

Metode i metodologija u računarskoj hemiji

Milena Petković

Teorijska hemija: matematički opis hemijskih procesa.

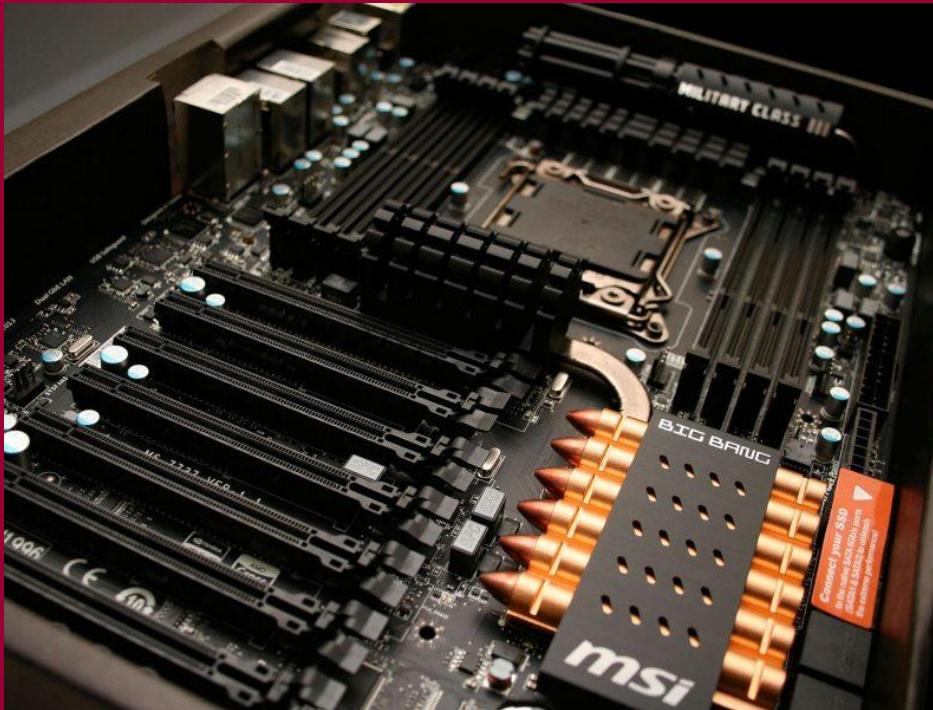
Računarska hemija: rešavanje problema kojima se bavi teorijska hemija pomoću računara.

