

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

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

Odpuzování (repulze) na kratších vzdálenostech:

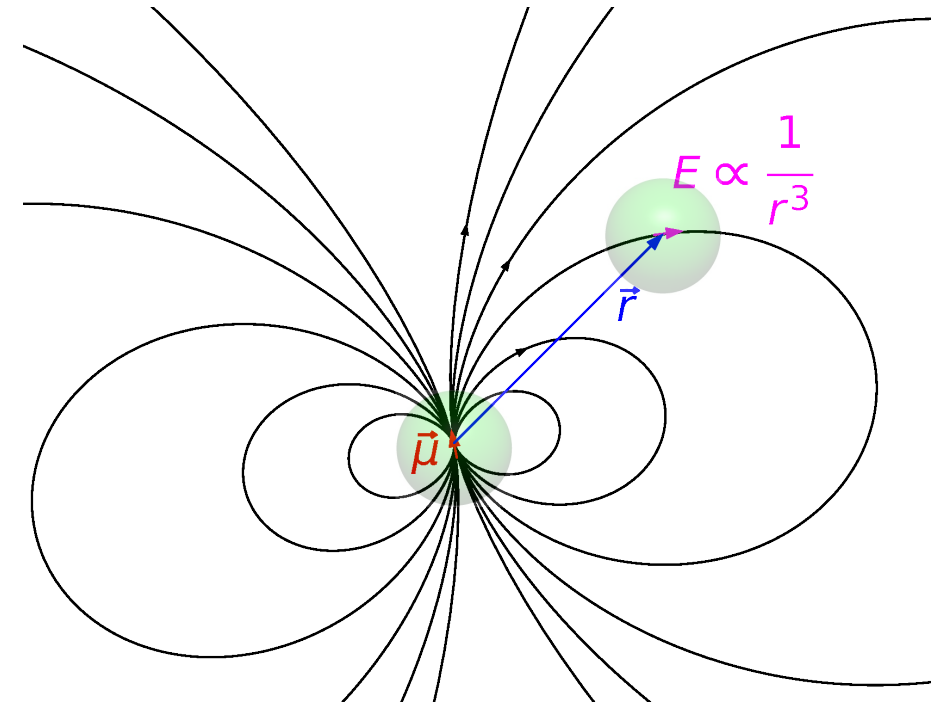
$$u(r) \propto e^{-Br}$$

Dohromady: exp-6

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

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

Součást **každé** interakce atom–atom



„ \propto “ = „je úměrné“

A, B, C jsou kladné konstanty

Aproximují disperzní síly:

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

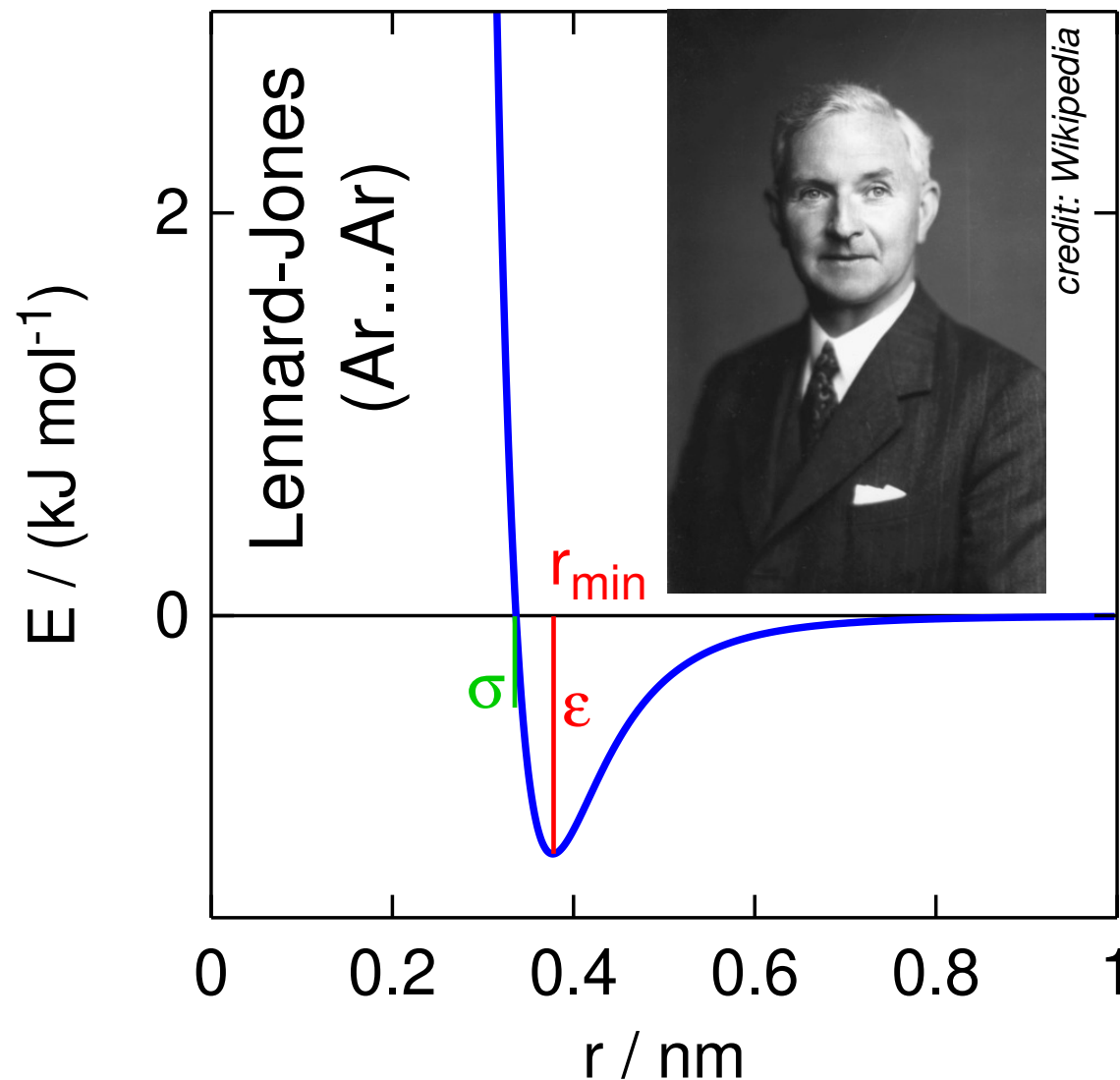
● Obvyklý tvar:

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

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

● Alternativní tvar:

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



... např. kapalný Ar

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

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

Lépe:

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

kde

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

- 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

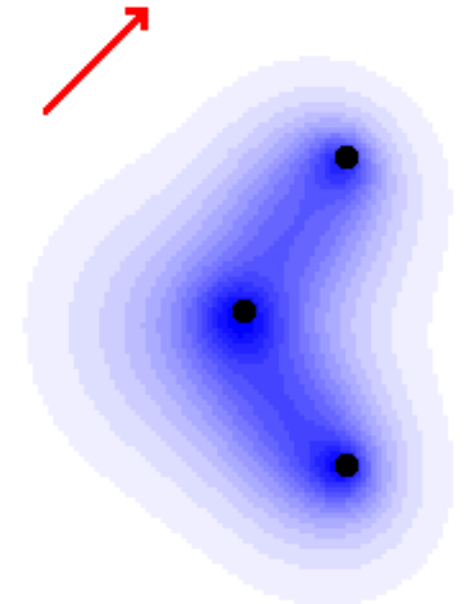
- dipólový moment

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

- polarizovatelnost (elektrické pole indukuje dipól)

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

(není párově aditivní)



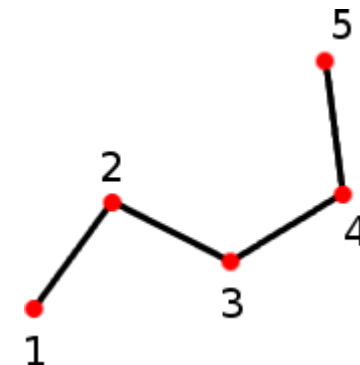
Silové pole = PES jako součet příspěvků, zahrnuje funkční tvary členů i tabulky parametrů

Malé molekuly: tuhá tělesa + rotace

Velké molekuly: mnoho členů

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

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



Modely:

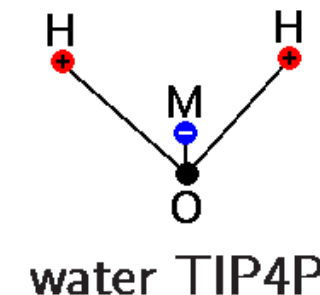
● full-atom

● united-atom (-CH₃, -CH₂- atd.)

● pomocná interakční centra (TIP4P)

● hrubozrnné (coarse-grained)

} atomistické



Harmonická aproximace:

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

případně

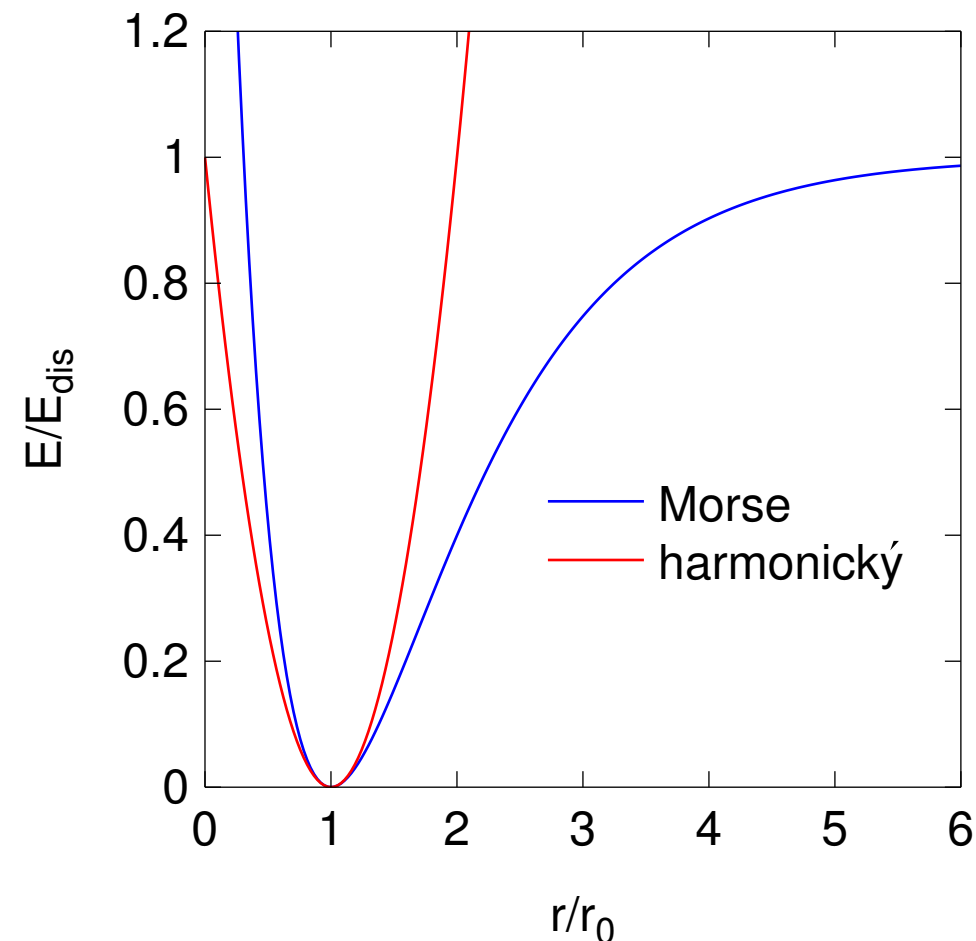
$$U = \frac{K'}{2}(r - r_0)^2$$

Pevná délka vazby:

$$r = r_0$$

Morse (disociace):

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



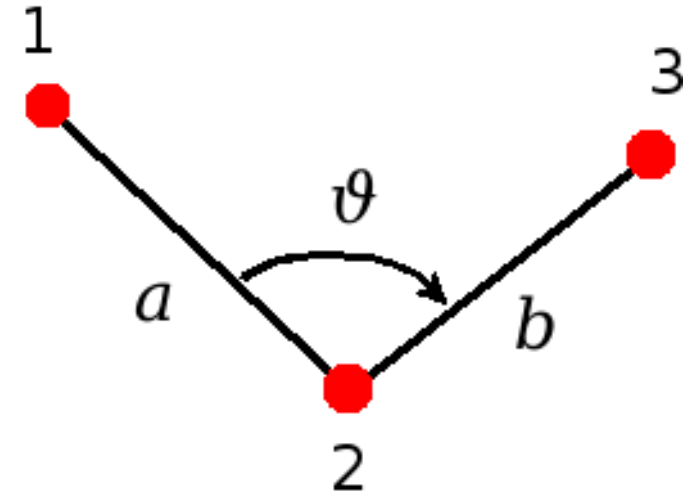
Příklad. Jaké K v harmonické aproximaci odpovídá Morseovu potenciálu za malých výchylek?

