

# ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ ΜΕ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΕ ΜΟΡΙΑ, ΥΛΙΚΑ, ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

**ΔΙΔΑΣΚΟΝΤΕΣ:** Μαρία Κανακίδου, Σταύρος Φαράντος, Γιώργος  
Φρουδάκης



# ΕΝΟΤΗΤΑ ΠΡΩΤΗ

- Σύγχρονη Υπολογιστική Χημεία: Επισκόπηση
- Μοριακές Θεωρίες και Μοντελοποίηση
- Σύγχρονες Υπολογιστικές Τεχνολογίες και Προγραμματισμός
- Λειτουργικό σύστημα Linux και γλώσσα προγραμματισμού Fortran



# ΕΝΟΤΗΤΑ ΠΡΩΤΗ

- Σύγχρονη Υπολογιστική Χημεία: Επισκόπηση
- Μοριακές Θεωρίες και Μοντελοποίηση
- Σύγχρονες Υπολογιστικές Τεχνολογίες και Προγραμματισμός
- Λειτουργικό σύστημα Linux και γλώσσα προγραμματισμού Fortran



# ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- <http://tccc.iesl.forth.gr/education/local.html>
- “Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models”  
Ch. J. Cramer, 2002, Wiley, QD455.3, E4, C73
- “Introduction to Computational Chemistry”  
Frank Jensen, 1999, Wiley  
QD455.3-E4, J46
- Υπολογιστική Χημεία: Θεωρίες και εφαρμογές για μικρά μόρια έως βιοπολυμερή  
Αντώνης Κολοκούρης, 2017, ISBN 9789605833220, Αριθμός Σελίδων 700, Εκδόσεις ΠΑΡΙΣΙΑΝΟΥ Α.Ε.  
Κωδικός Βιβλίου στον Εύδοξο: 68406297

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- <http://tccc.iesl.forth.gr/education/local.html>
- “Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models”  
Ch. J. Cramer, 2002, Wiley, QD455.3, E4, C73
- “Introduction to Computational Chemistry”  
Frank Jensen, 1999, Wiley  
QD455.3-E4, J46
- Υπολογιστική Χημεία: Θεωρίες και εφαρμογές για μικρά μόρια έως βιοπολυμερή  
Αντώνης Κολοκούρης, 2017, ISBN 9789605833220, Αριθμός Σελίδων 700,  
Εκδόσεις ΠΑΡΙΣΙΑΝΟΥ Α.Ε.  
Κωδικός Βιβλίου στον Εύδοξο: 68406297



## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- <http://tccc.iesl.forth.gr/education/local.html>
- “Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models”  
 Ch. J. Cramer, 2002, Wiley, QD455.3, E4, C73
- “Introduction to Computational Chemistry”  
 Frank Jensen, 1999, Wiley  
 QD455.3-E4, J46
- Υπολογιστική Χημεία: Θεωρίες και εφαρμογές για μικρά μόρια έως βιοπολυμερή  
 Αντώνης Κολοκούρης, 2017, ISBN 9789605833220, Αριθμός Σελίδων 700,  
 Εκδόσεις ΠΑΡΙΣΙΑΝΟΥ Α.Ε.  
 Κωδικός Βιβλίου στον Εύδοξο: 68406297

## Οι Βασικές Μοριακές Θεωρίες

- **Κβαντική Μηχανική** : Χημικός δεσμός και Ηλεκτρονιακές καταστάσεις μορίων
- **Κλασική Μηχανική** : Χημική Δυναμική, Μοριακή Δυναμική
- **Στατιστική Μηχανική** : Θερμοδυναμική, Χημική Κινητική, Φυσική Κινητική
- **ΗλεκτροΜαγνητισμός** : Αλληλεπίδραση ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων με άτομα και μόρια

## Οι Βασικές Μοριακές Θεωρίες

- **Κβαντική Μηχανική** : Χημικός δεσμός και Ηλεκτρονιακές καταστάσεις μορίων
- **Κλασική Μηχανική** : Χημική Δυναμική, Μοριακή Δυναμική
- **Στατιστική Μηχανική** : Θερμοδυναμική, Χημική Κινητική, Φυσική Κινητική
- **ΗλεκτροΜαγνητισμός** : Αλληλεπίδραση ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων με άτομα και μόρια

## Οι Βασικές Μοριακές Θεωρίες

- **Κβαντική Μηχανική** : Χημικός δεσμός και Ηλεκτρονιακές καταστάσεις μορίων
- **Κλασική Μηχανική** : Χημική Δυναμική, Μοριακή Δυναμική
- **Στατιστική Μηχανική** : Θερμοδυναμική, Χημική Κινητική, Φυσική Κινητική
- **ΗλεκτροΜαγνητισμός** : Αλληλεπίδραση ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων με άτομα και μόρια

