

## Единицы измерения, ППЭ

Иван Федянин

ВХК РАН

September 30, 2024



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	$\text{А с}$
Электрический потенциал	В	$\text{кг м}^2/\text{с}^3 \text{ А}$



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

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 <sup>3</sup> /с <sup>4</sup> А <sup>2</sup>
Энергия		$E$	Дж

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

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 <sup>3</sup> /с <sup>4</sup> А <sup>2</sup>
Энергия		$E$	Дж

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

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

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

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





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

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

$$E[\mathfrak{B}] = 1239.81/\lambda$$

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

Энергии можно складывать или сравнивать напрямую!

Единицы измерения, подходящие для описания расстояний в молекулах?

Длины связей:  $7 \times 10^{-11} - 2.8 \times 10^{-10}$  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)

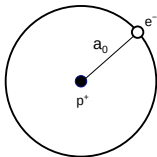
Длины связей 0.7–2.8 Å

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

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

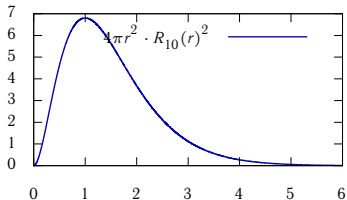
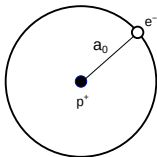
$$a_0 = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$$

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



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

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



## Адиабатическое приближение и приближение Борна-Оппенгеймера

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



*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: 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  $\Psi$

---

Аналогии: маятник на движущемся подвесе, чашка кофе в поезде

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

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  $\approx 1836$  раз тяжелее электрона (и в молекуле электроны «движутся» быстрее).

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

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

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

$$\Psi = \Psi_e \Psi_N$$

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 ( $3N$ ).

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
```

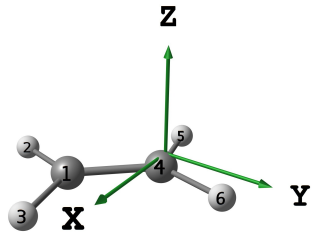
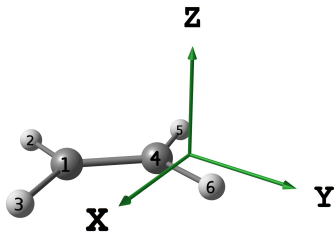
1. Декартова: проста, очевидна, но (часто) избыточна ( $3N$ ).

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
```

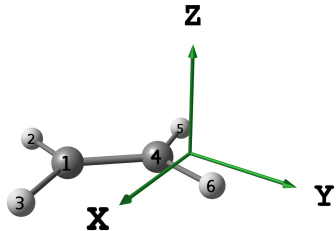




$$\left\{ \begin{array}{l} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ \dots \\ x_N \\ y_N \\ z_N \end{array} \right.$$

0 уравнений

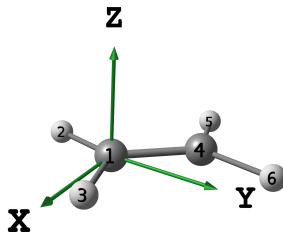
$3N$  независимых переменных



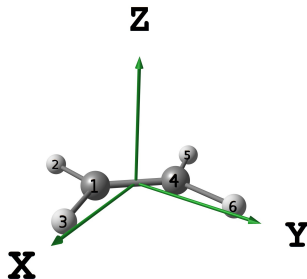
Декартова система координат: фиксируем начало координат

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

3 уравнения

 $3N - 3$  независимых переменных

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

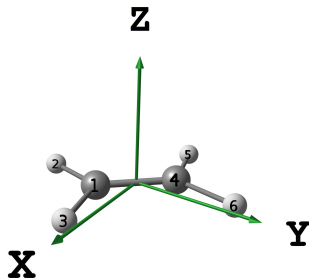


3 уравнения

$3N - 3$  независимых переменных

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

$$\left\{ \begin{array}{l} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ \dots \\ x_N \\ y_N \\ z_N \\ (m_1 x_1 + m_2 x_2 + \dots + m_N x_N) / (m_1 + m_2 + \dots + m_N) = 0 \\ (m_1 y_1 + m_2 y_2 + \dots + m_N y_N) / (m_1 + m_2 + \dots + m_N) = 0 \\ (m_1 z_1 + m_2 z_2 + \dots + m_N z_N) / (m_1 + m_2 + \dots + m_N) = 0 \end{array} \right.$$



3 уравнения

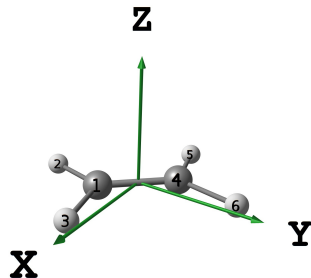
$3N - 3$  независимых переменных

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

$$\left\{ \begin{array}{l} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ \dots \\ x_N \\ y_N \\ z_N \\ (q_1 x_1 + q_2 x_2 + \dots + q_N x_N) / (q_1 + q_2 + \dots + q_N) = 0 \\ (q_1 y_1 + q_2 y_2 + \dots + q_N y_N) / (q_1 + q_2 + \dots + q_N) = 0 \\ (q_1 z_1 + q_2 z_2 + \dots + q_N z_N) / (q_1 + q_2 + \dots + q_N) = 0 \end{array} \right.$$

3 уравнения

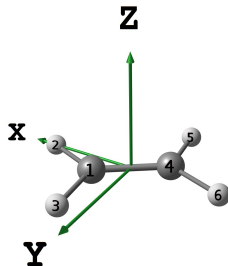
$3N - 3$  независимых переменных



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

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

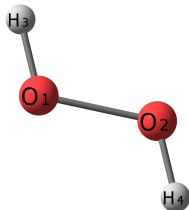
Если молекула не изолированная

- кристалл
- соединение включения
- ...

