

Единицы измерения, ППЭ

Иван Федягин

ВХК РАН

September 30, 2024



Единицы измерения в квантовой химии (и смежных областях)

Время	с
Масса	кг
Длина	м
Сила тока	А
Температура	К
Сила света	кд
Количество вещества	моль
Энергия	Дж $\text{кг м}^2/\text{с}^2$
Заряд	Кл А с
Электрический потенциал	В $\text{кг м}^2/\text{с}^3 \text{ А}$

Уравнение Шрёдингера и единицы СИ

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

Действие	\hbar	$3.054571817 \times 10^{-34}$ Дж с
Заряд	e	$1.602176634 \times 10^{-19}$ Кл
Масса электрона	m_e	$9.1093837015(28) \times 10^{-31}$ кг
«Кулоновская постоянная»	k_e	$8.9875517923(14) \times 10^{-9}$ кг м ³ /с ⁴ А ²
Энергия	E	Дж

$$k_e = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

Действие	1 а.е.	\hbar	$3.054571817 \times 10^{-34}$ Дж с
Заряд	1 а.е.	e	$1.602176634 \times 10^{-19}$ Кл
Масса электрона	1 а.е.	m_e	$9.1093837015(28) \times 10^{-31}$ кг
«Кулоновская постоянная»	1 а.е.	k_e	$8.9875517923(14) \times 10^{-9}$ кг м ³ /с ⁴ А ²
Энергия		E	Дж

Атомные единицы

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

Действие	1 а.е.	\hbar	$3.054571817 \times 10^{-34}$ Дж с
Заряд	1 а.е.	e	$1.602176634 \times 10^{-19}$ Кл
Масса электрона	1 а.е.	m_e	$9.1093837015(28) \times 10^{-31}$ кг
«Кулоновская постоянная»	1 а.е.	k_e	$8.9875517923(14) \times 10^{-9}$ кг м ³ /с ⁴ А ²
Энергия		E	Дж

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

Производные атомные единицы

Действие	\hbar	$3.054571817 \times 10^{-34}$ Дж с
Заряд	e	$1.602176634 \times 10^{-19}$ Кл
Масса электрона	m_e	$9.1093837015(28) \times 10^{-31}$ кг
Длина	a_0	$5.29177210903(80) \times 10^{-11}$ м
Энергия	E_h	$4.3597447222071(85) \times 10^{-18}$ Дж
Дипольный момент	$e \cdot a_0$	
Импульс	E_h/a_0	
Плотность заряда	e/a_0^3	
Время	\hbar/E_h	$2.4188843265857(47) \times 10^{-17}$ с

● Боровский радиус

$$a_0 = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{m_e e} \approx 5.29 \times 10^{-11} \text{ м}$$

Единицы измерения

Единицы измерения: энергия

- Джоуль: $[\text{Дж}] = [\text{Н м}] = [\text{кг м}^2/\text{с}^2]$

- калория: $[\text{кал}]$

«количество теплоты, необходимое для нагревания 1 г воды на 1 °C»

<https://www.wired.com/story/the-physics-of-heating-up-water-with-a-battery/>

щёлочная батарейка может отдать ≈ 1650 кал,

т. е. нагреть 1.65 л воды на 1 °C, или стакан (250 г) на 6.6 °C

1 кал $\equiv 4.184$ Дж

В химии обычно используются $[\text{кДж моль}^{-1}]$ или $[\text{ккал моль}^{-1}]$

- Хартри: $1 \text{ H} = 1 \text{ a. e.} = 627.5095 \text{ ккал моль}^{-1} = 2625.5 \text{ кДж моль}^{-1}$

Энергетические характеристики химических процессов:

Химические реакции:	$10\text{--}200 \text{ ккал моль}^{-1}$	$(\approx 0.15 \text{ H})$
Теплоты фазовых переходов	$10\text{--}80 \text{ ккал моль}^{-1}$	$(\approx 0.08 \text{ H})$
Энергия водородных связей:	$1\text{--}20 \text{ ккал моль}^{-1}$	$(\approx 0.1 \text{ H})$
Энергия ван-дер-ваальсовых взаимодействий:	$0.2\text{--}2 \text{ ккал моль}^{-1}$	$(\approx 0.002 \text{ H})$

