



Универзитет у Београду
ФАКУЛТЕТ ЗА
ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

Методе и методологија истраживања у рачунарској хемији

Милан Миловановић

Београд, новембар 2024.

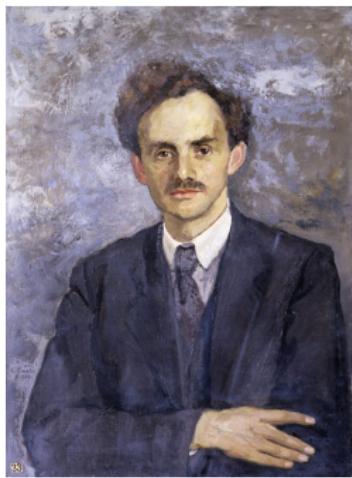
Коме је предавање намењено?



- » Студентима - младим истраживачима.
- » Циљ? Да у својим истраживањима на прави начин користе методе рачунарске хемије.
- » „Рачунарски експерименти.“
- » Једна математичких једначина.



- » „Базични закони великог дела физике и целе хемије су, dakле, потпуно познати и једина тешкоћа састоји се у томе што егзактна примена тих закона води до једначина које су исувише компликоване да би биле решиве.“
(Пол Дирак, 1929.)
- » „Све се може израчунати!“
(Енрико Клементи, 1973.)
- » Молекул воде свакако, али ДНК?
- » Ab initio.

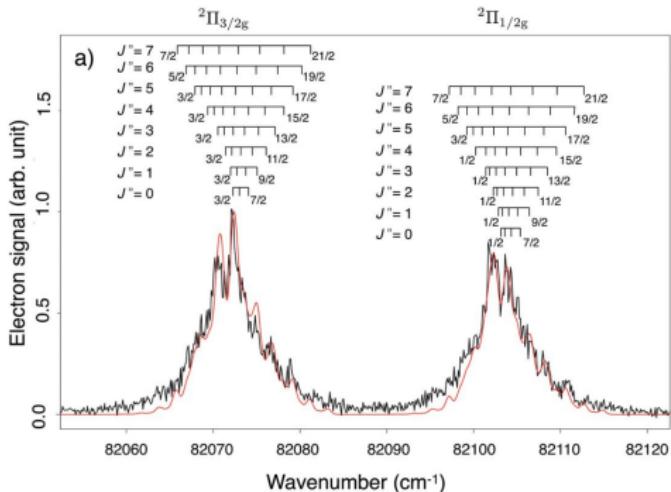


Циљ рачунарске хемије



- » Како тумачим и анализирам резултате експерименталних мерења?
- » Да ли могу да искључим неке могућности из разматрања, тако што унапред предвидим исходе експеримената?
- » Који су основни принципи који стоје иза понашања одређене групе супстанци?
- » Одговори:
Квантна механика \Rightarrow Квантна хемија \Rightarrow **Рачунарска хемија.**
- » Квантна хемија – методе припадају теоријској физици, а проучава хемијске системе.

- » Упркос свим предностима рачунарског приступа, не треба слепо веровати свим резултатима које нам компјутер израчуна!
- » Савет: **будимо критични и тражимо повратну информацију из експеримента.**
- » Шта се заправо непосредно експериментално мери?





- » **Модел** је начин описивања и предвиђања научних резултата, за који се зна да је нетачан или некомплетан.
- » **Апроксимација:** занемаривање дела проблема, усредњени вместо тачног математичког описа, варијациони или пертурбациони метод.
- » Важна су оба приступа.



