

Kvantekjemi—kjemiens nye verktøy

Trygve Helgaker

Centre for Theoretical and Computational Chemistry

Kjemisk institutt, Universitetet i Oslo

Norsk Kjemisk Selskap

Rådsmøte 13 april 2007

DNVA, Drammensveien 78, Oslo

Eksperimentell kontra teoretisk kjemi

- Kjemi er en eksperimentell vitenskap!
- En teoretisk beregning (dvs. teoretisk kjemi) gir bare tall, ingen forståelse!

“Every attempt to employ mathematical methods in the study of chemical questions must be considered **profoundly irrational**. If mathematical analysis should ever hold a prominent place in chemistry—an aberration which is happily impossible—it would occasion a rapid and widespread degradation of that science.”

August Comte, 1748–1857

- Kvantekjemi er bygger på en dyp forståelse av kjemiske systemer!

“The more progress sciences make, the more they tend to enter the domain of mathematics, which is a kind of center to which they all converge. We may even judge the **degree of perfection** to which a science has arrived by the facility with which it may be submitted to calculation.”

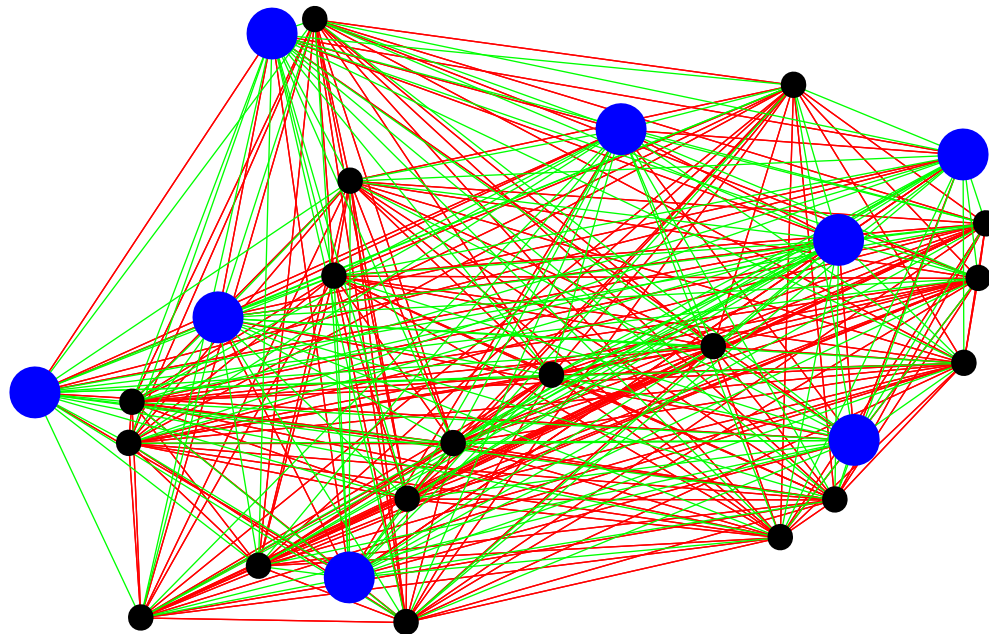
Adolphe Quetelet, 1796–1874

Litt historikk

- partikler: atomteori (Dalton, 1808)
molekyler (Avogadro, 1811)
elektronet (Thomson, 1897)
fotoner (Einstein, 1905)
atomkjerner (Rutherford, 1911)
- kvantemekanikk: kvantisering (Planck, 1900)
Bohrs atommodell (1913)
partikkelbølger (de Broglie, 1924)
eksklusjonsprinsippet (Pauli, 1925)
bølgemekanikk: Schrödinger-ligningen (1926)
Heisenbergs usikkerhetsrelasjon (1927)
elektronspinn (Pauli, 1927)
relativistisk kvantemekanikk: Dirac-ligningen (1928)
- kvantekjemi: Lewis' valensbindingsteori (1916)
hydrogenmolekylet (Heitler–London, 1927)
molekylorbitaler (Hund–Mulliken, 1927)
heliumatomet (Hylleraas, 1929)

Mangepartikkelproblemet

- Rundt 1930 var det matematiske grunnlaget for kjemien således forstått.
- Dirac uttrykte det på denne måten (1929): “The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and **the whole of chemistry** are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble.”
- Komplikasjonen ligger i det store antall partikler i et molekyl:



Regnemaskinen—kvantekjemiens verktøy

- Hjelpen kom fra uventet hold, med utviklingen av den elektroniske regnemaskinen etter annen verdenskrig:
[ENIAC](#) (Electronic Numerical Integrator and Computer) (1946)
- De siste 50 årene har datamaskinen gjennomgått en eventyrlig utvikling, uttrykt i [Gordon Moore's lov](#) (1964):
Datamaskinens kapasitet dobles hver attende måned uten kostnadsøkning.
- En regnemaskin er i dag 10000 ganger raskere enn for 25 år siden!
- Dette er en utvikling som ingen kunne forutse på 30-tallet, og som har ført til at kvantekjemiske beregninger i dag er blitt rutine.
- Mer generelt er [Computational Science](#) blitt et viktig fagfelt.
- I 1995 utgjorde beregninger ca. 15% av all kjemisk forskning. Denne andelen vokser med ca. 1% i året (H. Schaefer).
- Denne utviklingen skyldes at flere og flere ikke-teoretikere gjør teoretiske beregninger.
- Veksten vil sannsynligvis stagnere rundt 2035, når halvparten av all kjemi vil være eksperimentell og halvparten beregninger.

Eksakte og approksimative beregninger

- Kjemiske systemer kan studeres ved å løse Schrödinger-ligningen for partiklene

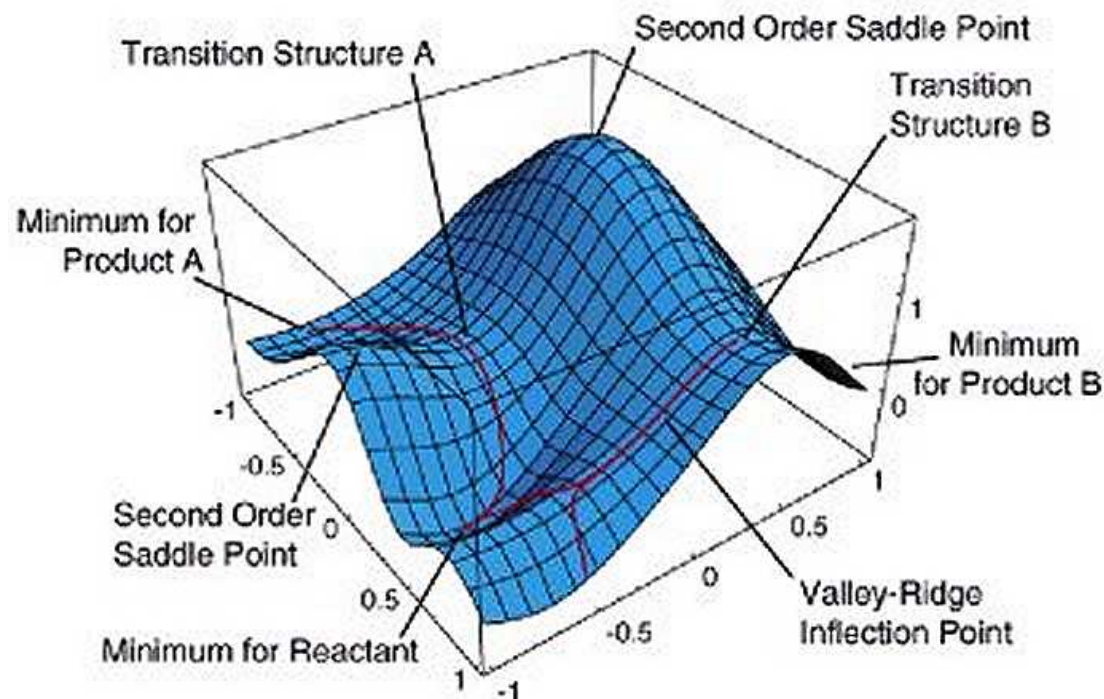
$$i\hbar \frac{d}{dt} \Psi(\mathbf{r}_i, \sigma_i) = \left(- \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + \sum_{i>j} \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \Psi(\mathbf{r}_i, \sigma_i)$$

- Selv om datamaskinene er blitt meget raske, kan denne i praksis ikke løses eksakt
 - Vi må gjøre forenklinger—dvs. lage gode **beregningsmodeller** som tar hensyn til de viktigste effektene.
 - Dette må fortrinnsvis gjøres på en **ordnet måte**, slik at beregningene kan forbedres systematisk mot den eksakte løsningen.
- Slik etableres et **hierarki av approksimasjoner**—dvs. et system av stadig mer nøyaktige og kostbare beregningsmodeller.
 - Selv om vi således **i prinsippet** kan løse Schrödinger-ligningen eksakt, løser vi den **i praksis** approksimativt, men på en kontrollert måte.
 - Da studentene er vant til eksakte (dvs. riktige eller gale) løsninger fra skolen og studiene, finner de ofte denne bruken av modeller og tilnærmede løsninger vanskelig i begynnelsen.

