



Самарский государственный технический университет

Кафедра технологии органического и нефтехимического синтеза

Химическое моделирование

Лекция 1

Введение

Нестеров И.А.

К.Х.Н.

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- **Демидович Б.П.** Математические основы квантовой механики. СПб.: Издательство «Лань», 2005. 200 с.
- **Ландау Л.Д., Лившиц Е.М.** Теоретическая физика: Т. III. Квантовая механика (нерелятивистская теория). М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001. 808 с.
- **Майер И.** Избранные главы квантовой химии: Доказательство теорем и вывод формул. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 384 с.
- **Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М.** Теория строения молекул (электронные оболочки) М.: Высшая школа, 1979. 407 с.
- **Илиел Э., Аллинджер Н., Энжиал С., Моррисон Г.** Конформационный анализ. М.: Мир, 1969 г. 592 с.
- **Пентин Ю.А., Вилков Л.В.** Физические методы исследования в химии. М.: Мир, ООО «Издательство АСТ», 2003. 683 с.

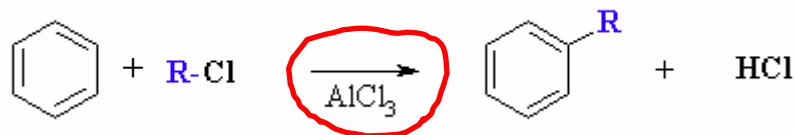
ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- **Фок В.А.** Начала квантовой механики. М.: Издательство ЛКИ, 2008. 376 с.
- **Эйринг Г., Уолтер Дж., Кимбалл Дж.** Квантовая химия. М.: Государственное издательство иностранной литературы, 1948. 527 с.
- **Варден Б.Л. ван дер** Метод теории групп в квантовой механике. М.: Издательство ЛКИ, 2008. 200 с.
- **Банкер Ф., Йенсен П.** Симметрия молекул и спектроскопия. М.: Мир, Научный мир, 2004. 763 с.
- **Бейдер Р.** Атомы в молекулах: Квантовая теория. М.: Мир, 2001. 532 с.

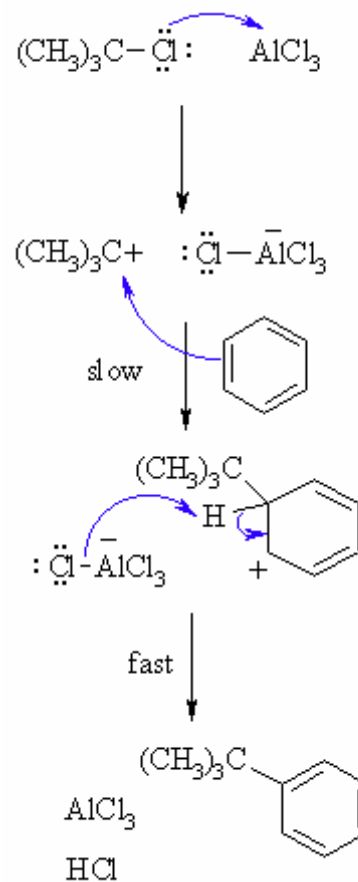
Содержание

- ✓ Химические реакции
- ✓ Проблемы изучения квантовых систем
 - Измерения
 - Вероятностный характер «Кот Шрёдингера»
- ✓ Вычислительная химия
- ✓ Развитие вычислительной химии
- ✓ Заключение

Химические реакции

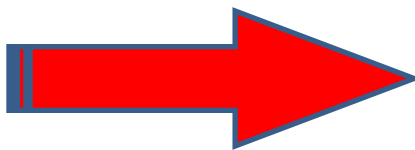
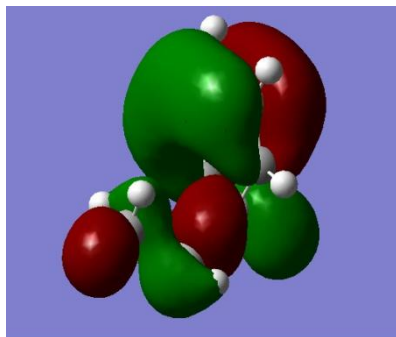
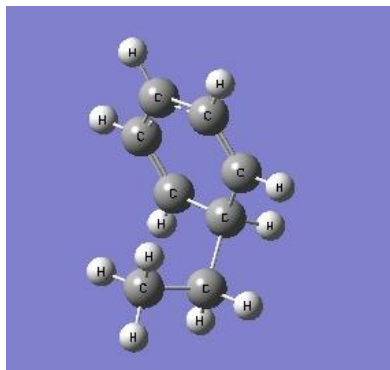


В основе даже самой простой химической реакции лежит довольно сложный комплекс взаимодействий, протекающих на уровне отдельных молекул



Химические реакции

Следовательно, наблюдаемое протекание реакции полностью зависит от параметров отдельных молекул, которые не могут наблюдаться непосредственно



