

Metode i metodologija u računarskoj hemiji

Milena Petković

Teorijska hemija: matematički opis hemijskih procesa.

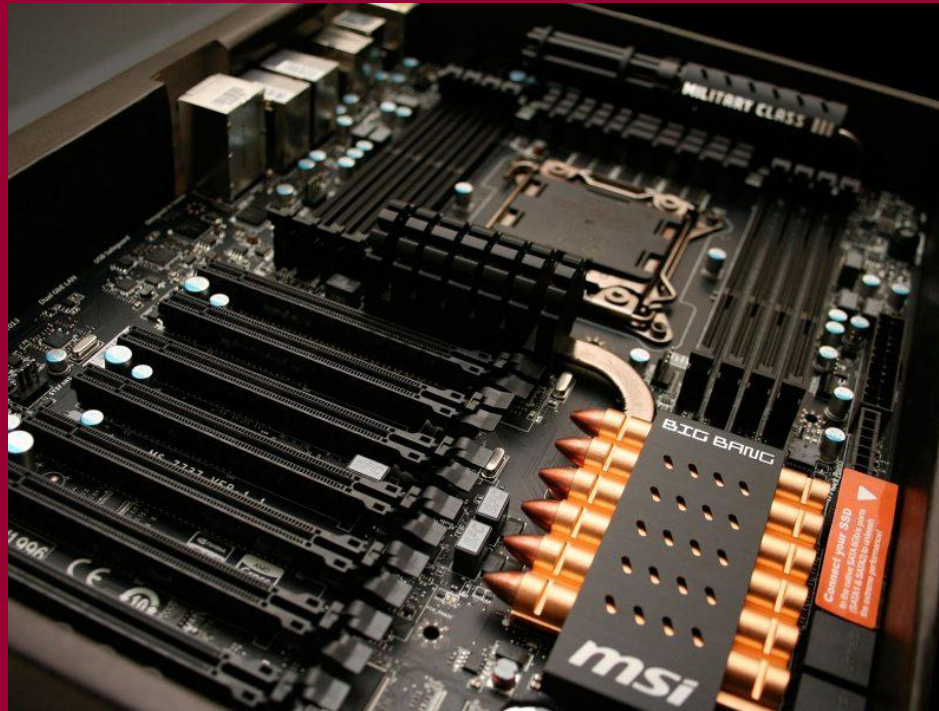
Računarska hemija: rešavanje problema kojima se bavi teorijska hemija pomoću računara.

Oprez! Izračunate vrednosti nisu egzaktne, ali daju koristan uvid u “stvarnu hemiju”.

teorijska hemija



računarska hemija

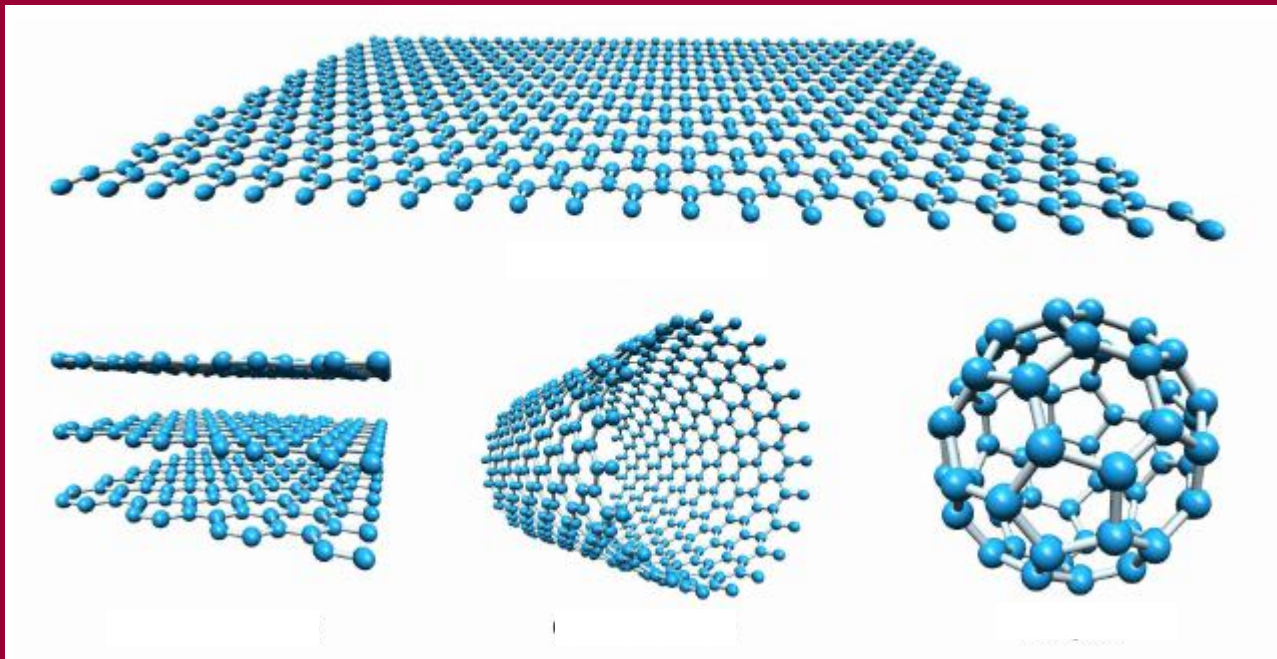
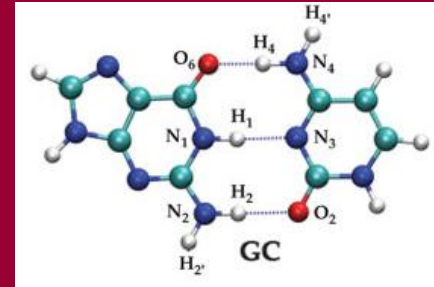
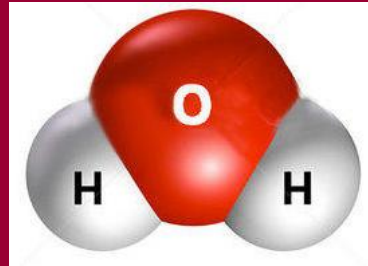
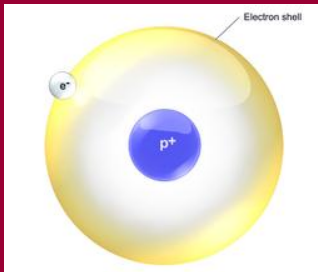