## Οι Βασικές Μοριακές Θεωρίες

- **Κβαντική Μηχανική** : Χημικός δεσμός και Ηλεκτρονιακές καταστάσεις μορίων
- **Κλασική Μηχανική** : Χημική Δυναμική, Μοριακή Δυναμική
- **Στατιστική Μηχανική** : Θερμοδυναμική, Χημική Κινητική, Φυσική Κινητική
- **ΗλεκτροΜαγνητισμός** : Αλληλεπίδραση ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων με άτομα και μόρια

Οι στάσιμες καταστάσεις ενός συστήματος  $n$ -ηλεκτρονίων με συντεταγμένες  $\mathbf{r}_i$ ,  $i = 1, \dots, n$ , και  $\mathbf{N}$ -πυρήνων με συντεταγμένες  $\mathbf{R}_\alpha$ ,  $\alpha = 1, \dots, \mathbf{N}$ , υπολογίζονται από την χρονοανεξάρτητη εξίσωση του Schrödinger:

$$\mathcal{H}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1)$$

$\Psi$  : Κυματοσυναρτήσεις  
 $E$  : Ιδιοτιμές Ενέργειας

$\mathcal{H}$  είναι ο μη-σχετικιστικός Χαμιλτονιανός τελεστής, και εκφράζεται ως το άθροισμα της πυρηνικής κινητικής ενέργειας, ( $\mathcal{T}_{nuc}$ ), της ηλεκτρονιακής κινητικής ενέργειας, ( $\mathcal{T}_e$ ), και του δυναμικού Coulomb, ( $\mathcal{C}$ ):

$$\mathcal{H} = \mathcal{T}_{nuc} + \mathcal{T}_e + \mathcal{C} \quad (2)$$

Εάν θεωρήσουμε ότι οι πυρήνες είναι παγωμένοι κατά τη γρήγορη κίνηση των ηλεκτρονίων, ο τελεστής της πυρηνικής κινητικής ενέργειας, ( $T_{\text{nuc}}$ ), είναι μηδέν. Αφαιρώντας τον τελεστή της πυρηνικής κινητικής ενέργειας από τον πλήρη Χαμιλτονιανό τελεστή παίρνουμε τον ηλεκτρονιακό τελεστή  $\mathcal{H}_e$ , του οποίου οι ιδιοσυναρτήσεις  $\Phi_\nu$  και ιδιοτιμές  $U_\nu$  εξαρτώνται **παραμετρικά** από τις συντεταγμένες των πυρήνων, και δίνονται από την εξίσωση:

$$\mathcal{H}_e \Phi_\nu(r; R) = U_\nu(R) \Phi_\nu(r; R) \quad (3)$$



# Μοριακές Επιφάνειες Δυναμικής Ενέργειας

## Ηλεκτρονιακή Εξίσωση Schroedinger

$$\mathcal{H}_e \Phi_\nu(r; R) = U_\nu(R) \Phi_\nu(r; R)$$
$$\nu = 1, \dots, \infty$$

(4)

$\phi_\nu$  : Ηλεκτρονιακές Ιδιοσυναρτήσεις  
 $U_\nu$  : Ιδιοσυναρτήσεις Ενέργειας (ΔΕΕ)

Στην προσέγγιση B—O οι ηλεκτρονιακές ιδιοενέργειες,  $U_\nu(\mathbf{R})$ , παίζουν τον ρόλο της δυναμικής ενέργειας στην κίνηση των πυρήνων. Οι  $U_\nu$  είναι συναρτήσεις  $3N - 6$  μεταβλητών ( $3N - 5$  για γραμμικά μόρια), και ορίζουν μία υπερ επιφάνεια σ' ένα  $3N - 5$  ( $3N - 4$  για γραμμικά μόρια) διαστάσεων χώρο. Η  $U_\nu$  είναι η **Αδιαβατική Δυναμική Ενεργειακή Επιφάνεια** για την ηλεκτρονιακή κατάσταση  $\nu$ .

$$[\mathcal{T}_{nuc} + U_\nu(\mathbf{R})]\chi_{k(\nu)} = E_{k(\nu)}\chi_{k(\nu)},$$

$$k(\nu) = 1, \dots, \infty$$

(5)

