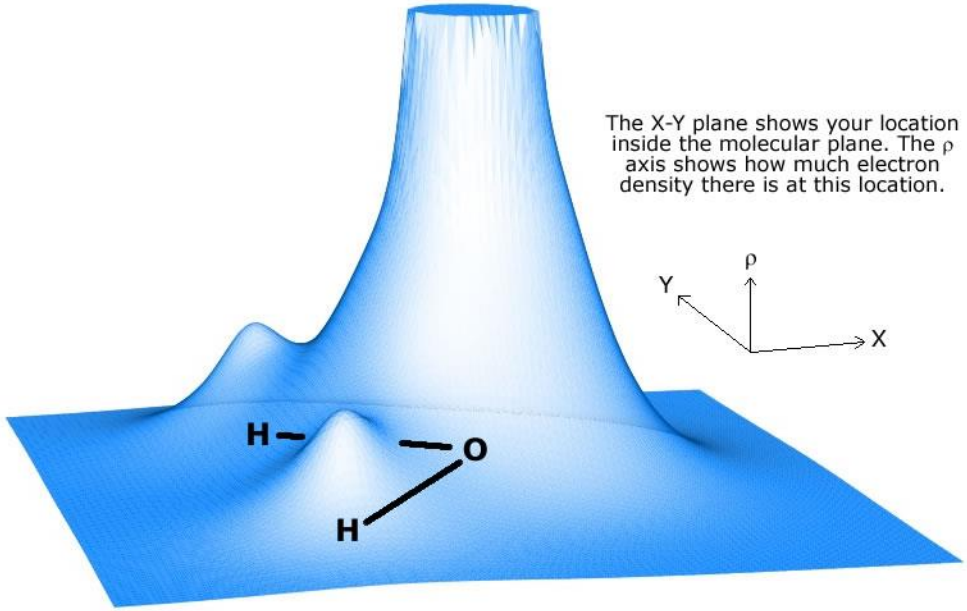
1. Ile współrzędnych kartezjańskich a ile wewnętrznych należy podać do określenia geometrii cząsteczki wody? Wyjaśnić, skąd pochodzi różnica w ich liczbie.
2. Na wybranych przez siebie przykładach prostych cząsteczek związków chemicznych zilustrować definicję (a) kąta płaskiego (walencyjnego), (b) kąta torsyjnego (dwuściennego), (c) niewłaściwego kąta torsyjnego.

Rozwiązanie wysłać na adres adam.liwo@ug.edu.pl

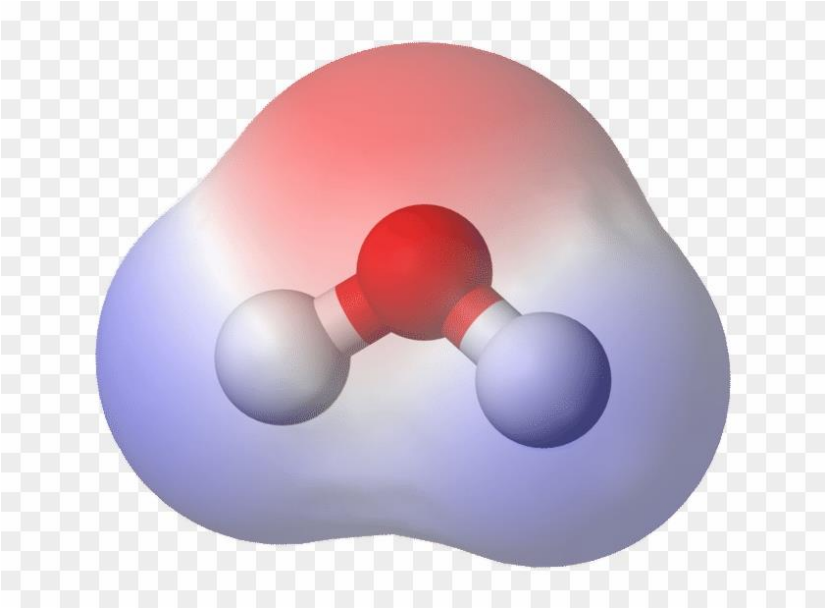
Wykład 2

Hiperpowierzchnie energii potencjalnej, czyli mapy układów molekularnych oraz ich opis

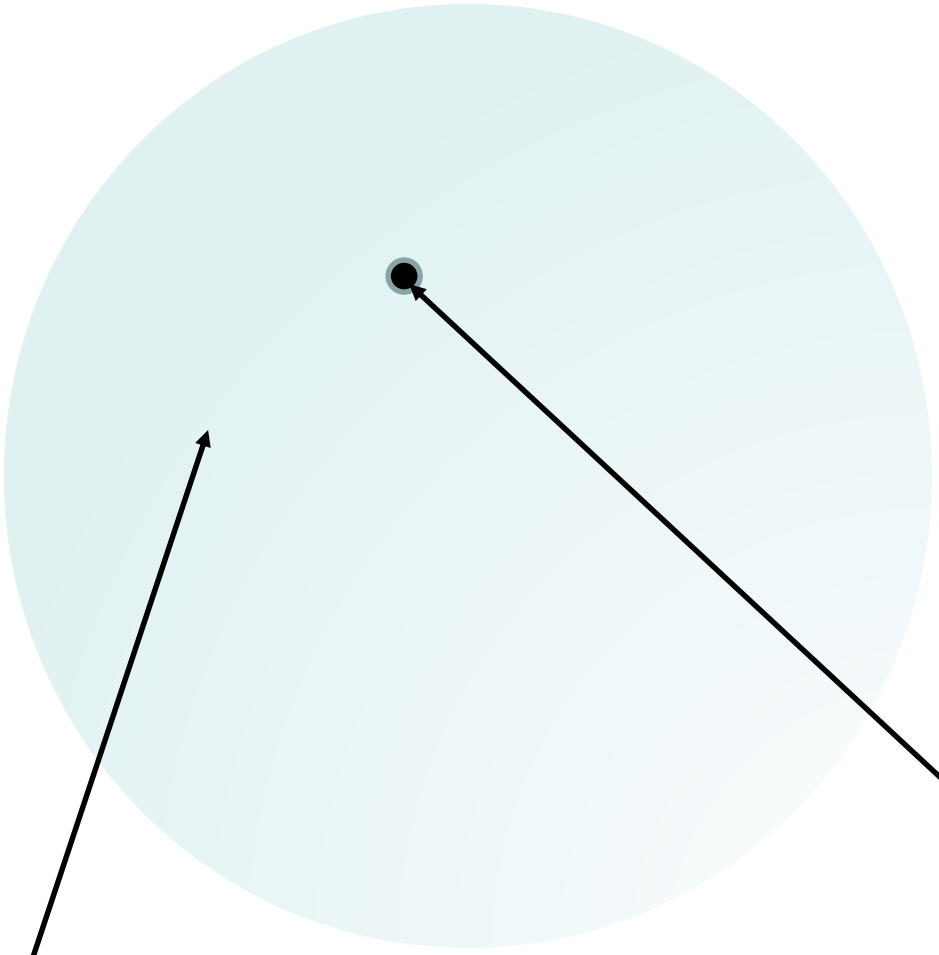
Gęstość elektronowa cząsteczki wody



Wykres
(rzut na płaszczyznę cząsteczki)



Izopowierzchnia
(powierzchnia o
określonej gęstości)



Elektron: obiekt zdelokalizowany
Współrzędne: $\mathbf{r}_{\mathrm{i}}=(x_i,y_i,z_i)$

Jądro atomowe:
obiekt zlokalizowany
Współrzędne:
$\mathbf{R}_{\mathrm{a}} = (X_a,Y_a,Z_a)$

Od równania Schrödingera do hiperpowierzchni energii potencjalnej

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

Jednostki atomowe:
h=1, *e*=1

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

$$\Psi = \Psi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \ldots, \mathbf{R}_N; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_n)$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{m_a}\sum_a \Delta_a - \frac{1}{m_e}\sum_i \Delta_i + \sum_{a<b}\frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} - \sum_{ai}\frac{Z_a}{r_{ai}} + \sum_{i<j}\frac{1}{r_{ij}}$$

$$= \hat{H}_N + \hat{H}_{el}$$

Z_a – ładunek jądra *a*
m_a – masa jądra *a*
m_e – masa elektronu

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Dygresja: wartości średnie w chemii kwantowej (notacja Diraca)

$$\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \int \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau \qquad \langle \Psi \quad | \Psi \quad \rangle = 1$$