- » „Најлепши део истраживања састоји се у тражењу разумних апроксимација и манипулисању резултатима ограничене тачности. Замислите како би било незанимљиво интерпретирати замршени спектар, када бисте могли апсолутно тачно израчунати положај и интензитет сваке линије у њему. У првом случају сте Шерлок Холмс, у другом пандур који узима отисак прстију.“ (проф. Перећ)

» Шредингерова једначина:

$$\hat{H}\Psi_I = E_I \Psi_I, \quad I = 0, 1, \dots$$

» За свако стање постоји:

- Укупна енергија: E_I
- N -електронска таласна функција $\Psi_I(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)$ и њена густина вероватноће $|\Psi_I|^2$

Основи квантне хемије

8

» Борн-Опенхајмерова апроксимација

- Параметарске функције:

$$E_I(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) \equiv E_I(\vec{R})$$

$$\Psi_I(\vec{x}|\vec{R})$$

» Површи потенцијалне енергије

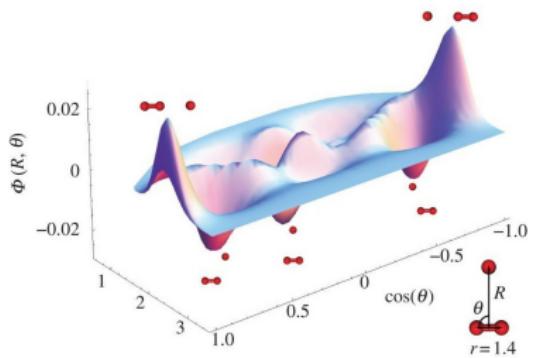
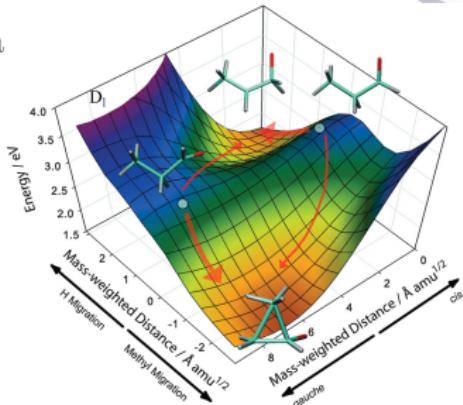
- Стационарне тачке: $\frac{\partial E_I(\vec{R})}{\partial R_A} = 0$

- Хесијан: $H_{AB} = \frac{\partial^2 E_I(\vec{R})}{\partial R_A \partial R_B}$

- Геометријска оптимизација.
- Изомери, прелазна стања.

<http://doi.org/10.1126/science.1136453>

<http://doi.org/10.1098/rsta.2012.0101>





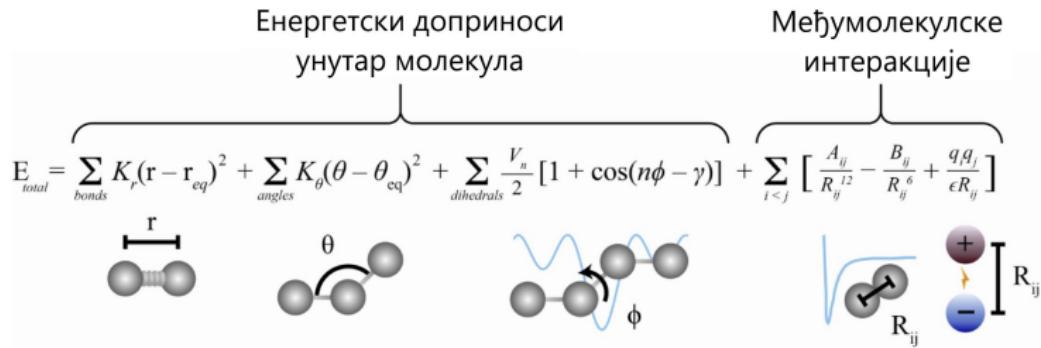
- » Циљ је решити електронску Шредингерову једначину.
- » **Ab initio** Методе које користе таласне функције:
 - Хартри-Фокова метода (HF)
 - Метода конфигурације интеракције (CI)
 - CASSCF
 - MRCI
 - CCSD(T), DLPNO-CCSD(T)
- » Теорија функционала густине (DFT)
- » Семиемпириске методе

Интермецо: Молекулска механика



10

- » Математички модел молекула: скуп кугли (атома) које на окупу држе опруге (везе).
 - » Енергија молекула се мења са променом геометрије јер се опруге опиру истезању, увијању у односу на равнотежни положај, док се саме кугле одбијају кад су превише близу.