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

teorijska hemija



računarska hemija

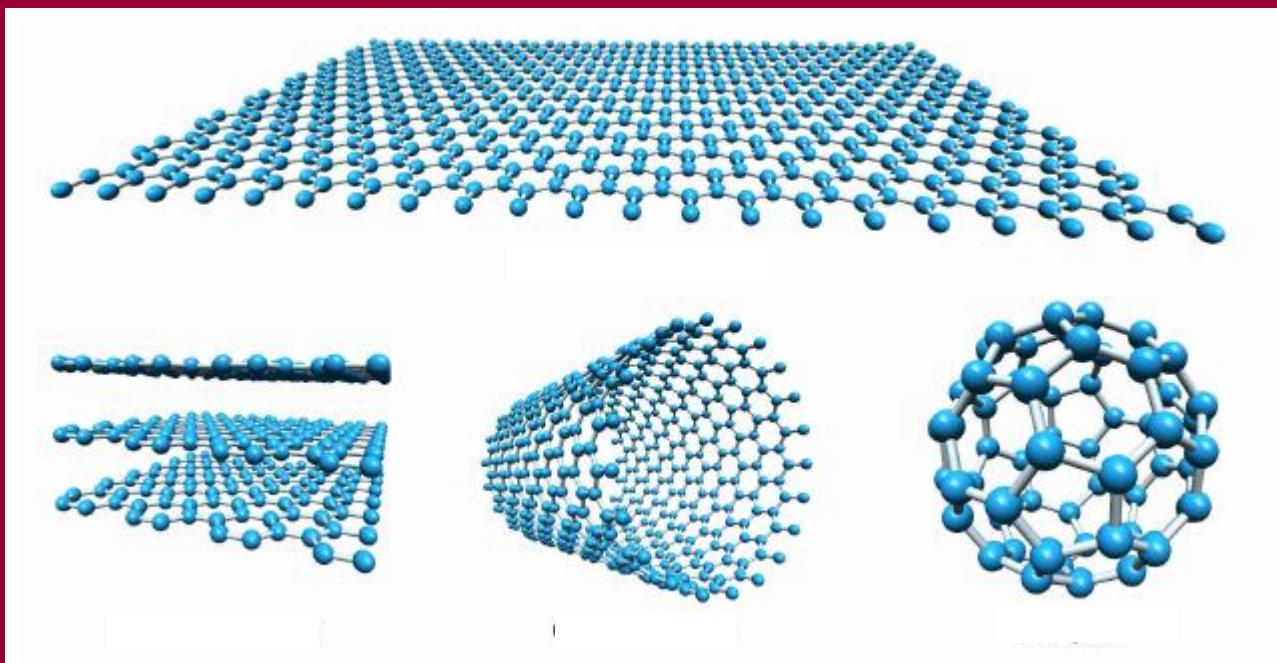
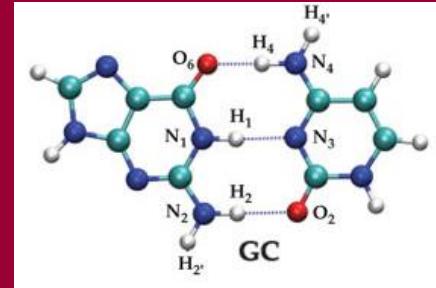
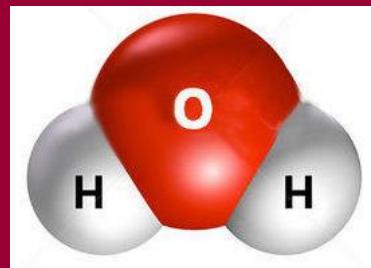
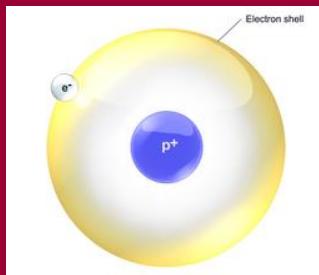


Kompromis između tačnosti i računarskog vremena.

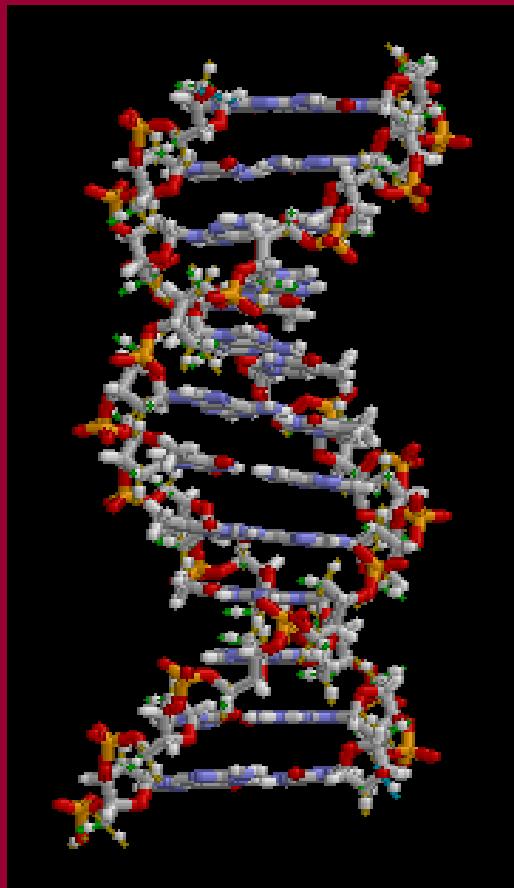
ŠTA MOŽEMO DA PREDVIDIMO?

