

# Úvod do počítačového modelování

*Podzimní škola teoretické a výpočetní chemie*

Theoretical chemistry

*teoretická chemie*

Computation chemistry

*výpočetní (počítačová) chemie*

Molecular modeling

*molekulové modelování*

## Cíle výpočetní chemie

1. Modelování vlastností a chování chemických systémů.
2. Na základě shody mezi experimentálními a vypočtenými výsledky můžeme interpretovat experimentální pozorování na atomární úrovni.
3. Předpověď vlastností a chování nových chemických systémů.

Experimentální a teoretické výsledky jsou mnohdy nesrovnatelné !

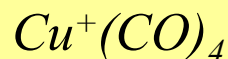
- Shoda nalezená pro určité veličiny může být pouze náhodná
- Shoda je často výsledkem kancelece chyb
- Zvětšení překryvu mezi teorií a experimentem je nutností

## Experiment

Ensemble molekul

Interakce s okolím

Zprůměrované charakteristiky

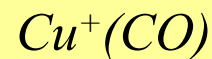


## Teorie

Izolovaná molekula v plynné fázi,  
neinteragující s okolím

Výpčty pro určitou strukturu

*Příklad*



=> Abychom mohli srovnat teorii a experiment musíme zahrnout mnoho efektů

## MODEL: Reprezentace systému

Popis elektronové struktury (molekulových orbitalů)

Aproximace v Hamiltoniánu

Aproximace ve vlnové funkci

Interakce s okolím

Popis jaderných stupňů volnosti

ZPVE

Teplotní efekty

$\Delta U$  vs.  $\Delta G$

## Problémy současného molekulového modelování

- příliš mnoho metod
- příliš mnoho funkcionalů hustoty
- příliš mnohoází
- příliš mnoho počítačů (a jejich uživatelů...)



## A PŘÍLIŠ MNOHO ČLÁNKŮ S MOLEKULOVÝM MODELOVÁNÍM !

- Jenom část z nich přináší skutečně něco nového
- Ostatní – jenom další data a šum (v lepším případě!)  
Chybné výsledky (špatně definovaný model etc.) časté !
- Spolehlivost výsledků molekulového modelování je těžké posoudit  
(pro „neodborníka“)