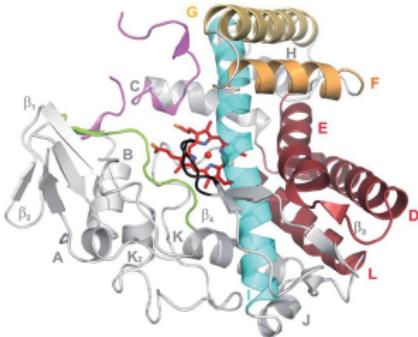


- » Потпуно занемарује електроне и не користи нити таласне функције нити електронске густине.

Интермецо: Молекулска механика

11

- » Прорачуни нису захтевни.
- » Најчешће се користи за рачунање геометрија и енергија великих биолошких молекула (протеина и нуклеинских киселина).
- » Изаберу се функционалне зависности у изразу за енергију и затим врши параметризација - додела нумеричких вредности параметрима за различите атоме.
- » AMBER, CHARMM, MM2, итд.
- » Дају добре резултате само за класе система за које су параметризоване.





- » Ab initio поступак
- » Комбинација варијационог поступка и концепта усредњене интеракције електрона у вишеелектронским системима.
- » Стања се представљају једном **Слејтеровом детерминантом:**

$$\Psi_I(\vec{x}|\vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{x}_1) & \psi_2(\vec{x}_1) & \dots & \psi_N(\vec{x}_1) \\ \psi_1(\vec{x}_2) & \psi_2(\vec{x}_2) & \dots & \psi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{x}_N) & \psi_2(\vec{x}_N) & \dots & \psi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix}$$

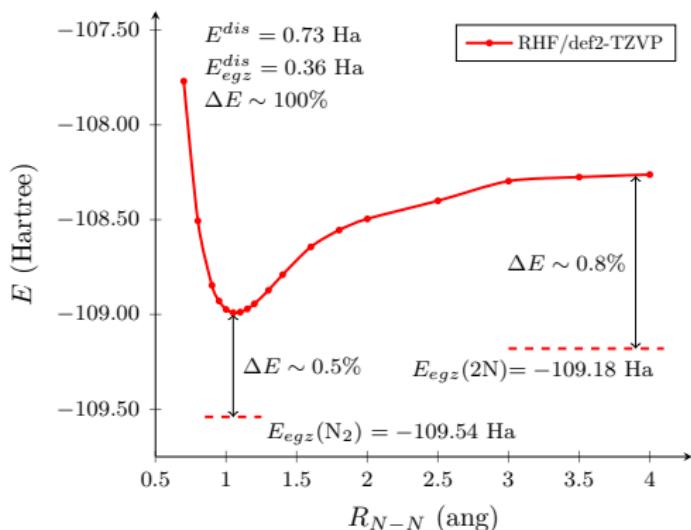
- » Једноелектронске таласне функције $\psi_I(\vec{x}_I)$ - орбитале.



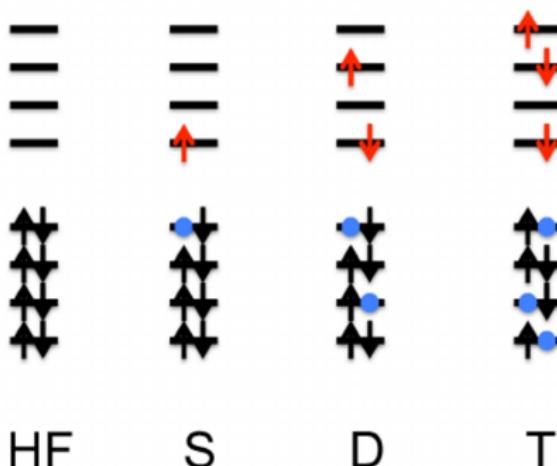
- » Добри резултати када нема велике прерасподеле на електрисања.
- » 99% укупне својствене вредности нерелативистичког хамилтонијана.
- » Међутим, погледајмо резултате за енергију везе код N_2 :
 - N_2 108,99 Ha уместо 109,54 Ha - грешка 0,5%
 - $2N$ 54,40 Ha уместо 54,59 Ha - грешка 0,35%
 - Енергија везе: 0,19 Ha (5.2 eV) уместо 0,36 Ha (9.8 eV) - грешка 47%
- » У експериментима не меримо апсолутне енергије већ **енергетске разлике!**

Хартри-Фокова метода

- » **Динамичка корелациона грешка:** услед занемаривање корелираности кретања електрона са различитим спином.
- » **Статичка корелациона грешка:** представљања електронског стања система једном Слејтеровом детерминантом.