Molekylets elektroniske potensialflate

- Kjemien styres av elektronenes bevegelser eller “tilstand”
 - løser Schrödinger-ligningen (eller Dirac-ligningen) for hver molekylgeometri \mathbf{R} :

$$\hat{H}(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{r}_i) = E(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{r}_i)$$



- minima av $E(\mathbf{R})$ svarer til stabile systemer, sadelpunkter til transition states, osv.

Elektronenes bevegelser

- Kjemien styres av elektronenes bevegelser eller “tilstand”, bestemt av deres bølgefunksjon, som fås ved å løse den elektroniske Schrödinger-ligningen
- **Hartree–Fock (HF) teori** gir en enkel, **ukorrelert** beskrivelse av elektronene
 - for hvert elektron tar vi kun hensyn til den **midlere effekten** av alle andre elektroner
 - hvert elektron påvirkes i denne modellen således ikke av hvor de andre elektronene faktisk er, men av hvor de “pleier” å være
 - denne beskrivelsen gir opphav til begrepet **orbitaler**
- For å forfine denne beskrivelsen må vi også ta hensyn til de øyeblikkelige vekselvirkningene mellom elektronene—**elektronkorrelasjon**:
 - i rommet kan vi forestille oss at elektronene stadig **kolliderer** med hverandre og spres
 - i orbitalbildet manifesterer disse kollisjonene seg som **eksitasjoner** fra okkuperte til virtuelle (ikke-okkuperte) orbitaler
- **Coupled-cluster (CC) teori** innfører et hierarki av virtuelle eksitasjoner (kollisjoner)
 - den viktigste prosessen er kollisjoner mellom to elektroner: **dobbel-eksitasjoner**
 - i neste omgang beskrives også kollisjoner mellom tre elektroner: **trippel-eksitasjoner**
 - kollisjoner mellom fire, fem etc. elektroner må beskrives for høy nøyaktighet
 - vi har således følgende hierarki av modeller: HF, CCSD, CCSDT, CCSTQ,...

Korrelasjonskonvergens: bindingsavstander (pm)

	HF	2-el.	3-el.	4-el.	5-el.	rel.	teori	eksp.	feil
HF	89.70	1.67	0.29	0.02	0.00	0.01	91.69	91.69	0.00
N ₂	106.54	2.40	0.67	0.14	0.03	0.00	109.78	109.77	0.01
F ₂	132.64	6.04	2.02	0.44	0.03	0.05	141.22	141.27	-0.05
CO	110.18	1.87	0.75	0.04	0.00	0.00	112.84	112.84	0.00

- Den ukorrelerte HF-modellen gir en god (kvalitativ) beskrivelse
 - HF underestimerer bindingsavstanden med opp til 8.6 pm (for F₂)
- Beskrivelse av elektronkorrelasjon forbedrer resultatene
 - alle korrelasjonsbidrag er positive
 - tilnærmet lineær konvergens, langsamst for F₂
 - overensstemmelse med eksperiment til 0.01 pm eller bedre unntatt for F₂
 - beregningenes kostnader øker hurtig med eksitasjonsnivå:
HF: n^4 ; CCSD: n^6 ; CCSDT: n^7 ; CCSDTQ: n^8
- Relativistiske korreksjoner er små unntatt for F₂ (0.05 pm)

Korrelasjonskonvergens: atomiseringsenergies (kJ/mol)

	HF	2-el.	3-el.	4-el.	rel.	vib.	teori	eksperiment	feil
CH ₂	531.1	218.3	9.5	0.4	-0.7	-43.2	715.4	714.8±1.8	0.6
H ₂ O	652.3	305.3	17.3	0.8	-2.1	-55.4	918.2	917.8±0.2	0.4
HF	405.7	178.2	9.1	0.6	-2.5	-24.5	566.7	566.2±0.7	0.5
N ₂	482.9	426.0	42.4	3.9	-0.6	-14.1	940.6	941.6±0.2	-1.1
F ₂	-155.3	283.3	31.6	3.3	-3.3	-5.5	154.1	154.6±0.6	-0.5
CO	730.1	322.2	32.1	2.3	-2.0	-12.9	1071.8	1071.8±0.5	-0.0

- HF-modellen gir en dårlig beskrivelse av atomiseringsenergies (bindingsbrudd)
 - F₂-molekylet er ikke stabilt i HF-teori
- Elektronkorrelasjon forbedrer beskrivelsen betraktelig
 - svært store korrelasjonsbidrag
 - overensstemmelse med eksperiment unntatt for N₂
- Små relativistiske korreksjoner ($\approx 0.5\%$) pga. lette atomer
 - nødvendige for overensstemmelse med eksperiment
- Store vibrasjonelle korreksjoner

Det virtuelle rom av orbitaler

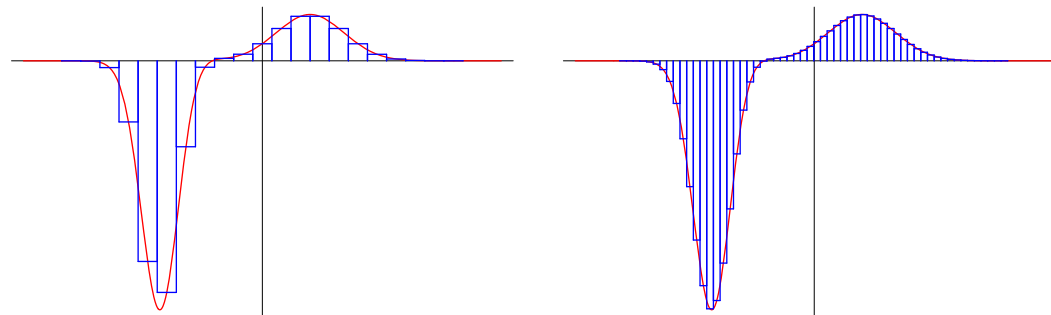
- Vi beskriver kollisjoner som virtuelle eksitasjoner mellom elektroner:

$$\phi_i(1)\phi_j(2) \rightarrow \phi_a(1)\phi_b(2) \quad \text{dobbel-eksitasjon}$$

$$\phi_i(1)\phi_j(2)\phi_k(3) \rightarrow \phi_a(1)\phi_b(2)\phi_c(3) \quad \text{trippel-eksitasjon}$$

- resultatet er en endret romlig fordeling av elektronene
- for hver slik eksitasjon beregner vi en sannsynlighet for at den vil foregå
- bølgefunksjonen fås ved å midle over alle mulige eksitasjone

- Vi må ha mange virtuelle orbitaler for en nøyaktig beskrivelse



- beregningens kostnader skalerer typisk som n^4 , der n er antall virtuelle orbitaler
- en nøyaktig beskrivelse krever at vi har et stort rom av virtuelle orbitaler

Basis-sett av gaussfunksjoner

- I våre beregninger ekspanderer vi molekylorbitalene i gaussfunksjoner (Gaussian-type functions eller GTOer) av formen

$$G_{ijk}(r_A, \alpha) = x_A^i y_A^j z_A^k \exp(-\alpha r_A^2)$$

- minimal eller single-zeta (SZ) basis-sett:
 - et sett av GTOer for hvert okkuperte atomskall ($2s1p$)
 - rudimentær beskrivelse av elektronstrukturen
- dobbel-zeta (DZ) basis-sett:
 - to sett av GTOer for hvert okkuperte atomskall ($3s2p1d$)
 - tilstrekkelig for en kvalitativ beskrivelse
- trippel-zeta (TZ), kvadrupel-zeta (QZ) og større basis-sett:
 - nødvendig for en kvantitativ beskrivelse