Скорость протекания и продукты реакции

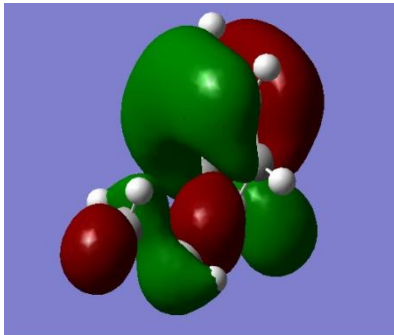


Распределение электронных плотностей в пространстве, определяющее активные центры и расположение атомных ядер, которое может определять доступность таких центров

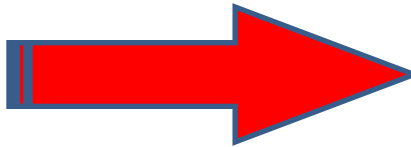
Химические реакции

Микроуровень

Квантовые системы

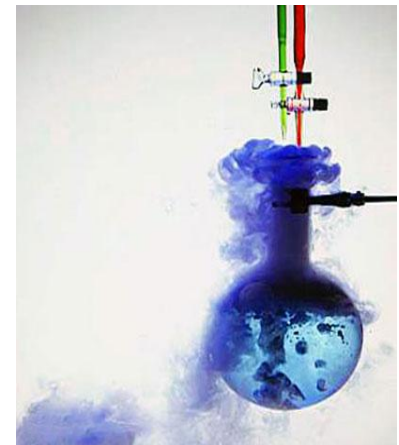


Взаимодействия могут изучаться только через их проявления на макроуровне



Макроуровень

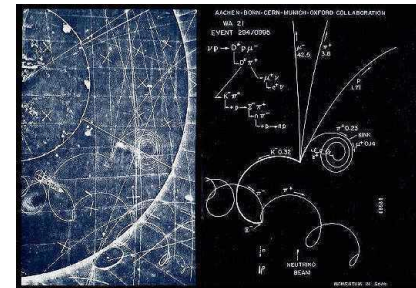
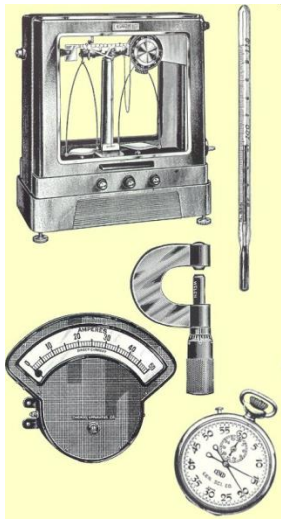
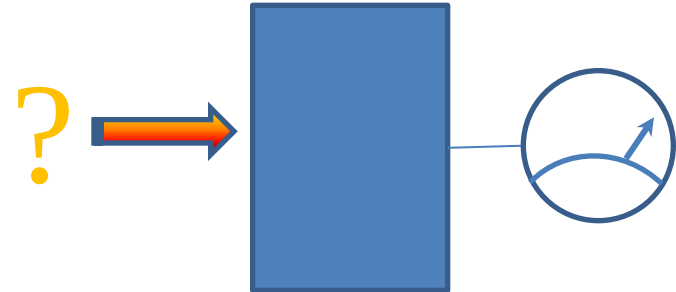
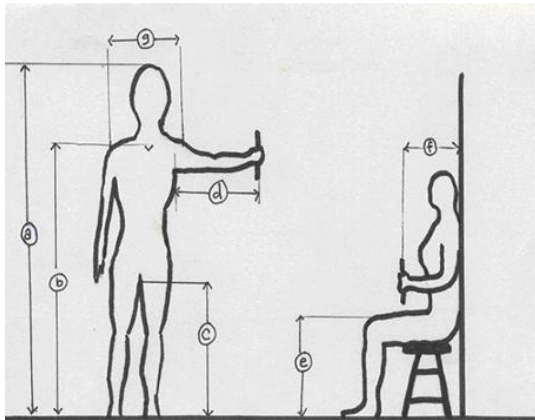
Классические системы