Kompromis između tačnosti i računarskog vremena.

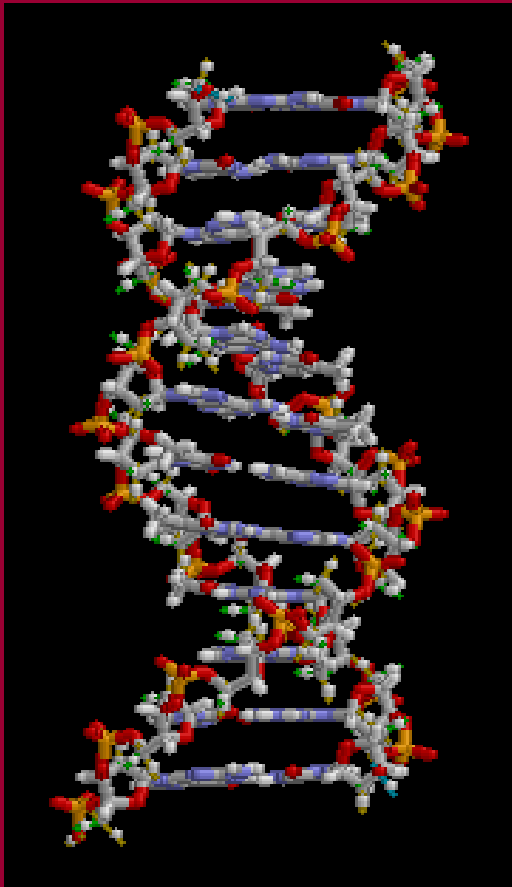
ŠTA MOŽEMO DA PREDVIDIMO?

- strukturu molekula (u osnovnom i pobuđenim elektronskim stanjima, u prelaznim stanjima)
- dipolni moment, polarizabilnost
- vibracione frekvencije (vibracione spektre)
- elektronske spektre
- NMR hemijske pomeraje
- konstantu brzine
- energiju aktivacije
- mehanizme reakcija
- energiju reakcije (ΔG , ΔH)
- energiju jonizacije
- ...

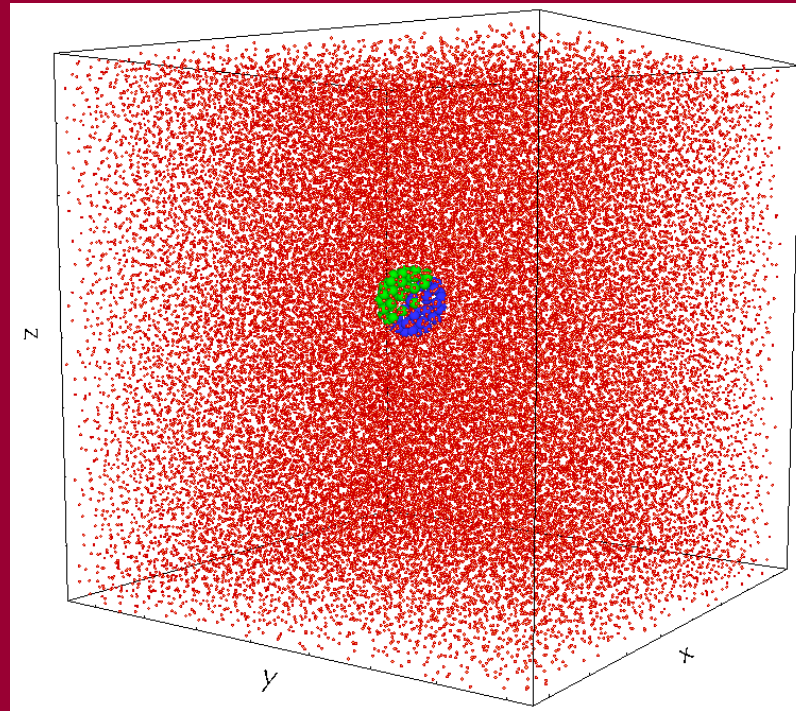
KOJE SISTEME MOŽEMO DA ANALIZIRAMO?



