



Vysoká škola chemicko-technologická
Ústav fyzikální chemie

CO JE TO POČÍTAČOVÝ EXPERIMENT

Jiří Kolafa

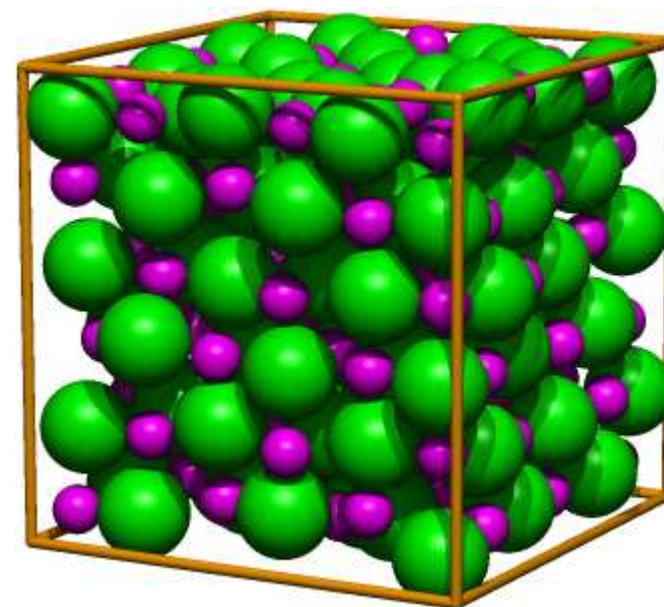
jiri.kolafa@vscht.cz

www.vscht.cz/fch/cz/lide/Jiri.Kolafa.html

tato přednáška:

www.vscht.cz/fch/papers/Jiri.Kolafa#NACL

- hierarchie modelů molekul
- základní prvky klasických modelů
- molekulová dynamika
- počítačový experiment
- case study: stanovení bodu tání NaCl



Hierarchie modelů

- Modelování kvantovými metodami.
Stavebními kameny jsou jádra a elektrony.
- Klasické modely.
Stavebními kameny jsou atomy.
- Hrubozrnné (coarse-grained) modely.
Stavebními kameny jsou větší skupiny atomů či molekuly.
- Modelování hmoty jako spojitého prostředí.
Čím hrubozrnnější model máme, tím méně přesný je popis, ale naopak můžeme popsat větší kousek hmoty a studovat ho delší dobu.
- „multiscale modeling“ – hierarchický popis

Model = silové pole = funkce $U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) + m_i$.

Použití:

● Molekulová mechanika = minimalizace energie ($T = 0$):

– tvar molekul

– docking:

ligand + receptor = klíč + zámek

bohatý konfigurační prostor:

– simulované žíhání

– genetické algoritmy . . .

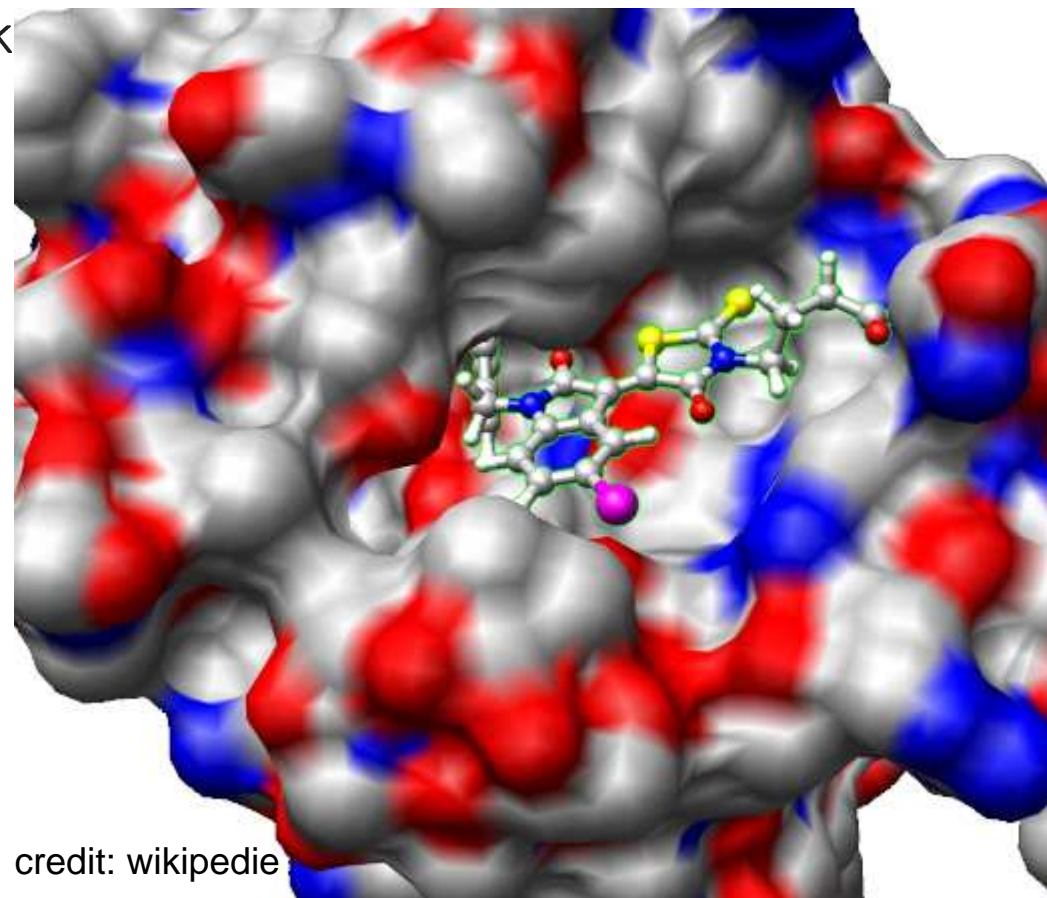
● zpřesnění experimentální struktury (refinement)