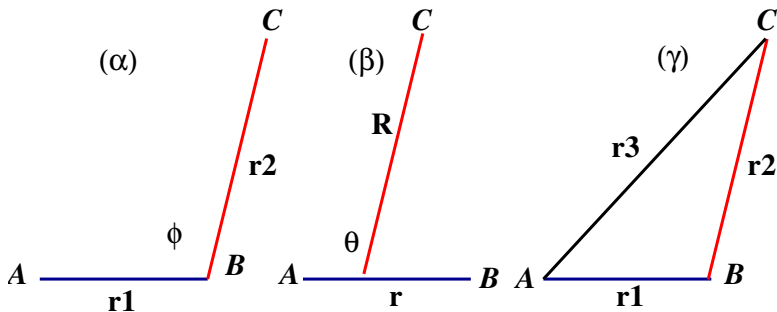
## Πυρηνική Εξίσωση του Schrödinger

$$\begin{aligned}
 [\mathcal{T}_{nuc} + U_{\nu}(\mathbf{R})] \chi_{k(\nu)} &= E_{k(\nu)} \chi_{k(\nu)}, \\
 k &= 1, \dots, \infty \\
 \nu &= 1, \dots, \infty
 \end{aligned}
 \tag{6}$$

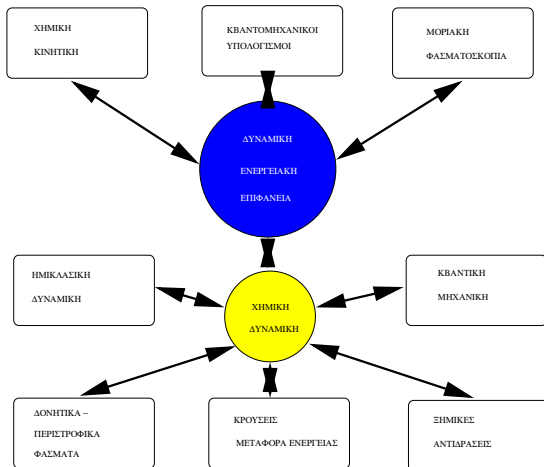
$\chi_{k(\nu)}$  : Κυματοσυναρτήσεις των συντεταγμένων των πυρήνων

$E_{k(\nu)}$  : Ιδιοτιμές της πυρηνικής ενέργειας

# Μεταβλητές που περιγράφουν τη γεωμετρία του μορίου



# Μοριακές Επιφάνειες Δυναμικής Ενέργειας



# Μοριακές Δυναμικές Καμπύλες για Διατομικά Μόρια

## Αρμονικό Δυναμικό

$$U(R) = \frac{1}{2}k(R - R_e)^2 \quad (7)$$

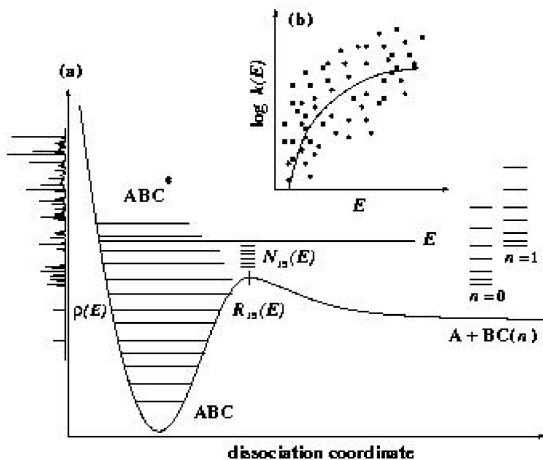
## Συνάρτηση Morse

$$U(R) = D_e \{ \exp[-2\alpha(R - R_e)] - 2 \exp[-\alpha(R - R_e)] \} \quad (8)$$

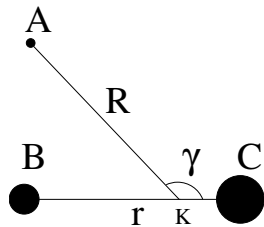
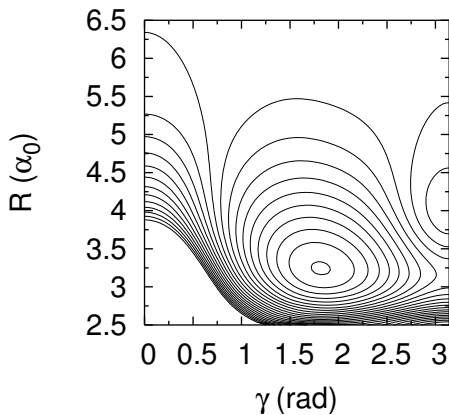
## Συνάρτηση Lennard-Jones

$$U(R) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] \quad (9)$$

# Μοριακές Επιφάνειες Δυναμικής Ενέργειας: Φασματοσκοπία και Χημική κινητική



# Μοριακές Επιφάνειες Δυναμικής Ενέργειας: Τριατομικά μόρια





## Χημικές Αντιδράσεις - Χημική Κινητική - Χημική Δυναμική - Μοριακή Δυναμική



$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][BCD] \quad (11)$$

*Η Μοριακή Δυναμική περιγράφει την χρονική εξέλιξη ενός χημικού συστήματος στην προσέγγιση της Κλασικής Μηχανικής. Οι Εξισώσεις Κίνησης της Κλασικής Μηχανικής στη θεωρία Hamilton είναι*