KOJE SISTEME MOŽEMO DA ANALIZIRAMO?



KOJE SISTEME MOŽEMO DA ANALIZIRAMO?



DVA PRISTUPA

- **klasične metode**
molekulska mehanika
- **kvantno-hemijske metode**
metode zasnovane na talasnoj funkciji
teorija funkcionala gustine
semi-empirijske metode

DVA PRISTUPA

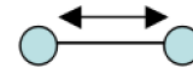
- klasične metode
molekulska mehanika
- kvantno-hemijske metode
metode zasnovane na talasnoj funkciji
teorija funkcionala gustine
semi-empirijske metode

MOLEKULSKA MEHANIKA

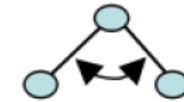
- Koristi zakone Njutnove mehanike za predviđanje strukture i svojstava sistema.
- Tretira molekule kao skup čestica koje na okupu drže harmonijske sile.
- Ukupna potencijalna energija jednaka je sumi parnih interakcija konstituenata.

$$E = E_{istezanje} + E_{savijanje} + E_{torzija} + E_{vanderVals} + E_{elektrost.}$$

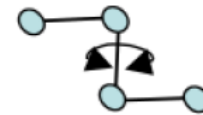
$$= \frac{1}{2} \sum_{veze} k_l (l - l_0)^2$$



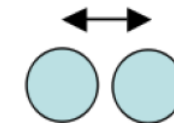
$$+ \frac{1}{2} \sum_{uglovi} k_\theta (\theta - \theta_0)^2$$



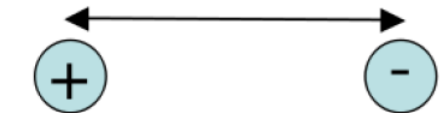
$$+ \frac{1}{2} \sum_{diedarski} k_\varphi [1 + \cos(n\varphi - \gamma)]$$



$$+ \sum_{nisu\ vezani} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$



$$+ \sum_{nisu\ vezani} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$



Dobre strane:

Proračuni su *jeftini* i koriste se za analizu sistema koji sadrži veliki broj atoma (hiljade).

Primena: dinamika makromolekula, doking...

Nedostaci:

Daju dobre rezultate samo za određene klase sistema (one za koje je vršena parametrizacija).

Ne mogu da opišu hemijske transformacije.