● Molekulové simulace ($T > 0$)

– molekulová dynamika

– Monte Carlo

– Brownovská dynamika,
disipativní částicová dynamika



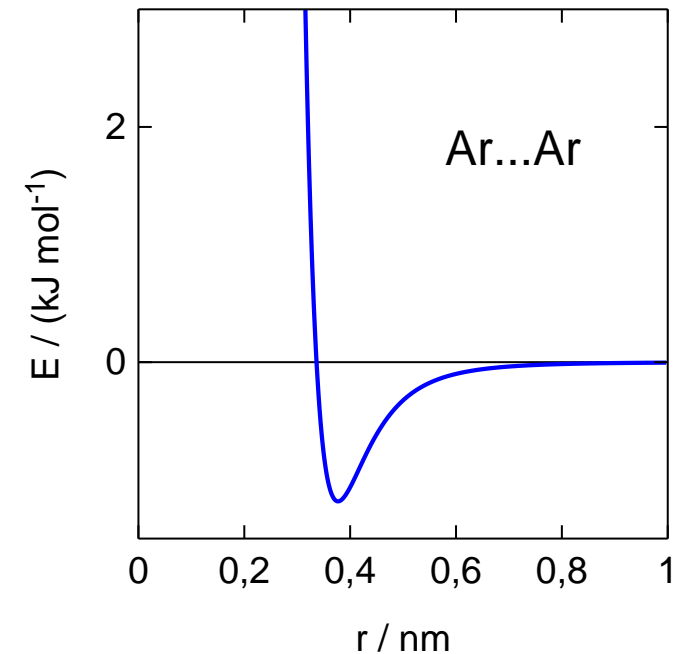
- přitažlivé disperzní síly (London), $\propto 1/r^6$
původ: fluktuující dipól–indukovaný dipól
($\propto 1/r^7$ pro velké vzdálenosti)
- krátkodosahové odpuzování, $\propto \exp(-\text{const } r) \approx 1/r^{12}$
původ: překryv elektronových obalů
- dohromady: Lennard–Jones $\rightarrow\rightarrow\rightarrow\rightarrow\rightarrow\rightarrow$
- elektrické síly:

ion–ion, parc. náboj–parc. náboj:

$$\frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r} \propto 1/r$$

dipól–ion: $\propto 1/r^2$

dipól–dipól: $\propto 1/r^3 \dots$



... např. kapalný Ar, stejně směsi (NaCl)

Přibližně (párová aditivita):

$$U = \sum_{ij} u(r_{ij})$$

Lépe:

