

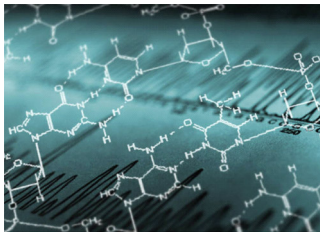
# Kvantemekanikk på datamaskiner: kjemiens nye verktøy

Trygve Helgaker

Kjemisk institutt, Universitetet i Oslo

CTCC-seminar, 4. februar 2011

- ▶ Kjemi er vitenskapen om stoffenes egenskaper, sammensetning og reaksjoner
  - ▶ kjemien er mangfoldig: kompliserte forbindelser og kompliserte reaksjoner

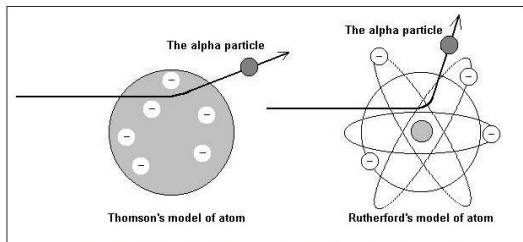


- ▶ Hvorfor ser forbindelsene ut som de gjør?
  - ▶ hvorfor slites ikke molekyler ut?
- ▶ Hvorfor reagerer noen forbindelser og andre ikke?
  - ▶ hvorfor er noen stabile og andre ustabile?
- ▶ Hvorfor oppfører forbindelsene seg ulikt når de bestråles?
  - ▶ hvorfor ødelegges molekyler av UV-stråling, men ikke av synlig lys?



# Kjerner og elektroner

- ▶ Kjemien gir oss mange forklaringsmodeller...
  - ▶ men kan den forstås på en mer fundamental måte?
- ▶ Atomer og molekyler består av **kjerner** og **elektroner** (E. Rutherford 1911)
  - ▶ tunge negativt ladete kjerner og lette positivt ladete elektroner



- ▶ Mellom disse partiklene virker **elektrostatiske krefter**
  - ▶ elektronene frastøter hverandre, kjernene frastøter hverandre
  - ▶ men elektroner og kjerner tiltrekker hverandre...
- ▶ Men hvorfor faller ikke elektronene da ned på kjernene?
  - ▶ hvorfor er disse systemene så stabile?

# Kvantemekanikk

- ▶ Elektronene følger ikke Newtons klassiske lover
  - ▶ de følger isteden **kvantemekanikkens lover**
- ▶ Elektronenes oppførsel er beskrevet av en **bølgefunksjon  $\Psi$** 
  - ▶ ligningen som bestemmer den ble funnet av Erwin Schrödinger i 1926
  - ▶ for elektronet i hydrogenatomet er Schrödinger-ligningen gitt ved

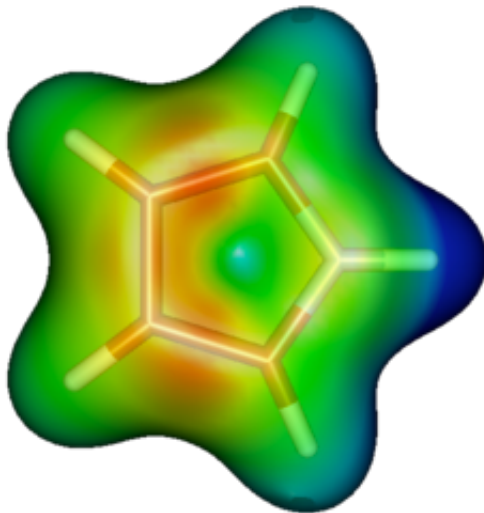
$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left( \frac{\partial^2 \Psi_n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi_n}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi_n}{\partial z^2} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Psi_n = E_n \Psi_n, \quad n = 1, 2, \dots$$