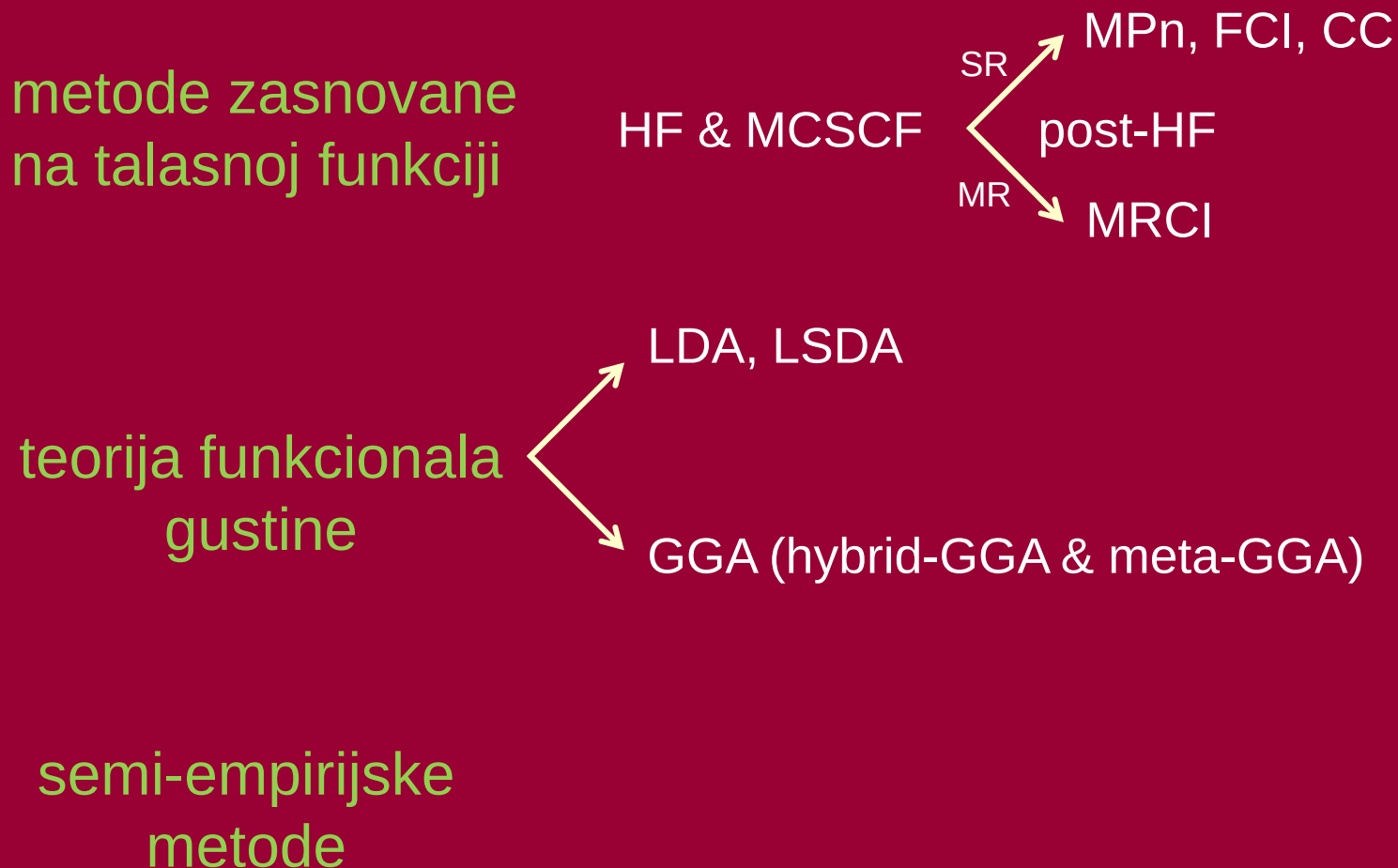
DVA PRISTUPA

- klasične metode
molekulska mehanika
- kvantno-hemijske metode
metode zasnovane na talasnoj funkciji
teorija funkcionala gustine
semi-empirijske metode