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

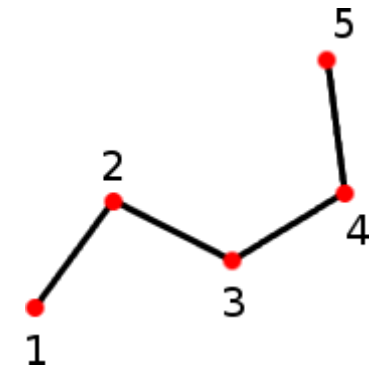
kde

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

malé molekuly: tuhá tělesa – rotace

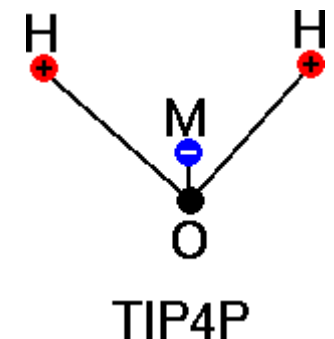
velké molekuly: mnoho členů

- vazebné síly: vibrace vazeb (1–2), úhlů (1–3) torze (1–4) a dihedrální potenciál
- nevazebné síly (částečně 1–4, 1–dále): Lennard-Jones apod., náboj-náboj



Modely:

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



Harmonická aproximace:

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

případně

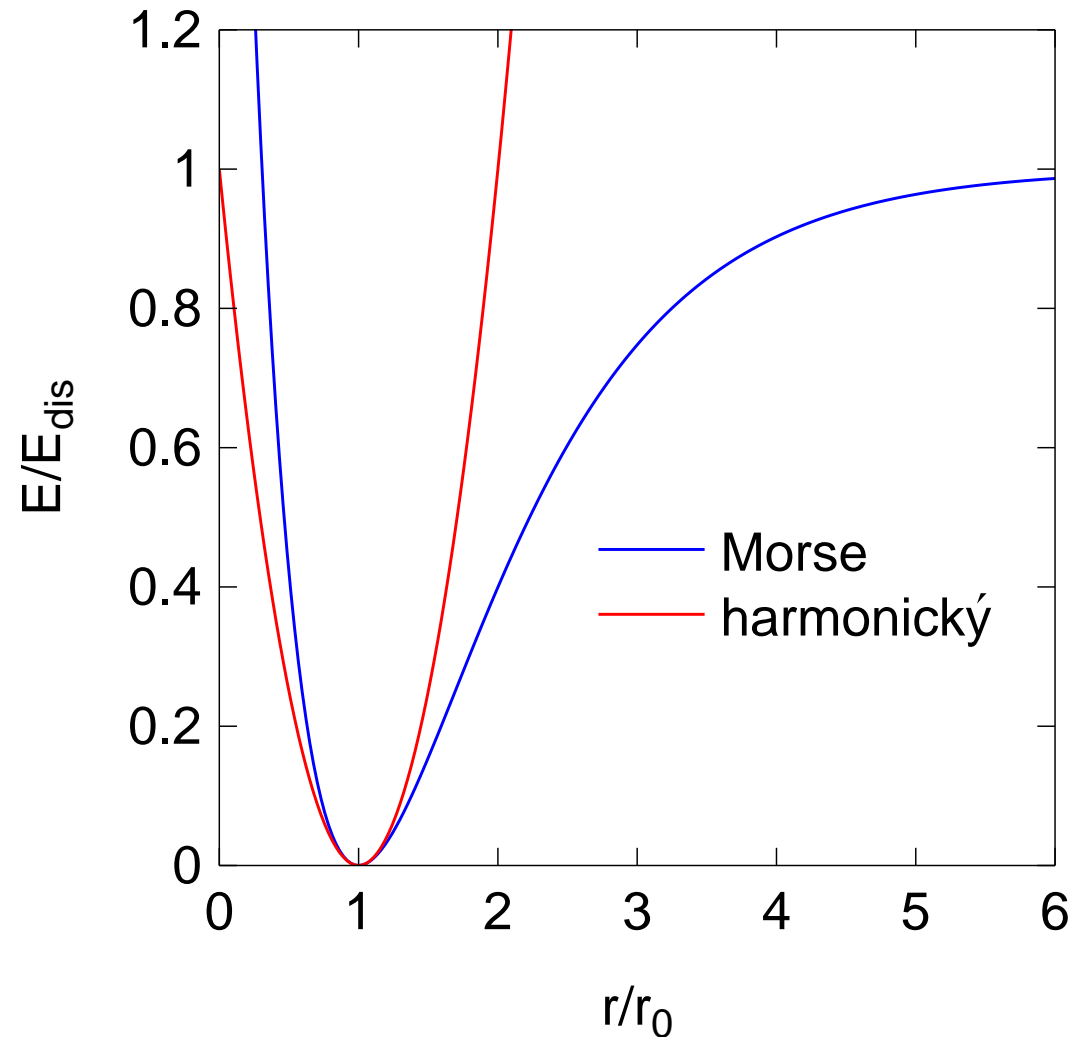
$$U = \frac{K'}{2}(r - r_0)^2$$

Pevná délka vazby:

$$r = r_0$$

Morse (disociace):

