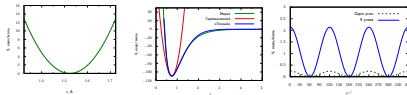


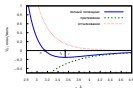
- Общее понятие о молекулярной механике, обоснование и области применения



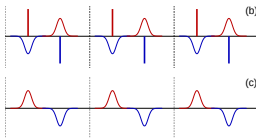
- Потенциалы для описания валентных взаимодействий



- Потенциалы для описания ван-дер-ваальсовых взаимодействий

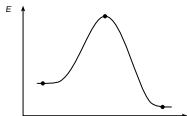


- Потенциалы для описания электростатических взаимодействий

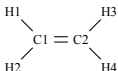


Часто в вычислительной химии необходимо знать энергию в определённых точках ППЭ:

минимума, седловой точки, вдоль какого-то сечения и т. д.



(Полная) энергия E может быть вычислена из уравнения Шрёдингера:



$$\hat{H}\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$$

$$\Psi = \Psi(R_{C1}, R_{C2}, R_{H1}, R_{H2}, R_{H3}, R_{H4}, r_1, r_2, \dots, r_{16})$$

Это уравнение можно (приблизённо) решить, но всегда ли это необходимо?

Алгоритмическая сложность методов квантовой химии начинается с $O(N^3)$, в наиболее распространённых не менее $O(N^4)$.

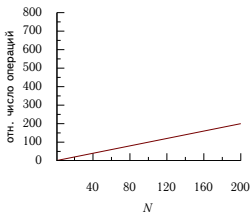
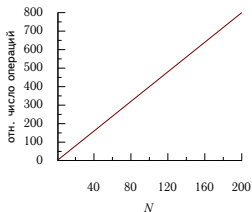
Обозначения O -большое:

$O(f(x))$ — обозначение того, что эта функция растёт не быстрее, чем $f(x)$, c — некая константа.

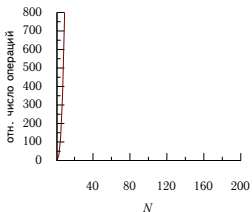
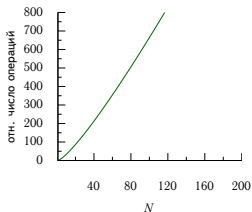
$O(N)$ — линейная сложность, «число необходимых операций растёт пропорционально числу параметров»;

$O(N^2)$ — квадратичная сложность; и т. д.

Пример $O(N)$

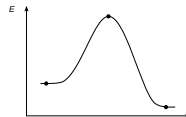

$$N: 2 \rightarrow 4 \quad T: 2 \rightarrow 4$$

$$N: 2 \rightarrow 4 \quad T: 8 \rightarrow 16$$

Пример $O(N^3)$ и $O(N \log_2(N))$:


$$N: 2 \rightarrow 4 \quad T: 8 \rightarrow 64$$

$$N: 2 \rightarrow 4 \quad T: 2 \rightarrow 8$$

Часто в вычислительной химии интересна энергия в определённых точках ППЭ

минимума, максимума, вдоль какого-то сечения и т. д.



Хотелось бы иметь как можно более простую зависимость энергии от координат!

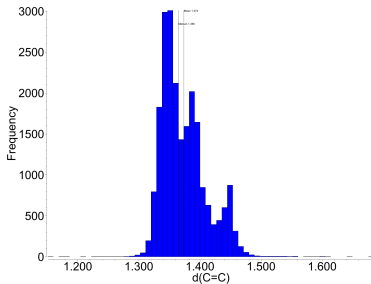
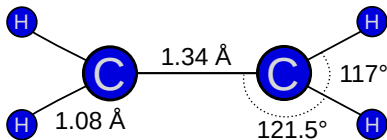
(в идеале с алгоритмической сложностью $O(N)$)

$$E \equiv V = V(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N)$$

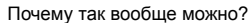
V — потенциальная энергия;

Константы не подбираются для каждой молекулы, а обладают (определённой степенью) переносимости

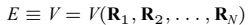
Зачем так сложно? Почему нельзя использовать «типичные» значения?

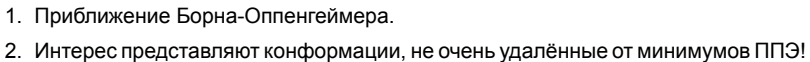


распределение длины «связей $C = C$ » в кристаллах по данным Кембриджской базы структурных данных



1. Приближение Борна-Оппенгеймера





Потенциальную энергию молекулы можно разложить в ряд Тейлора:

$$V(r) = V(r_0) + \frac{dV}{dr} dr + \frac{1}{2!} \frac{d^2 V}{dr^2} dr^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3 V}{dr^3} dr^3 + \dots$$