Единицы измерения

Единицы измерения: энергия: H и Ry

1 H = 2 Ry (Ридберг)

1 Ry \approx потенциал ионизации атома H в основном состоянии

Теорема вириала:

$$T = -\frac{1}{2}V$$

$$E = T + V$$

1 H \approx энергия кулоновского взаимодействия атома H в основном состоянии

- Электронвольт: [эВ]

«энергия переноса одного электрона между точками с разницей потенциалов 1 В»

$$1 \text{ эВ} = 23 \text{ ккал моль}^{-1} = 96 \text{ кДж моль}^{-1}.$$

- Длина волны излучения: [нм]

$$E = h\nu$$

$$E = h \frac{c}{\lambda}$$

Энергии нельзя складывать или сравнивать напрямую!

$$E [\text{эВ}] = 1239.81/\lambda$$

- Волновое число: [см⁻¹]

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

Энергии можно складывать или сравнивать напрямую!

Единицы измерения

Единицы измерения: расстояния

Единицы измерения, подходящие для описания расстояний в молекулах?

Длины связей: 7×10^{-11} – 2.8×10^{-10} м

Единицы СИ:

[нм] = 10^{-9} м: немного большая

Длины связей 0.07–0.28 нм

[пм] = 10^{-12} м: довольно маленькая

Длины связей 70–280 пм

[Å] = 10^{-10} м: в самый раз (но не СИ)

Длины связей 0.7–2.8 Å

Единицы измерения

Единицы измерения: расстояния: боровский радиус

$$a_0 = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$$

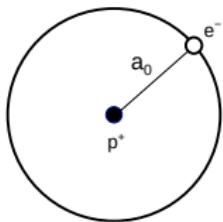
$$a_0 \approx 0.529 \text{ \AA} \approx 0.0529 \text{ нм} \approx 52.9 \text{ пм}$$

Единицы измерения

Единицы измерения: расстояния: боровский радиус

$$a_0 = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$$

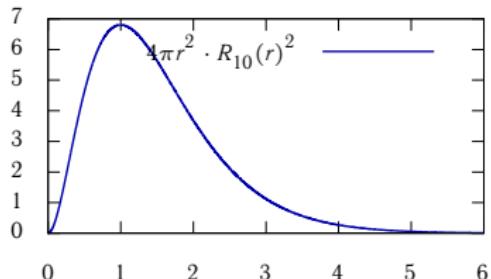
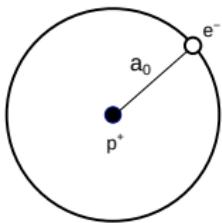
$$a_0 \approx 0.529 \text{ \AA} \approx 0.0529 \text{ нм} \approx 52.9 \text{ пм}$$



Единицы измерения: расстояния: боровский радиус

$$a_0 = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$$

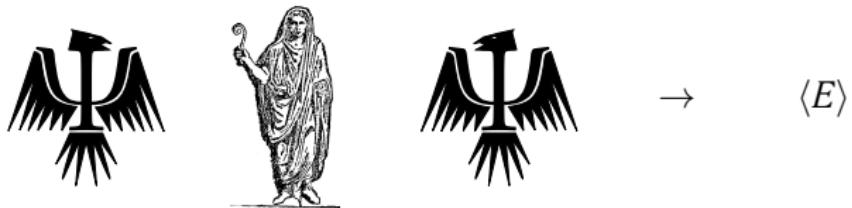
$$a_0 \approx 0.529 \text{ \AA} \approx 0.0529 \text{ нм} \approx 52.9 \text{ пм}$$



Адиабатическое приближение и приближение Борна-Оппенгеймера

Зависимость гамильтониана от времени

$$\int \Psi^*(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \hat{\mathcal{H}} \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) d\mathbf{R} d\mathbf{r} = \langle E \rangle$$



Любая аналогия в квантовой механике это только аналогия и скорее всего *не верна!*

$$\int \Psi^*(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \hat{\mathcal{H}} \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) d\mathbf{R} d\mathbf{r} = \langle E \rangle$$



Любая аналогия в квантовой механике это только аналогия и скорее всего *не верна!*

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}(t)$$

Адиабатическое приближение

Адиабатическое приближение: гамильтониан системы изменяется настолько медленно, что система успевает подстраиваться под его изменение в терминах волновых функций.

