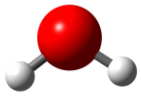
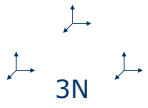
Geometrie molekul

Reprezentace molekul v prostoru

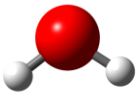
- kartézský systém 3N
  - N je počet jader
- vnitřní souřadnice 3N-6

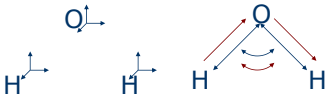




Popis molekul ve 3D

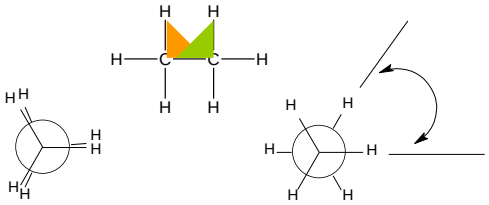
- stačí jen souřadnice?
- chybí definice atomů – protonové číslo, značka
- vnitřní souřadnice – nesmí chybět i topologická informace



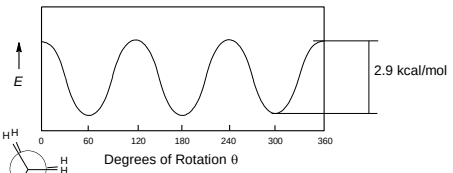


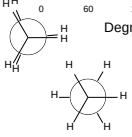
Torzní úhel

- mezirovinný úhel



Motivace I

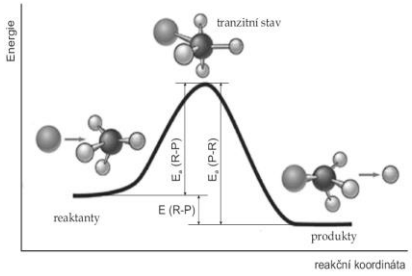




$$E = \frac{k_t}{2}\left(1+\cos\left(n\phi-\phi_0\right)\right)$$

$n = 3$
$\phi_0 = 180.0°$
$k_t = 2.9/2$

Motivace II



Aproximace

Born-Oppenheimerova

$$\Psi_{tot}(\mathbf{r},\mathbf{R}) = \Psi_{jad}(\mathbf{R})\Psi_{el}(\mathbf{r};\mathbf{R}) \qquad H_{el}\Psi_{el} = E\Psi_{el}$$

parametr

elektronická Sch. r.

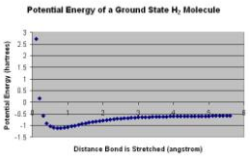
zanedbání relativistických efektů, spin-orbitální vazby, spin elektronů a jader

$$H_{el} = -\frac{1}{2}\sum_i \Delta_i + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i,A}\frac{Z_A}{r_{iA}}$$