Доступный непосредственным наблюдениям

Проблемы изучения квантовых систем

Измерения



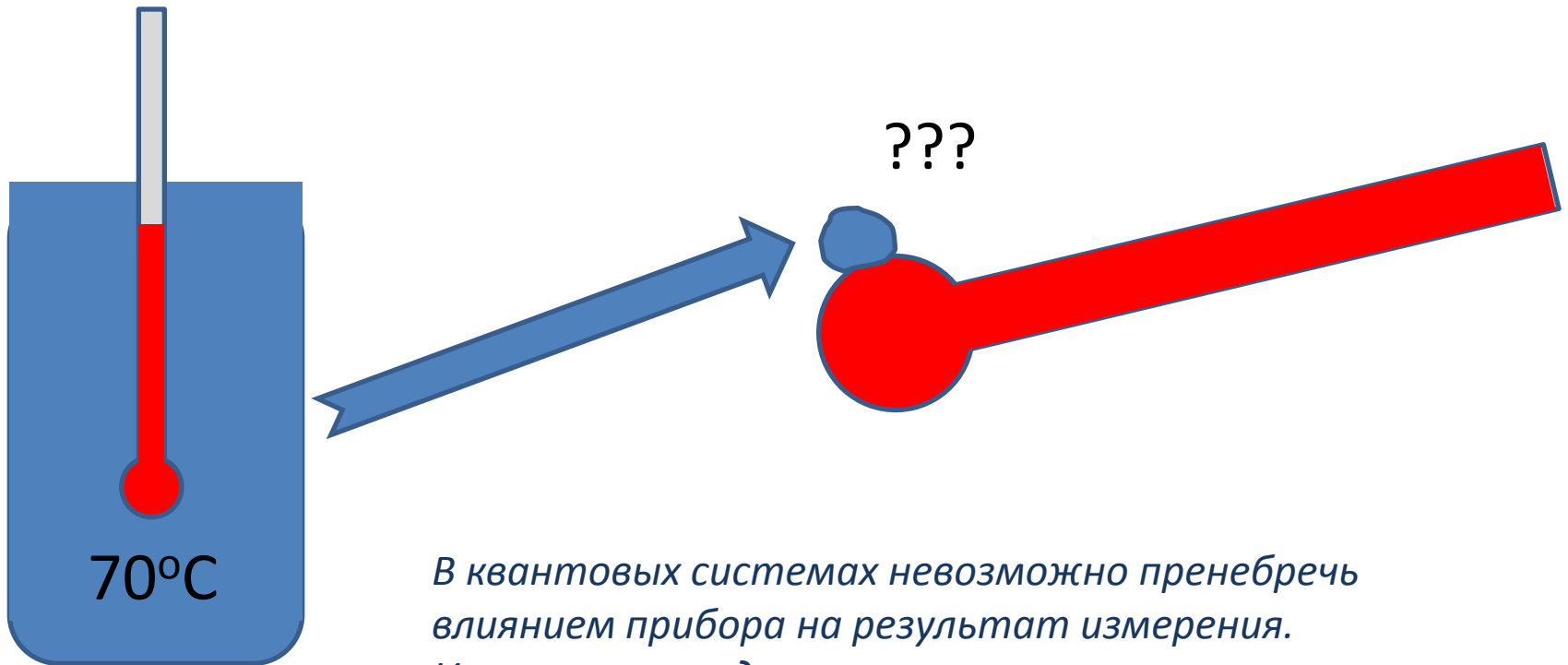
В то время как измерения в классических системах проводятся путем непосредственного сопоставления характеристик системы с некоторым эталоном, измерение параметров квантовых систем происходит следующим образом: 1) взаимодействие квантовой и макросистем, 2) изменение параметров макросистемы, 3) измерения, применяемые к макросистеме

Проблемы изучения квантовых систем

Измерения

При измерениях в классических системах влиянием прибора на результат часто можно пренебречь.

Но не всегда...



*В квантовых системах невозможно пренебречь влиянием прибора на результат измерения.
Измерение всегда меняет характеристики системы*

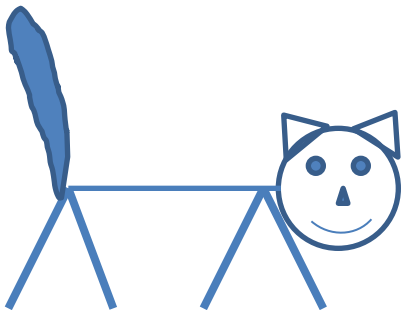
Проблемы изучения квантовых систем

Вероятностный характер. «Кот Шрёдингера»



Эрвин Шрёдингер (1886-1961) – австрийский физик, разделивший Нобелевскую премию «за открытие новых форм атомной теории» с Полем Дираком. В 1926 году доказал, что уравнение, подобное волновому, позволяет описывать энергии водородоподобного атома.