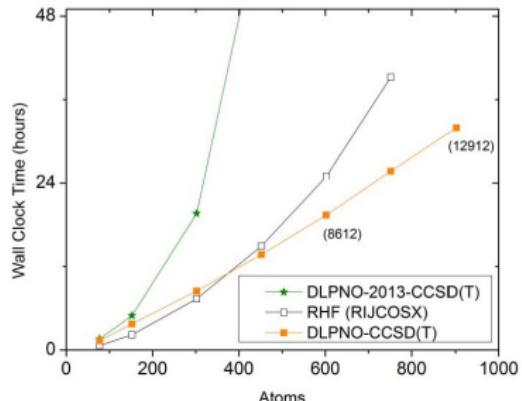
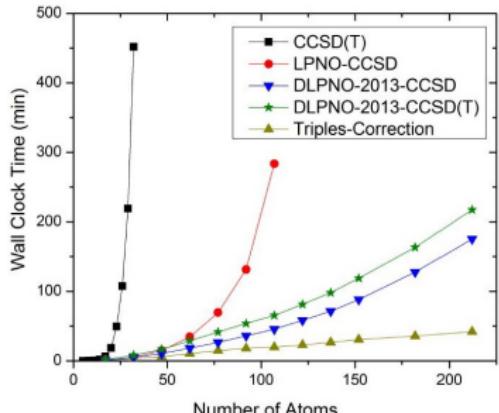


- » Разлика између Хартри-Фокове енергије добијене са комплетним базисом и егзактног решења Шредингерове једначине назива се **корелационом енергијом**.
- » Развој корелационих метода важан правац у квантној хемији.
- » CI метода:



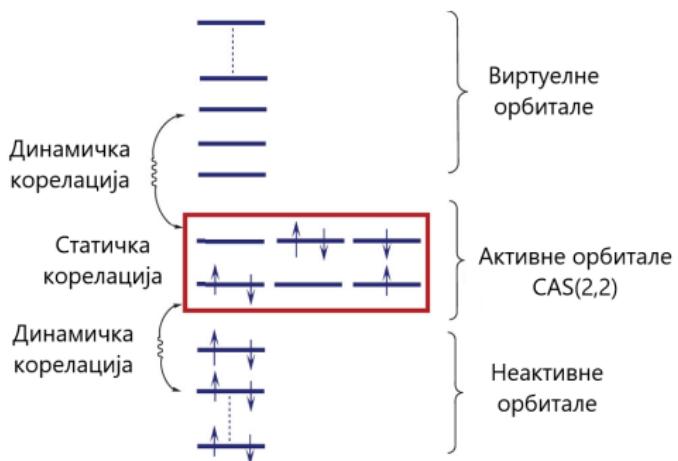
Корелационе методе

- » „Златни стандард“ CCSD(T) метода.
- » За велики број система тачност боља и од kJ/mol.
- » Компјутационо захтевна $O(N^7)$: 2 пута већи систем 128 пута више времена.
- » **Развој ефикасних апроксимација** за већ постојеће методе важан „подправац“ у квантној хемији.
- » DLPNO-CCSD(T) (корелациона енергија преко доприноса енергија електронских парова):



Корелационе методе

- » Урачунавање статичке корелације: CASSCF.
- » Урачунавање динамичке корелације: MRCl, NEVPT2, CASPT2.



Теорија функционала густине (DFT)



- » Проблем су електрон-електрон интеракције.
- » Познавање дистрибуционе функције за електронске парове би решило проблем.
- » Чувена Хохенберг-Конова теорема: није ни потребно знати ову функцију, већ је познавање електронске густине $\rho(\vec{x})$ „у принципу“ довољно да се нађе егзактна енергија основног електронског стања.
- » Али не знамо како се из $\rho(\vec{x})$ добија егзактна енергија.
- » Различити апроксимативни „функционали густине“: B3LYP, PBE, M06-2X, итд.
- » Истог нивоа сложености као Хартри-Фокова метода, али готово увек даје боље резултате.