Harmonická aproximace:

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

Urey–Bradley:

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



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

$$K_{\text{harm}} = K_{\text{UB}} \left[\frac{s}{ab} \sin \vartheta_0 \right]^2$$

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

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

Obvykle se nevazebné členy 1..4 přidávají v určitém poměru, např. 50%, pak ale celkový torzní potenciál je součtem $U(\phi)$ a těchto členů!

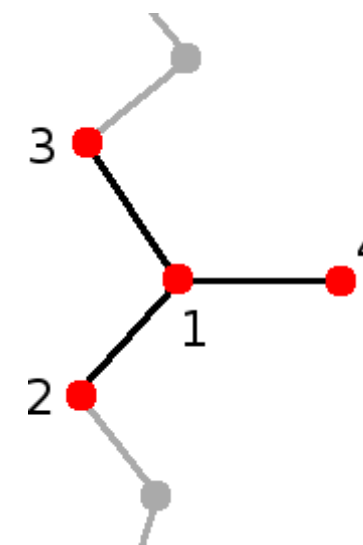
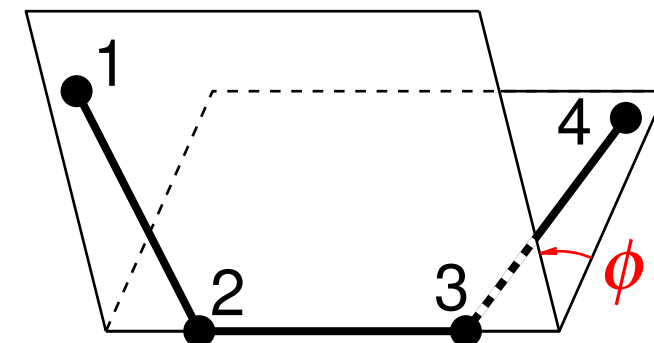
Člen držící např. aromatický kruh planární:

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

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

Specialita: tetraedrická konformace okolo “united atom” CH:

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



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

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

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.

- geometrie: spektroskopie, difrakce, kvantové výpočty
- vazebné síly: kvantové výpočty, spektroskopie
- Lennard-Jones σ : experimentální hustota, struktura (difrakce)
- Lennard-Jones ϵ : výparná entalpie

$$\Delta_{\text{vap}}H = \Delta_{\text{vap}}U + pV \stackrel{\text{id. plyn}}{=} \Delta_{\text{vap}}U + nRT \approx -\langle U_{\text{pot, mezimol.}} \rangle + nRT$$

- repulzní část jemněji: 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

Elektrické, gravitační...

Stěny, póry:

● z atomů

● tuhá stěna

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

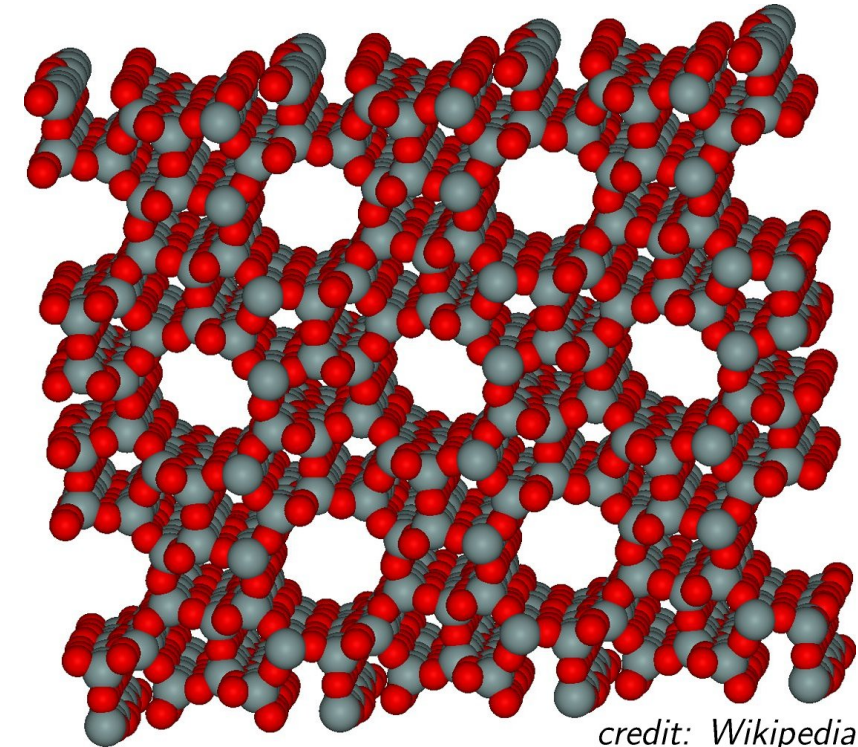
● měkká stěna (zprůměrované rozložení atomů)
s číselnou hustotou* $\mathcal{N} = N/V$