To nic innego jak zwykła średnia ważona

$$\bar{A} = \frac{\sum_i \ A_i n_i}{\sum_i \ n_i}$$

Przybliżenie Borna-Oppenheimera

$$\Psi(\mathbf{R_1},\mathbf{R}_2,...,\mathbf{R}_N;\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,...,\mathbf{r}_n)=$$

$$\Psi_N(\mathbf{R_1},\mathbf{R}_2,...,\mathbf{R}_N)\Psi_{el}(\mathbf{R_1},\mathbf{R}_2,...,\mathbf{R}_N;\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,...,\mathbf{r}_n)$$

$$\Psi_N(\mathbf{R_1},\mathbf{R}_2,...,\mathbf{R}_N)= \delta(\mathbf{R}_1;\mathbf{R}_1^*)\cdots\delta(\mathbf{R}_N;\mathbf{R}_N^*)$$

$$E_p=\overbrace{\sum_{a<b}\frac{Z_aZ_b}{r_{ab}}}^{E_{p,NN}}+\overbrace{\left\langle\Psi_{el}\left|-\Delta_i-\sum_{ai}\frac{Z_a}{r_{ai}}+\sum_{i<j}\frac{1}{r_{ij}}\right|\Psi_{el}\right\rangle}^{E_{el}}=$$

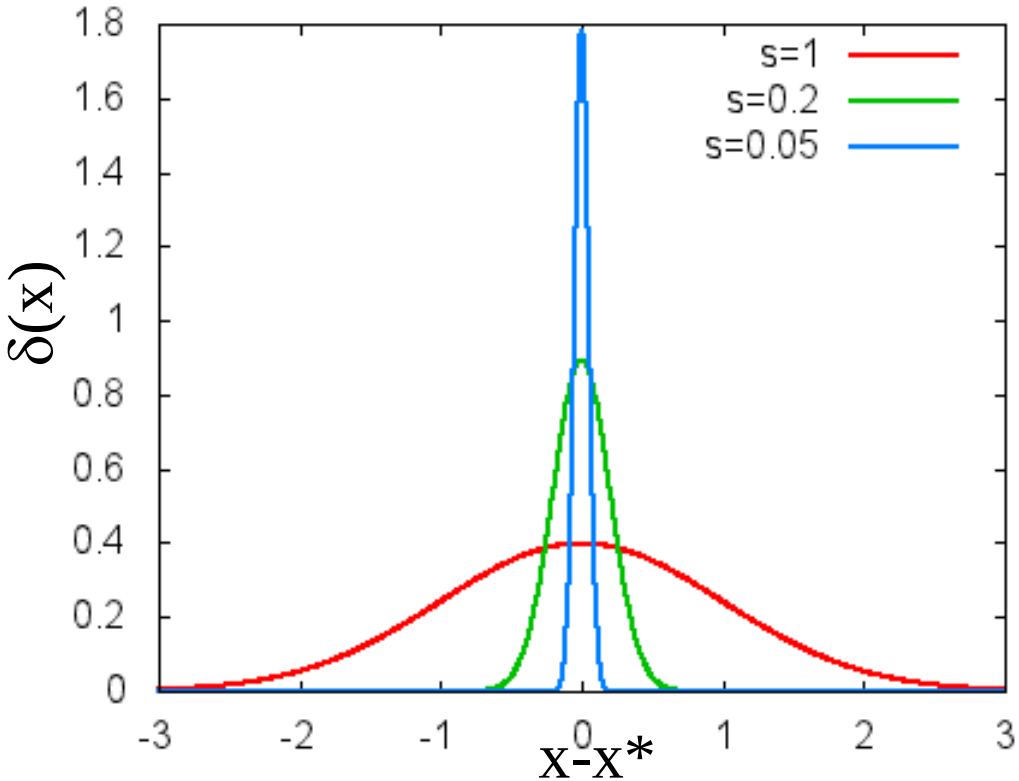
$$E_{p,NN}+E_{el}=E(\mathbf{R_1},\mathbf{R}_2,...,\mathbf{R}_N)$$

$$\hat{H}_{el}\Psi_{el}=E_{el}\Psi_{el}$$

Funkcja δ Diraca

$$\delta(x;x^*) = \begin{cases} \infty & x = x^* \\ 0 & \text{w przeciwnym przypadku} \end{cases}$$

$$\int \delta(x)dx = 1$$



$$\delta(x;x^*) = \lim_{s\to 0} \frac{1}{s\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(x-x^*)^2}{2s^2}}$$

Przybliżenie adiabatyczne a przybliżenie Borna-Oppenheimera

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi_N \Psi_{el} | \hat{T}_N + \hat{H}_{el} | \Psi_N \Psi_{el} \rangle$$
$$= \langle \Psi_N \Psi_{el} | \hat{T}_N | \Psi_N \Psi_{el} \rangle + \langle \Psi_N \Psi_{el} | \hat{H}_{el} | \Psi_N \Psi_{el} \rangle$$

$$\langle \Psi_N | \Psi_N \rangle = 1 \qquad \langle \Psi_{el} | \Psi_{el} \rangle = 1$$

$\Psi_N = \Psi_N(\mathbf{R})$, $\Psi_{el} = \Psi_{el}(\mathbf{R};\mathbf{r})$

R: współrzędne jąder
r: współrzędne elektronów

$$\hat{T}_N = \sum_a -\frac{1}{2m_a}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_a^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_a^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_a^2}\right)$$

$$\hat{H}_{el} = \sum_i -\frac{1}{2m_e}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}\right) + \hat{V}_{NN}(\mathbf{R}) + +\hat{V}_{N,el}(\mathbf{R};\mathbf{r}) + \hat{V}_{el,el}(\mathbf{r})$$

$$\widehat{H}_{el} = \sum_i -\frac{1}{2m_e}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}\right) + \widehat{V}_{NN}(\mathbf{R}) + \widehat{V}_{N,el}(\mathbf{R};\mathbf{r}) + \widehat{V}_{el,el}(\mathbf{r})$$

$$\left\langle \Psi_N \Psi_{el} \middle| \widehat{H}_{el} \middle| \Psi_N \Psi_{el} \right\rangle = E_{pN} + \left\langle \Psi_{el} \middle| \widehat{H}_{el} \middle| \Psi_{el} \right\rangle$$

$$\hat{T}_N = \sum_a -\frac{1}{2m_a}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_a^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_a^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_a^2}\right)$$

$$\Psi = \Psi_{\mathrm{N}}\Psi_{\mathrm{el}},\ \ \Psi_{\mathrm{N}} = \Psi_{\mathrm{N}}(\mathbf{R}),\ \Psi_{\mathrm{el}} = \Psi_{\mathrm{el}}(\mathbf{R};\mathbf{r})$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x_a^2}(\Psi_N\Psi_{el}) = \frac{\partial}{\partial x_a}\left[\frac{\partial}{\partial x_a}(\Psi_N\Psi_{el})\right] = \frac{\partial}{\partial x_a}\left(\Psi_{el}\frac{\partial\Psi_N}{\partial x_a} + \Psi_N\frac{\partial\Psi_{el}}{\partial x_a}\right)$$

$$= \Psi_{el}\frac{\partial^2\Psi_N}{\partial x_a^2} + \Psi_N\frac{\partial^2\Psi_{el}}{\partial x_a^2} + 2\frac{\partial\Psi_N}{\partial x_a}\frac{\partial\Psi_{el}}{\partial x_a}$$

$$\frac{\partial}{\partial x_a}\langle\Psi|\Psi\rangle = \left\langle\Psi\middle|\frac{\partial\Psi}{\partial x_a}\right\rangle + \left\langle\frac{\partial\Psi}{\partial x_a}\middle|\Psi\right\rangle = 2\left\langle\Psi\middle|\frac{\partial\Psi}{\partial x_a}\right\rangle = 0$$

$$\langle\Psi_N\Psi_{el}|\hat{T}_N|\Psi_N\Psi_{el}\rangle = \langle\Psi_N|\hat{T}_N|\Psi_N\rangle + \langle\Psi_{el}|\hat{T}_N|\Psi_{el}\rangle$$

Energia układu w przybliżeniu adiabatycznym

E_{kN}

(energia kinetyczna jąder)

Kinetyczne sprzężenie ruchów elektronów z ruchami jader

$$E = \langle \Psi_N | \hat{T}_N | \Psi_N \rangle + \cancel{\langle \Psi_{el} | \hat{T}_N | \Psi_{el} \rangle} +$$

