Molekulsko modeliranje kot komplementarno raziskovalno orodje eksperimentom

Anton Kokalj in Matic Poberžnik

Odsek za fizikalno in organsko kemijo

Institut ”Jožef Stefan”, Ljubljana, Slovenija

Zavod Republike Slovenije za šolstvo

REPUBLIKA SLOVENIJA
MINISTRSTVO ZA IZOBRAŽEVANJE, ZNANOST IN ŠPORT

EVROPSKA UNIJA
EVROPSKI SOCIALNI SKLAD
NALOŽBA V VAŠO PRIHODNOST

Modeliranje in simulacije

Znanstvene paradigme:

1) eksperiment
2) teorija

   Newtonova mehanika, termodinamika, Maxwellova elektrodinamika, relativnostna teorija, kvantna mehanika …

3) **modeliranje in simulacije**

   gre za »virtualne eksperimente«

   - napovedi
   - interpretacija in razlaga eksperimentalnih opažanj
   - »*merimo teorije*« kot pojave merimo z eksperimenti

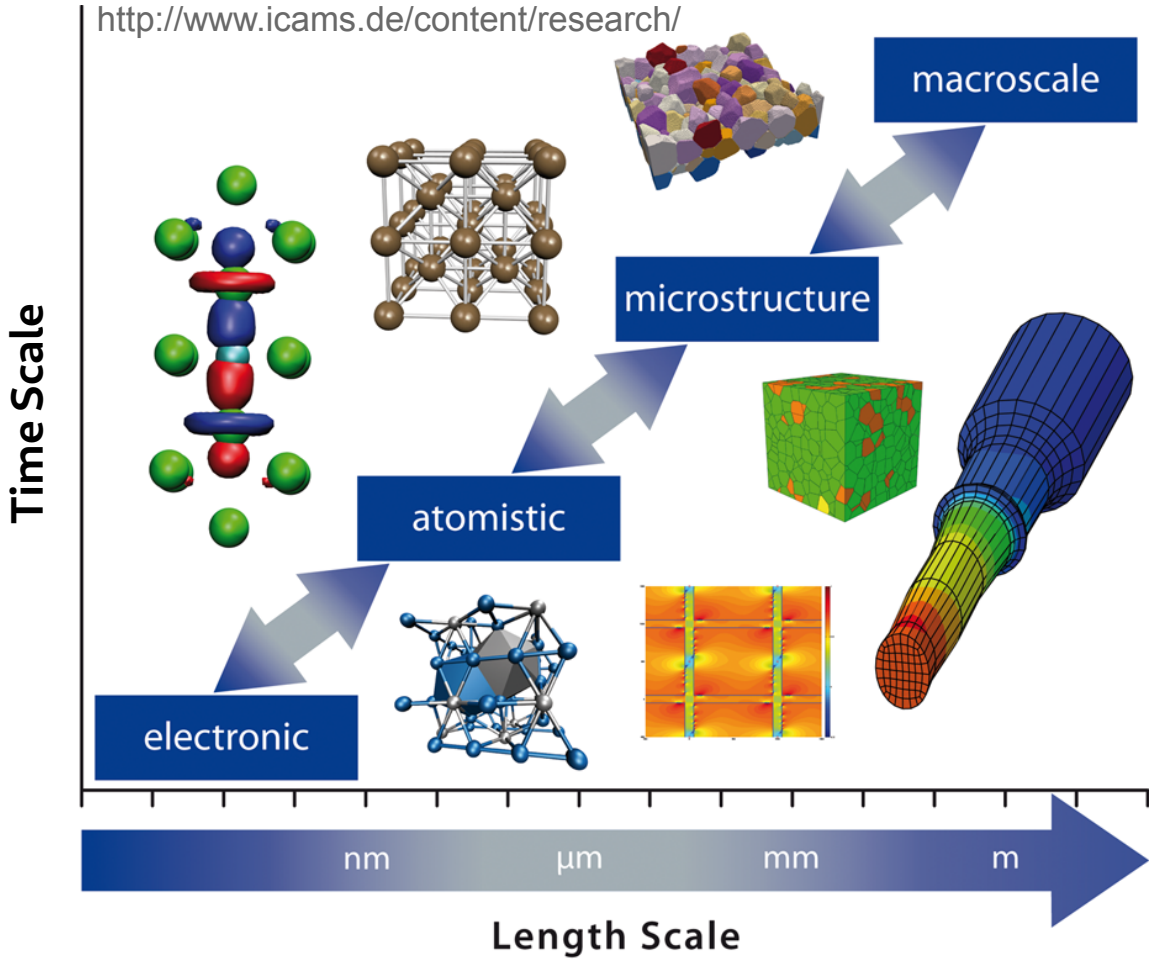
Modeliranje in simulacije

- evolucija vesolja ($l = 10^{26}$ m, $t = 10^{17}$ s)
- planetarna dinamika ($l = 10^{12}$ m, $t = 10^{8}$ s)
- napoved vremena ($l = 10^{6}$ m, $t = 10^{5}$ s)
- …

- **molekulsko modeliranje** ($l = 10^{-10}$ m, $t = 10^{-13}$ s)

- modeliranje in simulacije subatomskih delcev

Modeliranje in simulacije



Zavod Republike Slovenije za šolstvo
REPUBLIKA SLOVENIJA
MINISTRSTVO ZA IZOBRAŽEVANJE, ZNANOST IN ŠPORT
EVROPSKA UNIJA
EVROPSKI SOCIALNI SKLAD
NALOŽBA V VAŠO PRIHODNOST

Molekulsko modeliranje

- osnovni delci pri molekulskem modeliranju:
  - elektroni
  - atomska jedra

  } (masa, naboj)

- ampak ...

Molekulsko modeliranje

- osnovni delci se obnašajo »drugače«
- te opisuje kvantna-mehanika

»Things on a very small scale behave like nothing that you have any direct experience about. They do not behave like waves, they do not behave like particles, they do not behave … like anything that you have ever seen.«

Richard Feynman

Molekulsko modeliranje

- osnovni delci se obnašajo »drugače«

- molekulsko modeliranje – trije nivoji:

  1. **empirični**: polje sil in Newtonova mehanika
     (npr. kemijska vez = Hookova vzmet, $\mathbf{F} = -k\mathbf{x}$)
  2. **semiempirični**: kvantno-mehanski, vendar z uporabo empiričnih podatkov
  3. **»*ab initio*«** (iz osnovnih principov): kvantna-mehanika, brez uporabe empiričnih podatkov

  računsko bistveno zahtevnejši

Molekulsko modeliranje – »ab initio«

časovno neodvisna Schrödingerjeva enačba

Born-Oppenheimerjev približek
(ločimo gibanje jeder in elektronov)

eno-delčni približek

Hartee-Fock

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \widehat{V}_{\text{eff}}^{\text{HF}}(\boldsymbol{r})\right]\psi_i(\boldsymbol{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\boldsymbol{r})$$

DFT (Kohn-Sham)
Density-Functional-Theory

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}^{\text{KS}}(\boldsymbol{r})\right]\psi_i(\boldsymbol{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\boldsymbol{r})$$

molekulske orbitale

Molekulske orbitale

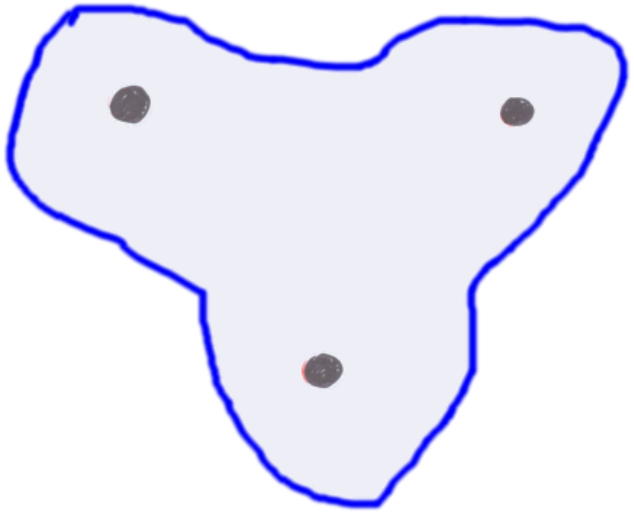
- molekulska orbitala = linearna kombinacija atomskih orbital
  (MO) (LCAO)

$$\psi_i(\boldsymbol{r}) = \sum_{\mu} c_{\mu,i}\phi_{\mu}(\boldsymbol{r})$$

Molekulske orbitale

- molekulska orbitala = linearna kombinacija atomskih orbital
  (MO) (LCAO)

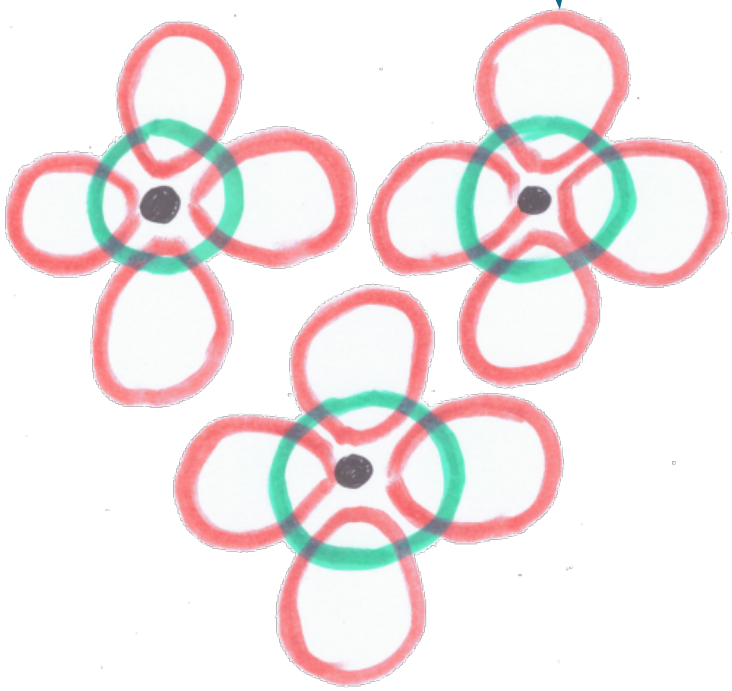
$$\psi_i(\boldsymbol{r}) = \sum_{\mu} c_{\mu,i}\phi_{\mu}(\boldsymbol{r})$$



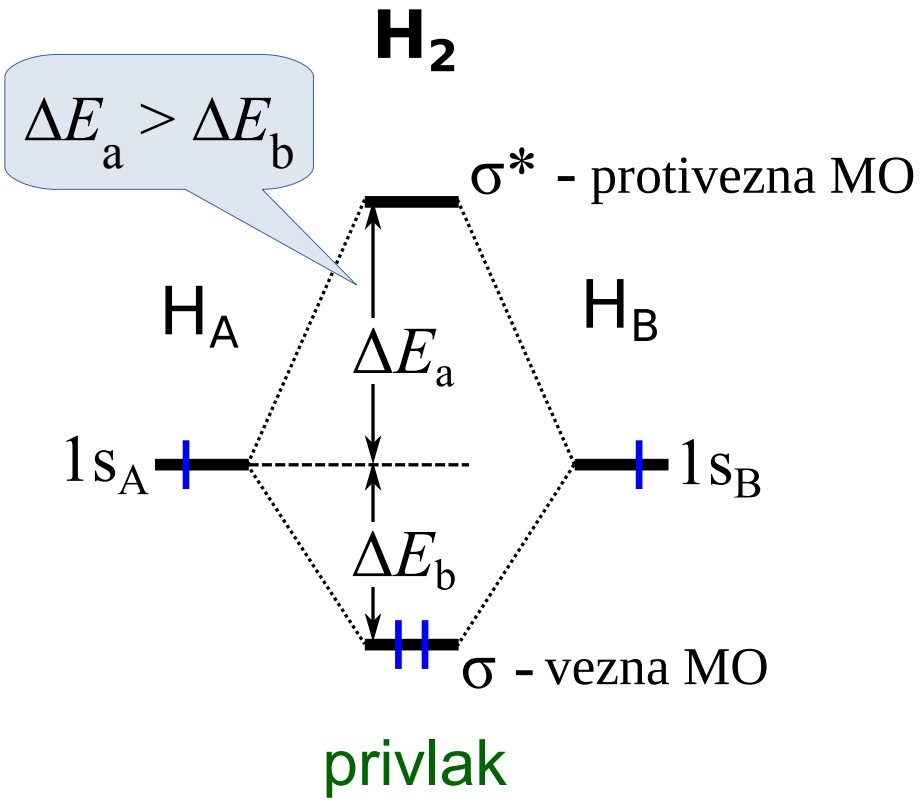
Molekulske orbitale

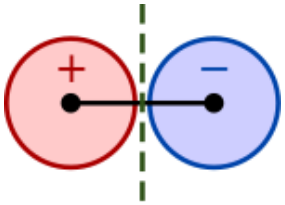
- molekulska orbitala = linearna kombinacija atomskih orbital
  (MO) (LCAO)