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

Lennard-Jones 12-6 \rightarrow 3-9 potenciál

každý \int sníží mocninu o 1

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



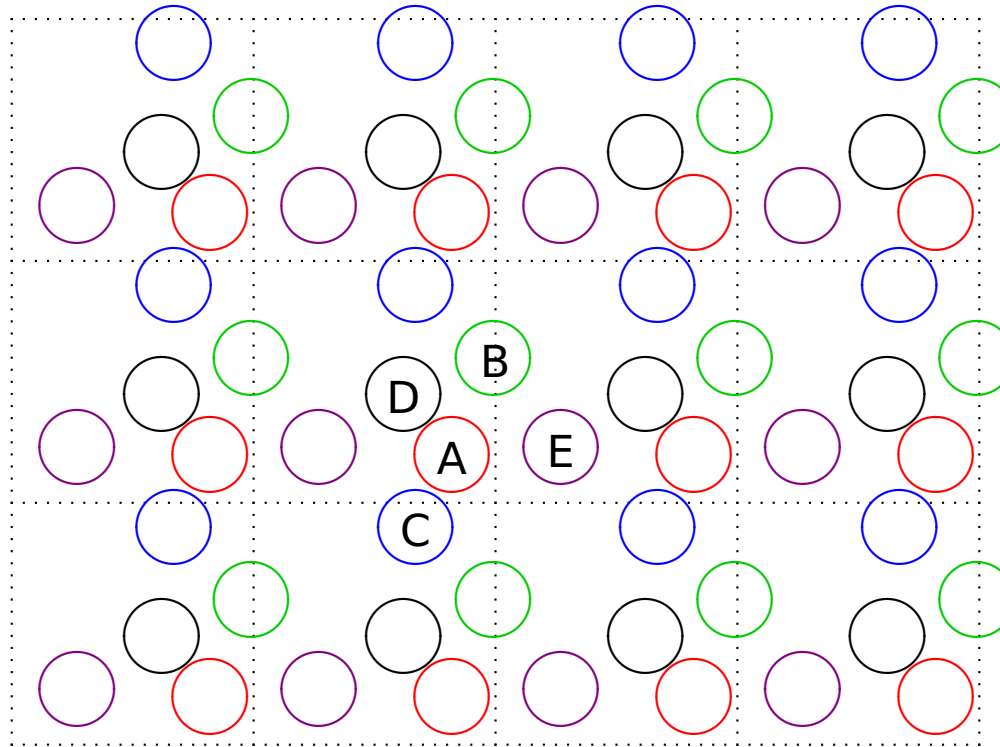
*často se značí ρ , příp. n

Okrajové podmínky

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

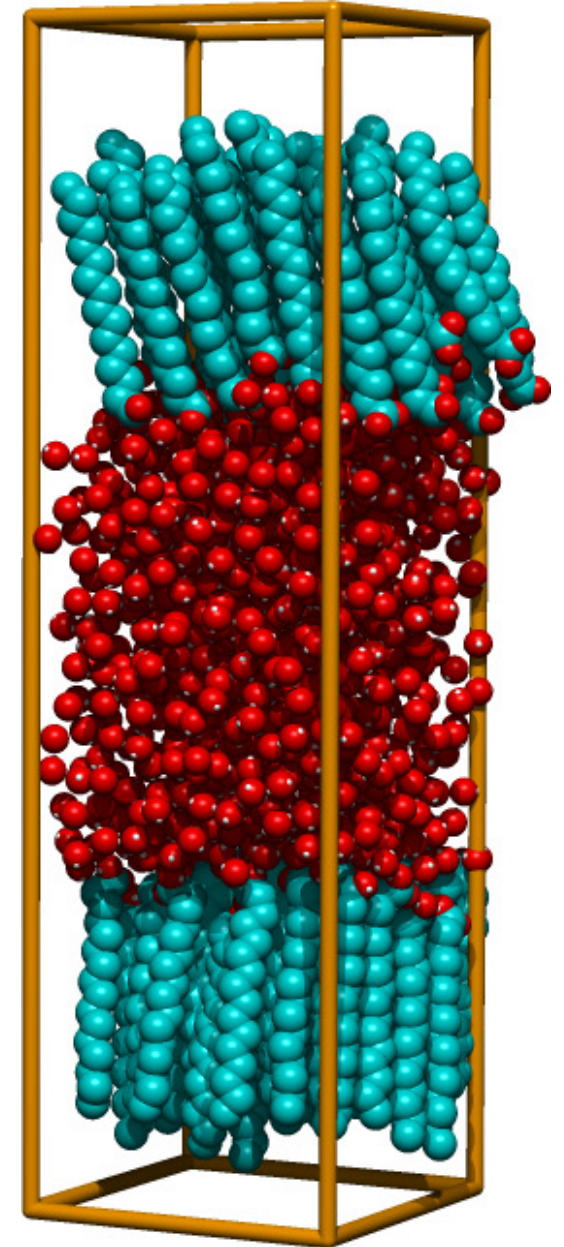
volný povrch nebo pevné stěny \Rightarrow velké povrchové jevy
(1000 molekul v krychli $10^3 \rightarrow 8^3 = 512$ je "uvnitř")

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



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

Ted Chiang: *Tower of Babylon*



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

V MC (zpravidla) nepotřebujeme vektor $\vec{r}_{12} = r_2 - r_1$, stačí vzdálenost

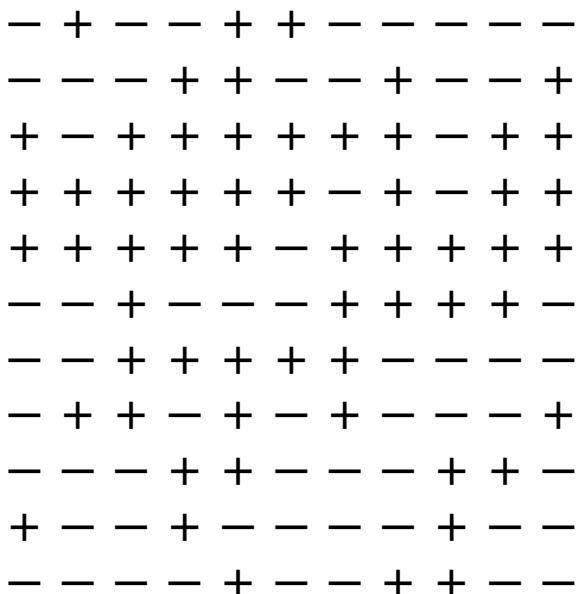
REAL L *velikost hrany kubické simulační buňky*