E_p

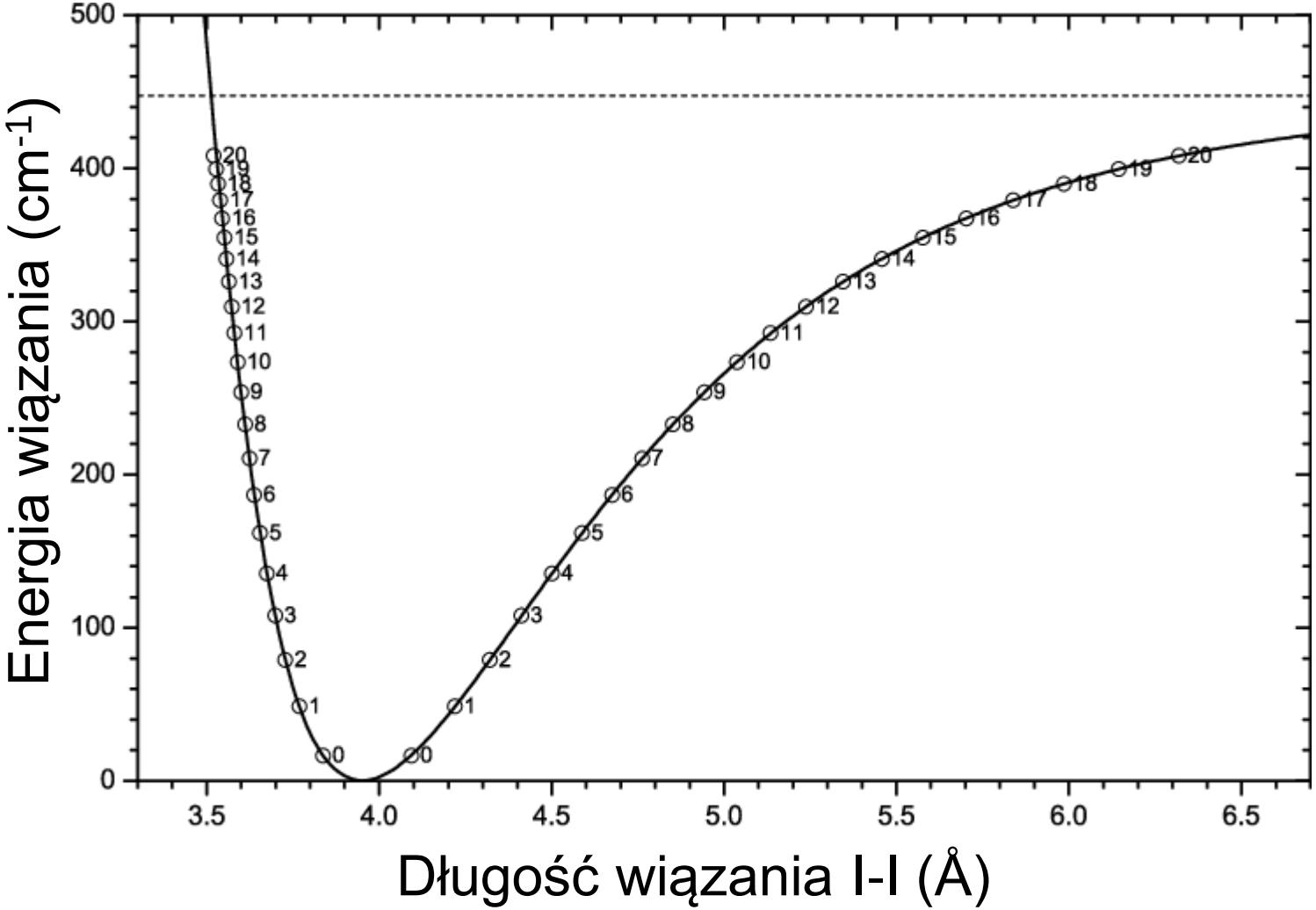
Powierzchnia energii potencjalnej w przybliżeniu Borna-Oppenheimera

$$E_{pN} + \langle \Psi_{el} | \hat{H}_{el} | \Psi_{el} \rangle$$

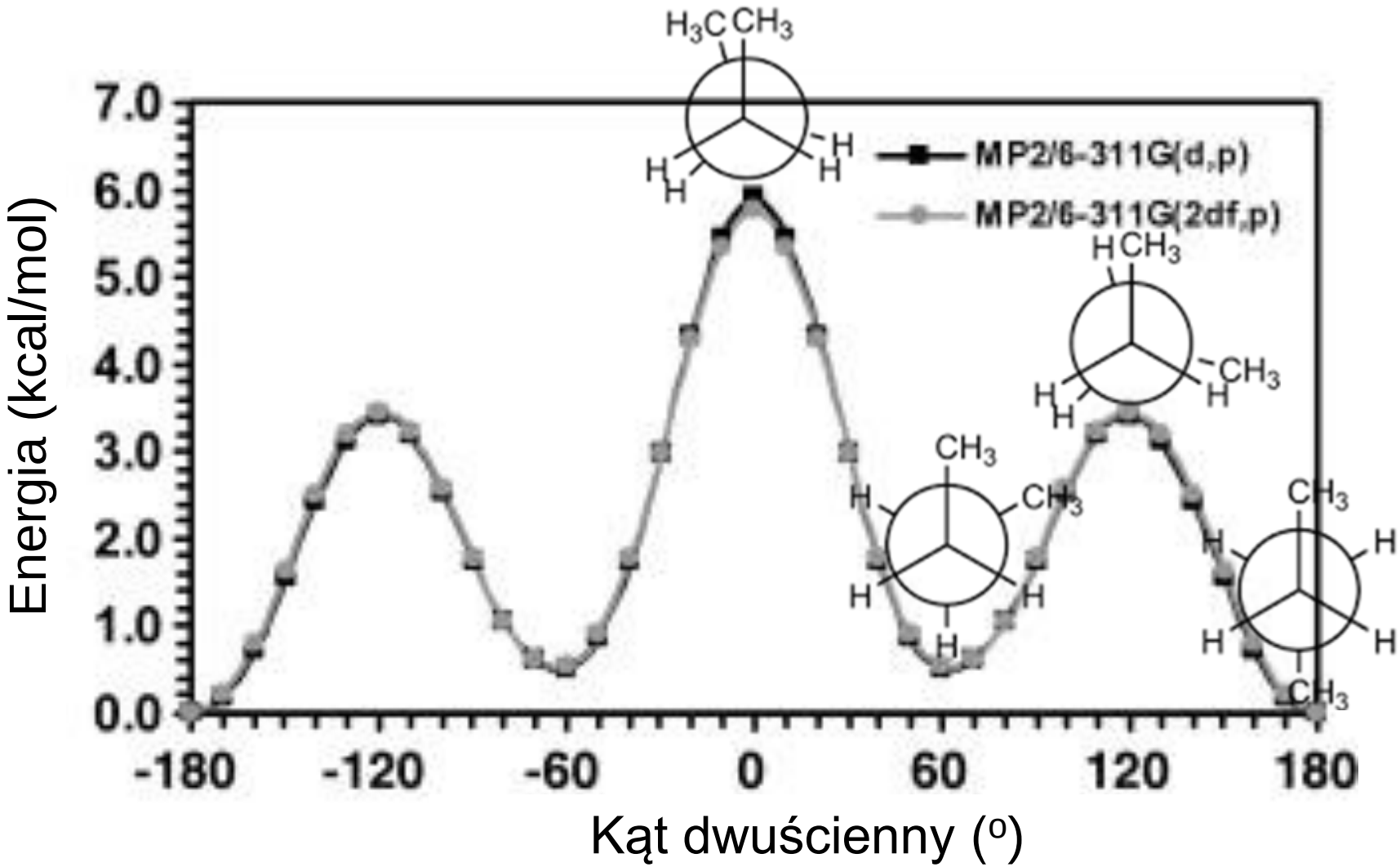
Przybliżenie Borna-Oppenheimera:pomijamy mały wkład odpowiadający za wpływ ruchów elektronów na ruchy jąder.

