

Potenciální energie atom-atom

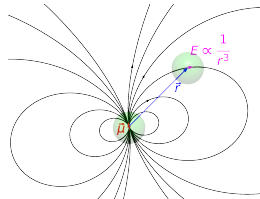
1/20
s02/4

Londonovy (disperzní) síly: na delších vzdálenostech, vždy přitažlivé model fluktuující dipól – fluktuující dipól:

- elektrostatické pole $E \propto 1/r^3$
- indukovaný dipól $\mu_{ind} \propto E$
- energie $u(r) \propto \mu E \propto 1/r^6$ (záporná = přitahování)

Odpuzování (repulze) na kratších vzdálenostech:

$$u(r) \propto e^{-Br}$$



„ α “ = „je úměrné“

A, B, C jsou kladné konstanty

Dohromady: exp-6

též Buckingham, Born-Mayer(-Huggins), Tosi-Fumi, ... :

$$u(r) = Ae^{-Br} - \frac{C}{r^6}$$

Součástí **každé** interakce atom-atom

Vazebné síly – vazby

6/20
s02/4

Harmonická aproximace:

$$U = K(r - r_0)^2$$

případně

$$U = \frac{K'}{2}(r - r_0)^2$$

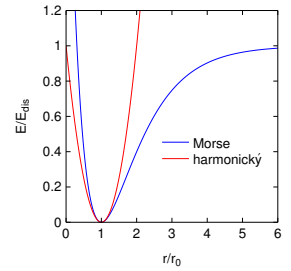
Pevná délka vazby:

$$r = r_0$$

Morse (disociace):

$$U = E_{dis} [1 - e^{-a(r-r_0)}]^2$$

Příklad. Jaké K v harmonické aproximaci odpovídá Morseovu potenciálu za malých výchylek?



z^{D^2IP3}

Lennard-Jonesův potenciál

2/20
s02/4

Aproximují disperzní síly:

$$Ae^{-Br} \rightarrow \frac{A'}{r^{12}}$$

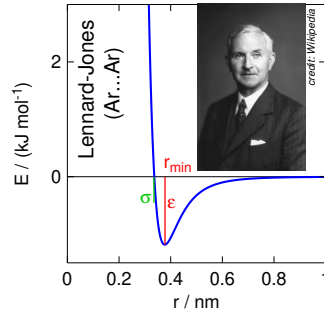
● Obvyklý tvar:

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

$$E_{min} = -\epsilon, r_{min} = 2^{1/6}\sigma$$

● Alternativní tvar:

$$u(r) = E_{min} \left[2 \left(\frac{r_{min}}{r} \right)^6 - \left(\frac{r_{min}}{r} \right)^{12} \right]$$



Vazebné síly – úhly

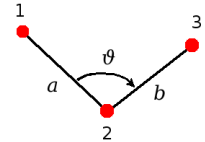
7/20
s02/4

Harmonická aproximace:

$$U(\vartheta) = K_{harm}(\vartheta - \vartheta_0)^2$$

Urey-Bradley:

$$U(\vartheta) = K_{UB}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_3| - s)^2$$



+ Příklad. Oba vzorce jsou ekvivalentní za malých amplitud. Jaký je vztah mezi oběma silovými konstantami? Rada: vzpomeň si na l'Hôpitalovo pravidlo.

$$z^{06} \left[06 \sin \frac{s}{a} \right] K_{UB} = K_{harm}$$

Mnoho molekul

3/20
s02/4

... např. kapalný Ar

Aproximace **párové aditivity**, přesnost $\approx 90\%$

$$E_{pot} = \sum_{ij} u(r_{ij})$$

Lépe:

$$E_{pot} = \sum_{ij} u(r_{ij}) + \sum_{ijk} u_3(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk})$$

kde

$$u_3(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk}) = u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) - u(r_{ij}) - u(r_{ik}) - u(r_{jk})$$

Vazebné síly – torze

8/20
s02/4

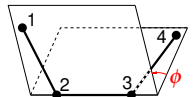
Torzní potenciál: též vlastní torze nebo diedrický (*dihedral*) potenciál

$$U(\phi) = \sum_n K_n \cos(n\phi)$$

Obvykle se ne vazebné členy 1.4 přidávají v určitém poměru, např. 50%, pak ale celkový torzní potenciál je součtem $U(\phi)$ a těchto členů!