$$V(r) = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2$$

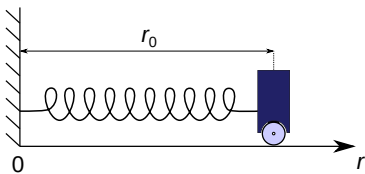
Закон Гука

$$V(r) = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2$$

$$F = -\frac{dV(r)}{dr} = -k(r - r_0)$$

$$V(r) = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2$$

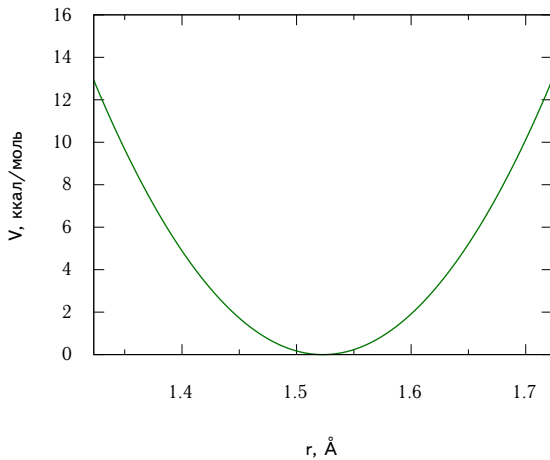
$$F = -\frac{dV(r)}{dr} = -k(r - r_0)$$



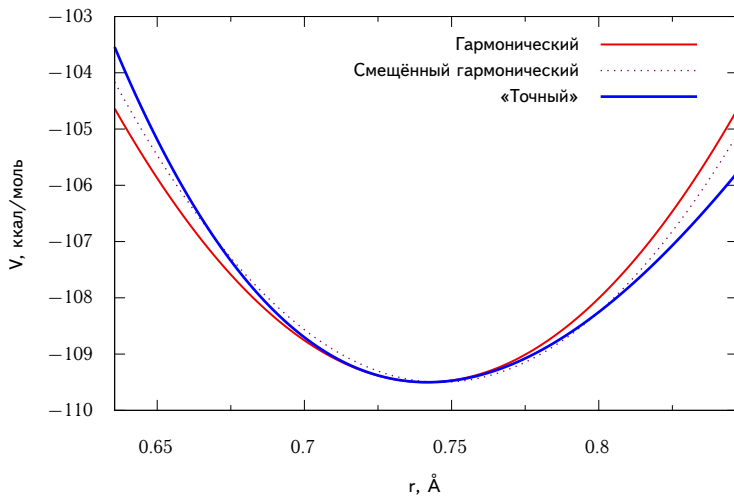
Закон Гука

Гармоническое приближение

$$V(r) = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2$$



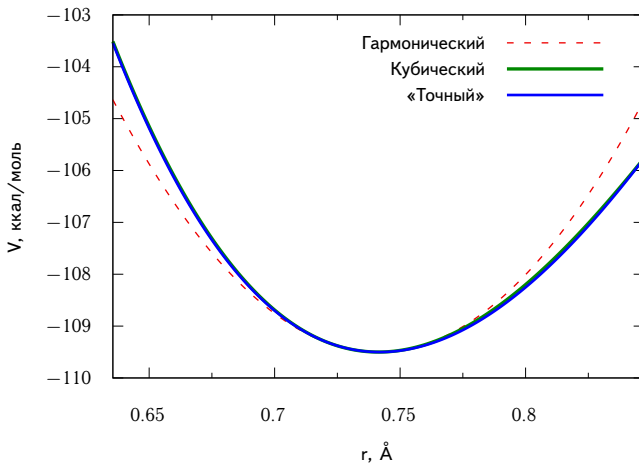




$$r_0 = 0.741 \text{ \AA}, \Delta r_0 = 0.005 \text{ \AA}$$

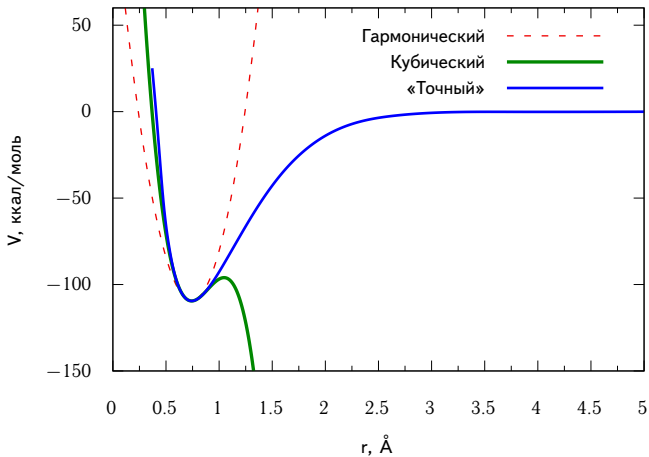
Можно ли улучшить потенциал? Конечно!

$$V(r) = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2 + \frac{1}{6}k'(r - r_0)^3$$



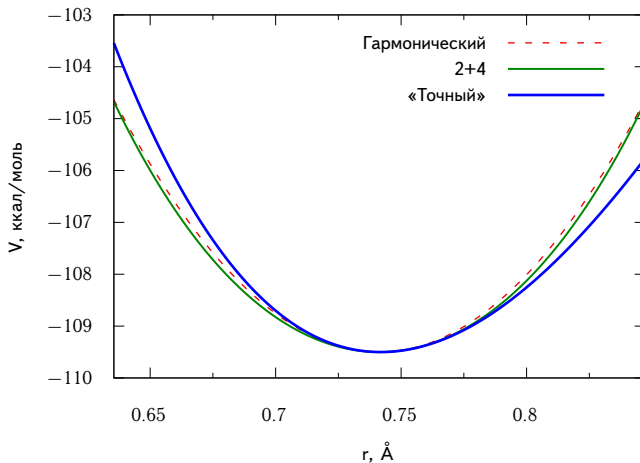
Можно ли улучшить потенциал? Конечно! Но есть проблема...

$$V(r) = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2 + \frac{1}{6}k'(r - r_0)^3$$

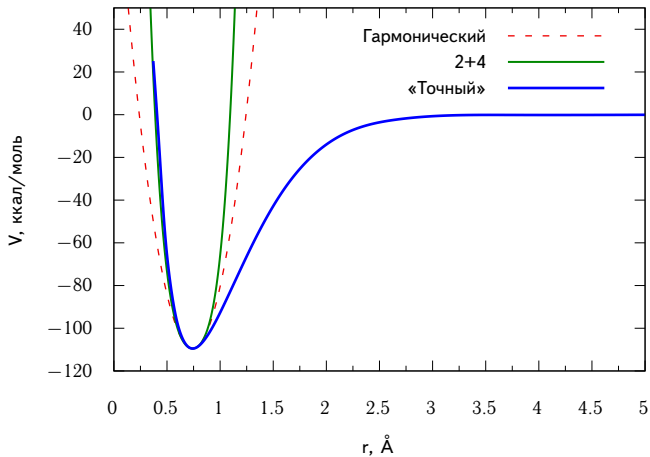


Может лучше взять следующий чётный член?

$$V(r) = \frac{1}{2}k(r-r_0)^2 + \frac{1}{24}k''(r-r_0)^4$$



$$V(r) = \frac{1}{2}k(r-r_0)^2 + \frac{1}{24}k''(r-r_0)^4$$

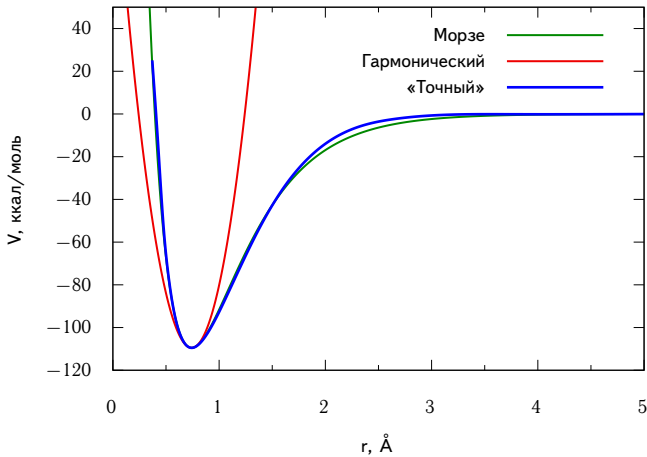


Коэффициенты $k^{(3)}$ и $k^{(4)}$ включают в себя множители $\frac{1}{3}$ и $\frac{1}{12}$.