Krzywa energii dysocjacji cząsteczki jodu

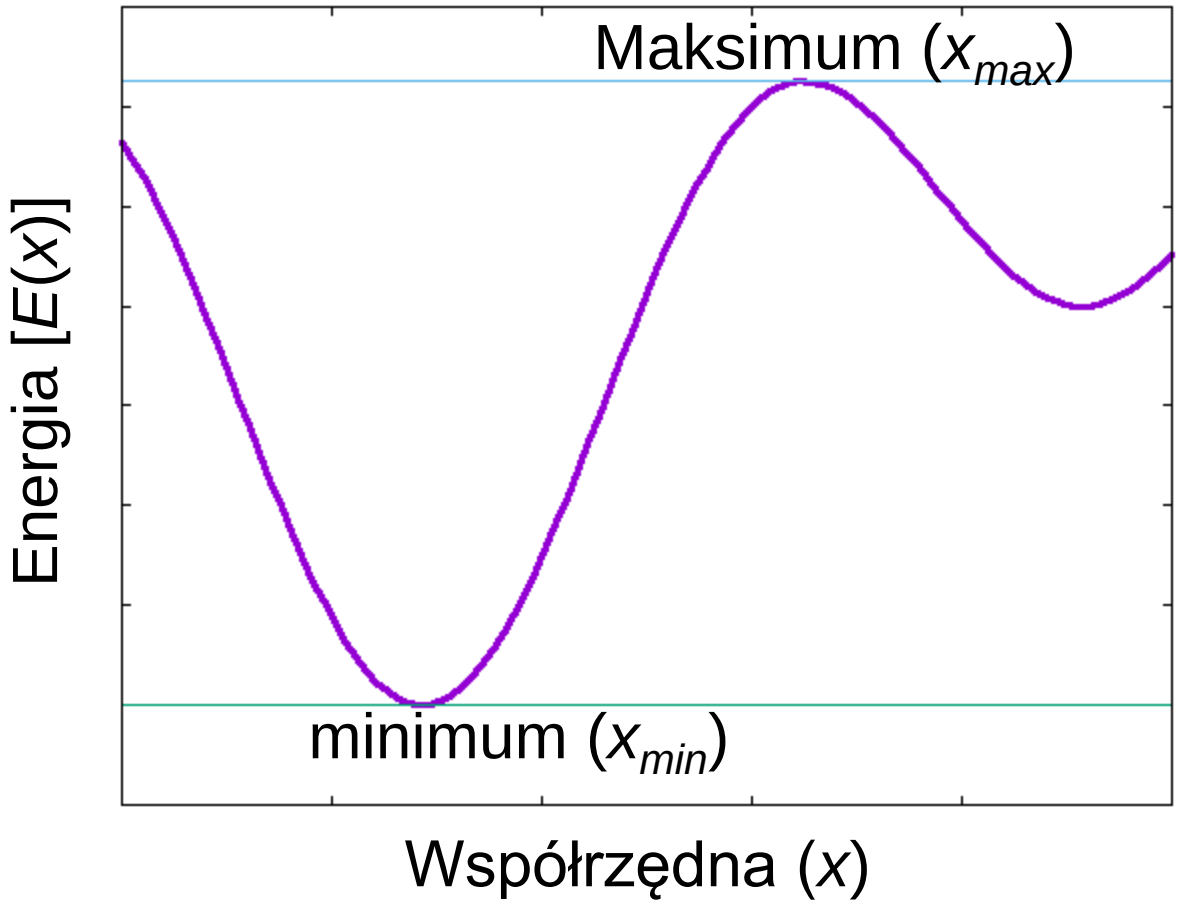
$I_2 = 2I$



Krzywa energii konformacyjnej cząsteczki n-butanu

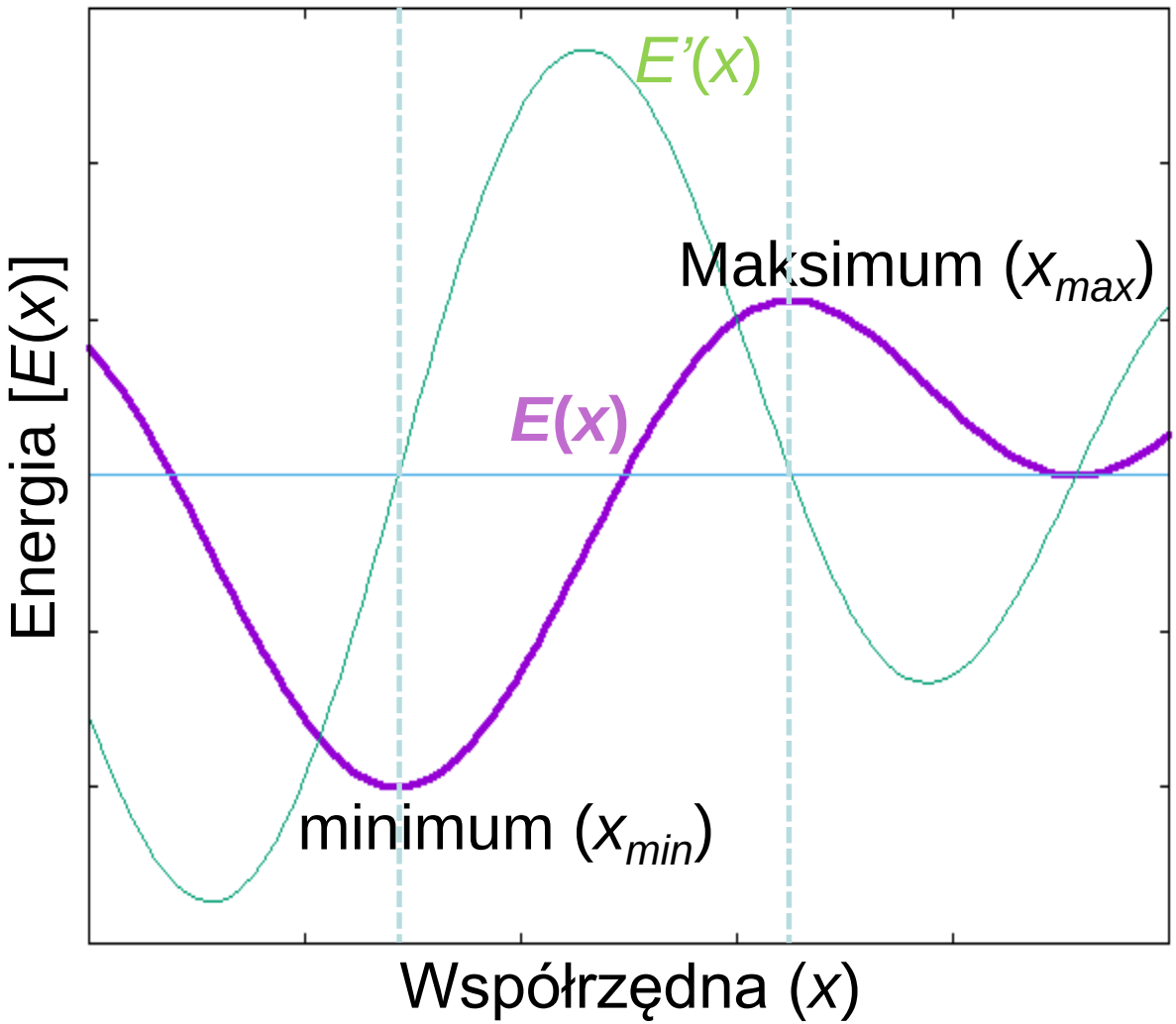


Poszukiwanie minimów i maksimów funkcji jednej zmiennej



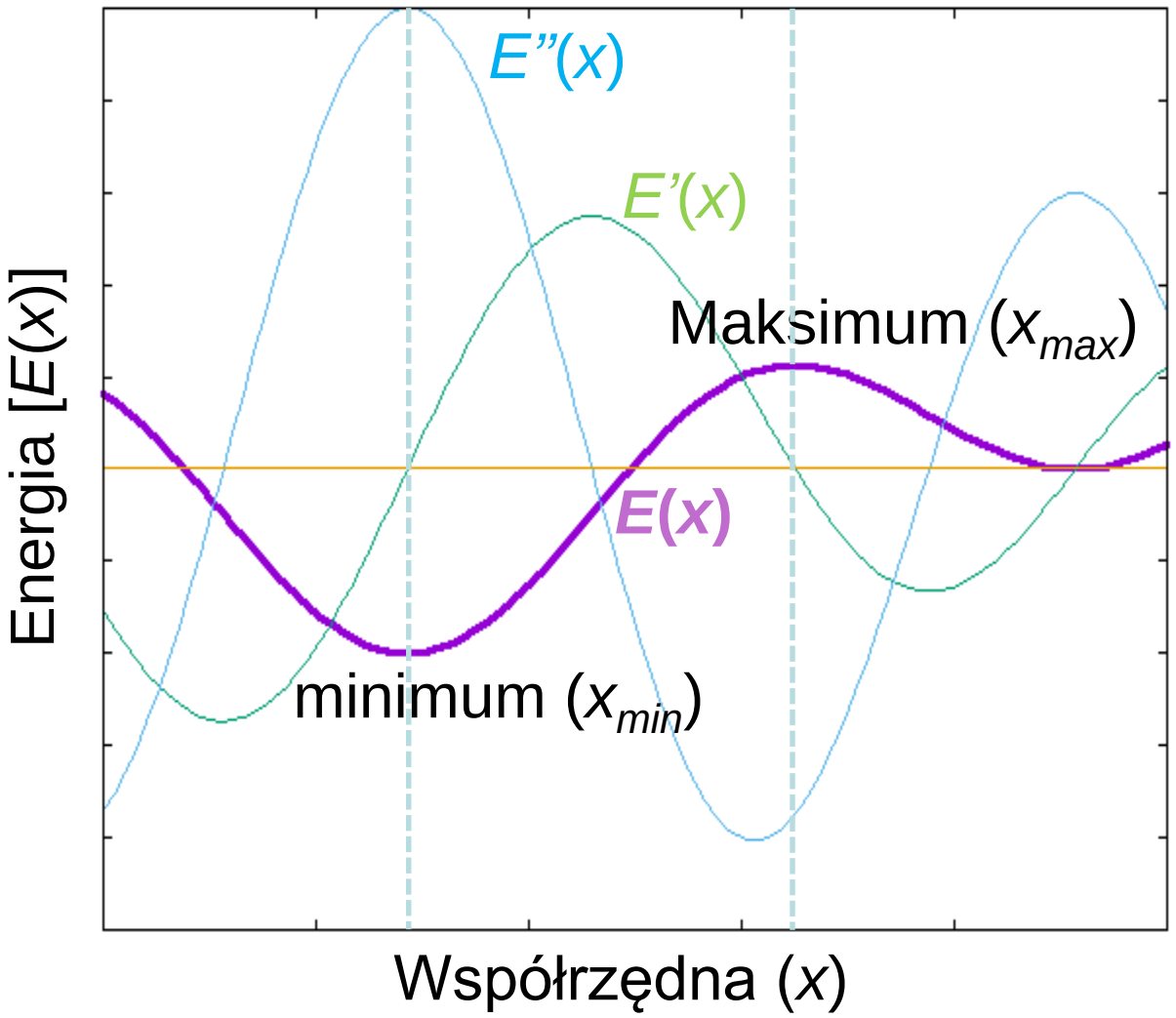
$E'(x_{min})=0$ $\qquad$ $E'(x_{max})=0$