- 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
- ...

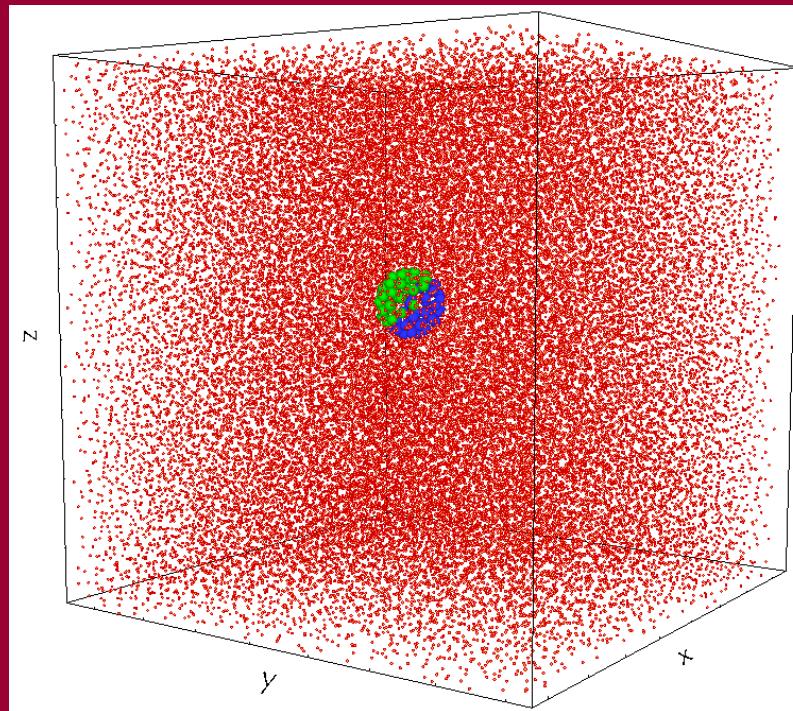
KOJE SISTEME MOŽEMO DA ANALIZIRAMO?



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.

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

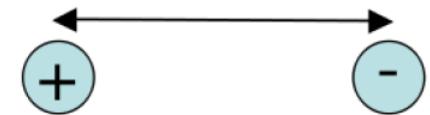
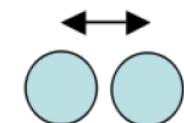
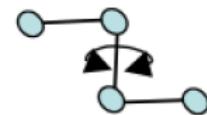
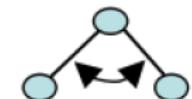
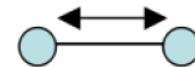
$$= \frac{1}{2} \sum_{veze} k_l (l - l_0)^2$$

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

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

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

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



Dobre strane:

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

Primena: dinamika makromolekula

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

metode zasnovane
na talasnoj funkciji

HF & MCSCF

MPn, FCI, CC
post-HF
SR
MR
MRCI

teorija funkcionala
gustine

LDA, LSDA
GGA (hybrid-GGA & meta-GGA)

semi-empirijske
metode

KVANTNO-HEMIJSKE METODE

metode zasnovane
na talasnoj funkciji

HF & MCSCF

MPn, FCI, CC
post-HF
MRCI

teorija funkcionala
gustine

LDA, LSDA
GGA (hybrid-GGA & meta-GGA)

semi-empirijske
metode

SR – single reference (jedno-referentne metode)

HF – Hartri-Fok

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

FCI – full configuration interaction
(kompletna interakcija konfiguracija)

CC – coupled cluster
(sregnuti 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

Vremenski nezavisna Šredingerova jednačina:

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

E – energija sistema

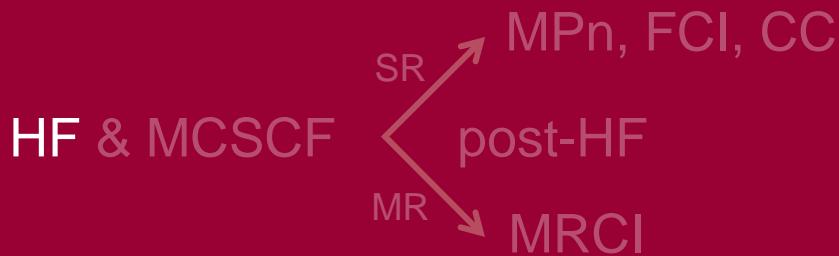
METODE ZASNOVANE NA Ψ

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

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

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

metode zasnovane
na talasnoj funkciji



Born-Opehnjamer:

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

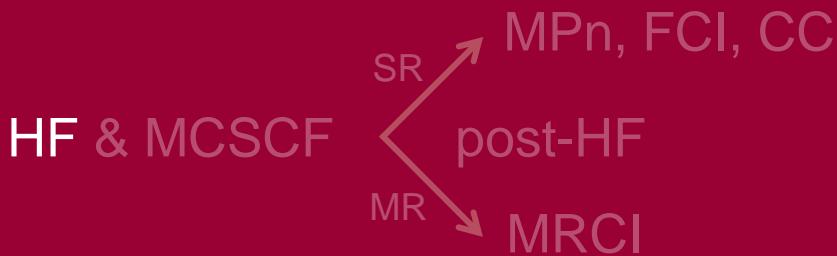
$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}$$

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



Talasna funkcija predstavljena Slezterovom 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)

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

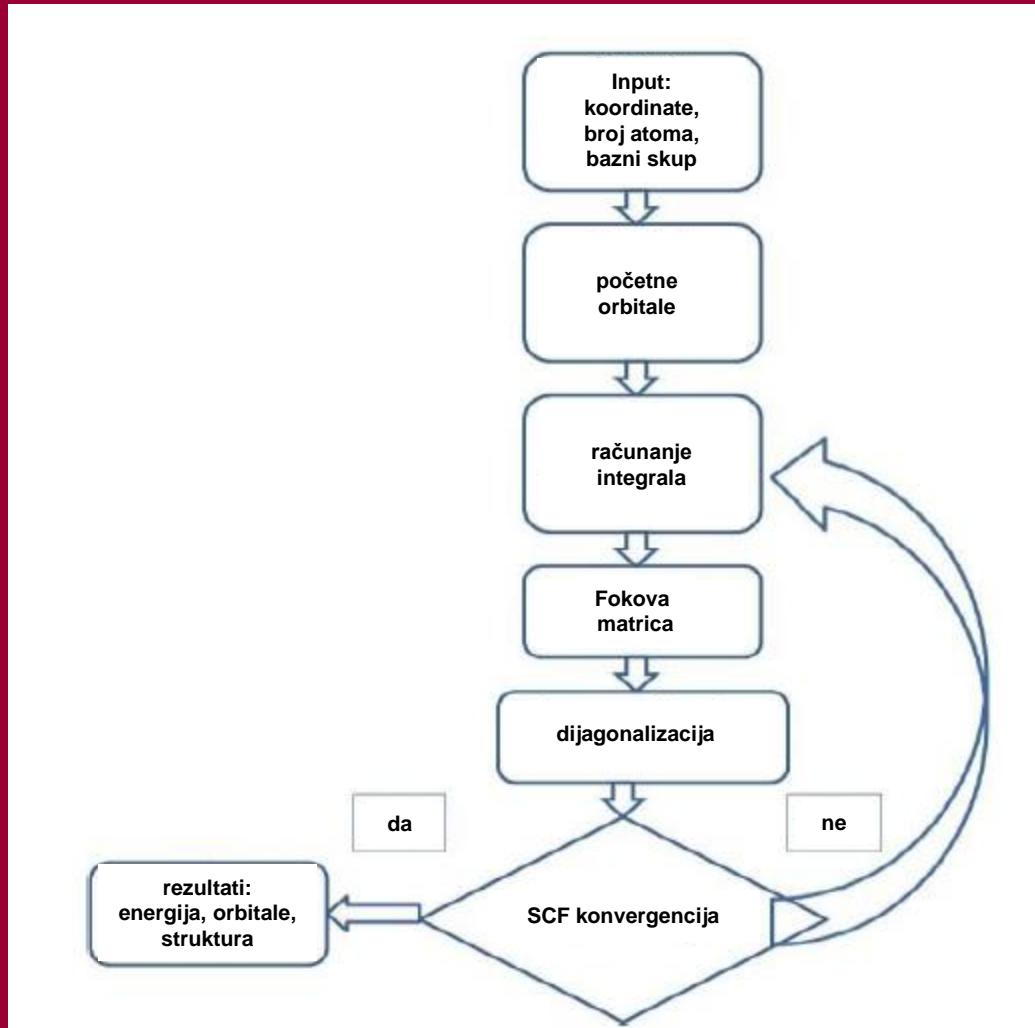
- funkcije Gausovog oblika (GTO – Gaussian type orbital)