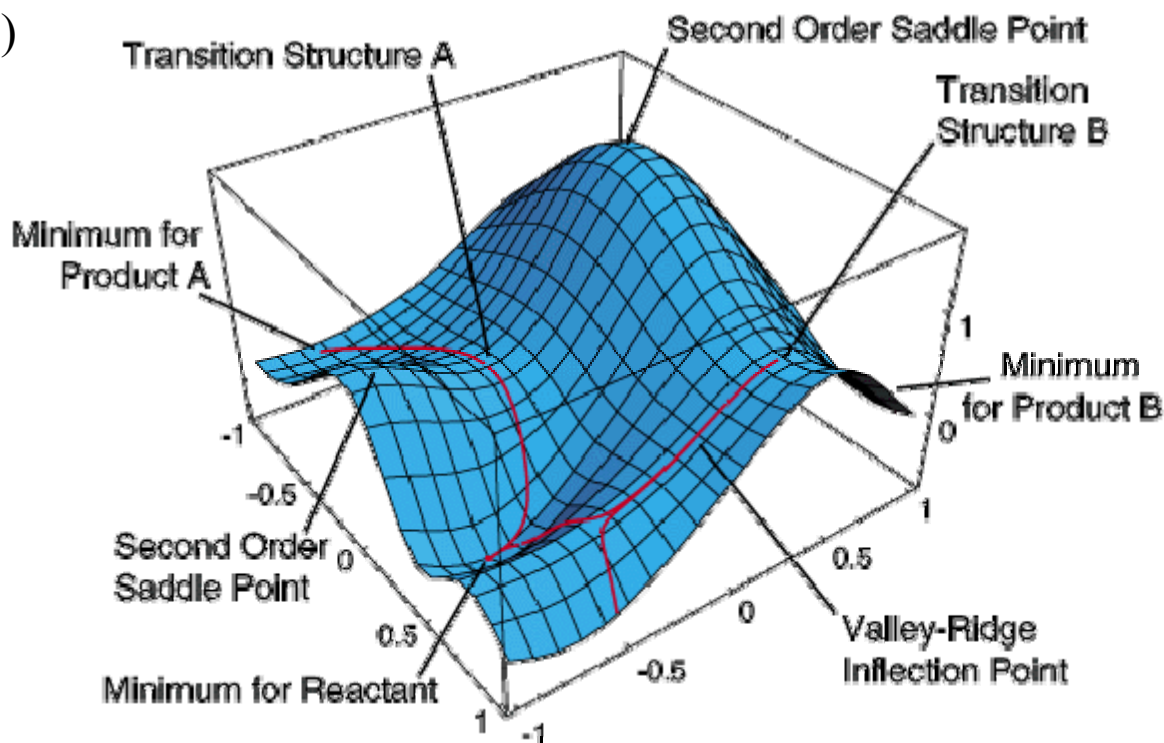


Schopnost posouzení spolehlivosti použitých modelů se stává nutností.

# Hyperplocha potenciální energie

(PES = Potential Energy Surface)

- Klíčový pojem v molekulovém modelování
- Je důsledkem Bornovi-Oppenheimerovi aproximace
- Zobrazuje energii jako funkci geometrie molekul – mnoho-dimenzionální ( $3N-5$ ).  
Zobrazujeme řezy PES.
- Řada chemicky relevantních problémů je ve vztahu k PES.
- PES obsahuje informace o geometrii molekul
- Určuje dynamiku atomových jader (vibrace, reaktivita)
- **Prakticky vždy (ve výpočetní chemii) musíme mít určitou informaci o PES dříve než můžeme počítat cokoliv dalšího**



# Bornova-Oppenheimerova aproximace

Separace pohybu jader a elektronů – v důsledku rozdílných hmotností

Atomová jádra považujeme za stacionární -

Elektrony se pohybují v potenciálu jader o souřadnicích  $R$ :

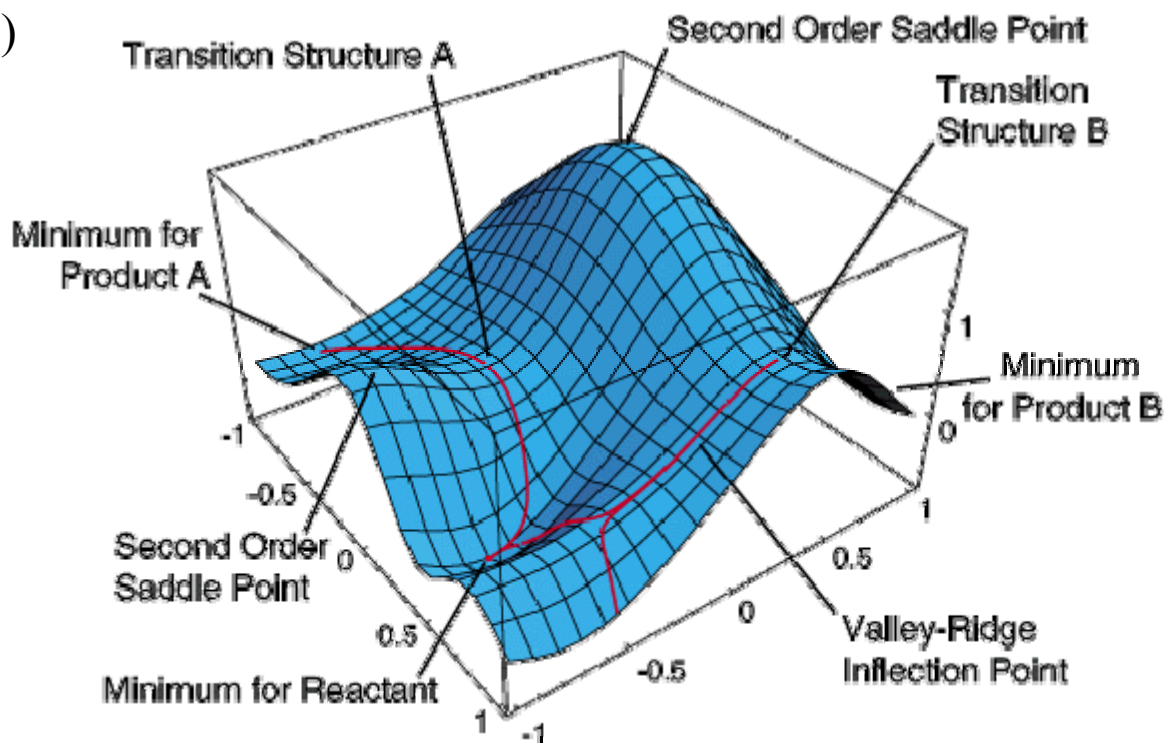
$$\hat{H} \Psi_i(r, R) = E_i(R) \Psi_i(r, R)$$