- » Уводе се додатне апроксимације у односу на HF метод.
- » На пример: експлицитно се разматрају само валентни електрони, користе се само s и p базисне функције, занемарују се двоелектронски интеграли итд.
- » Уводе се емпириски параметри.
- » Брзе, али ограничена тачности (између MM и ab initio).
- » NDDO, INDO, AM1, PM3, итд.

- » Не можемо директно да одредимо облике орбитала.
- » Апроксимативни развој орбитала по коначном скупу познатих функција:

$$\psi_i(\vec{x}) \cong \sum_{\mu=1}^L c_{\mu i} \phi_{\mu}(\vec{x})$$

- » Овај скуп представља **базис** за дато израчунавање.
- » Слејтерове (STO) и Гаусове (GTO) атомске орбитале.
- » Минимални базис, double zeta, triple-zeta итд.
- » Поларизационе и дифузне функције.
- » Конструкција базисних скупова је још један од важних проблема у квантној хемији.



» Базиси Karlsruhe групе:

- def2-SVP double-zeta базисни скуп са једним скупом поларизационих функција
- def2-TZVP triple-zeta базисни скуп са једним скупом поларизационих функција
- def2-TZVPP triple-zeta базисни скуп са два скупа поларизационих функција – **даје сасвим добре резултате!**
- def2-QZVPD - quadruple-zeta са једним скупом поларизационих функција и дифузним функцијама

» The correlation consistent базиси:

- (aug-)cc-pVDZ
- (aug-)cc-pVTZ
- (aug-)cc-pVQZ.

Базисни скупови



» <https://www.basissetexchange.org/>

BSE — Mozilla Firefox x

https://www.basissetexchange.org/ +/-

Basis Set Exchange
Version v8.0
<https://www.basissetexchange.org/>

Basis sets: def2-TZP
Descriptor sets:
Role: orbital
Version 1 (Data from Turbomole 7.3)

BSATA

ATROBON

S	6
1	127.00000000
2	2977.0995749
3	671.2231595
4	190.68249494
5	62.295441809
6	22.05947133771
7	8.9794577628
8	2.4883892798
9	1.00000000
10	0.846999999999
11	0.33647133771
12	0.13647959797
13	49.269399519
14	12.269399517
15	3.4273972411
16	1.179525254
17	0.4164204972
18	0.14209820911
19	1.05400000
20	0.46900000
21	1.09300000

SEND

Basis Set Exchange (BSE) x

https://www.basissetexchange.org/ +/-

Basis Set Exchange Download GitHub Feedback About Help Request a Basis set

Total found: 487 basis sets

H	¹
Li	²
Be	²
Na	³
Mg	²
K	²
Ca	³
Sc	²
Ti	²
V	²
Cr	²
Mn	²
Fe	²
Co	²
Ni	²
Cu	²
Zn	²
Ga	²
Ge	²
As	²
Se	²
Br	²
Kr	²
Rb	²
Sc	²
Y	²
Zr	²
Nb	²
Mo	²
Tc	²
Ru	²
Eh	²
Pd	²
Ag	²
Cd	²
In	²
Sn	²
Bi	²
I	²
Xe	²
Ca	²
Br	²
Hf	²
Ts	²
W	²
Re	²
Os	²
Ir	²
An	²
Hg	²
Tl	²
Pb	²
Bi	²
Fe	²
At	²
Rn	²
Fr	²
Ra	²
Re	²
Db	²
Sg	²
Eh	²
Hs	²
Mt	²
Ds	²
Rg	²
Cs	²
Nb	²
Fl	²
M	²
Lv	²
Ts	²
Og	²
La	²
Ce	²
Pr	²
Nd	²
Pm	²
Sm	²
Eu	²
Gd	²
Tb	²
Dy	²
Ho	²
Er	²
Tm	²
Yb	²
Lu	²
Ac	²
Tb	²
Pa	²
U	²
Np	²
Pu	²
Am	²
Cm	²
Bk	²
Cf	²
Fm	²
Md	²
No	²
Lr	²