$$\begin{aligned} \frac{dq_i}{dt} &= \frac{\partial H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{\partial p_i} \\ \frac{dp_i}{dt} &= -\frac{\partial H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{\partial q_i} \end{aligned} \quad (12)$$

$$H = \sum_{i=1}^{12} \frac{p_i^2}{2m_i} + U(\mathbf{q}) \quad (13)$$

**$H$  : Χαμιλτονιανή,     $q$  : Συντεταγμένες,     $p$  : ορμές**

Στατιστική Μηχανική και Χημική Κινητική. Προϋπόθεση για μια μικροσκοπική περιγραφή της αντίδρασης είναι ο υπολογισμός της **ενεργούς διατομής (cross section)**, ποσότητας που δίνει την πιθανότητα κρούσεως των αντιδρώντων μορίων, **A** και **BCD**, για να δώσουν τα προϊόντα **AB** και **CD**. Η ενεργός διατομή σαν συνάρτηση της αρχικής ενέργειας κρούσεως και των κβαντικών καταστάσεων των αντιδρώντων μορίων γράφεται ως  $\sigma(v_1, v_2, v_3, J, m, E_r)$ . Το πέρασμα στη μακροσκοπική κατάσταση επιτυγχάνεται ολοκληρώνοντας μερικές από αυτές τις ποσότητες σύμφωνα με την κατανομή Boltzmann. I.

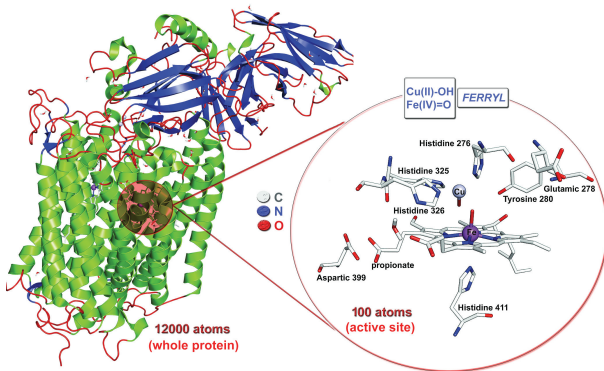
$$k(v_1, v_2, v_3, J, m, T) = \left(\frac{2}{kT}\right)^{3/2} \left(\frac{1}{\pi\mu}\right)^{1/2} \int_0^\infty E_r \sigma(v_1, v_2, v_3, J, m, E_r) \times \exp\left(-\frac{E_r}{kT}\right) dE_r$$

(14)

Στατιστική Μηχανική και Χημική Κινητική. Το πέρασμα στη μακροσκοπική κατάσταση επιτυγχάνεται ολοκληρώνοντας μερικές από αυτές τις ποσότητες σύμφωνα με την κατανομή Boltzmann. II.

$$k(T) = \frac{1}{N_{v_1} N_{v_2} N_{v_3}} \int_0^\infty k(v_1, v_2, v_3, J, m, T) \exp\left(-\frac{E_{v_1, v_2, v_3}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E_{J, m}}{kT}\right) dv_1 dv_2 dv_3 dJ dm \quad (15)$$

# Μοριακές Επιφάνειες Δυναμικής Ενέργειας για CcO



# Εμπειρικά Δυναμικά για Μοριακές Προσομοιώσεις I

$$U(\mathbf{R}) = U(\mathbf{R})_{internal} + U(\mathbf{R})_{external} \quad (16)$$

$$\begin{aligned}
 U(\mathbf{R})_{internal} = & \sum_{bonds} D_b [\exp(-2\alpha_b x) - 2 \exp(-\alpha_b x)] + \\
 & \sum_{angles} K_\theta (\theta - \theta_0)^2 + h.o.t. + \\
 & \sum_{dihedrals} K_\chi [1 + \cos(n\chi - \sigma)] \quad (17)
 \end{aligned}$$

## Εμπειρικά Δυναμικά για Μοριακές Προσομοιώσεις II

$$U(\mathbf{R})_{external} = U(\mathbf{R})_{LJ} + U(\mathbf{R})_C \quad (18)$$

$$V(\mathbf{R})_{LJ} = \sum_{nonbonding} \epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{R_{min,ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{R_{min,ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (19)$$

$$U(\mathbf{R})_C = \sum_{nonbonding} \frac{q_i q_j}{\epsilon_D r_{ij}} + m.e. \quad (20)$$

## Χρονοεξηνημένη Εξίσωση Schroedinger και Μοριακή Δυναμική

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{q}, t)}{\partial t} = \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(\mathbf{q}) \right] \psi(\mathbf{q}, t) \quad (21)$$



# Κυματοσυνάρτηση του όζοντος καθώς διασπάται

