

oo

# Молекулярная механика

Иван Федянин

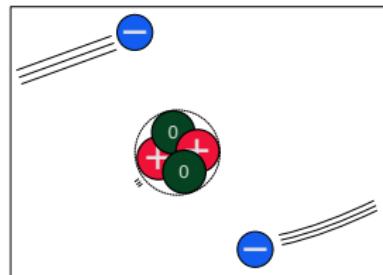
Квантовая химия, НИУ ВШЭ

2026-01-26 3177045c9c02b8f8a3c3ddb053cb4d439b729bd5

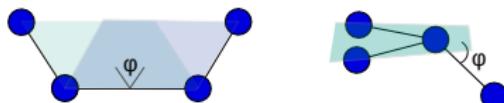
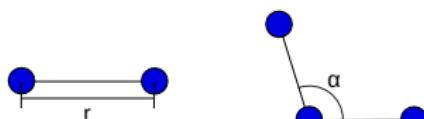


На прошлой лекции

Приближение Борна-Оппенгеймера



Внутренние координаты





## Обоснование механистического описания молекул

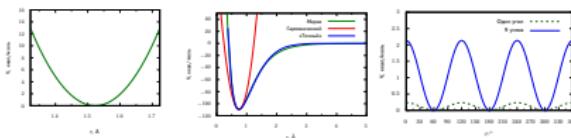
В этой лекции:

# Молекулярная механика — механистическое описание молекул (атомы на пружинках)

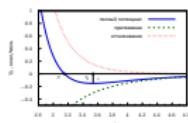
- Общее понятие о молекулярной механике, обоснование и области применения



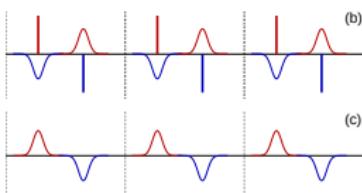
- Потенциалы для описания валентных взаимодействий



- Потенциалы для описания ван-дер-ваальсовых взаимодействий



- Потенциалы для описания электростатических взаимодействий

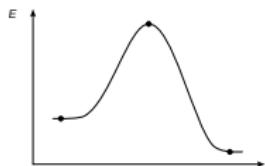




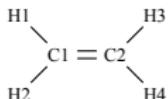
## Обоснование механистического описания молекул

### Квантовохимическое описание молекулы

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:



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

$$\Psi = \Psi(R_{\text{C}1}, R_{\text{C}2}, R_{\text{H}1}, R_{\text{H}2}, R_{\text{H}3}, R_{\text{H}4}, r_1, r_2, \dots, r_{16})$$

Это уравнение можно (приближённо) 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»;

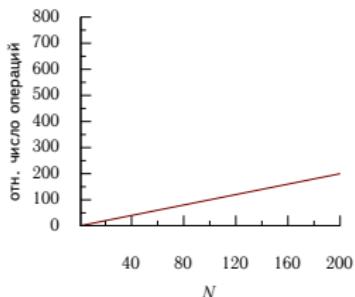
$O(N^2)$  — квадратичная сложность; и т. д.



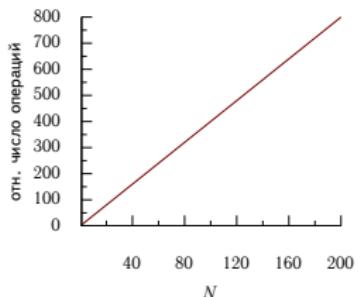
## Обоснование механистического описания молекул

### Сравнение алгоритмической сложности

Пример  $O(N)$

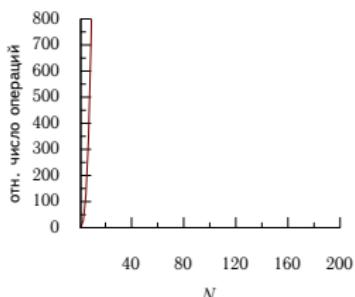


$N: 2 \rightarrow 4 \quad T: 2 \rightarrow 4$

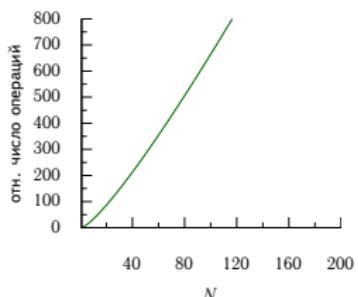


$N: 2 \rightarrow 4 \quad T: 8 \rightarrow 16$

Пример  $O(N^3)$  и  $O(N \log_2(N))$ :