- ▶ Hver løsning  $\Psi_n$  svarer til en mulig **tilstand** for elektronene
  - ▶ hver tilstand har en karakteristisk **energi  $E_n$**
  - ▶ energien er altså **kvantisert** (dvs. alle energier er ikke mulige)
- ▶ Ifølge Max Born kan bølgefunksjonen **ikke observeres** (1926)
  - ▶ men  $\Psi^2$  forteller oss hvor elektronet med størst sannsynlighet påtreffes



# Elektrontettheten

- ▶ Bølgefunksjonen inneholder **all informasjon** om atomet eller molekylet
  - ▶ eksempel: elektrontettheten og det elektrostatiske potensial av pyrrol

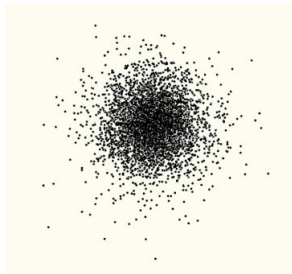


# Heisenbergs usikkerhetsrelasjon

- ▶ I kvantemekanikken har ikke alle størrelser skarpt bestemte verdier
  - ▶ for **usikkerhetene** i posisjon og bevegelsesmengde,  $\Delta x$  og  $\Delta p$ , gjelder

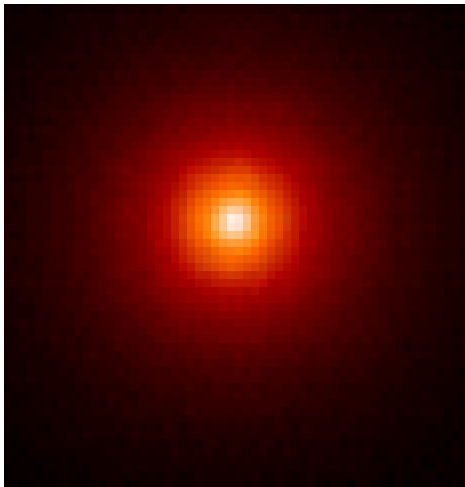
$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (\text{Werner Heisenberg 1927})$$

- ▶ Når elektronet nærmer seg kjernen, så avtar  $\Delta x$ , mens  $\Delta p$  øker
  - ▶ den potensielle energi avtar på bekostning av økende kinetisk energi  $p^2/2m_e$
  - ▶ elektronet får derfor ikke lavest energi ved å legge seg på kjernen



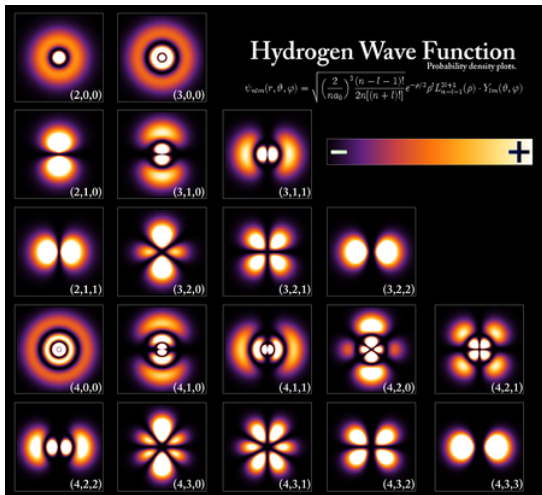
# Hydrogenatomets grunntilstand

- ▶ I grunntilstanden har hydrogenatomet lavest energi



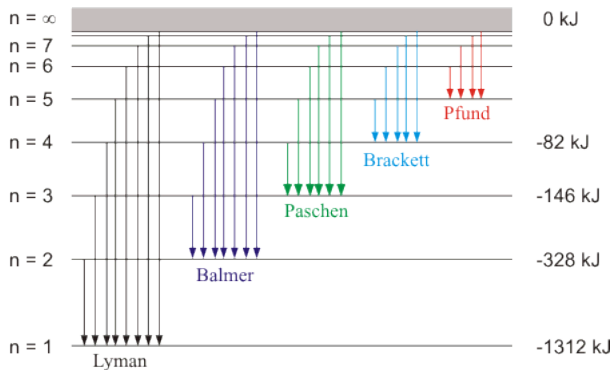
# Eksiterte tilstander av hydrogenatomet