Потенциал Морзе

$$V(r) = D_e \left(1 - e^{-a(r-r_0)}\right)^2$$

- D_e — глубина потенциальной ямы
- $a = \sqrt{\frac{k}{2D_e}}$



Потенциал Морзе:

$$V(r) = D_e \left(1 - e^{-a(r-r_0)}\right)^2$$

Разложение в ряд экспоненты (до 3 степени):

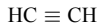
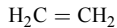
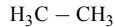
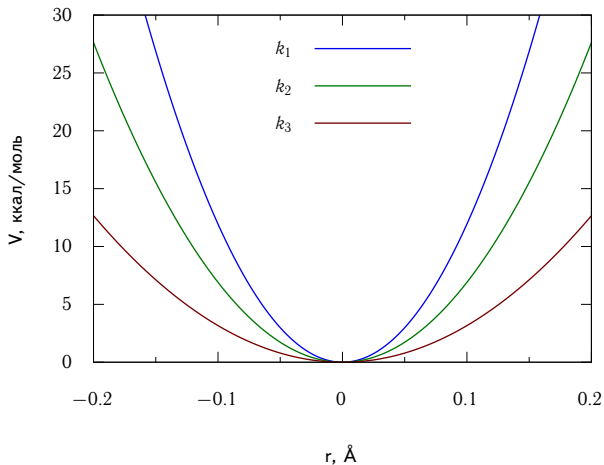
$$V(r) = D_e [1 - [1 - a(r - r_0) + \frac{1}{2}a^2(r - r_0)^2 - \frac{1}{6}a^3(r - r_0)^3]]$$

$$V(r) = D_e \left[a^2 - a^3(r-r_0) + \frac{7}{12}a^4(r-r_0)^2 \right] (r-r_0)^2$$

$$V(r) = \frac{1}{2} \left[k + k^{(3)} (r - r_0) + k^{(4)} (r - r_0)^2 \right] (r - r_0)^2$$

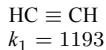
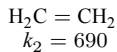
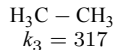
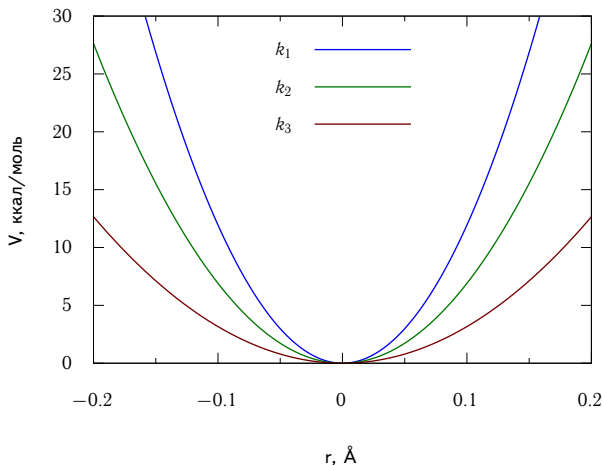
Где чья константа k_i ?

$$V(r) = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2$$



Где чья константа k_i ?

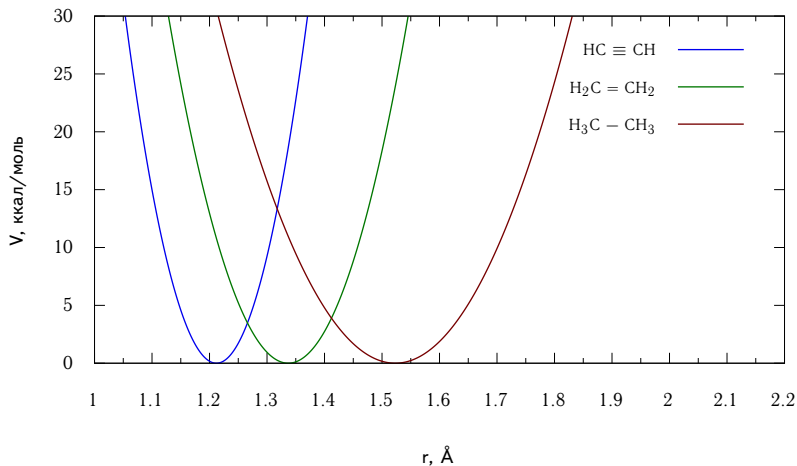
$$V(r) = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2$$



ккал моль⁻¹ Å⁻²
(силовое поле MM2)

Где чья константа k_i ?

$$V(r) = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2$$



Начнём записывать общее выражение для потенциальной энергии системы:

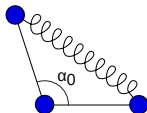
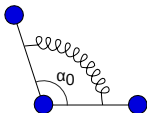
$$V = V_b + \dots$$

$$V_b = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_b} k_{b,i} (r - r_{0,i})^2$$

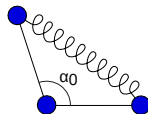
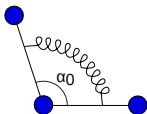
Всё так же!

$$V(\alpha) = V(0) + \frac{dV}{d\alpha} d\alpha + \frac{1}{2!} \frac{d^2V}{d\alpha^2} d\alpha^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3V}{d\alpha^3} d\alpha^3 + \dots \Rightarrow$$

$$V(\alpha) = \frac{1}{2}k_a(\alpha - \alpha_0)^2$$



Силловые константы для углов (при сопоставимых смещениях) на несколько порядков меньше, чем для связей



$$V = V_b + V_a + \dots$$

$$V_b = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_b} k_{b,i} (r - r_{0,i})^2$$

$$V_a = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N_a} k_{a,j} (\alpha - \alpha_{0,j})^2$$