Born-Oppenheimerova aproximace

oddělení elektronického a jaderného pohybu

kvantové elektrony x klasická jádra

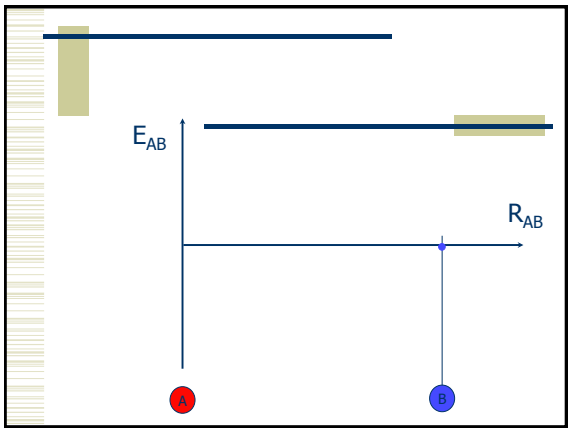


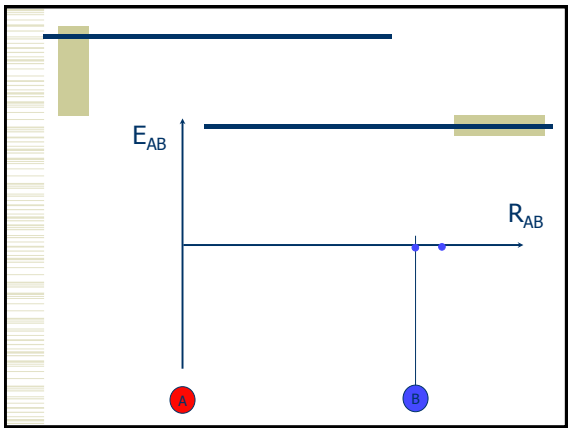
$$E = f(\mathbf{R})$$

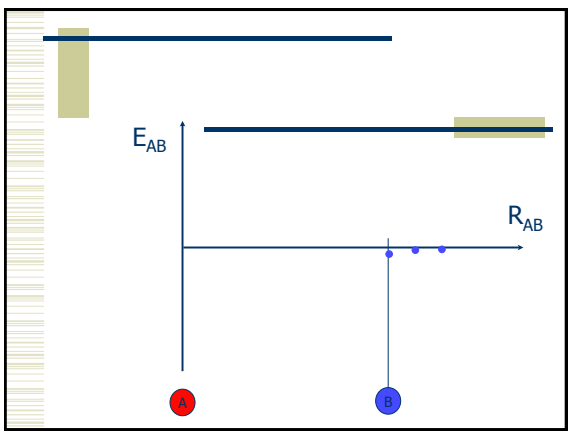
aparát klasické fyziky

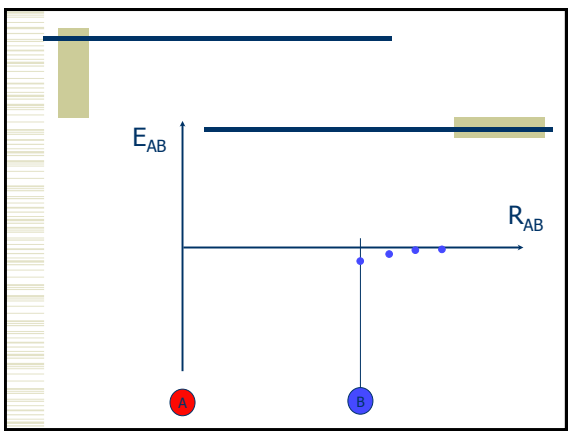
molekulová mechanika

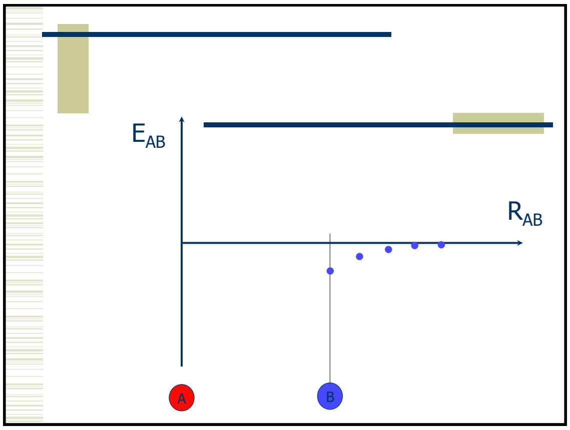
(empirický potenciál, FF)