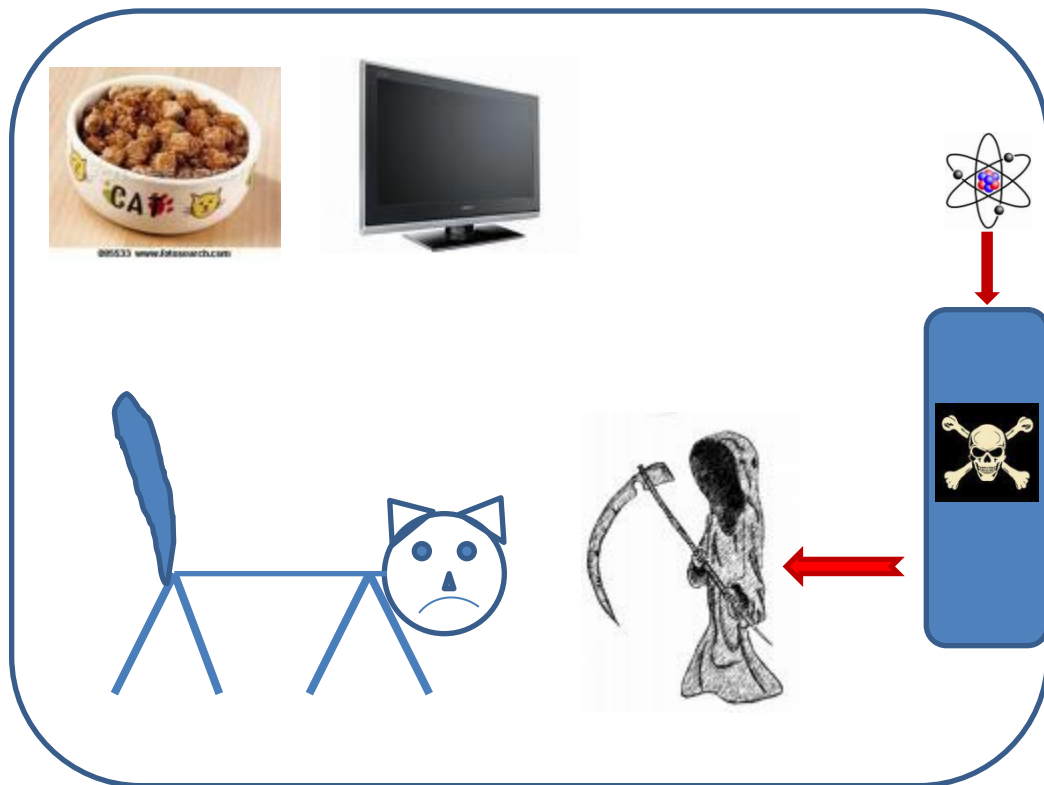
Мысли изложенные Шрёдингером в научно-популярной книге «Что есть жизнь?» оказали влияние на последовавшее открытие структуры ДНК



Кот Шрёдингера (1935-????). Просто, воображаемый кот

Проблемы изучения квантовых систем

Вероятностный характер. «Кот Шрёдингера»



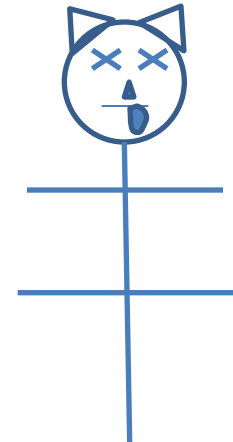
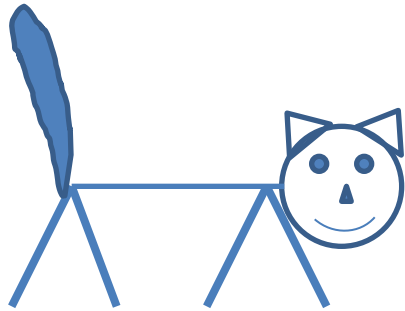
Воображаемый кот находится в ящике, в котором есть все необходимое для жизни и некий аппарат, содержащий один атом некоторого нестабильного изотопа. Детектор аппарата регистрирует распад этого атома.

В момент распада запускается устройство, убивающее кота.

Ящик закрыт. Вопрос – жив кот или мертв в данный момент?

