CZU: 544.18:004.8
https://doi.org/10.59295/PRTEP2023_02

2. METODOLOGIA CALCULELOR CUANTO-CHIMICE

Natalia BOLOCAN, Iolanta BALAN, Gheorghe DUCA

Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova

Rezumat. În această lucrare se pune accent pe importanța și complexitatea calculului cuanto-chimic în cadrul chimiei teoretice. Metodele cuanto-chimice specializate, precum Gaussian09, GAMESS și ORCA, sunt esențiale pentru analiza a diverse proprietăți cum ar fi structurile geometrice și electronice, termochimie, stările de tranziție, și altele. Se subliniază necesitatea de a avea acces la software-ul adecvat și resurse de calcul, precum și înțelegerea teoriei chimiei computaționale. Se discută despre pregătirea sistemului molecular, optimizarea geometriei, identificarea stărilor de tranziție, și analiza structurii electronice și a proprietăților moleculare. Această metdologie va servi o resursă valoroasă pentru tinerii cercetători, oferind o perspectivă detaliată asupra aplicării metodelor chimiei computaționale în cercetare.

Cuvinte cheie: chimie quantică, chemioinformatica, chimia computațională, structuri electronic, modelarea moleculară , Teoria Funcționalei de Densitate (DFT) , simulări chimice

METHODOLOGY OF QUANTUM-CHEMICAL CALCULATIONS

Summary. *This paper emphasizes the importance and complexity of quantum-chemical calculation in theoretical chemistry. Specialized quantum-chemical software, such as Gaussian09, GAMESS, and ORCA, are essential for the analysis of various properties such as geometric and electronic structures, thermochemistry, transition states, and others. The need to have access to appropriate software and computational resources, as well as an understanding of the theory of computational chemistry, is emphasized. Molecular system preparation, geometry optimization, identification of transition states, and analysis of electronic structure and molecular properties are discussed. This methodology will serve as a valuable resource for young researchers, providing a detailed insight into the application of computational chemistry methods in research.*

Keywords*: quantum chemistry, chemoinformatics, computational chemistry, electronic structures, molecular modeling, Density Functional Theory (DFT), chemical simulations*

Calculele cuanto-chimice pentru sisteme moleculare oferă rezultate de precizie și în acord excelent cu experimentul, fiind utilizate pentru a completa studiile experimentale. O varietate largă de proprietăți, inclusiv structuri geometrice și electronice, termochimie, stări

de tranziție, bariere de activare, mărimi spectroscopice, etc., pot fi calculate în mod eficient cu ajutorul metodelor utilizate în baza programelor cuanto-chimice specializate, precum Gaussian09 [1], GAMESS [2], ORCA [3-4] sau alte programe similare din domeniul chimiei cuantice. Pentru a efectua calcule ale diverselor sisteme sau reacții chimice este necesar nu numai software-ul potrivit, dar și resurse de calcul adecvate (de exemplu, un computer puternic sau acces la un cluster de calcul) și o înțelegere solidă a teoriei și practicilor din domeniul chimiei computaționale. În această lucrare se va prezenta metodologia calculului cuanto-chimic, astfel încât tinerii cercetători să poată înțelege și să învețe aceste tehnici avansate din domeniul chimiei computaționale.

În primul rând menționăm că accesul la un software specializat este esențial. Din programele cuanto-chimice folosite în studiile teoretice de către cercetătorii Laboratorului Chimie Fizică și Cuantică, Gaussian09 [1] este cu licență comercială, iar GAMESS [2] și ORCA [3-4] sunt cu licență academică, toate posedă viteza de procesare mare ceea ce este important în studiile sistemelor moleculare complexe, simplitate în introducerea şi citirea datelor şi multe caracteristici care sunt prezentate mai jos:

1. osibilitatea de a calcula funcţiile moleculare prin metoda Hartree-Fock sau DFT (teoria funcționalei de densitate, Density Functional Theory – în engleză);
2. Optimizarea geometriei în mod automat;
3. Identificarea stărilor de tranziție prin metoda NEB (Nudged Elastic Band) complet implementată;
4. Soluţionarea problemei vibraţionale – calcularea frecvenţelor de vibraţieIR şi spectrul Raman;
5. Calculul energiei electronilor pe baza teoriei perturbaţiilor, CI, densităţii de spin şi SEPA;
6. Calculul proprietăţilor moleculare, cum ar fi momentul dipol, potenţialul electrostatic, densitatea electronică şi de spin, analiza populării după Mulliken şi Lowdin, Hirschfield;
7. Posibilitatea de a studia influenţa solventului utilizând modelul universal de solvatare implementat în soft.

Realizarea calculelor cuanto-chimice necesită o înțelegere aprofundată a teoriei și a principiilor chimiei computaționale. Inițial, să pregătește structura moleculară a compusului studiat, fie folosind un program de modelare moleculară, fie prin importarea datelor din fișierele de structură sau dintr-o bază de date. Apoi se optimizează geometria moleculei, adică să găsește cea mai stabilă conformație a acesteia, folosind metoda Hartree-Fock sau DFT (cu funcțional specific B3LYP, PBE, etc.) și un set de baze pentru funcțiile atomice (cum ar fi STO-nG, 6-31G, TZV, cc-pVTZ, etc.) în dependență de natura și obiectivul studiului [5,6]. După optimizarea geometriei se pot calcula diverse proprietăți, cum ar fi energia totală, densitatea electronică, spectrele de absorbție, proprietățile

magnetice, etc. După efectuarea calculelor, este important să se analizeze rezultatele pentru a înțelege proprietățile chimice și fizice ale moleculei. La fine trebuie de comparat rezultatele obținute cu date experimentale sau cu alte calcule teoretice pentru a valida modelul propus.