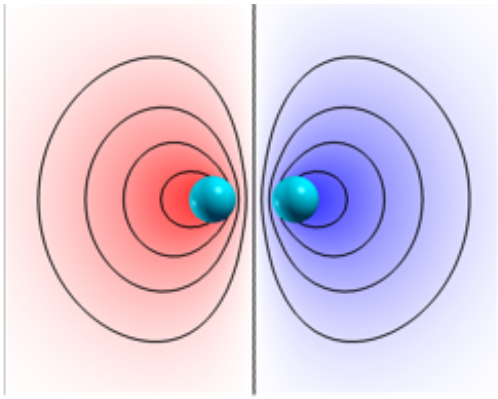
$$\psi_i(\boldsymbol{r}) = \sum_{\mu} c_{\mu,i}\phi_{\mu}(\boldsymbol{r})$$

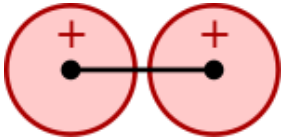


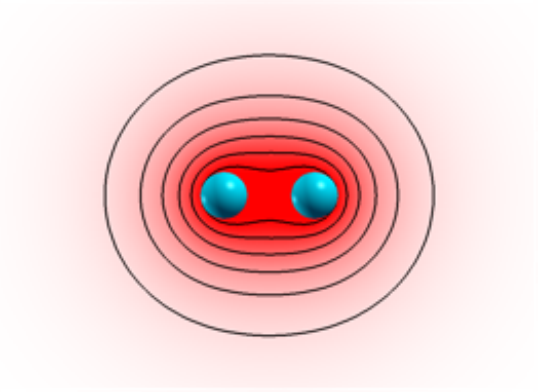
Teorija molekulskih orbital



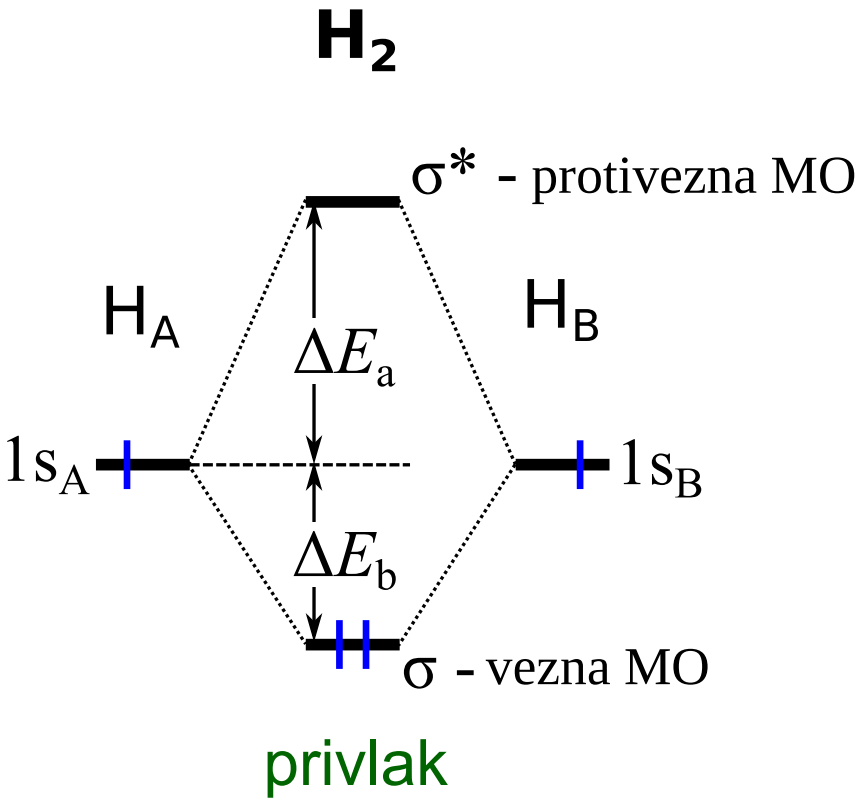


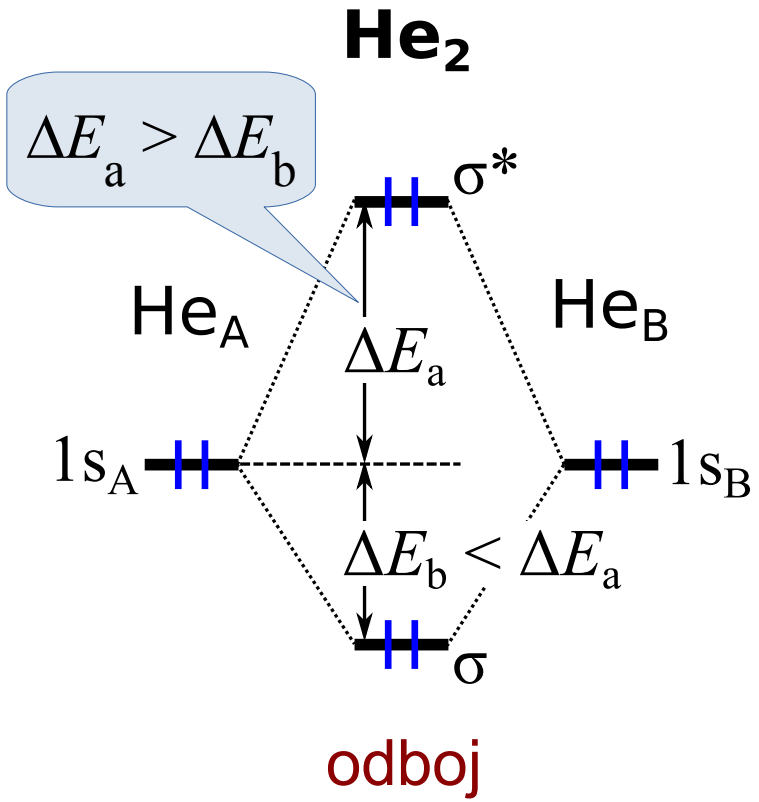




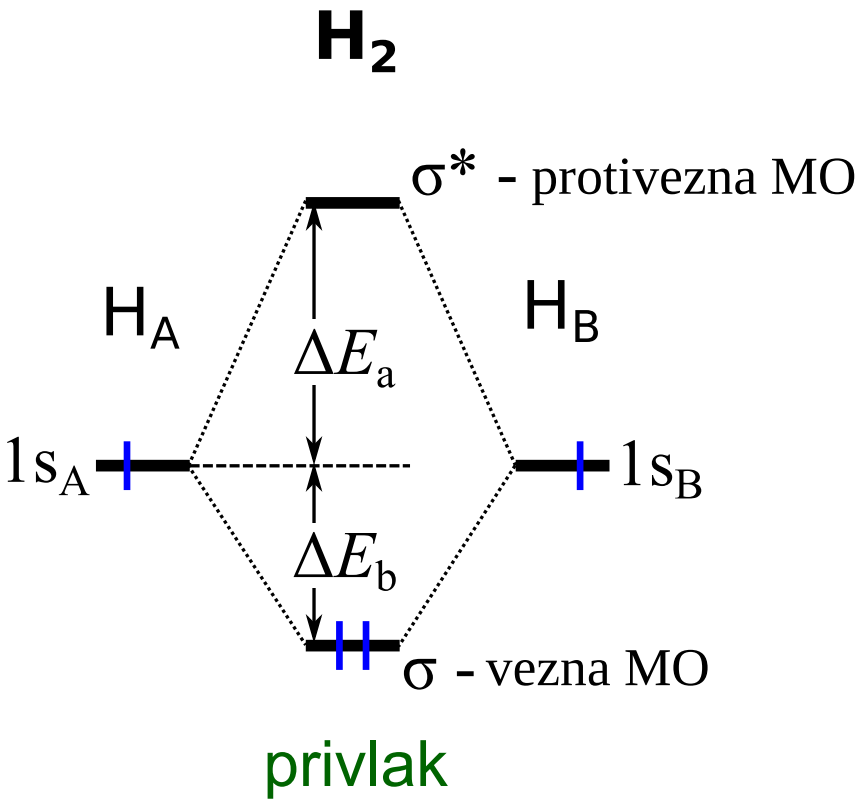


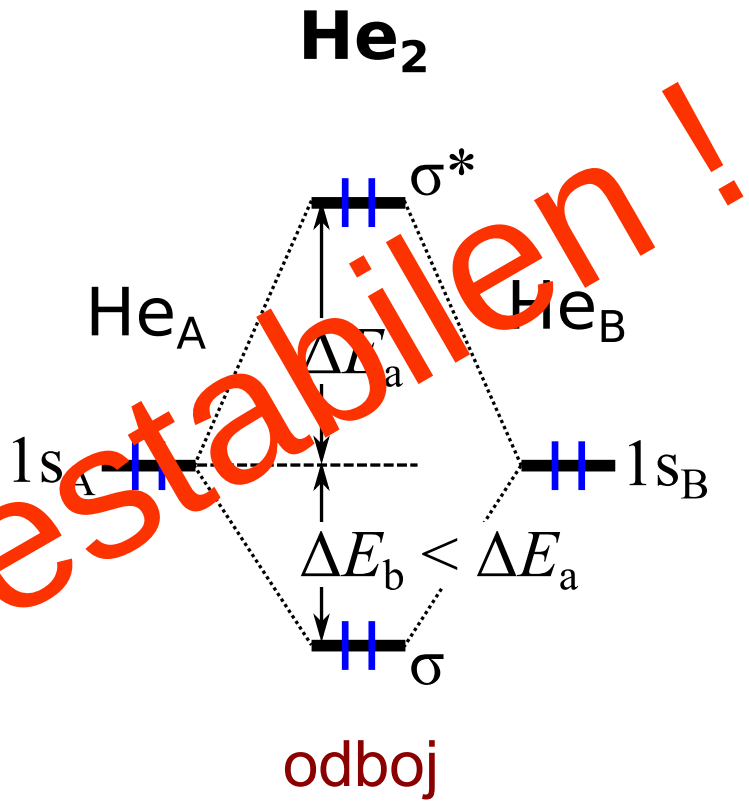
Teorija molekulskih orbital



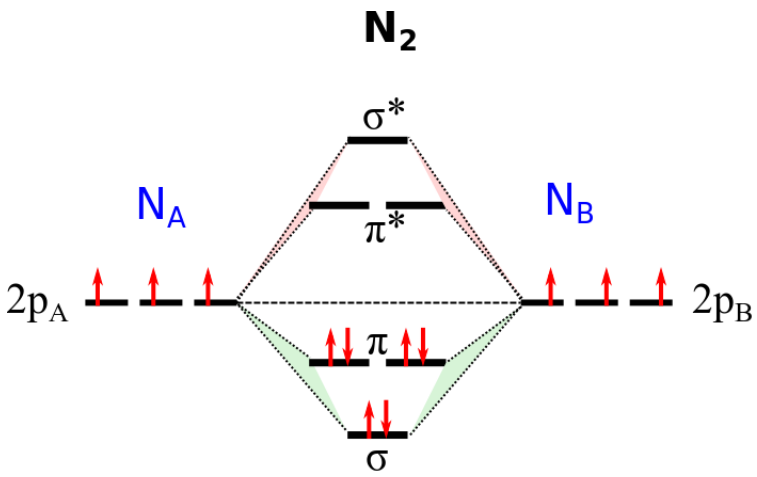


Teorija molekulskih orbital

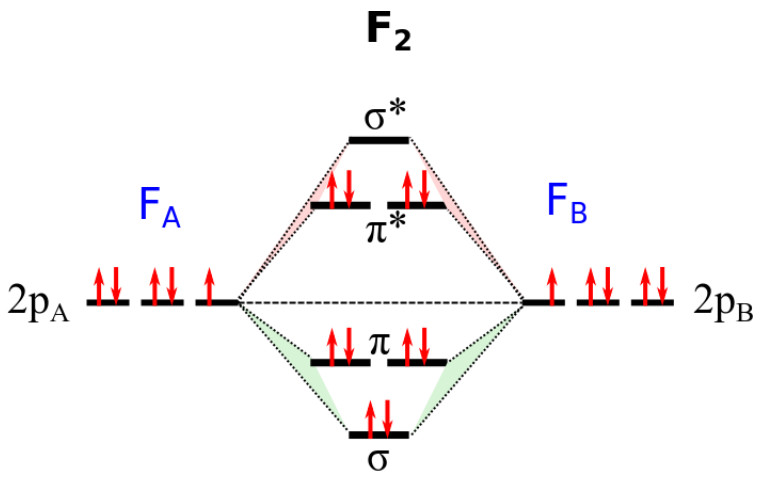




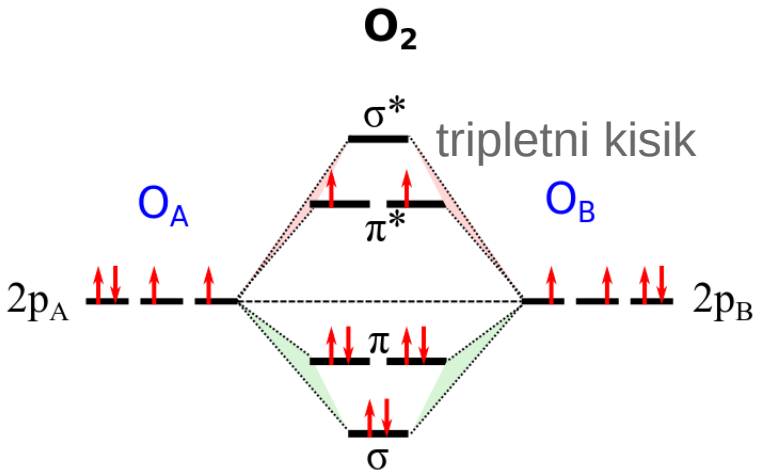
Teorija molekulskih orbital



močna vez
(nemagneten)



najšibkejša vez
(nemagneten)