- Antall funksjoner pr. atom vokser hurtig:

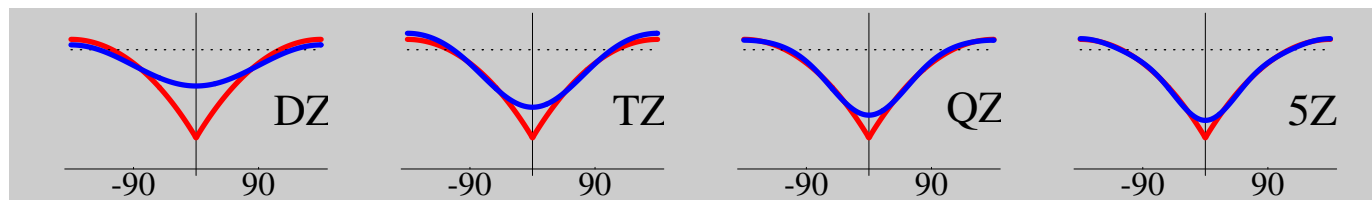
SZ	DZ	TZ	QZ	5Z	6Z
5	14	30	55	91	140

Basissettkonvergens

- Konvergensten av bidragene til atomiseringsenergien av CO (kJ/mol):

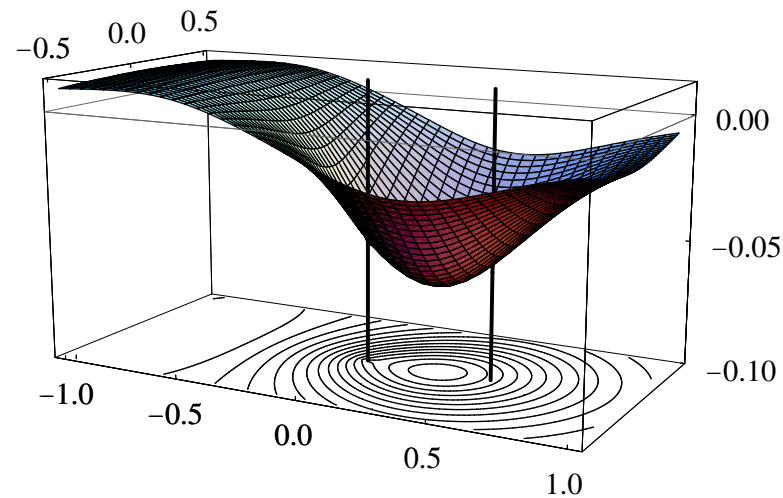
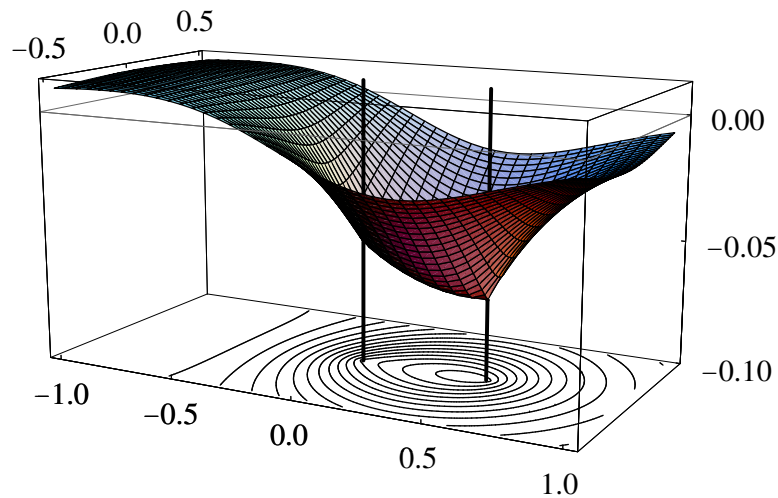
	N_{bas}	HF		SD		(T)		CCSD(T)	feil
cc-pCVDZ	36	710.2	+	277.4	+	24.5	=	1012.1	-74.8
cc-pCVTZ	86	727.1	+	297.3	+	32.6	=	1057.0	-29.9
cc-pCVQZ	168	730.3	+	311.0	+	33.8	=	1075.1	-11.8
cc-pCV5Z	290	730.1	+	316.4	+	34.2	=	1080.7	-6.2
cc-pcV6Z	460	730.1	+	318.8	+	34.4	=	1083.3	-3.6
limit	∞	730.1	+	322.1	+	34.6	=	1086.9	0.0

- Bidraget fra **dobbel-eksitasjonene** konvergerer meget langsomt.
- “Kjemisk nøyaktighet” nås først med 460 AOs (6Z)!
- HF- og **trippelbidragene** konvergerer derimot hurtig.
- Den sene konvergensten skyldes en dårlig beskrivelse av hva som skjer når to elektroner er i nærheten av hverandre:



Coulomb-hullet

- Coulomb-hullet i grunntilstanden av heliumatomet, med kjernen i origo og med ett elektron fastholdt i rommet $0.5a_0$ fra kjernen.
- Til venstre har vi plottet den eksakte bølgefunksjonen minus HF-funksjonen; til høyre har vi laget et tilsvarende plott av CCSD/cc-pV5Z bølgefunksjonen.



- Selv CCSD/cc-pV5Z-bølgefunksjonen gir en dårlig beskrivelse av Coulomb-hullet.
- For å gjøre det beste ut av situasjonen, må vi velge orbitalene med stor omhu.

Basissett-ekstrapolasjon

- Selv om konvergensten er sen, så er den meget systematisk.
- Hvis basissettene er konstruert på en optimal måte, så er feilen i energien gitt ved

$$E_{\infty} - E_X = AX^{-3} + BX^{-4} + \dots$$

der **kardinaltallet** X er 2 for DZ, 3 for TZ, 4 for QZ, etc.

- Dette betyr blant annet at feilen er proporsjonal med $T^{-1/4}$, der T er CPU-tiden.
- Hvert nye siffer i svaret krever derfor 10000 ganger mer CPU tid!

$$1 \text{ minutt} \quad \rightarrow \quad 1 \text{ uke} \quad \rightarrow \quad 200 \text{ år}$$

- Imidlertid: fra to ulike energier E_X og E_Y kan vi estimere basissettgrensen:

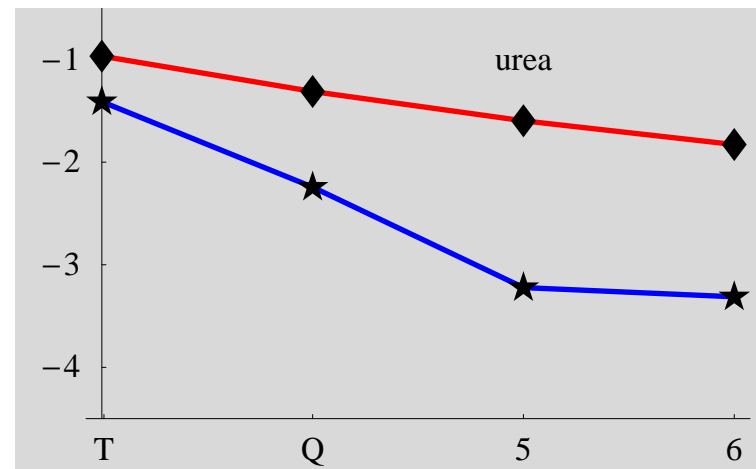
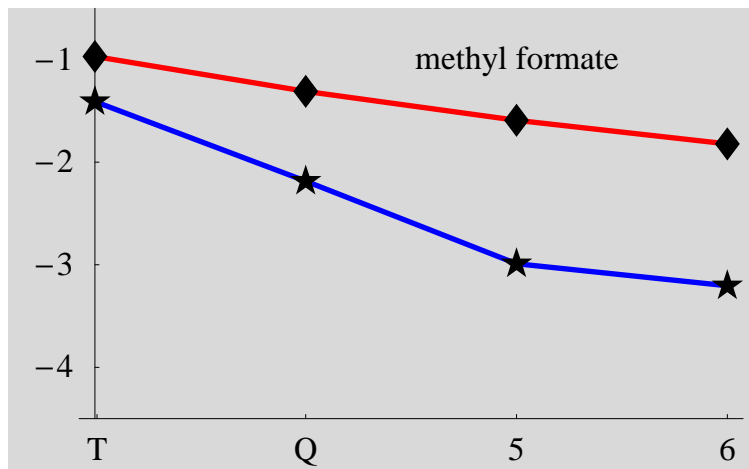
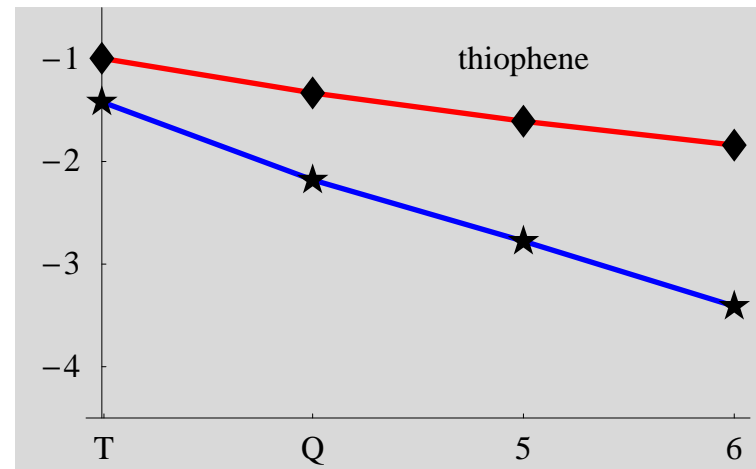
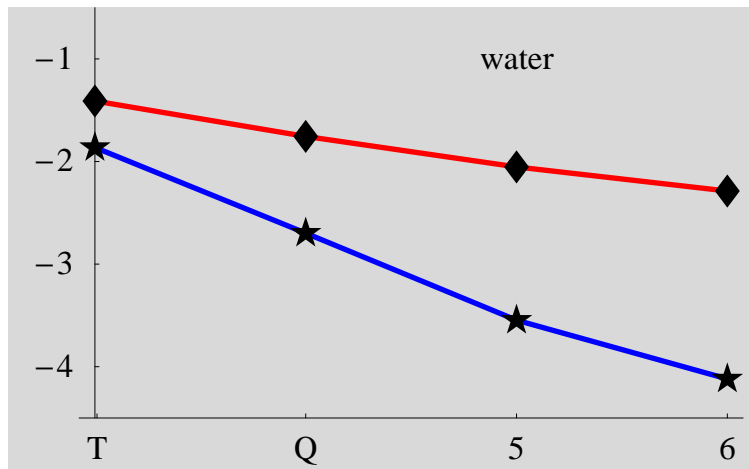
$$\left. \begin{array}{l} E_{\infty} \approx E_X + AX^{-3} \\ E_{\infty} \approx E_Y + AY^{-3} \end{array} \right\} \Rightarrow E_{\infty} \approx \frac{X^3 E_X - Y^3 E_Y}{X^3 - Y^3}$$

- Feilen i AE av CO reduseres kraftig ved ekstrapolasjon, og QZ gir kjemisk nøyaktighet:

kJ/mol	DZ	TZ	QZ	5Z	6Z
uten ekstrapolasjon	-73.5	-28.3	-11.4	-6.0	-3.5
med ekstrapolasjon		-18.5	-0.7	0.0	0.0

Ekstrapolasjon av totalenergier

- Logaritmisk feil i energien beregnet **med** og **uten** ekstrapolasjon



Sammenligning av CCSD(T) og eksperimentelle atomiseringsenergier

	cc-pCVQZ		cc-pCV(TQ)Z		cc-pCV(56)Z		eks.
F ₂	153.4	-9.9	159.5	-3.9	161.1	-2.2	163.4(06)
H ₂	456.6	-1.5	458.4	0.4	458.1	0.1	458.0(00)
HF	586.1	-7.0	592.8	-0.3	593.3	0.1	593.2(09)
O ₃	583.6	-32.6	600.8	-15.4	605.5	-10.7	616.2(17)
HOF	649.5	-25.4	661.7	-13.2	662.9	-12.0	674.9(42)
CH ₂	751.3	-5.7	758.7	1.6	757.9	0.9	757.1(22)
HNO	842.7	-18.8	858.5	-3.0	860.4	-1.1	861.5(03)
N ₂	936.3	-19.9	952.3	-4.0	954.9	-1.3	956.3(02)
H ₂ O	963.5	-11.8	974.7	-0.5	975.5	0.2	975.3(01)
CO	1075.5	-11.2	1086.6	-0.1	1086.9	0.2	1086.7(05)
H ₂ O ₂	1108.0	-18.6	1125.5	-1.1	1126.1	-0.5	1126.6
NH ₃	1232.7	-15.1	1247.3	-0.6	1247.4	-0.5	1247.9(04)
HCN	1294.1	-18.6	1311.3	-1.4	1311.0	-1.7	1312.8(26)
CH ₂ O	1552.4	-14.2	1568.3	1.7	1568.0	1.4	1566.6(07)
CO ₂	1612.3	-20.1	1633.3	0.8	1633.2	0.7	1632.5(05)
C ₂ H ₂	1681.0	-16.8	1698.8	1.0	1697.1	-0.8	1697.8(10)
CH ₄	1749.9	-9.4	1762.0	2.7	1759.4	0.1	1759.3(06)
C ₂ H ₄	2343.6	-16.2	2363.2	3.4	2360.8	1.0	2359.8(10)

Kun O₃ og HOF har en feil større enn 2.2 kJ/mol!

Dalton

- Alle beregningene vi presenterer er gjort med vårt eget program DALTON.
- Arbeidet med DALTON begynte for snart 25 år siden, som et samarbeidsprosjekt med Aarhus og Uppsala, senere også med Odense, Stockholm og Tromsø.
- DALTON 2.0 er gratis lisensiert til 862 grupper over hele verden (16% site-lisenser).
- DALTONS kildekode består av ca. 950 000 linjer.
- Funksjonalitet:
 - Hartree–Fock, MCSCF, CC, MP2, CI, DFT
 - energier
 - strukturer
 - eksitasjonsenergier og intensiteter
 - vibrasjonsfrekvenser og intensiteter
 - elektriske egenskaper (dipolmoment, polarisabiliteter, hyperpolarisabiliteter, osv)
 - magnetiske egenskaper (skjermingskonstanter, spinn–spinnkoblingskonstanter osv.)
 - dynamikk
- Hjemmeside: <http://www.kjemi.uio.no/software/dalton/dalton.html>

Dynamikk

- Vi har til nå snakket om molekylers struktur og deres energetiske forhold.
- Kvantekjemiske metoder kan også benyttes til studier av dynamikk og reaksjonsmekanikk.
- Vi har utviklet metoder til å beregne atomenes bevegelser i reaksjoner (deres trajektorier).
- Dette gjøres ved å beregne de kvantemekaniske krefter som beveger kjernene.
- Dynamikken fremkommer ved å integrere Newtons ligninger:

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{x}_i}{dt^2} = - \frac{dV(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)}{d\mathbf{x}_i}$$

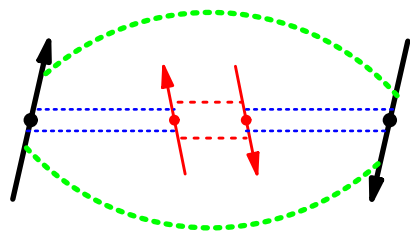
- Vi trenger ikke å konstruere potensialflaten $V(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ på forhånd!
- På denne måten kan vi følge en kjemisk reaksjon i stor detalj i løpet av noen femtosekunder.

Tetthetsfunksjonalteori

- I alle de metodene som vi har diskutert til nå, beregner vi bølgefunksjonen—en meget komplisert funksjon i $4N$ koordinater $\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$.
- For bestemmelsen av en bølgefunksjon benyttes ofte flere hundre millioner parameter, noe som gjøre beregningene svært tunge.
- Imidlertid kan energien i prinsippet bestemmes som en funksjonal av tettheten $E[\rho]$.
- Det er derfor mulig å omgå bølgefunksjonen fullstendig og isteden beregne elektrontettheten $\rho(\mathbf{r})$ —en enkel funksjon i kun tre romlige koordinater \mathbf{r} .
- Dette er grunnlaget for tetthetsfunksjonalteori: **density functional theory (DFT)**.
- Problemet er at den eksplisitte formen av $E[\rho]$ er ikke kjent—ikke en gang i prinsippet.
- En rekke **approsimative tetthetsfunksjonaler** er utviklet og gir gode resultater.
- Dessverre er disse funksjonalene konstruert på et empirisk grunnlag og kan ikke forbedres på en systematisk måte.
- Det finnes derfor ikke i dag noe hierarki av nivåer i DFT.
- DFT beregningene kan derfor **ikke forfines mot den eksakte grensen!**
- DFT er likevel av **umåtelig stor praktisk nytte**, da den lettere kan anvendes på store systemer.