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



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

## Обоснование механистического описания молекул

## Энергия как простая функция координат

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  $O(N)$ )

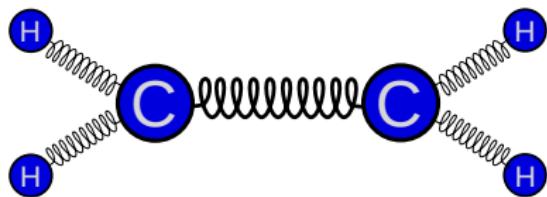
$$E \equiv V = V(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N)$$

$V$  — потенциальная энергия;



Обоснование механистического описания молекул

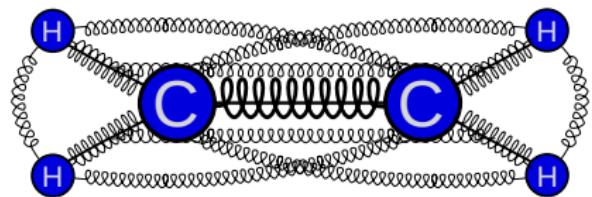
«Атомы на пружинках»





Обоснование механистического описания молекул

## «Атомы на пружинках»





## Что вместо уравнения Шрёдингера?

- Набор простых формул:

$$V_b(r) = \frac{1}{2}k_b(r - r_0)^2 \quad V(\varphi) = \sum_{j=0}^{\infty} k_j[\cos j(\varphi - \varphi_0)] \quad V_e = \frac{q_a q_b}{r_{ab}} \quad \text{и т.д.}$$

- Набор эмпирических параметров — *силовое поле*:

$$\{k_{b1}, r_{b1}; \quad k_{b2}, r_{b2}; \quad k_{b3}, r_{b3}; \quad \dots\}$$

$$\{k_{a1}, \alpha_{a1}; \quad k_{a2}, \alpha_{a2}; \quad k_{a3}, \alpha_{a3}; \quad \dots\}$$

$$\left\{k_{t1,3}, \phi_{t1}; \quad k_{t2,2}, k_{t2,3}, \phi_{t2}; \quad \dots\right\}$$

$$\{\sigma_C, \varepsilon_C, \sigma_N, \varepsilon_N, \dots\}$$

$$\{q_1, q_2, q_3, q_4, \dots\}$$

константы определяют параметры в формулах для разных внутренних координат

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



Молекулярная механика — эмпирический метод расчёта энергии молекулярных и атомных систем, основанная на простом механистическом представлении ППЭ.

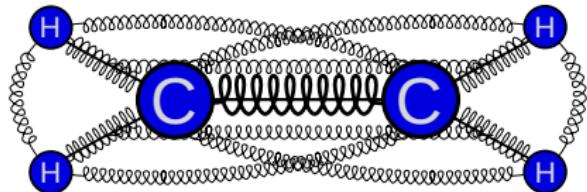
Зачем это нужно?

- Для очень быстрого (почти мгновенного) получения сравнительно точной 3D модели молекул (редакторы молекул);
- Для очень быстрого и сравнительно точного расчёта энергии (генерация конформеров);
- Для моделирования очень больших молекул (био)полимеров: РНК, белков и т.д.;
- Для расчёта макроскопических систем (моделей с большим числом молекул).



## Обоснование механистического описания молекул

### «Атомы на пружинках»



Каждая пружинка соответствует внутренней координате!