- Det fins uendelig mange **eksiterte tilstander** med høyere energi



# Tilstander og kvantesprang

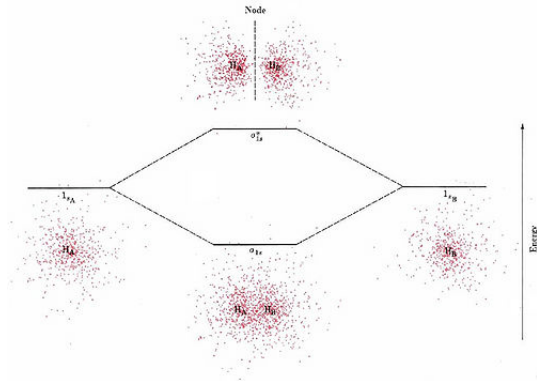
- ▶ Atomer og molekyler eksisterer kun i visse **tilstander**
  - ▶ de kan foreta **kvantesprang** mellom disse tilstandene
  - ▶ samtidig utsendes eller opptas **stråling** av bestemte frekvenser



- ▶ Kvantemekaniske systemer slites ikke ned slik vi er vant til
  - ▶ eksempelvis er alle vannmolekyler i grunntilstanden **identiske**
  - ▶ de kan ikke skjelles fra hverandre på noen måte

# Kjemisk binding

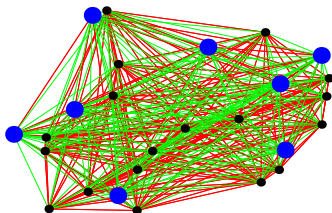
- ▶ Hvordan kan nøytrale atomer bindes sammen i molekyler?
  - ▶ hvis elektronene er mellom kjernene, så vil kjernene trekkes mot hverandre
  - ▶ hvis elektronene er andre steder, så vil kjernene frastøte hverandre



- ▶ Kjemisk binding er altså avhengig av elektronenes tilstand
  - ▶ i bindende tilstander har vi økt elektrontetthet mellom kjernene
  - ▶ i antibindende tilstander har vi redusert elektrontetthet mellom kjernene

# Mangepartikkelproblemet

- ▶ **Kvantemekanikken** forklarer altså mye...
  - ▶ men kan vi benytte den til å beregne molekylers energier og egenskaper?
  - ▶ vi kjenner jo både **vekselvirkningene** og **bevegelsesligningene**...
- ▶ I **kvantekjemien** løser vi Schrödinger-ligningen for molekyler
  - ▶ kan slike beregninger erstatte eksperimentelle målinger?
  - ▶ det store antall partikler gjør dette vanskelig: **mangepartikkelproblemet**



*"The underlying laws necessary for the mathematical treatment 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 that are **too complicated to be soluble.**"* Paul Dirac (1927)

# Den elektroniske datamaskinen

- ▶ Hjelpen kom fra et helt uventet hold, med utviklingen av **datamaskinen**
- ▶ **ENIAC** (Electronic Numerical Integrator and Computer) (1946)
  - ▶ verdens første programmerbare elektroniske datamaskin
  - ▶ 19 000 vakuumrør, 30 tonn, 357 multiplikasjoner i sekundet



