

# Dichtefunktionaltheorie

## Praktische Übung mit DFTB<sup>+</sup>

5. Juli 2010

## 1 Allgemeines

Für die Berechnung molekularer Eigenschaften großer Systeme, wie Biomoleküle (Proteine, DNA, etc.) und anorganischen Nanostrukturen sind *ab initio* und “voll” DFT-Methoden, wie sie in TurboMole implementiert sind, oft nicht praktikabel. Um solche komplexen Systeme zu beschreiben, werden Näherungen eingeführt, die den Rechenaufwand signifikant verkürzen. Auf der anderen Seite können diese genähereten Methoden jedoch an Genauigkeit und leider teilweise auch an Transparenz verlieren, daher ist es stets notwendig zu Validieren und mit exakteren Methoden zu vergleichen (benchmarking). Eine von der DFT abgeleitete, sogenannte semi-empirische Methode ist das **D**ensity **F**unctional based **T**ight **B**inding (DFTB), welche i.A. ca. 1000 mal schneller als konventionelle DFT-Methoden ist. Das Programmpaket DFTB<sup>+</sup> basiert auf der DFTB Methode und besitzt zudem viele Erweiterungen, wie z.B. die Einbeziehung von Dispersion (VdW Wechselwirkungen) bei der Berechnung von Biomolekülen oder die Ermittlung von Bandstrukturen von Festkörper und Halbleiterkristallen.

### 1.1 Bevor es los geht ...

DFTB<sup>+</sup> und Waveplot (Programm zum Visualisieren von Zuständen) sind bereits auf den PCs installiert. Allerdings müssen in der Konsole noch folgende 2 Befehle eingegeben werden:

```
alias dftb+=/usr/common/app/opt/dftb/dftb+_extchrgread-x86_64.Linux
alias waveplot=/usr/common/app/opt/dftb/waveplot
```

Danach können die Programme in der Konsole jeweils mit *dftb+* und *waveplot* aufgerufen werden.

Erstellen sie ein Verzeichnis z.B. *DFTB-Uebung*. Laden sie sich das Archiv *exercise.tar.gz* von der Webseite der Theoretischen Chemischen Biologie: <http://www.ipc.uni-karlsruhe.de/tcb/downloads/exercise.tar.gz> in das erstellte Verzeichnis.

Entpacken sie das Archiv mit:

```
tar -xf exercise.tar.gz
```

Die für die Berechnungen notwendigen Slater-Koster Parameter Dateien für Biomoleküle befinden sich im Ordner:

```
slakos/mio-0-1/
```

Sie enthalten die tabellierten, atomaren Hamilton- und Überlappmatrixelemente  $H_{\mu\nu}$  und  $S_{\mu\nu}$  (Siehe auch [DFTB-Vorlesung](#)).

Das Archiv enthält u.a. 2 Skripte *xyz2gen* und *gen2xyz* mit denen sich Strukturdateien von XYZ- in das von DFTB<sup>+</sup> genutzte GEN-Format (und andersherum) umwandeln lassen. Kopieren sie diese beiden Skripte in  $\sim/bin/$ . Die Syntax zur Umwandlung der Dateiformate ist:

```
xyz2gen geom.xyz Atomtyp1 Atomtyp2 ... AtomtypN > geom.gen
gen2xyz geom.gen Atomtyp1 Atomtyp2 ... AtomtypN > geom.xyz
```

Wobei die Atomtypen C,N,O,H, ... sind.

Verwenden sie zum Visualisieren der Moleküle und MOs *Molden* und *VMD*. Textdateien können mit *vi*, *gvim*, *kate*, etc. bearbeitet werden. Benutzen sie auch das DFTB<sup>+</sup> Manual um sich mit dem Programm vertraut zu machen.

