

Základní prvky modelování ve fyzice a chemii

[jkv -Wn -52 pic/scaling.jpg] 1/47
μ00

- ? elementární částice + gravitace: „teorie všeho“
- (známé) elementární částice: standardní model – at. jádra...
- jádra + elektrony + fotony: QED – přesná spektroskopie...
- jádra + elektrony: Schrödingerova rovnice – vlastnosti malých molekul, spektra, rovnováhy v plynné fázi, kinetika, fotochemie...
- atomy: klasické (nebo kvantové) atomistické modelování
- implicitní rozpouštědlo: kontinuum + náhodné síly
- hrubozrné/zhrubené (coarse-grained) modely: mezo/nanoskopická škála element = víceatomová skupina (surfactant = hlava + ocas, polymer = [článek]_n,...) viz DOI: 10.1017/50033583515000256 pro přehled časových a prostorových škál simulačních technik
- mikroskopická škála: větší částice – hromada písku, micely...
- materiál jako kontinuum: parciální diferenciální rovnice – tok tepla, statika, atomová bomba...
- gravitace: Einsteinovy rovnice – černé díry, gravitační vlny...

multiscale modeling: QM/MM – enzymy...

*příp. pomocná centra / větší skupiny (-CH₃)

(Hyper)plocha potenciální energie

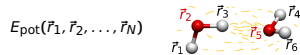
[show/SPCEdimer.sh] 2/47
μ00

Jádra jsou mnohem těžší než elektrony ⇒ elektronové pohyby jsou mnohem rychlejší (Bornova-Oppenheimerova aproximace)



potential energy surface (PES)

energie jako funkce souřadnic poloh všech atomových jader



Jak získám PES?

- z kvantových výpočtů (Schrödingerova rovnice):
- velmi drahé, zvl. pro mnoho atomů
 - nepotřebuje „silové pole“ ⇒ velká predikční schopnost
 - pro některé jevy dost nepřesné
- aproximujeme vzorcem = **silové pole**, též molekulová mechanika, potenciál, model:
- levné
 - jen tak přesné, jak přesné je silové pole ⇒ malá predikční schopnost

kombinace = QM/MM metody (Quantum Mechanics/Molecular Mechanics)

PES a modelování v chemii

3/47
μ00

- použiju klasickou mechaniku: na statické výpočty (minimum energie, potenciál v okolí aj.) na výpočet vývoje systému v čase (molekulová dynamika, MD) na výpočet termodynamických veličin vzorkováním (Monte Carlo, MC)

- použiju kvantovou mechaniku (na jádra): metoda dráhového integrálu (PI MC, PI MD)

- použiju klasickou mechaniku s kvantovými korekcemi

kombinace silové pole + klasická mechanika = „molekulová mechanika“ (MM); v užším smyslu nezahrnuje MC a MD

Molekulové simulace

6/47
μ00

- molekulová dynamika (MD)
 - časový vývoj systému složeného z mnoha molekul
 - pohyb každého atomu je určen silami, které na něj v každém okamžiku působí
- metoda Monte Carlo (MC); přesnější Metropolisova metoda a varianty
 - posloupnost konfigurací systému generována pomocí náhodných čísel
 - provedeme náhodný pohyb molekuly a rozhodneme se, zda jej přijmeme (tak, aby pravděpodobnosti výskytu konfigurací molekul byly stejné jako v realitě)
- kinetické Monte Carlo
 - simulovaný děj je rozdělen na elementární události (např. adsorpce atomu na rostoucí krystalu, reakce na katalyzátoru)
 - událost, ke které dojde, vybíráme podle známé pravděpodobnosti
- kvantové simulace – MD, MC
- metody Las Vegas – náhodná cesta k deterministickému výsledku (náhodný pivot)

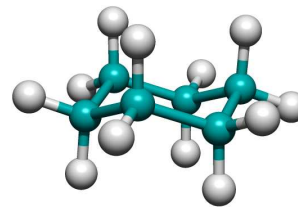
Co simulujeme

7/47
μ00

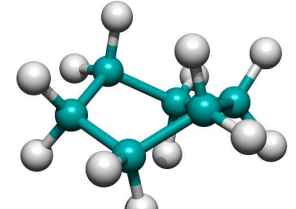
- Kapaliny:
 - vliv struktury na vlastnosti (anomálie vody), roztoky
 - fázové rovnováhy, rozpustnost
 - povrchy a rozhraní, surfaktanty
- Pevné látky:
 - struktura krystalů, materiály (poruchy)
 - adsorpce (zeolity)
- Biochemie:
 - proteiny, nukleové kyseliny, iontové kanály, lipidické membrány
- Nanoobjekty:
 - micely, polymery, samoskladba (coarse-grained modely, mřížky)
- Podobnými metodami lze studovat:
 - sypké materiály, optimalizace, šíření epidemií, evo-devo...

