

## VE STÍNU ELEKTRONŮ: KVANTOVÉ EFEKTY JADER V CHEMII

Věnováno RNDr. Zdeňkovi Havlasovi, DrSc., k jeho 65. narozeninám.

DANIEL HOLLAS<sup>a</sup>, EVA MUCHOVÁ<sup>a</sup> a PETR SLAVÍČEK<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Ústav fyzikální chemie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 6, 166 28 Praha 6,

<sup>b</sup> Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i., Dolejškova 2155, 182 23 Praha 8  
Petr.Slavicek@vscht.cz

Došlo 5.1.16, přijato 10.2.16.

**Klíčová slova:** kvantová chemie, nukleární kvantové efekty, energie nulového bodu, kvantová delokalizace, molekulová dynamika s dráhovými integrály, vibrační vazba

## Obsah

1. Úvod
2. Jak kvantové efekty mění strukturu molekul?
3. Jak modelovat kvantové efekty jader?
4. Kvantové efekty jader v kapalinách
5. Spektroskopické projevy kvantové delokalizace
6. Závěr

## 1. Úvod

Dorostenec se zájmem o chemii se dnes setká s atomovým orbitalem dříve než s černým stělným prachem. Kvantová mechanika zkrátka doprovází studenta chemie v nějaké podobě prakticky od počátku. Kvantovost je přítom v chemii spojována téměř výhradně s elektronem, jehož nízká hmotnost k tomu přímo vybízí. Naproti tomu atomová jádra jsou v chemii vnímána typicky jako objekty klasické. Zatímco elektrony znázorňujeme pomocí difuzních orbitalů, k popisu atomových jader používáme pevné molekulové modely. Struktura molekuly vyjádřená přesně vymezenými souřadnicemi jednotlivých atomových jader je projevem klasického myšlení, nijak nerespektující relace neurčitosti. Klasický pohled na atomová jádra je přítom do značné míry opodstatněný, vždyť i nejlehčí atomové jádro má hmotnost téměř 2000krát větší než elektron. Svět založený na zcela klasických jádrech by přesto vypadal o dost jinak než náš svět skutečný. Kvantové efekty jader se projevují v celé řadě vlastností molekul a materiálů. Připomeňme si, že u samotných počátků kvantové mechaniky stálo kvantování pohybu atomových jader. Máme na mysli záhadnou závislost tepelné kapacity pevných látek na teplotě. Zatímco klasická statistická mechanika předpokládá konstantní hodnotu tepelné kapacity (Dulongův-Petitův zákon, který říká, že molární tepelná

kapacita pevné látky je rovna  $3R$ ), experiment ukazuje na postupný nárůst tepelné kapacity od nuly až do klasické limity. Tuto závislost vysvětlil Albert Einstein předpokladem kvantování molekulových vibrací a stavbu kvantové mechaniky tak podložil dalším solidním pilířem.

Kdy bychom neměli na kvantový charakter atomových jader zapomínat? Určitým vodítkem nám může být de Broglieova vlnová délka<sup>1</sup>

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \quad (1)$$

kde  $h$  je Planckova konstanta,  $p$  hybnost částice a  $E$  její energie, či tzv. de Boerův parametr<sup>2</sup>

$$\Lambda = \frac{1}{2\pi} \frac{\lambda}{\sigma} = \frac{\hbar}{\sqrt{2mE}} \frac{1}{\sigma} \quad (2)$$

kde  $m$  je hmotnost částice,  $\sigma$  je její velikost,  $\lambda$  de Broglieova vlnová délka,  $E$  energie a  $\hbar$  je redukovaná Planckova konstanta  $h/2\pi$ . Čím vyšší hodnoty těchto parametrů, tím kvantovější objekt zkoumáme. Kvantové efekty budou tedy hrát roli při nižších energiích (a tedy nižších teplotách), pro slabě vázané systémy a pro atomová jádra s menší hmotností. Z běžných atomů tak bude určitě největší míru kvantovosti projevovat atom vodíku. Nepřekvapí proto, že s kvantově-mechanickým tunelováním (které se v rychlostech chemických reakcí projeví silnými odchylkami od Arrheniovského chování) se v chemii setkáváme zejména u reakcí, jichž se účastní vodík, například u přenosu protonu. Při dostatečně nízkých teplotách se ale kvantové efekty projevují i u podstatně těžších atomů, příkladem může být tunelování uhlíku při reakci uzavírání kruhu tripletních 1,3-biradikálů<sup>3</sup>. Náhradou protonu za deuterium, případně tritium, můžeme ze sloučenin s vodíkem vytvořit jejich klasičtější analoga. Na druhou stranu lze vyrobit i kvantovější analoga vodíku. Pokud v molekule nahradíme vodík jeho exotičtější variantou, muoniem Mu (atom vodíkového typu s elektronem a antimuonem<sup>4</sup>, částicí asi 200krát těžší než elektron) získáme sloučeninu s atomem velmi rozdováděným<sup>5</sup>. Muonium má poměrně krátkou dobu života v řádu mikrosekund ( $2,2 \mu\text{s}$ )<sup>6</sup>, pro spektroskopické testování kvantového chování je ale dostačující.

V této krátké práci ponecháme stranou dynamické projevy kvantového chování jader a zaměříme se především na popis rovnovážných kvantových efektů, tj. bude nás zajímat hlavně role kvantových efektů jader na strukturu molekul a spektroskopické projevy s jadernými kvantovými efekty spojené.

## 2. Jak kvantové efekty mění strukturu molekul?

Vibrační pohyb molekul dle kvantové mechaniky neustává ani při extrémně nízkých teplotách, mluvíme o tzv. nulových kmitcích spojených s energií nulového bodu (ZPE, Zero Point Energy). Tento neutuchající pohyb je plně v souladu s relacemi neurčitosti, neboť zastavená molekula s přesně danými polohami částic by musela mít nekonečnou hybnost. Velikost ZPE je přitom značná, například energie nulového bodu vazby O–H ve vodě je asi 0,2 eV, což odpovídá tepelným kmitům v řádu tisíců Kelvinů. V kvantové chemii ZPE rutinně zahrnujeme do výpočtů reakční energie, ZPE ale obvykle příliš velký vliv na reakční energii nemá, neboť reaktanty i produkty vykazují podobnou hodnotu ZPE.

Díky nulovým kmitům nemá molekula přesně danou strukturu, můžeme mluvit pouze o vibračně zprůměrované geometrii. Vibračně zprůměrovaná geometrie nebývá pro silněji vázané atomy příliš odlišná od geometrie odpovídající energetickému minimu (viz obr. 1a). Atomy přitom mohou kmitat poměrně výrazně. Například ve vazbě O–H o rovnovážné vzdálenosti asi 1 Å je směrodatná odchylka asi 0,2 Å. Průměrná hodnota vzdálenosti O–H se od hodnoty optimální liší ale dosti málo, neboť atom vodíku kmitá přibližně stejně pravděpodobně k menším jako k větším vzdálenostem. Naopak u slabě vázaných systémů, jakým je například dimer helia, je vibračně zprůměrovaná délka vazby (52 Å) více než desetkrát větší než délka odpovídající energetickému minimu<sup>7</sup> (3 Å)! Potenciál je navíc tak mělký, že umožňuje existenci pouze jedné vibrační hladiny (viz obr. 1b).