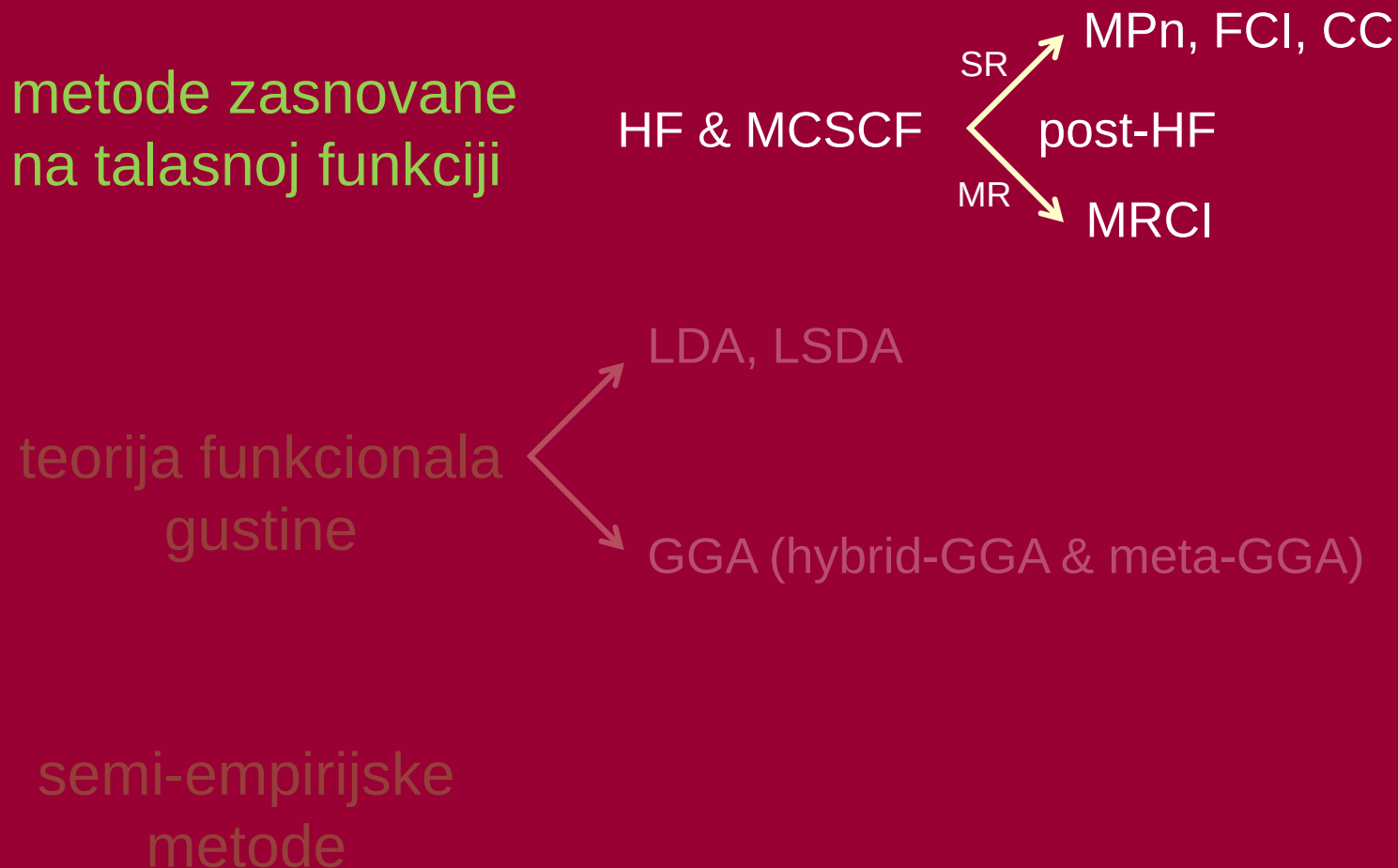
KVANTNO-HEMIJSKE METODE

Kvantna hemija je grana teorijske hemije koja primenjuje zakone kvantne mehanike kako bi dala matematički opis osnovnih svojstava atoma i molekula.

KVANTNO-HEMIJSKE METODE



KVANTNO-HEMIJSKE METODE



SR – single reference (jedno-referentne metode)

HF – Hartree-Fock

MPn – Møller-Plesset perturbation theory
(perturbaciona teorija Møllera i Pleseta)

FCI – full configuration interaction
(kompletna interakcija konfiguracija)

CC – coupled cluster
(spregnuti klasteri)

MR – multi reference (više-referentne metode)

MRCI – multi-reference configuration interaction
(multi-referentna interakcija konfiguracija)

METODE ZASNOVANE NA Ψ

Šredingerova jednačina:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi$$

ψ – talasna funkcija

t – vreme

H – hamiltonijan

METODE ZASNOVANE NA Ψ

Šredingerova jednačina:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi$$

ψ – talasna funkcija

t – vreme

H – hamiltonijan

Vremenski nezavisna Šredingerova jednačina:

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

E – energija sistema

METODE ZASNOVANE NA Ψ

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

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}$$

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$$

metode zasnovane
na talasnoj funkciji

HF & MCSCF



Born-Opehnjamer:

$$\hat{T}_n = 0; \quad \hat{V}_{nn} = \text{const.}$$

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}$$

Elektronska Šredingerova jednačina:

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e$$

Hartri-Fokova metoda – metoda samo-usaglašenog polja
(self consistent field – SCF).

metode zasnovane
na talasnoj funkciji

HF & MCSCF



Talasna funkcija predstavljena Slejterovom determinantom:

$$\psi_e = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_1) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_1) \\ \psi_1(\mathbf{r}_2) & \psi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_N) & \psi_2(\mathbf{r}_N) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}$$

Molekulske orbitale ψ predstavljene su kao linearna kombinacija atomskih orbitala (baznih funkcija) χ sa koeficijentima razvoja C:

$$\psi_i(\mathbf{r}_i) = \sum_{\mu} C_{\mu i} \chi_{\mu}(\mathbf{r}_i)$$

BAZNE FUNKCIJE

- funkcije Slejtervog oblika (STO – Slater type orbital)