Optimalizace struktury (molekulová mechanika)

[uvodsim/blend.sh] 8/47
μ00



židlička
chair
experiment: 28 kJ/mol
model: 26 kJ/mol



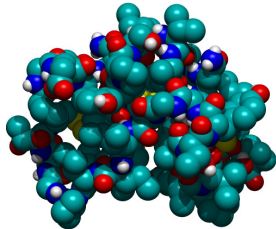
zkřížená vanička
twist (skew) boat
experiment: 45 kJ/mol
model: 53 kJ/mol

Molekulová mechanika – statický pohled

4/47
μ00

Používáme PES, zpravidla popsanou silovým polem

- Minimalizace energie ($T = 0$), „optimalizace struktury“
- Refinement – zpřesnění struktury (z rozptylových experimentů)
- Biochemie: tvar molekul (klíč + zámek), síly (hydrofilní/hydrofobní...)
- Deskriptory pro QSAR (Quantitative Structure–Activity Relationship)

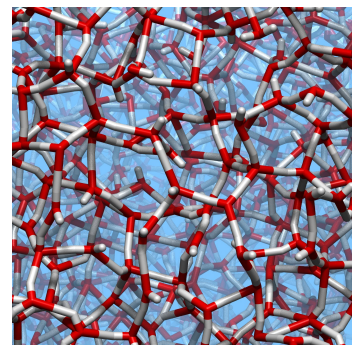


... ale co **pohyb**?

Kapalná voda (rovnovážná MD)

[water/liquidwater.sh] 9/47
μ00

- 10000 molekul
- 300 K
- periodické ve směrech x, y
- adhezivní podložka
- neadhezivní poklička

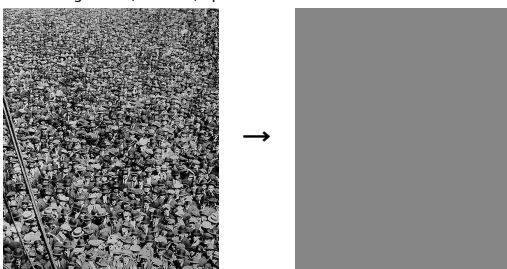


Další videa: <https://vesmir.cz/cz/on-line-clanky/2014/07/struktura-anomalie-vody.html>

Co je to pohyb?

5/47
μ00

- „Skutečný“ pohyb molekul v čase
- Všechny možné konfigurace (molekul) zprůměrované v čase:

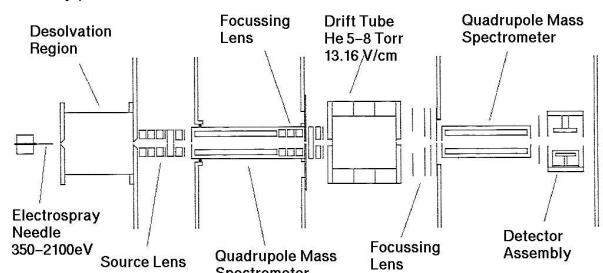


Statistická termodynamika se zabývá výpočtem veličin (bod varu, afinita ligandu k receptoru...) na základě představy (makro)stavu systému jako „průměru“ všech možných konfigurací

Elektrosprej cytochromu C

[uvodsim/cytox.sh] 10/47
μ00

- Elektrosprej: rozprašování nabitých částic
- Měří se účinný průřez



Yi Mao, J. Woenckhaus, J. Kolafa, M. A. Ratner, M. F. Jarrold: *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 2712–2721 (1999)

SIMOLANT

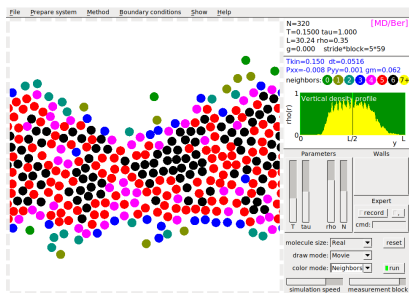
[cd uvodsim; simolant -g +100+50 -T.1] 11/47
μ00

Vlastnosti:

- 2D „atomy“ (potenciál Lennard-Jonesova typu)
- odpudivé/přitažlivé stěny, gravitace
- MC i MD
- konstantní energie i termostat

Jevy:

- kondenzace plynu
- zmrznutí kapky
- poruchy krystalu
- kapilární deprese a elevace
- plyn v gravitačním poli
- rovnováha kapalina-pára
- nukleace



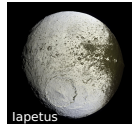
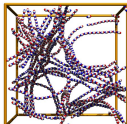
SIMOLANT WWW: <http://old.vsch.tz.cz/fch/software/simolant/index-en.html>

Self-assembly (samoskladba)

[show/janus.sh] 12/47
μ00

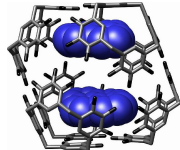
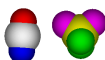
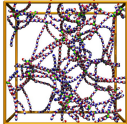
Supramolekulární chemie: skládání molekul pomocí (zpravidla) nekovalentních sil (van der Waals, vodíkové vazby) do strukturovaných celků