и их больше, чем независимых координат, поэтому используются избыточные внутренние координаты

Набор эмпирических параметров — *силовое поле*

$$\{k_{b1}, r_{b1}; \ k_{b2}, r_{b2}; \ k_{b3}, r_{b3}; \ \dots\}$$

$$\{k_{a1}, \alpha_{a1}; \ k_{a2}, \alpha_{a2}; \ k_{a3}, \alpha_{a3}; \ \dots\}$$

$$\{k_{t1,3}, \phi_{t1}; \ k_{t2,2}, k_{t2,3}, \phi_{t2}; \ \dots\}$$

$$\{\sigma_C, \varepsilon_C, \sigma_N, \varepsilon_N, \dots\}$$

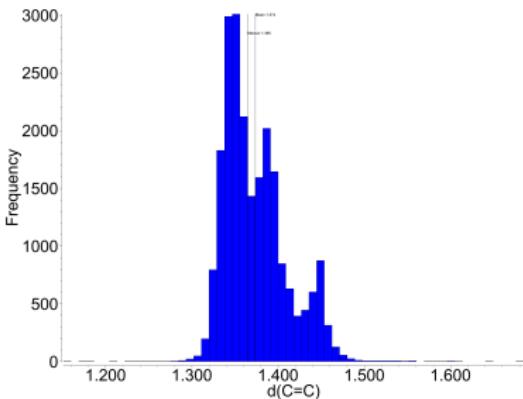
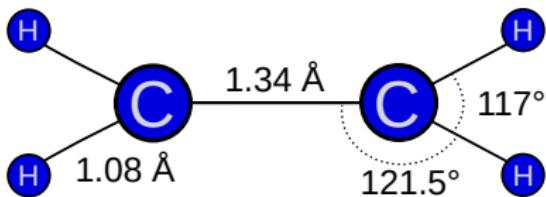
$$\{q_1, q_2, q_3, q_4, \dots\}$$

константы определяют параметры «пружинок» (в формулах для разных внутренних координат)

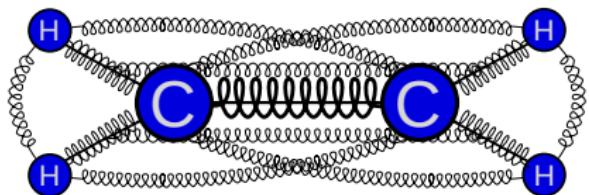
## Обоснование механистического описания молекул

Зачем так сложно?

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

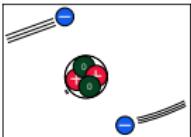


распределение длины «связей С = С» в кристаллах по данным Кембриджской базы структурных данных



Почему так вообще можно?

1. Приближение Борна-Оппенгеймера

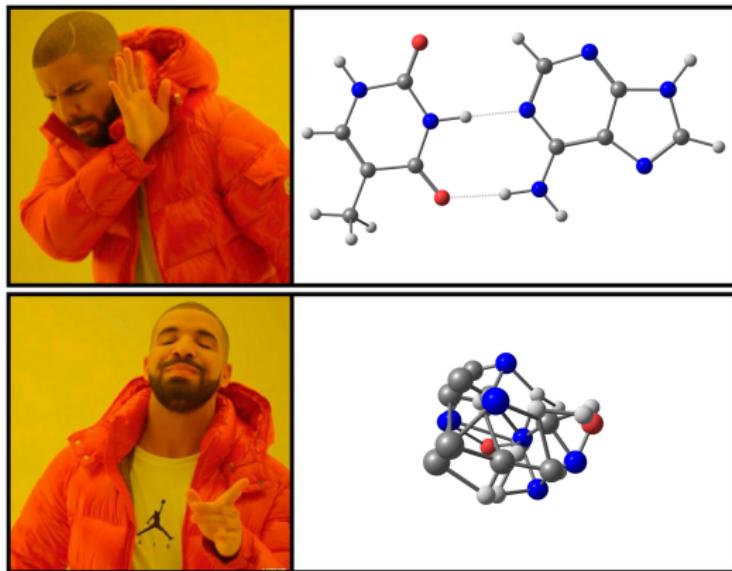


$$E \equiv V = V(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N)$$



Обоснование механистического описания молекул

Интересны молекулы, а не набор атомов



1. Приближение Борна-Оппенгеймера.
2. Интерес представляют конформации, не очень удалённые от минимумов ППЭ!