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
```



Jako model **feromagnetu**:

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

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

J = interakční konstanta:

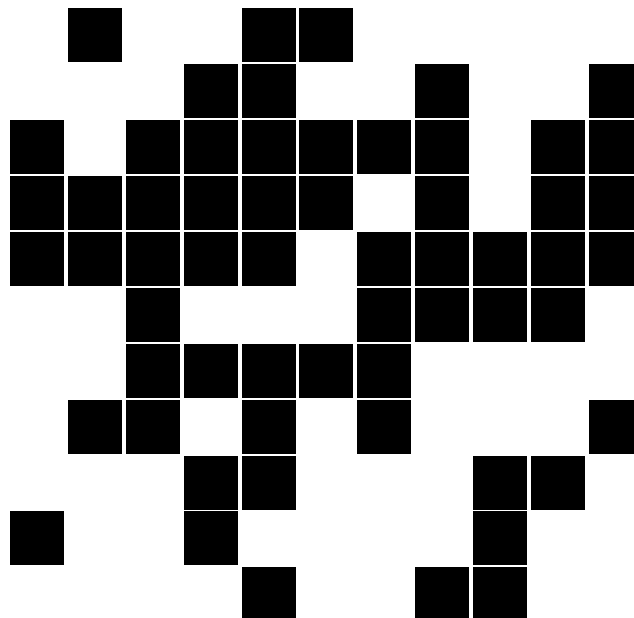
$J > 0$: feromagnet,

$J < 0$: antiferomagnet

h = intenzita magn. pole

Kritický (Curieův) bod: $h_C = 0$;

2D: $k_B T_C = 2J / \ln(1 + \sqrt{2})$



Jako **mřížkový plyn**:

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

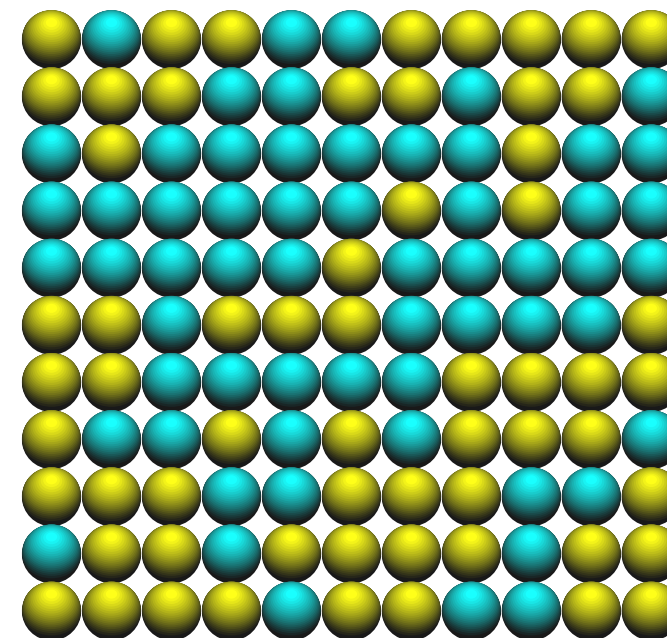
$$n_i \in \{0, 1\} = \{ \text{white square}, \text{black square} \}$$

ϵ = velikost přitažlivých sil

μ = chemický potenciál

Ekvivalence:

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



Jako model **binární slitiny**:

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

$$k_i \in \{ \text{blue sphere}, \text{yellow sphere} \}$$

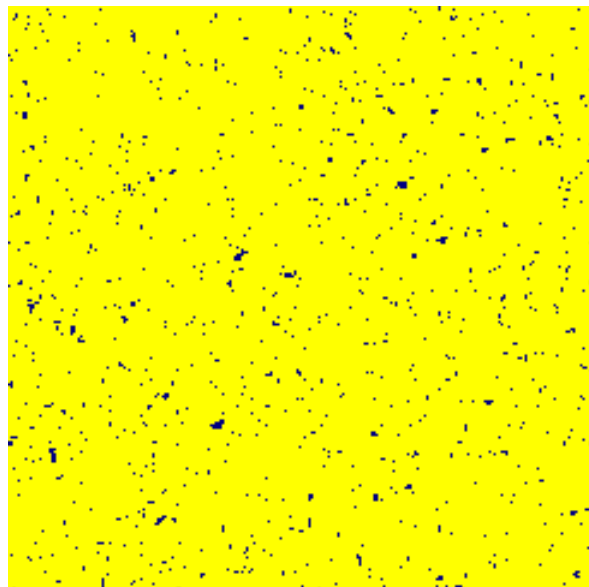