Modelarea cuanto-chimică a mecanismului unei reacții chimice este mai complexă și mai dificilă și necesită cunoașterea mediul de reacție, a formelor moleculare (ionice, radicalice, etc.) ce se formează în acest mediu și a modului de interacțiune între reactanți. Cu toate acestea, pentru orice caz concret, la prima etapă se optimizează structurile geometrice a tuturor reactanților, intermediarilor și a produșilor de reacție, se determină starea de tranziție, influența solventului, apoi se analizează structura electronică și profilul energetic al reacției și se compară cu datele experimentale.

Menționăm că durata de calcul depinde atât de sistemele moleculare studiate cât și de metodele computaționale folosite.

Procesul de pregătire a sistemului molecular reprezintă un pas esențial în efectuarea calculelor cu utilizarea Teoriei Funcționalei de Densitate (DFT). Acest pas implică pregătirea structurii inițiale a sistemului molecular, definirea parametrilor de intrare și asigurarea că reprezentarea aleasă reflectă cu exactitate sistemul real. Inițial, se generează coordonatele inițiale ale sistemului molecular folosind instrumente de modelare moleculară sau software de chimie cuantică, cum sunt Gaussian, NWChem, Avogadro ș.a. Se iau în considerare simetria sistemului, aplicând eventuale constrângeri de simetrie pentru a simplifica calculul. Coordonatele inițiale sunt salvate într-un format de fișier compatibil cu software-ul de chimie cuantică ales, apoi structura este vizualizată pentru a asigura coerența chimică. Pentru a corecta eventualele distorsiuni structurale semnificative, poate fi realizat un proces de pre-optimizare a geometriei, iar rezultatele sunt verificate în mod regulat vizual și prin intermediul unor analize de sensibilitate. O documentare detaliată a întregului proces și organizarea adecvată a fișierelor de intrare sunt esențiale, iar validarea inițială a structurii este efectuată prin compararea cu date experimentale disponibile sau predicții teoretice din literatură.

Se prepară fișierul de intrare pentru calculul DFT, specificând funcționala DFT, setul de baze și parametrii relevanți pentru studiu, avînd grijă să fie incluse toate informațiile necesare pentru calcul. De regulă cercetarea ăncepe cu optimizarea geometrică a sistemului molecular *in vacuo*, ulterior se decide dacă este mai potrivită includerea moleculelor de solvent explicit sau modelarea solventului implicit și se iau în considerare factorii de mediu precum temperatura și presiunea.

După realizarea optimizării geometriei, urmează cîteva etape esențiale pentru a verifica dacă structura optimizată reprezintă cu adevărat un minim energetic. În primul rând, se analizează evoluția energiei potențiale în funcție de fiecare pas al procesului de optimizare. O convergență treptată și stabilă a energiei sugerează că structura a atins un minim local. Pentru a confirma aceasta, se fac calcule de structură electronică și se analizează frecvențele vibraționale pentru a verifica dacă toate frecvențele sunt pozitive, indicând astfel un minim energetic. Frecvențele negative indică instabilitate, semnalând un “saddle

point” sau o stare de tranziție. Modurile de vibrație asociate cu frecvențele imaginare (negative) pot oferi informații despre direcția în care structura ar evolua într-un proces de relaxare, indicînd deformări în structură care ar putea duce la un minim global. Astfel, la necesitate, procesul de optimizare se reface, pentru a asigura ca structura finală să reflectă cu precizie configurația de energie minimă a sistemului.

După obținerea geometriei optimizate și a structurii electronice a sistemului molecular, se poate trece la calcule mai complexe, inclusiv: proprietăți magnetice, optice și spectrale, reactivitatea chimică, distribuția sarcinilor, proprietăți termice etc.

În funcție de interesul specific, se pot efectua alte tipuri de simulări, cum ar fi studii de dinamică moleculară sau de docking molecular, pentru a explora interacțiuni specifice sau comportamente în soluție.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. FRISCH, M.J.; TRUCKS, G.W.; SCHLEGEL, H.B.; SCUSERIA, G.E.; ROBB, M.A., et al. *Gaussian09*. Revision B.01. Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009. https://gaussian.com/glossary/g09/.
2. GRANOVSKY, A.A. GAMESS - computational chemistry program. http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html.
3. NEESE, F.; WENNMOHS, F.; BECKER, U.; RIPLINGER, C. The Orca Quantum Chemistry Program Package. The Journal of Chemical Physics. 2020, 152(22), 224108. DOI: 10.1063/5.0004608 .
4. NEESE, F. Software update: The orca program system—version 5.0. WIREs Computational Molecular Science. 2022. DOI: https://doi.org/10.1002/wcms.1606
5. BOLOCAN, N. Autoreferat al tezei de doctor, 2023.
6. BĂLAN, I. Autoreferat al tezei de doctor, 2019, http://www.cnaa.md/files/theses/2019/55495/iolanta_balan_abstract.pdf .