## Обоснование механистического описания молекул

Если ничего не знать

Потенциальную энергию молекулы можно разложить в ряд Тейлора:

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



## Обоснование механистического описания молекул

Если ничего не знать

Потенциальную энергию молекулы можно разложить в ряд Тейлора:

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

Вблизи минимума:

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



Обрываем ряд на квадратичном выражении:

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

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

- $V(r)$  — потенциальная энергия: *потенциал* [potential]
- $k$  — силовая постоянная [force constant]
- $r$  — расстояние
- $r_0$  — равновесное расстояние



## Потенциалы для описания валентных взаимодействий

### Закон Гука

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



## Потенциалы для описания валентных взаимодействий

### Закон Гука

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

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

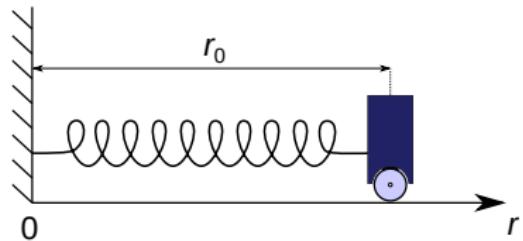


## Потенциалы для описания валентных взаимодействий

### Закон Гука

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

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



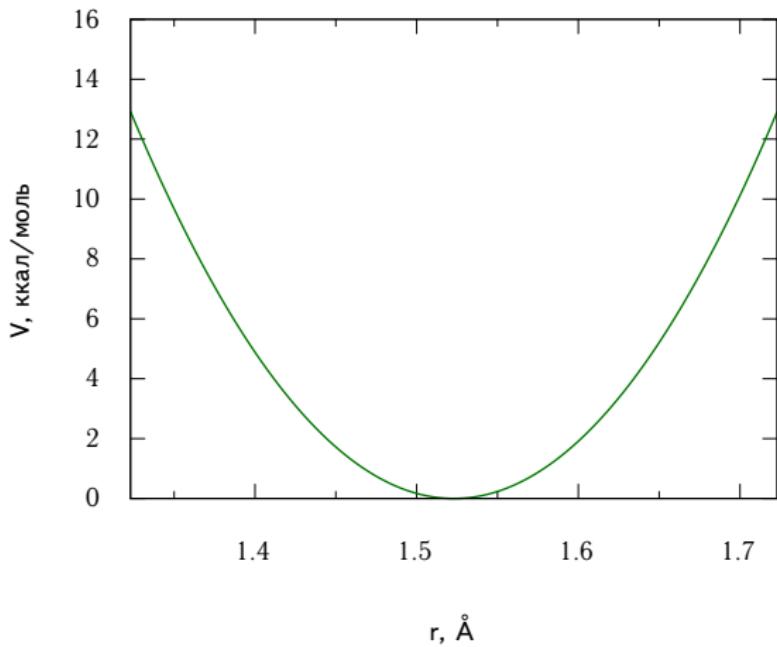
Закон Гука

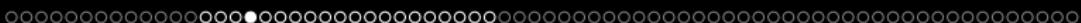


## Потенциалы для описания валентных взаимодействий

### Гармоническое приближение

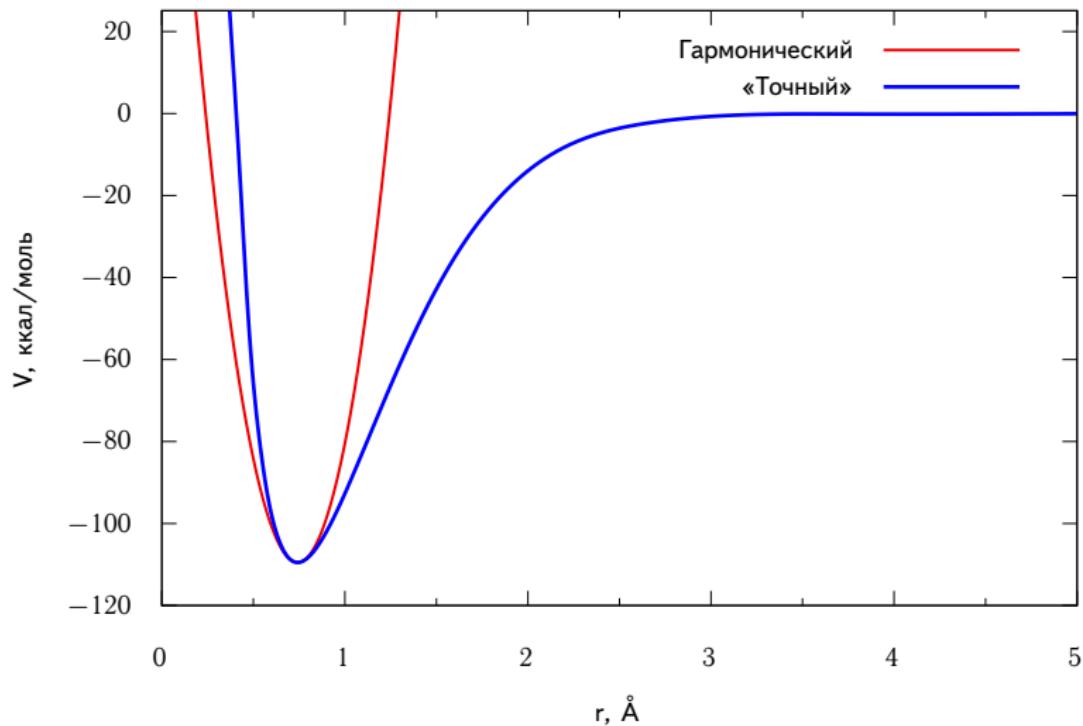
$$V(r) = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2$$