$$\chi \propto \exp[-\alpha(\mathbf{R} - \mathbf{r})]$$

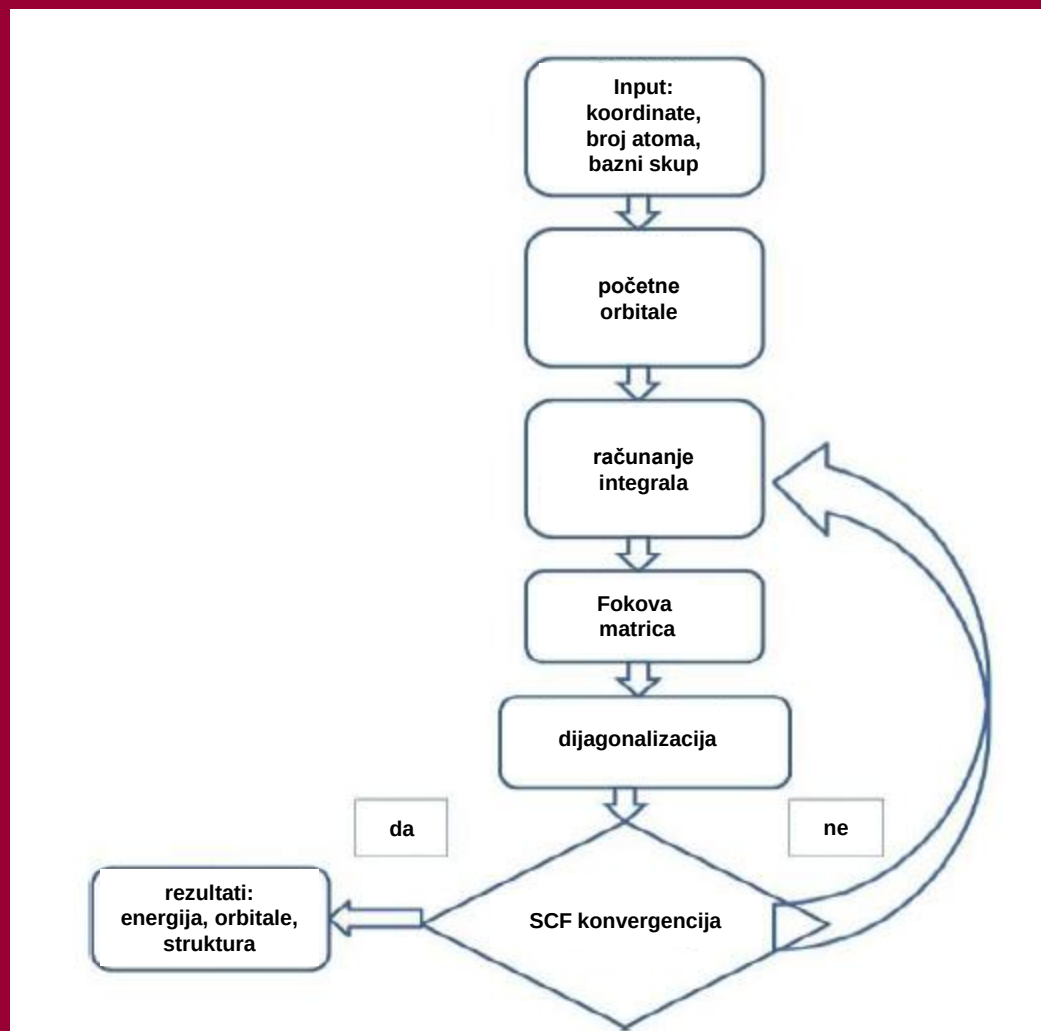
- funkcije Gausovog oblika (GTO – Gaussian type orbital)

$$\chi \propto \exp[-\alpha(\mathbf{R} - \mathbf{r})^2]$$

Češće se koriste funkcije Gausovog oblika, zbog lakšeg rešavanja integrala.

metode zasnovane na talasnoj funkciji

HF & MCSCF



metode zasnovane
na talasnoj funkciji

HF & MCSCF



Energija korelacije: $E_{cor} = E_0 - E_{HF}$

E_{cor} – energija korelacije

E_0 – egzaktna vrednost energije

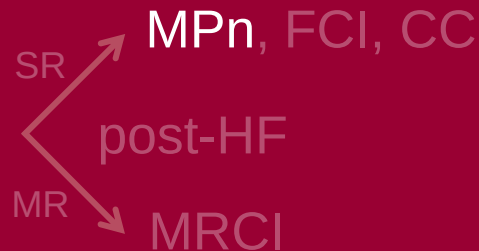
E_{HF} – HF limit

Poboljšanje:

➤ post-HF metode

metode zasnovane na talasnoj funkciji

HF & MCSCF



Perturbaciona metoda: $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}$

H_0 – neperturbovani hamiltonijan

V – perturbacija

λ – parametar

Talasna funkcija i energija se razvijaju u red po λ :

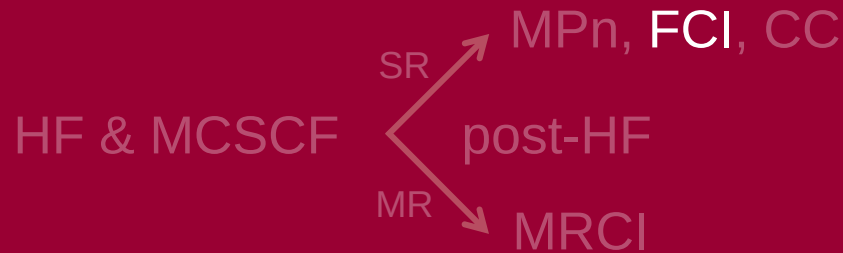
$$\psi_{el} = \psi_0 + \lambda \psi_1 + \lambda^2 \psi_2 + \dots$$

$$E_{el} = E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \dots$$

ψ_0 i E_0 su HF talasna funkcija i energija.

MPn metoda: prekid razvoja kod člana λ^n .

metode zasnovane na talasnoj funkciji



$$\psi_{CI} = \psi_0 + \sum_i^{pop} \sum_a^{virt} c_i^a \psi_i^a + \sum_{ij}^{pop} \sum_{ab}^{virt} c_{ij}^{ab} \psi_{ij}^{ab} + \dots$$

ψ_0 – HF talasna funkcija.