Ekstrema a pierwsza pochodna funkcji



- Otoczenie minimum: pierwsza pochodna rośnie
- Otoczenie maksimum: pierwsza pochodna maleje

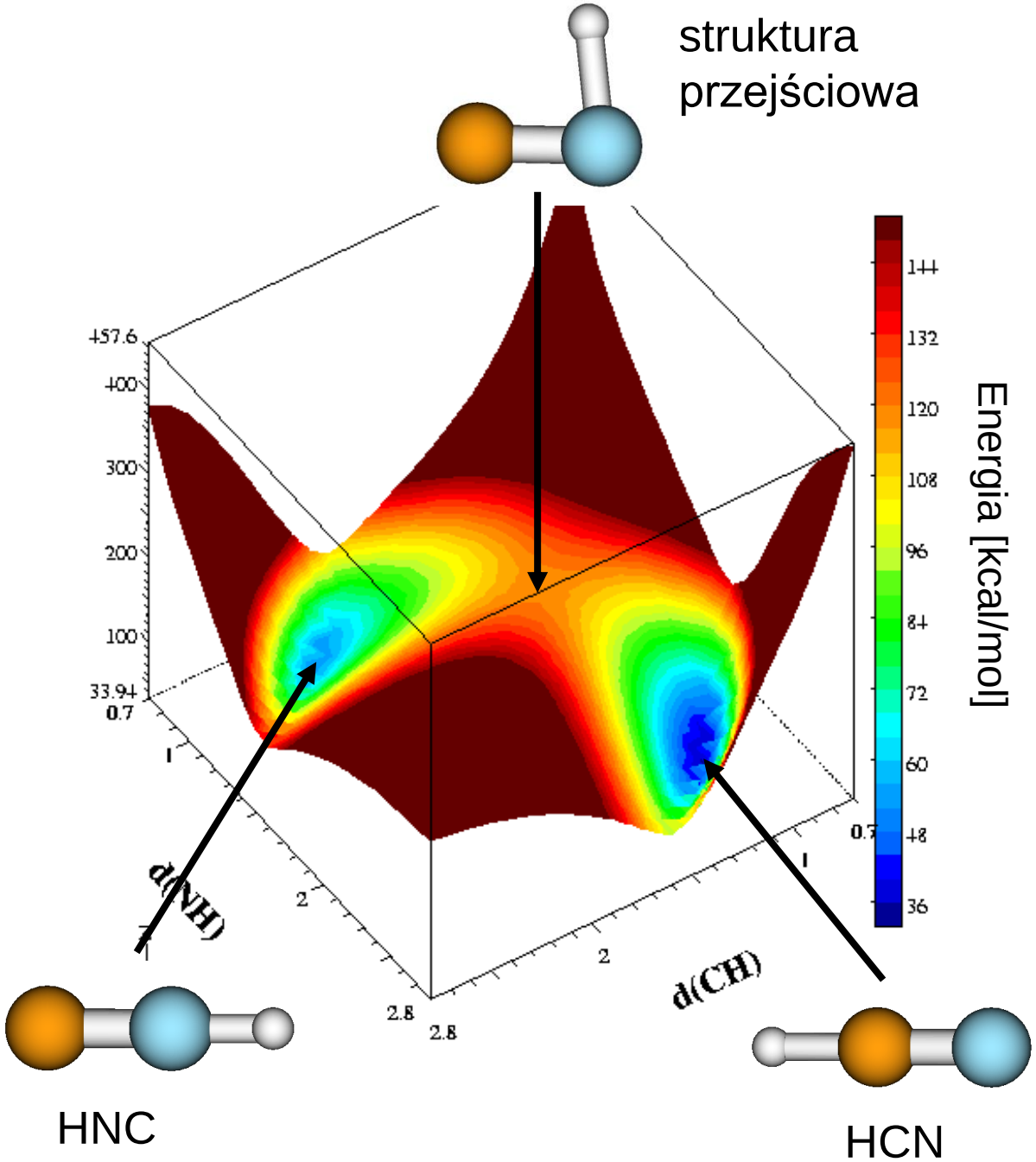
Odróżnianie minimum od maksimum



$E'(x_{min})=0$ $E''(x_{min})>0$ $E'(x_{max})=0$ $E''(x_{max})<0$

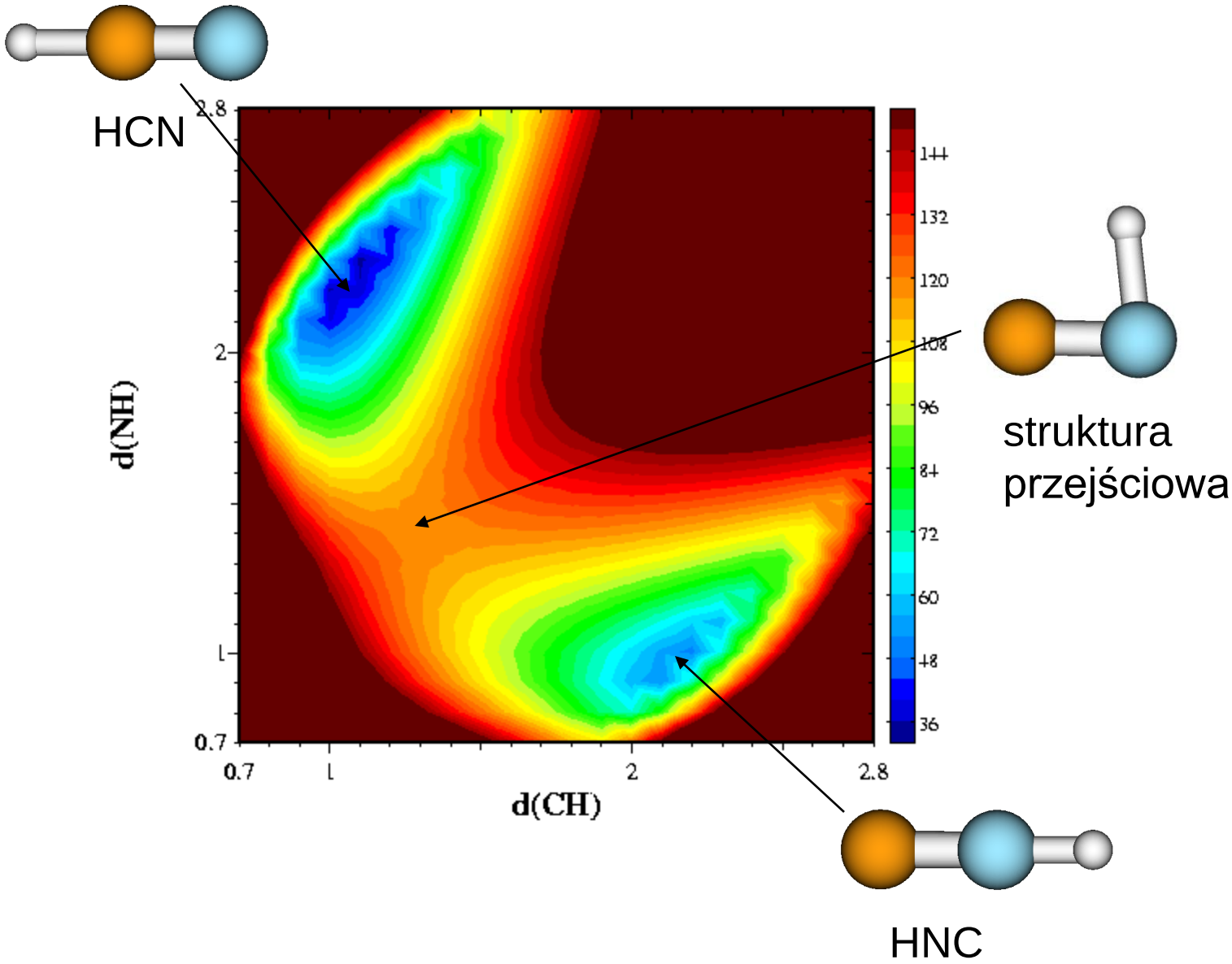
Przemiana izocyjanowodoru w cyjanowodór

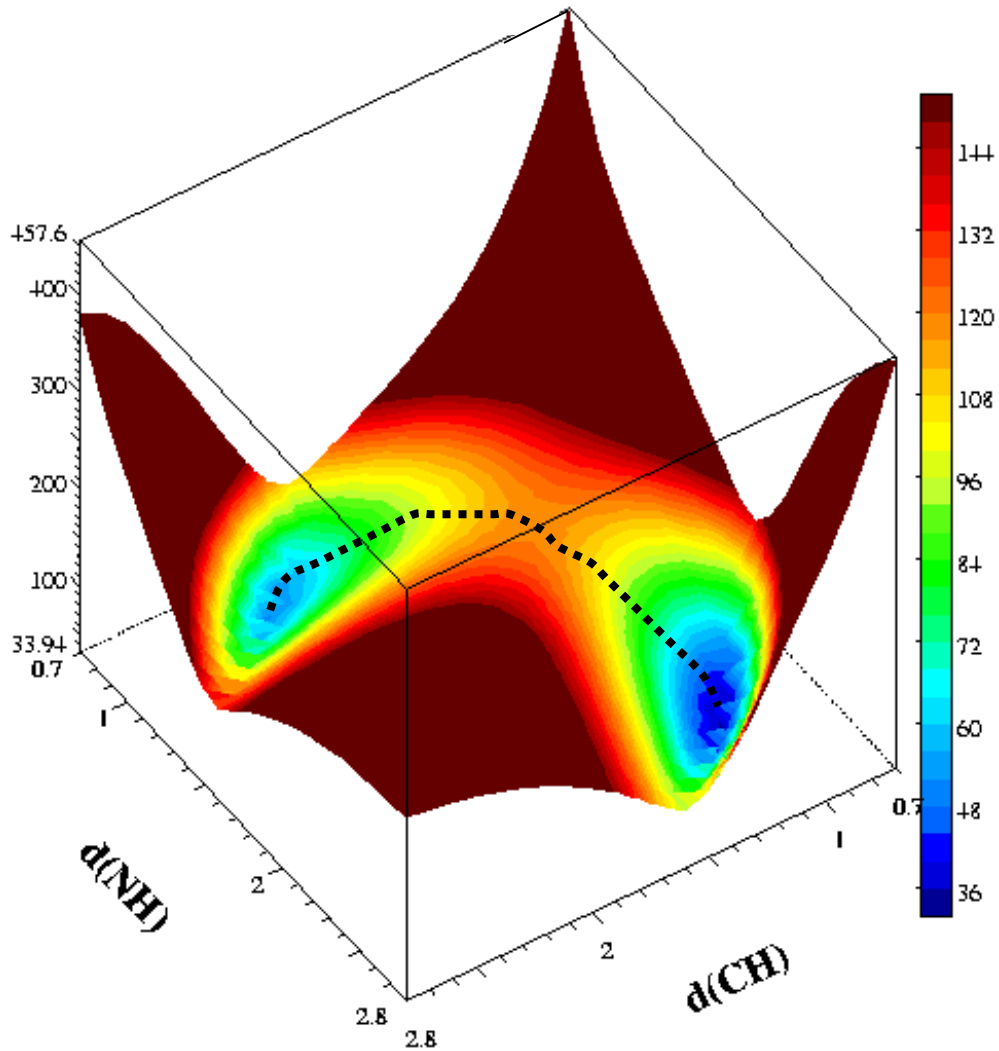