В рассмотренных потенциалах предполагалось, что изменения внутренних координат $\{x\} = \{r_i, \alpha_i\}$ — длин связей, углов — независимы друг от друга.

$$V(x) = V(0) + \frac{\partial V}{\partial x} dx + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} dx^2 + \dots$$

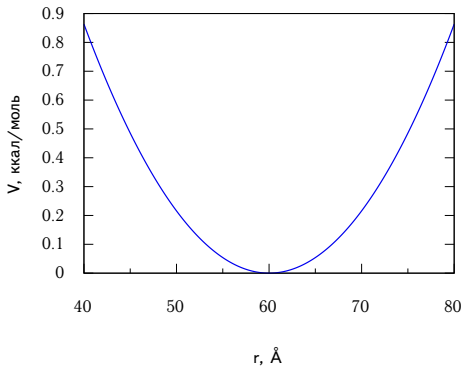
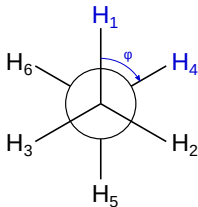
Т. е. рассматривалась только диагональные элементы матрицы вторых производных:

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 V}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial x_N} \\ \frac{\partial^2 V}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 V}{\partial x_2^2} & \cdots & \frac{\partial^2 V}{\partial x_2 \partial x_N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 V}{\partial x_N \partial x_1} & \frac{\partial^2 V}{\partial x_N \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial^2 V}{\partial x_N^2} \end{pmatrix}$$

которые определяют силовые константы при изменении только одной координаты, когда другие постоянны.

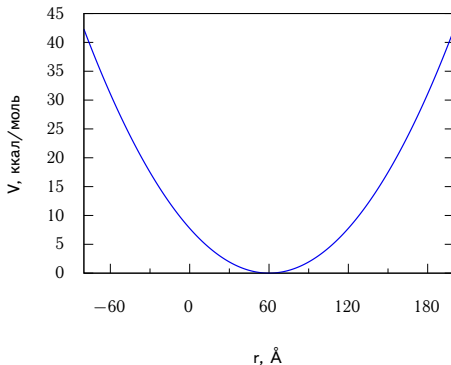
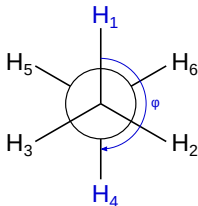
Снова разложение в ряд. Почему нет?

$$V(\varphi) = V(\varphi_0) + \frac{dV}{d\varphi} d\varphi + \frac{1}{2} \frac{d^2V}{d\varphi^2} d\varphi^2 + \dots \approx \frac{1}{2} k_t (\varphi - \varphi_0)^2$$



Снова разложение в ряд. Почему нет?

$$V(\varphi) = V(\varphi_0) + \frac{dV}{d\varphi} d\varphi + \frac{1}{2} \frac{d^2V}{d\varphi^2} d\varphi^2 + \dots \approx \frac{1}{2} k_t (\varphi - \varphi_0)^2$$



Функция непериодическая!

При значениях угла $\varphi = 60^\circ$ и $\varphi = 180^\circ$ энергия должна быть одинаковая (минимум), но с гармоническим потенциалом она абсурдно большая при 180°

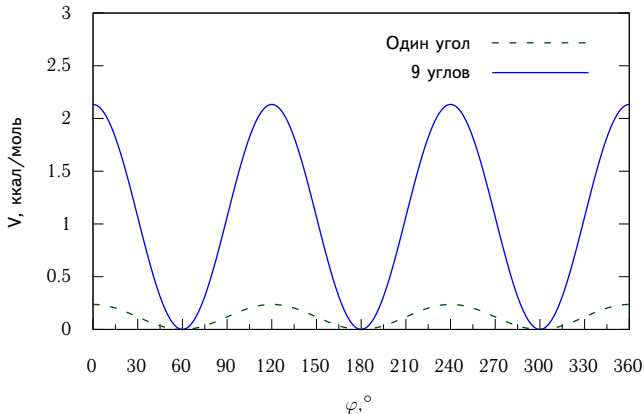
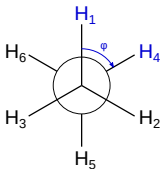
$$V(\varphi) = \sum_{j=0}^{\infty} k_j [\cos j(\varphi - \varphi_0)]$$

Где его оборвать?

$$V(\varphi) = \frac{1}{2}k_{t1}[1 + \cos(\varphi - \varphi_0)] + \frac{1}{2}k_{t2}[1 - \cos 2(\varphi - \varphi_0)] + \frac{1}{2}k_{t3}[1 + \cos 3(\varphi - \varphi_0)]$$

Нужны ли все три слагаемых?

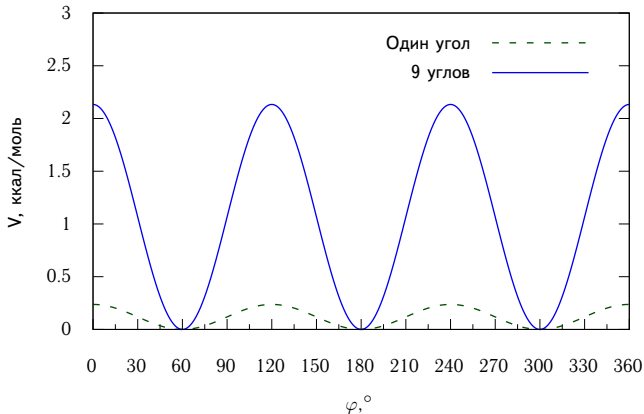
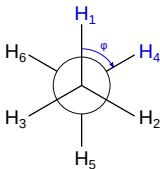
Этан:



$$V(\varphi) = \frac{1}{2}k_{t1}[1 + \cos(\varphi - \varphi_0)] + \frac{1}{2}k_{t2}[1 - \cos 2(\varphi - \varphi_0)] + \frac{1}{2}k_{t3}[1 + \cos 3(\varphi - \varphi_0)]$$

Нужны ли все три слагаемых?