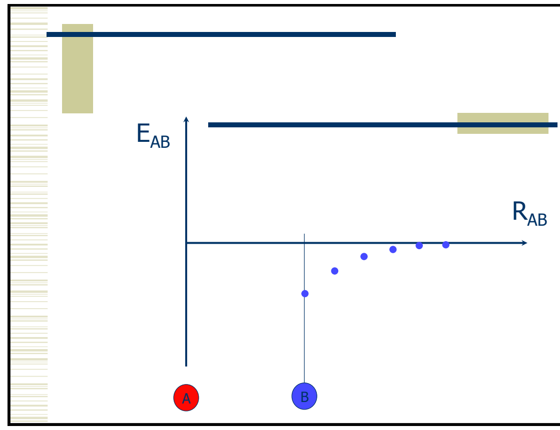


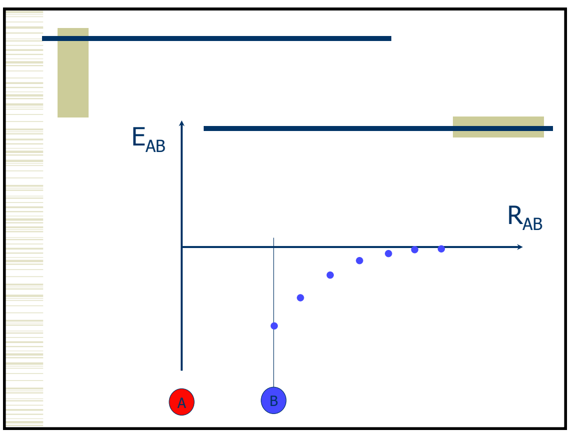


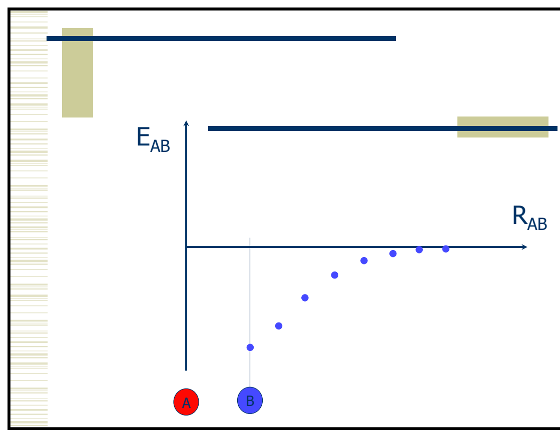


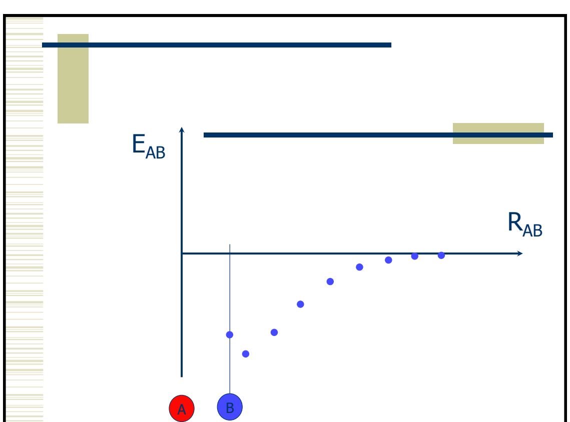


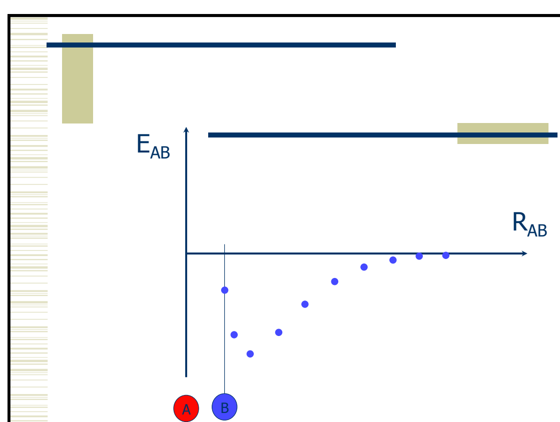

E_{AB}
R_{AB}
A
B

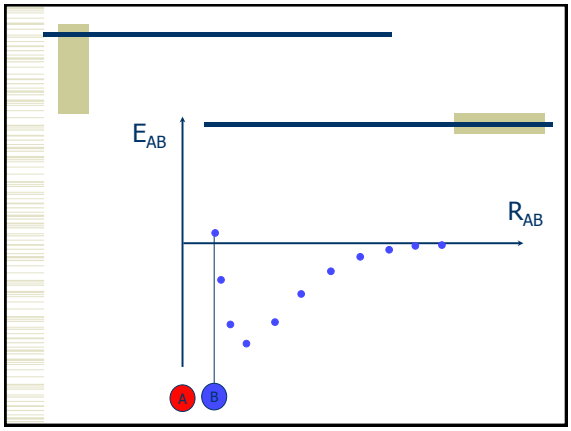

E_{AB}
R_{AB}
A
B

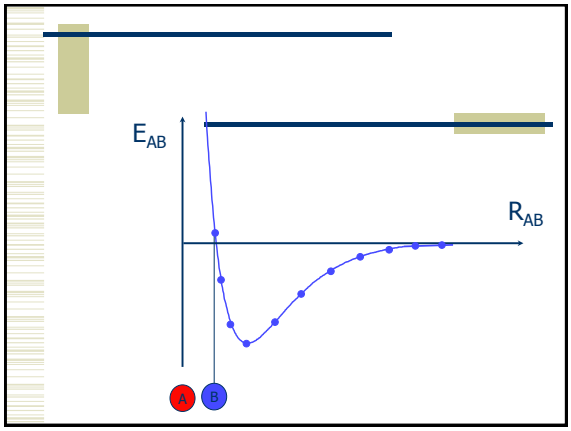

E_{AB}
R_{AB}
A
B


E_{AB}
R_{AB}
A
B


E_{AB}
R_{AB}
A
B

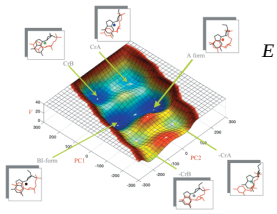

E_{AB}
R_{AB}
A
B





PES

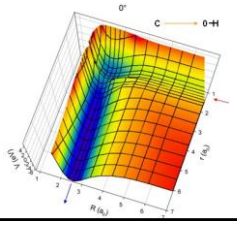
- Potential energy (hyper)surface
  - Složitější systém
  - Konformační pohyby

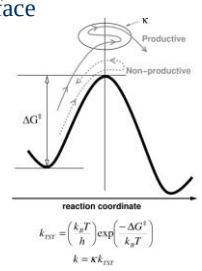


$$E = E(x_1, x_2, ..., x_{3N-1}, x_{3N})$$

PES

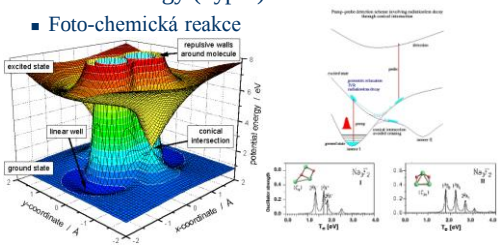
- Potential energy (hyper)surface