- ▶ fire av de seks **programmerere** av ENIAC

# Moore's lov

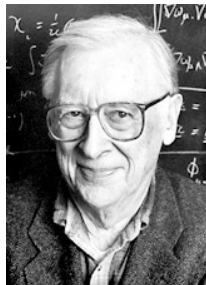
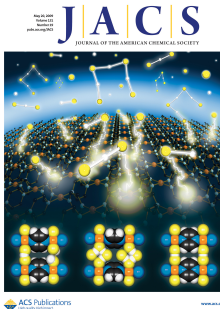
- ▶ De siste 50 årene har datamaskinene gjennomgått en eventyrlig utvikling
  - ▶ man kan lage supercomputere fra Playstation PS3-konsoller



- ▶ **Moore's lov:** datakraften doubles hver attende måned
  - ▶ dagens maskiner er mer enn 30 000 ganger raskere enn for en generasjon siden
  - ▶ de kraftigste foretar mer enn  $10^{15}$  multiplikasjoner i sekundet (PFLOPS)

# Kvantekjemi

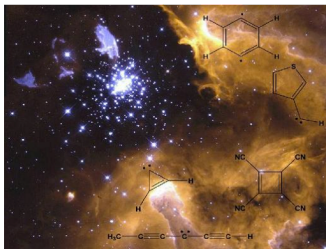
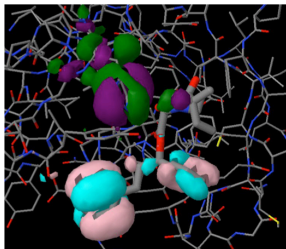
- ▶ I kvantekjemien foretar vi kvantemekaniske simuleringer av kjemiske systemer
  - ▶ vi løser Schrödinger-ligningen for molekyler og faste stoffer



- ▶ Slike beregninger brukes nå i nesten all moderne kjemisk forskning
  - ▶ 40% av artiklene i Journal of American Chemical Society benytter beregninger
  - ▶ dette er en bemerkelsesverdig utvikling for en eksperimentell vitenskap
- ▶ W. Kohn og J. Pople fikk i 1998 Nobel-prisen for utviklingen av kvantekjemi

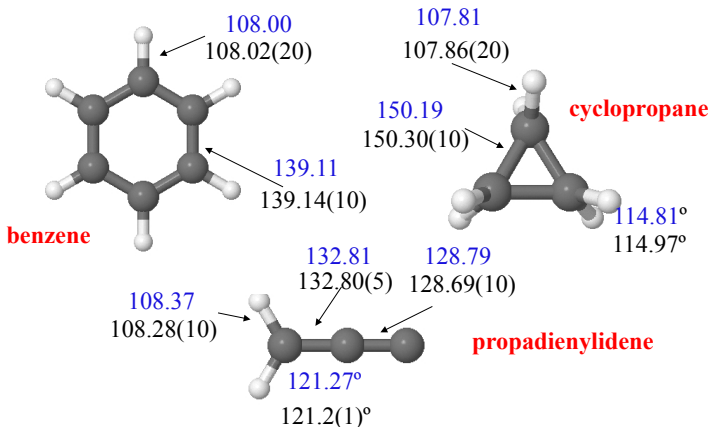
# Numeriske simuleringer: “the third way”

- ▶ Numeriske **simuleringer** er blitt meget vanlige i moderne forskning
  - ▶ værmelding, klimamodellering, digitale vindtunneler, reservoarsimuleringer
  - ▶ slike beregninger har ofte stor økonomisk betydning
- ▶ Tradisjonelt tenker vi oss at vitenskap bygger på **eksperimenter** og **teori**
  - ▶ simuleringer gir en ny type innsikt: **den tredje vei**
- ▶ Kvantekjemiske beregninger brukes i mange ulike sammenhenger
  - ▶ eksperimenter kan være kostbare eller umulige å gjennomføre
  - ▶ eksperimenter kan være vanskelige å tolke
  - ▶ beregninger kan erstatte eller supplere eksperimentelle målinger