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



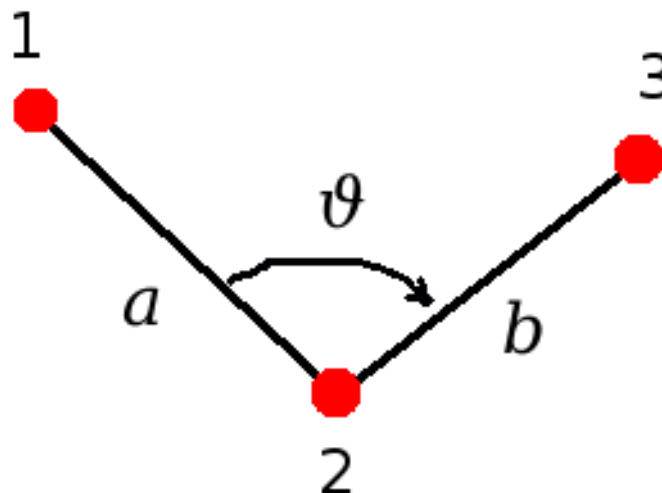
Vazebné síly – úhly

Harmonická aproximace:

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

Urey–Bradley:

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



Dihedrální potenciál (vlastní torze)

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

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

Člen držící např. aromatický kruh planární:

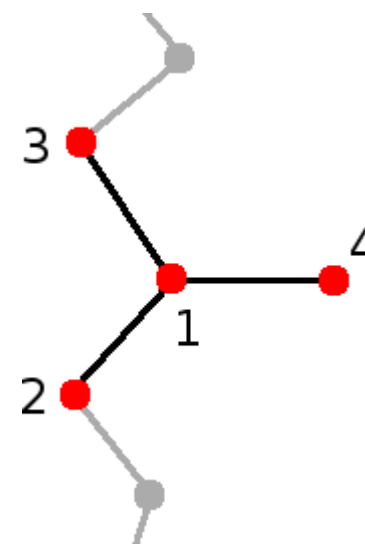
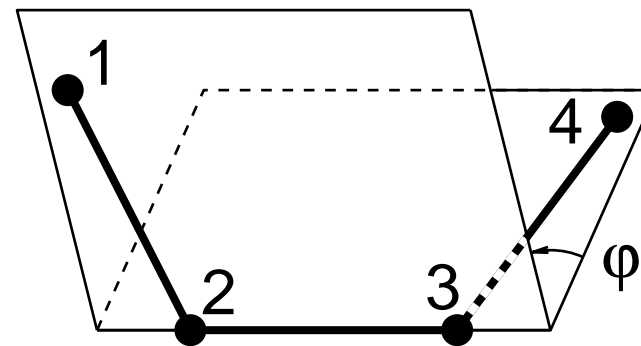
$$U(\phi) = \sum_n K_0 \phi^2$$

Nevlastní torze – planarita $>C=O$ apod:

stejný tvar, jen jiná interpretace členů

Specialita: tetraedrání konformace okolo “united atom” CH:

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



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

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

- 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)
- polarizovatelnost: experiment, kvantové výpočty
- parc. náboje aj. vyladění: difuzivita

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

↓ Síly:

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



$$\ddot{\vec{r}}_i = \frac{\vec{f}_i}{m_i}, \quad i = 1, \dots, N$$

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

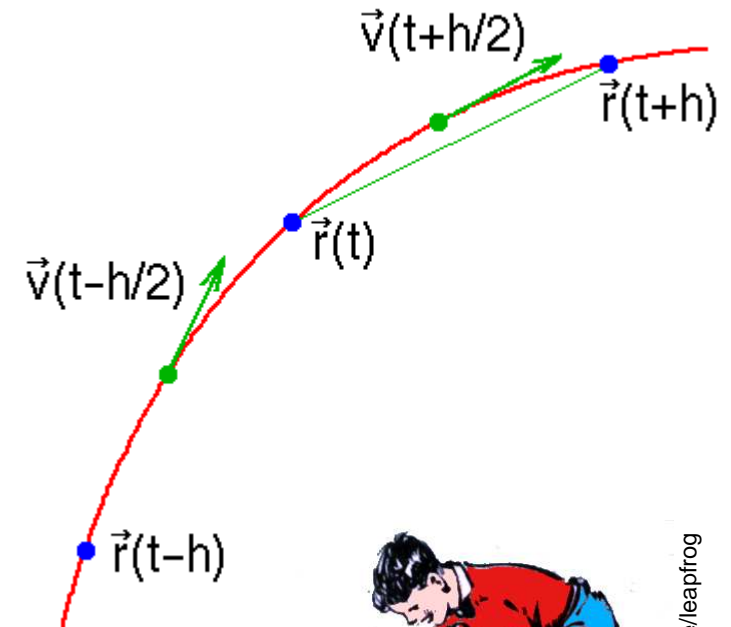
$$\vec{a}(t) = \frac{\vec{v}(t + h/2) - \vec{v}(t - h/2)}{h} = \frac{\vec{f}}{m}$$