NMR spinn–spinnkoblingskonstanter

- Som et eksempel på anvendelse av DFT skal vi se på beregningen av NMR spinn–spinnkoblingskonstanter.
- Kjernene i et molekyl er utstyrt med magnetiske momenter \mathbf{M}_P :

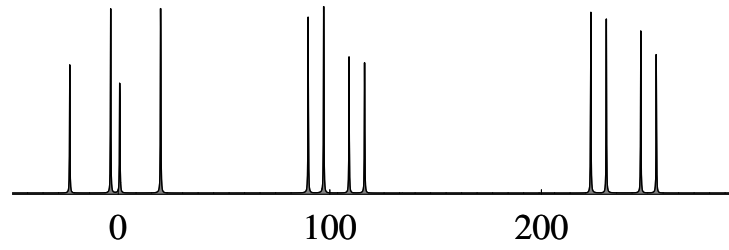


- kjernene vil orientere seg i forhold til hverandre
- den direkte koblingen forsvinner pga molekylrotasjon
- kjernene kobler isteden indirekte, via elektronene

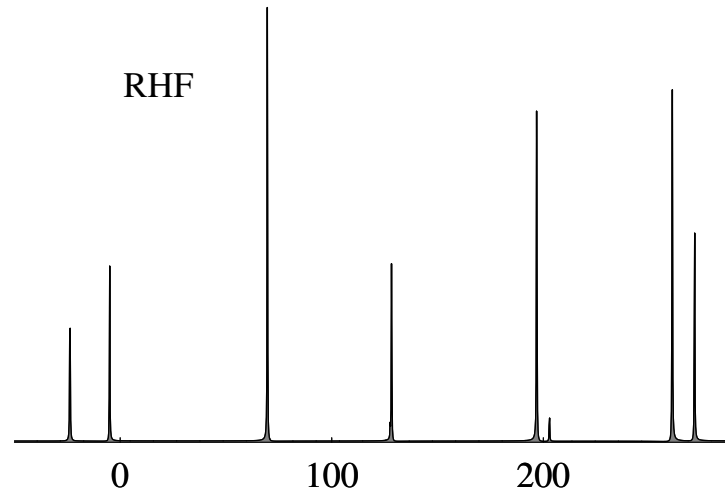
- Hvert kjernepar P og Q er karakterisert ved en koblingskonstant J_{PQ}
 - disse konstantene bestemmer oppsplittingen av linjene i et NMR-spektrum
 - spinn-spinnkoblingskonstantene kan beregnes fra elektronenes bølgefunksjon
 - HF-modellen gir av forskjellige grunner dårlige resultater
 - med DFT er slike beregninger blitt rutine (etter 2000)
- Hvis vi i tillegg beregner kjernenes skjermingskonstanter, så kan hele NMR-spekteret av et molekyl simuleres
- Review-artikkel: Helgaker, Jaszuński og Ruud, Chem. Rev. **99**, 293 (1999)

Simulerte NMR-spektra av vinylitium (200 MHz)

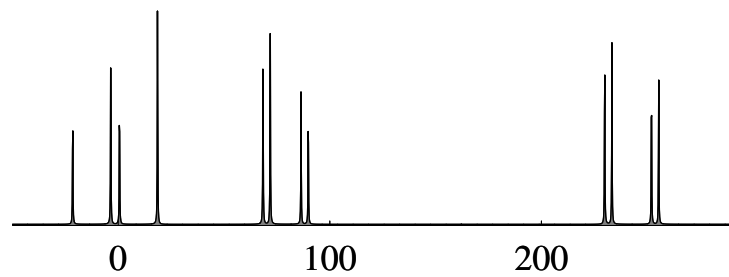
experiment



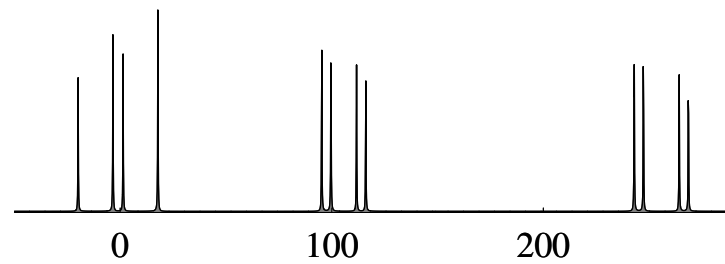
RHF



MCSCF

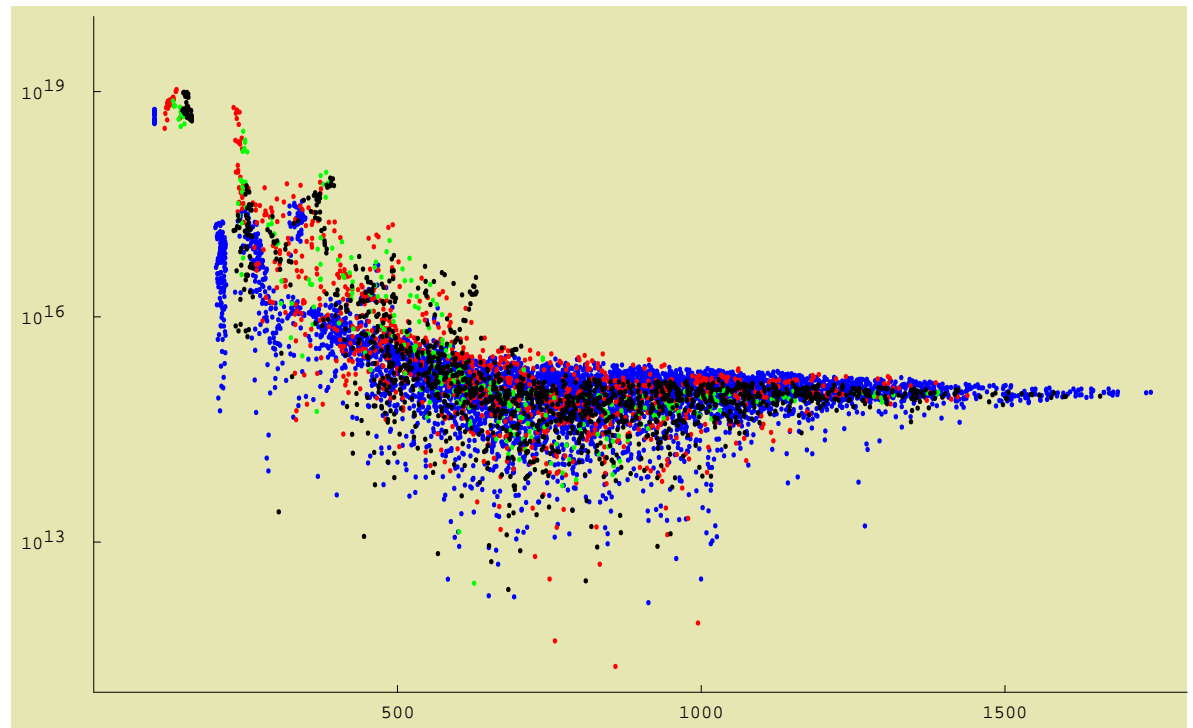
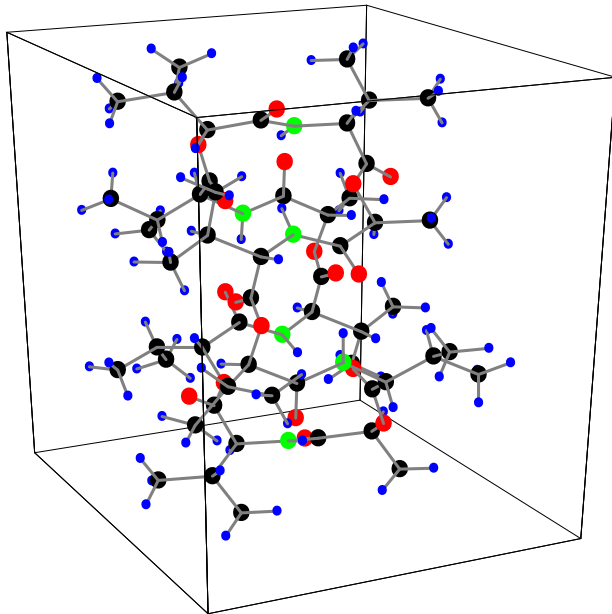