- Ukázka: dvoufunkční částice v roztoku ≈ Janus particles



credit: wikipedia, www.nasa.gov/mission_pages/cassini

- Ukázka: + čtyřfunkční částice

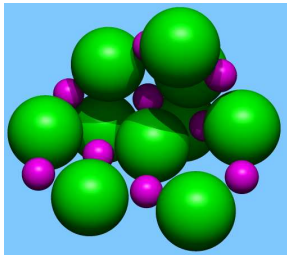


credit: Atwood et al., Science 309, 2037 (2005)

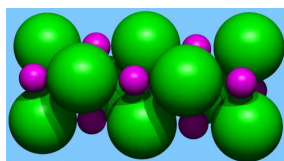
Jak dostat minimum energie

[uvodsim/min.sh] 13/47
μ00

Minimum energie (modelu) klastru $\text{Na}_{10}\text{Cl}_{10}$



rychlé chlazení (kalení)
minimalizace energie metodou konjugovaných gradientů



pomalé chlazení (popouštění)
„simulované žhání“
simulace MD za snižující se teploty (Berendsenův termostat)

Simulované žhání (simulated annealing)

[uvodsim/salesman.sh 100] 14/47
μ00

Hledáme globální minimum funkce („energie“) s mnoha lokálními minimy

- Začneme nějakou špatnou konfigurací (např. náhodnou)
- Navrhujeme vhodné změny konfigurace $A_i \rightarrow A_j$
- Aplikujeme Metropolisovu metodu za snižující se „teploty“ T

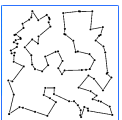
Příklad: Problém obchodního cestujícího (traveling salesman)

- 100 měst náhodně ve čtverci 1×1
- Konfigurace = pořadí měst
- „energie“ = délka cesty
- Změna konfigurace = záměna 2 náhodně zvolených měst

„greedy“
(Metropolis $T = 0$)
 $l = 8.5778$



simulované
žhání
 $l = 7.6663$



genetický
algoritmus
 $l = 8.1817$



(Plateauova-)Rayleighova nestabilita

[.../simul/rayleigh/show.sh] 15/47
μ00

Čuřek vody se rozpadá na kapky.

Pro poruchu $\propto \sin(kz)$ vznikne nestabilita pro $kr < 1$,
maximální nestabilita pro $kr = \ln 2$.

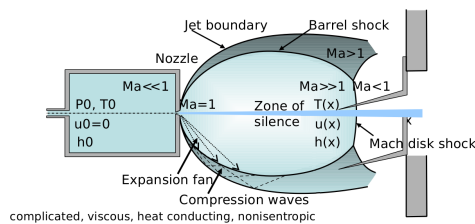


Nukleace při supersonické expanzi

[show/supexp.sh] 16/47
μ00

Vodní pára o tlaku cca 5 bar se použije velmi úzkým otvorem přes trysku do vakua a adiabaticky se ochlazuje pod bod mrazu. Lze tak studovat např. chemické reakce ve stratosféře.

Free Jet Expansion



credit: M. Farnik

Otázka: Jaký je tvar, velikost a struktura klastrů ledu?

J. Klíma, J. Kolafa: *J. Chem. Theory Comput.* **14**, 2332-2340 (2018)

Tání nanočástic

[show/kroupa.sh] 17/47
μ00

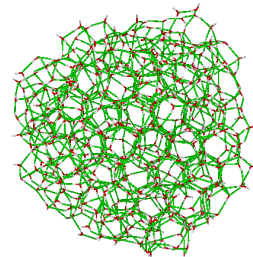
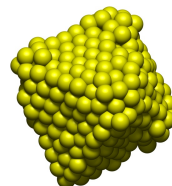
led

- kroupa z 600 molekul vody (led Ih)
- postupné ohřívání
- čas simulace = 5 ns
- tento model vody taje při 250 K

zlato

- nanokrystal s 489 atomy zlata
- postupné ohřívání
- čas simulace = 77 ps

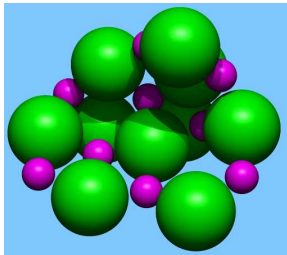
nanočástice tají při nižší teplotě



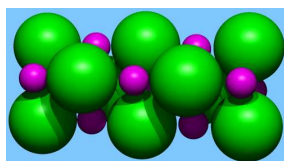
Jak dostat minimum energie

[uvodsim/min.sh] 13/47
μ00

Minimum energie (modelu) klastru $\text{Na}_{10}\text{Cl}_{10}$



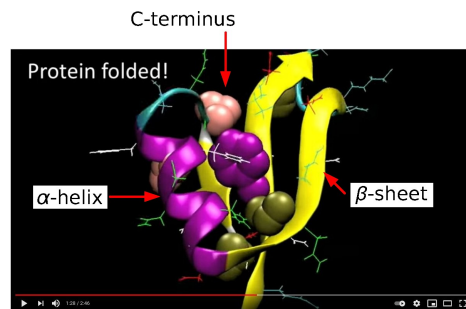
rychlé chlazení (kalení)
minimalizace energie metodou konjugovaných gradientů



pomalé chlazení (popouštění)
„simulované žhání“
simulace MD za snižující se teploty (Berendsenův termostat)