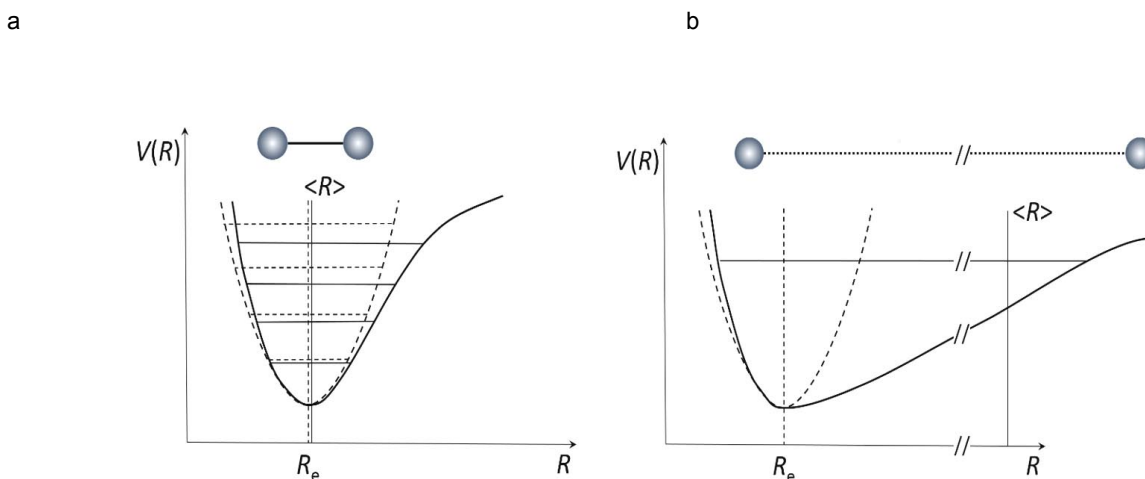
Vibračně zprůměrované geometrie se mohou kvalitativně odlišovat od geometrií optimálních. Tak třeba kom-

plex  $\text{Ar}\cdots\text{HI}$  má optimální strukturu vodíkem mířící k argonovému atomu, vibračně zprůměrovaná geometrie ale míří svým vodíkovým atomem naopak od argonového atomu pryč, tj. dala by se vyjádřit vzorcem  $\text{Ar}\cdots\text{I-H}$  (cit.<sup>8,9</sup>).

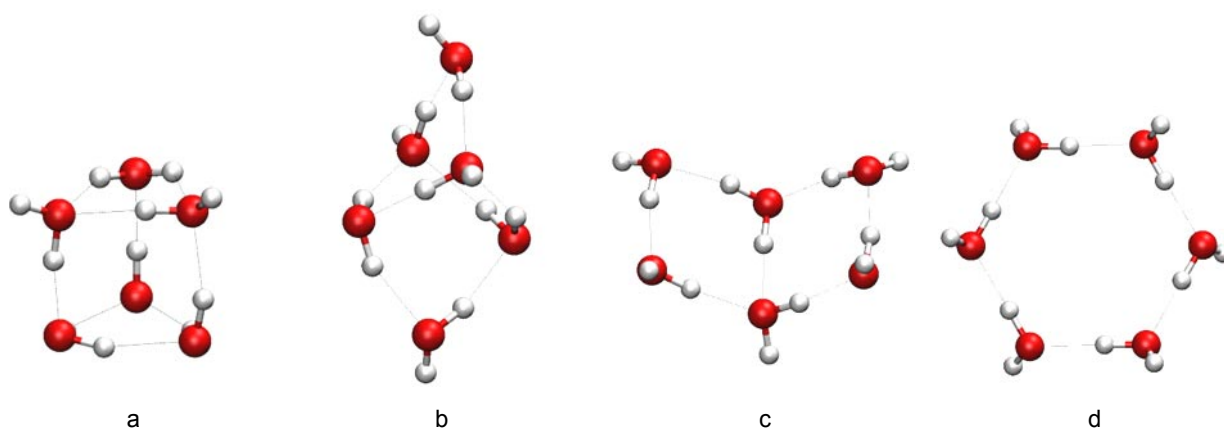
I malé změny geometrií ale mohou mít velké důsledky. Například molekula methanu  $\text{CH}_4$  má nulový dipólový moment, a tudíž je vůči ní mikrovlnná spektroskopie „slepá“. To je smutné, neboť právě prostřednictvím mikrovlnné spektroskopie získáváme většinu informací o chemickém složení vesmíru. A zrovna methan by nás mohl dosti zajímat. V isotopologu methanu  $\text{CH}_3\text{D}$  vazba C–D vibruje o něco méně než vazba C–H a celá molekula tak ztrácí svou symetrii. Molekula tak už pro mikrovlnnou spektroskopii viditelná je. Právě pomocí měření mikrovlnného spektra  $\text{CH}_3\text{D}$  bylo například odhadnuto množství methanu v atmosféře Titanu<sup>10</sup> nebo jeho obsah v interstelárních mračnecích protohvězdy IRAS 04368+2557 v L1527 (cit.<sup>11</sup>), neboť isotopický poměr H/D je znám.

Podobně je to s agregáty vody. Menší klastry vody  $(\text{H}_2\text{O})_n$  s  $n < 5$  jsou představovány cyklickými strukturami s vodíkovými vazbami mezi jednotlivými molekulami. Zajímavé jsou vodní hexamery s  $n = 6$ , nejmenší klastry s prostorovými strukturami (viz obr. 2). Některé z těchto struktur se vyskytují jako strukturální motivy v kapalně vodě nebo v ledu, o vodním hexameru tak můžeme mluvit jako o nejmenší kapičce vody<sup>13,14</sup>. Nejnižší energii má struktura prizmatická, ale po započítání energie nulového bodu se pořadí mění a experimentálně je tak pozorována dominantně klecová struktura<sup>15</sup>. Díky kvantovým efektům se však s určitou pravděpodobností populují všechny struktury<sup>12,16</sup>.