Проблемы изучения квантовых систем

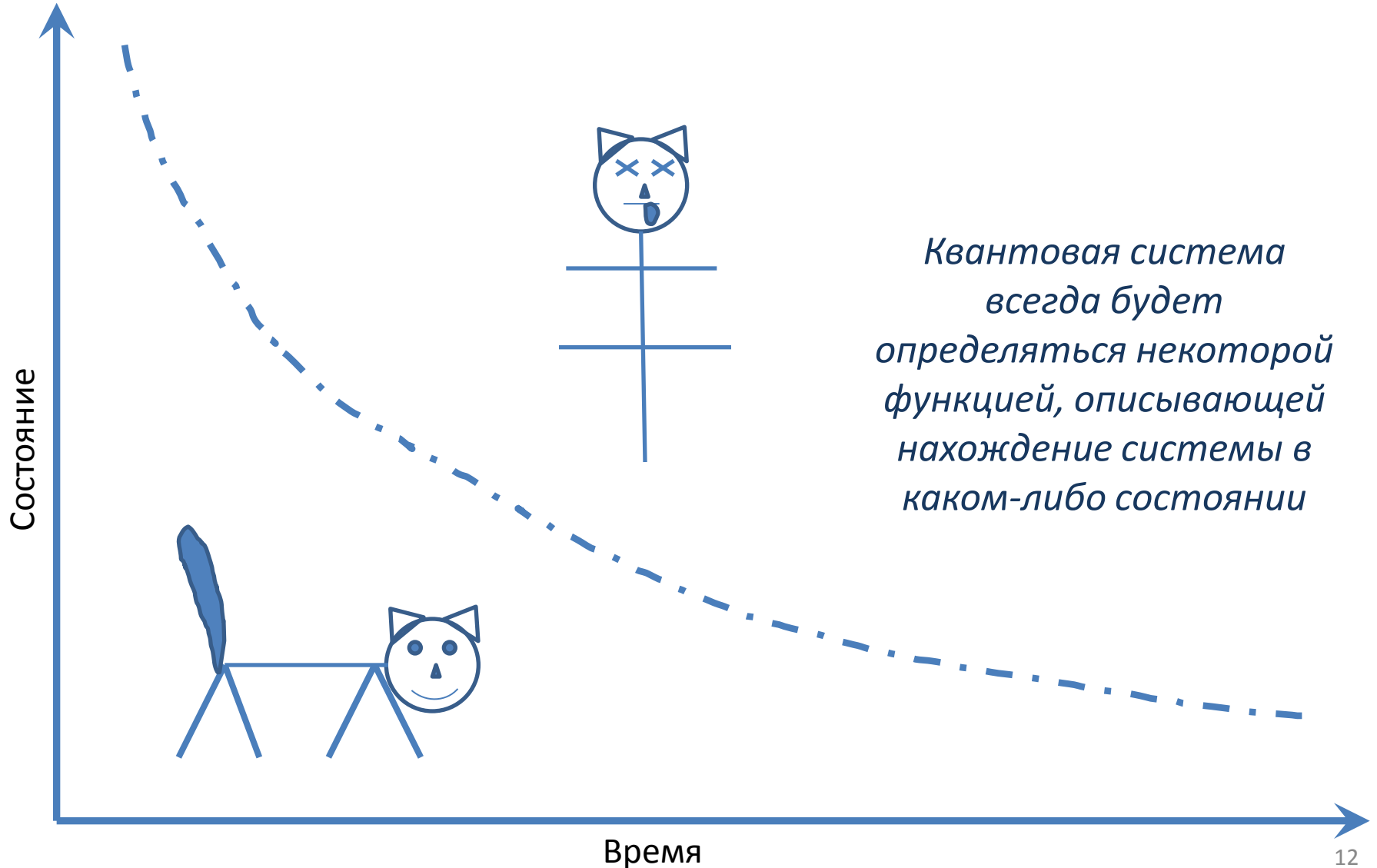
Вероятностный характер. «Кот Шрёдингера»



В привычном нам мире состояние кота дискретно. Он или жив или мертв.