Hyperplocha potenciální energie

# Hyperplocha potenciální energie

(PES = Potential Energy Surface)

- Klíčový pojem v molekulovém modelování
- Je důsledkem Bornovi-Oppenheimerovi aproximace
- Zobrazuje energii jako funkci geometrie molekul – mnoho-dimenzionální ( $3N-5$ ).  
Zobrazujeme řezy PES.
- Řada chemicky relevantních problémů je ve vztahu k PES.
- PES obsahuje informace o geometrii molekul
- Určuje dynamiku atomových jader (vibrace, reaktivita)
- **Prakticky vždy (ve výpočetní chemii) musíme mít určitou informaci o PES dříve než můžeme počítat cokoliv dalšího**



→ Jakým způsobem popíšeme bod (body) na PES ? →

## Podzimní škola výpočetní chemie

Kvantová chemie

DFT

Molekulová mechanika

QM-MM

Elektronicky vzbuzené stavy

**Popis PES**

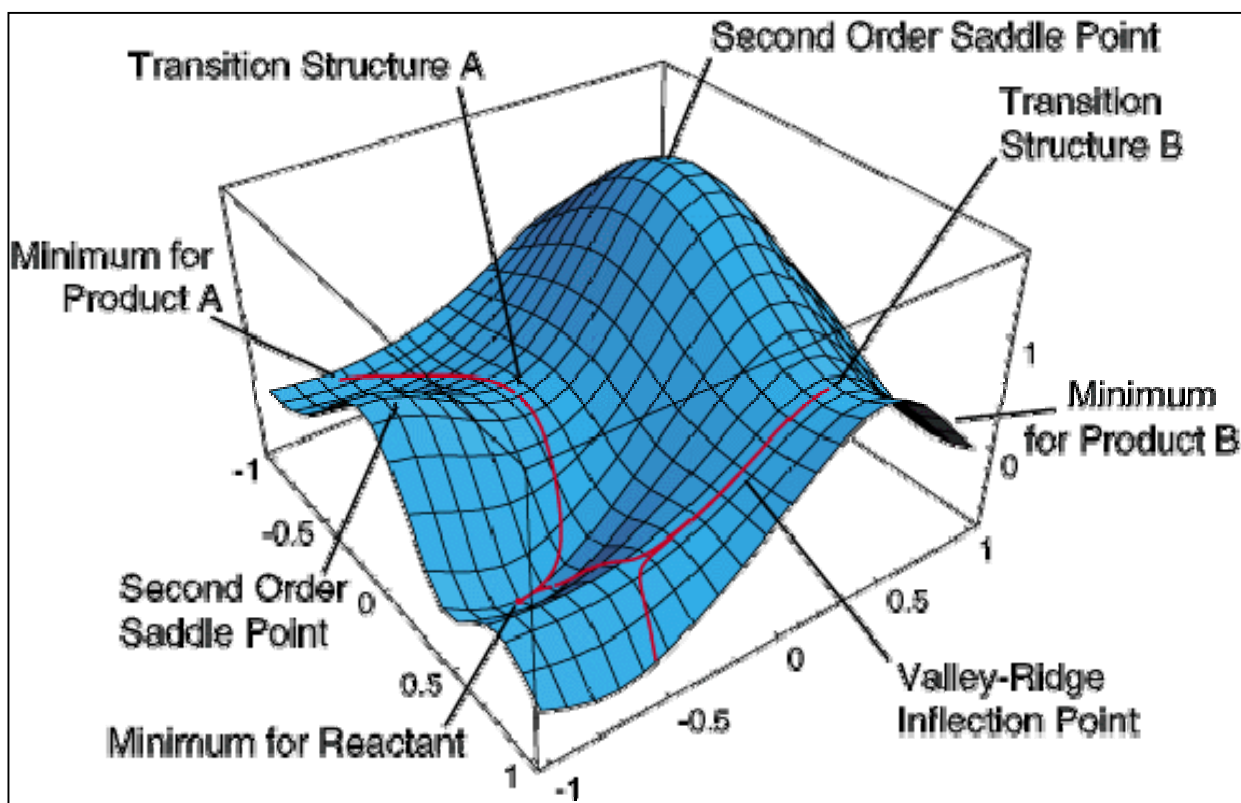
Molekulová dynamika

Rotace a vibrace molekul

Molekulové vlastnosti

Termodynamické vlastnosti

**Vlastnosti PES**



## MODEL

“A set of simplifying approximations adopted for the description of a specific system”

- (i) A set of atomic nuclei representing the system
  - (ii) A set of constraints applied  
(*boundary conditions, geometry constraints, etc.*)
  - (iii) Number of electrons explicitly treated
  - (iv) Interaction potentials between particles in the system
- 
- MODEL**
- METHOD**

It depends on particular system investigated

## METHODS

Hierarchy based on a *number of electrons explicitly treated*:

- |                             |  |
|-----------------------------|--|
| 1) no electrons             | Inter-atomic potential functions ( <b>IPF</b> )<br><i>(force field, molecular mechanics)</i>                         |
| 2) valence electrons only   | Semi-empirical methods ( <i>NDO, AM1, PM3</i> )<br><i>Ab initio</i> with pseudopotentials<br><i>(plane-wave DFT)</i> |