  - Chemická reakce





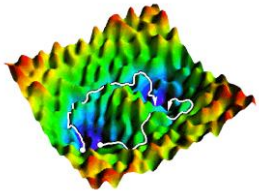
PES

- Potential energy (hyper)surface
  - Foto-chemická reakce



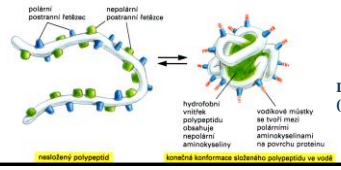
PES

- Potential energy (hyper)surface
  - biomakromolekuly



Terciální struktura

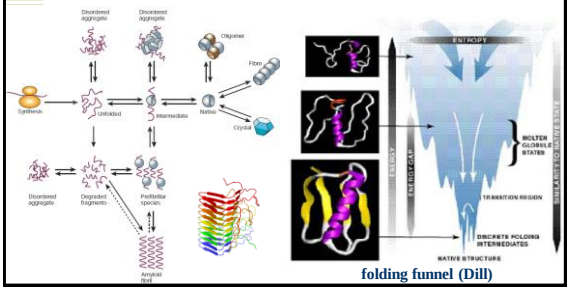
- aby protein mohl vykonávat svou funkci musí se složit (to fold) do určité, často unikátní, 3D struktury
- skládání (folding) proteinů
  - zcela zásadní role nekovalentních interakcí
  - kolaps hydrofóbního jádra proteinu
  - skládání nerealizuje žádný buněčný systém (Anfinsen) – pozor, výjimky …



skládání ⇌ denaturace

Levinthal's paradox (1969)

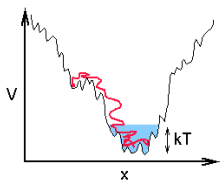
Skládání proteinů



folding funnel (Dill)