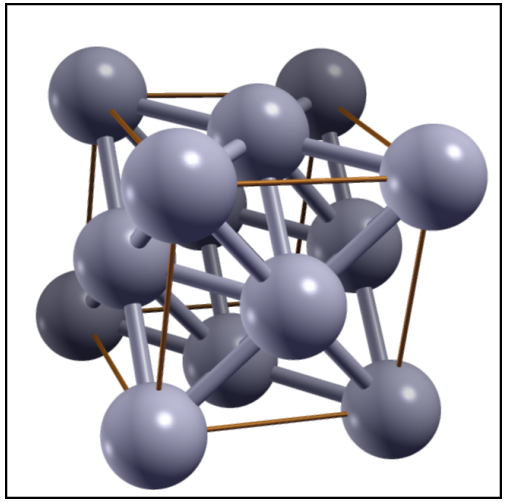
šibkejša vez
(**magneten**)

Opazka: prikazan diagram za N_2 ni povsem pravilen, saj ima zaradi korelacijskih učinkov π stanje nižjo energijo kot σ stanje (vendar prikazan diagram zadostuje namenu)

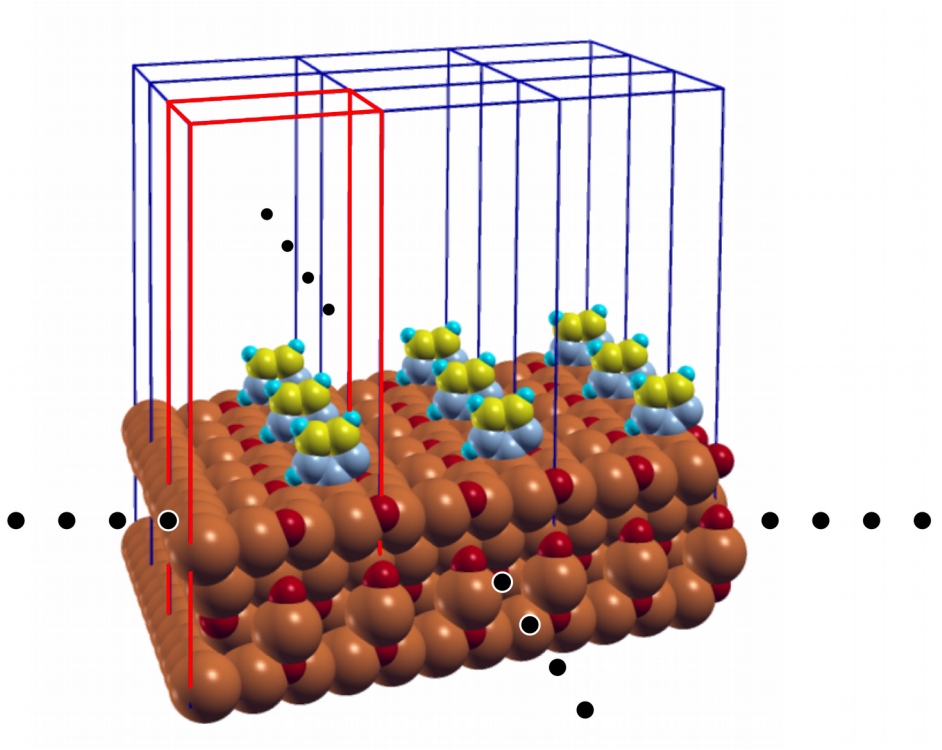
Molekulsko modeliranje – »ab initio«

- z metodo DFT lahko na superračunalnikih modeliramo velike molekule z več 100 atomi
- modeliramo lahko tudi »kristalinične« trdnine in površine

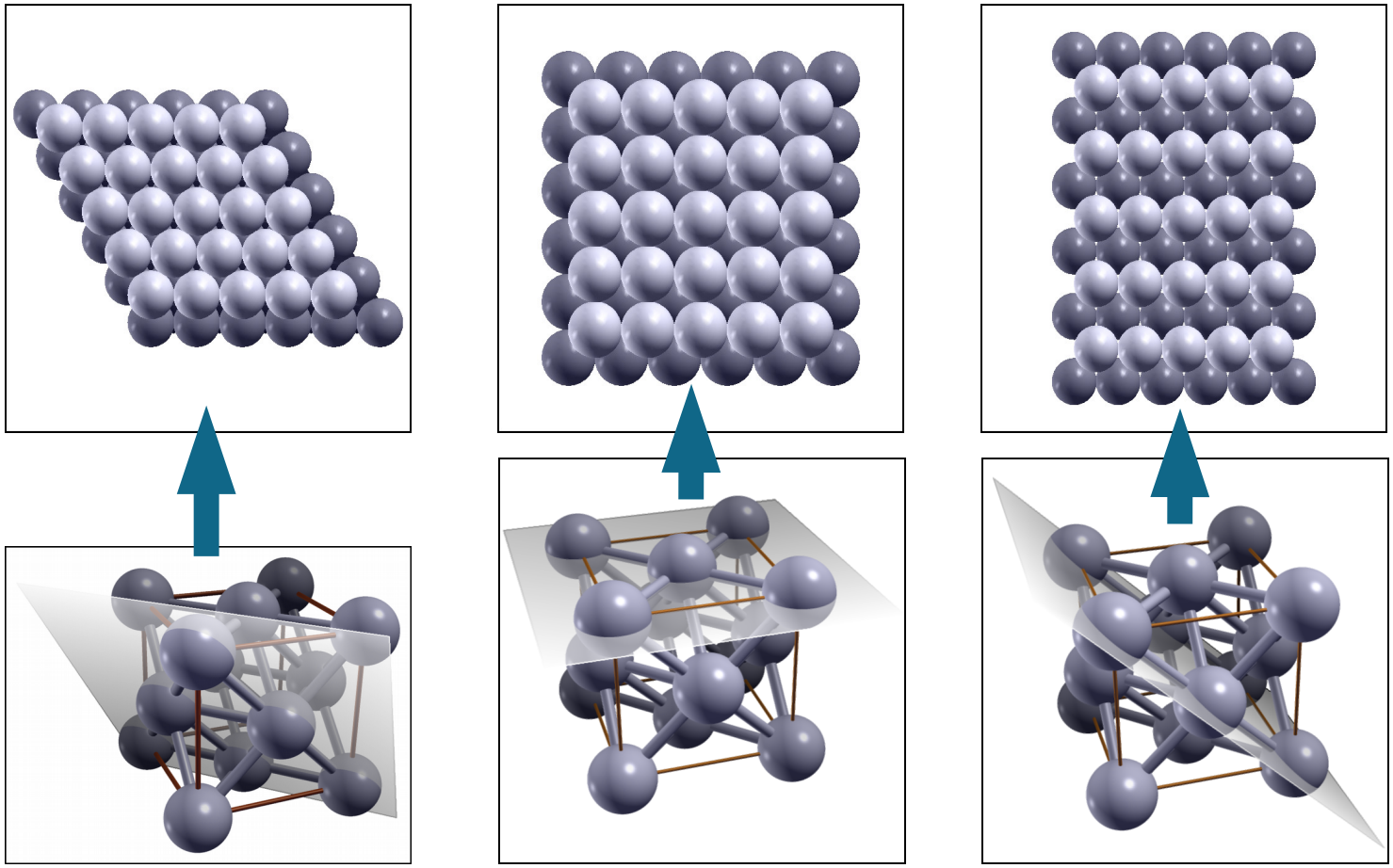
ploskovno centrirane kocka



fcc – *face centered cubic*



Oznake površin – Millerjevi indeksi



fcc (111)

fcc (100)

fcc (110)

Redukcija dušikovih oksidov (NO_x)

- tripotni katalizatorji v avtomobilu:
  1) oksidacija CO v CO_2
  2) oksidacija neizgorelih ogljikovodikov v CO_2 in H_2O
  3) redukcija NO_x do N_2 in O_2

- potek NO_x redukcije na katalizatorju:

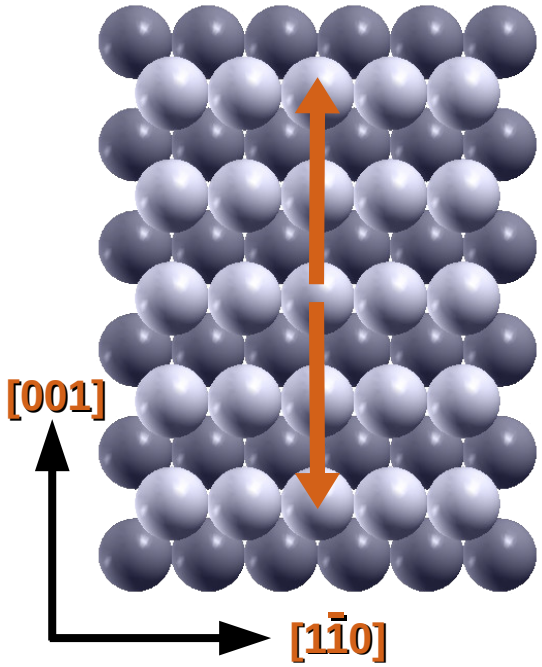
$$NO_{x(g)} \rightarrow NO_{x(ads)} \rightarrow \ldots \rightarrow \ldots \rightarrow \mathbf{N_2O_{(ads)}} \rightarrow \mathbf{N_{2(g)} + O_{(ads)}} \rightarrow N_{2(g)} + \tfrac{1}{2}O_{(g)}$$

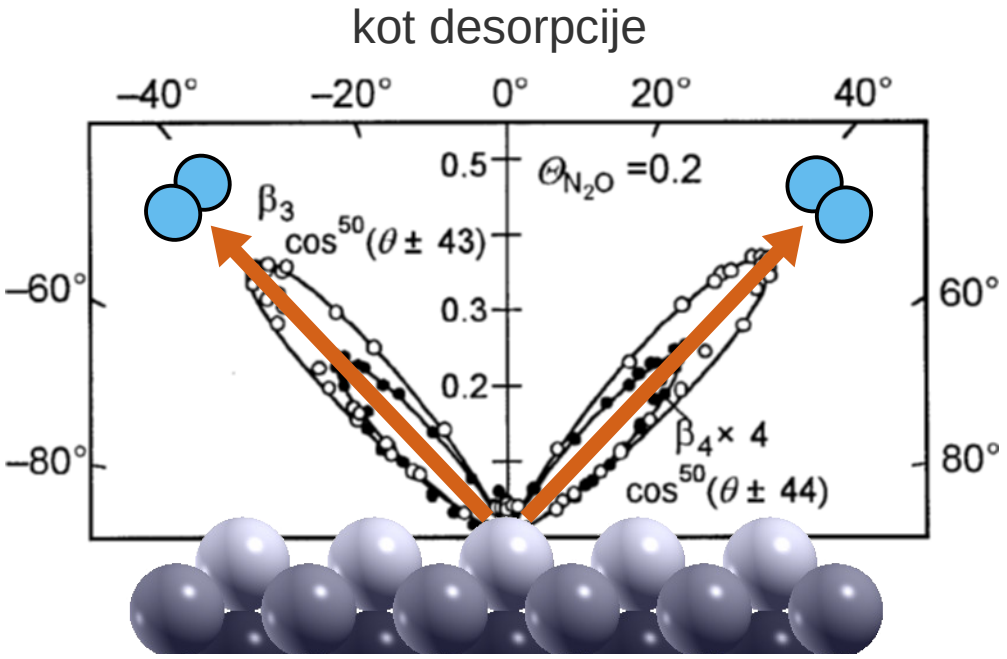
hipoteza Japonskih kolegov Matsushima *et at.*