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

$$t_0 \rightarrow \Psi_0, E_0$$

$$t_1 \rightarrow \Psi_1, E_1$$

$$t_2 \rightarrow \Psi_2, E_2$$

...

можно проследить эволюцию Ψ

Аналогии: маятник на движущемся подвесе, чашка кофе в поезде

Приближение Борна-Оппенгеймера

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

Для атома водорода:

$$\left[-\frac{1}{2M} \nabla_R^2 - \frac{1}{2} \nabla_r^2 - \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} \right] \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$$

M - масса ядра

Протон в ≈ 1836 раз тяжелее электрона (и в молекуле электроны «движутся» быстрее).

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{NN}$$

$$\begin{aligned}\hat{H}_e &= \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} \\ \hat{H}_N &= \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} \\ \Psi &= \Psi_e \Psi_N\end{aligned}$$

Поэтому:

1. распределение электронной плотности «подстраивается» под изменения координат ядер;
2. ядра движутся в «статичном» поле распределения электронной плотности.

Системы координат

1. Декартова: проста, очевидна, но (часто) избыточна ($3N$).

Декартова система координат

1. Декартова: проста, очевидна, но (часто) избыточна ($3N$).

Для каждого атома: x , y и z :

```
6
ethylene : xyz (XMOL) format
C      0.962855955      -1.514421142      -0.200000000
H      0.736520022      -2.580663161      -0.200000000
H      2.019832636      -1.248150046      -0.200000000
C      0.056976680      -0.533728905      -0.200000000
H      -1.000000000      -0.800000000      -0.200000000
H      0.283312614      0.532513115      -0.200000000
```

Декартова система координат

1. Декартова: проста, очевидна, но (часто) избыточна ($3N$).

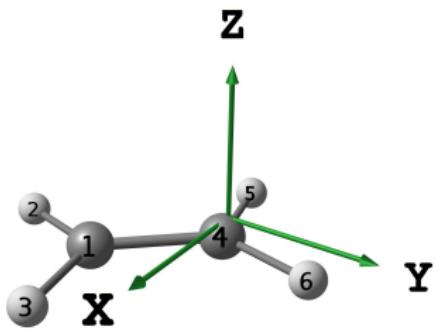
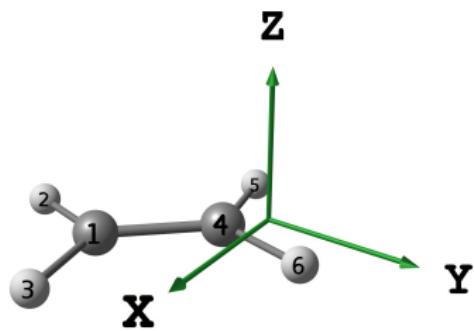
Для каждого атома: x , y и z :

```
6
ethylene : xyz (XMOL) format
C      0.962855955      -1.514421142      -0.200000000
H      0.736520022      -2.580663161      -0.200000000
H      2.019832636      -1.248150046      -0.200000000
C      0.056976680      -0.533728905      -0.200000000
H      -1.000000000      -0.800000000      -0.200000000
H      0.283312614      0.532513115      -0.200000000
```

Почему избыточна?