CIS – jednostruke ekscitacije

CID – dvostruke ekscitacije

CISD – jednostruke i dvostruke ekscitacije

CISDT – jednostruke, dvostruke i trostruke ekscitacije

FCI – full CI, sve moguće konfiguracije su uzete u obzir

metode zasnovane
na talasnoj funkciji

HF & MCSCF



$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots$$

$$|\psi\rangle = e^{\hat{T}} |\psi_0\rangle$$

ψ_0 – HF talasna funkcija

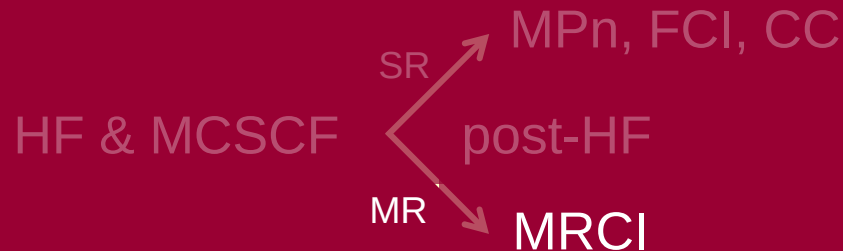
T_i – operatori koji uključuju i ekscitacija

CCSD – jednostruke i dvostruke ekscitacije

CCSD(T) – jednostruke i dvostruke ekscitacije, kao i perturbaciono uvedene trostruke ekscitacije

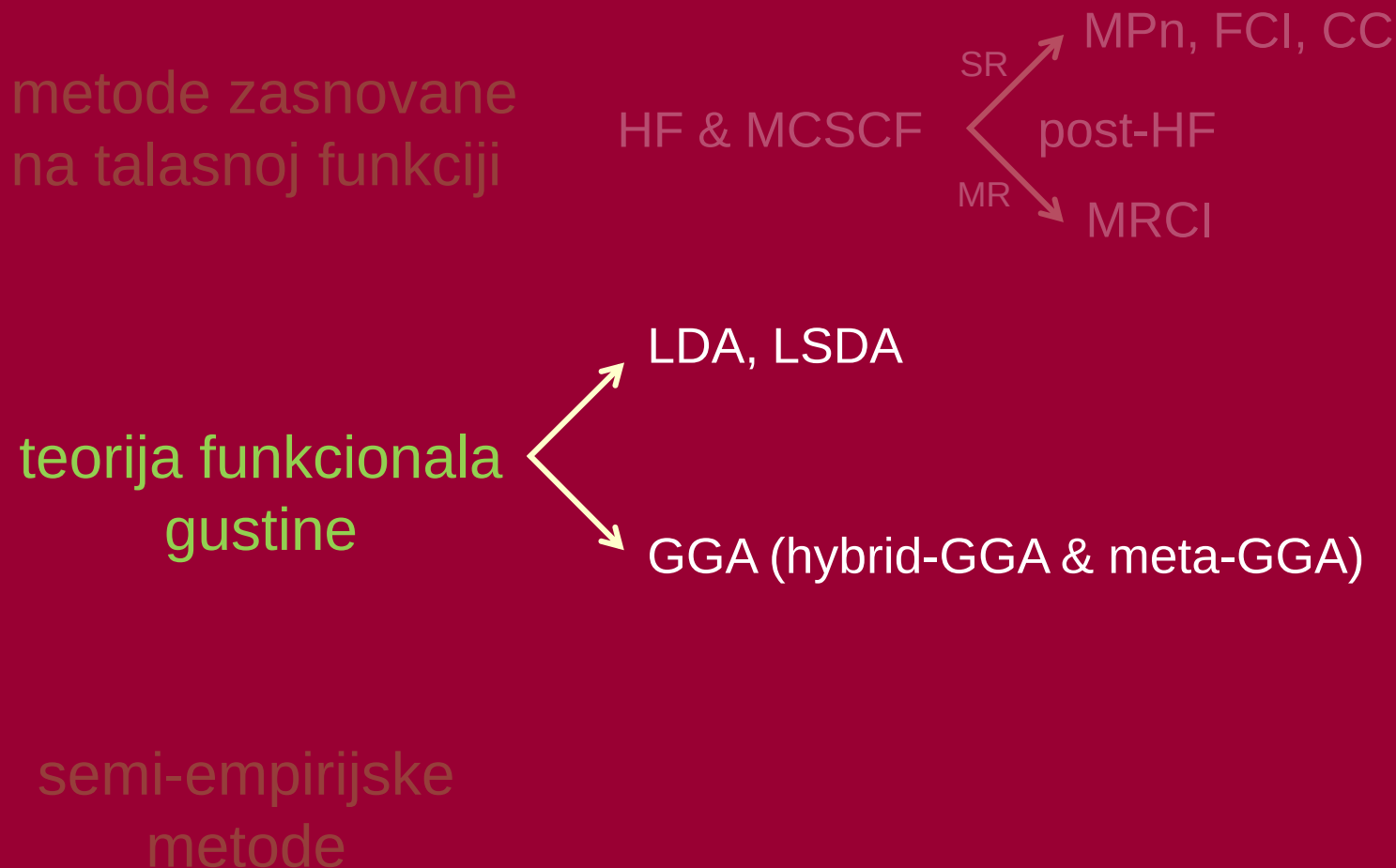
CCSDTQ – jednostruke, dvostruke, trostruke i četvorostruke ekscitacije

