

# Computeranwendung in der Chemie Informatik für Chemiker(innen)

## 10. Innere Koordinaten/Kraftfelder

# Grundlagen

- Kartesische Koordinaten beschreiben Molekülstruktur und Lage des Moleküls im Raum
- 3 Koordinaten pro Atom,  $3N$  Koordinaten
- Struktur von Molekül unabhängig von Lage im Raum
  - Invarianz gegenüber Rotation und Translation

# Äußere Freiheitsgrade

Äußere Freiheitsgrade beschreiben Lage im Raum bei fixer Struktur

- Translation
  - 3 Freiheitsgrade
  - x, y und z Koordinate des Masseschwerpunktes
- Rotation
  - 3 Freiheitsgrade (für nichtlineare Moleküle)
  - Drehwinkel um Trägheitsachsen

# Innere Freiheitsgrade

Beschreiben die Struktur des Moleküls

- $3N - 6$  innere Freiheitsgrade (für nichtlineare Moleküle)
- Bindungsabstände
- Bindungswinkel
- Torsionswinkel
- Out-of-plane Winkel

# Beispiel – Lineares Molekül



$N=2$

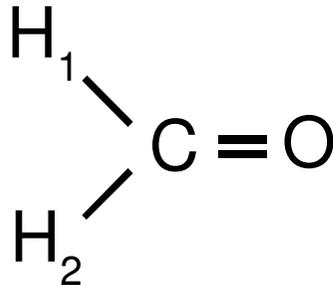
6 Freiheitsgrade

3 Translationsfreiheitsgrade

2 Rotationsfreiheitsgrade (senkrecht zur Molekülachse)

1 Innerer Freiheitsgrad (C-O Abstand)

# Beispiel - Formaldehyd



N=4, 12 Freiheitsgrade

3 Rotations-, 3 Translationsfreiheitsgrade

6 Innere Freiheitsgrade

- 3 Bindungsabstände: C-O, C-H<sub>1</sub>, C-H<sub>2</sub>
- 3 Bindungswinkel: H<sub>1</sub>-C-O, H<sub>2</sub>-C-O, H<sub>1</sub>-C-H<sub>2</sub>
- Alternative: 2 Bindungswinkel + Out-of-plane Winkel

# Kraftfelder

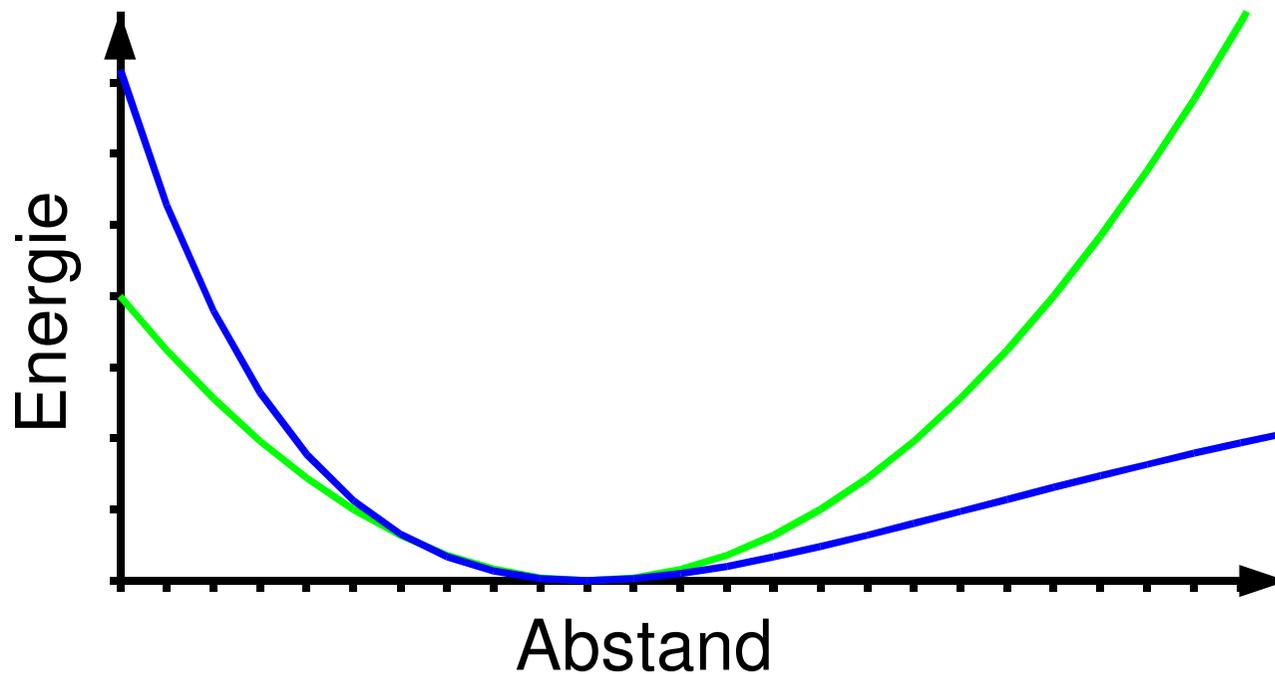
Kraftfelder beschreiben die potentielle Energie von Molekülen mittels klassischer Mechanik