Protein folding on the millisecond timescale

[firefox https://www.youtube.com/watch?v=gFcp2Xpd29I] 18/47
μ00

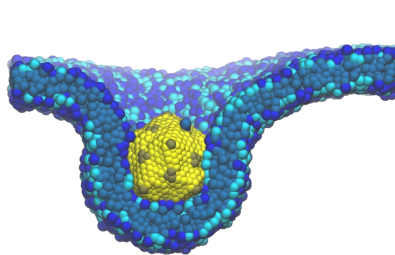


Credit: Pande Lab Science, <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja9090353>

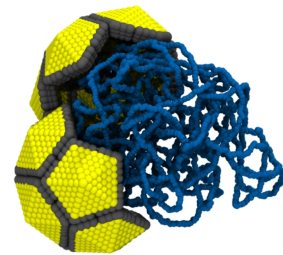
Hrubozrné simulace

[vacha/vacha.sh] 19/47
μ00

- zhrubeny (hrubozrnny, coarse-grain) model, Langevinův termostat (náhodné síly)
- voda není ukázána



endocytoza



uvolnění RNA z kapsidy

Poděkování: © Robert Vácha (CEITEC)

(Plateauova-)Rayleighova nestabilita

[.../simul/rayleigh/show.sh] 15/47
μ00

Čuřek vody se rozpadá na kapky.

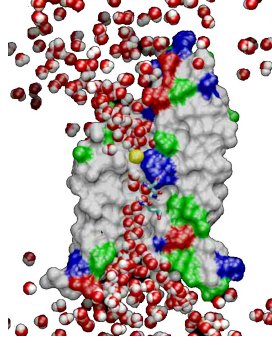
Pro poruchu $\propto \sin(kz)$ vznikne nestabilita pro $kr < 1$,
maximální nestabilita pro $kr = \ln 2$.



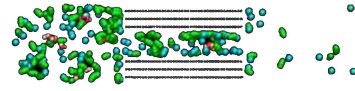
Póry

[movies/jedlovsky.sh] 20/47
μ00

difuze vody skrz kanál akvaporinu



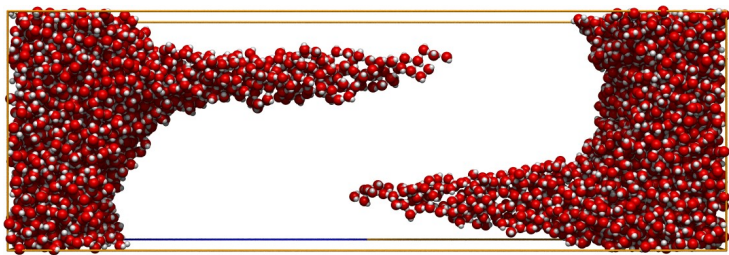
permeace uhlíkovou nanotrubicí



Poděkování: Pál Jedlovský

Electrospinning

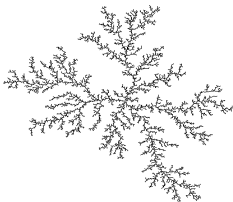
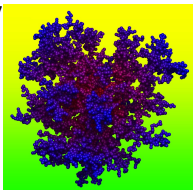
- 5000 molekul SPC/E vody, pole 1.5 V/nm, čas simulace 135 ps
- vzniká tzv. Taylorův kužel, který se protáhne na vlákno, jež je stabilizované elektrickým polem



Jan Jirsák, Filip Moučka, Ivo Nezbeda: *Ind. Eng. Chem. Res.* **53**, 8257–8264 (2014)

Fraktální dimenze – náhodné fraktály

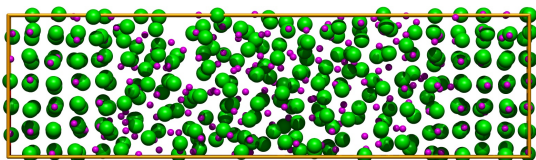
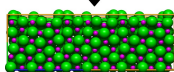
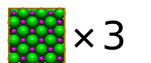
- Trajektorie Brownova pohybu (náhodná procházka s protínáním, lineární polymer v θ-rozpouštědle): $D = 2$
- Náhodná procházka bez protínání (lineární polymer v dobrém rozpouštědle) ve 3D: $D = 1.7$
- Dendrimer vzniklý difúzní agregací (ve 2D): $D = 1.7$
- Dendrimer vzniklý difúzní agregací (ve 3D): $D = 2.5$
- Brokolice $D = 2.66$
- Povrch plíc $D = 2.97$



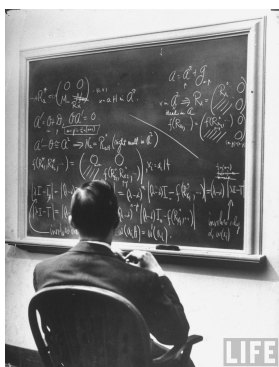
elektrodepozice mědi →
credit: wikipedia

Ukázka: „zonální tavba“ krystalu NaCl

- příprava krystalku $\text{Na}_{108}\text{Cl}_{108}$
- simulace krystalku za dané teploty a tlaku → rovnovážná velikost
- příprava trojnásobného krystalku (hranol)
- roztavení poloviny krystalku delší rozměr se může měnit za konstantního tlaku
- simulace v rovnováze: krystal roste: $T < T_{\text{tání}}$
krystal taje: $T > T_{\text{tání}}$



Konec úvodu – teď nastane přednáška...