Extrémním případem stabilizace molekuly snížením energie nulového bodu je tzv. vibrační vazba<sup>17</sup>. Díky ní



Obr. 1. a) Silně vázaný systém, vibračně zprůměrovaná délka vazby je v souladu s hodnotou odpovídající energetickému minimu, b) velmi slabě vázaný systém např.  $(\text{He})_2$ , hodnota meziatomové vzdálenosti odpovídající energetickému minimu a hodnota vibračně zprůměrovaná se liší až o jeden řád



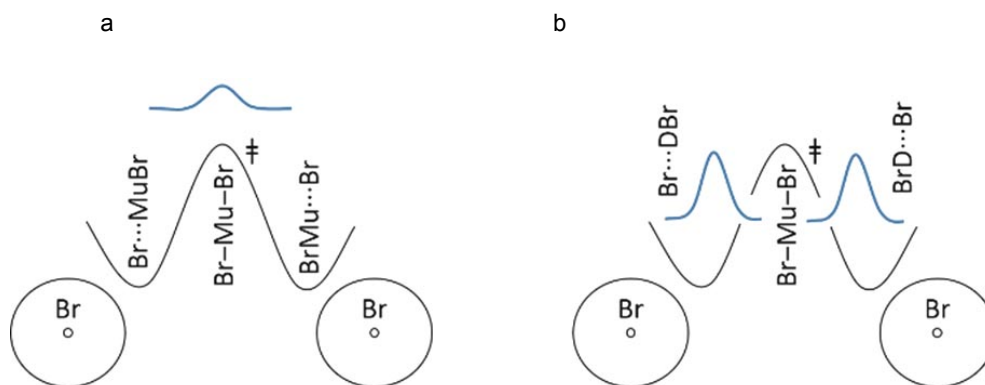
Obr. 2. Struktury hexameru vody, a) prizmatická struktura (*prism*), b) „klec“ (*cage*), c) „kniha“ (*book*), d) cyklická struktura (*ring*). Struktury optimalizované na úrovni CCSD(T)/aug-cc-pVDZ byly překresleny podle cit.<sup>12</sup>

mohou být vázány dvě částice, mezi nimiž vůbec nenalezneme energetické minimum. Představme si dva těžké atomy X a Y, mezi kterými se může pohybovat lehký atom. Příkladem by mohl být komplex  $\text{Br}\cdots\text{H}\cdots\text{Br}$ . Již v osmdesátých letech bylo navrženo<sup>18</sup>, že taková struktura by mohla být stabilní i pokud by na hyperploše potenciální energie tohoto systému neexistovalo žádné energetické minimum. Vznik vazby by byl způsoben především poklesem energie nulového bodu vibrujících atomů (tedy zejména nejlehčího vodíku). Podobným způsobem je konečnou stabilizována jakákoliv vznikající molekula, kdy dochází ke snížení energie nulového bodu kmitajících elektronů<sup>19</sup>.

Vznik chemické vazby díky snížení energií vibrací atomových jader je ale krajně neobvyklý jev. Ukázalo se,

že i nejlehčí atom periodické soustavy, atom vodíku, je na vibrační vazbu nejspíše příliš těžký. Fenomén vibrační vazby byl nicméně docela nedávno identifikován pro molekulu  $\text{Br-Mu-Br}$ , kde Mu je již zmíněné muonium (viz obr. 3)<sup>20</sup>. Tato molekula sice žije pouze několik mikrosekund, přesto jde o důležité pozorování nového typu (kovalentní) vazby držené pohromadě poklesem kinetické energie jader.

Čtenář si může klást otázku, zda jsou kvantové efekty jader důležité pro skutečně komplexní systémy. Může tomu tak být. Nedávné experimenty s neelastickým rozptylem neutronů kupřikladu ukázaly, že změna entalpie při přechodu mezi A a B formou DNA je téměř celá dána změnou kinetické energie atomů vodíku v solvatační vrstvě<sup>21</sup>. *Ab initio* simulace s dráhovými integrály také ukáza-



Obr. 3. a) **Vibrační vazba v molekule  $\text{Br-Mu-Br}$ .** Schematicky jsou naznačeny polohy atomů Br, nad nimiž je znázorněn průběh potenciální energie podél reakční koordináty. Pravděpodobnost výskytu atomu muonia (vrchní křivka) je maximální v oblasti bariéry označené †. Atom muonia je tedy stabilizován díky poklesu své ZPE v oblasti energetického maxima. b) **V molekule s těžším analogem,  $\text{Br-D-Br}$ , je hustota pravděpodobnosti lokalizována v oblasti van der Waalsových minim ( $\text{BrD}\cdots\text{Br}$  a  $\text{Br}\cdots\text{DBr}$ ) se stejnou pravděpodobností výskytu atomu D blízko jednoho atomu Br nebo druhého**

ly, že stabilita párů bází DNA vůči přenosu protonu je dána kvantovými efekty jader<sup>22</sup>. Kinetická energie jader a vibrace nulových kmitů tak představují jeden z dosud podceňovaných příspěvků k vytváření biologických struktur.

### 3. Jak modelovat kvantové efekty jader?

Zahrnout kvantovou povahu jader do výpočtů se zdá být přímočaré, stačí prostě vyřešit vibrační Schrödingerovu rovnici. To se celkem snadno provede pro silně vázané molekuly, jejichž meziatomové působení lze dobře vyjádřit Taylorovým rozvojem do druhého řádu, tedy pro harmonicky vázané atomy. Vibrace takovéto molekuly je snadné rozložit do sady nezávislých vibrací, na které se můžeme dívat jako na sadu nezávisle se pohybujících částic. Pro takovéto systémy je řešení vibrační rovnice běžnou součástí kvantově-chemických programů. Jak se ale vypořádat s jádry pohybujícími se v silně neharmonickém potenciálu? Nabízí se možnost využít těch samých metod, které používáme pro řešení Schrödingerovy rovnice pro elektrony. Elektrony se od vibrací ale v několika směrech liší. Předně, vlnová funkce elektronů musí splňovat podmínku antisymetrie (jde o tzv. fermiony), vibrační vlnová funkce musí být naproti tomu vůči záměně částic symetrická. Modelování vibrací je díky tomu jednodušší. Větší problém tkví v tom, že interakce mezi atomy je daleko „tvrdší“ než coulombická interakce dvou elektronů. Nelze tak proto snadno vyjít z modelu nezávislých částic, do kterého jsou postupně zapojovány interakce. I když jsou modely kopírující cestu kvantové chemie k řešení jaderné Schrödingerovy rovnice aktivně vyvíjeny<sup>23–25</sup>, hlavní směr pro modelování kvantových efektů pro chemicky zajímavé systémy vychází většinou z vylepšování dynamiky klasické, kdy se na kvantovou částici díváme jako na soubor (interagujících) v zásadě klasických částic.

Efektivní metodu pro modelování kvantové delokalizace jader představuje metoda s názvem Difuzní Monte Carlo (DMC, Difusion Monte Carlo) nebo také Difuzní kvantové Monte Carlo (DQMC, Difusion Quantum Monte Carlo)<sup>26</sup>. Tato metoda je založena na pozorování, že časově závislá Schrödingerova rovnice:

$$i\hbar \frac{d\Psi(\vec{r}, t)}{dt} = \left[ \sum_j^N -\frac{\hbar^2}{2m_j} \nabla_j^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}, t) \quad (3)$$

popisující vývoj vlnové funkce  $\Psi$  souboru jader o poloze  $\vec{r}$  a hmotnosti  $m_j$  v čase  $t$  nabývá po substituci  $\tau = it$  tvar:

$$\frac{d\Psi(\vec{r}, \tau)}{d\tau} = \left[ \sum_j^N \frac{\hbar}{2m_j} \nabla_j^2 - V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}, \tau) \quad (4)$$

kde  $\nabla_j^2$  je operátor druhých derivací a  $V(\vec{r})$  je hyperplocha potenciální energie, na které se jádra pohybují. Tato rovni-

ce ale vypadá stejně jako rovnice difuze s reakčním členem:

$$\frac{dc(\vec{r}, t)}{dt} = \left[ \sum_j^N D\nabla_j^2 - k(\vec{r}) \right] c(\vec{r}, t) \quad (5)$$

kde místo vlnové funkce máme v rovnici koncentraci v určitém bodě a místo potenciální energie pak rychlostní konstantu vzniku či zániku částice.