$$HNC \rightarrow HCN$$

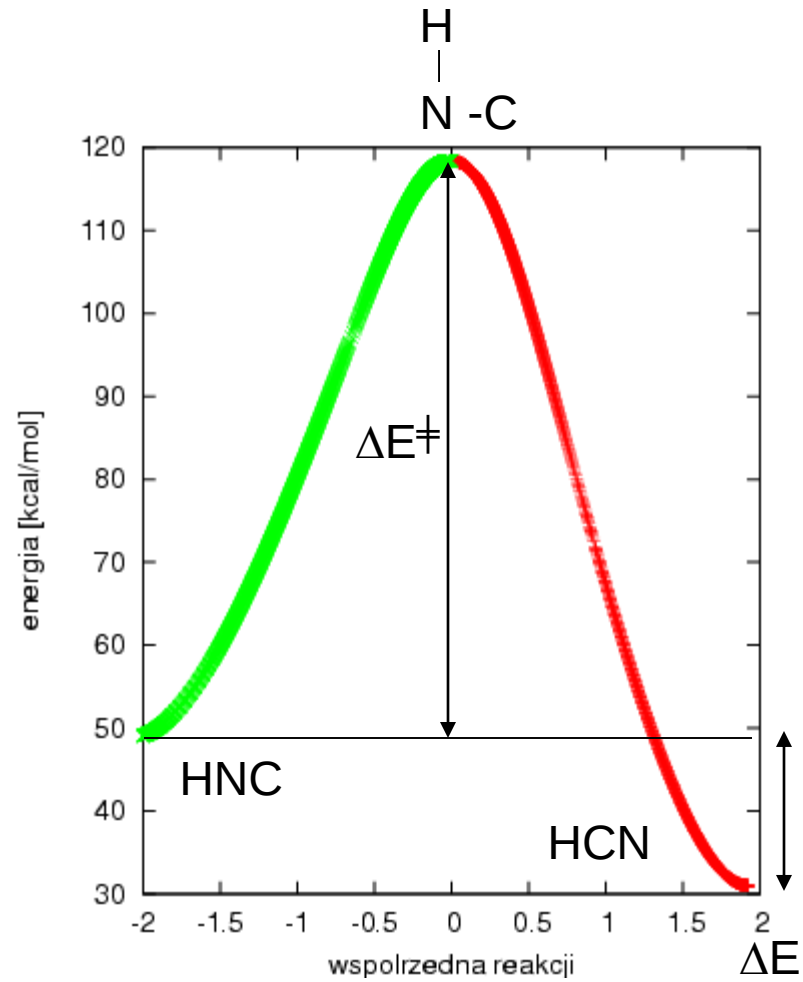


Hiperpowierzchnia energii potencjalnej przemiany izocyjanowodoru w cyjanowodór. Obliczenia półempiryczną metodą chemii kwantowej AM1

Wykres konturowy hiperpowierzchni energii potencjalnej



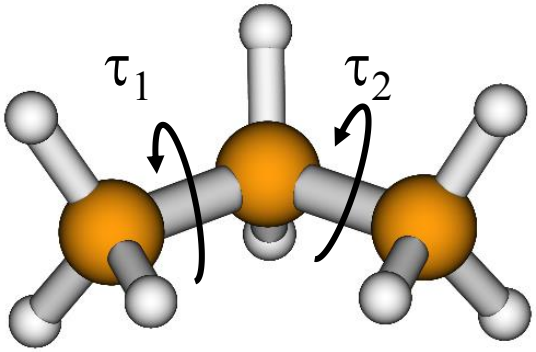

457.6
400
300
200
100
33.94
0.7
1
2
2.8
d(NH)
2.8
2
1
0.7
d(CH)
144
132
120
108
96
84
72
60
48
36