Člen drží např. aromatický kruh planární:

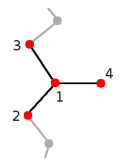
$$U(\phi) = \sum_n K_0 \phi^2$$



Nevlastní torze – planarita $>C=O$ apod: stejný tvar, jen jiná interpretace členů

Specialita: tetraedrická konformace okolo "united atom" CH:

$$U(\phi) = \sum_n K_0 [\phi - \arcsin(1/\sqrt{3})]^2$$



Elektrické síly

4/20
s02/4

● náboj-náboj (ionty)

$$U = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

● parciální náboje:

takové náboje na atomových jádrech, aby se to chovalo stejně jako skutečné nábojové rozložení

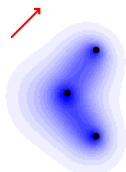
● dipólový moment

$$\vec{\mu} = \sum_i q_i \vec{r}_i$$

● polarizovatelnost (elektrické pole indukuje dipól)

$$\vec{\mu}_{ind} = \alpha \vec{E}$$

(není párově aditivní)



Nevazebné síly – kombinační pravidla

9/20
s02/4

Lennard-Jones je určen σ_i, ϵ_i . Energie identických atomů je

$$u_{ij}(r) = 4\epsilon_i \left[\left(\frac{\sigma_i}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_i}{r} \right)^6 \right]$$

Ale co energie různých atomů? Máme $\binom{N}{2}$ párů!

● Lorentzovo-Berthelotovo kombinační pravidlo (lepší pro fázové rovnováhy):

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}, \quad \sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}$$

● Geometrické pravidlo (lepší pro krystaly):

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}, \quad \sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_i \sigma_j}$$

... a mnoho dalších.

Silové pole (force field)

5/20
s02/4

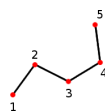
Silové pole = PES jako součet příspěvků, zahrnuje funkční tvary členů i tabulky parametrů

Malé molekuly: tuhá tělesa + rotace

Velké molekuly: mnoho členů

● vazebné síly: vibrace vazeb (1–2), úhly (1–3), torze (1–4)

● nevazebné síly (částečně 1–4, 1–dále): Lennard-Jones apod., náboj-náboj



Modely:

- full-atom
 - united-atom (-CH₃, -CH₂- atd.)
 - pomocná interakční centra (TIP4P)
 - hrubozrné (coarse-grained)
- } atomistické



Konstrukce silových polí

10/20
s02/4

● geometrie: spektroskopie, difrakce, kvantové výpočty

● vazebné síly: kvantové výpočty, spektroskopie

● Lennard-Jones σ : experimentální hustota, struktura (difrakce)

● Lennard-Jones ϵ : výparná entalpie

$$\Delta_{vap}H = \Delta_{vap}U + pV \stackrel{id.}{=} \frac{pV}{n} \stackrel{pln}{=} \Delta_{vap}U + nRT \approx -(U_{pot}, mezimol.) + nRT$$

● repulzní část jemnější: stlačitelnost, moduly pružnosti krystalu

● parciální náboje:

– dipólové momenty: spektroskopie, permitivita
– kvantové výpočty (Mulliken, CHELPG = CHarges from Electrostatic Potentials using a Grid-based method)

● a/nebo: klastry (z kvantových výpočtů)

● polarizovatelnost: experiment, kvantové výpočty

● další vyladění: difuzivita a další kinetické veličiny

● struktura (radiální distribuční funkce); reverzní MC

Vnější síly

11/20
s02/4

Elektrické, gravitační...

Stěny, póry:

- z atomů
- tuhá stěna

$$U_{\text{tuhá stěna}}(r) = \begin{cases} \infty, & \text{pro } z < 0, \\ 0, & \text{pro } z \geq 0 \end{cases}$$

- měkká stěna (zprůměrované rozložení atomů) s číselnou hustotou $N' = N/V$

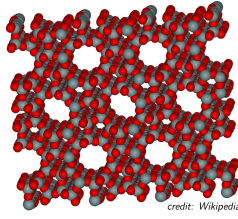
$$U_{\text{soft wall}}(r) = N' \int_{z'=0}^{\infty} u(r+r') d r' = N' \int_{-\infty}^{\infty} dx' \int_{-\infty}^{\infty} dy' \int_0^{\infty} dz' u(r+r')$$

Lennard-Jones 12-6 → 3-9 potenciál

každý \int sníží mocninu o 1

$$U_{\text{LJ-wall}}(r) = -2\pi\epsilon N'\sigma^3 \left[\frac{1}{3} \left(\frac{\sigma}{z}\right)^3 - \frac{2}{45} \left(\frac{\sigma}{z}\right)^9 \right]$$