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

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 korelaciјe: $E_{cor} = E_0 - E_{HF}$

E_{cor} – energija korelaciјe

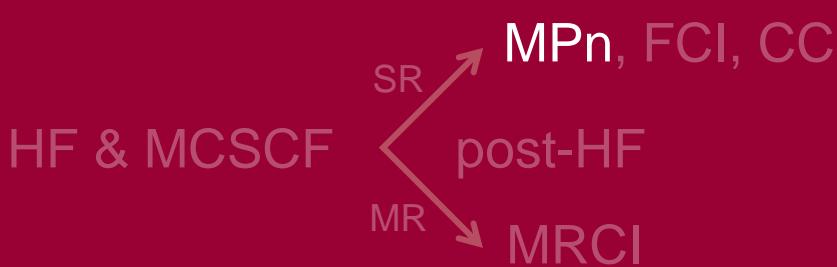
E_0 – egzaktna vrednost energije

E_{HF} – HF limit

Poboljšanje:

➤ post-HF metode

metode zasnovane na talasnoj funkciji



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 :

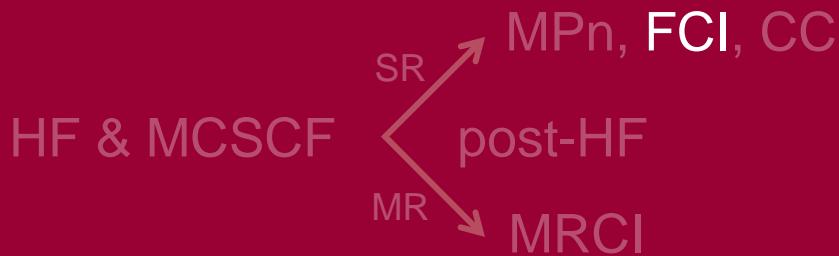
$$\psi_{el} = \psi_0 + \lambda \psi_1 + \lambda^2 \psi_2 + \dots$$

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

ψ_0 i E_0 su HF talasna funkcija i energija.

MPn metoda: prekid razvoja kod člana λ^n .

metode zasnovane na talasnoj funkciji



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

ψ_0 – HF talasna funkcija.