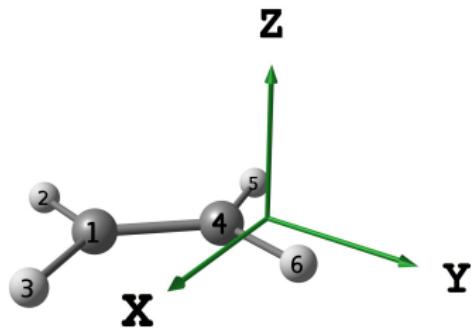
```
6
ethylene : xyz (XMOL) format
C      0.962855955      -1.014421142      -0.200000000
H      0.736520022      -2.080663161      -0.200000000
H      2.019832636      -0.748150046      -0.200000000
C      0.056976680      -0.033728905      -0.200000000
H      -1.000000000      -0.300000000      -0.200000000
H      0.283312614      1.032513115      -0.200000000
```

Декартова система координат



Декартова система координат: координаты как независимые переменные

$$\left\{ \begin{array}{l} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ \dots \\ x_N \\ y_N \\ z_N \end{array} \right.$$



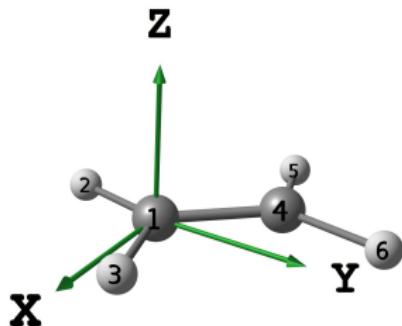
0 уравнений

3N независимых переменных

Системы координат

Декартова система координат: фиксируем начало координат

$$\begin{cases} x_1 = 0.0 \\ y_1 = 0.0 \\ z_1 = 0.0 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ \dots \\ x_N \\ y_N \\ z_N \end{cases}$$

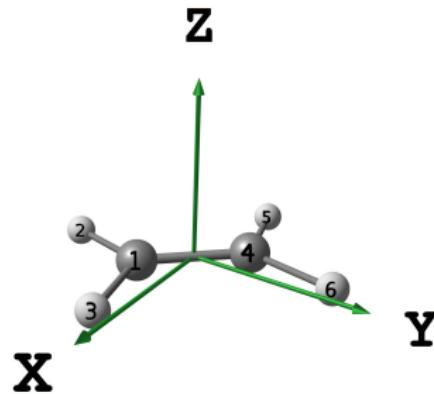


3 уравнения

3N – 3 независимых переменных

Декартова система координат: геометрический центр

$$\left\{ \begin{array}{l} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ \dots \\ x_N \\ y_N \\ z_N \\ \frac{1}{N}(x_1 + x_2 + \dots + x_N) = 0 \\ \frac{1}{N}(y_1 + y_2 + \dots + y_N) = 0 \\ \frac{1}{N}(z_1 + z_2 + \dots + z_N) = 0 \end{array} \right.$$



3 уравнения

3N – 3 независимых переменных

$$\vec{R}_G = \frac{\sum_{i=1}^N \vec{r}_i}{N} \quad : \quad \text{геометрический центр молекулы}$$

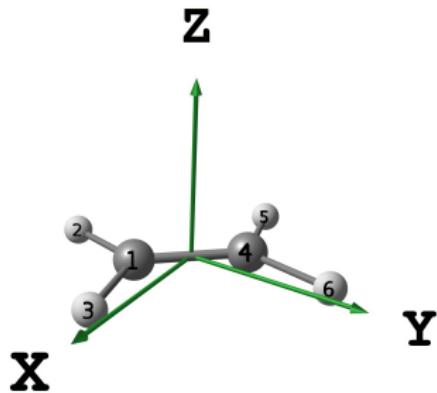
Декартова система координат: центр масс

$$\left\{ \begin{array}{l} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ \dots \\ x_N \\ y_N \\ z_N \end{array} \right.$$

$$(m_1 x_1 + m_2 x_2 + \dots + m_N x_N) / (m_1 + m_2 + \dots + m_N) = 0$$

$$(m_1 y_1 + m_2 y_2 + \dots + m_N y_N) / (m_1 + m_2 + \dots + m_N) = 0$$

$$(m_1 z_1 + m_2 z_2 + \dots + m_N z_N) / (m_1 + m_2 + \dots + m_N) = 0$$



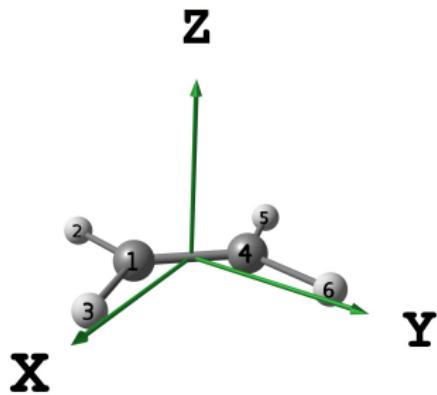
3 уравнения

3N – 3 независимых переменных

$$\vec{R}_m = \frac{\sum_{i=1}^N m_i \vec{r}_i}{\sum_{i=1}^N m_i} \quad : \quad \text{центр масс молекулы}$$