Síly mezi molekulami (a v molekulách)

Např dva atomy argonu ve vzdálenosti r

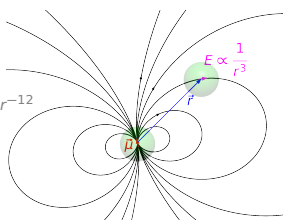
Odpuzování (repulze) na kratších vzdálenostech je způsobeno překryvem orbitalů:

- Pauliho repulze: $u(r) \propto e^{-\text{const}r}$
- méně přesně: $u(r) \propto r^{-12}$
- kvalitativně: tuhá koule (tuhé těleso)

Přitahování (atrakce) na delších vzdálenostech – model fluktuující dipól-indukovaný dipól:

$$E \propto \frac{1}{r^3}, \mu_{\text{ind}} \propto E, u(r) \propto E\mu_{\text{ind}}$$

- Londonovy (disperzní) síly: $u(r) \propto r^{-6}$ proto repulze $\approx r^{-12}$
- méně přesně: pravoúhlá jáma (square-well)
- ještě méně přesně: dlouhodosahové pozadí



Tyto interakce působí mezi všemi atomy ve všech molekulách

Modely interakce argon-argon

Lennard-Jonesův potenciál

$$u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

odpudivý člen přitažlivý člen

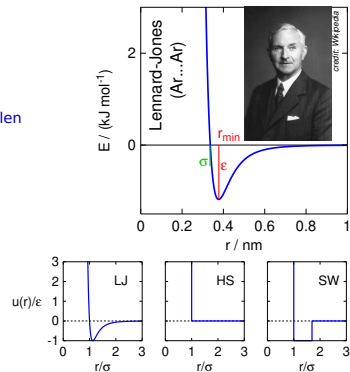
- ϵ = hloubka potenciálové jámy
- σ = velikost atomu

Tuhá koule + pravoúhlá jáma

hard sphere + square well

$$u(r) = \begin{cases} \infty & \text{pro } r < \sigma \\ -\epsilon & \text{pro } \sigma < r < \lambda\sigma \\ 0 & \text{pro } r > \lambda\sigma \end{cases}$$

kde $\lambda > 1$



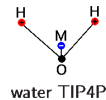
Další síly mezi molekulami (a v molekulách)

Elektrostatické síly

- ionty (a parciální náboje): $u(r) \propto r^{-1}$
- náboj-dipól: $u(r) \propto r^{-2}$ (závisí na úhlu)
- dipól-dipól: $u(r) \propto r^{-3}$ (závisí na úhlu)
- dipól-indukovaný dipól: $u(r) \propto r^{-6}$
- Londonovy (disperzní): $u(r) \propto r^{-6}$
- rotující dipóly: $u(r) \propto r^{-6}$

$$f = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1q_2}{r^2}$$

$$u = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1q_2}{r}$$



water TIP4P

Síly s potenciálem ubývají jako $-C/r^6$ ve chemii zpravidla nazývají van der Waalsovy.

Intramolekulární síly

- vibrace vazeb a úhlů, torze, ...

Když všechno vyjádříme vzorcem a sečteme, dostaneme **silové pole** (force field)

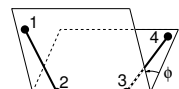
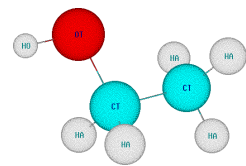
Silové pole

Molekulový model či silové pole (force field) je matematický zápis energie molekuly nebo souboru molekul jako funkce souřadnic atomů, $r_i, i = 1, \dots, N$.

malé: tuhá tělesa – rotace (voda 25 °C: vibruje 0.05 % molekul)

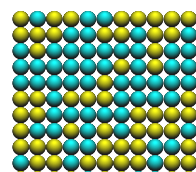
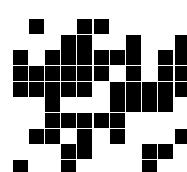
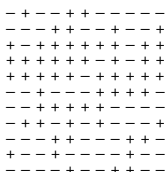
velké: mnoho členů

- vazebné síly:
 - vibrace vazeb (1-2): $U = K(r - r_0)^2$
lze nahradit pevnou vazbou
 - vibrace úhlů
 - torze (1-4) a torzní potenciál: $\sum_n K_n \cos(n\phi)$
 - “improper torsion” (drží $>C=O$ v rovině)
- nevazebné síly (částičně 1-4, 1-dále): Lennard-Jones, náboje



A všechny příspěvky sečteme = aproximace **párové aditivity**
Noo, ideálně přesná není, řekněme na 90 %