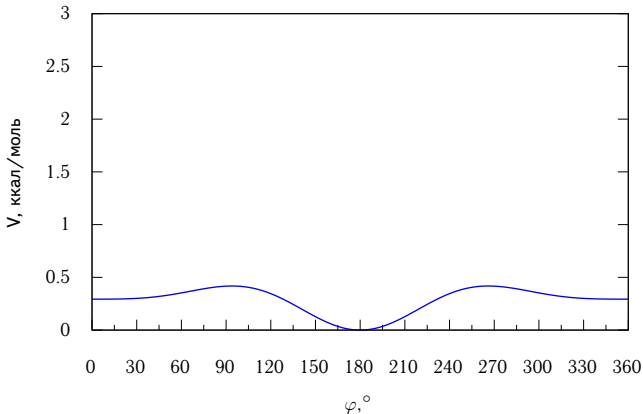
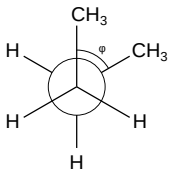
Этан:



$$V(\varphi) = \frac{1}{2}k_{t1}[1 + \cos(\varphi - \varphi_0)] + \frac{1}{2}k_{t2}[1 - \cos 2(\varphi - \varphi_0)] + \frac{1}{2}k_{t3}[1 + \cos 3(\varphi - \varphi_0)]$$

Нужны ли все три слагаемых?

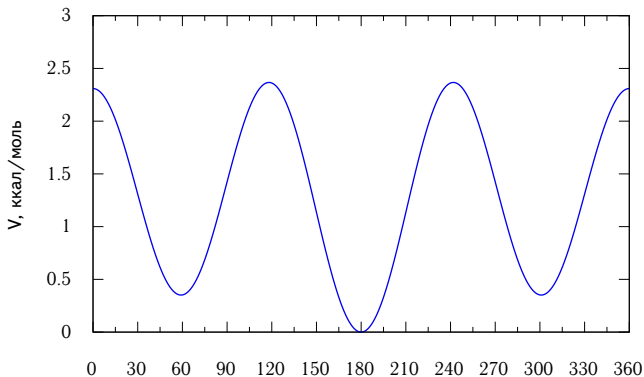
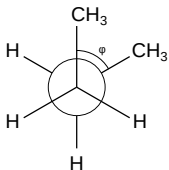
Бутан, только потенциал для угла C—C—C—C:

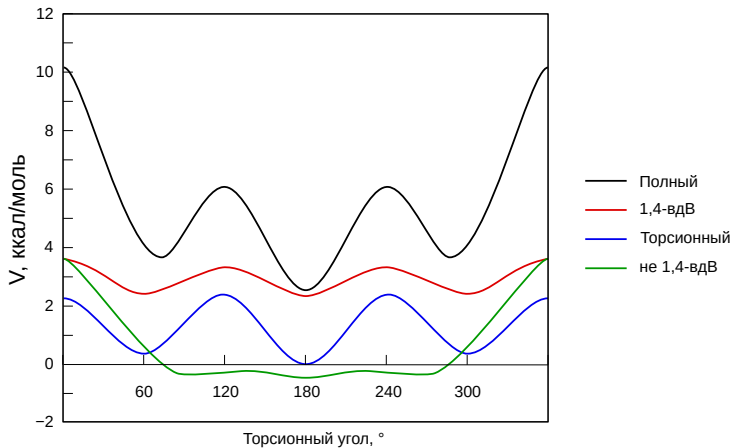


$$V(\varphi) = \frac{1}{2}k_{t1}[1 + \cos(\varphi - \varphi_0)] + \frac{1}{2}k_{t2}[1 - \cos 2(\varphi - \varphi_0)] + \frac{1}{2}k_{t3}[1 + \cos 3(\varphi - \varphi_0)]$$

Нужны ли все три слагаемых?

Бутан, потенциал для всех 9 связей:

$$1 \text{ C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$$
$$4 \text{ C}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$$
$$4 \text{ H}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$$




из данных <https://www.sas.upenn.edu/~rachelmr/EthaneButane.html>

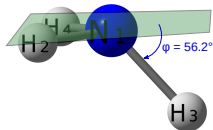
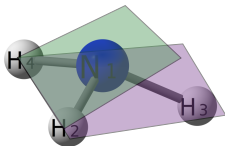
Продолжаем записывать общее выражение для потенциальной энергии системы:

$$V = V_b + V_a + V_t + \dots$$

$$V_b = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_b} k_{b,i} (r - r_{0,i})^2$$

$$V_a = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N_a} k_{a,j} (\alpha - \alpha_{0,j})^2$$

$$V_t = \sum_{l=1}^{N_t} \left(\frac{1}{2} k_{t1,l} [1 + \cos(\varphi - \varphi_0)] + \frac{1}{2} k_{t2,l} [1 - \cos 2(\varphi - \varphi_0)] + \frac{1}{2} k_{t3,l} [1 + \cos 3(\varphi - \varphi_0)] \right)$$

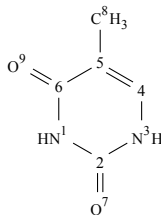
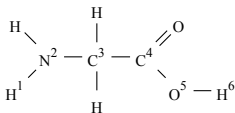


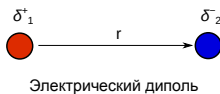
Чаще всего используется обычное гармоническое приближение:

$$V_{it}(\varphi) = \frac{1}{2}k_a(\varphi - \varphi_0)^2$$

$$V = \underbrace{V_b + V_a + (V_{ab}) + V_t + (V_{it}) + \dots}_{\text{Валентные взаимодействия}} + \underbrace{V_{vdW} + V_{el} + \dots}_{\text{Невалентные взаимодействия}}$$

- Для 1,2- и 1,3- атомов энергия невалентных взаимодействий не рассчитывается (уже включена в валентные);
- Для 1,5- и дальше — рассчитывается всегда;
- Для 1,4- энергия:
 - рассчитывается стандартным образом (чаще всего);
 - масштабируется на определённую величину ($0 < x < 1$);
 - не рассчитывается (редко).

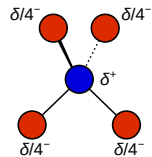
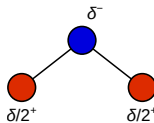
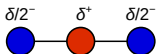




$$\vec{\mu} = \vec{r}_1 \delta_1 + \vec{r}_2 \delta_2$$

Чаще всего дипольный момент рассматривают для систем с $|\delta_1^+| = |\delta_2^-|$ т. е. тех, у которых монопольный момент – общий заряд – равен 0

На каких рисунках $\mu \neq 0$?





$$\mu = 0, \text{ если в системе присутствует } i, \text{ и/или больше одной оси } C_n$$

На каких рисунках взаимодействие выгодное (притяжение)?



a:



b:



C:



d:

На каких рисунках взаимодействие выгодное (притяжение)?