Декартова система координат: центр ядерного заряда

$$\left\{ \begin{array}{l} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ \dots \\ x_N \\ y_N \\ z_N \\ (q_1x_1 + q_2x_2 + \dots + q_Nx_N)/(q_1 + q_2 + \dots + q_N) = 0 \\ (q_1y_1 + q_2y_2 + \dots + q_Ny_N)/(q_1 + q_2 + \dots + q_N) = 0 \\ (q_1z_1 + q_2z_2 + \dots + q_Nz_N)/(q_1 + q_2 + \dots + q_N) = 0 \end{array} \right.$$



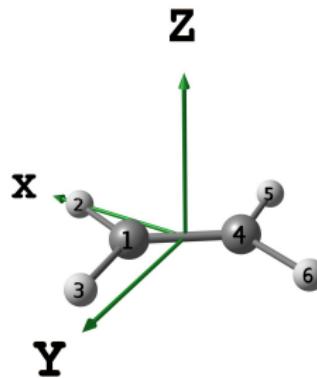
3 уравнения

$3N - 3$ независимых переменных

$$\vec{R}_m = \frac{\sum_{i=1}^N q_i \vec{r}_i}{\sum_{i=1}^N q_i} \quad : \quad \text{центр ядерного заряда молекулы}$$

Декартова система координат: фиксируем начало координат и ориентацию

$$\left\{ \begin{array}{l} x_1 = 0.0 \\ y_1 = 0.0 \\ z_1 = 0.0 \\ x_2 \\ y_2 = 0.0 \\ z_2 = 0.0 \\ \dots \\ z_3 = 0.0 \\ \dots \\ x_N \\ y_N \\ z_N \end{array} \right.$$



3 уравнения

$3N - 6$ независимых переменных

Число независимых координат для изолированных молекул:

- $3n - 6$ для нелинейных
- $3n - 5$ для линейных

Число независимых координат для изолированных молекул:

- $3n - 6$ для нелинейных
- $3n - 5$ для линейных

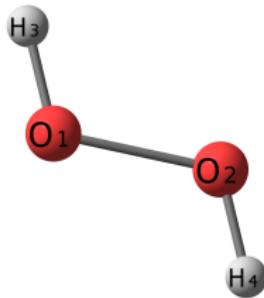
Если молекула не изолированная

- кристалл
- соединение включения
- ...

то необходимо рассматривать все $3N$ координат

Внутренние координаты и Z-матрица

Внутренние координаты:

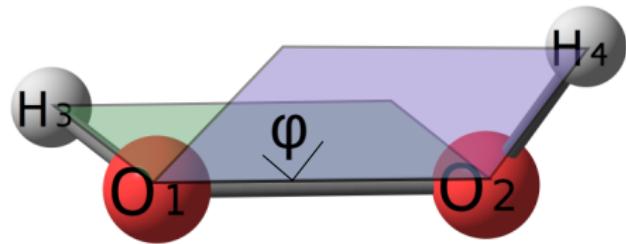


Z-матрица:

1	O1						
2	O2	1.402				01	
3	H3	0.999	99.82		01	02	
4	H4	0.999	99.82	-180.0	02	01	H3

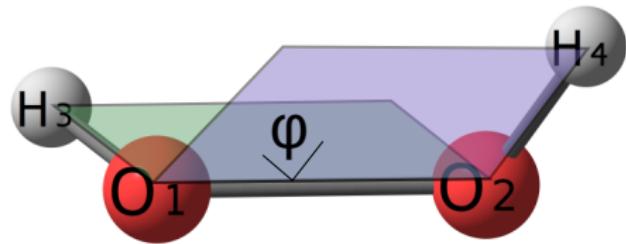
так называется, т. к. первый атом в начале координат, а второй - вдоль оси z