Mřížkové modely: Isingův model



Jako model **feromagnetu**:

$$U = -J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j + h \sum_i s_i$$

$$s_i \in \{-1, +1\}$$

J = interakční konstanta:
 $J > 0$: feromagnet,
 $J < 0$: antiferomagnet
 h = intenzita magn. pole
 Kritický (Curieův) bod: $h_c = 0$;
 $2D: k_B T_c = 2J / \ln(1 + \sqrt{2})$

Jako **mřížkový plyn**:

$$U = -\epsilon \sum_{\langle i,j \rangle} n_i n_j + \mu \sum_i n_i$$

$$n_i \in \{0, 1\} = \{ \text{ , } \blacksquare \}$$

ϵ = velikost přitažlivých sil
 μ = chemický potenciál
 Ekvivalence:
 $n_i = (1 + s_i)/2$

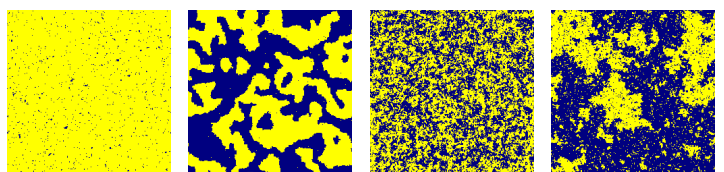
Jako model **binární slitiny**:

$$U = -\sum_{\langle i,j \rangle} \epsilon_{k_l} n_i n_j + \sum_i \mu_{k_l} n_i$$

$$k_l \in \{ \text{ , } \bullet \}$$

$\epsilon_{\bullet\bullet}, \epsilon_{\bullet\text{ , }}, \epsilon_{\text{ , }\bullet}$
 = interakce sousedních atomů
 $\mu_{\bullet}, \mu_{\text{ ,}}$ = chem. pot. atomů
 Ekviv.: $n_i = 0 \sim k_i = \text{ ,}$
 $n_i = 1 \sim k_i = \bullet$

Isingův model



nízká teplota 0.8T_C feromagnet rychle ochlazený systém 5T_C → 0.5T_C spinodální dekompozice vysoká teplota 1.25T_C paramagnet kritický bod T_C

- všechny kritické body (ve stejné dimenzi) se chovají stejně

Molekulová dynamika

31/47
μ00

- tuhé koule ap. – nárazy
- „klasická“ MD – integrace pohybových rovnic
- Brownovská (stochastická) dynamika – MD + náhodné síly

Teorie, kterou teprve uslyšíte:

Síla = – gradient (rychlost změny) potenciální energie:

$$\vec{f}_i = -\frac{\partial U(\vec{r}^N)}{\partial \vec{r}_i} \quad i = 1, \dots, N$$

Newtonovy pohybové rovnice:

$$\frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \frac{\vec{f}_i}{m_i}, \quad i = 1, \dots, N$$

... nepropadejte panice, zkusíme to ještě jednodušeji

Metoda leap-frog

[start movies/leap-frog.mp4] 32/47
μ00

rychlost = dráha (změna polohy) za jednotku času (h)

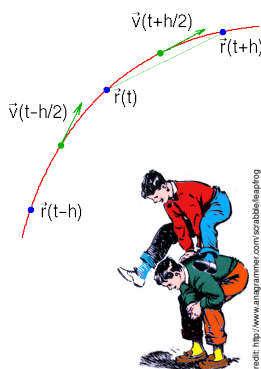
$$\vec{v}(t+h/2) = \frac{\vec{r}(t+h) - \vec{r}(t)}{h}$$

zrychlení = změna rychlosti za jednotku času

$$\vec{a}(t) = \frac{\vec{v}(t+h/2) - \vec{v}(t-h/2)}{h} = \frac{\vec{f}}{m}$$

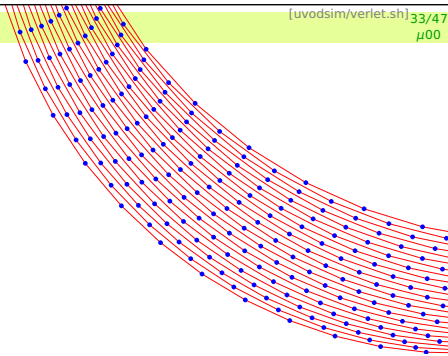
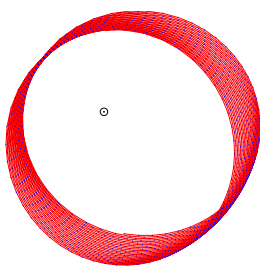
$$\begin{aligned} \vec{v}(t+h/2) &= \vec{v}(t-h/2) + \vec{a}(t)h \\ \vec{r}(t+h) &= \vec{r}(t) + \vec{v}(t+h/2)h \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \text{opakujeme} \\ \text{s } t := t+h \end{array} \right\}$$

Tahle metoda se skutečně používá!



Příklad: dráha planety

[uvodsimsim/verlet.sh] 33/47
μ00



Boltzmannova pravděpodobnost

36/47
μ00

Teorie, kterou teprve uslyšíte: Boltzmannova pravděpodobnost

Pravděpodobnost stavu s energií E je úměrná

$$e^{-E/k_B T}$$

Příklady:

- Barometrická rovnice pro tlak ve výšce h: Potenciální energie molekuly je $E = mgh$, a proto pro tlak (který je úměrný hustotě)

$$p = p_0 e^{-mgh/k_B T} = p_0 e^{-hMg/RT}$$

protože $R = N_A k_B$ a $M = N_A m$.