CIS – jednostrukе ekscitacije

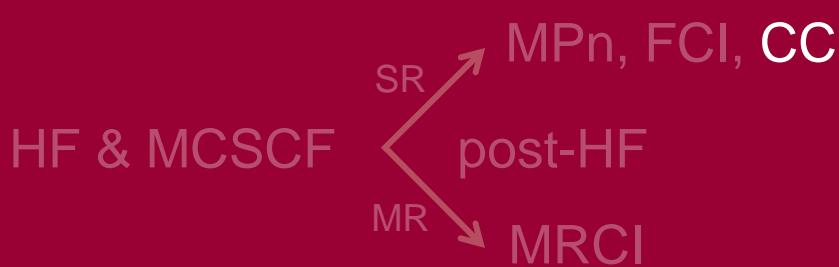
CID – dvostrukе ekscitacije

CISD – jednostrukе i dvostrukе ekscitacije

CISDT – jednostrukе, dvostrukе i trostrukе ekscitacije

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

metode zasnovane na talasnoj funkciji



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

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

ψ_0 – HF talasna funkcija

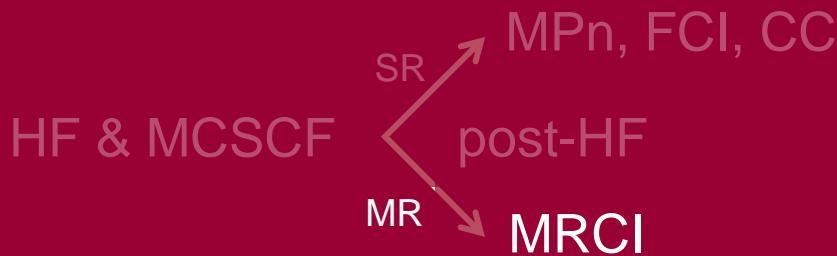
T_i – operatori koji uključuju i ekscitacija

CCSD – jednostrukе i dvostrukе ekscitacije

CCSD(T) – jednostrukе i dvostrukе ekscitacije, kao i perturbaciono uvedene trostrukе ekscitacije (**zlatni standard**)

CCSDTQ – jednostrukе, dvostrukе, trostrukе i četvorostruke ekscitacije

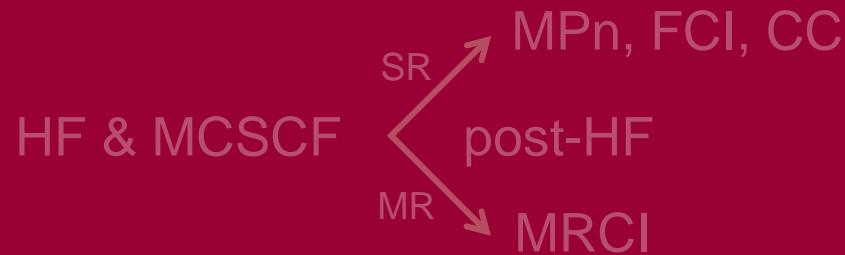
metode zasnovane na talasnoj funkciji



- 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

metode zasnovane
na talasnoj funkciji



teorija funkcionala
gustine



semi-empirijske
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 pronađaska 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 elektronском stanju zavise samo od elektronske gustine $\rho(x, y, z)$.
2. Energija sistema u osnovnom elektronском 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)

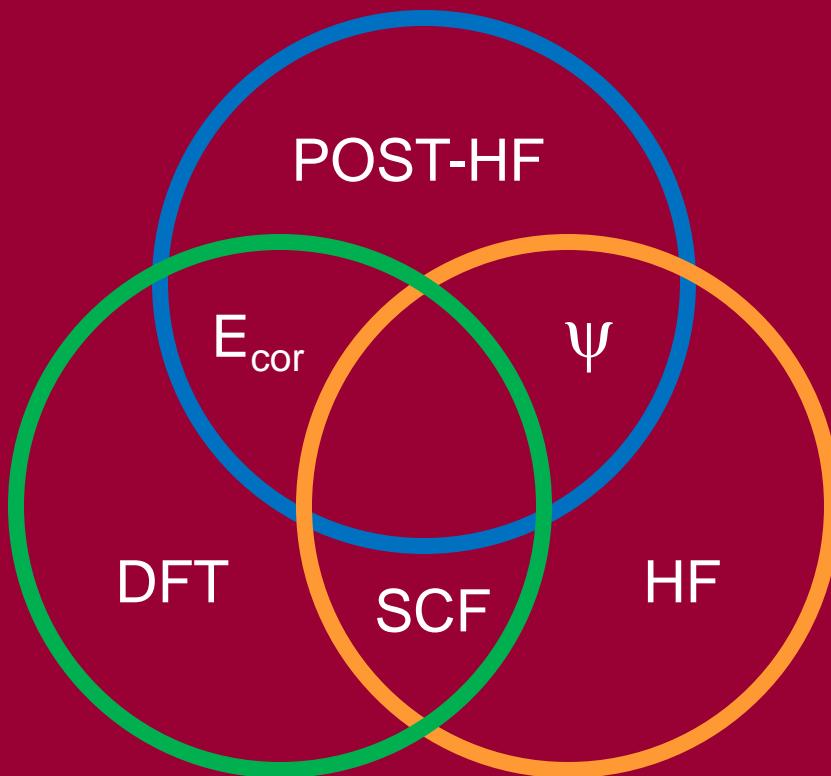
LSDA – local spin-density approximation
(aproksimacija lokalne spinske gustine)