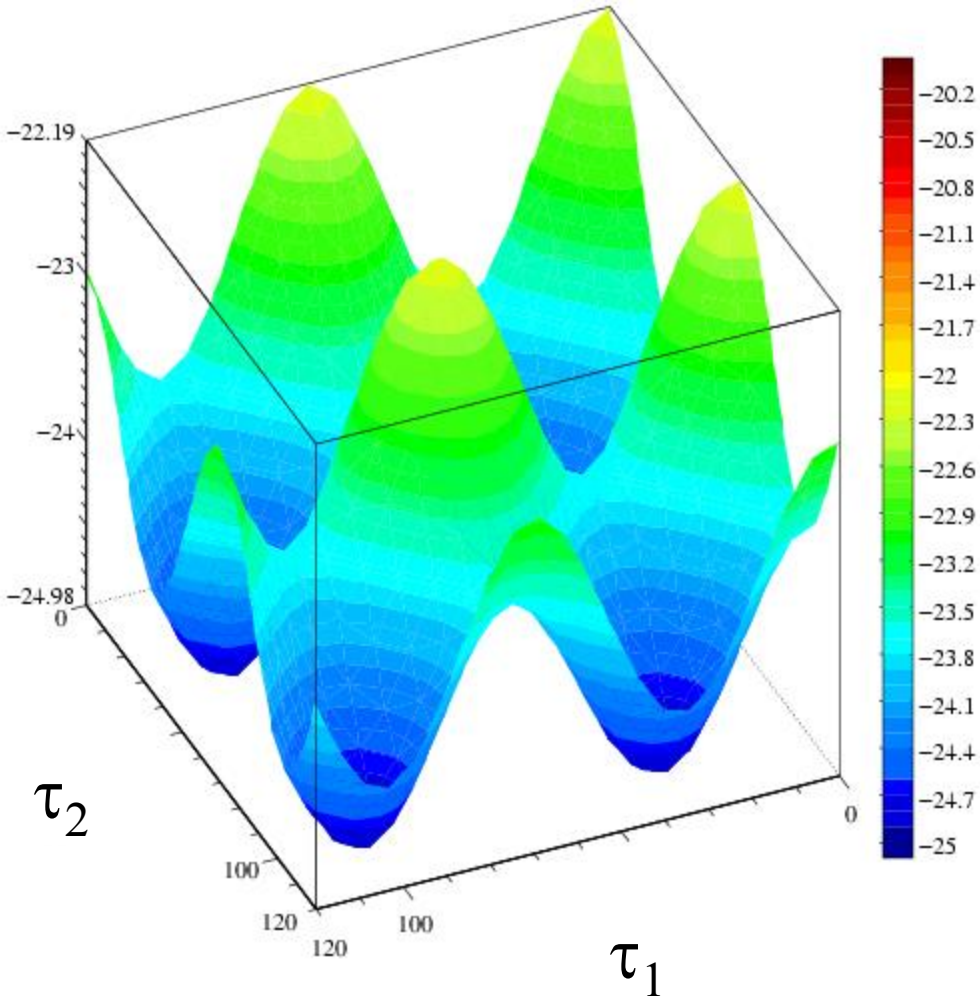

H
N -C
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
energia [kcal/mol]
ΔE‡
HNC
HCN
-2
-1.5
-1
-0.5
0
0.5
1
1.5
2
wspolrzedna reakcji
ΔE

Jacques-Louis David

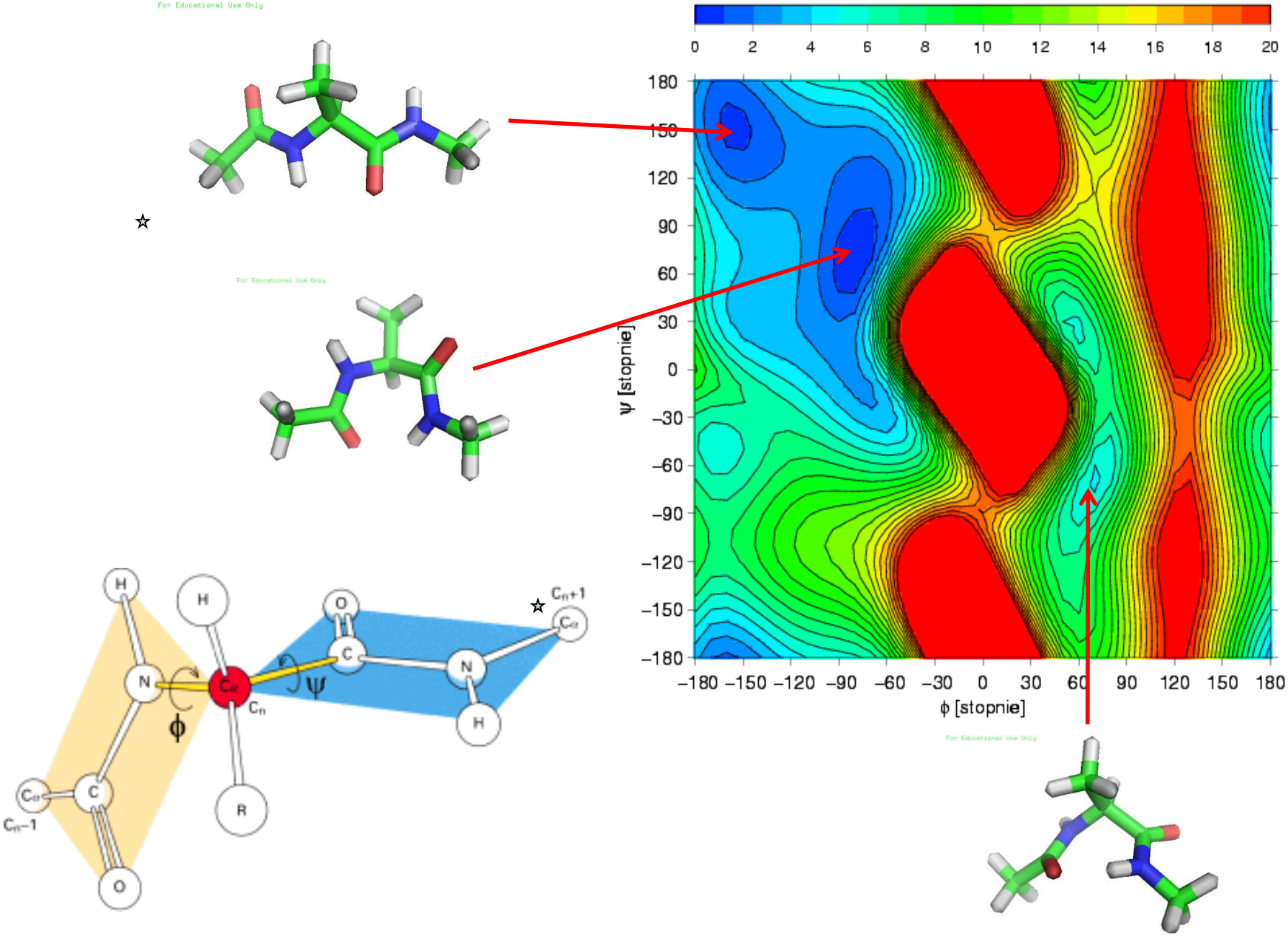
Napoleon przekraczający przełęcz Św. Bernarda

Powierzchnia energii potencjalnej cząsteczki propanu jako funkcja kątów obrotu grup metylowych





Mapa energii potencjalnej blokowanej reszty alaniny (przykład układu podlegającego przemianom konformacyjnym)



Rozwinięcie energii względem współrzędnych w otoczeniu danego punktu

$$E(x,y)=E(x^*,y^*)+\frac{\partial E}{\partial x}(x-x^*)+\frac{\partial E}{\partial y}(y-y^*)+$$

$$\frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 E}{\partial x^2}(x-x^*)^2+\frac{\partial^2 E}{\partial x\partial y}(x-x^*)(y-y^*)+\frac{\partial^2 E}{\partial y\partial x}(y-y^*)(x-x^*)+\frac{\partial^2 E}{\partial y^2}(y-y^*)^2\right]+$$

$$O(x-x^*,y-y^*)$$

W punkcie stacjonarnym pierwsze pochodne (siły) znikają (ale ten “punkt stacjonarny” może odpowiadać zadaniu które miał rozwiązać Kolumb)

$$E(x,y)-E^*\approx\frac{1}{2}\left[\begin{array}{l}\frac{\partial^2 E}{\partial x^2}(x-x^*)^2+\frac{\partial^2 E}{\partial x\partial y}(x-x^*)(y-y^*)+\\ \frac{\partial^2 E}{\partial y\partial x}(y-y^*)(x-x^*)+\frac{\partial^2 E}{\partial y^2}(y-y^*)^2\end{array}\right]$$

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \dfrac{\partial^2 E}{\partial x^2} & \dfrac{\partial^2 E}{\partial x \partial y} \\ \dfrac{\partial^2 E}{\partial x \partial y} & \dfrac{\partial^2 E}{\partial y^2} \end{pmatrix}$$

Macierz **H** nazywa się **hesjanem energii**

$$E(x,y) - E^* \approx \frac{1}{2}\left(x - x^*, \quad y - y^*\right)\mathbf{H}\begin{pmatrix} x - x^* \\ y - y^* \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{H} = \mathbf{V}\begin{pmatrix} \lambda_1 & \\ & \lambda_2 \end{pmatrix}\mathbf{V}^T$$