Zavod Republike Slovenije za šolstvo
REPUBLIKA SLOVENIJA MINISTRSTVO ZA IZOBRAŽEVANJE, ZNANOST IN ŠPORT
EVROPSKA UNIJA EVROPSKI SOCIALNI SKLAD NALOŽBA V VAŠO PRIHODNOST

Razpad molekule N_2O na Pd(110)

- $N_2O_{(ads)} \rightarrow N_{2(g)} + O_{(ads)}$
  molekula N_2 se poševno »izstreli« s površine

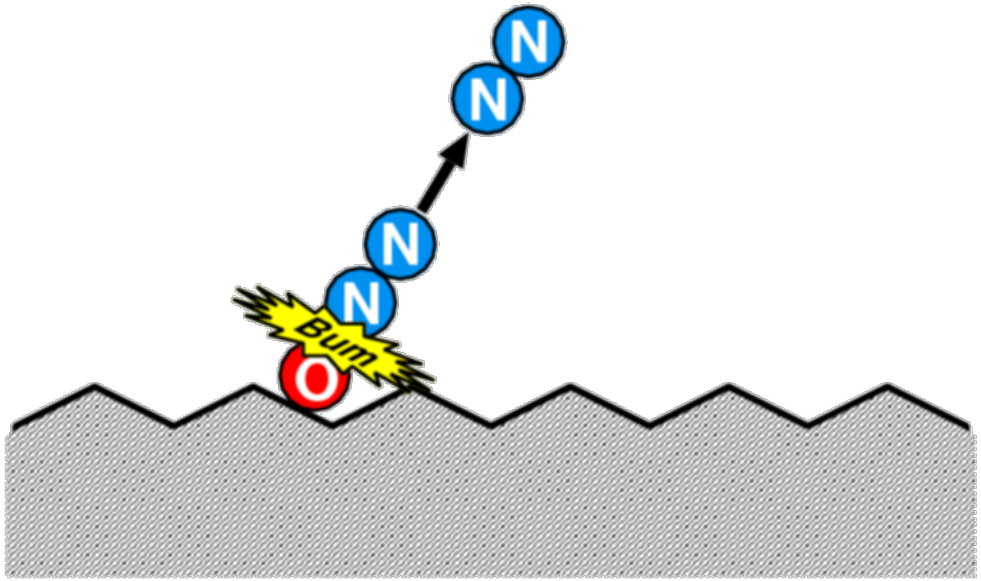




H. Horino *et al.*, Chem. Phys. Lett. **341**, 419 (2001)

Mehanizem poševne desorpcije N_2

- predlagan mehanizem desorpcije (pred modeliranjem in simulacijam)

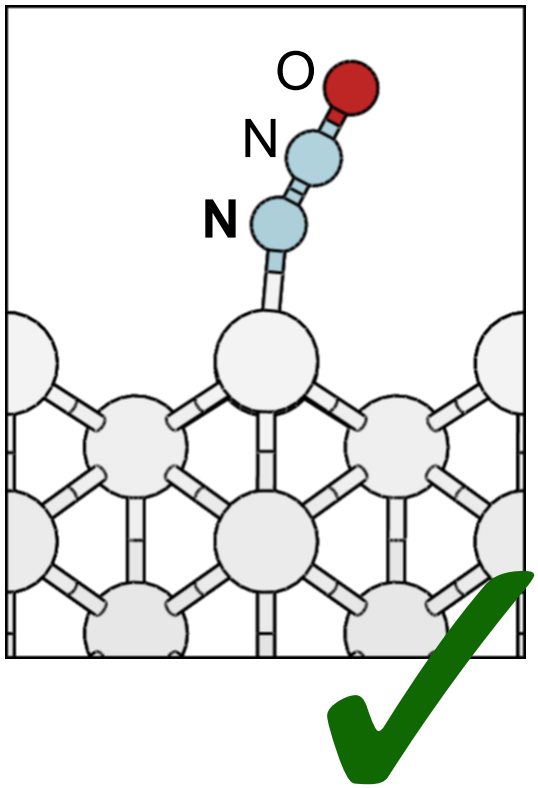


I. Kobal *et al.,* Surf.Sci. **445**, 472–479

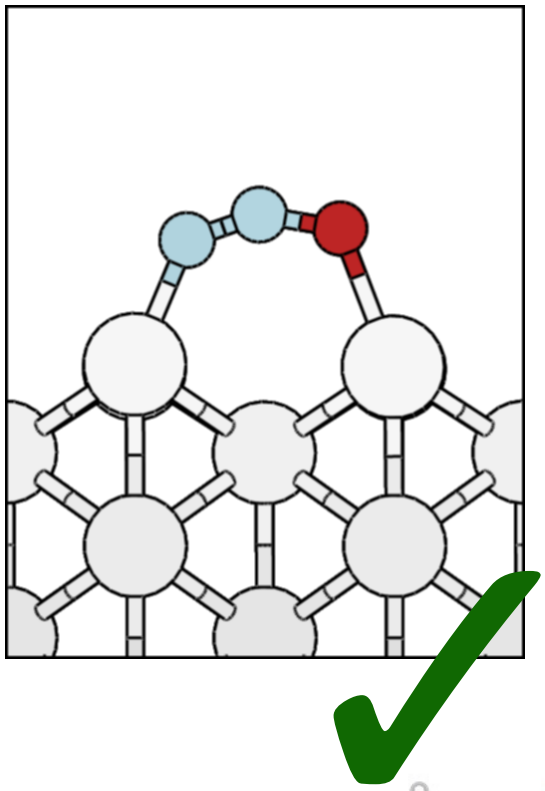
Adsorpcijske strukture N_2O

Rezultati modeliranja:

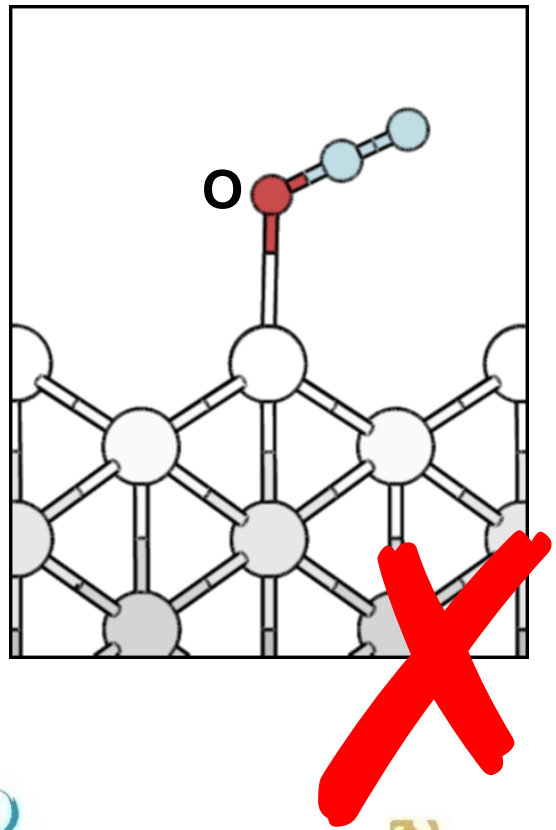
N-linearna – poševna



upognjena – ležeča

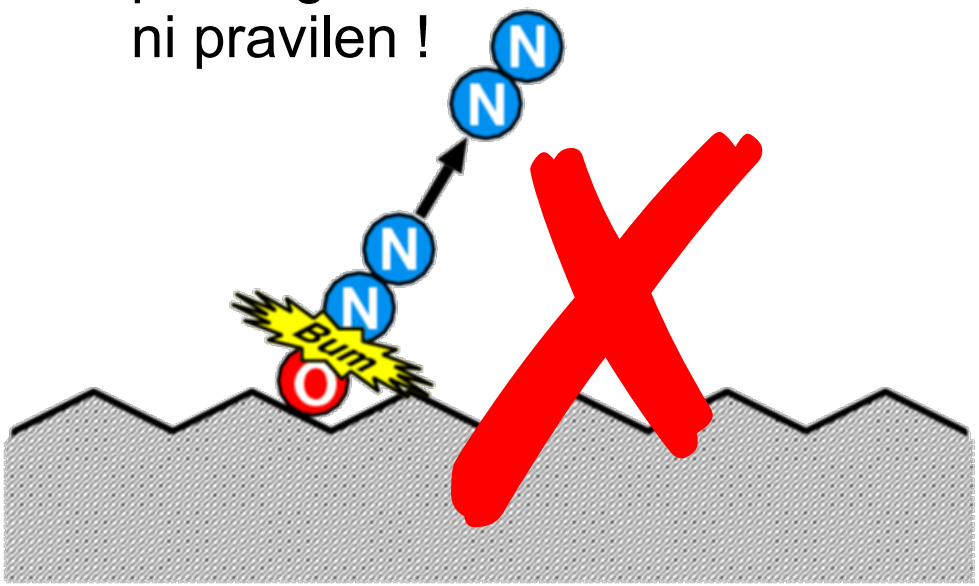


O-linearna – poševna

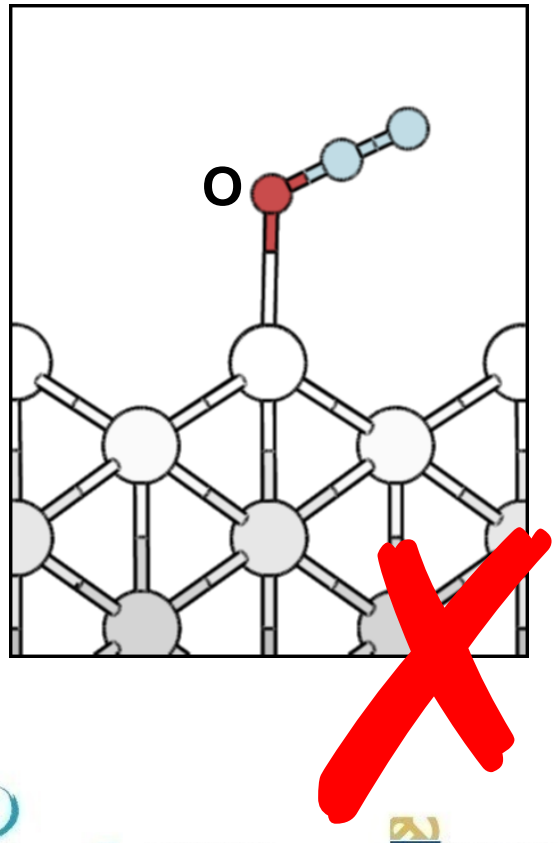


Predlagan mehanizem desorpcije …

predlagan mehanizem
ni pravilen !