B3LYP



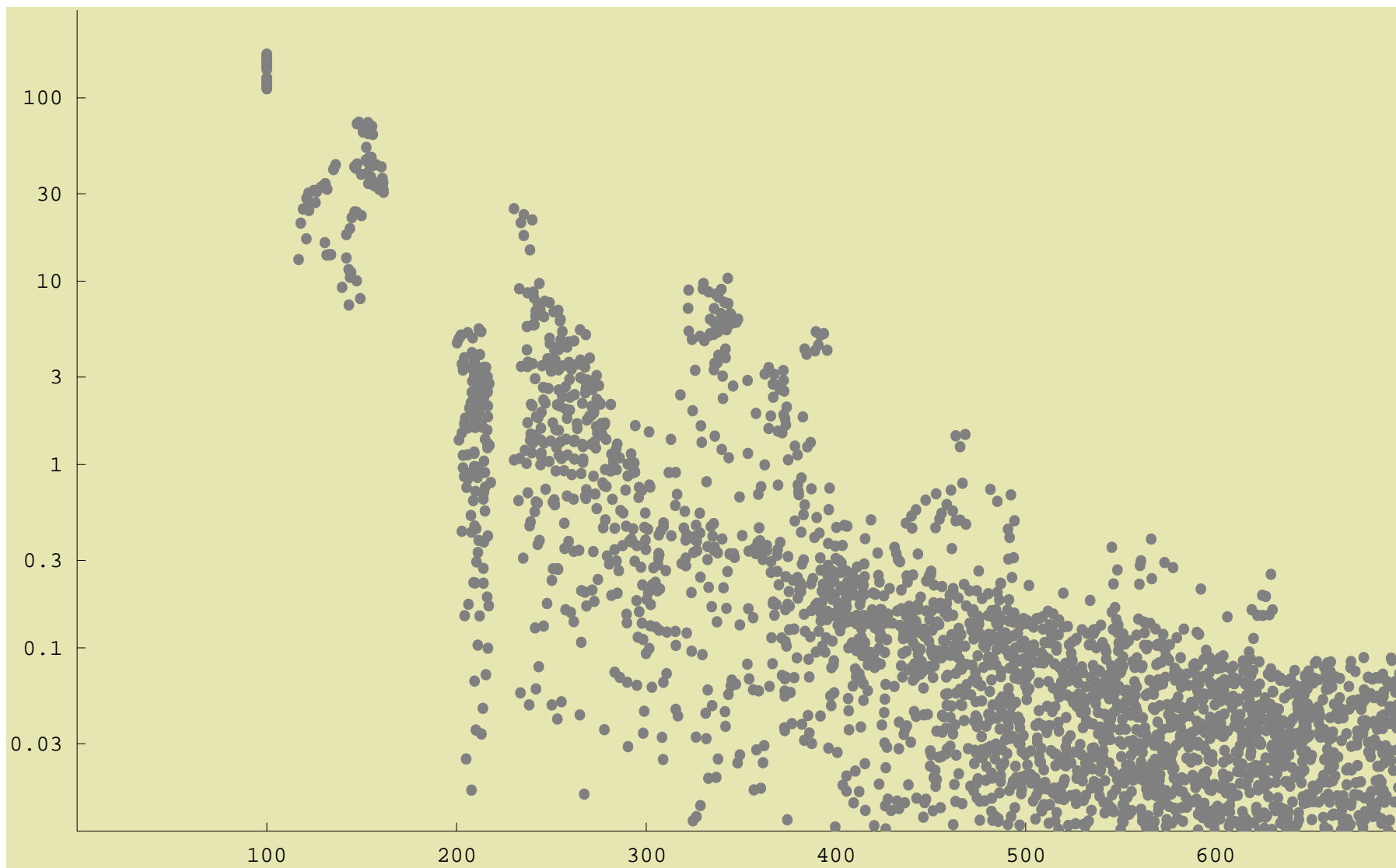
Valinomycin $C_{54}H_{90}N_8O_{18}$

- DFT kan anvendes på store molekyler som valinomycin (168 atomer)
 - det er til sammen 7587 spinn–spinnkoblinger til karbonatomer i valinomycin
 - under har vi plottet koblingskonstantene (beregnet med DFT) på en logaritmisk skala, som en funksjon av avstandene mellom kjernene

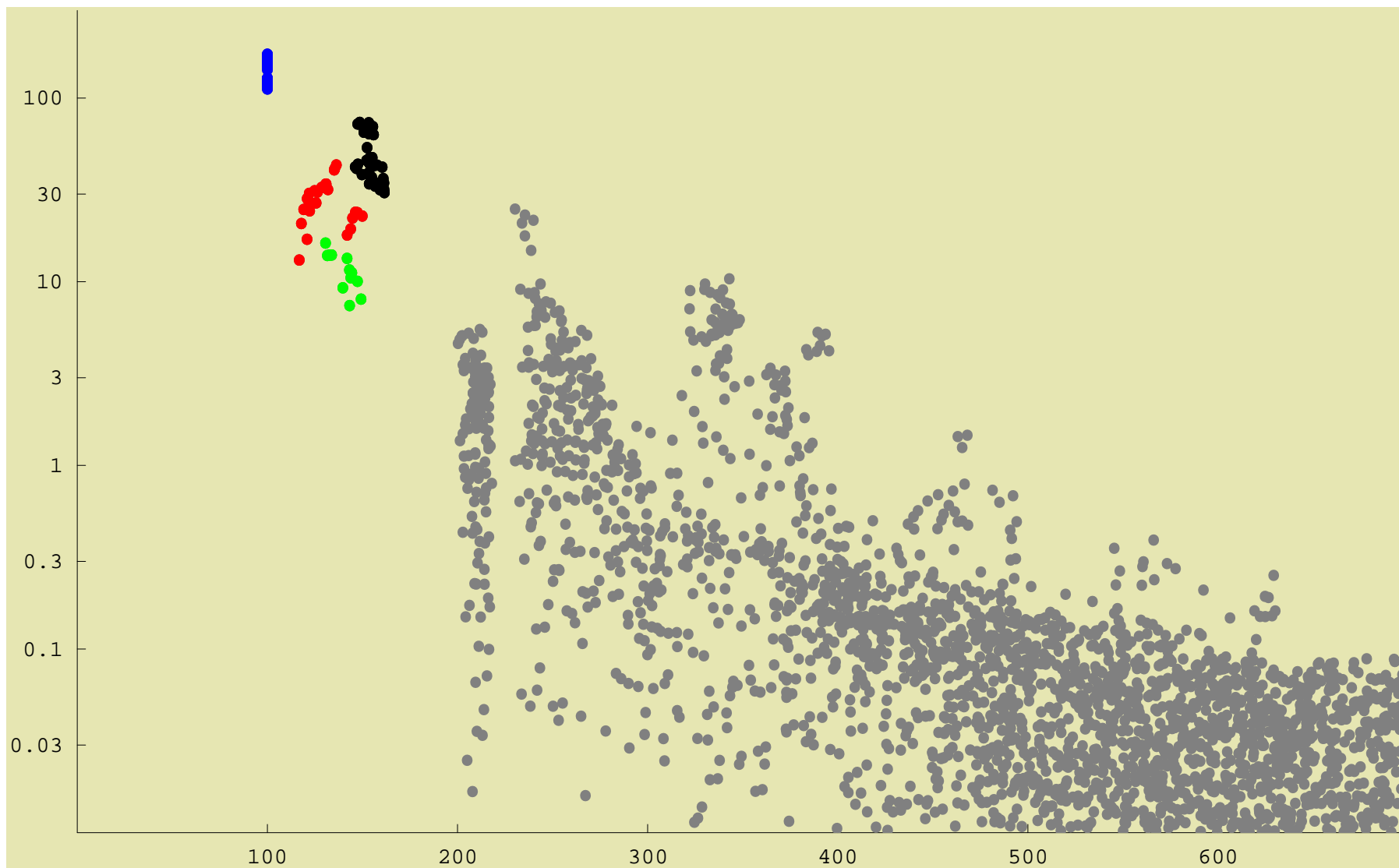


- koblingskonstantene avtar i styrke på en karakteristisk måte med kjerneavstanden
- de fleste koblingene over 500 pm er for små til å måles