GGA – generalized gradient approximation
(aproksimacija generalizovanog gradijenta)

hybrid GGA – delimično se oslanja na HF

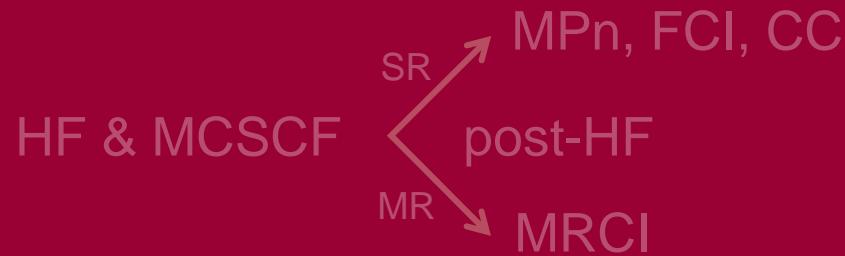
meta GGA – elektronska gustina, gradijent elektronske
gustine, Laplasijan elektronske gustine

KVANTNO-HEMIJSKE METODE



KVANTNO-HEMIJSKE METODE

metode zasnovane
na talasnoj funkciji



teorija funkcionala
gustine



semi-empirijske
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.

REZIME (1)

Molekulska mehanika:

- koriste se zakoni klasične fizike
- proračuni sa poljima sila (empirijski parametri)

Prednosti	Mane	Primena
Brze metode, zahtevaju malo memorije. Mogu se koristiti za analizu velikih sistema, kao što su enzimi.	Određene konstante (polja sila) se koriste samo za ograničenu grupu sistema. Ne mogu da se računaju elektronska svojstva. Neophodni su eksperimentalni podaci.	Veliki sistemi koji mogu da sadrže i hiljade atoma. Procesi u kojima ne dolazi do kidanja ili formiranja hemijskih veza.

REZIME (2)

Semi-empirijske metode:

- koriste se zakoni kvantne fizike
- koriste se empirijski parametri
- koriste se brojne aproksimacije

Prednosti	Mane	Primena
Manje zahtevne od kvantno-hemijskih metoda. Mogu da analiziraju prelazna stanja, kao i pobuđena elektronska stanja.	Neophodni su eksperimentalni podaci, ili podaci koji proističu iz kvantno-hemijskih proračuna.	Sistemi srednje veličine koji mogu da sadrže nekoliko stotina atoma. Procesi u kojima ne dolazi do elektronskih prelaza.

REZIME (3)

Kvantno-hemijske metode:

- koriste se zakoni kvantne fizike
- nema empirijskih parametara
- koriste se brojne aproksimacije

Prednosti	Mane	Primena
Koristi se za brojne sisteme. Ne zavisi od eksperimentalnih podataka.	Zahtevne metode kad se radi o računarskoj memoriji i vremenu trajanja proračuna.	Mali sistemi. Procesi u kojima dolazi do elektronskih prelaza i hemijskih transformacija.
Mogu da analiziraju prelazna stanja, kao i pobuđena elektronska stanja.		Sistemi za koje nema dostupnih eksperimentalnih podataka.
		Preciznost rezultata.

“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