Потенциалы для описания валентных взаимодействий

Молекула  $\text{H}_2$ : «точный» и гармонический потенциалы

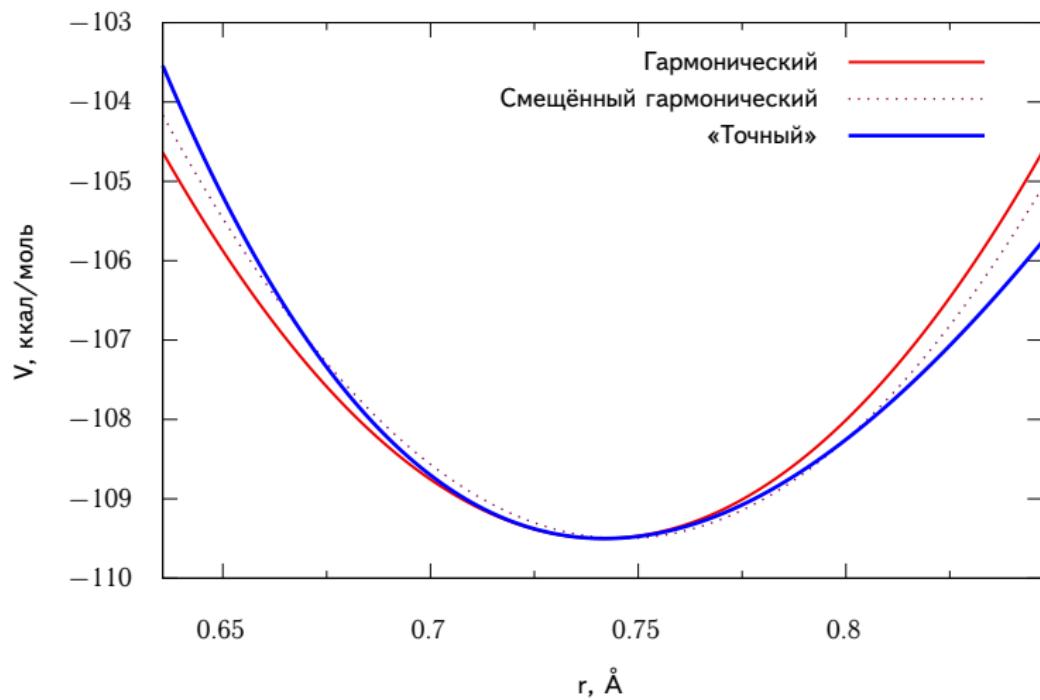


«Точные» значения из: G.C. Lee and E. Clementi, *J. Chem. Phys.*, 1974, **60**, 1275, [10.1063/1.1681192](https://doi.org/10.1063/1.1681192)  
(экспериментальные спектроскопические данные + потенциал Хиршфельдера)