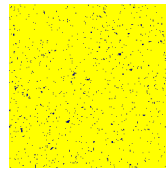
*často se značí ρ , příp. n



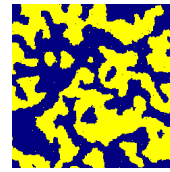
credit: Wikipedia

Isingův model

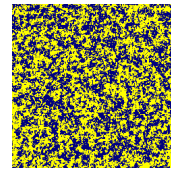
tchem/showisi.sh 16/20
s02/4



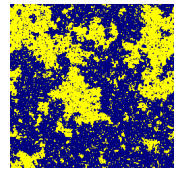
nízká teplota
0.8T_c
ferromagnet



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

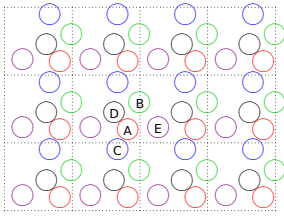
Okrajové podmínky

simolant-N5-Pbc=2 12/20
s02/4

- vakuové (kartézské, volné): kapka, protein ve vakuu, aj.

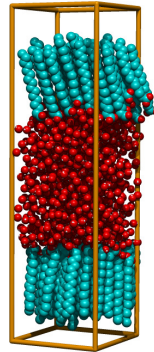
volný povrch nebo pevné stěny ⇒ velké povrchové jevy (1000 molekul v krychli 10³ → 8³ = 512 je "uvnitř")

- „divná baňka“: periodické okrajové podmínky (též cyklické, toroidální)



- periodické jen v některých souřadnicích: póry, vrstva (slab), ...

Ted Chiang: Tower of Babylon



Mřížkové modely: Potts

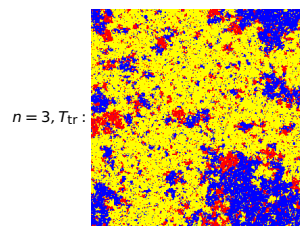
show/potts.sh 17/20
s02/4

Vrchol $i \rightarrow$ „spin“ $s_i \in \{1, 2, \dots, n\}$

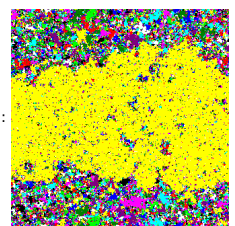
$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \delta_{s_i, s_j} \quad \text{kde } \delta = \text{Kroneckerovo delta}$$

Ve 2D platí pro fázový přechod:

$$k_B T_{tr} = \frac{J}{\ln(1 + \sqrt{n})} \quad \begin{cases} n = 2, 3, 4 & \text{přechod je spojitý} \\ n > 4 & \text{přechod je 1. druhu} \end{cases}$$



$n = 3, T_{tr}$:



$n = 10, T_{tr}$:

Periodické okrajové podmínky: MD

+ 13/20
s02/4

REAL L velikost hrany kubické simulační buňky

VECTOR r1, r2 kde vektor $r = (r.x, r.y, r.z)$

oba vektory musí ležet v základní buňce

VECTOR dr := r2 - r1 rozdíl vektorů bez ohledu na okrajové podmínky

IF dr.x < -L/2 THEN dr.x := dr.x + L
ELSE IF dr.x > L/2 THEN dr.x := dr.x - L

IF dr.y < -L/2 THEN dr.y := dr.y + L
ELSE IF dr.y > L/2 THEN dr.y := dr.y - L

IF dr.z < -L/2 THEN dr.z := dr.z + L
ELSE IF dr.z > L/2 THEN dr.z := dr.z - L

Vektor dr nyní směřuje od vektoru r1 k nejbližšímu obrazu vektoru r2

Výpočet druhé mocniny vzdálenosti nejbližších obrazů:

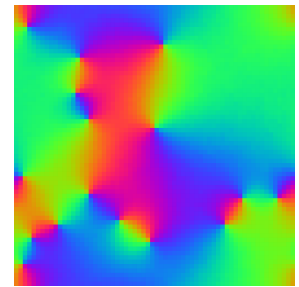
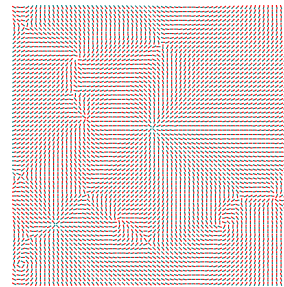
REAL rr := dr.x**2 + dr.y**2 + dr.z**2

Mřížkové modely: XY ve 2D

pic/klas.sh 18/20
s02/4

Vrchol $i \rightarrow$ spojitý 2D „spin“ $\vartheta_i \in [0, 2\pi)$ ■ = 0°, ■ = 120°, ■ = 240°

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \cos(\vartheta_i - \vartheta_j) + h \sum_i \cos(\vartheta_i)$$