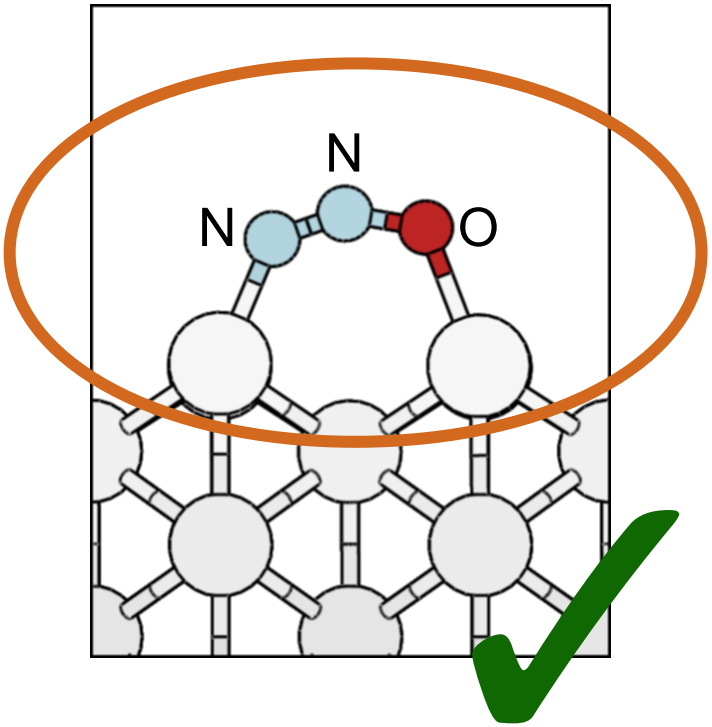


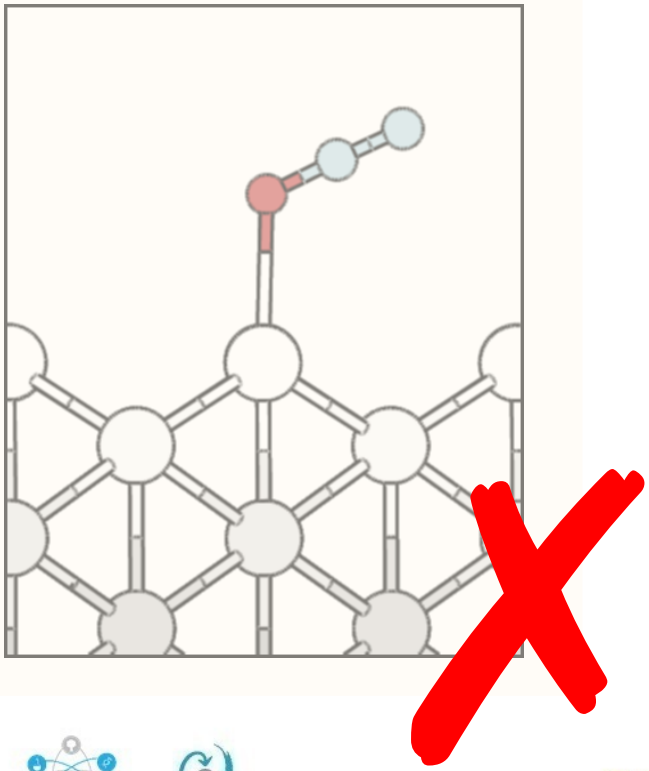
O-linearna – poševna



Nov mehanizem poševne desorpcije

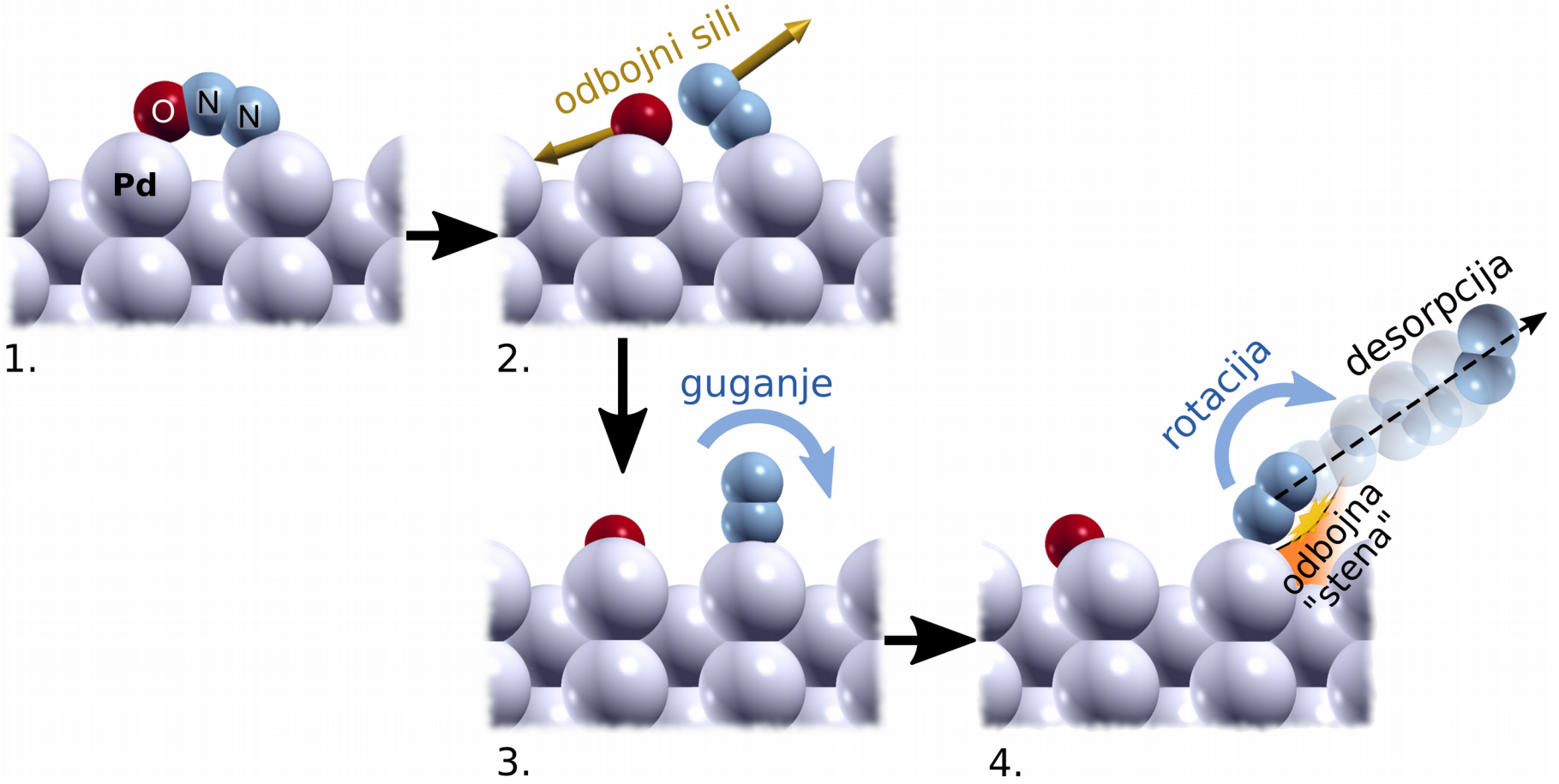
- modeliranje in simulacije: nov mehanizem poševne desorpcije N_2 na osnovi ležeče molekule N_2O





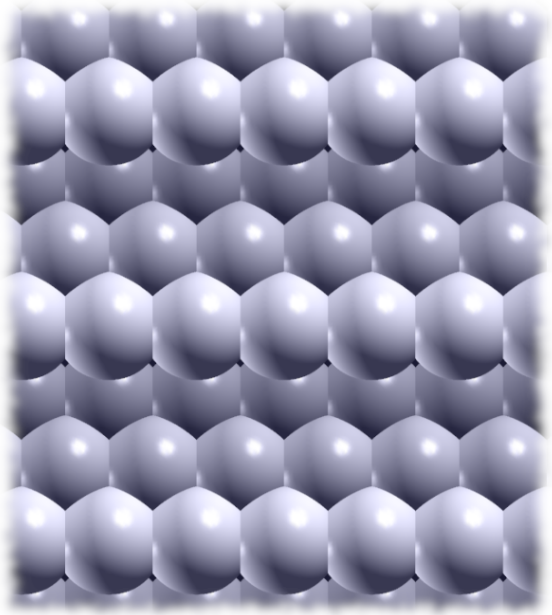
Mehanizem poševne desorpcije N_2

desorpcijski model "gugalnice"

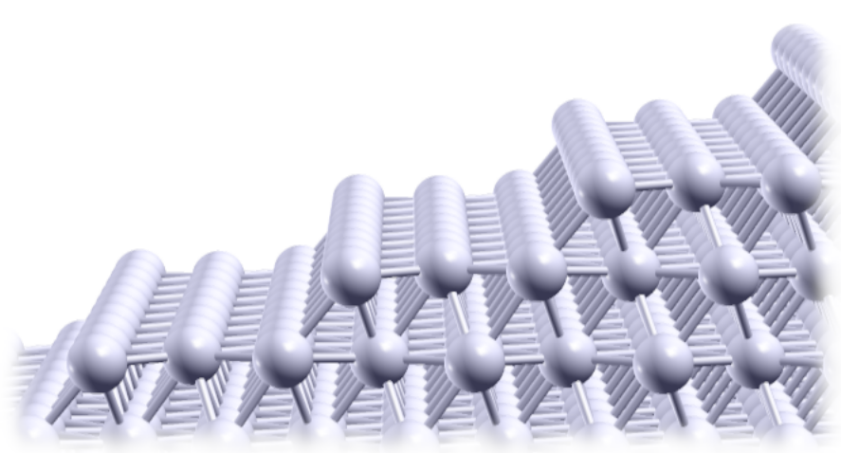


Mehanizem poševne desorpcije N_2

- Ali je »**desorpcijski model gugalnice**« pravilen?
- **Test:** reakcija na stopničasti površini Pd(211)



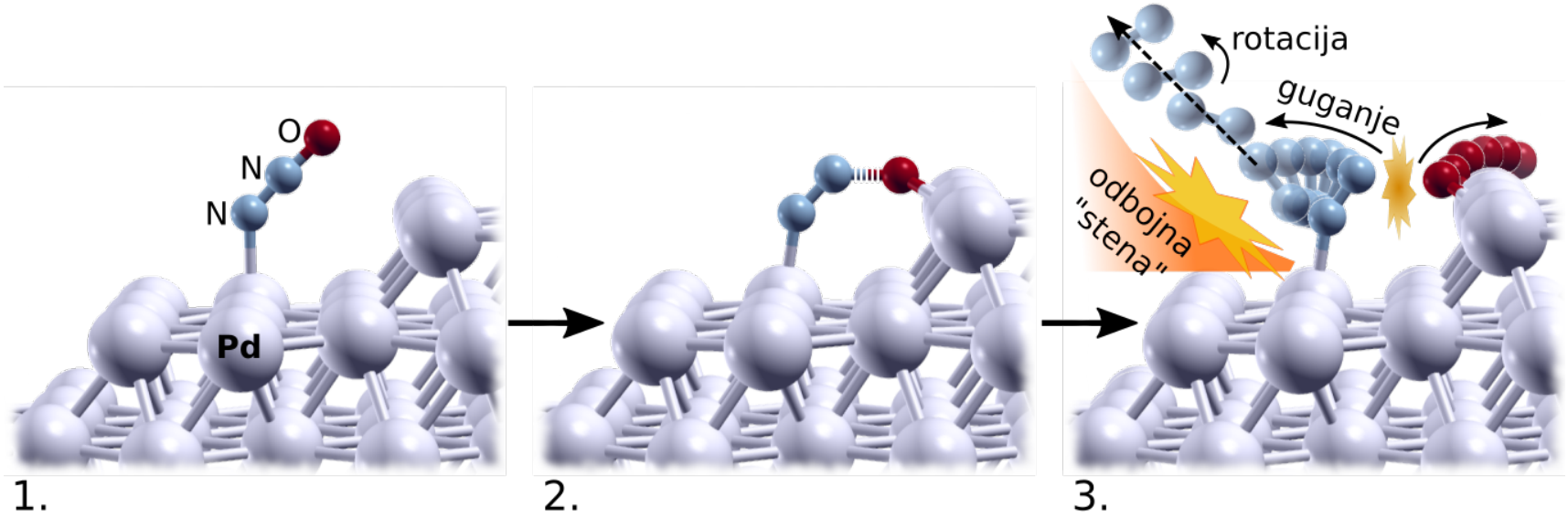
pogled z vrha



stranski pogled

Mehanizem poševne desorpcije N_2

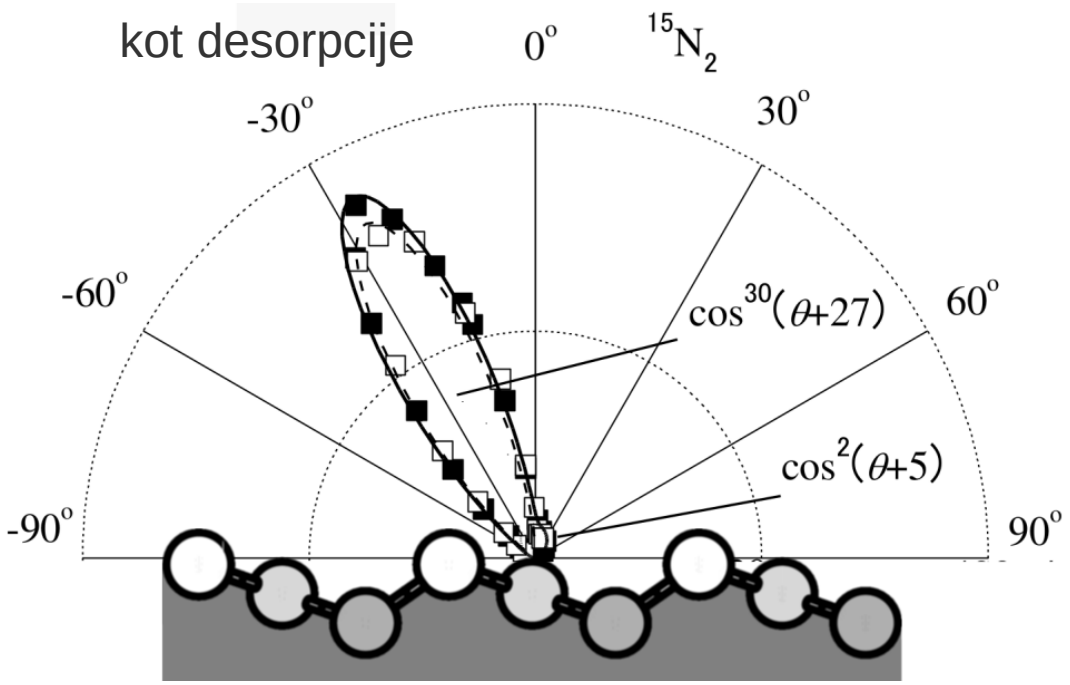
- **Test:** reakcija na stopničasti površini Pd(211)