то необходимо рассматривать все  $3N$  координат



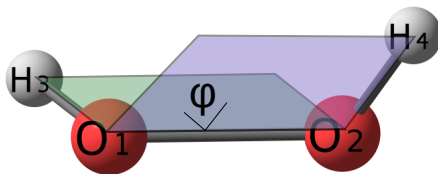
Внутренние координаты:



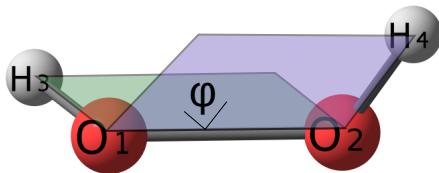
Z-матрица:

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

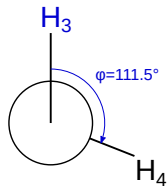
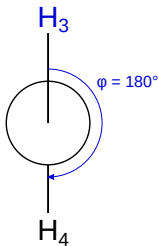
так называется, т. к. первый атом в начале координат, а второй - вдоль оси  $z$



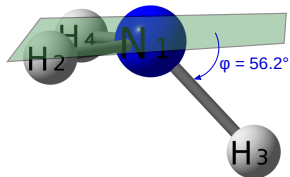
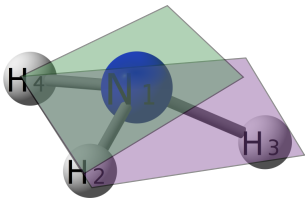
$$\varphi(\text{H}_3-\text{O}_1-\text{O}_2-\text{H}_4) = 111.5^\circ$$

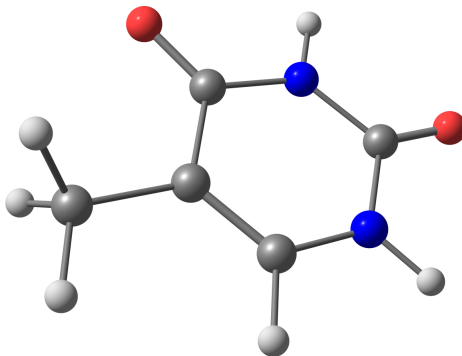


$$\varphi(\text{H}_3\text{—O}_1\text{—O}_2\text{—H}_4) = 111.5^\circ$$



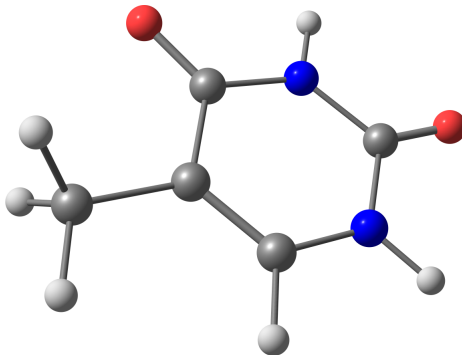
Необходимы для описания инверсии третичного атома:





Тимин:

● 15 атомов



Тимин:

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

## Координаты в долях кристаллографической ячейки

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

## CIF (crystallographic information file):

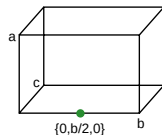
```

_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

```

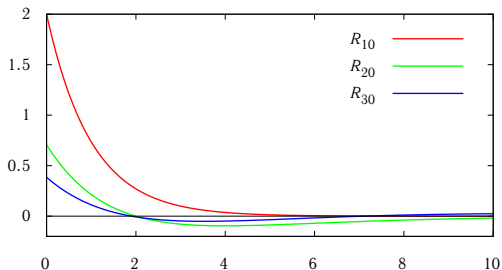




В строгом определении

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

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



В строгом определении

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

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

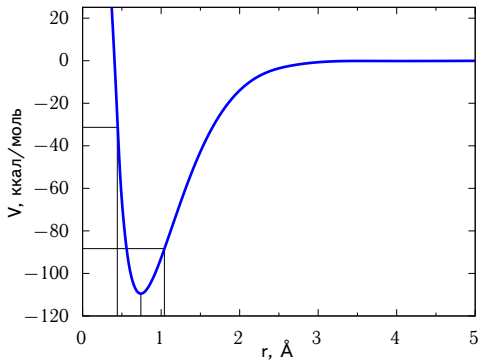


---

В приближении Борна-Оппенгеймера

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

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

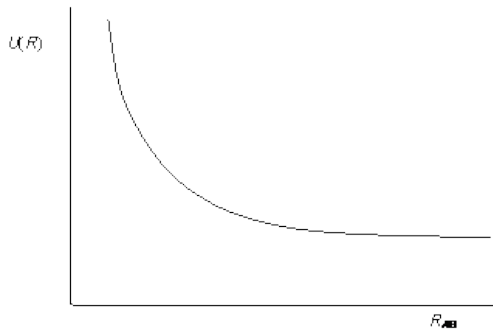


$$E(r_0) = -109.5 \text{ ккал моль}^{-1}$$

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

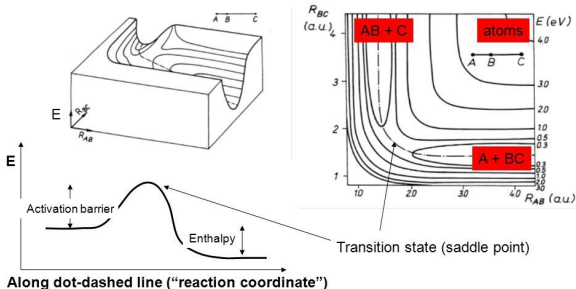
$$\Delta E(r_0 + 0.3) = 21.2 \text{ ккал моль}^{-1}$$

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)



## 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