Pokud bychom chtěli sledovat vývoj vlnové funkce v *imaginárním* čase, mohli bychom místo řešení kvantového problému sledovat difuzi klasických částic. Není přitom třeba takovýto experiment reálně provádět, difuzi je možné modelovat jako náhodnou procházku pomocí náhodně generovaných čísel (proto také mluvíme o metodě Monte Carlo). Simulace probíhá tak, že začneme sadou náhodných struktur molekuly (každou náhodnou strukturu budeme označovat za chodce) či skupiny molekul a pak náhodně pohybujeme jednotlivými atomy (s časovým krokem úměrným „difuznímu koeficientu“  $\hbar/2m$ ). Rozložení chodců v prostoru ( $3N-6$  dimenzionálním prostoru molekulárních geometrií) pak odpovídá vlnové funkci v určitém imaginárním čase  $t$ .

Otázkou je, proč by nás vůbec měla zajímat vlnová funkce v imaginárním čase. Obecně řešení Schrödingerovy rovnice můžeme zapsat jako superpozici vlastních stavů Hamiltonova operátoru:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_k A_k(t) e^{-iE_k t} \varphi_k(\vec{r}) \quad (6)$$

kde vlastní stav  $\varphi_k(\vec{r})$  je charakterizován energií  $E_k$ . Pro provedení substituce  $\tau = it$  se nám ale imaginární exponenciály změní na exponenciály reálné. Vlnová funkce tak bude bobtnat anebo naopak mizet (podle toho, jak si nastavíme energetickou nulu). Důležité je, že nejpomaleji bude mizet (anebo nejrychleji bobtnat) stav s nejnižší energií. Pokud tedy vlnovou funkci po každém kroku renormalizujeme, dostaneme po dostatečně dlouhém čase pouze vlnovou funkci základního stavu:

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \Psi(\vec{r}, \tau) \sim \varphi_0(\vec{r}) \quad (7)$$

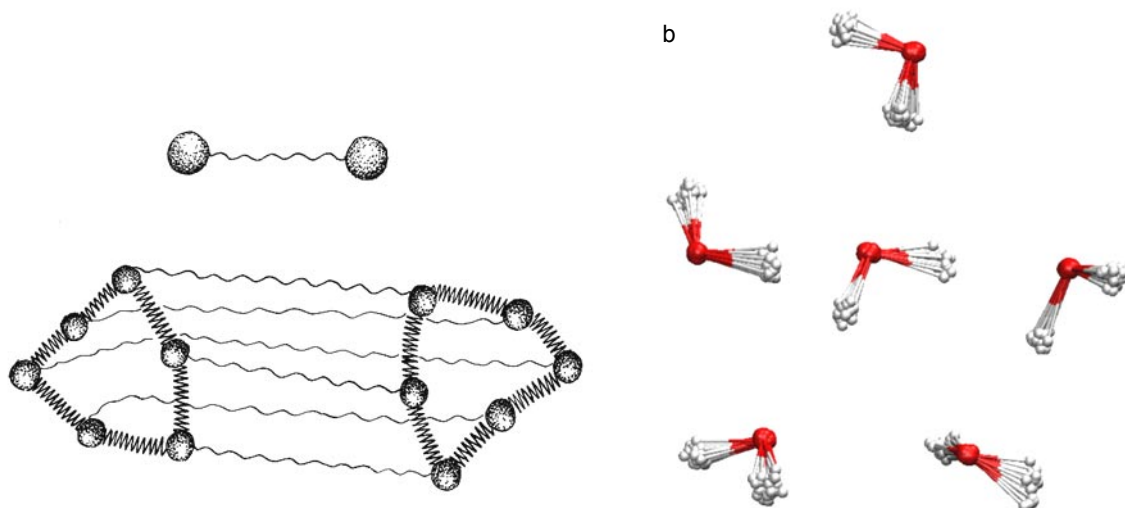
Metoda DMC se hojně využívá pro modelování slabě vázaných klastrů, například pro modelování molekul „rozpuštěných“ v heliových nanokapíčkách<sup>27</sup>. Poskytne nám v principu přesnou hodnotu energie, s chybou danou jenom odhadnutelným statistickým šumem. Stejný princip se dá využít i pro výpočty elektronové energie, kde je ovšem vše komplikováno antisymetrií vlnové funkce<sup>28</sup>. Škálování výpočetní náročnosti s počtem částic je velmi příznivé, v zásadě kvadratické. Metoda DMC má ale také své nevýhody. Je například velmi obtížné získat jinou veličinu než je energie. Distribuce chodců navíc vzorkuje vlnovou funkci, nikoliv pravděpodobnost. Metoda tak není přímočaře použitelná například právě pro výpočet vibračně zprůměrovaných struktur.

Pokud stojíme o kvalitní a přitom výpočetně dosažitelný odhad rozdělení pravděpodobnosti geometrií molekul, sáhneme v současné době pravděpodobně k přístupům založeným na formulaci kvantové mechaniky pomocí tzv. dráhových integrálů. Tyto přístupy jsou schopny poskytnout rovnovážné rozdělení struktur pro konečnou teplotu. Podívejme se na základní principy. Dá se ukázat, že kvantová partiční funkce (ve které je obsažena veškerá rovnovážná informace)<sup>29</sup>

$$Z(V, T) = \sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \quad (8)$$

se nechá ve formulaci dráhových integrálů přepsat do tvaru (zde pro případ dvou interagujících částic o hmotnosti  $m$ ) (9):

$$Z(V, T) = \lim_{P \rightarrow \infty} \left( \frac{Pmk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3P} \int e^{-\frac{1}{k_B T P} \sum_{i=1}^P [v(\vec{r}_{1,i}, \vec{r}_{2,i}) + \frac{1}{2}m\omega_P^2(\vec{r}_{1,i} - \vec{r}_{1,i+1})^2 + \frac{1}{2}m\omega_P^2(\vec{r}_{2,i} - \vec{r}_{2,i+1})^2]} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (9)$$



Obr. 4. a) Schematická reprezentace interakce mezi atomy A a B v klasické reprezentaci a v metodě dráhových integrálů. V metodě dráhových integrálů je každý atom nahrazen řetízkem částic propojených jednoduchým harmonickým potenciálem. Mezi částicemi řetízků různých atomů můžeme vazbu modelovat např. pomocí *ab initio* potenciálu. b) Struktura hexameru vody, kde každý atom je reprezentován třiceti částicemi

Tento výraz je ale identický klasické partiční funkci pro dva interagující řetízky částic ( $P$  je počet částic v řetízku) propojených harmonickou pružinkou  $\omega_P = \frac{Pk_B T}{\hbar}$  při teplotě  $T_P = TP$  (schematicky je reprezentace interakce mezi atomy naznačena na obr. 4). Z toho ovšem plyne, že pokud chceme modelovat kvantové částice v termodynamické rovnováze, stačí simulovat o něco větší soubor (v limitě nekonečný) klasických částic. Rozšířený soubor klasických částic můžeme simulovat buď pomocí náhodných čísel (mluvíme pak o metodě Monte Carlo s dráhovými integrály, PIMC, Path Integral Monte Carlo), anebo pomocí řešení klasických pohybových rovnic (mluvíme pak o metodě molekulové dynamiky s dráhovými integrály, PIMD, Path Integral Molecular Dynamics). Pro dostatečně velké řetízky nahrazující klasické částice pak distribuce klasických částic konverguje k distribuci částic kvantových.