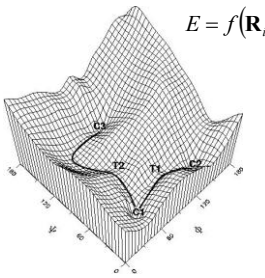
PES

- Potential energy (hyper)surface
  - Sampling – rare event

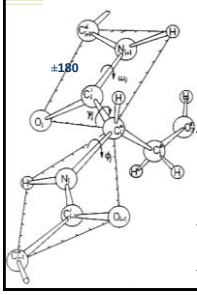


PES

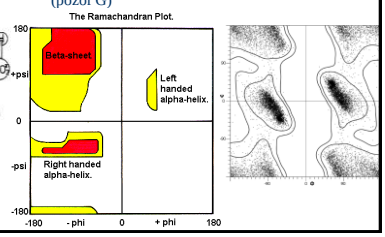
$$E = f(\mathbf{R}_i)$$



Ramachandranův diagram

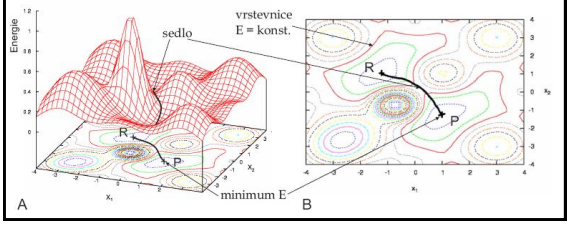


Ramachandranův diagram ukazuje možné konformace ϕ a ψ dihedrálů polypeptidů (pozor G)



Hyperplocha potenciální energie

Obrázek 6.1: Panel A ukazuje plochu potenciální energie E závislou na dvou proměnných x_1 a x_2, vedlejší panel zobrazuje tutéž plochu ve formě mapy. Bod R představuje reaktanty a bod P produkty.



Zajímavé body

$$\frac{\partial E}{\partial x_i} = 0,$$

stacionární body

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 x_2} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 x_n} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial x_2 x_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_2^2} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial x_2 x_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 E}{\partial x_n x_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_n x_2} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial x_n^2} \end{pmatrix}$$

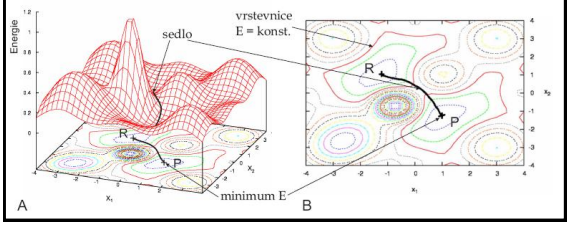
Hessova matice (křivost)

$$\begin{pmatrix} \lambda_1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \lambda_n \end{pmatrix}$$

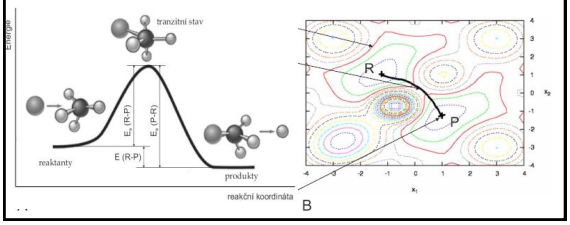
vlastní čísla Hessovy matice

Hyperplocha potenciální energie

Obrázek 6.1: Panel A ukazuje plochu potenciální energie E závislou na dvou proměnných x_1 a x_2, vedlejší panel zobrazuje tutéž plochu ve formě mapy. Bod R představuje reaktanty a bod P produkty.

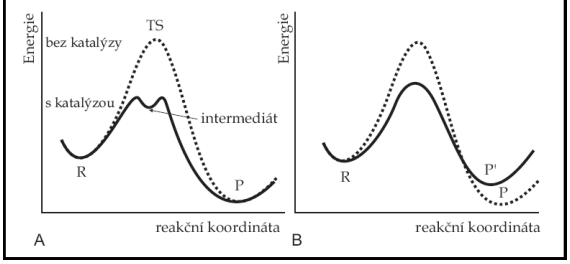


Hyperplocha potenciální energie

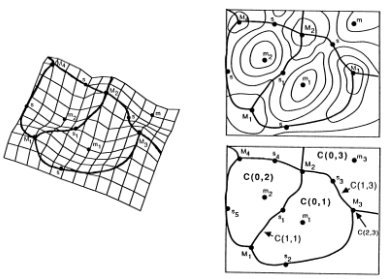


Chemie – turistika na hyperplochách

Obrázek 6.3: Panel A ukazuje srovnání reakční koordináty nekatalyzované reakce (přerušované) s reakční koordinátou za přítomnosti katalyzátoru, jehož přítomnost vede ke snížení aktivační bariéry a tedy ke zvýšení rychlosti reakce. Panel B ukazuje srovnání dvou reakčních cest z reaktantu R do údolí produktů P' a P. Termodynamiky jsou výhodnější produkty P, ale bude-li bariéra pro přechod z R do P oproti bariéře R-P' výrazně vyšší, bude pozorován vznik produktů P'. V takovém případě jde o kineticky řízenou reakci.