Kosterlitz-Thouless universality class

Periodické okrajové podmínky: MC

+ 14/20
s02/4

V MC (zpravidla) nepotřebujeme vektor $r_{12} = r_2 - r_1$, stačí vzdálenost

REAL L velikost hrany kubické simulační buňky

VECTOR r1, r2 kde vektor $r = (r.x, r.y, r.z)$

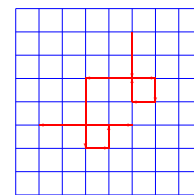
oba vektory musí ležet v základní buňce

VECTOR dr := r2 - r1 rozdíl vektorů bez ohledu na okrajové podmínky

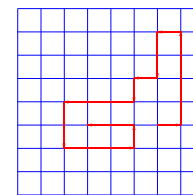
REAL rr := (L/2 - abs(L/2 - abs(dr.x)))**2 + (L/2 - abs(L/2 - abs(dr.y)))**2 + (L/2 - abs(L/2 - abs(dr.z)))**2

Mřížkový model polymeru

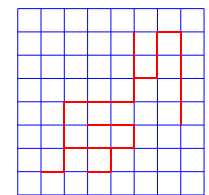
19/20
s02/4



náhodná procházka



procházka bez protínání



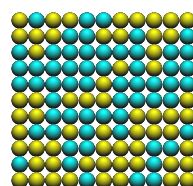
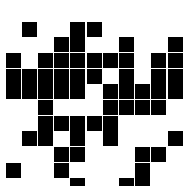
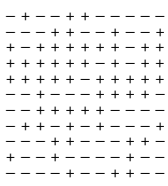
větvený polymer

univerzální chování lineárního polymeru ve 3D:

- náhodná procházka = Brownův pohyb = polymer v θ -rozpuštědle
- náhodná procházka bez protínání (self-avoiding random walk) = polymer v atermálním (= velmi dobrém) rozpuštědle, dim = 1.7
- s přitažlivými články řetězce (pravděpodobnější protínání) = polymer ve špatném rozpuštědle, dim = 3

Mřížkové modely: Isingův model

15/20
s02/4



Jako model feromagnetu:

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

$$s_i \in \{-1, +1\} = \{\uparrow, \downarrow\}$$

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:

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

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

ϵ = velikost přitažlivých sil

μ = chemický potenciál

Ekvivalence:

$$n_i = (1 + s_i)/2$$

Jako model binární slitiny:

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

$$k_i \in \{\bullet, \circ\}$$

$\epsilon_{\bullet\bullet}, \epsilon_{\bullet\circ}, \epsilon_{\circ\bullet}, \epsilon_{\circ\circ}$ = interakce sousedních atomů

$\mu_{\bullet}, \mu_{\circ}$ = chem. pot. atomů

Ekviv.: $n_i = 0 \sim k_i = \bullet$

$n_i = 1 \sim k_i = \circ$

Poznámky k jednotkám energie

20/20
s02/4

Klasickou parametrizací Lennard-Jonesa potenciálu pro argon je možno zapsat různými způsoby:

ϵ	σ
1.654 × 10 ⁻²¹ J	1.405 Å
996.1 J mol ⁻¹	0.1405 nm
238.1 cal mol ⁻¹	1.405 × 10 ⁻¹⁰ m
119.8 K	
0.01032 eV	

$$N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \text{ (přesně)}$$

$$k_B = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \text{ (přesně)}$$

$$\text{eV} = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ J} \quad (C \cdot V = J)$$

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J} \text{ (thermochemická kalorie)}$$

Všechny možnosti jsou ekvivalentní! Převod:

$$996.1 \text{ J mol}^{-1} \hat{=} \frac{996.1 \text{ J mol}^{-1}}{N_A} = \frac{996.1 \text{ J mol}^{-1}}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1.654 \times 10^{-21} \text{ J}$$

$$238.1 \text{ cal mol}^{-1} = 4.184 \text{ J cal}^{-1} \cdot 238.1 \text{ cal mol}^{-1} = 996.2 \text{ J mol}^{-1}$$

$$119.8 \text{ K} \hat{=} 119.8 \text{ K} \cdot k_B = 119.8 \text{ K} \cdot 1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} = 1.654 \times 10^{-21} \text{ J}$$

$$119.8 \text{ K} \hat{=} 119.8 \text{ K} \cdot R = 119.8 \text{ K} \cdot 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 996.1 \text{ J mol}^{-1}$$

$$0.01032 \text{ eV} = 0.01032 \cdot 1.6022 \times 10^{-19} \text{ C} \cdot 1 \text{ V} = 1.654 \times 10^{-21} \text{ J}$$