Потенциалы для описания валентных взаимодействий

Молекула  $\text{H}_2$ : смешанный гармонический потенциал



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

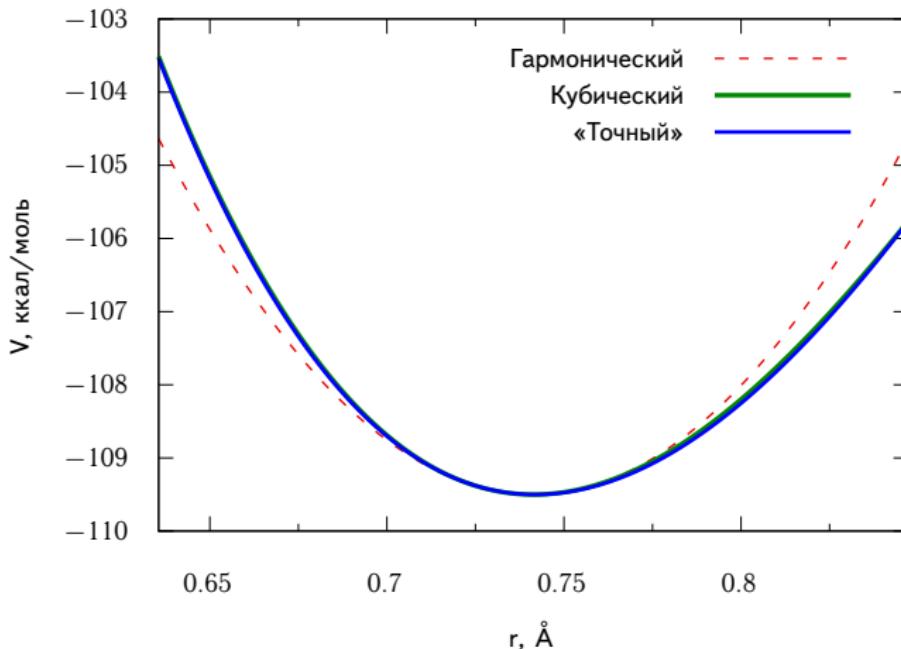


Потенциалы для описания валентных взаимодействий

Молекула H<sub>2</sub>: разложение до 3-го порядка

Можно ли улучшить потенциал? Конечно!