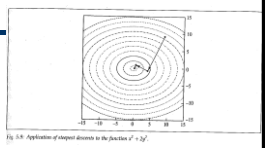
PES



optimalizace geometrie

- hledání nejbližšího minima
- hledání globálního minima
  - PES je komplexní, problém lokálního uzavření
  - metody prohledávání PES

nejbližší minimum



- optimalizace
  - simplexová metoda
  - s využitím gradientů
  - s využitím znalosti křivosti
- kde začít?
  - chemická intuice
  - problém lokálního uzavření

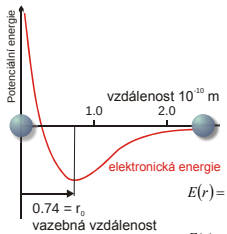
komplexnější prohledávání

- Monte Carlo
- genetické algoritmy
- vzorkování fázového prostoru
  - přidali jsme i kin. energii (umožňuje překonávat bariéry)

máme minimum!

- Další analýza
  - křivost v okolí, E ve všech směrech roste

Harmonický oscilátor



využijeme Taylorův rozvoj energie v minimu

$$f(x)=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{f^{(n)}(a)}{n!}(x-a)^n.$$

$$E(r)=E(r_o)+\frac{1}{1!}\frac{\partial E(r_0)}{\partial r}(r-r_0)+\frac{1}{2!}\frac{\partial^2 E(r_0)}{\partial r^2}(r-r_0)^2+\ldots$$

$$E(r)=\frac{k}{2}(r-r_o)^2$$

Harmonický oscilátor

$$\hat{H}=\frac{\hat{p}^2}{2m}+\frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2$$

analogie

$$(a^2-b^2)=(a+b)(a-b)$$

$$(a^2+b^2)=(a+ib)(a-ib),\quad i^2=-1$$

$$\hat{a}=\frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}(\hat{p}-i\omega m\hat{x})$$ anihilační operátor

$$\hat{a}^+=\frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}(\hat{p}+i\omega m\hat{x})$$ kreační operátor

Harmonický oscilátor

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2 = \hbar\omega\left(\hat{a}^+\hat{a} + \frac{1}{2}\right)$$

stačí najít řešení: $\hat{a}^+\hat{a},\ \hat{a}^+\hat{a}|\psi_\lambda\rangle = \lambda|\psi_\lambda\rangle$

$$\langle\psi_\lambda|\hat{a}^+\hat{a}|\psi_\lambda\rangle = \langle\hat{a}\psi_\lambda|\hat{a}\psi_\lambda\rangle = \lambda \geq 0$$

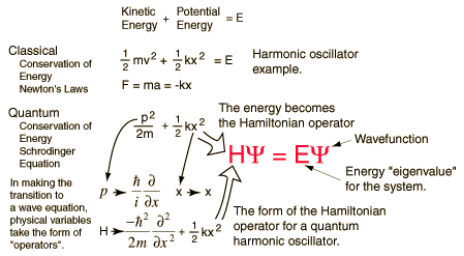
$$\hat{a}\hat{a}^+\hat{a}|\psi_\lambda\rangle = (\hat{a}^+\hat{a}+1)\hat{a}|\psi_\lambda\rangle = \lambda\hat{b}|\psi_\lambda\rangle \qquad [\hat{a}^+,\hat{a}] = \hat{a}^+\hat{a} - \hat{a}\hat{a}^+ = 1$$

$$\hat{a}^+\hat{a}|\hat{a}\psi_\lambda\rangle = (\lambda-1)|\hat{a}\psi_\lambda\rangle$$

stav $|\psi_\lambda\rangle$ vlastní číslo λ

$|\hat{a}\psi_\lambda\rangle$ $\lambda - 1$ anihilační operátor

Harmonický oscilátor lehčeji



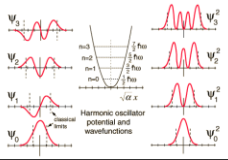
http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/HBASE/hframe.html