Výpočetní náročnost metody PIMD (anebo PIMC) závisí na počtu částic  $P$  v řetízku. Hlavním problémem zůstává výpočet energií a sil pro určitou molekulární strukturu. K jejich výpočtu v ideálním případě využijeme *ab initio* metod (mluvíme pak o *ab initio* PIMD), což ale může být výpočetně velmi náročné. V několika posledních

letech se objevily velmi efektivní algoritmy, které umožňují radikálně snížit výpočetní náročnost simulací. Jeden z přístupů je založen na tzv. kvantovém termostatu. Představme si, že chceme modelovat distribuci částic v harmonickém oscilátoru. Pro klasický i kvantový harmonický oscilátor má distribuce tvar Gaussovy křivky

$$p(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{\sigma^2}} \quad (10)$$

kde směrodatná odchylka pro klasický oscilátor o frekvenci  $\omega$  je

$$\sigma_c^2 = \frac{k_B T}{m\omega^2} \quad (11)$$

a pro kvantový oscilátor o stejné frekvenci:

$$\sigma_q^2 = \frac{\hbar m \omega}{2} \coth \frac{\hbar \omega}{2k_B T} \quad (12)$$

Kvantový harmonický systém tak můžeme modelovat klasickou simulací, ovšem při zvýšené teplotě dané vztahem:

$$T^*(\omega) = \frac{\hbar \omega}{2k_B} \coth \frac{\hbar \omega}{2k_B T} \quad (13)$$

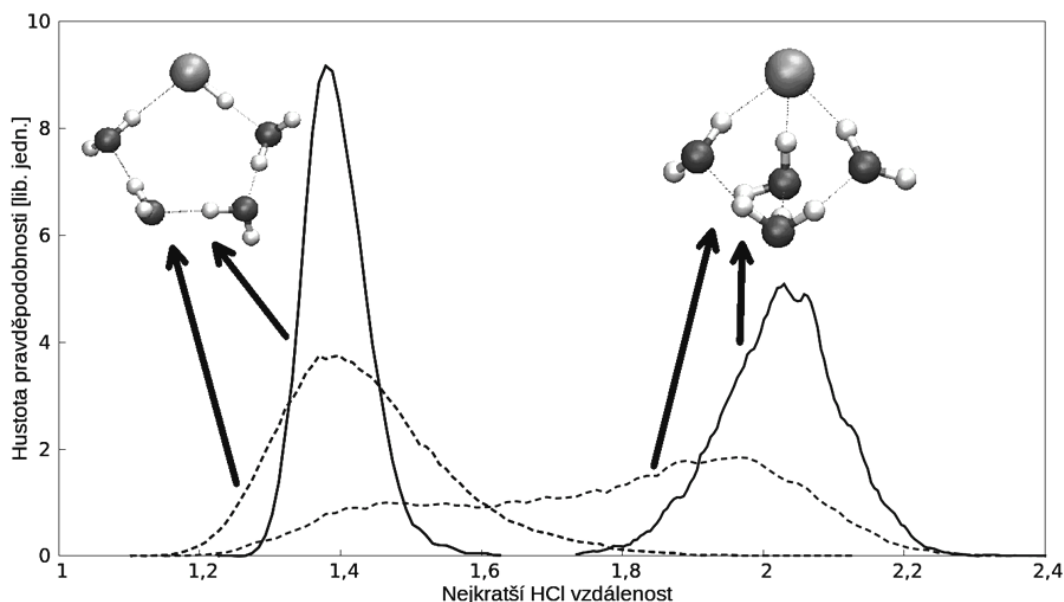
Musíme přitom znát dopředu frekvenci příslušného oscilátoru  $\omega$ . Tu sice obecně neznáme, ale můžeme ji průběžně zjišťovat „ohmatáváním“ hyperplochy potenciální energie v průběhu samotné simulace. Rozdělení frekvenci si pak zapamatujeme a využijeme při pokračování simula-

ci. Technicky se to provede pomocí tzv. zobecněné Langevinovy rovnice, která bude řídit pohyb částic<sup>30</sup>. Jinými slovy, nahradíme klasický termostat termostatem kvantovým, který specificky ohřívá jeden každý vibrační mód<sup>31</sup>.

Metoda kvantového termostatu je přesná pro ryze harmonický systém. Ukazuje se ale, že poskytuje dosti slušný odhad i pro anharmonické systémy, například pro kapaliny<sup>32</sup>. Kromě toho lze tuto metodu zkombinovat s přístupem PIMD, což vede k výraznému zvýšení rychlosti konvergence ke kvantové limitě, tj. v PIMD výpočtech stačí pak využít jen velmi malého počtu atomů v řetízku<sup>33</sup>. Existují i další způsoby umožňující efektivní zahrnutí kvantových efektů do molekulových simulací, takže výsledné výpočty nejsou o mnoho náročnější než klasické simulace<sup>33–36</sup>. Byly také vyvinuty programy pro PIMD simulace, které umožňují použití jakéhokoli programu pro výpočet elektronové struktury<sup>37,38</sup>. Zahrnutí kvantových efektů jader do molekulových simulací se tak pomalu stává rutinní záležitostí.

#### 4. Kvantové efekty jader v kapalinách

Metody kvantových simulací umožňují popsat kvantové efekty i pro značně komplexní systémy. Podívejme se kupříkladu na to, jakým způsobem je ovlivněna kvantovými efekty jader kapalná voda. Míru kvantovosti přitom můžeme experimentálně ladit náhradou obyčejné vody H<sub>2</sub>O za její těžší analoga, kupříkladu D<sub>2</sub>O, případně T<sub>2</sub>O. Na první pohled vidíme zásadní rozdíly. Bod tání D<sub>2</sub>O je 3,82 °C, bod varu 101,4 °C, hustotní minimum není u 4 °C,



Obr. 5. Distribuce vzdáleností atomu vodíku od atomu chloru v klasické (plná čára) a kvantové (čárkovaná čára) simulaci pro dva různé konformery klastru HCl(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>. Adaptováno z cit.<sup>51</sup>

nýbrž u 11 °C. „Klasická“ voda by také měla být podstatně „zásaditější“, zatímco pH normální vody je 7,0, pD má hodnotu 7,43 a pT pak 7,69. Ve všech případech je samozřejmě koncentrace  $\text{OH}^-$  a  $\text{H}_3\text{O}^+$  iontů vyrovnána, nicméně pro těžší analoga je tato koncentrace podstatně nižší. Stejně tak se mění disociační konstanty deuterovaných verzí ostatních slabých kyselin<sup>39</sup>. Pokud v živých organismech vyměníme část vody za její deuterovanou verzi, může to mít velmi vážné následky. Deuterované molekuly mění strukturu kapalně vody, což ovlivňuje interakce i strukturu biomolekul. Zároveň dochází k výměně částí vodíkových atomů v biomolekulách za deuterium. Vazba C–D je ovšem silnější než vazba C–H, takže tyto vazby jsou odolnější vůči chemickému nebo enzymatickému štěpení. Zatímco bakteriím těžká voda vlastně vůbec nevádí a jsou schopny se adaptovat i na čistou  $\text{D}_2\text{O}$  vodu, pro vyšší organismy vede vystavení těžké vodě o koncentraci vyšší než 25 % k závažným neurologickým symptomům a event. ke smrti<sup>40</sup>. Lidský organismus je tak závislý na plně kvantové vodě!