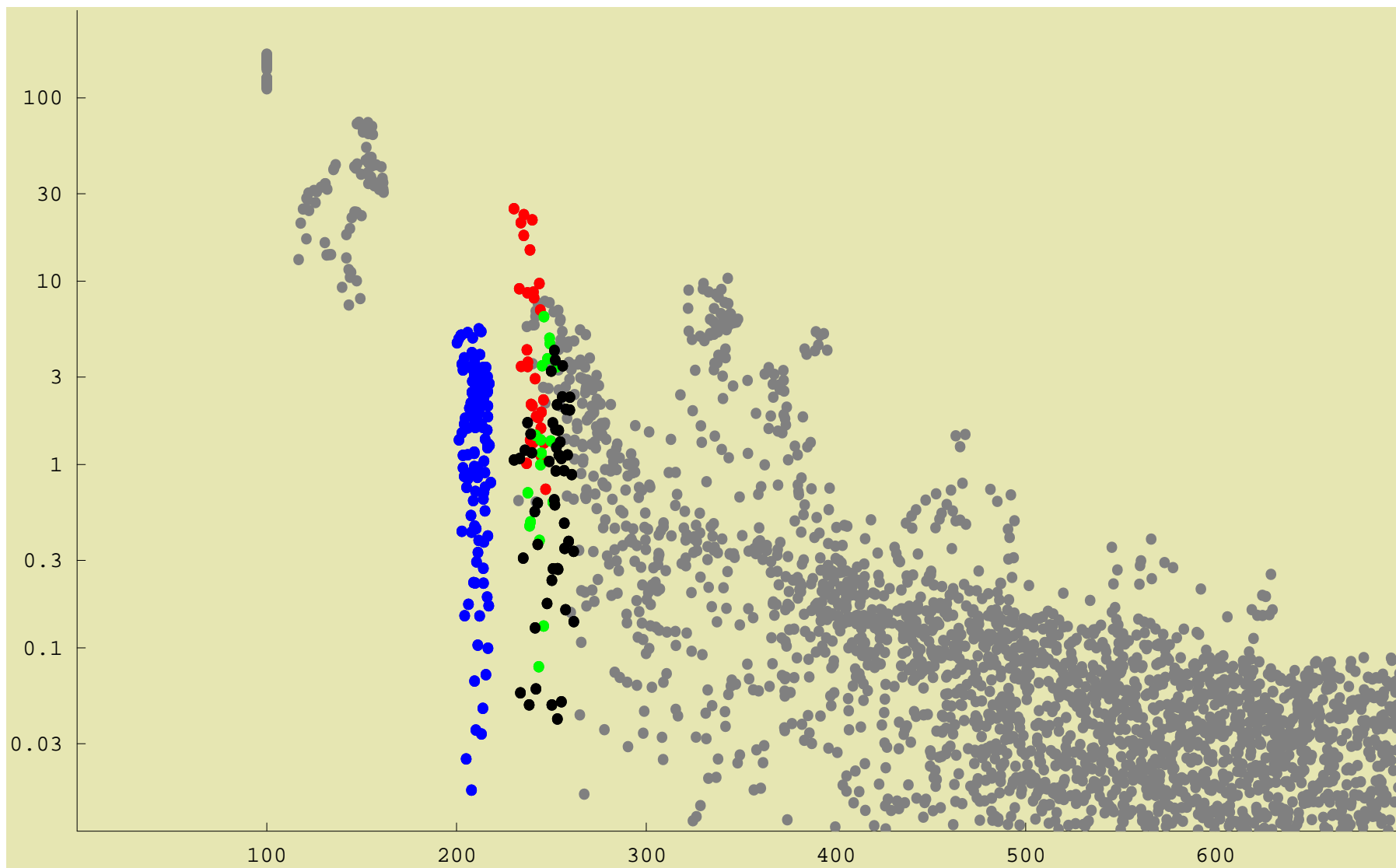
Valinomycin spinn-spinnkoblinger til CH, CO, CN, CC større enn 0.01 Hz



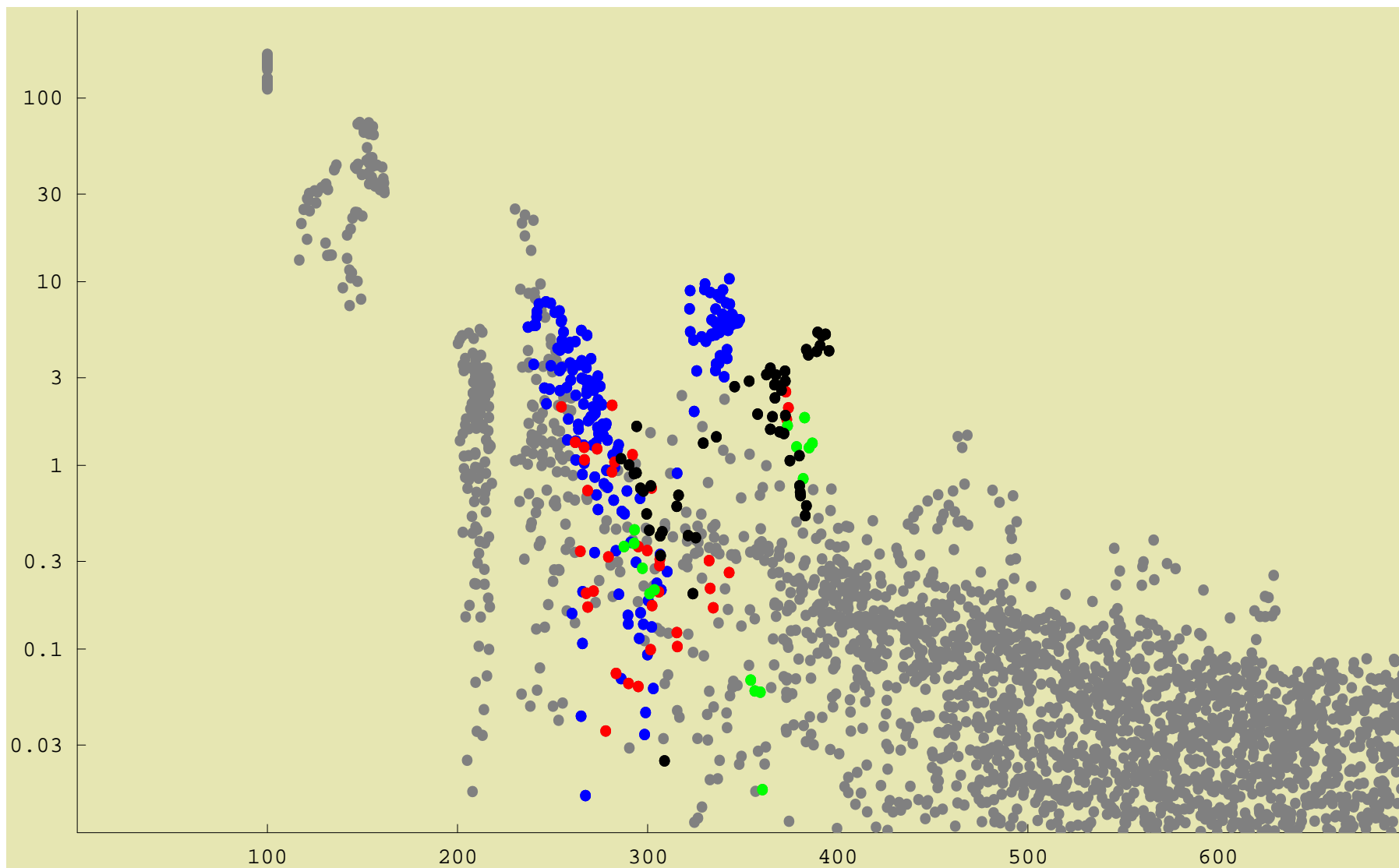
Valinomycin spinn-spinnkoblinger til CH, CO, CN, CC større enn 0.01 Hz