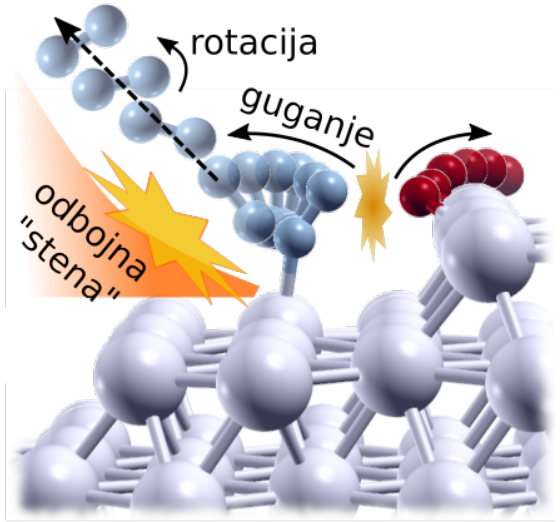


model napove desorpcijo samo v eno smer

Mehanizem poševne desorpcije N_2

- **Test:** reakcija na stopničasti površini Pd(211)



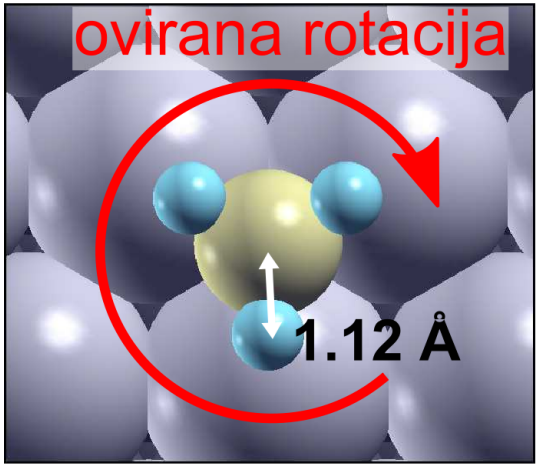


3.

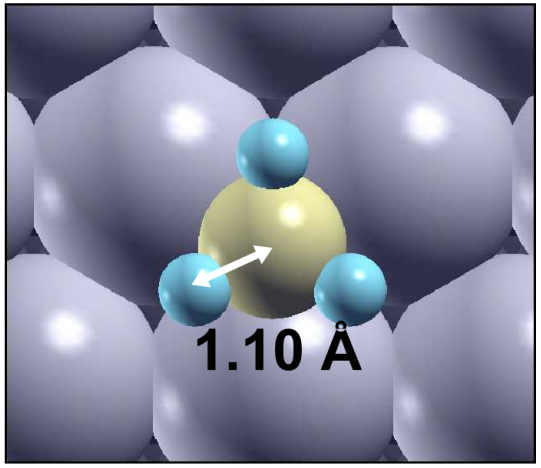
eksperimentalna potrditev modela

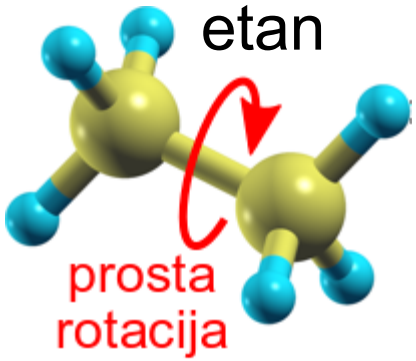
CH_3 na površini Rh(111)

bolj stabilen



manj stabilen

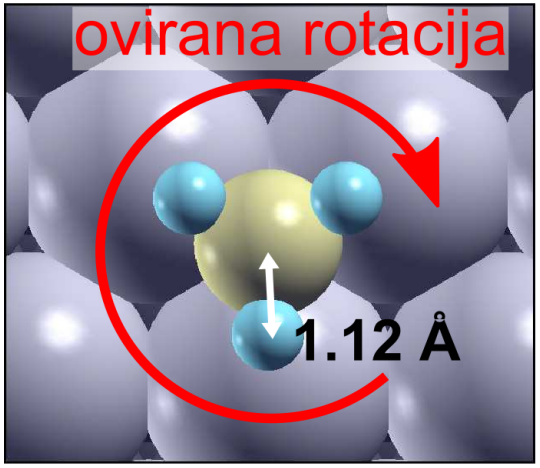




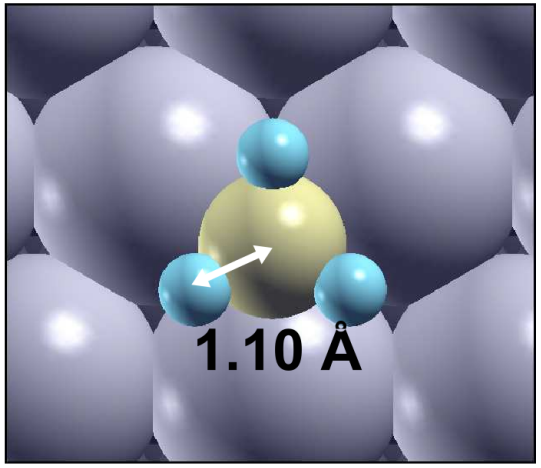
razlika: **40 kJ/mol**

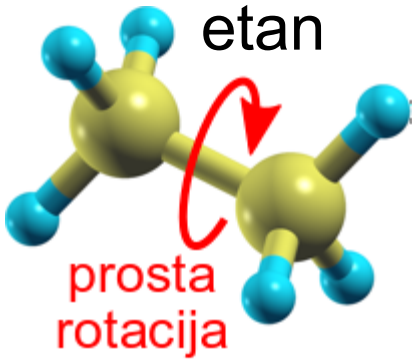
CH_3 na površini Rh(111)

bolj stabilen



manj stabilen

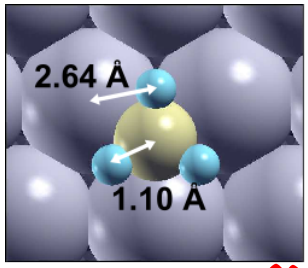


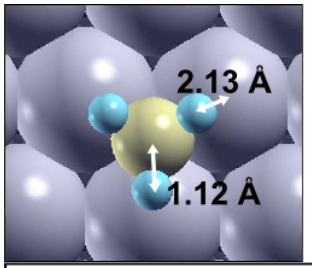


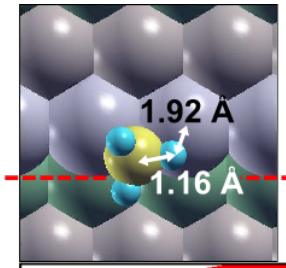
razlika: **40 kJ/mol**

ZAKAJ?

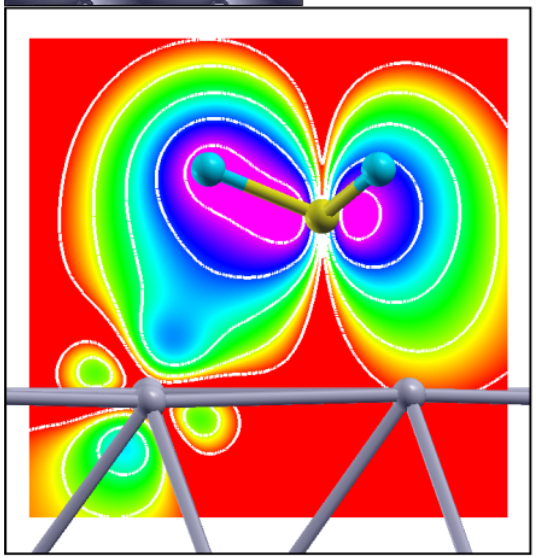
CH_3 na površini Rh(111)