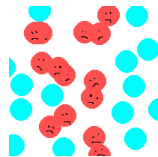
- Rychlost reakce r (často) závisí na teplotě podle vztahu

$$r = r_0 e^{-E_A/RT}$$

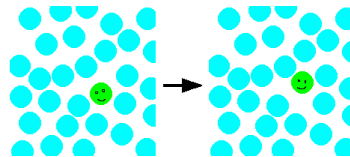
kde E_A je molární aktivační energie – potřebná pro to, aby reakce mohla začít probíhat.

Monte Carlo – Metropolisova metoda

[simolant-N100-Pth=2] 37/47
μ00



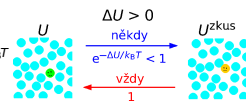
naivní MC



importance sampling

ukázat:
MC ≠ d,T
MD Bussi
MD stoch.

- Zvolíme částici i, kterou se bude hýbat (nejlépe náhodně)
- \vec{r}_i^{zkus} = náhodná poloha vybrané částice (symetricky)
- $\Delta U = U(\vec{r}_i^{\text{zkus}}) - U(\vec{r}_i)$
- je-li $\Delta U \leq 0$, pohyb přijmeme vždy
- je-li $\Delta U > 0$, pohyb přijmeme s pravděpodobností $e^{-\Delta U/k_B T}$
odmítneme s pravděpodobností $1 - e^{-\Delta U/k_B T}$
- Opakujeme ...



Teplota

34/47
μ00

V mechanickém systému se zachovává $U + E_{\text{kin}}$. **Ale kde je teplota?**

Teorie, kterou teprve uslyšíte: Ekvipartiční teorém

Každý stupeň volnosti odpovídající kvadratické funkci ve výrazu pro celkovou energii (pot.+kin.) přispívá $\frac{1}{2}k_B T$ k průměrné hodnotě.

($k_B = R/N_A = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$) = Boltzmannova konstanta.)

Např. plynivý argon má $U_m = N_A \frac{3}{2} k_B T = \frac{3}{2} RT$, protože každá složka rychlosti je kvadratická funkce a celkem jich je ve molu $3N_A$

Ve MD simulaci proto teplotu **měříme**:

$$T = \left\langle \frac{E_{\text{kin}}}{\frac{1}{2} k_B f} \right\rangle = (T_{\text{kin}})$$

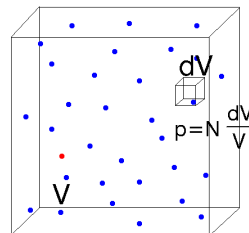
$$f = 3N - f_{\text{zachování}} \approx 3N$$

Ale užitečnější je mít **konstantní teplotu** (tj. termostat):

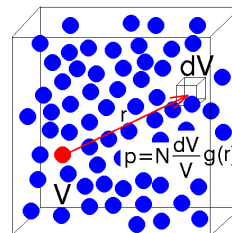
- přeškálování rychlostí: $\vec{r}_{i,\text{new}} = \vec{r}_i (T/T_{\text{kin}})^q$, $q < 1/2$
- náhodné štouchance
- a další ...

Struktura tekutin – korelační funkce

39/47
μ00



náhodně rozmístěné molekuly (ideální plyn)



kapalina

$g(r)$ = párová korelační funkce = radiální distribuční funkce
= hustota pravděpodobnosti nalezení částice ve vzdálenosti r od jiné částice normovaná tak, že pro náhodně rozmístěné molekuly vyjde 1

Monte Carlo integrace (naivní Monte Carlo)

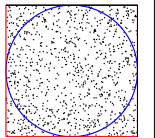
[xpi] 35/47
μ00

Příklad: Výpočet čísla π

```

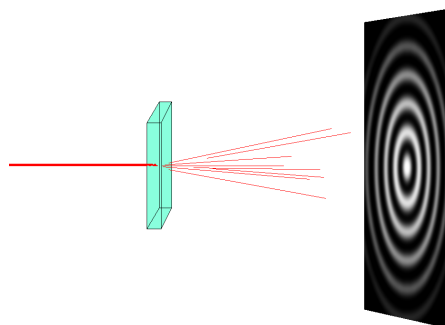
INTEGER n celkový počet bodů
INTEGER i
INTEGER nu počet bodů v kruhu
REAL x, y souřadnice bodu ve čtverci
REAL rnd(-1,1) funkce vracející náhodné číslo v intervalu (-1,1)

nu := 0
FOR i := 1 TO n DO
  x := rnd(-1,1)
  y := rnd(-1,1)
  IF x*x+y*y < 1 THEN nu := nu + 1
PRINT "pi=", 4*nu/n plocha čtverce = 4
PRINT "chyba=", 4*sqrt((1-nu/n)*(nu/n)/(n-1))
    
```