## 2 Biologische Systeme

Schwache Wechselwirkungen sind der Schlüssel für das Verständnis zur Bildung und Funktion von Biomolekülen. Wasserstoff-Brücken zählen im allgemeinen zu den schwachen Kräften und werden durch Coulomb-Wechselwirkung und Ladungstransfer beschrieben. Eine andere Form der schwachen Kräfte ist die Van der Waals (VdW) Wechselwirkung, welche aus einem repulsiven Teil (Pauli Repulsion) und einem attraktiven Teil auch Dispersion oder London-Kraft genannt (Elektronen Korrelation), besteht. Während Wasserstoffbrücken in DFT sehr gut beschrieben sind, gibt es bei den VdW Wechselwirkungen noch erhebliche Probleme (Siehe auch Vorlesung: Probleme der DFT).

### 2.1 Wasserstoff-Brücken

#### Wasser [01\_water]

- Sehen sie sich das Wassermolekül an. Messen sie Bindungslängen und Winkel.
- Sehen sie sich die Input-Datei *dftb\_in.hsd* an, versuchen sie die Optionen zu verstehen, auch mit Hilfe des Manuals.
- Starten sie die Optimierung mit dem Kommando: *dftb+* (oder: *dftb+ > result.out* um die Ausgabe zu speichern). Messen sie nun erneut Abstände und Winkel des optimierten Wassers. Sehen sie sich die detaillierte Output-Datei *detailed.out* an, versuchen sie die gegebenen Information zu verstehen.
- In der Datei *band.out* finden sie die Energien und Besetzungszahlen der MOs. Wie groß ist das HOMO-LUMO Gap von Wasser?
- Plotten sie die besetzten MOs von Wasser mit dem Kommando *waveplot*. Zum Betrachten der Orbitale können die *.cube* Dateien mit *VMD* eingelesen werden<sup>1</sup>. Welche MOs sind bindend, nicht-bindend oder anti-bindend?

<sup>1</sup>Hinweis: Wählen sie: Graphics  $\Rightarrow$  Representation, dann unter "Drawing Method"  $\Rightarrow$  Isosurface. Erstellen sie je zwei Representations mit positiven und negativen Isovalue =  $\pm 0.01$ , für beide Vorzeichen der Wellenfunktion.

#### Wasser-Dimer [02\_water-dimer]

- Sehen sie sich die 3 Wasserkonformere an. Das "stabilste" (niedrigste Energie) Konformer hat eine Bindungsenergie von ungefähr 5 kcal/mol, was einer sehr schwachen Wasserstoffbrücke entspricht.
- Optimieren sie die 3 Wasserkonformere. Erstellen sie dazu neue DFTB-Input Dateien *dftb\_in.hsd* (Benutzen sie dazu die Vorlage der ersten Aufgabe und modifizieren sie die Datei entsprechend.)
- Berechnen sie die Bindungsenergien der Dimere nach:

$$E_B(2H_2O) = E_{tot}(2H_2O) - 2E_{tot}(H_2O)$$

Beachte das totale Energien in DFTB<sup>+</sup> in Hartree angegeben sind (1 H = 627.5095 kcal/mol).

#### Starke Wasserstoff-Brückenbindungen [03\_strong-h-bonds]

- Starke H-gebrückte Systeme haben Bindungsenergien von bis zu 30 kcal/mol (Zum Vergleich eine kovalente X-H Bindung hat ungefähr 100kcal/mol).
- Berechnen sie die Bindungsenergien (analog zur vorherigen Aufgabe) von  $H_5O_2^+$  und  $(HCOOH)_2$ . Vergleichen sie auch mit dem Wasserdimer.

### 2.2 Dispersion

In DFTB<sup>+</sup> ist unter anderem eine empirische Korrektur für Dispersion nach dem Slater-Kirkwood Modell implementiert, wobei für jeden Atomtyp Polarisierbarkeiten, gedämpfte Radien und eine effektive Ladung bereitgestellt werden müssen (Siehe auch Manual für mehr Informationen).