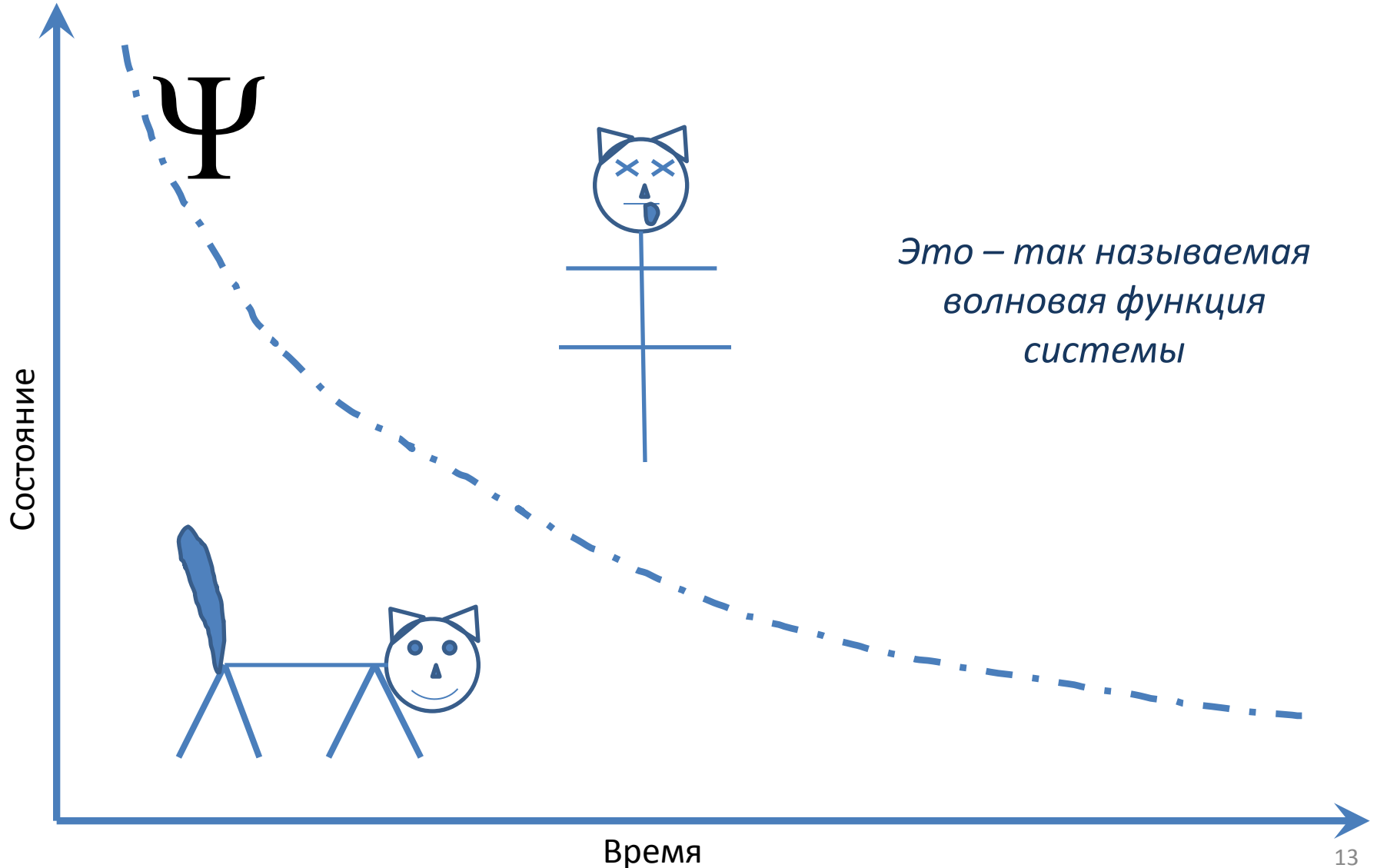
Проблемы изучения квантовых систем

Вероятностный характер. «Кот Шрёдингера»



Проблемы изучения квантовых систем

Вероятностный характер. «Кот Шрёдингера»



Проблемы изучения квантовых систем

Вероятностный характер. «Кот Шрёдингера»

Волновая функция должна описывать все состояния, в которых может находиться система. В случае кота Шрёдингера это приводит к парадоксальной, на первый взгляд, суперпозиции.

$$\Psi = \Psi_{\text{нет распада}} \Psi_{\text{жив}} + \Psi_{\text{распад}} \Psi_{\text{мертв}}$$

Только момент наблюдения позволит нам привести волновую функцию к виду

$$\Psi = \Psi_{\text{нет распада}} \Psi_{\text{жив}}$$

Или

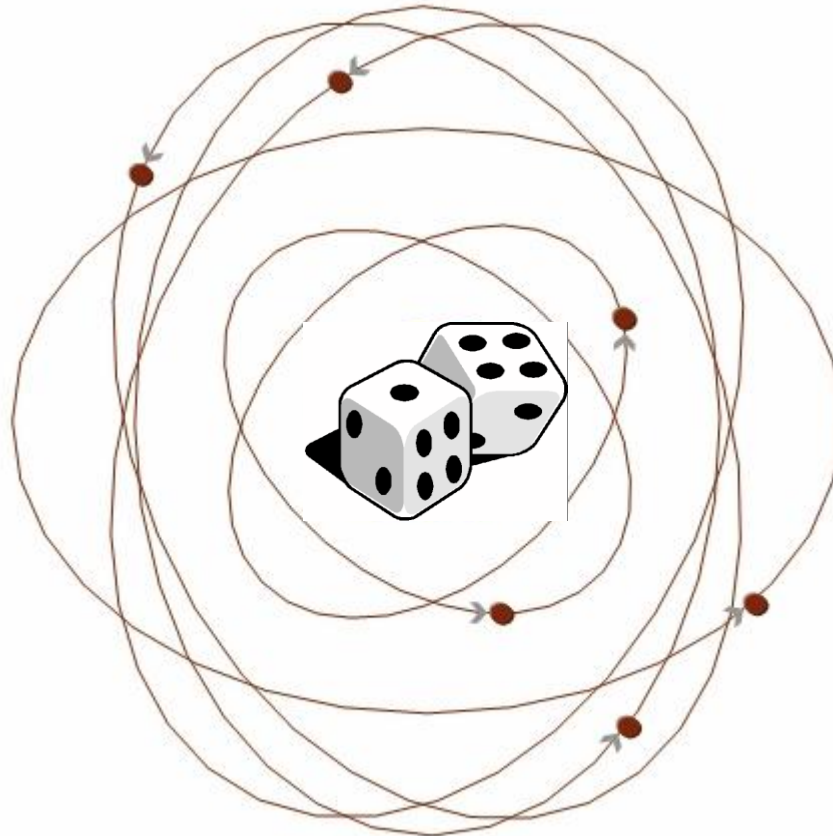
$$\Psi = \Psi_{\text{распад}} \Psi_{\text{мертв}}$$

Проблемы изучения квантовых систем

Вероятностный характер

Возникает вопрос: не является ли вероятностный характер квантовых систем лишь следствием нашего неполного знания об эффектах, протекающих в них?