⇒

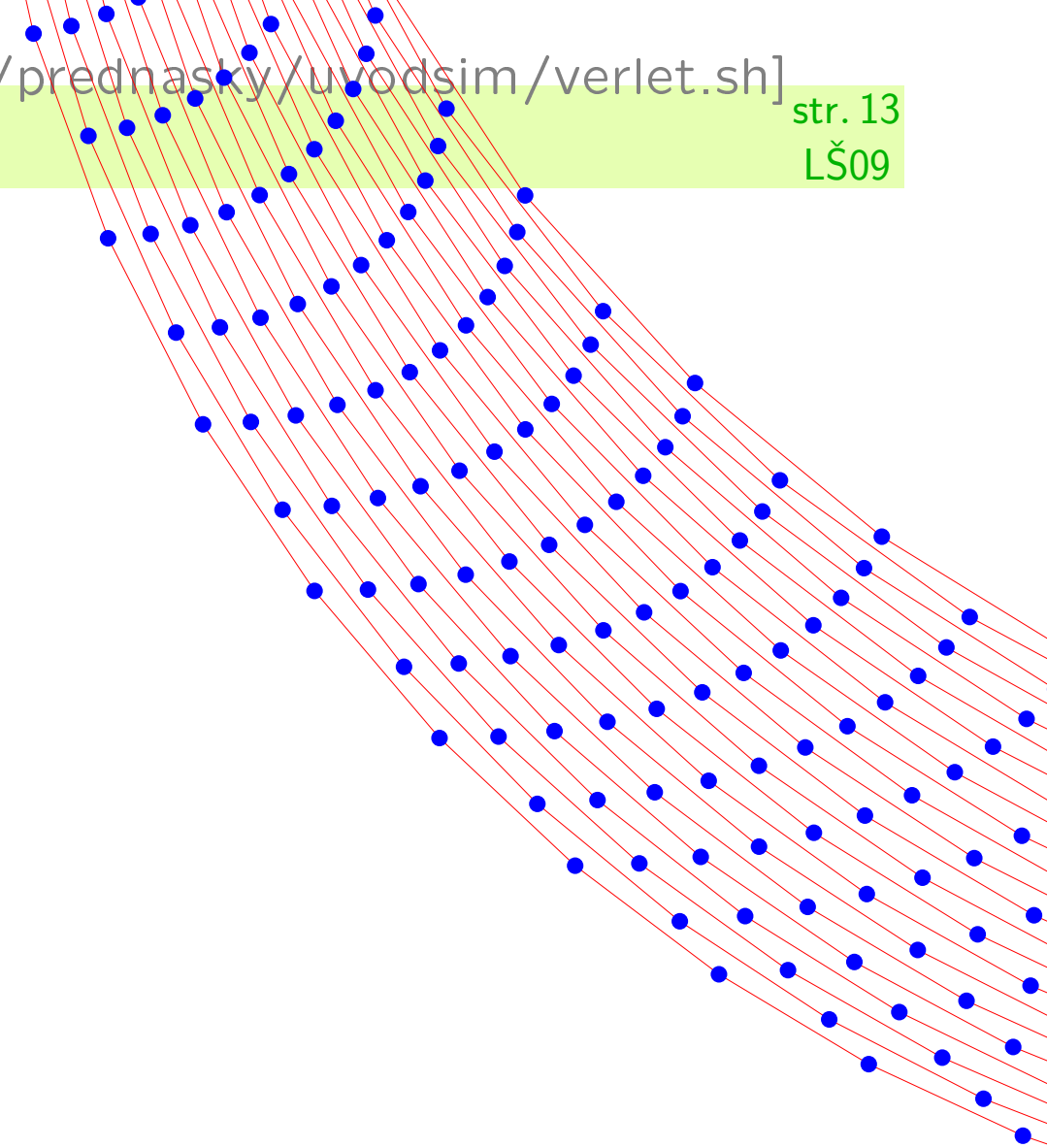
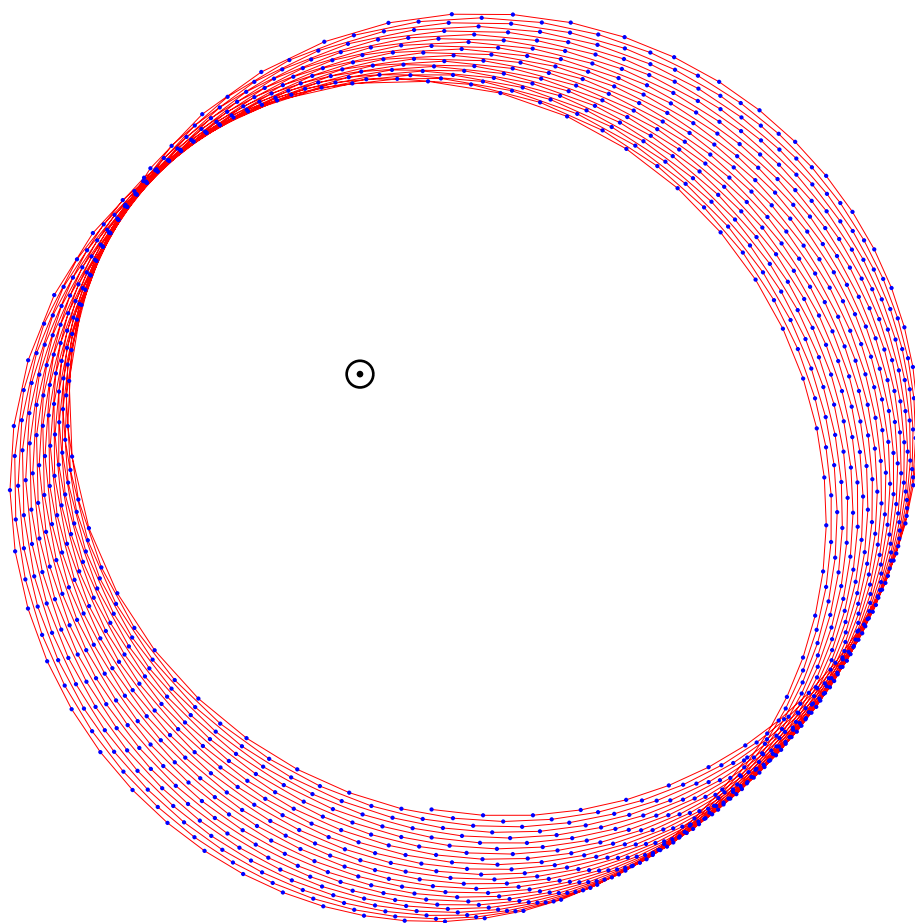
$$\vec{v}(t + h/2) = \vec{v}(t - h/2) + \vec{a}h$$