а: притяжение



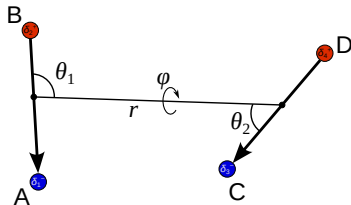
b: отталкивание



с: притяжение



d: отталкивание



$$V_{\text{dd}} = -\frac{2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mu_1\mu_2}{r^3} (\cos\theta_1 \cos\theta_2 - \frac{1}{2} \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\varphi)$$

$$\mu = 0$$

$$\mu = 0$$







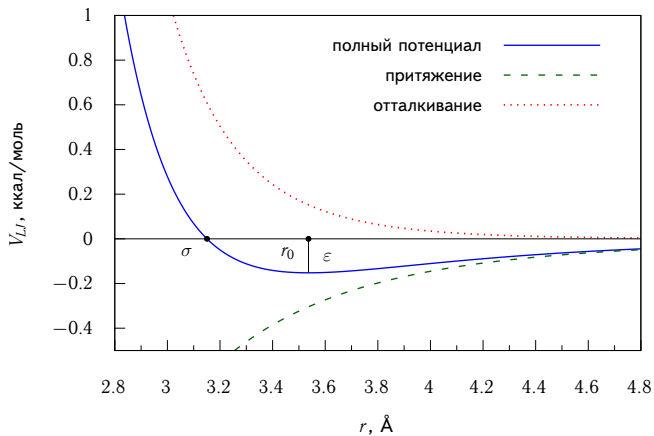
$$t = 0 + \delta t$$

$$V \propto \frac{1}{r^6}$$

- Эффект возникает из за *скоррелированного движения* электронов — *электронной корреляции*. (важный термин в квантовой химии, неоднократно встретится в дальнейшем)
- Есть для любой пары атомов, выше для более поляризуемых электронных оболочек.
- Подобный тип взаимодействия *всегда выгоден* для системы: понижает энергию.

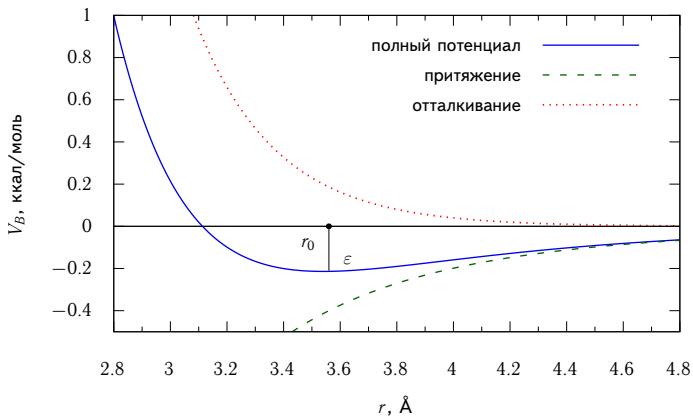
$$V_{LJ} = \varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

$$\sigma = \frac{r_0}{\sqrt[6]{2}}$$



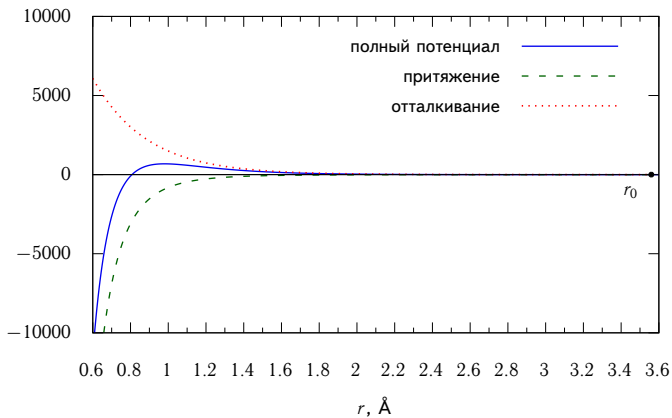
$$V_{6-exp} = Ae^{-Br} - \frac{C}{r^6}$$

$$V_B = \varepsilon \left[e^{-r/r_0} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$



$$V_B = \varepsilon \left[Ae^{-Br/r_0} - C \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

$$V_B = \varepsilon \left[e^{-r/r_0} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$



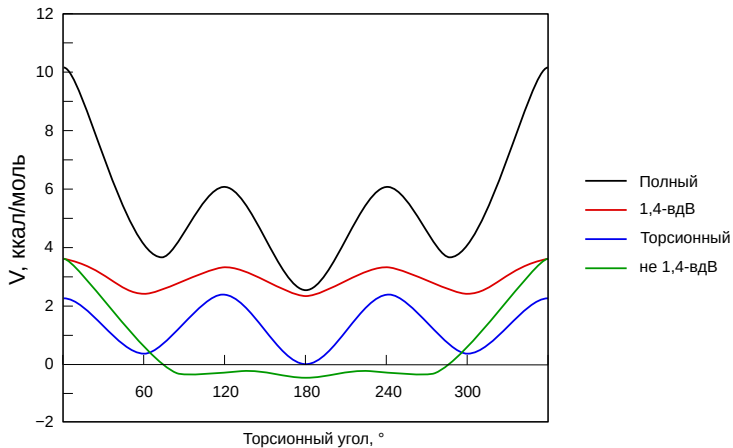
$$V_{LJ} = \varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

Параметры в силовых полях: r_0, ε :

Тип атома	R_0 , Å	ε , ккал/моль	σ , Å	$2r_{vdW}$, Å
H (неполярный)	2.64	0.022	2.35	2.40
C (алькильный)	3.70	0.200	3.30	3.40
C (ароматический)	3.98	0.070	3.55	3.40
S (тиольный)	4.30	0.585	3.83	3.60

$$R_0(\text{AB}) = \frac{R_0(\text{A}) + R_0(\text{B})}{2} : \quad R_0(\text{H}_{\text{np}}\text{C}_{\text{ar}}) = \frac{2.64 + 3.98}{2} = 3.31$$

$$\varepsilon(\text{AB}) = \sqrt{\varepsilon(\text{A})\varepsilon(\text{B})} : \quad \varepsilon(\text{H}_{\text{np}}\text{S}_{\text{th}}) = \sqrt{0.022 \cdot 0.585} = 0.113$$