References for selected basis

Plain Text Get References

Selected Basis Set: def2-TZVP

Download basis set

Format ORCA Get Basis Set Advanced

Citation

- » При конкретном израчунавању треба изабрати:
 - Почетне координате свих атома у систему
 - Наелектрисање и мултиплетност система
 - Теоријски метод
 - Базисни скуп
 - Извршити израчунавање молекулске структуре, особина, енергије итд.
- » Комбинација теоријског метода и базисног скупа дефинише **модел или ниво теорије**.
- » Тачнији модел захтева више компјутерских ресурса.
- » Избор модела је важан аспект теоријског истраживања.

Примери израчунавања



Основни пример:

!HF def2-TZVP

*xyz 0 1

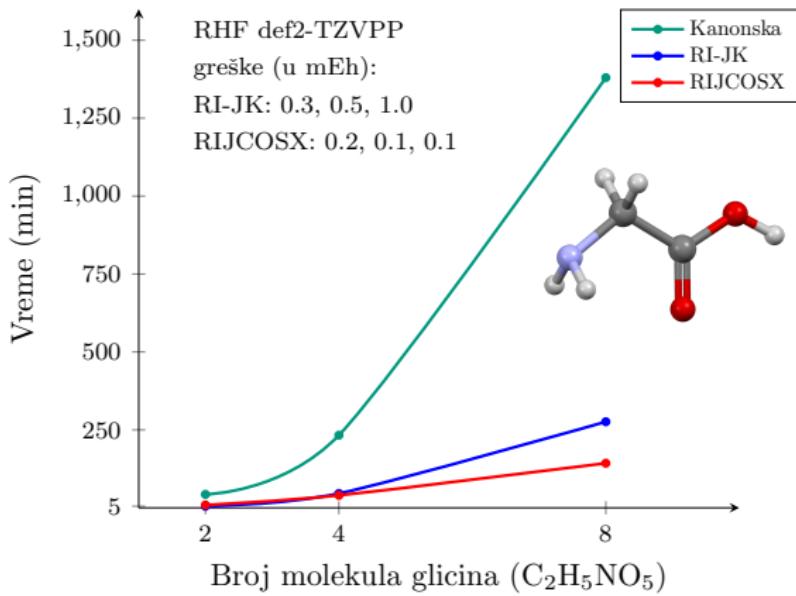
N 0 0 0

N 0 0 1.1

*

Примери израчунавања

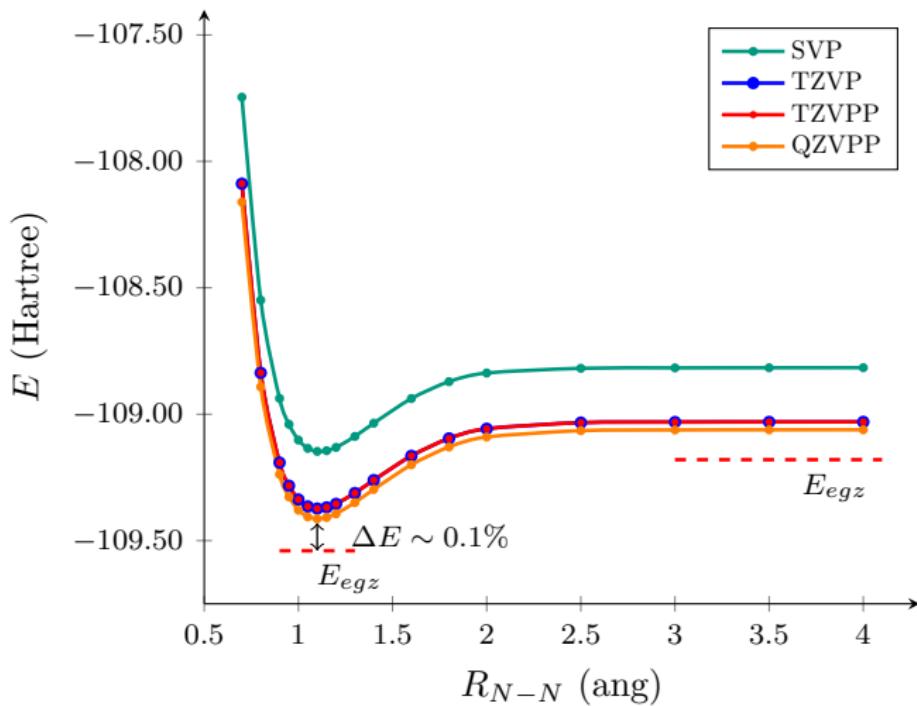
- » Апроксимација разлагање јединице (RI)
- » !HF RIJCOSX def2-TZVP def2/J