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

} opakujeme s
 $t := t + h$



Příklad: dráha planety



WWW verze: www.volny.cz/kolafa/planet.html

Zachovává se celková energie, $U + E_{\text{kin}}$

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \sum_i m_i v_i^2$$

Teplota:

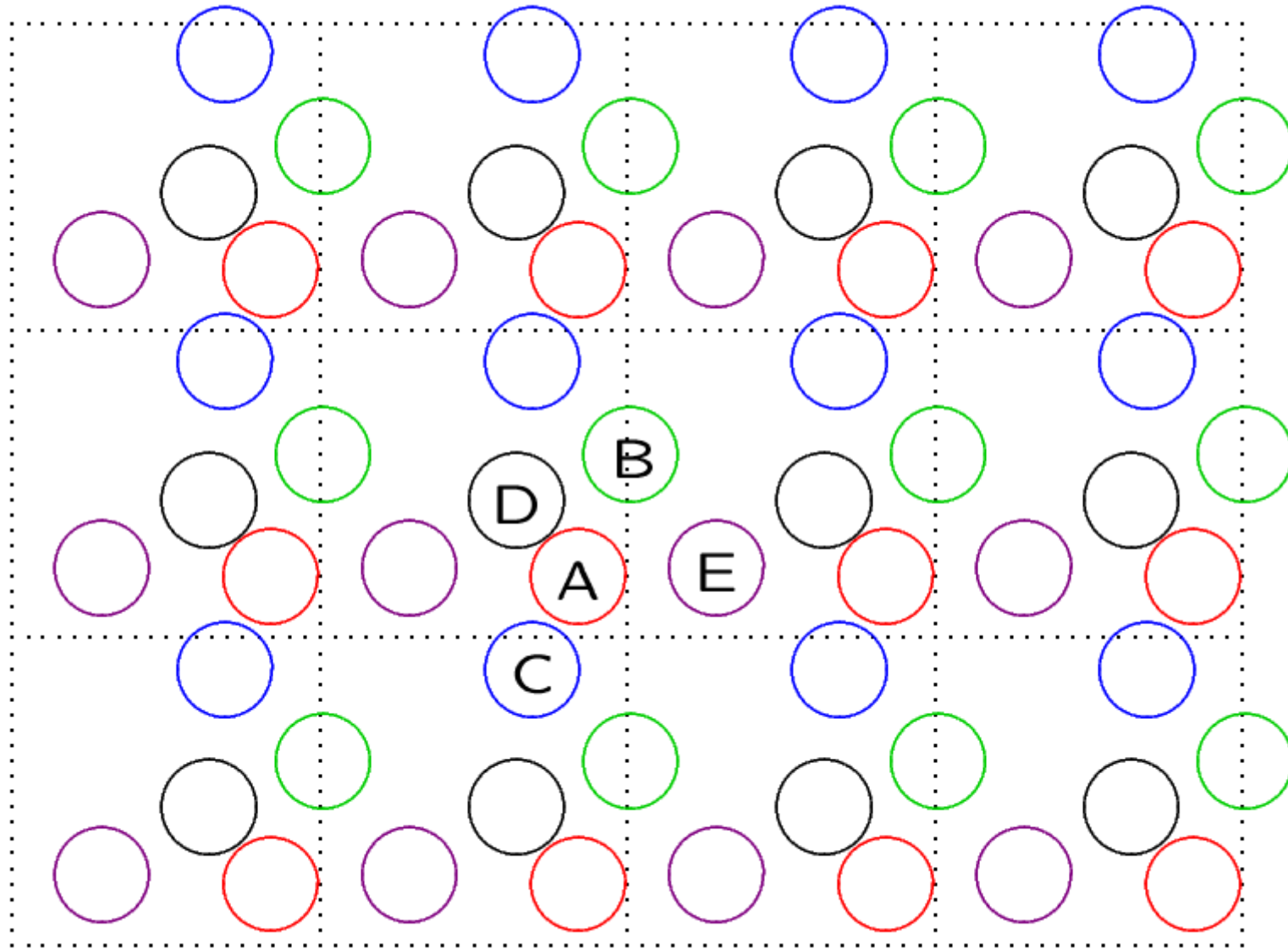
$$T = \left\langle \frac{E_{\text{kin}}}{\frac{1}{2}kf} \right\rangle = \langle T_{\text{kin}} \rangle$$

$f =$ počet stupňů volnosti $= 3N$

Konstantní teplota:

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

- Stavba aparatury – počítačového programu
- Nákup chemikálií – silového pole
- Příprava experimentu – počáteční konfigurace, např. v periodických okrajových podmínkách
- Provedení experimentu – vývoj v čase, sledování veličin
- Analýza výsledků – stanovení středních hodnot a chyb
- Úklid laboratoře – zálohy, mazání



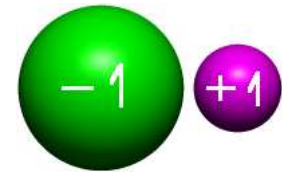
Case study: Bod tání modelu NaCl

Úkol:

Stanovte bod tání modelu NaCl metodou zonální tavby

Model:

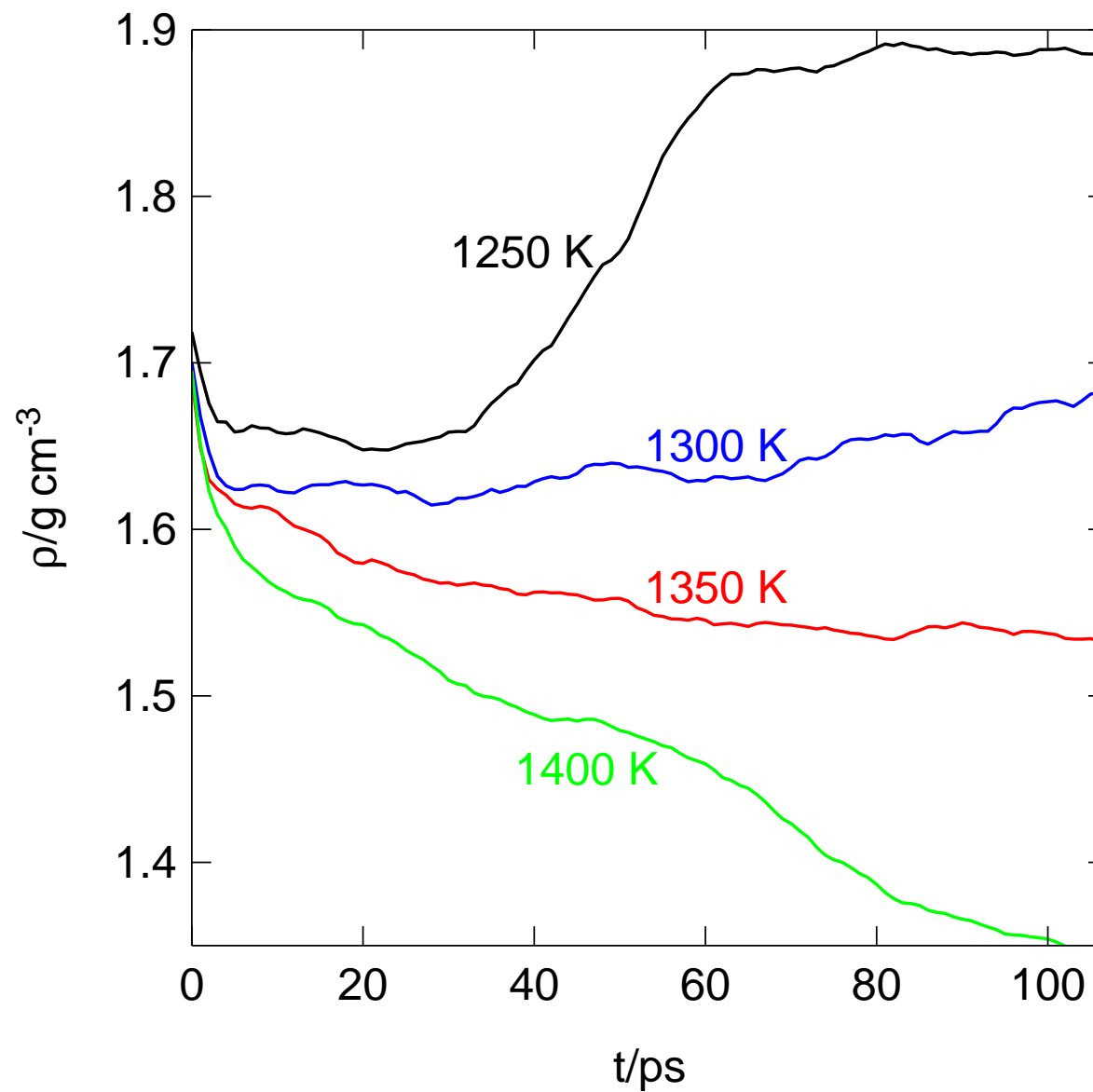
Lennard Jones + náboje [JP Brodholt, *Chem. Geol.* **151**, 11–19 (1998)]



Postup:

- připravte „mikrokrystalek“ $2 \times 2 \times 2$ minimalizací klastru Na^+ a Cl^- ve vakuu
- replikujte tento motiv $3 \times 3 \times 3$ krát a simulujte krystal v periodických okrajových podmínkách
- stanovte hustotu a koordinační čísla
- roztavte a stanovte hustotu a koordinační čísla taveniny
- replikujte krystal $1 \times 1 \times 3$ krát a roztavte polovinu boxu
- simulujte za dané teploty a sledujte, zda krystal narůstá či se taví

- Připravíme si za dané teploty a tlaku kousek krystalu v periodických okrajových podmínkách.
- Zreplikujeme 3× ve směru osy z .
- Zafixujeme polohy atomů v polovině boxu a zvýšíme teplotu. Aby se nezvýšil tlak, měníme (podle složky tlaku ve směru osy z) pouze z -rozměr boxu. Rozměry boxu ve směrech x a y necháme stejné. Po roztavení opět snížíme teplotu na danou.
- Teprve nyní uvolníme atomy v první polovině boxu. V ní tedy máme krystal a v druhé polovině taveninu. Simulujeme za dané teploty a konstantního atmosférického tlaku v z -směru. Pozorujeme, zda dochází ke krystalizaci či tavení.
- Provedeme tento pseudoexperiment pro několik teplot a z výsledků určíme bod tání.



MACSIMUS

MACromolecule SIMUlation Software

<http://www.vscht.cz/fch/software/macsimus>