- Molekül aus Punktmassen (Atome) und Wechselwirkungsterme („Federn“)
- Kraftfeld wird definiert durch
  - funktionale Form
  - Parameter

# Wechselwirkungsterme

- Beschreiben potentielle Energie in Abhängigkeit von Molekülstruktur z.B.
  - Bindungslängen
  - Bindungswinkel
  - Torsionswinkel
  - van der Waals Wechselwirkungen
  - Elektrostatische Wechselwirkungen

# Bindungswechselwirkung



Harmonisch:  $E = k(r - r_0)^2$

Morse:  $E = k_1(1 - \exp(-k_2 * (r - r_0)))^2$

# Beispiel für Kraftfeld

$$E_{\text{pot}} = E_{\text{Bindung}} + E_{\text{Winkel}} + E_{\text{Torsion}} + E_{\text{Out-of-plane}} + E_{\text{Bond-Bond}} \\ + E_{\text{Angle-Angle}} + E_{\text{Bond-Angle}} + E_{\text{non-bonded}}$$

$$E_{\text{Bindung}} = \sum_i [K_{2i} (b_i - b_{i0})^2 + K_{3i} (b_i - b_{i0})^3 + K_{4i} (b_i - b_{i0})^4]$$

$$E_{\text{Winkel}} = \sum_i [H_{2i} (\theta_i - \theta_{i0})^2 + H_{3i} (\theta_i - \theta_{i0})^3 + K_{4i} (\theta_i - \theta_{i0})^4]$$

$$E_{\text{Torsion}} = \sum_i [V_1 [1 - \cos(\phi_i - \phi_{i0})] + V_2 [1 - \cos(2\phi_i - \phi_{i0})] + V_3 [1 - \cos(3\phi_i - \phi_{i0})]]$$

$$E_{\text{Out-of-plane}} = \sum_i k_i \chi_i^2$$

$$E_{\text{Bond-Bond}} = \sum \sum F_{bb'} (b - b_0) (b' - b'_0)$$

$$E_{\text{non-bonded}} = \sum_{i > j} \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}} + \sum \left( \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{A_{ij}}{r_{ij}^6} \right)$$

# Kraftfelder

- Kraftfelder sind empirisch
  - Funktionaler Zusammenhang
  - Parameter
- Parameter werden an vorhandene Daten angepaßt
  - Experimentelle Daten
  - Ergebnisse theoretischer Berechnungen
- Verschiedene Kraftfelder für unterschiedliche Zielsetzungen, Beispiele:
  - Amber
  - CFF91

# Kraftfeldberechnungen

- Wahl von Kraftfeld/Parameter
- Festlegung von Atomtypen
  - Parameter je nach Bindungstyp, z.B. Kohlenstoff  $sp^3$ , Kohlenstoff  $sp^2$ , Kohlenstoff im aromatischen Ring
- Festlegung von Atomladungen
- Festlegung von Wechselwirkungen (Bindungen, Winkel, ...)

# Kraftfelder

Ergebnisse nur sinnvoll, wenn korrekte Parameter verwendet werden

„Garbage in – Garbage out“!

Oftmals Parameter für Problem nicht vorhanden

- Transfer von ähnlichen Parametern
- Gefahr von fehlerhaften Ergebnissen

# Vorteile/Nachteile von Kraftfeldern

## Vorteile:

- Berechnungen sehr schnell
- Behandlung von großen Systemen möglich
  - Festkörper
  - Proteine

## Nachteile:

- Empirisch, Parameter notwendig
- Genauigkeit schwer einschätzbar
- Chemische Reaktionen schwer zu beschreiben

# Behandlung großer Systeme

- Van der Waals- und Coulomb-Wechselwirkung problematisch, da hohe Anzahl an Termen zu behandeln
  - Lösung: Abschneidekriterien, Berechnung wird für weit entfernte Atome unterdrückt
- Festkörper
  - Periodische Randbedingungen (Elementarzelle wird unendlich oft wiederholt)
  - „Cluster-Ansatz“ (endlicher Ausschnitt)