Harmonický oscilátor

$$\lambda = 0, 1, \ldots$$

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n = 0, 1, \ldots$$

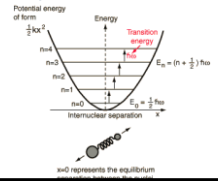
kvantování



$$\lambda = 0$$

$$E_n = \frac{1}{2}\hbar\omega = \frac{1}{2}h\nu$$

energie zákl. vibračního stavu



Harmonický oscilátor - důsledky

- řešení $E_n = (n+1/2)h\nu = (n+1/2)\hbar\left(\frac{k}{m_{eff}}\right)^{1/2}$
- povolené přechody jen mezi sousedními hladinami $\Delta n = \pm 1$

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = h\nu = \hbar\left(\frac{k}{m_{eff}}\right)^{1/2} \qquad \nu = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{k}{m_{eff}}\right)^{1/2}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c}\left(\frac{k}{m_{eff}}\right)^{1/2}$$

odtud lze spočítat k

vibrační analýza

- optimalizace geometrie
- výpočet Hessovy matice **H**
- silové konstanty ~ vibrační frekvence!

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_n} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_2^2} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial x_n \partial x_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 E}{\partial x_n \partial x_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_n \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial x_n^2} \end{pmatrix}$$

$$H_{ij}^m = \frac{H_{ij}}{\sqrt{M_i M_j}}$$

mass-weighted hessian - diagonalizace dává k/m

vibrační analýza – další souvislosti

- Aparát statistické termodynamiky dovoluje výpočet termodynamických funkcí z partiční funkce Q (např. $G = -k_B T \ln Q_{NPT}$)
- Partiční funkci molekuly získáme ze znalosti – hmotnosti, rotační konstanty (geometrie) a vibračních frekvencí

výpočty ΔG

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$ ← přes partiční funkci, statistická termodynamika

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

$$\Delta U = \Delta E^{el} + \Delta E^{ZPVE}$$

↑ výpočet vibračních frekvencí

QCh – např. CBS

vibrační analýza

- Dovoluje vypočítat
  - IR, Ramanova spektra molekul
    - pozor: empirické škálování frekvencí, anharmonicita
  - Termodynamické vlastnosti systému
  - *Kinetiku chemických procesů (dva/tři body na PES – R/P a TS)*

Scaling Frequencies and Zero-Point Energies

Frequencies computed with methods other than Hartree-Fock are also scaled to similarly eliminate known systematic errors in calculated frequencies. The followng table lists the recommended scale factors for frequencies and for zero-point energies and for use in computing thermal energy corrections (the latter two items are discussed later in this chapter), for several important calculation types:†

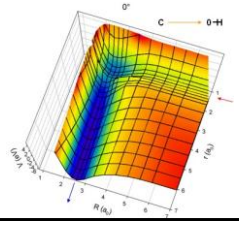
	Scale Factor	
Method	Frequency	ZPE/Thermal
HF/3-21G	0.9085	0.9409
HF/6-31G(d)	0.8929	0.9135
MP2(Full)/6-31G(d)	0.9427	0.9646
MP2(FC)/6-31G(d)	0.9434	0.9676
SVWN/6-31G(d)	0.9833	1.0079
BLYP/6-31G(d)	0.9940	1.0119
B3LYP/6-31G(d)	0.9613	0.9804

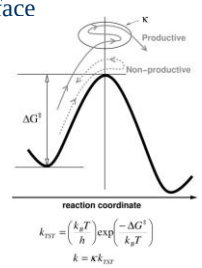
chemické reakce

- lokalizace nejen R a P, ale i TS, který je spojuje
- vibrační analýza TS (vlastní vektor s im. frekvencí „spojuje“ R a P)