Kapalná voda byla v posledních letech několikrát důkladně zkoumána pomocí *ab initio* kvantových simulací<sup>41–46</sup>. Zahrnutí kvantových efektů sice nevede k dramatickým změnám v uspořádání kyslíkových atomů, ale naproti tomu jádra vodíku se překvapivě často vzdalují od své mateřské molekuly vody. Jinými slovy, v průběhu vibrací dochází k okamžité autoprotolýze a zase ke zpětné rekombinaci. Kromě toho by již tak velká tepelná kapacita vody byla ještě vyšší, nebýt kvantových efektů<sup>47</sup>, což ale konečkonců platí obecně o všech molekulách.

Kvantové efekty ovlivňují také energetiku chemických reakcí. V některých případech dokonce neumožňují důkladné odlišení reaktantů a produktů. Podívejme se na jednoduchý případ acidické disociace chlorovodíku na vodních klastrech. Chlorovodík je silná kyselina a očekáváme proto jasné odštěpení protonu. Pro systémy konečné velikosti tomu tak ovšem není, HCl interagující s jednou molekulou vody zůstává například kovalentně vázán. Můžeme si klást otázku, kolik molekul vody je potřeba k disociaci HCl. Tato otázka zůstává překvapivě nejasná. Ukazuje se, že díky kvantovým efektům jader navíc ani nemá jednoznačnou odpověď<sup>48–51</sup>. Simulace s dráhovými integrály totiž ukazují (viz obr. 5), že proton je delokalizován jak pro disociovanou, tak i nedisociovanou počáteční strukturu.

## 5. Spektroskopické projevy kvantové delokalizace

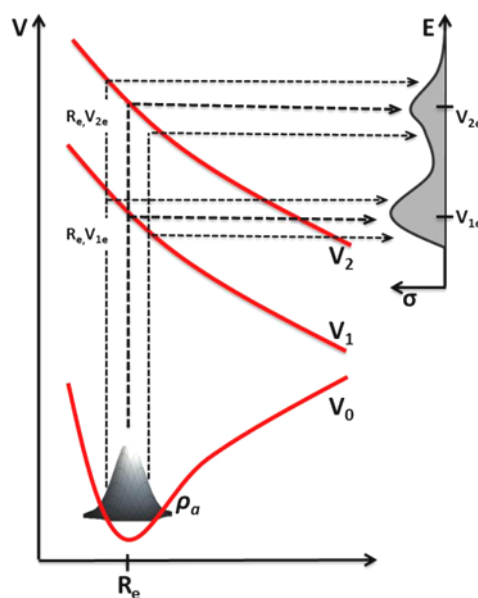
Kvantová delokalizace atomových jader v molekulách má viditelné důsledky v elektronových spektrech, tj. absorpční oblasti ve viditelné, UV či rentgenové oblasti či fotoemisní spektra. Na rozdíl od atomových spekter jsou elektronová spektra velmi široká. To je dáno delokalizací molekul (viz obr. 6).

Různým strukturám molekul přísluší různé energie fotonů nutné ke splnění rezonanční podmínky. Distribuce

molekulových geometrií je tak přímo reflektována v šířce elektronového spektra. Elektronové spektrum v sobě obecně zahrnuje i informaci o vibračních stavech molekuly v excitovaném stavu, ale tím nyní nebudeme věc komplikovat.

Kvantové efekty se mohou výrazně projevit v případě, že molekula ve své optimální geometrii světlo vůbec neabsorbuje nebo absorbuje jen velmi málo, neboť příslušný přechod je zakázaný. Příkladem může být absorpce do prvního excitovaného stavu dusičnanového aniontu. Absorpce světla je možná pouze díky vychýlení molekulové geometrie pomocí tepelných a kvantových fluktuací. Je přitom potřeba vychýlit zároveň strukturu molekuly rovnou ve dvou směrech. Zatímco tepelné fluktuace vedou pouze k mírnému nárůstu intenzity absorpce, fluktuace kvantové vedou k nárůstu podstatně vyššímu<sup>52</sup>. V roztoku pak dochází k nabourání symetrie molekuly a tím pádem ke zvýšení intenzity absorpce světla především vlivem solvatujících molekul vody. Podobně pozorujeme velký vliv kvantové delokalizace u UV spekter a fotoemisních spekter vody<sup>53,54</sup>, fotoabsorpčních spekter dimeru ClO (cit.<sup>55</sup>), u složitějších biomolekul<sup>56</sup>, či v případě rentgenové spektroskopie<sup>57,58</sup>.

Doposud pro nás byly kvantové efekty jader představovány delokalizací, rozostřením jejich struktur. Ještě výraznější je ale selhání klasické mechaniky patrné pro distribuci hybností. Rozdělení rychlostí je experimentálně dosažitelná informace pomocí Comptonova (neelastického) rozptylu neutronů<sup>59</sup>. Z pohledu klasické statistické mechaniky bychom očekávali Maxwellovo-Boltzmannovo



Obr. 6. Šířka elektronových spekter je řízena distribucí molekulových geometrií v základním stavu, čili pro získání její správné hodnoty je zahrnutí nukleárních kvantových efektů zásadní

rozdělení rychlostí, které také získáme z klasických simulací. Zahrnutí kvantových efektů vede k podstatně vyšším hodnotám hybností.

Ukazuje se, že rozdělení hybností atomů se silně projevuje ve fotoemisní spektroskopii sekundárních elektronů. Uvažujme tzv. Augerův rozpad<sup>60</sup>. Ten začíná vyražením elektronu z vnitřní slupky atomu. Vzniklá vakance je obsazena valenčním elektronem, přičemž přebytečná energie je odnesena dalším valenčním elektronem. Právě tento emitovaný elektron je detegován při augerovské spektroskopii. Augerův děj je extrémně rychlý, takže se předpokládalo, že s pohybem atomových jader není nikterak spojen. Například pro molekulu vody je charakteristický čas Augerova děje 4 fs. Naše nedávné výzkumy nicméně ukázaly<sup>61–64</sup>, že i v takto krátkém čase se proton v molekule vody dokáže výrazně posunout podél vodíkové vazby. Tento pohyb vodíku je přitom výhradně kvantově-mechanické povahy, dochází k disperzi vlnového balíku, aniž by se jeho střed výrazněji pohnul. Na ultrakrátké časové škále Augerova děje je totiž změna polohy atomů dána primárně počáteční hybností, nikoliv působící silou, což je dobře vidět, pokud si polohu rozvineme do Taylorovy řady:

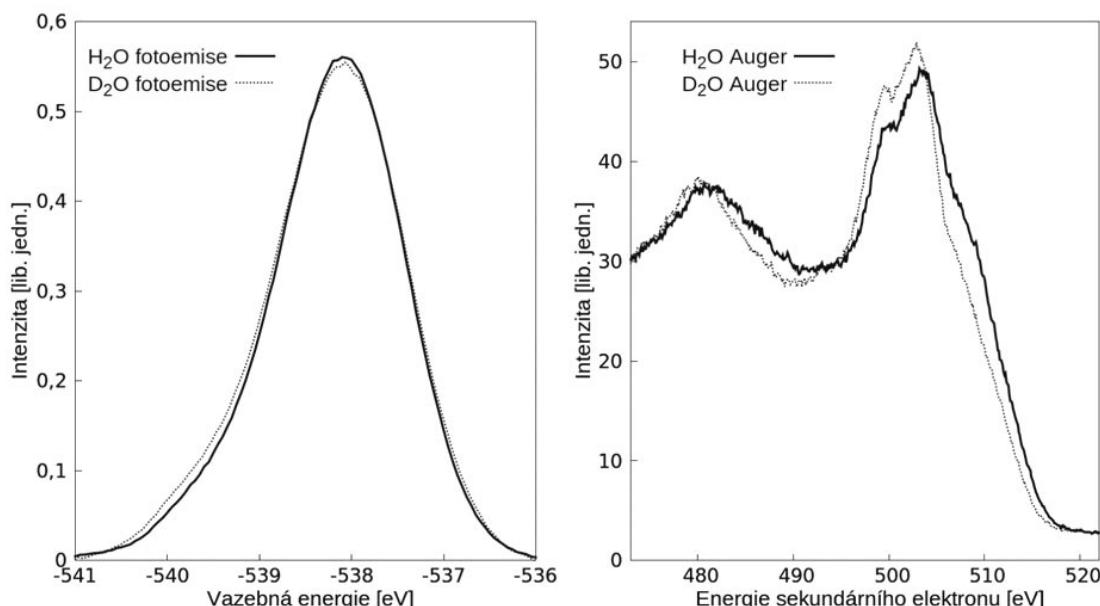
$$\vec{r}(t) = \vec{r}_0 + \frac{\vec{p}_0}{m}(t - t_0) + \frac{\vec{F}_0}{m}(t - t_0)^2 + \dots \quad (14)$$

Pro malé časové změny bude lineární člen v čase hrát hlavní roli. Augerovo spektrum kapalné vody proto reflektuje rozdělení počátečních hybností. Toto spektrum se proto výrazně odlišuje pro H<sub>2</sub>O a D<sub>2</sub>O, dochází k posunu o několik elektronvoltů. Naproti tomu fotoemisní spektrum reflektující odlišnosti v poloze atomových jader je pro H<sub>2</sub>O

a D<sub>2</sub>O daleko podobnější, isotopový posun má velikost pouze v řádu desetin eV. Kvantové efekty jader jsou tak citelnější v experimentech reflektujících delokalizaci hybností.

## 6. Závěr

V minulých devadesáti letech jsme zaznamenali mohutný vývoj teoretické chemie. Od skromných počátků ve třicátých letech se v šedesátých letech teoretická chemie začala postupně měnit v chemii počítačovou. Od té doby jsme svědky neutuchajícího vývoje kvantově-chemických metod, následovaný s mírným zpožděním rozvojem metod molekulových simulací. V posledních dvaceti letech se projevuje silný trend *ab initio* molekulových simulací. V celém tomto vývoji zůstávala atomová jádra většinou klasická. Díky rozvoji technik popisu kvantových efektů na bázi molekulové dynamiky s dráhovými integrály jsou ale kvantové simulace pouze o málo náročnější než simulace klasické. Věříme, že v následujícím desetiletí budou simulace se zahrnutím kvantových efektů představovat standardní techniku v oblasti počítačové chemie. Bude se ale přitom nejspíše třeba znovu navrátit k některým otázkám, které jsou již považovány za vyřešené. Je například zřejmé, že bude nutné znovu vyvinout silová pole popisující interakce mezi molekulami. Tato silová pole byla totiž vyvinuta pro klasické simulace a naitována na experiment. Řada kvantových efektů je tam tak již implicitně započítána. Současně s rozvojem výpočetních metod bude nutné změnit styl přemýšlení o atomech jako o v podstatě klasických částicích. Zejména u lehkých atomů si budeme



Obr. 7. Porovnání fotoelektronových a Augerových spekter vody a deuterované vody pro ionizaci z orbitalu O1s. Zatímco isotopový posun u fotoemise je malý, isotopový efekt u Augerových spekter je značný



muset zvykat na popis struktury pomocí hustotního rozdělení atomů<sup>65</sup>, podobně jako jsme si na pravděpodobnostní rozložení navykli u elektronů.