$$\epsilon_{\text{blue,blue}}, \epsilon_{\text{blue,yellow}}, \epsilon_{\text{yellow,yellow}}$$

= interakce sousedních atomů

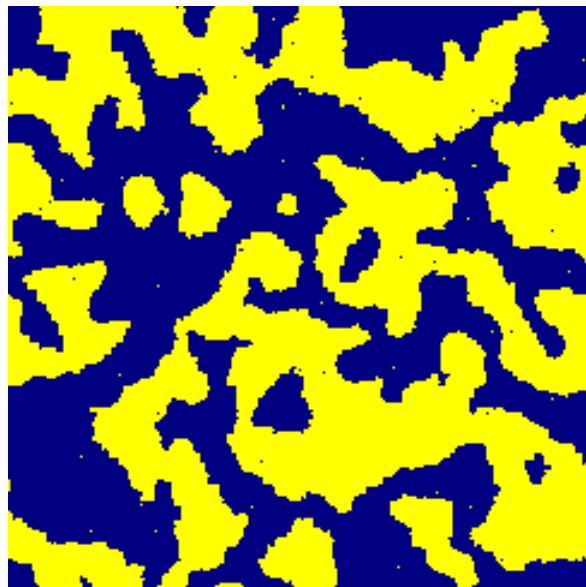
$$\mu_{\text{blue}}, \mu_{\text{yellow}} = \text{chem. pot. atomů}$$

$$\text{Ekviv.: } n_i = 0 \sim k_i = \text{blue sphere}$$

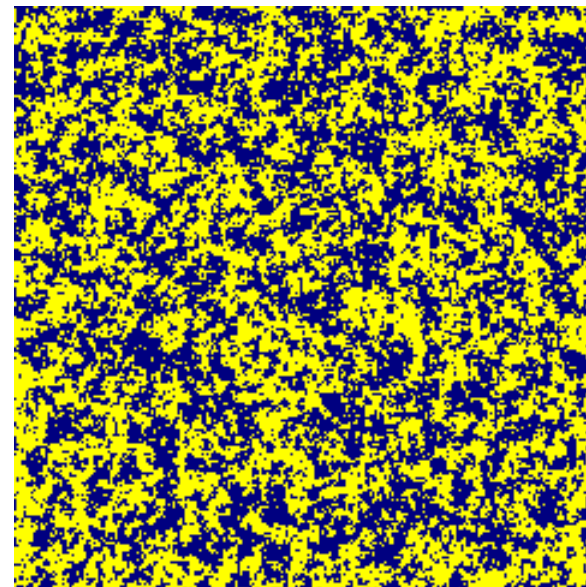
$$n_i = 1 \sim k_i = \text{yellow sphere}$$



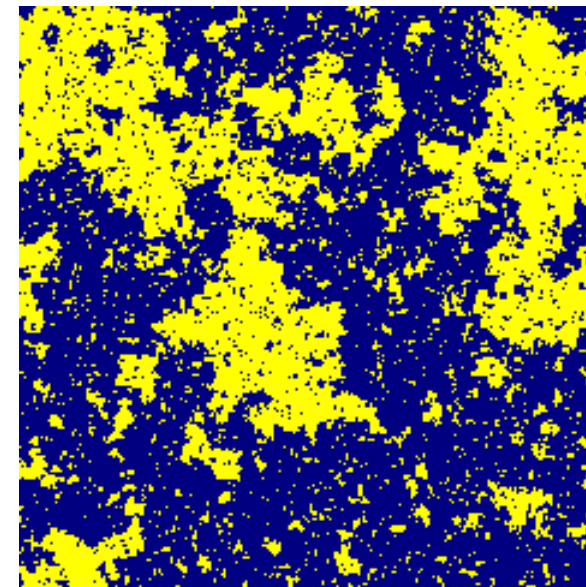
nízká teplota
 $0.8T_c$
ferromagnet



rychle ochlazený systém
 $5T_c \rightarrow 0.5T_c$
spinodální dekompozice



vysoká teplota
 $1.25T_c$
paramagnet



kritický bod
 T_c

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

Mřížkové modely: Potts

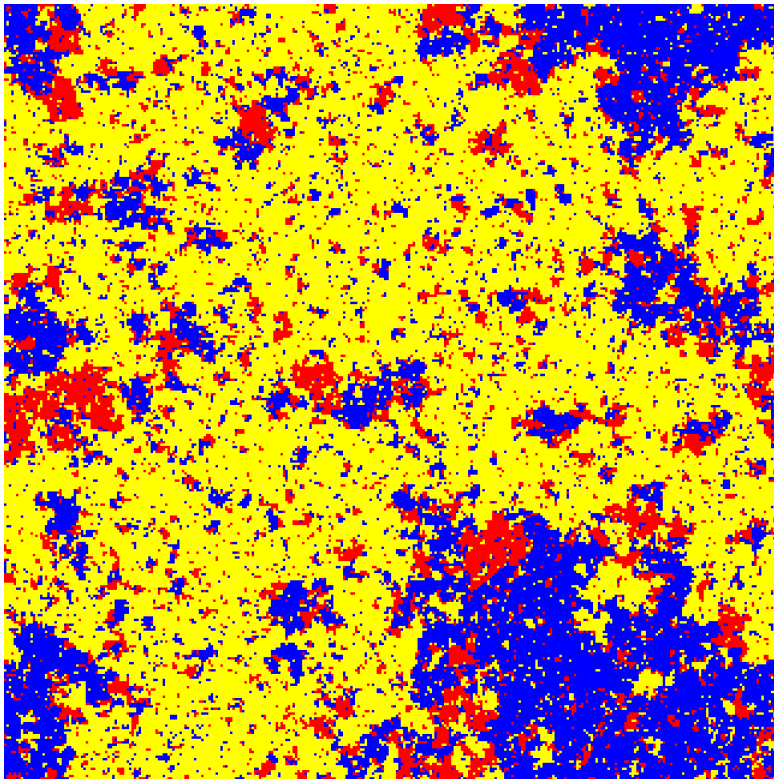
Vrchol $i \mapsto$ „spin“ $s_i \in \{1, 2, \dots, n\}$

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

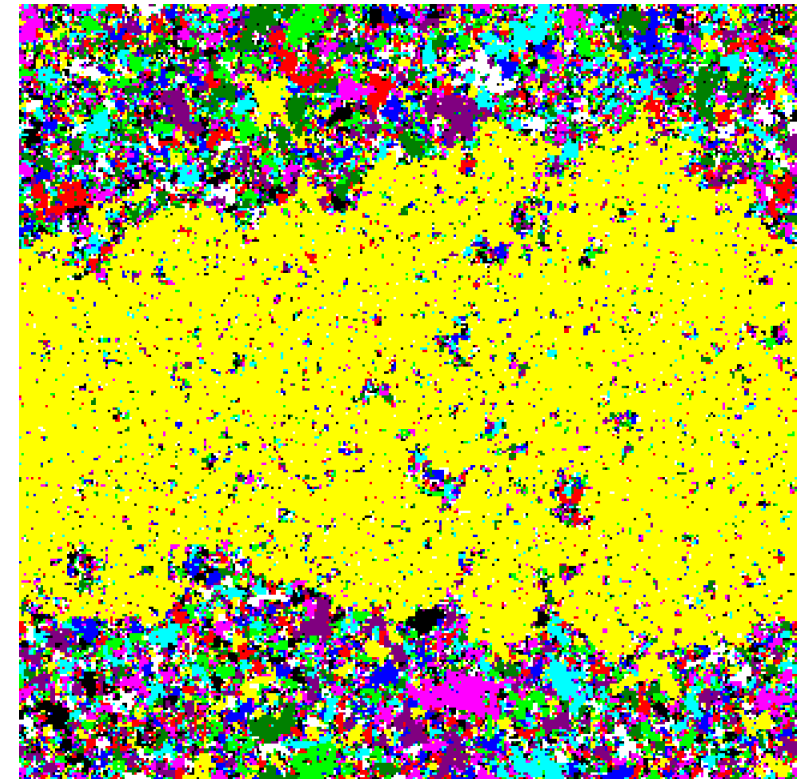
Ve 2D platí pro fázový přechod:

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

$n = 3, T_{\text{tr}} :$



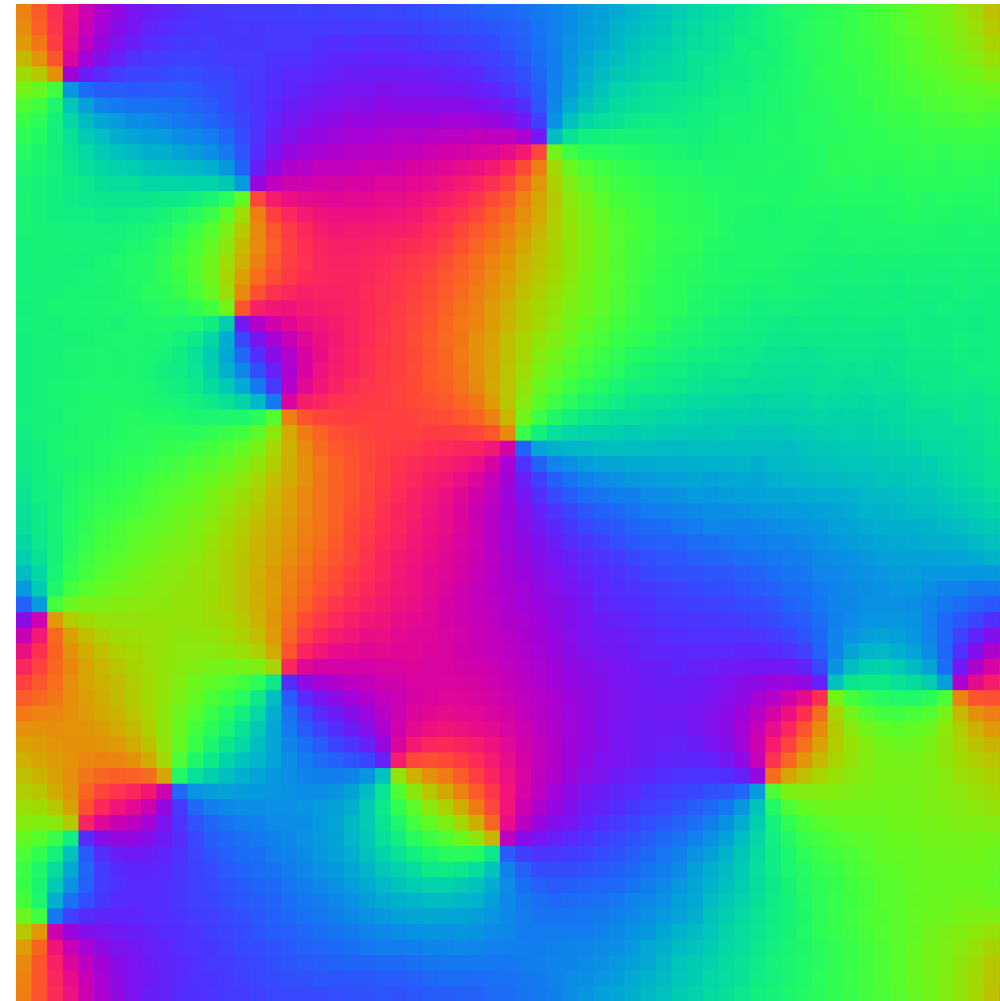
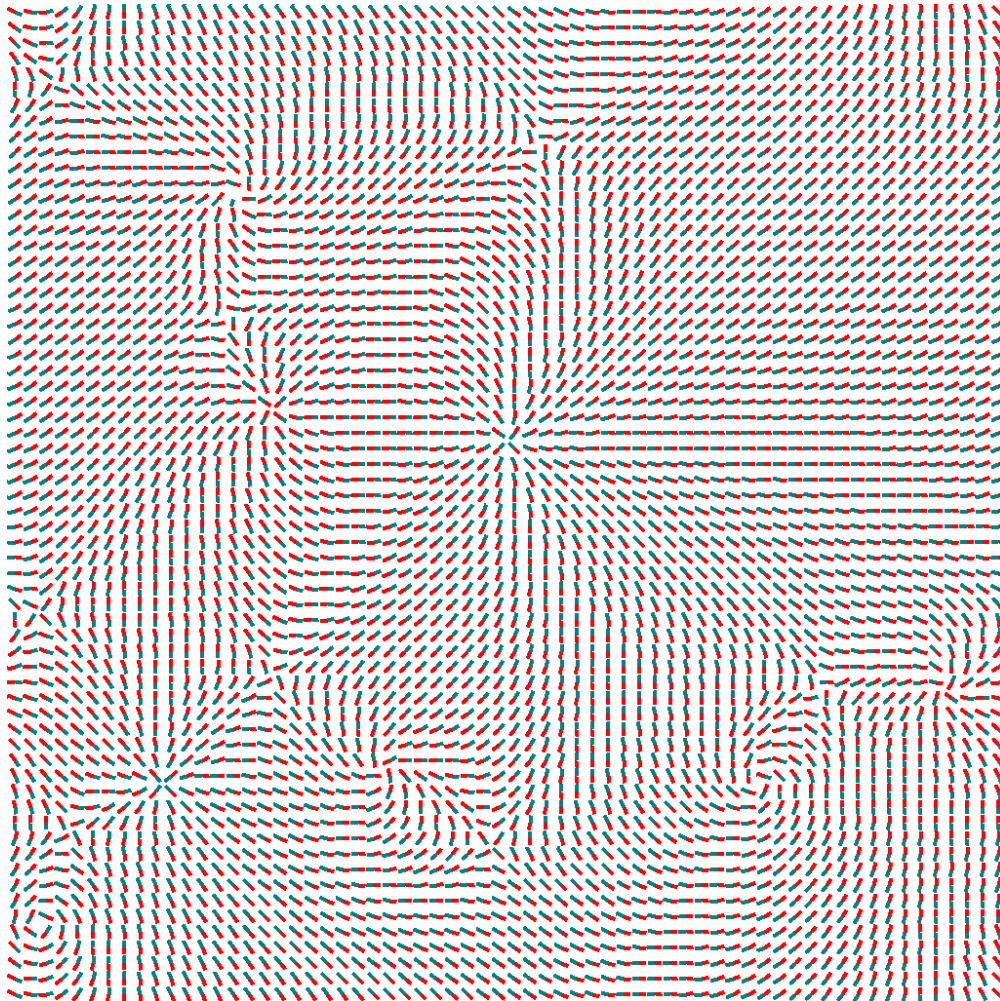
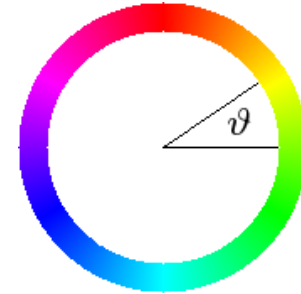
$n = 10, T_{\text{tr}} :$



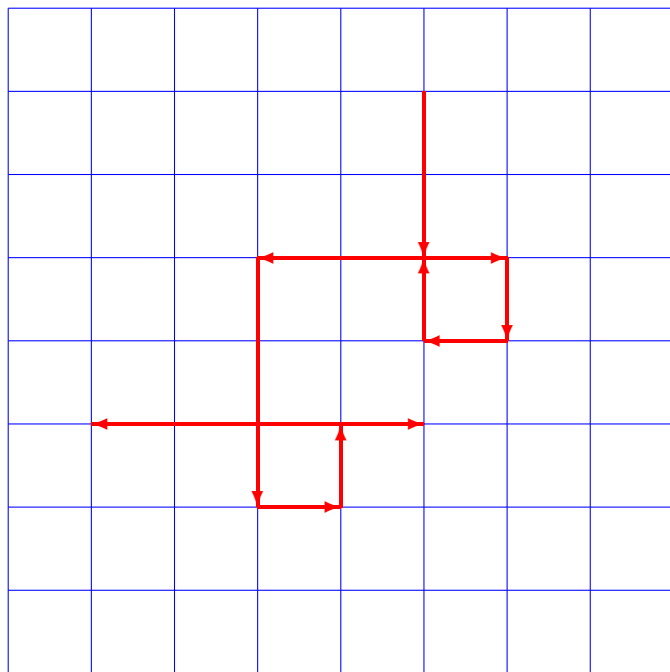
Mřížkové modely: XY ve 2D

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

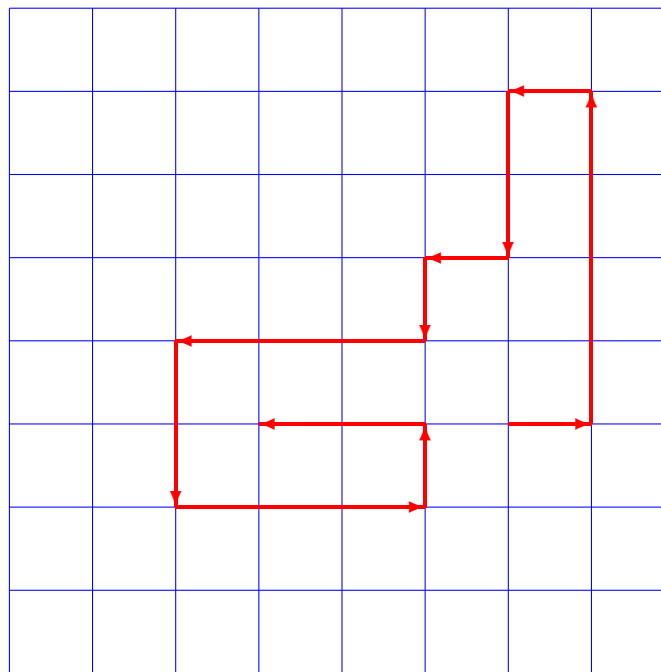
$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \cos(\vartheta_i - \vartheta_j) + h \sum_i \cos(\vartheta_i)$$



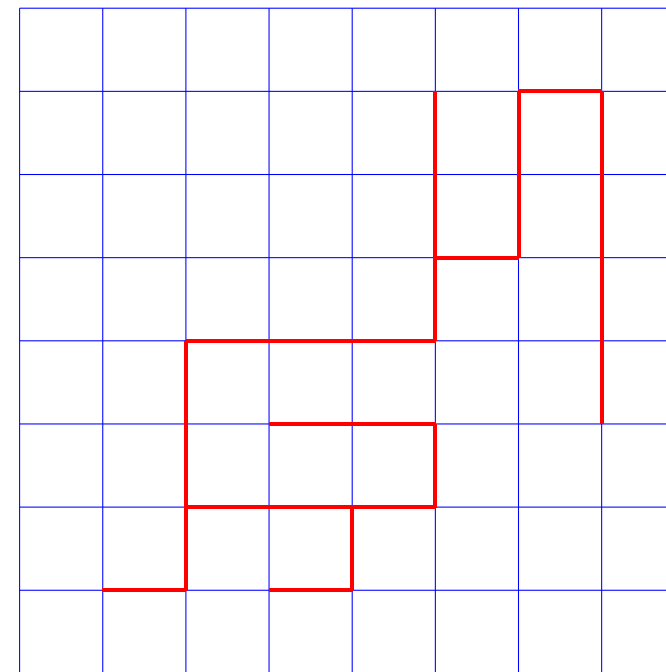
Kosterlitz–Thouless **universality class**



náhodná procházka



procházka bez protínání



větvený polymer

univerzální chování lineárního polymeru ve 3D:

- náhodná procházka = Brownův pohyb = polymer v θ -rozpouštědle
- náhodná procházka bez protínání (*self-avoiding random walk*) = polymer v atermálním (= velmi dobrém) rozpouštědle, $\text{dim} = 1.7$
- s přitažlivými články řetězce (pravděpodobnější protínání) = polymer ve špatném rozpouštědle, $\text{dim} = 3$

Klasickou parametrizaci Lennard-Jonesova potenciálu pro argon je možno zapsat různými způsoby:

ϵ	σ
$1.654 \times 10^{-21} \text{ J}$	1.405 \AA
996.1 J mol^{-1}	0.1405 nm
$238.1 \text{ cal mol}^{-1}$	$1.405 \times 10^{-10} \text{ m}$
119.8 K	
0.01032 eV	

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

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

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

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

Všechny možnosti jsou ekvivalentní! Převod:

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

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

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

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

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