Торсионные (диэдриальные) углы

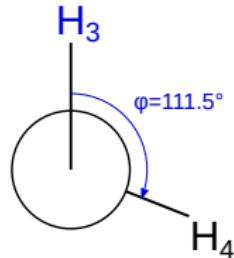
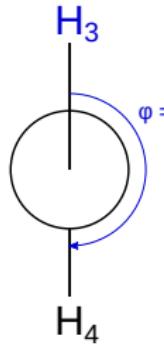


$$\varphi(H_3-O_1-O_2-H_4) = 111.5^\circ$$

Торсионные (диэдрильные) углы

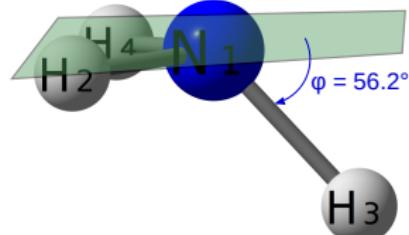
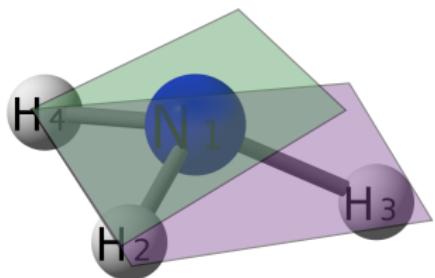


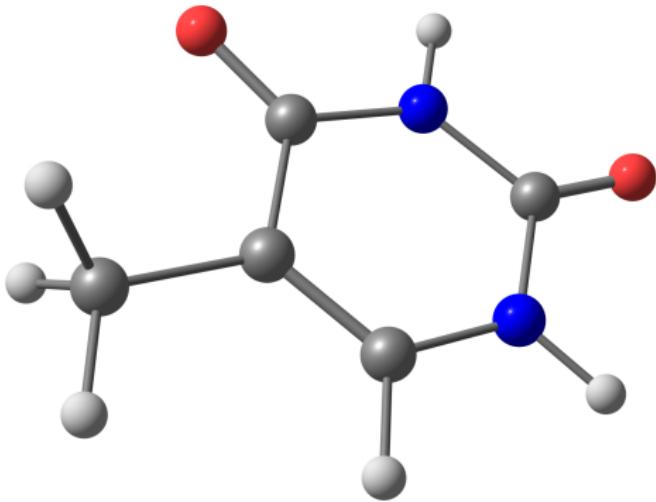
$$\varphi(H_3-O_1-O_2-H_4) = 111.5^\circ$$



Несобственные диздиральные (торсионные) углы

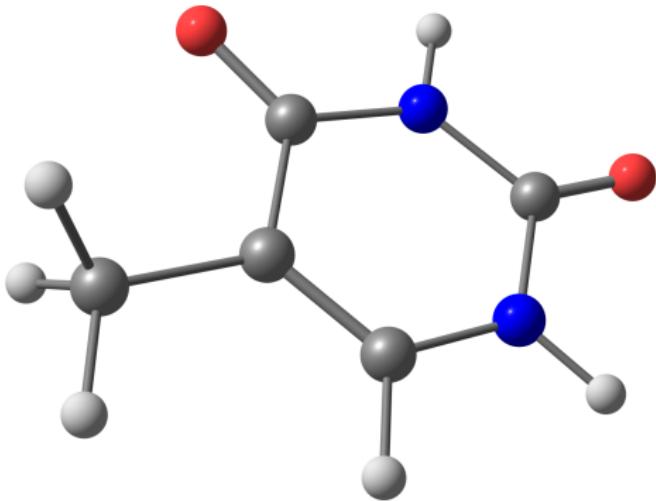
Необходимы для описания инверсии третичного атома:





Тимин:

- 15 атомов



Тимин:

- 15 атомов
- 39 независимых координат
- 69 возможных внутренних координат

Системы координат

Координаты в долях кристаллографической ячейки

- декартовы
- внутренние
- избыточные внутренние
- в долях кристаллографической ячейки

Координаты в долях кристаллографической ячейки

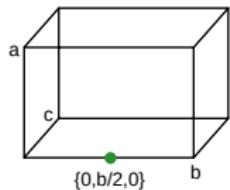
CIF (crystallographic information file):

```

_cell_length_a          5.59550(10)
_cell_length_b          5.78620(10)
_cell_length_c          13.5608(3)
_cell_angle_alpha        90
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma        90
_cell_volume            439.054(15)

...
loop_
_atom_site_label
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_occupancy
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_U_iso_or_equiv
_atom_site_adp_type
O2  0.07088(5)  0.69858(5)  0.400591(17)  1   4   0.014  Uani
N1  0.42851(3)  0.53489(3)  0.441224(13)  1   4   0.011  Uani
C2  0.21941(3)  0.53990(3)  0.387685(13)  1   4   0.010  Uani
C3  0.19037(3)  0.35345(3)  0.318856(14)  1   4   0.011  Uani
C4  0.35801(3)  0.18204(3)  0.311541(15)  1   4   0.012  Uani
C5  0.56668(4)  0.18476(4)  0.370743(15)  1   4   0.012  Uani
C6  0.59620(3)  0.36575(4)  0.434073(15)  1   4   0.012  Uani
H1  0.45549     0.667908    0.491023     1   4   0.021  Uiso
H3  0.033926    0.348158    0.272138     1   4   0.013  Uiso
H4  0.330715    0.041976    0.259662     1   4   0.014  Uiso
H5  0.697976    0.048184    0.365869     1   4   0.015  Uiso
H6  0.755164    0.374694    0.47921     1   4   0.014  Uiso

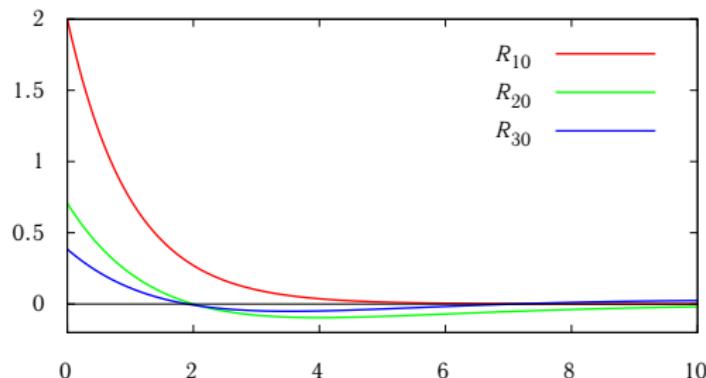
```



В строгом определении

$$E = E [\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})]$$

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \neq \Psi(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{r})$$



В строгом определении

$$E = E [\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})]$$

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \neq \Psi(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{r})$$

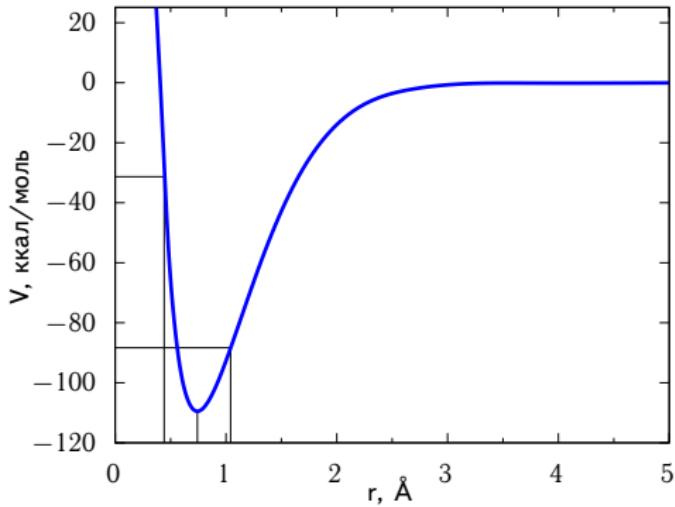


В приближении Борна-Оппенгеймера

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \Psi(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{r})$$

$$E_{\text{el}} = E [\Psi(\mathbf{r})] = E(\mathbf{R}) \equiv U(\mathbf{R}) \equiv V(\mathbf{R})$$