Проведенные эксперименты показали полное отсутствие каких-либо возможностей детерминированного поведения квантовых систем.



Вычислительная химия

Ab initio (от начала) – неэмпирические методы

Методы, опирающиеся на принципы квантовой механики, применяемые к атомам, молекулам и молекулярным комплексам. В основе таких методов лежит построение волновой функции исследуемой системы и получение из этой функции всех необходимых параметров.

Основное внимание уделяется описанию энергий молекул и молекулярных комплексов для определения их стабильности, расчету электронных конфигураций для определения химической активности, расчету координат атомных ядер для определения геометрического строения молекул.

Также решаются задачи построения различных спектров (ИК, УФ, ЯМР, масс-спектры) и кинетических моделей на основе расчета переходных состояний.

Вычислительная химия

Semi-empirical – полуэмпирические методы

*Методы, опирающиеся на базу квантовой химии, но использующие упрощенные схемы с параметрами, рассчитанными из экспериментальных данных. Решают примерно те же задачи, что и *ab initio**

Molecular Mechanics – молекулярная механика

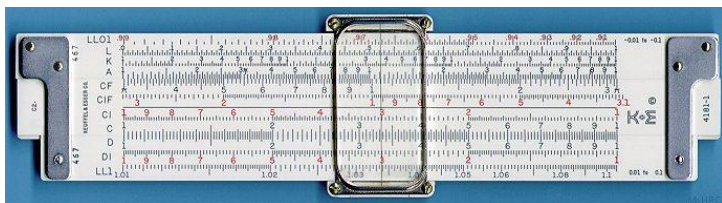
Методы, использующие законы классической механики и электростатики в применении к молекулам. Опираются исключительно на набор экспериментально определенных параметров.

Круг решаемых задач значительно уже. Как правило, невозможно корректное моделирование реагирующих систем.