Kossmann, S., Neese, F. (2009), Chem. Phys. Lett., 481(4–6), 240–243.

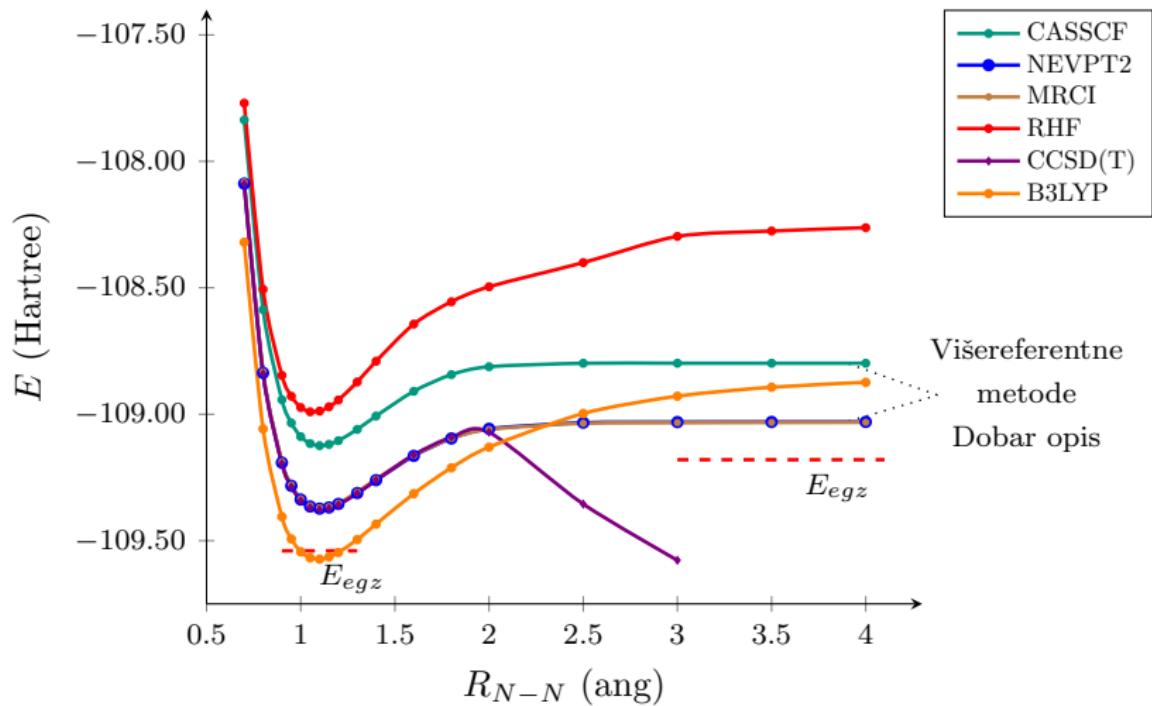
Примери израчунавања

» Потенцијалне криве за N_2 :



Примери израчунавања

» Потенцијалне криве за N_2 :





- » Које год методе да се користе, истраживач мора бити свестан да све квантно-хемијске методе дају само приближна решења.
- » У одлучивању о квалитету и поузданости квантно-хемијског рачуна ништа не може заменити пажљиво разматрање повратне информације из експеримента.

» Хвала на пажњи.