*Tato práce byla podpořena projektem COST-CZ, LD 15025 a GA ČR 13-34168S.*

## LITERATURA

- de Broglie L.: *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris* 177, 517, 548 a 630 (1923).
- de Boer J., v knize: *Progress in Low Temperature Physics*, (J. C. Gorter, ed.), sv. 2, North-Holland, Amsterdam 1957. Použili jsme vztah uvedený Newtonem Bernardesem v *Phys. Rev.* 120, 807 (1960), který je  $(2\pi\sqrt{2})^{-1}$  násobkem původního de Boerova vztahu.
- Borden W. T.: *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 6, 20 (2016).
- Goli M., Shahbazian S.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 7023 (2015).
- Pérez de Tudela R., Suleimanov Y. V., Richardson J. O. Sáez Rábanos V., Green W. H., Aoiz F. J.: *J. Phys. Chem. Lett.* 5, 4219 (2014).
- Griffiths D.: *Introduction to Elementary Particles*. Wiley, Weinheim 2008.
- Jeziorska M., Cencek W., Patkowski K., Jeziorski B., Szalewicz K.: *J. Chem. Phys.* 127, 124303 (2007).
- Slaviček P., Roeselová M., Jungwirth P., Schmidt B.: *J. Chem. Phys.* 114, 1539 (2001).
- Slaviček P., Jungwirth P., Lewerenz M., Nahler N. H., Fárník M., Buck U.: *J. Chem. Phys.* 120, 4498 (2004).
- Penteado P. F., Griffith C. A., Greathouse T. K., de Bergh C.: *Astrophys. J. Lett.* 629, L53 (2005).
- Sakai N., Shirley Y. L., Sakai T., Hirota T., Watanabe Y., Yamamoto S.: *Astrophys. J. Lett.* 758, L4 (2012).
- Miliordos E., Aprà E., Xantheas S. S.: *J. Chem. Phys.* 139, 114302 (2013).
- Liu K., Brown M. G., Carter C., Saykally R. J., Gregory J. K., Clary D. C.: *Nature* 381, 501 (1996).
- Nauta K., Miller R. E.: *Science* 287, 293 (2000).
- Pérez C., Muckle M. T., Zaleski D. P., Seifert N. A., Temelso B., Shields G. C., Kisiel Z., Pate B. H.: *Science* 336, 897 (2012).
- Wang Y., Babin, V., Bowman J. M., Paesani F.: *J. Am. Chem. Soc.* 134, 11116 (2012).
- Fleming D. G., Manz J., Sato K., Takayanagi T.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 53, 13706 (2014).
- Clary D. C., Connor J. N. L.: *J. Phys. Chem.* 88, 2758 (1984).
- Ruedenberg K.: *Rev. Mod. Phys.* 34, 326 (1962).
- Fleming D. G., Cottrell S. P., McKenzie I., Macrae R. M.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 10953 (2012).
- Reiter G. F., Senesi R., Mayers J.: *Phys. Rev. Lett.* 105, 148101 (2010).
- Pérez A., Tuckerman M. E., Hjalmarsen H. P., von Lilienfeld O. A.: *J. Am. Chem. Soc.* 132, 11510 (2010).
- Webb S. P., Iordanov T., Hammes-Schiffer S.: *J. Chem. Phys.* 117, 4106 (2002).
- Flores-Moreno R., Posada E., Moncada F., Romero J., Charry J., Díaz-Tinoco M., González S. A., Aguirre N. F., Reyes A.: *Int. J. Quantum Chem.* 114, 50 (2014).
- Jungwirth P., Krylov A.: *J. Chem. Phys.* 115, 10214 (2001).
- Kosztin I., Faber B., Schulten K.: *Am. J. Phys.* 64, 633 (1996).
- Slaviček P., Lewerenz M.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12, 1152 (2010).
- Ceperley D. M., Alder B. J.: *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980).
- Tuckerman M.: *Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulation*. OUP Oxford, 2010.
- Ceriotti M., Bussi G., Parrinello M.: *J. Chem. Theory Comput.* 6, 1170 (2010).
- Ceriotti M., Bussi G., Parrinello M.: *Phys. Rev. Lett.* 103, 030603 (2009).
- Ceriotti M., Manolopoulos D. E., Parrinello M.: *J. Chem. Phys.* 134, 084104 (2011).
- a) Marsalek O., Markland T. E.: *J. Chem. Phys.* 144, 054112 (2016), b) Kapil V., VandeVondele J., Ceriotti M.: *J. Chem. Phys.* 144, 054111 (2016).
- John C., Spura T., Habershon S., Kühne T. D.: *arXiv:1512.08206 Chem. Phys* (2015).
- Poltavsky I., Tkatchenko A.: *Chem. Sci.* 7, 1368 (2015).
- Sinitskiy A. V., Voth G. A.: *J. Chem. Phys.* 143, 094104 (2015).
- Ceriotti M., More J., Manolopoulos D. E.: *Comput. Phys. Commun.* 185, 1019 (2014).
- <https://github.com/PHOTOX/ABIN>.
- Robinson R. A., Paabo M., Bates R. G.: *J. Res. Natl., Sec. A* 73, 299 (1969).
- Kushner D. J., Baker A., Dunstall T. G.: *Can. J. Physiol. Pharmacol.* 77, 79 (1999).
- Morrone J. A., Car R.: *Phys. Rev. Lett.* 101, 017801 (2008).
- Fritsch S., Potestio R., Donadio D., Kremer K.: *J. Chem. Theory Comput.* 10, 816 (2014).
- Spura T., John C., Habershon S., Kühne T. D.: *Mol. Phys.* 113, 808 (2015).
- Sokhan V. P., Jones A. P., Cipcigan F. S., Crain J., Martyna G. J.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 112, 6341 (2015).
- Ceriotti M., Cuny J., Parrinello M., Manolopoulos D. E.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 110, 15591 (2013).
- Giberti F., Hassanali A. A., Ceriotti M., Parrinello M.: *J. Phys. Chem. B* 118, 13226 (2014).
- Vega C., Conde M. M., McBride C., Abascal J. L. F., Noya E. G., Ramirez R., Sesé L. M.: *J. Chem. Phys.* 132, 046101 (2010).
- Lin W., Paesani F.: *J. Phys. Chem. A* 117, 7131 (2013).
- Hassanali A. A., Cuny J., Ceriotti M., Pickard C. J., Parrinello M.: *J. Am. Chem. Soc.* 134, 8557 (2012).

50. Walewski Ł., Forbert H., Marx D.: *J. Phys. Chem. Lett.* **14**, 817 (2013).
51. Guggemos N., Slaviček P., Kresin V. V.: *Phys. Rev. Lett.* **114**, 043401 (2015).
52. Svoboda O., Kubelová L., Slaviček P.: *J. Phys. Chem. A* **117**, 12868 (2013).
53. Svoboda O., Ončák M., Slaviček P.: *J. Chem. Phys.* **135**, 154302 (2011).
54. Svoboda, O., Ončák, M., Slaviček, P.: *J. Chem. Phys.* **135**, 154301 (2011).
55. Ončák M., Šišťík L., Slaviček P.: *J. Chem. Phys.* **133**, 174303 (2010).
56. Law Y. K., Hassanali A. A.: *J. Phys. Chem. A* **119**, 10816 (2015).
57. Cabral do Couto P., Hollas D., Slaviček P.: *J. Chem. Theory Comput.* **11**, 3234 (2015).
58. Schwartz C. P., Uejio J. S., Saykally R. J., Prendergast D.: *J. Chem. Phys.* **130**, 184109 (2009).
59. Andreani C., Colognesi D., Mayers J., Reiter G. F., Senesi R.: *Adv. Phys.* **54**, 377 (2005).
60. Hollas D., Svoboda O., Chmela J., Slaviček P.: *Chem. Listy* **106**, 936 (2012).
61. Thürmer S., Ončák M., Ottosson N., Seidel R., Hergenbahn U., Bradforth S. E., Slaviček P., Winter B.: *Nat. Chem.* **5**, 590 (2013).
62. Slaviček P., Winter B., Cederbaum L. S., Kryzhevoi N. V.: *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 18170 (2014).
63. Unger I., Thürmer S., Hollas D., Aziz E. A., Winter B., Slaviček P.: *J. Phys. Chem. C* **118**, 29142 (2014).
64. Unger I., Hollas D., Seidel R., Thürmer S., Aziz E. A., Slaviček P., Winter B.: *J. Phys. Chem. B* **119**, 10750 (2015).
65. Clary D. C., Benoit D. M., van Mourik T.: *Acc. Chem. Res.* **33**, 441 (2000).

**D. Hollas<sup>a</sup>, E. Muchová<sup>a</sup>, and P. Slaviček<sup>a,b</sup>** (<sup>a</sup> *Department of Physical Chemistry, University of Chemistry and Technology, Prague*, <sup>b</sup> *J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **In The Shadow of Electrons: Nuclear Quantum Effects in Chemistry**

In chemistry, quantum effects are usually attributed to electrons. In this article we show that even nuclear motion frequently exhibits quantum features. We describe both commonly known and a bit unusual phenomena tightly connected to quantum delocalization in the coordinate and momentum space. We also present modern simulation techniques that can adequately describe nuclear quantum effects and the consequences of quantum nature on the structure of liquids. Lastly, we show nuclear quantum effects in electronic spectroscopies.