из данных <https://www.sas.upenn.edu/~rachelmr/EthaneButane.html>



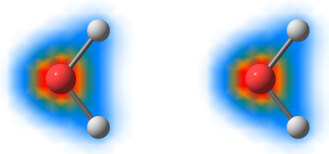
Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия

Расчёт дисперсионных взаимодействий для модельной системы

$$V = \underbrace{V_b + V_a + (V_{ab}) + V_t + (V_{it}) + \dots}_{\text{Валентные взаимодействия}} + \underbrace{V_{vdW} + V_{el} + \dots}_{\text{Невалентные взаимодействия}}$$

Закон Кулона:

$$V_{el} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r_{12}}$$

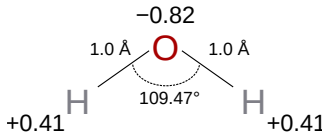


$$V_{el} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

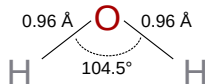


$$V_{el} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

- Из данных квантовой химии
- Параметризовать по наблюдаемым свойствам



модель SPC (Simple Point Charge)



Экспериментальные данные

Модель точечных зарядов не учитывает поляризуемость молекул

т. е. изменении электронной плотности под влиянием окружения

0. $A^{\delta+}; \delta+ = \text{const}$

обычное (неполяризованное) силовое поле;

1. $A^{\delta+}$; $\delta+ \neq \text{const}$

флуктуирующие заряды [*fluctuating charges*]:

Величины зарядов уравниваются в процессе расчёта

например, заряду приписывается фиктивная масса и величина заряда таким образом «двигается»:

2. $A^{\delta_1 + \dots + \delta_2 + \dots}$

осцилляторы Друде [Drude oscillators], «заряды на пружинках»

Заряд делится надвое, и второй как-бы на пружинке.

т. е. описывается потенциалом, определяющим атомную поляризуемость

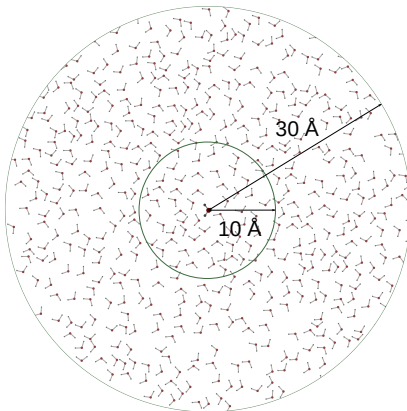
$$\alpha = q_D^2/k_D.$$

3. $A \rightarrow$ (мультипольное разложение)

постоянное (анизотропное) распределение $\rho(\mathbf{r})$: мультипольное разложение,

изменяемый поляризуемый вклад: наводимый диполь μ ,

Величина μ зависит от электростатического поля в точке.



Дисперсионные взаимодействия:

$$V(r) \propto -\frac{1}{r^6}$$

Учитываются до 8–12 Å

Электростатические взаимодействия:

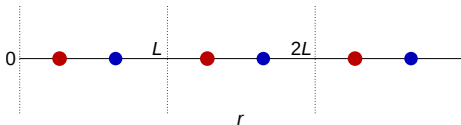
$$V(r) \propto \frac{1}{r}$$

Нужно учитывать до 30–120 Å

Метод Эвальда — быстрый способ (почти) точного расчёта V_{el}

работает только для периодических систем: кристаллов, периодических граничных условий

Заряды в периодической 1D ячейке: ячейка $[0, L]$ повторяется до бесконечности



Необходимо просуммировать кулоновское взаимодействие для всех зарядов (i, j) и для всех ячеек (n):

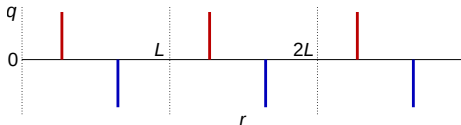
$$V = \frac{1}{2} \sum_n' \sum_i^N \sum_j^N \frac{q_i q_j}{r_{ij} + nL}$$

$$(i \neq j | n = 0)$$

Метод Эвальда — быстрый способ (почти) точного расчёта V_{el}

работает только для периодических систем: кристаллов, периодических граничных условий

Заряды в периодической 1D ячейке: ячейка $[0, L]$ повторяется до бесконечности



Необходимо просуммировать кулоновское взаимодействие для всех зарядов (i, j) и для всех ячеек (n):

$$V = \frac{1}{2} \sum_n' \sum_i^N \sum_j^N \frac{q_i q_j}{r_{ij} + nL}$$

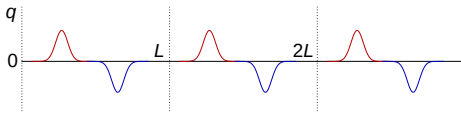
($i \neq j | n = 0$)

Суммирование периодической функции через ряд (Фурье) сложно, потому что плотность заряда — δ -функция:

$$\rho_i(r) = q_i \delta(r - r_i)$$

$\rho_i(r) = q_i$ в точках r_i и равна 0 во всех остальных точках

Если бы можно было заменить заряды на гладкие функции, например, Гауссоваго типа:



$$\rho_i(r) = q_i \left(\frac{\eta^2}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\eta^2 (r-r_i)^2}$$

гауссиана с множителем интегрируется в 1, т.е. заряд под функцией интегрируется в q_i .

то суммировать через ряд очень просто:

$$E^{\text{1D}} = \frac{1}{2L} \sum_{m \neq 0} \frac{\exp(-k_m^2/(4\eta^2))}{k_m^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \cos(k_m R_{ij}), \quad k_m = \frac{2\pi m}{L}, \quad R_{ij} = x_i - x_j.$$

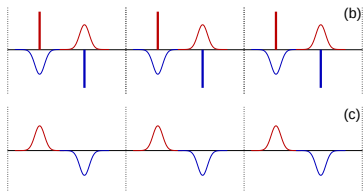
При этом m обычно 3–6, и почти никогда не превосходит 10.

Проблема: это не та же энергия, которая получается из-за точечных зарядов!