PES

- Potential energy (hyper)surface
  - Chemická reakce





$$k_{TST} = \left(\frac{k_B T}{h}\right)\exp\left(\frac{-\Delta G^{\ddagger}}{k_B T}\right)$$

$$k = \kappa k_{TST}$$

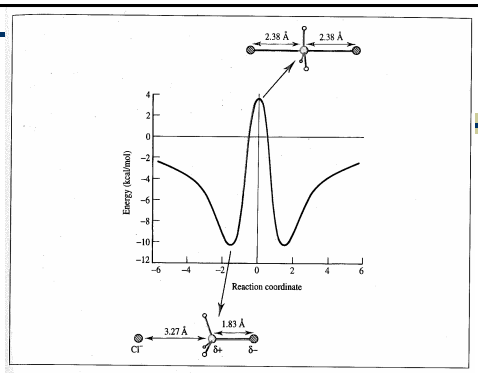


*Fig. 5.21: The energy profile for the gas-phase Cl⁻ + MeCl reaction. (Adapted in part from Chandrasekhar J, S F Smith and W L Jorgensen 1985. Theoretical Examination of the S_N2 Reaction Involving Chloride Ion and Methyl Chloride in the Gas Phase and Aqueous Solution. Journal of the American Chemical Society **107**:154–163.)*

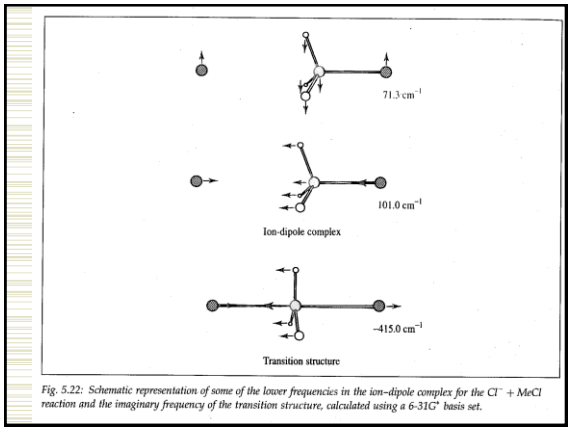


Fig. 5.22: Schematic representation of some of the lower frequencies in the ion–dipole complex for the $Cl^- + MeCl$ reaction and the imaginary frequency of the transition structure, calculated using a 6-31G basis set.*

Komplikovanost PES – něco z domu

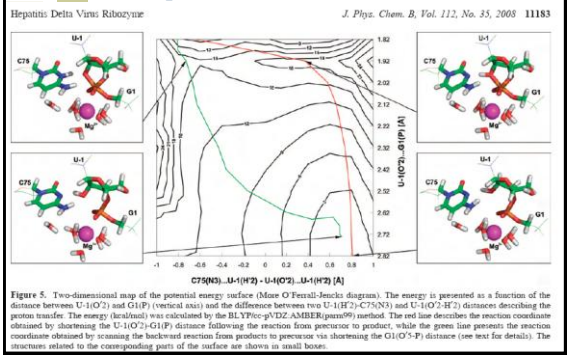
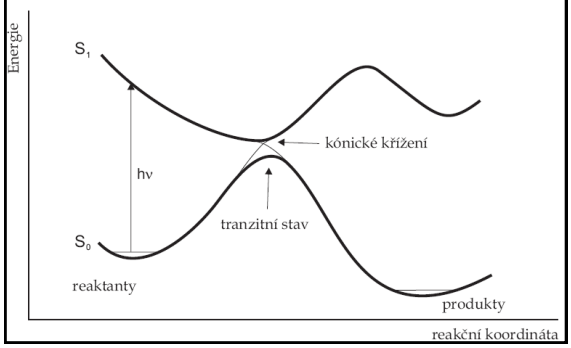


Figure 5. Two-dimensional map of the potential energy surface (More O'Ferrall-Jencks diagram). The energy is presented as a function of the distance between U-1(O'2) and G1(P) (vertical axis) and the difference between two U-1(H'2)-C75(N3) and U-1(O'2-H'2) distances describing the proton transfer. The energy (kcal/mol) was calculated by the BLYP/cc-pVDZ.AMBER(parm99) method. The red line describes the reaction coordinate obtained by shortening the U-1(O'2)-G1(P) distance following the reaction from precursor to product, while the green line presents the reaction coordinate obtained by scanning the backward reaction from products to precursor via shortening the G1(O'5-P) distance (see text for details). The structures related to the corresponding parts of the surface are shown in small boxes.

Obrázek 6.4: Princip fotochemických reakcí spočívá v převedení reaktantů ze základního stavu do stavu excitovaného, který může přes kónické křížení relaxovat do údolí produktů.



Fotochemie