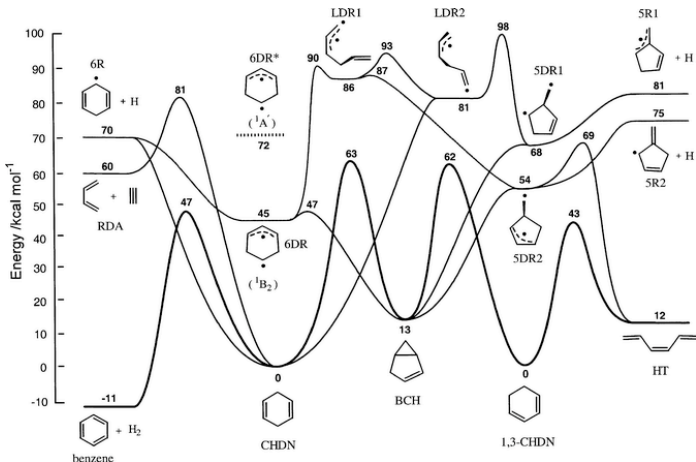
# Molekylstruktur

- ▶ En viktig egenskap ved molekylene er deres **tredimensjonale struktur**
  - ▶ mange eksperimentelle metoder har vært utviklet for å bestemme strukturer
- ▶ I dag benyttes isteden ofte kvantekjemiske beregninger
  - ▶ under sammenlignes beregninger (blått) og målinger (svart)



# Reaksjonsveier

- ▶ Vi kan også beregne **reaksjonsveier** mellom ulike forbindelser
  - ▶ noen forbindelser er stabile, andre er ustabile
  - ▶ noen reaksjoner er hurtige, andre er langsomme



# Systematiske approksimasjoner

- ▶ Selv med de raskeste computere kan Schrödinger-ligningen ikke løses eksakt
  - ▶ vi må gjøre systematiske forenklinger: **beregningsmodeller**
  - ▶ vi tar hensyn til de viktigste effektene først, detaljene senere
- ▶ Slik etableres **hierarkier av approksimasjoner**
  - ▶ vi kan nærme oss den eksakte løsningen på en kontrollert måte
- ▶ Disse beregningene følger loven om **minkende utbytte**

$$\Delta E \propto T_{\text{CPU}}^{-1/4}$$

- ▶ hvert nye gjeldende siffer krever 10 000 ganger mer regnetid

1 minutt → 1 uke → 200 år



- ▶ Vanskeligheten er å beskrive hva som skjer når **elektronene er nær hverandre**
  - ▶ dette er ett av de viktigste temaer i moderne kvantekjemisk forskning
  - ▶ mange arbeider hardt med å løse dette **korrelasjonsproblemet**

# Reaksjonsentalpier

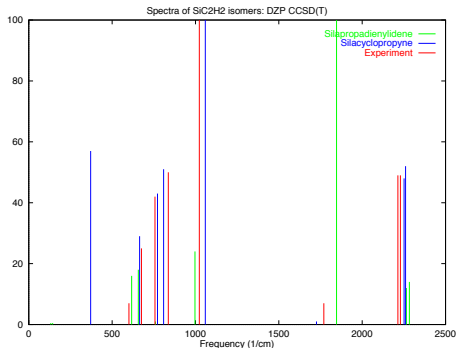
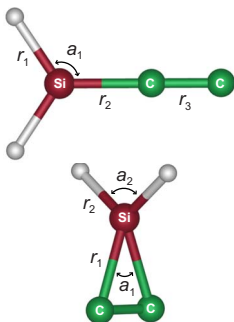
- ▶ En av de viktigste kjemiske størrelser er **reaksjonsentalpier**
  - ▶ disse kan i dag ofte beregnes mer nøyaktig enn de kan måles
- ▶ Her er noen enkle **hydrogeneringsentalpier** (kJ/mol)
  - ▶ beregnet med en billig (B3LYP) og en kostbar (CCSD(T)) metode