Jak získám strukturu – experiment

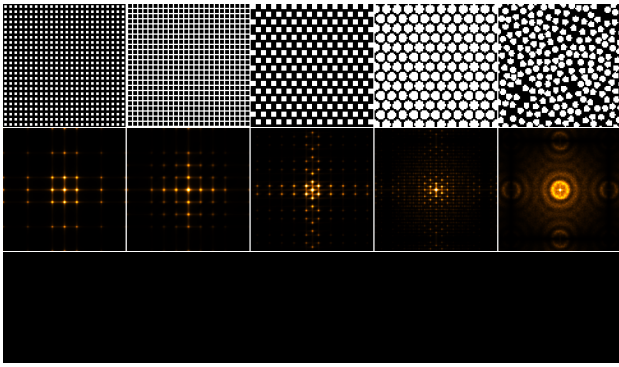
40/47
μ00



- Difrakce (neutrony, rtg, elektrony) ⇒ „strukturní faktor“

Jak získám strukturu?

41/47
μ00



MD nebo MC?

45/47
μ00

MC a MD se často dají použít na podobné systémy

MD

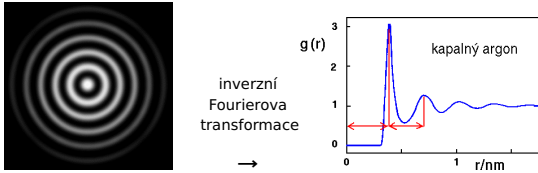
- realistické modely, složité molekuly (vazby, úhly...)
- kondenzovaná fáze obecně (tekutiny, roztoky; biochemie)
- kinetické veličiny (difuzivita, viskozita...)
- snazší paralelizace, existuje mnoho balíčků

MC

- jednoduché kvalitativní modely (mřížkové, tuhé koule apod.)
- zředěné systémy
- kritické jevy
- fázové rovnováhy
- překonávání bariér, výměna molekul aj. triky jsou v MC snazší
- horší paralelizace, existuje málo balíčků

Korelační funkce ze strukturního faktoru

42/47
μ00

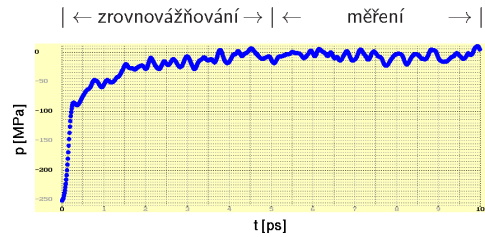


Teorie, kterou teprve uslyšíte: **Fourierova transformace**
V podstatě to dělá vaše ucho, když rozeznává tóny

Realizace pseudoexperimentu

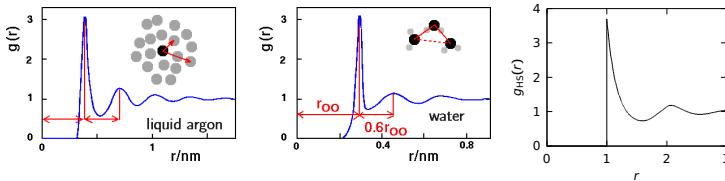
[sleep 3; simul/spce.sh] 46/47
μ00

- Start: krystal, náhodná konfigurace, známá konfigurace
- Zrovnovážnění
- Měření vč. odhadu chyb: průměrná hodnota veličiny v čase



Argon, tuhé koule, voda

[simolant -PN=209.bc=2,th=11,block=100] 43/47
μ00

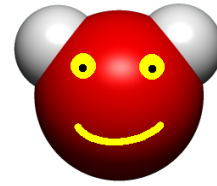


- Struktura jednoduché tekutiny (kapalný argon) je organizovaná po slupkách
- Struktura vody je dána tetraedrickou geometrií vodíkových vazeb
- Ve vzdálenosti několika molekulových průměrů jsou již molekuly nekorelované – pohybují se nezávisle

Vyzkoušejte si sami: N=209 (dobře krystalizuje), measurement block=100 (posuvník doprava)
Menu: **Method** → Molecular dynamics NPT (Berendsen)
Menu: **Boundary conditions** → **Periodic** ... a pomalu snižovat teplotu

The End

[showvid /home/jiri/macsimus/ray/dogrun/dogrun.vid] 47/47
μ00



Molekulový počítačový experiment

44/47
μ00

též „pseudoexperiment“

REÁLNÝ EXPERIMENT	POČÍTAČOVÝ EXPERIMENT
Vedení laboratorního deníku	Vedení laboratorního deníku
Zvol metodu (přístroj, protokol)	Zvol metody (MD, MC, ...)
Stavba aparatury (z částí)	Stáhní/kup/napiš počítačový program, slož bloky kódu
Nakup chemikálie, syntetizuj, co není ke koupi	Stáhní silové pole, nařídíš parametry, které nejsou dostupné
Příprav experiment	Příprav počáteční konfigurací ap.
Proved' experiment, pozorně sleduj, co se děje	Spust' program, sleduj časovou závislost veličin vč. kontrolních
Analyzuj a počítej	Stanov střední hodnoty (s odhady chyb)
Uklid' laboratoř	Zapiš zálohy, vymaž nepotřebné soubory