

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



$N=2$

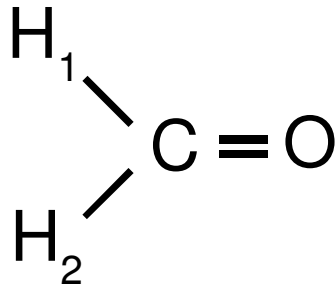
6 Freiheitsgrade

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-H₁, C-H₂
- 3 Bindungswinkel: H₁-C-O, H₂-C-O, H₁-C-H₂
- Alternative: 2 Bindungswinkel + Out-of-plane Winkel

Kraftfelder

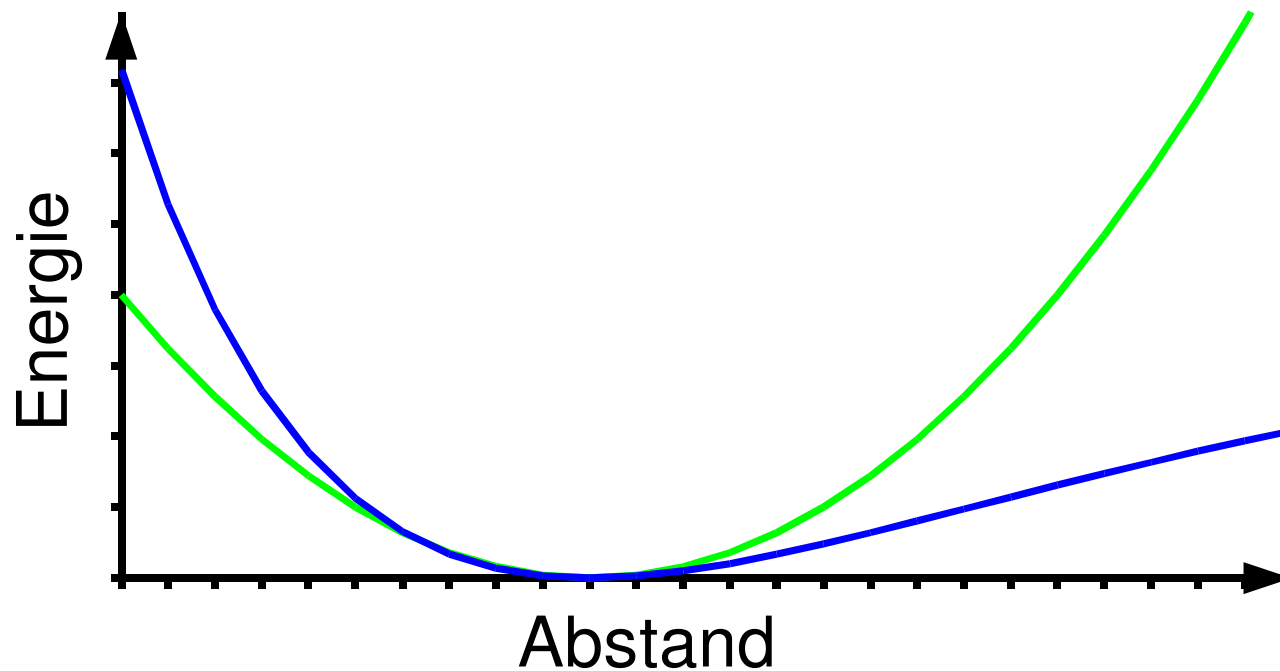
Kraftfelder beschreiben die potentielle Energie von Molekülen mittels klassischer Mechanik

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

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)