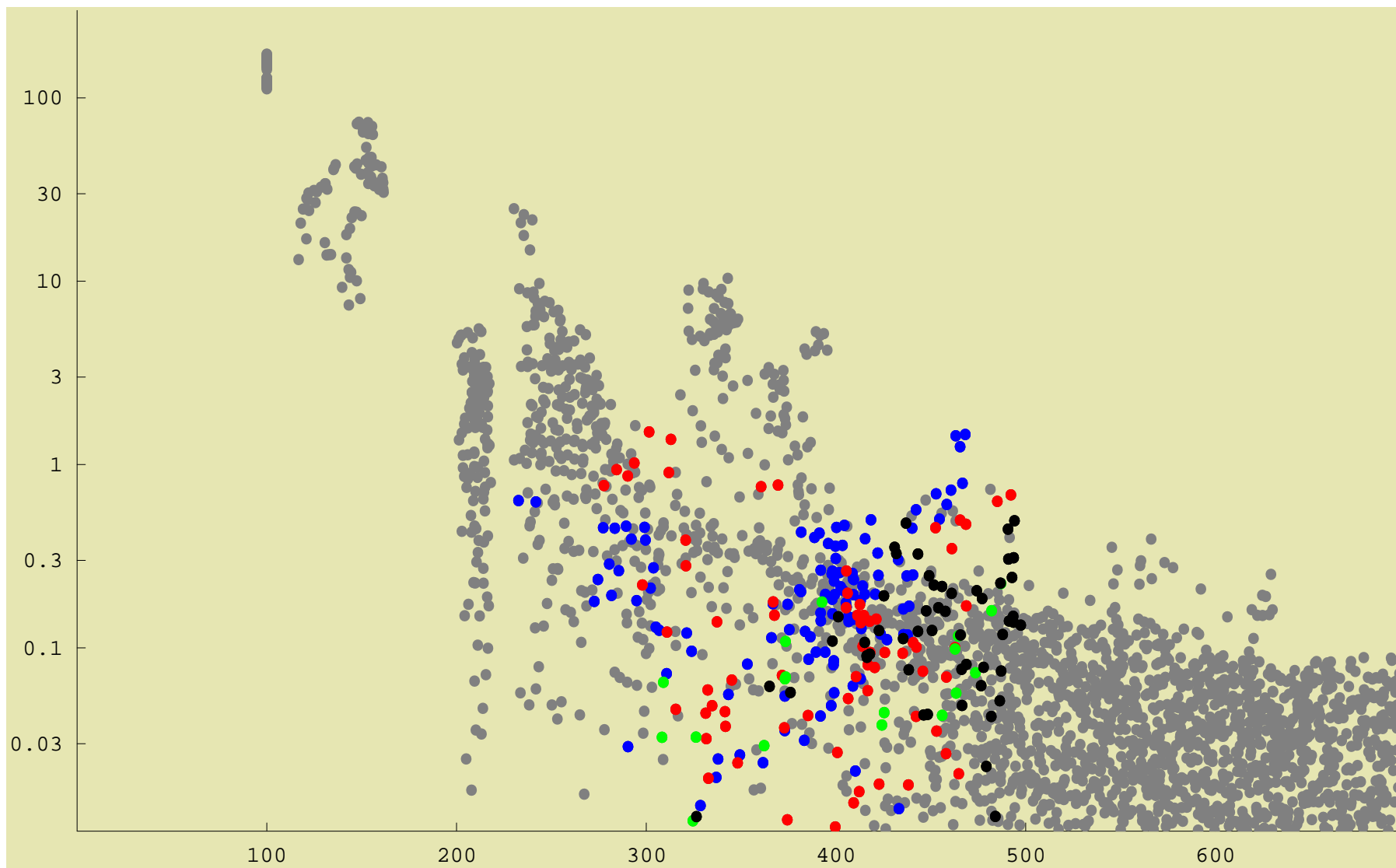
Valinomycin spinn-spinnkoblinger til CH, CO, CN, CC større enn 0.01 Hz



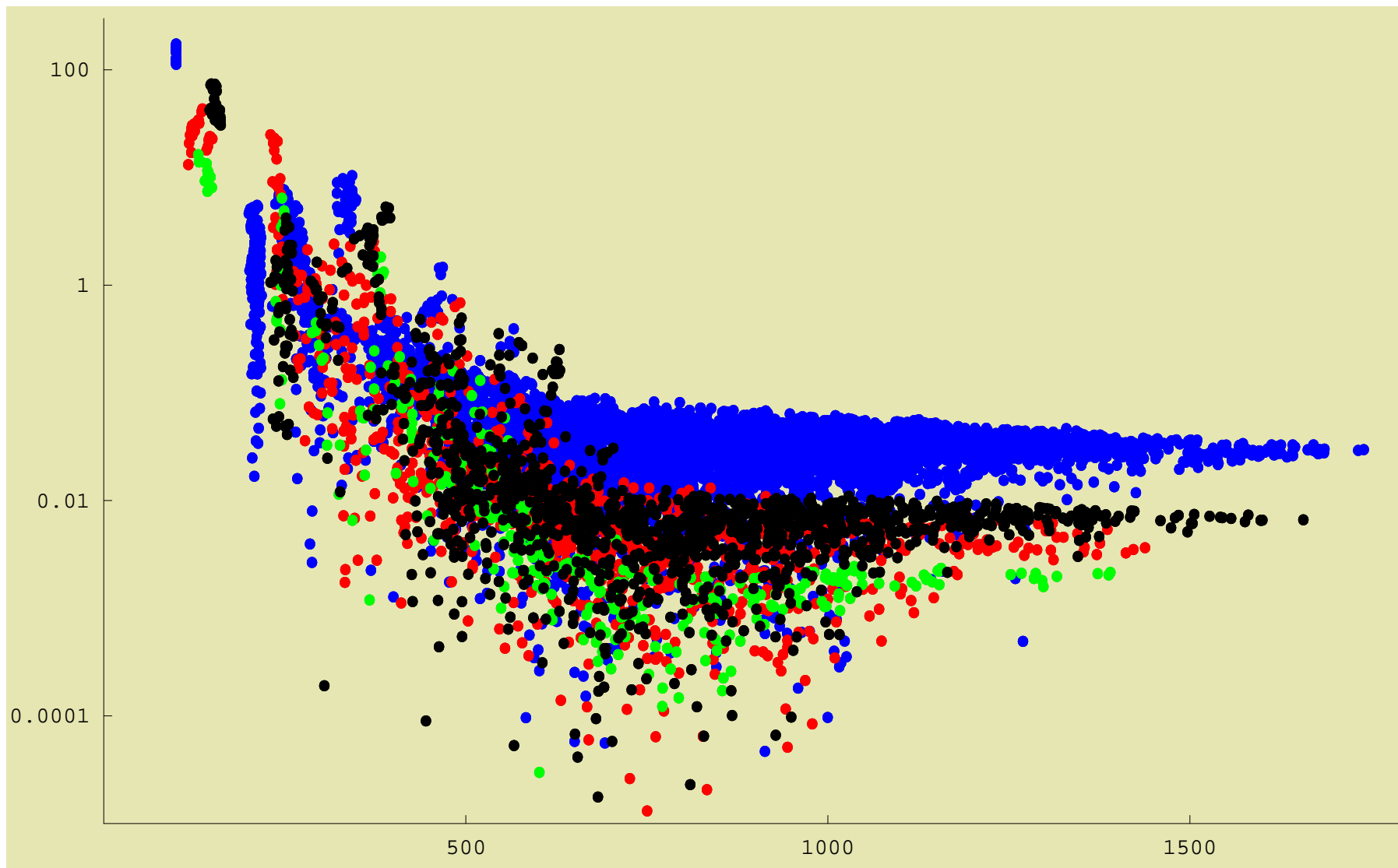
Valinomycin spinn-spinnkoblinger til CH, CO, CN, CC større enn 0.01 Hz



Valinomycin spinn-spinnkoblinger til CH, CO, CN, CC større enn 0.01 Hz



Valinomycin LDA/6-31G spin-spin couplings to CH, CO, CN, CC



Oppsummering

- Kvantekjemien er et meget allsidig verktøy.
- Vi sitter med nøkkelen til molekylene: bølgefunksjonen. Fra denne kan vi i prinsippet trekke ut all informasjon om kjemiske systemer.
- Vi har demonstrert dette for en del viktige molekylære egenskaper.
- Vi har lagt vekt på presisjon og nøyaktighet for å belyse de ulike modellene.
- I praktiske anvendelser av kvantekjemiske metoder gjøres beregningene på en mer pragmatisk måte, da interessen er knyttet mer til det kjemiske problemet enn til metoden.
- Det finnes mange kjemiske problemer der de kvantekjemiske metoder fortsatt ikke strekker til!