«Хвосты» гауссиан на другом расстоянии, чем точечные заряды

Тогда $(a) = (b) + (c)$; но аналог суммы для (c) легко вычислить через ряд Фурье

1: считается относительно быстро и хорошо параллелится; 2: если выбрать r_{cut} небольшим, считается быстро

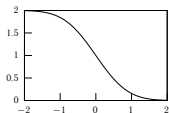


На практике «подмешивание» поправки определяется параметром κ , а её сглаживание — через функцию erfc , а r_{cut} — максимальным вектором ячейки \mathbf{n} (т.е. фактически максимальным периодом повторяемости):

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\sum_{\mathbf{n}}' \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|} \operatorname{erfc}(\kappa |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|) + \frac{1}{\pi L^3} \sum_{k \neq 0} q_i q_j \left(\frac{2\pi}{k} \right)^2 e^{-k^2/4\kappa^2} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \right) - \frac{\kappa}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2 + \frac{2\pi}{3L^2} \left| \sum_{i=1}^N q_i \mathbf{r}_i \right|^2$$

Формула приведена для иллюстрации, первое слагаемое в больших скобках — прямая сумма (поправка), второе — ряд Фурье (сумма в обратном пространстве); последние два члена — поправки на учтённые два раза взаимодействия.

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} e^{-t^2} dt$$



Примеры описания силовых полей (1)

```
#####  
##                                     ##  
##   Force Field Definition           ##  
##                                     ##  
#####  
  
forcefield                MM2-1991  
  
bondunit                  71.94  
bond-cubic                -2.0  
bond-quartic              1.25      !! not in original MM2  
angleunit                 0.02191418  
angle-sextic              0.00000007  
strbndunit                2.51118  
opbendtype                ALLINGER  
opbendunit                0.02191418  
opbend-sextic             0.00000007  
torsionunit              0.5  
vdwtype                   BUCKINGHAM  
radiusrule                ARITHMETIC  
radiustype                R-MIN  
radiussize                RADIUS  
epsilon rule              GEOMETRIC  
a-exp term                290000.0  
b-exp term                12.5  
c-exp term                2.25  
vdw-14-scale              1.0  
chg-14-scale              1.0  
electric                  332.0538  
dielectric                1.5
```

$$V = \varepsilon \left[A e^{-B \left(\frac{r}{r_0} \right)} - C \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

$$\varepsilon_{XY} = \sqrt{\varepsilon_X \varepsilon_Y}$$

Примеры описания силовых полей (2)

```
#####
##                                     ##
##   Atom Type Definitions           ##
##                                     ##
#####
```

atom	1	C	"CSP3 ALKANE"	6	12.000	4
atom	2	C	"CSP2 ALKENE"	6	12.000	3
atom	3	C	"CSP2 CARBONYL"	6	12.000	3
atom	4	C	"CSP ALKYNE, C=C=O"	6	12.000	2
atom	5	H	"NONPOLAR HYDROGEN"	1	1.008	1
atom	6	O	"-O- ALCOHOL, ETHER"	8	15.995	4
atom	7	O	"=O CARBONYL"	8	15.995	1
atom	8	N	"NSP3"	7	14.003	4
atom	9	N	"NSP2 AMIDE"	7	14.003	3
atom	10	N	"NSP"	7	14.003	3

```
#####
##                                     ##
##   Van der Waals Parameters         ##
##                                     ##
#####
```

vdw	1	1.9000	0.0440	
vdw	2	1.9400	0.0440	
vdw	3	1.9400	0.0440	
vdw	4	1.9400	0.0440	
vdw	5	1.5000	0.0470	0.915
vdw	6	1.7400	0.0500	
vdw	7	1.7400	0.0660	
vdw	8	1.8200	0.0550	
vdw	9	1.8200	0.0550	
vdw	10	1.8200	0.0550	

Примеры описания силовых полей (3)

```
#####
##                                     ##
##   Van der Waals Pair Parameters   ##
##                                     ##
#####

vdwpair      1      5      3.3400      0.0460
vdwpair      1     36      3.3370      0.0460
vdwpair      2     21      2.3400      1.1000
vdwpair      2     23      2.3400      0.4000
vdwpair      2     24      2.3400      1.0000
vdwpair      2     28      2.3400      1.0000
vdwpair      6     21      1.8300      1.3000
vdwpair      6     23      1.8300      0.6000
```

Примеры описания силовых полей (4)

```
#####
##                                     ##
##   Bond Stretching Parameters   ##
##                                     ##
#####
```

bond	1	1	4.400	1.5230
bond	1	2	4.400	1.4970
bond	1	3	4.400	1.5090
bond	1	4	5.200	1.4700
bond	1	5	4.600	1.1130
bond	1	6	5.360	1.4020

```
#####
##                                     ##
##   Angle Bending Parameters   ##
##                                     ##
#####
```

angle	1	1	1	0.450	109.47	109.51	109.50
angle	1	1	2	0.450	109.47	109.51	109.50
angle	1	1	3	0.450	107.80	109.90	110.00
angle	1	1	4	0.450	109.47	112.40	109.00
angle	1	1	5	0.360	109.39	109.41	110.00
angle	1	1	6	0.700	107.50	107.70	107.40
angle	1	1	8	0.570	109.47	108.80	109.50
angle	1	1	9	0.500	109.28	110.78	109.28
angle	1	1	11	0.650	109.50	107.50	109.50
angle	1	1	12	0.560	108.20		

Примеры описания силовых полей (5)

```
#####
##                                     ##
##   Atomic Partial Charge Parameters   ##
##                                     ##
#####
```

charge	16	1.0000
charge	30	1.0000
charge	39	1.0000
charge	47	-0.5000

```
#####
##                                     ##
##  Bond Dipole Moment Parameters  ##
##                                     ##
#####
```

dipole	1	2	0.3000	0.500
dipole	1	3	0.3000	0.500
dipole	1	4	0.7500	0.500
dipole	1	6	0.4400	0.500
dipole	1	8	0.0400	0.500
dipole	1	9	1.4700	0.500
dipole	1	11	1.8200	0.500
dipole	1	12	1.9400	0.500

$$V_{\text{dd}} = -\frac{2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mu_1\mu_2}{r^3} (\cos\theta_1 \cos\theta_2 - \frac{1}{2} \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\varphi)$$