Поверхность потенциальной энергии

Потенциальная кривая молекулы H_2 

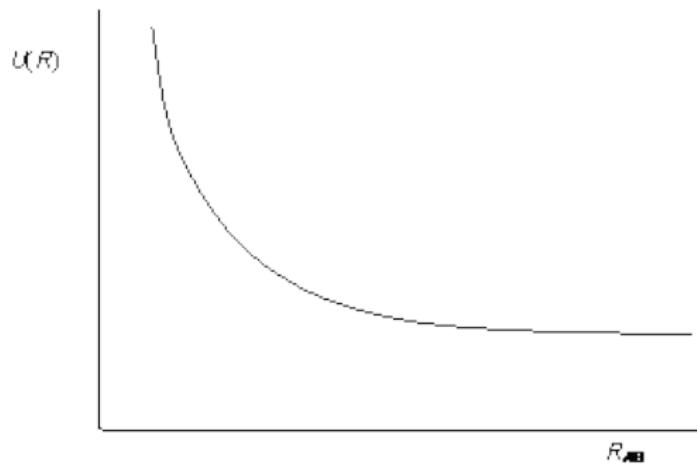
$$E(r_0) = -109.5 \text{ ккал моль}^{-1}$$

$$\Delta E(r_0 - 0.3) = 78.2 \text{ ккал моль}^{-1}$$

$$\Delta E(r_0 + 0.3) = 21.2 \text{ ккал моль}^{-1}$$

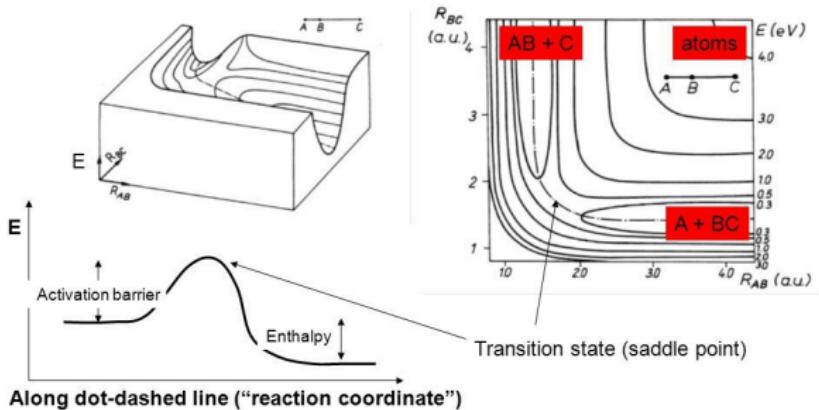
Интерполяция «точных» значений из: G.C. Lee and E. Clementi, *J. Chem. Phys.*, 1974, **60**, 1275, [10.1063/1.1681192](https://doi.org/10.1063/1.1681192)

Поверхность потенциальной энергии



Triatomic system, A-B-C

- Consider the reaction: $A-B + C \rightarrow A + B-C$
 - Two degrees of freedom in 1-dimensional A-B-C system $\rightarrow R_{AB}, R_{BC}$
 - If we know $E(R_{AB}, R_{BC})$, then we can determine potential energy surface (PES)



- Поиск критических точек (оптимизация геометрии):

Расчет производных или интерполяция по точкам

Градиентный спуск, молекулярная динамика, Монте-Карло etc.

- Сканирование ППЭ вдоль (внутренней) координаты q_i

Релаксированное $\left(\frac{\partial U}{\partial q_j} = 0, \forall j \neq i \right)$

Нерелаксированное $\left(q_j = \text{const}, \forall j \neq i \right)$

- «Сканирование» ППЭ в областях вдали от особых точек

Колебательное усреднение, расчет термодинамических потенциалов и т.д.

Молекулярная динамика