|                                                                           | B3LYP |     | CCSD(T) |     | måling  |
|---------------------------------------------------------------------------|-------|-----|---------|-----|---------|
| $\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O}$                  | -34   | -13 | -23     | -2  | -21(1)  |
| $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$                       | -166  | -2  | -165    | -1  | -164(1) |
| $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ | -211  | 33  | -244    | 0   | -244(1) |
| $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$       | -346  | 19  | -362    | 3   | -365(2) |
| $\text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{CH}_4$             | -450  | -4  | -447    | -1  | -446(2) |
| $\text{F}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HF}$                          | -540  | 23  | -564    | -1  | -563(1) |
| $\text{O}_3 + 3\text{H}_2 \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$                | -909  | 24  | -946    | -13 | -933(2) |



# Vibrasjonsspektroskopi

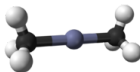
- ▶ Molekyler vibrerer med **karakteristiske frekvenser**
  - ▶ disse brukes blant annet til identifikasjon av molekyler
- ▶ For hittil ukjente molekyler kan beregninger være til stor hjelp
  - ▶ en ny forbindelse  $\text{SiC}_2\text{H}_2$  var isolert, men hvordan ser den ut?  
**silapropadienylden** (øverst) eller **silasyklopropyn** (nederst)



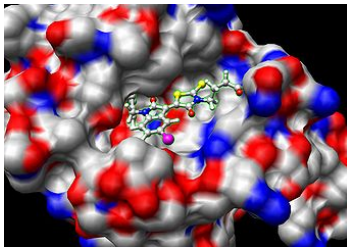
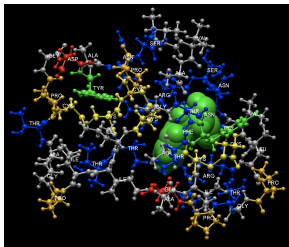
- ▶ sammenligninger med beregnede spektra viser at forbindelsen er **syklisk**

# Mot større og mer kompliserte molekyler...

- ▶ En viktig forskningsoppgave i dag er å arbeide mot større molekyler
  - ▶ for 30 år siden kunne vi regne på **noen få atomer**



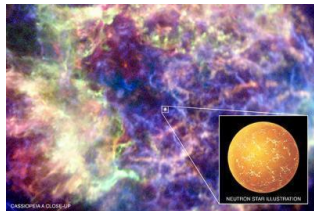
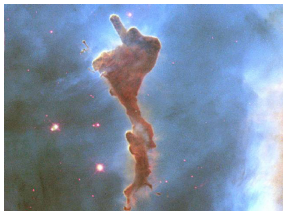
- ▶ i dag regnes det rutinemessig på **rundt hundre atomer**
- ▶ Molekyler av **biologisk interesse** består ofte av **mange tusen atomer**
  - ▶ vi arbeider for å gjøre slike beregninger mulige



- ▶ disse vil blant annet være nyttige for **rational drug design**

# Eksotisk kjemi i verdensrommet

- ▶ Forholdene i **verdensrommet** er ofte svært forskjellige fra dem på jorden
  - ▶ ofte er betingelsene så ekstreme at de ikke kan gjenskapes i laboratorier
  - ▶ molekyler under slike betingelser må isteden studeres på datamaskiner
- ▶ **Molekylskyer** er enorme molekylansamlinger der stjerner dannes
  - ▶ meget lave tettheter tillater meget reaktive molekyler å eksistere
  - ▶ flere eksotiske eller ukjente molekyler er oppdaget:
  - ▶  $\text{H}_3^+$ ,  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}_3\text{Si}$  (firkant)



- ▶ **Nøytronstjerner** er små rester av tunge stjerner, dannet i en supernova
  - ▶ disse har ekstreme tettheter og magnetfelt  $10^{12}$  ganger sterkere enn på jorden
  - ▶ kjemien er dominert av magnetiske vekselvirkninger istedenfor elektriske
  - ▶ avlange atomer, lange kjeder av hydrogenatomer, heliummolekyler