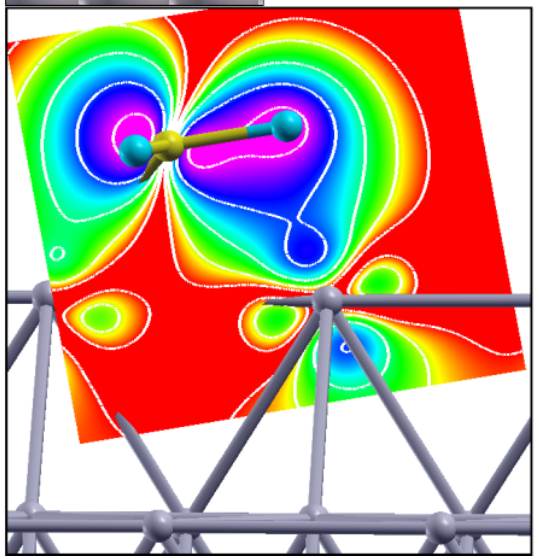




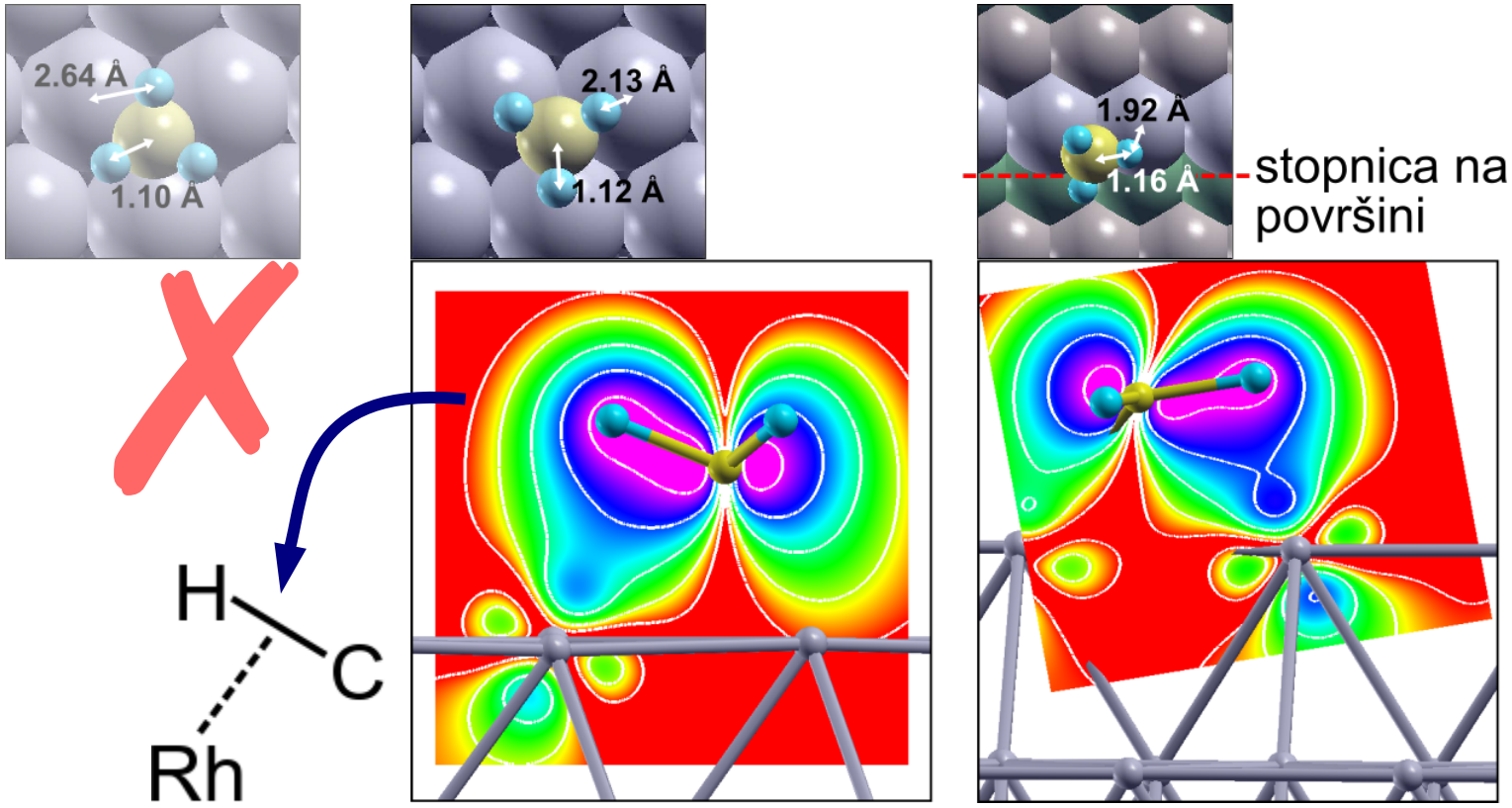


stopnica na površini



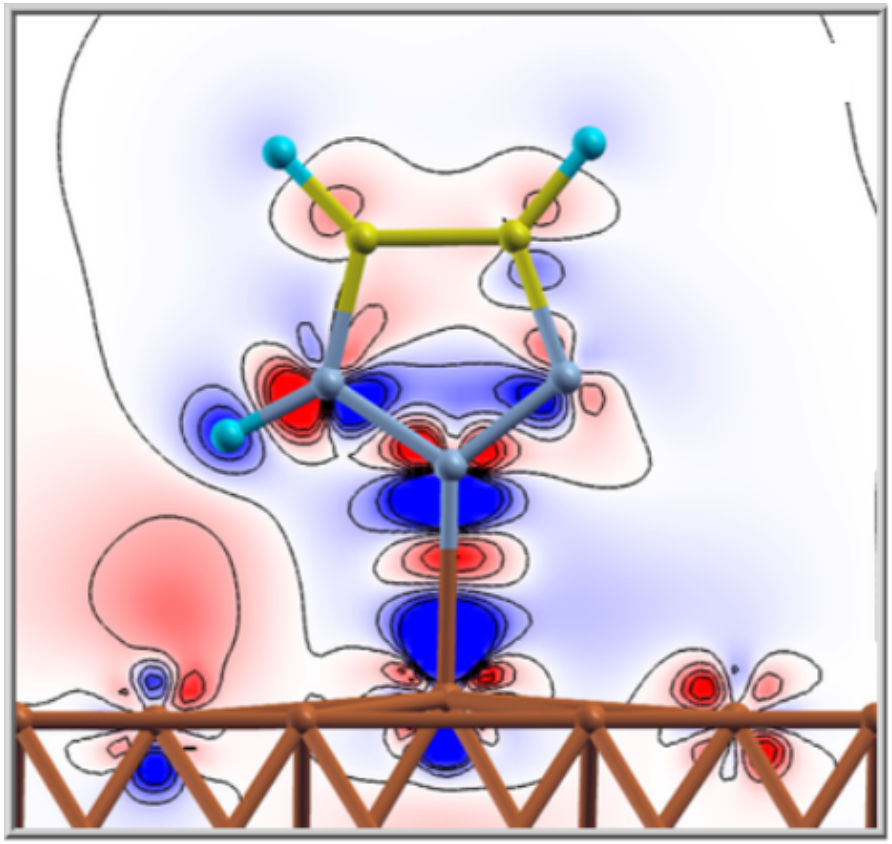


CH_3 na površini Rh(111)



agostična vez C–H···Rh

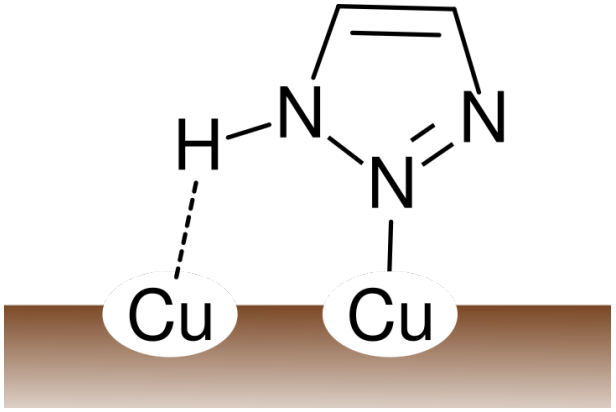
Vodikova vez s površino kovine



presežek elektronov

primanjkljaj elektronov

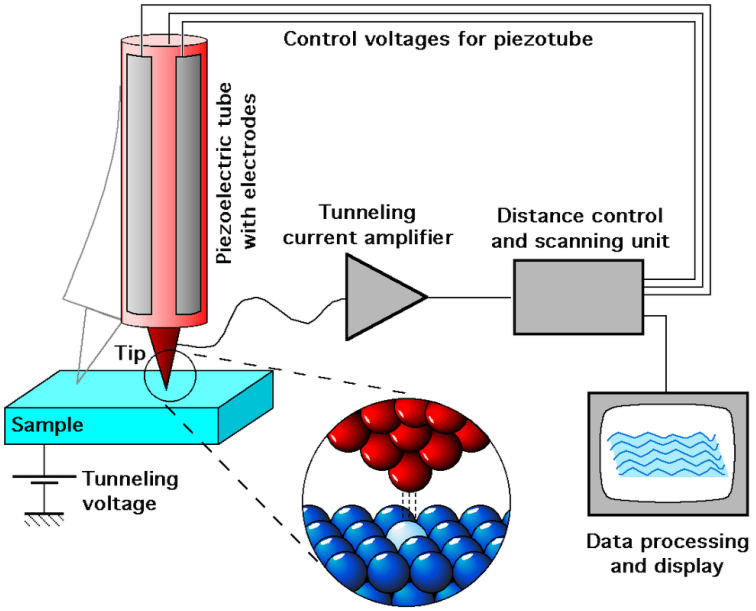
triazol @ Cu(111)



Zavod Republike Slovenije za šolstvo
REPUBLIKA SLOVENIJA MINISTRSTVO ZA IZOBRAŽEVANJE, ZNANOST IN ŠPORT
EVROPSKA UNIJA EVROPSKI SOCIALNI SKLAD NALOŽBA V VAŠO PRIHODNOST

Ali lahko vidimo atome?

- **Lahko, a ne na običajen način!**
  vidimo jih lahko na površini
- **Tehnika, ki to omogoča:**
  vrstični tunelski mikroskop (STM, *scanning tunneling microscope*)
- **STM** ne »vidi« atomov, ampak »vidi« elektronsko strukturo



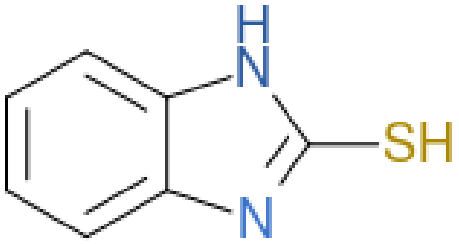
vir: Wikipedia

razumevanje je ne-trivialno

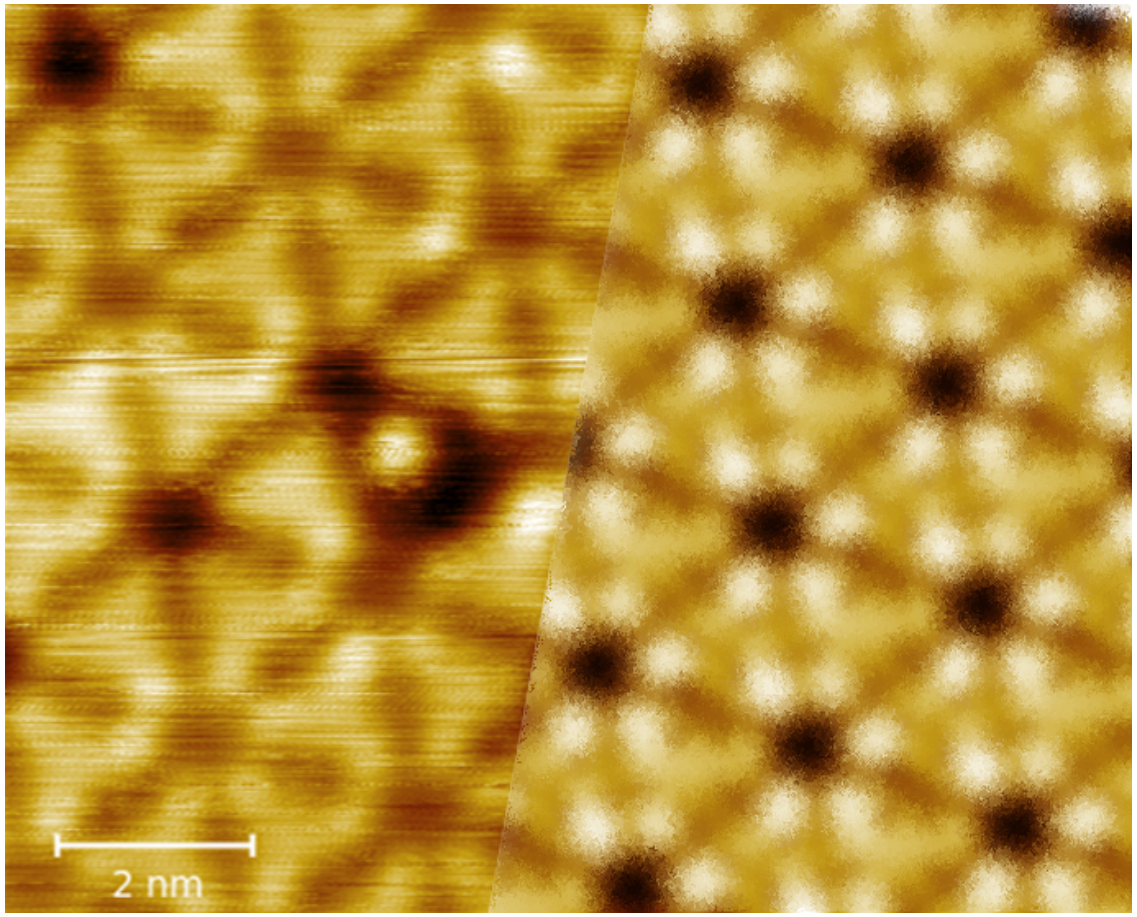
pomagamo si s simulacijami

primerjamo eksperimentalno in simulirano sliko

Merkaptobenzimidazol @ Cu(111)

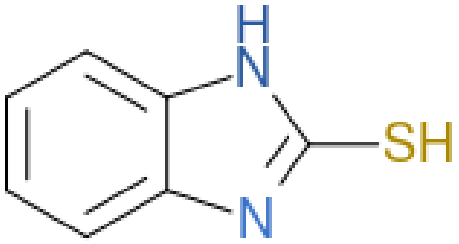


STM slika



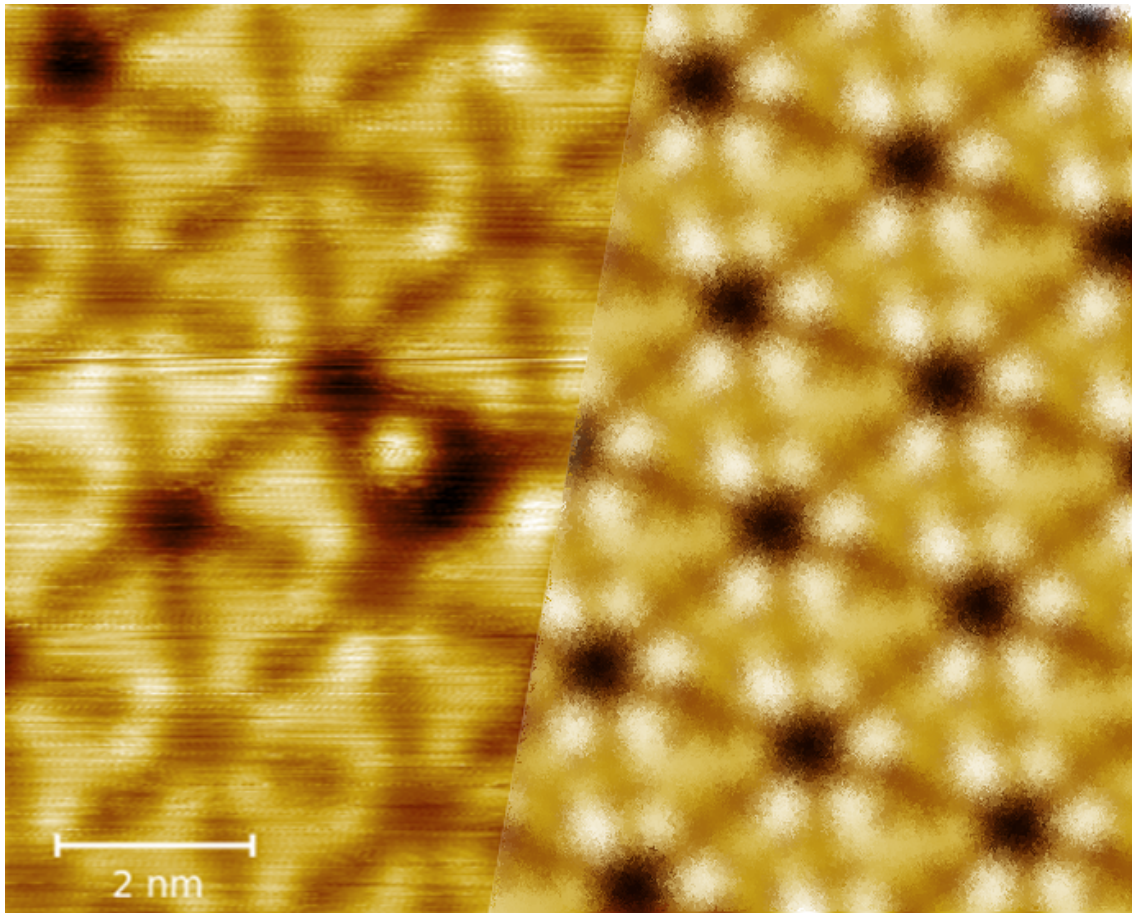
Zavod Republike Slovenije za šolstvo
REPUBLIKA SLOVENIJA
MINISTRSTVO ZA IZOBRAŽEVANJE, ZNANOST IN ŠPORT
EVROPSKA UNIJA
EVROPSKI SOCIALNI SKLAD
NALOŽBA V VAŠO PRIHODNOST