**Benzol [04\_benzene]** VdW Wechselwirkungen spielen in “gestapelten” Systemen eine wichtige Rolle. Das Benzol-Dimer hat 3 interessante Konformationen.

- Optimieren sie die Strukturen zunächst ohne Dispersion. Was passiert?
- Nun benutzen sie die empirische Korrektur für Dispersion und führen die Rechnung erneut durch. Wie sind die Bindungsenergien?

Zusatz: Machen sie für die “gestapelte” Konformation mehrere Einzelenergieberechnungen (keine Optimierung!) für verschiedene Abstände von 2-5 Å. Plotten sie die Bindungsenergie über den Abstand der beiden Benzole. Durch welches Potential lässt sich die Kurve beschreiben? Interpretieren sie die Kurve.

## DNA [05\_dna]

- Optimieren sie die Strukturen mit und ohne Dispersion. Was ist das Resultat? Wie lang sind die H-Brücken in den Watson-Crick Paaren?
- Vergleichen sie die Bindungsenergien der “gestapelten” Systeme auch mit den H-gebrückten Systemen von 2.1.

## 2.3 Peptide [06\_peptides]

Proteine und Peptide können verschiedene Sekundärstrukturen aufweisen. In Lösung findet man Peptide oft in stabilen  $\alpha$ -Helix Konformationen vor (Dipole können sich perfekt ausrichten). Daneben gibt es die  $\beta$ -Faltblatt Struktur und weniger häufig vorkommende Konformationen wie die 3-10 Helix,  $\pi$ -Helix oder sogar links-drehende Helizes. Vereinfacht sind die Sekundärstrukturen von Proteinen durch die beiden Dihedralwinkel  $\varphi$  und  $\psi$  des Peptid-Backbones charakterisiert.

- Bauen sie das Peptid (ALA)<sub>6</sub>, jeweils an den Termini mit Schutzgruppen versehen, in  $\alpha$ ,  $\beta$  und 3-10 Konformation mit Molden<sup>2</sup>. Für die  $\alpha$  und  $\beta$  Strukturen können sie die Dihedralwinkel von Molden übernehmen, für die 3-10 Helix verwenden sie  $\varphi=-49^\circ$  und  $\psi=-26^\circ$ .

<sup>2</sup>Hinweis für das Peptidbauen: Gehen sie in Molden auf *ZMAT Editor*  $\Rightarrow$  *Substitute atom by Fragment*  $\Rightarrow$  *More*  $\Rightarrow$  *Sequence*. Zum Schützen der Endgruppen klicken sie jeweils auf die terminalen Aminosäuren  $\Rightarrow$  *Cap Residue*.

- Optimieren sie die Peptide. Nehmen sie zur Vorlage Input-Dateien aus der vorherigen Aufgabe. Modifizieren sie die Konvergenzkriterien für die Optimierung zu:

```
Driver = ConjugateGradient {  
  MaxForceComponent = 1.0e-3  
  OutputPrefix = "Geom-SekTyp-opt"  
  MaxSteps = 1000  
}
```

- Führen sie die Berechnungen zusätzlich auch wieder mit Dispersion aus. Welche Rolle spielt sie?
- Welche Sekundärstruktur ist stabiler? Wie sind die Energieunterschiede in kcal/mol? Beachten sie, dass diese QM Berechnungen im Vakuum bei 0 K realisiert sind, d.h. wichtige Lösungsmittel- und entropisch bedingte Effekte sind nicht berücksichtigt.
- Sehen sie sich die optimierten Strukturen an. Worin unterscheiden sich  $\alpha$ ,  $\beta$  und 3-10? Auch hier spielen H-Brücken eine entscheidende Rolle. Worin unterscheiden sich die H-Brücken von  $\alpha$ - und 310-Helix?

Zusatz: Wer ganz viel lange Weile hat, kann das gleiche mal mit (ALA)<sub>10</sub> oder größer versuchen.