| 3) all electrons considered | <i>Ab initio (Hartre-Fock, post-HF, DFT)</i>   |

# METHODS

Hierarchy based on a *number of electrons explicitly treated*:

1) no electrons

**Inter-atomic potential functions (IPF)**  
*(force field, molecular mechanics)*

## Inter-atomic potential functions

Electrostatic interaction

- polarizable potentials
- *core-shell model - ion-pair potential*

$$1/2 k_2 r^2 + 1/24 k_4 r^4$$

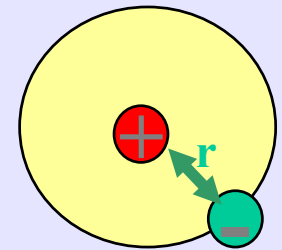
Two-body

- Buckingham potential

$$A \exp(-r/\rho) - C r^{-6}$$

Three-body

$$1/2 k_2 (q - q_0)^2 + 1/6 k_3 (q - q_0)^3 + 1/2 k_4 (q - q_0)^4$$



## METHODS

Hierarchy based on a *number of electrons explicitly treated*:

1) no electrons

**Inter-atomic potential functions (IPF)**  
*(force field, molecular mechanics)*

### **Inter-atomic potential functions**

Advantages

- computationally simple and cheap
- large number of atoms in model
- molecular dynamics - effect of temperature

Disadvantages

- reliability
- chemical reactions

## METHODS

Hierarchy based on a *number of electrons explicitly treated*:

1) no electrons

Inter-atomic potential functions (**IPF**)  
(*force field, molecular mechanics*)

2) valence electrons only

**Semi-empirical methods** (*NDO, AM1, PM3*)

### **Semi-empirical methods**

- rarely used for zeolite modeling
- suitability questionable

## METHODS

Hierarchy based on a *number of electrons explicitly treated*:

- |                             |  |
|-----------------------------|--|
| 1) no electrons             | Inter-atomic potential functions ( <b>IPF</b> )<br><i>(force field, molecular mechanics)</i>                         |
| 2) valence electrons only   | Semi-empirical methods ( <i>NDO, AM1, PM3</i> )<br><i>Ab initio with pseudopotentials</i><br><i>(plane-wave DFT)</i> |
| 3) all electrons considered | <i>Ab initio (Hartre-Fock, post-HF, DFT)</i>   |