metode zasnovane na talasnoj funkciji



- MCSCF (multi configurational self consistent field): linearna kombinacija Slejterovih determinanti
- CASSCF (complete active space self consistent field)
- MRCI (multi reference configuration interaction), analogno CI
- CASPT2 (complete active space second order perturbation theory), analogno MP2

KVANTNO-HEMIJSKE METODE



TEORIJA FUNKCIONALA GUSTINE

Elektronska gustina

$$\rho(\mathbf{r}_1) = \int \cdots \int \psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N$$

je funkcija tri prostorne koordinate x , y i z , dok $\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ predstavlja verovatnoću pronalaska elektrona u elementu zapremine $d\mathbf{r}$.

funkcional: funkcija funkcije (energija sistema je funkcija elektronske gustine, koja je funkcija prostornih koordinata).

HOENBERG – KONOVE TEOREME

1. Svojstva više-elektronskog sistema u osnovnom elektronskom stanju zavise samo od elektronske gustine $\rho(x, y, z)$.
2. Energija sistema u osnovnom elektronskom stanju se može dobiti varijacionom metodom: elektronska gustina koja minimizira ukupnu energiju sistema predstavlja egzaktnu elektronsku gustinu.

Problem: oblik funkcionala nije poznat!

LDA – local density approximation
(aproksimacija lokalne gustine)

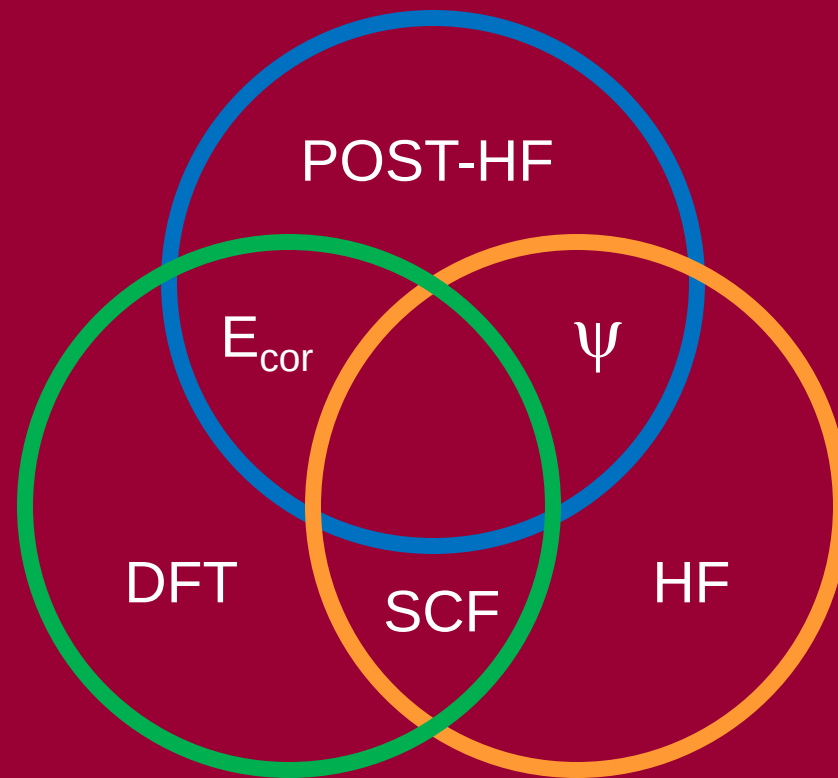
LSDA – local spin-density approximation
(aproksimacija lokalne spinske gustine)

GGA – generalized gradient approximation
(aproksimacija generalizovanog gradijenta)

hybrid GGA – delimično se oslanja na HF

meta GGA – elektronska gustina, gradijent elektronske
gustine, Laplasijan elektronske gustine

KVANTNO-HEMIJSKE METODE



KVANTNO-HEMIJSKE METODE



SEMI-EMPIRIJSKE METODE

- Između kvalitativnih rezultata koje nudi molekulska mehanika i preciznih ali skupih *ab initio* metoda.
- Empirijski parametri
- Brze su, daju zadovoljavajuće rezultate kada se primenjuju za analizu sistema sličnih onima na osnovu kojih je vršena parametrizacija i mogu se koristiti za analizu veoma velikih sistema.

“The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and a 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 solvable.”

Paul Dirac