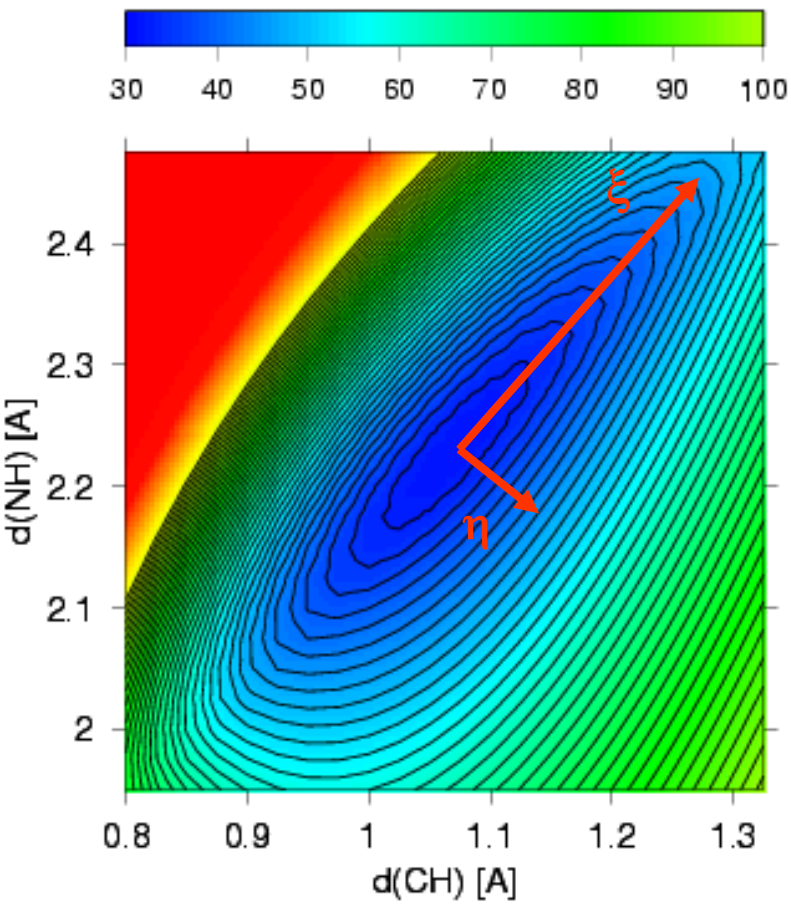
V – macierz wektorów własnych

$$\begin{pmatrix} \xi \\ \eta \end{pmatrix} = \mathbf{V}^T \begin{pmatrix} x - x^* \\ y - y^* \end{pmatrix}$$

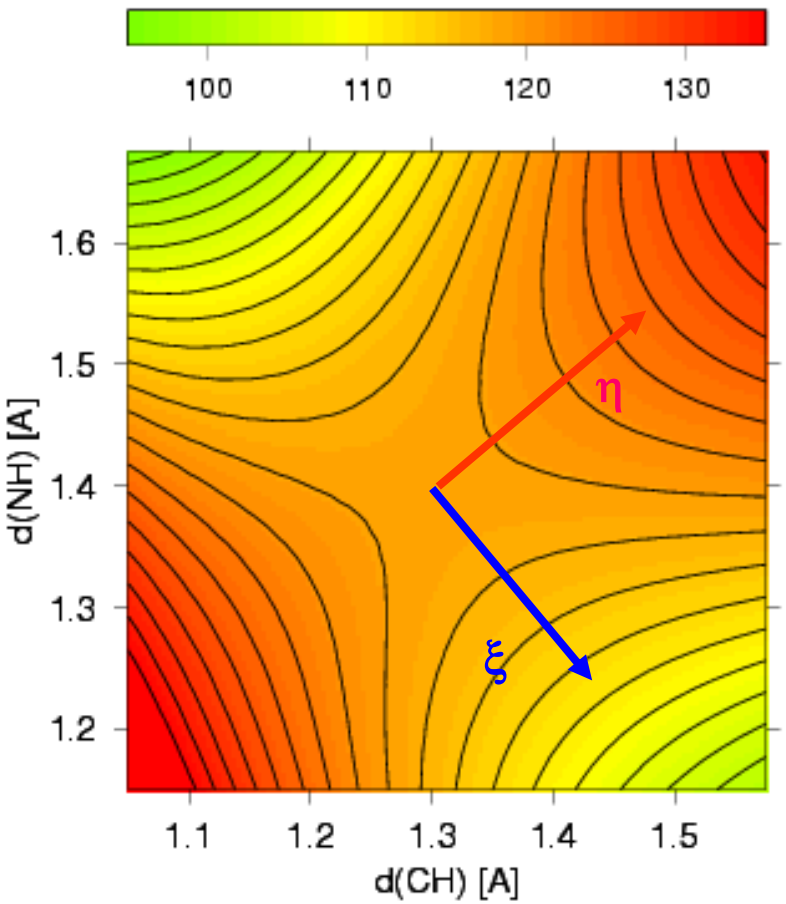
$$E(x,y) \equiv E(\xi,\eta) \approx E^* + \frac{1}{2}\left(\lambda_1 \xi^2 + \lambda_2 \eta^2\right)$$

Hiperpowierzchnia energii potencjalnej układu HCN – HNC

Energia [kcal/mol]



Okolice minimum odpowiadającego cząsteczce HCN



Okolice stanu przejściowego

Uogólnienie na *n* współrzędnych

$$E(x_1, x_2, \ldots, x_n) - E^* \approx \frac{1}{2}\left(x_1 - x_1^*, x_2 - x_2^*, \ldots, x_2 - x_n^*\right)\mathbf{H}\begin{pmatrix} x_1 - x_1^* \\ x_2 - x_2^* \\ \vdots \\ x_n - x_n^* \end{pmatrix} =$$

$$\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} h_{ij}\left(x_i - x_i^*\right)\left(x_j - x_j^*\right)$$

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \dfrac{\partial^2 E}{\partial x_1^2} & \dfrac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_2} & \cdots & \dfrac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_n} \\ \dfrac{\partial^2 E}{\partial x_2 \partial x_1} & \dfrac{\partial^2 E}{\partial x_2^2} & \cdots & \dfrac{\partial^2 E}{\partial x_2 \partial x_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \dfrac{\partial^2 E}{\partial x_n \partial x_1} & \dfrac{\partial^2 E}{\partial x_n \partial x_2} & \cdots & \dfrac{\partial^2 E}{\partial x_n^2} \end{pmatrix}$$

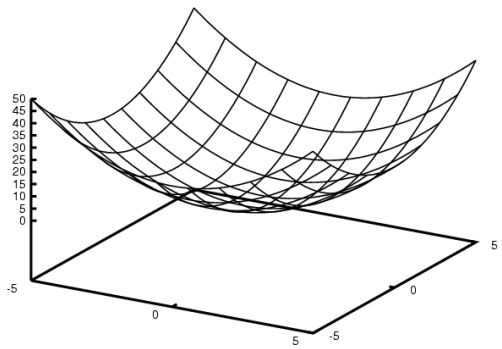
$$E(x_1, x_2, \ldots, x_n) - E^* \equiv E(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_n) - E^*$$

$$\approx \frac{1}{2}\left(\lambda_1 \xi_1^2 + \lambda_2 \xi_2^2 + \ldots + \lambda_n \xi_n^2\right)$$

$$\mathbf{H} = \mathbf{V} \begin{pmatrix} \lambda_1 & & & \\ & \lambda_2 & & \\ & & \ddots & \\ & & & \lambda_n \end{pmatrix} \mathbf{V}^T$$

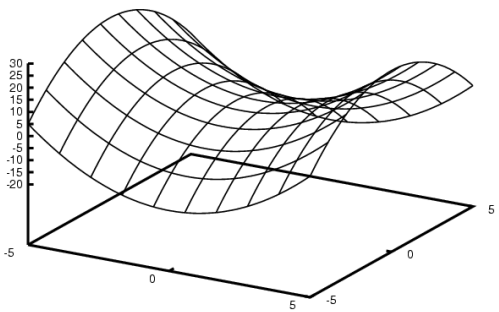
$$\boldsymbol{\xi} = \begin{pmatrix} \xi_1 \\ \xi_2 \\ \vdots \\ \xi_n \end{pmatrix} = \mathbf{V}^T \begin{pmatrix} x_1 - x_1^* \\ x_2 - x_2^* \\ \vdots \\ x_n - x_n^* \end{pmatrix}$$

Zestawienie charakterystyk punktów krytycznych na hiperpowierzchni energii potencjalnej



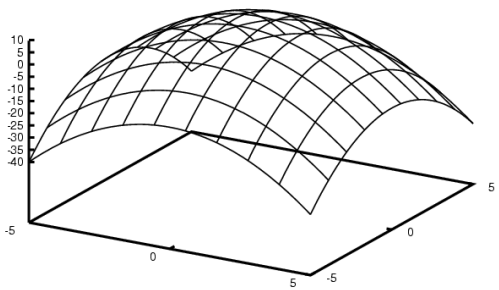
Minimum: wszystkie wartości własne hesjanu > 0

Odpowiada stabilnemu stanowi układu.



Punkt siodłowy pierwszego rzędu): $\lambda_1<0$, λ_2, …, $\lambda_n>0$

Odpowiada stanowi przejściowemu. Punkty siodłowe wyższych rzędów nie są interesujące.



Maksimum: wszystkie wartości własne hesjanu < 0

Nie jest interesujące.