Развитие вычислительной химии

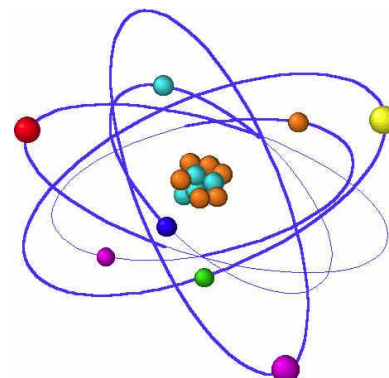
Этап I: 20-е 50-е гг. XX века

Инструменты



Объекты

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

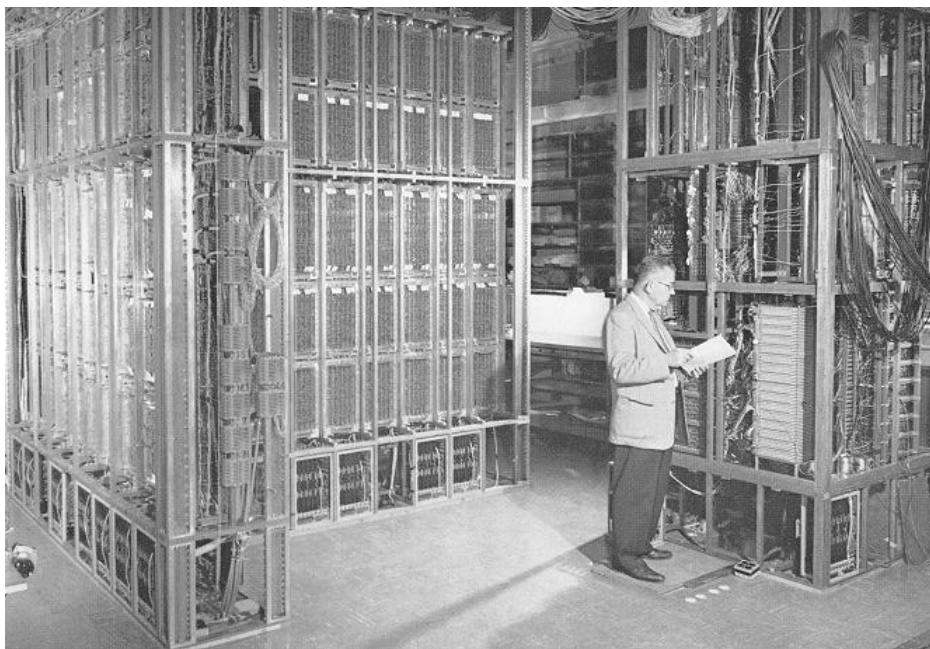


Формирование теории и расчеты для единичных атомов

Развитие вычислительной химии

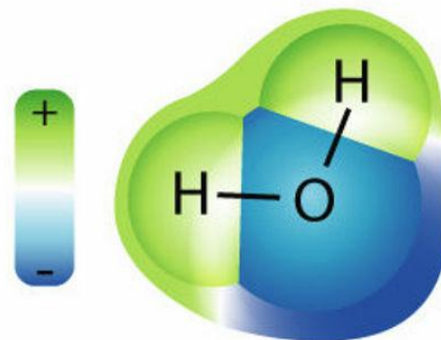
Этап II: 50-е 70-е гг. XX века

Инструменты



Объекты

$$E = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \nabla^2 \mathcal{P}_i(x, y, z) dx dy dz - \sum_{A=1}^{N_Z} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{Z_A \mathcal{P}_i(x, y, z)}{\sqrt{(R_{Ax} - x)^2 + (R_{Ay} - y)^2 + (R_{Az} - z)^2}} dx dy dz + \sum_{j=1}^N \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathcal{P}_i(x, y, z) \mathcal{P}_j(x_2, y_2, z_2)}{\sqrt{(x - x_2)^2 + (y - y_2)^2 + (z - z_2)^2}} dx_2 dy_2 dz_2 dx dy dz + \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} -0.78558770 \sqrt[3]{\mathcal{P}_i(x, y, z)} dx dy dz \right)$$



Развитие теории и расчеты простых молекулярных систем

Развитие вычислительной химии

Этап III: 70-е 80-е гг. XX века

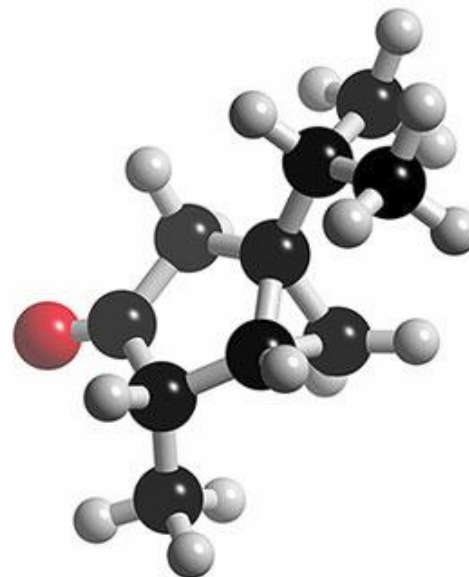
Инструменты



Объекты

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \delta_{\mu\nu} \delta_{\lambda\sigma} \langle \mu\mu | \lambda\lambda \rangle$$

$$\delta_{\mu\nu} = \begin{cases} 0 & \mu \neq \nu \\ 1 & \mu = \nu \end{cases}$$



*Формирование полуэмпирических схем для ускорения вычислений;
расчеты сложных молекул и молекулярных комплексов*

Развитие вычислительной химии

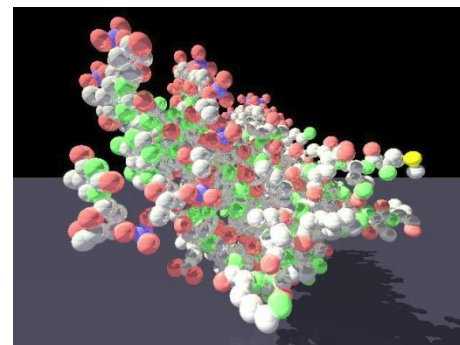
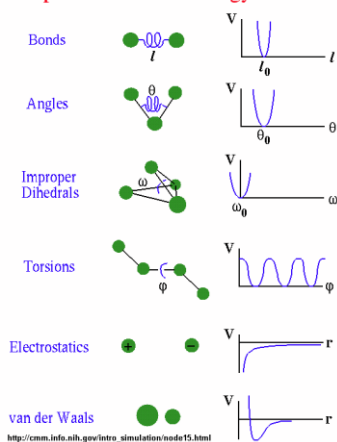
Этап IV: 80-е 90-е гг. XX века

Инструменты



Объекты

Empirical Potential Energy Function



Отход от принципов квантовой химии в методах молекулярной механики. Начало применения методов вычислительной химии для биологических систем

Развитие вычислительной химии

Этап V: 90-е гг. XX века начало XXI века

В это время развитие вычислительной техники делает методы квантовой химии общедоступными. Применяется весь объем методов, разработанных ранее. Расчеты проводятся для сложных систем: биомолекулы, поведение веществ в каталитических системах, моделирование сложных межмолекулярных комплексов.

В конце первого десятилетия XXI века развитие экспериментальных методов приводит к уменьшению доли квантовохимических расчетов в исследованиях.

Заключение

- ❖ *Для понимания сути химических процессов часто необходимым является использование методов квантовой химии.*
- ❖ *В основе квантовохимических методов лежит построение волновой функции системы и получение необходимых параметров из этой функции.*
- ❖ *Возможен расчет энергетических и геометрических характеристик молекул, молекулярных комплексов, активированных комплексов; расчет спектральных характеристик веществ на основании только законов квантовой механики.*