Merkaptobenzimidazol @ Cu(111)



STM slika

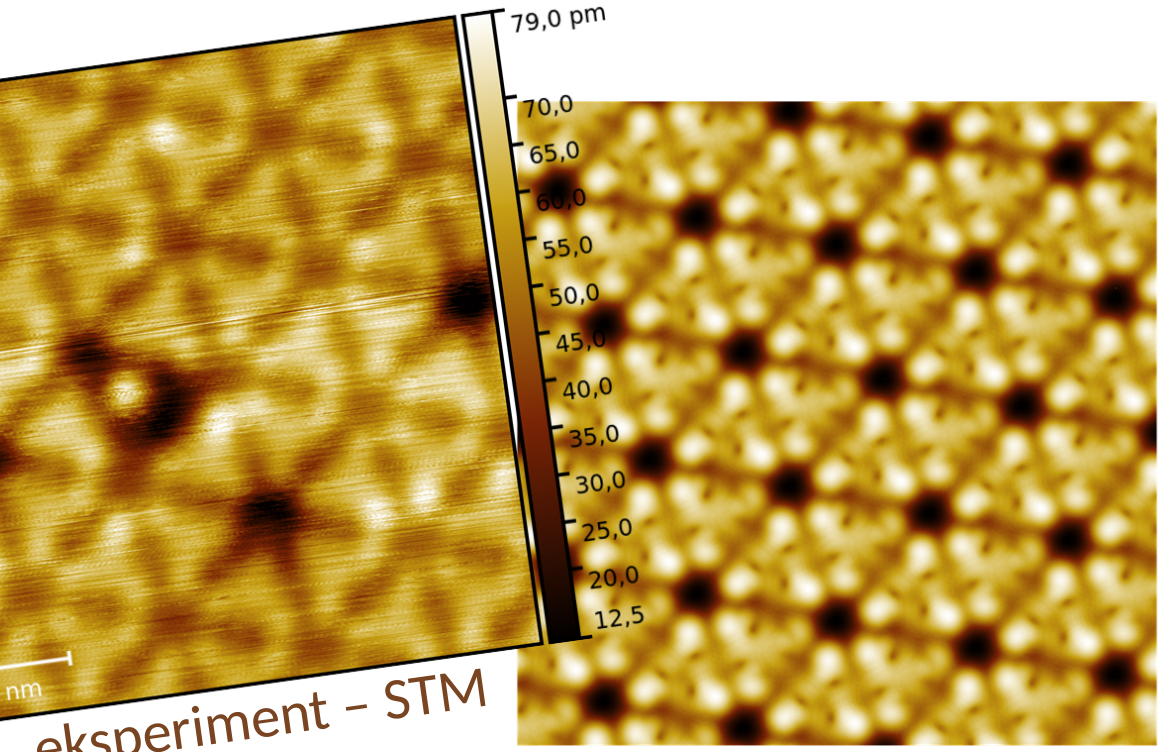
eksperiment



simulacija

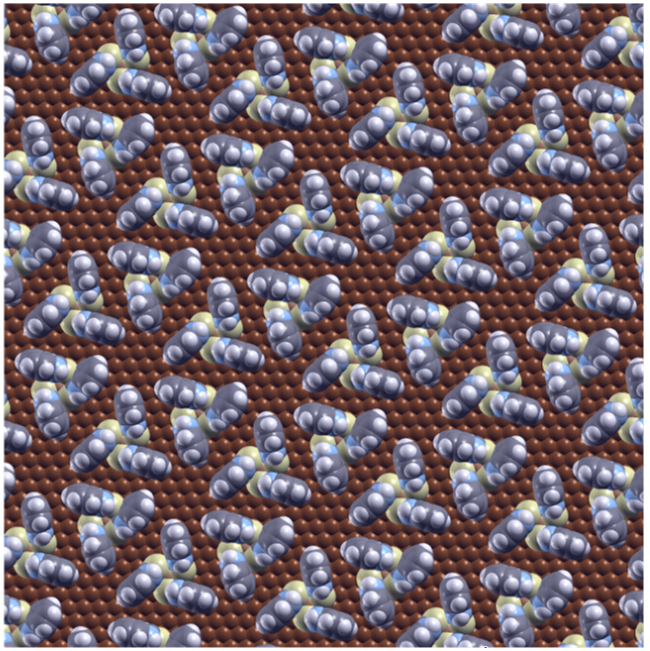
Zavod Republike Slovenije za šolstvo
REPUBLIKA SLOVENIJA MINISTRSTVO ZA IZOBRAŽEVANJE, ZNANOST IN ŠPORT
EVROPSKA UNIJA EVROPSKI SOCIALNI SKLAD NALOŽBA V VAŠO PRIHODNOST

Merkaptobenzimidazol @ Cu(111)



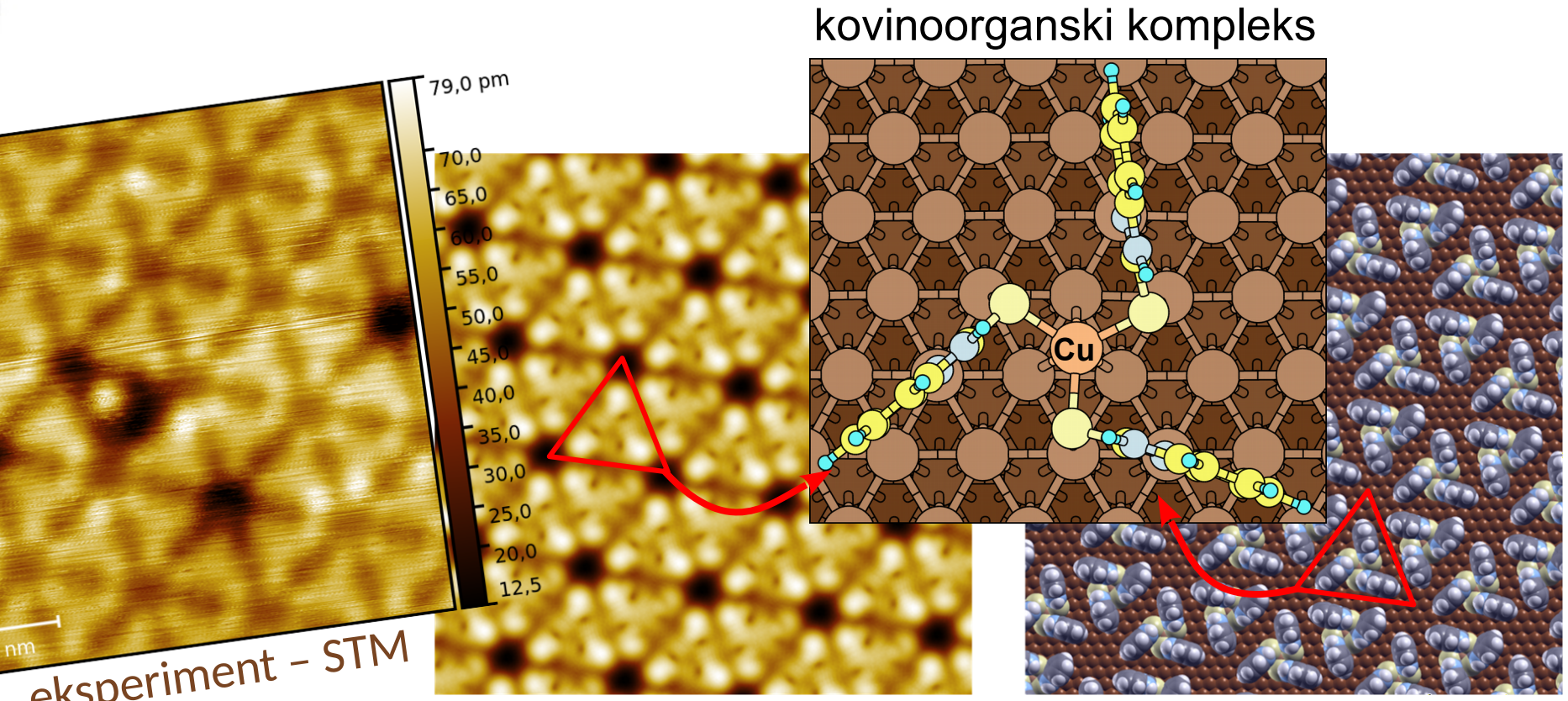
eksperiment – STM

simulacija – STM



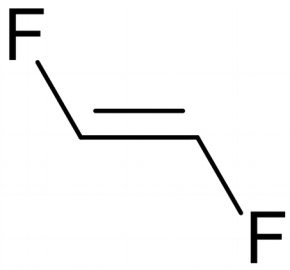
atomski model

Merkaptobenzimidazol @ Cu(111)

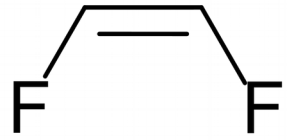


Kaj bomo delali na delavnici?

- napravili 3D modele molekul (računalniška grafika)
- izračunali in narisali molekulske orbitale
- modelirali relativno stabilnost izbranih molekul
- **Vprašanje:**
  Kateri izomer 1,2-difluoroetena je stabilnejši?



trans-1,2-difluoroeten

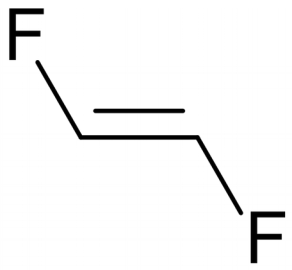


cis-1,2-difluoroeten

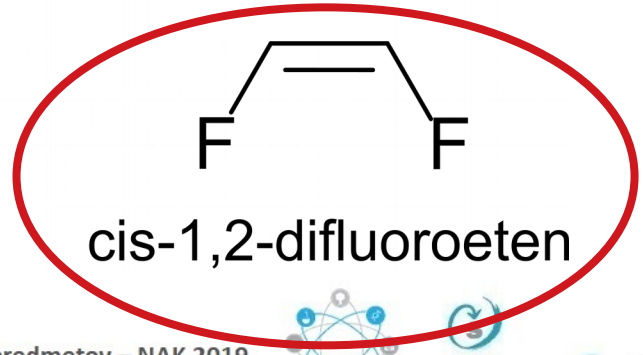
Lepo vabljeni !

Kaj bomo delali na delavnici?

- napravili 3D modele molekul (računalniška grafika)
- izračunali in narisali molekulske orbitale
- modelirali relativno stabilnost izbranih molekul
- **Vprašanje:**
  Kateri izomer 1,2-difluoroetena je stabilnejši?



trans-1,2-difluoroeten



cis-1,2-difluoroeten

Lepo vabljeni !

Zaključek

- Namen je bil pokazati …

  … da je molekulsko modeliranje na osnovi prvih principov pomembno in uporabno komplementarno orodje fizikalno-kemijskim eksperimentom.

Zahvala

Slovenian Research Agency

JAPAN SOCIETY FOR THE PROMOTION OF SCIENCE · FOUNDED 1932 ·

IJS

Odsek za fizikalno in organsko kemijo
Institut »Jožef Stefan«

Skupina DFT:
Dunja Gustinčić
Matic Lozinšek
Matjaž Dlouhy
N. Kovačević
S. Peljhan

Laboratorij za elektrokemijo:
Ingrid Milošev
Peter Rodič
Barbara Kapun
Dolores Zimerl
Stojan Stavber, …

Skupina STM - F5@IJS:
Marion van Midden, Erik Županič

Catalysis research center, Sapporo, Japonska
Tatsuo Matsushima

Hvala za pozornost!