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



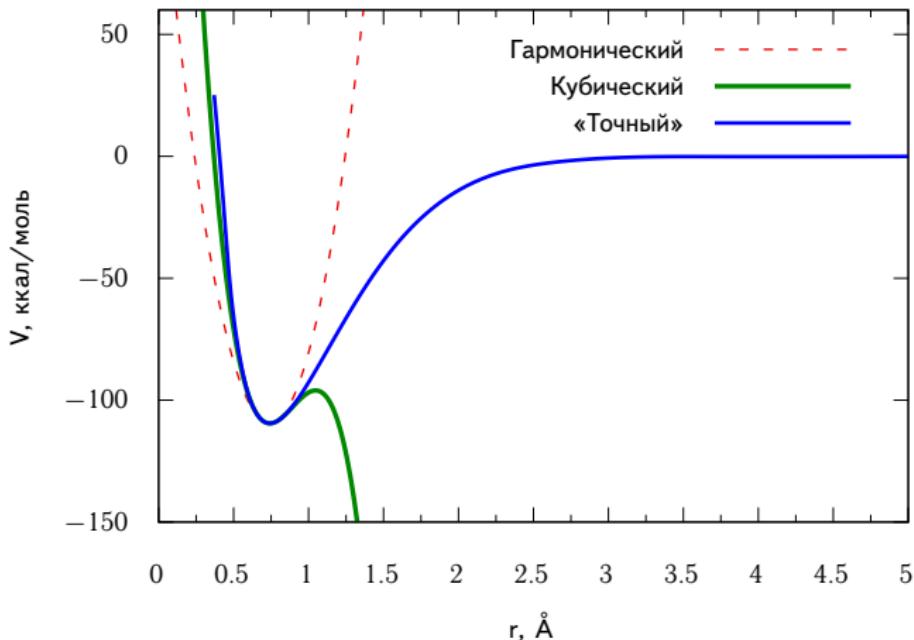


Потенциалы для описания валентных взаимодействий

Молекула H<sub>2</sub>: разложение до 3-го порядка при больших r

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

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



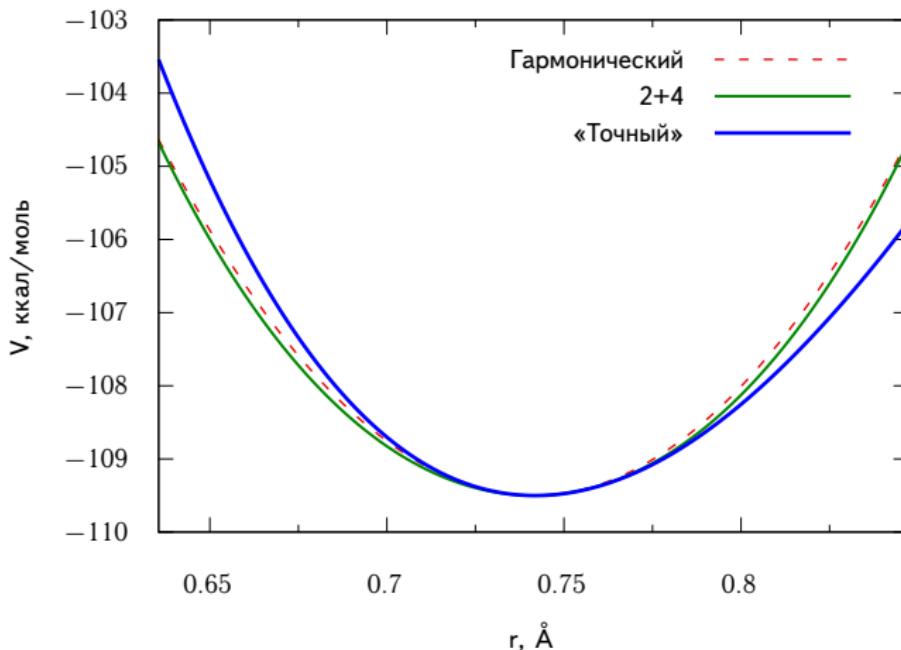


## Потенциалы для описания валентных взаимодействий

Молекула H<sub>2</sub>: разложение с производными 2-го и 4-го порядка

Может лучше взять следующий чётный член?

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

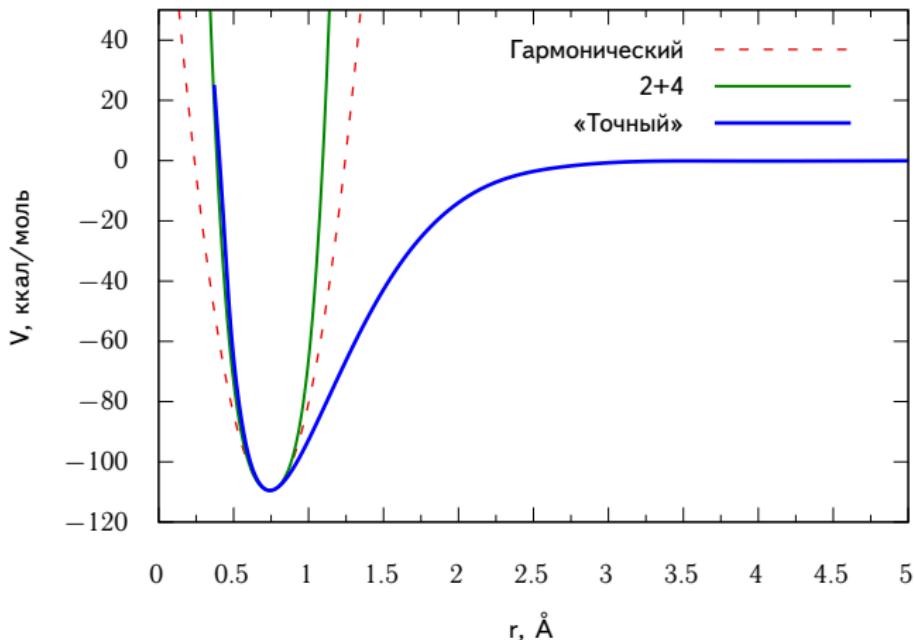


Потенциалы для описания валентных взаимодействий

Молекула H<sub>2</sub>: разложение с производными 2-го и 4-го порядка, большой масштаб

Может лучше взять следующий чётный член?

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





## Потенциалы для описания валентных взаимодействий

### Разложение до производных 4-го порядка, альтернативные выражения

$$V(r) = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2 + \frac{1}{6}k^3(r - r_0)^3 + \frac{1}{24}k^4(r - r_0)^4$$

≡

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

Альтернативная форма записи разложения до производной 4-го порядка, потребуется далее.

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



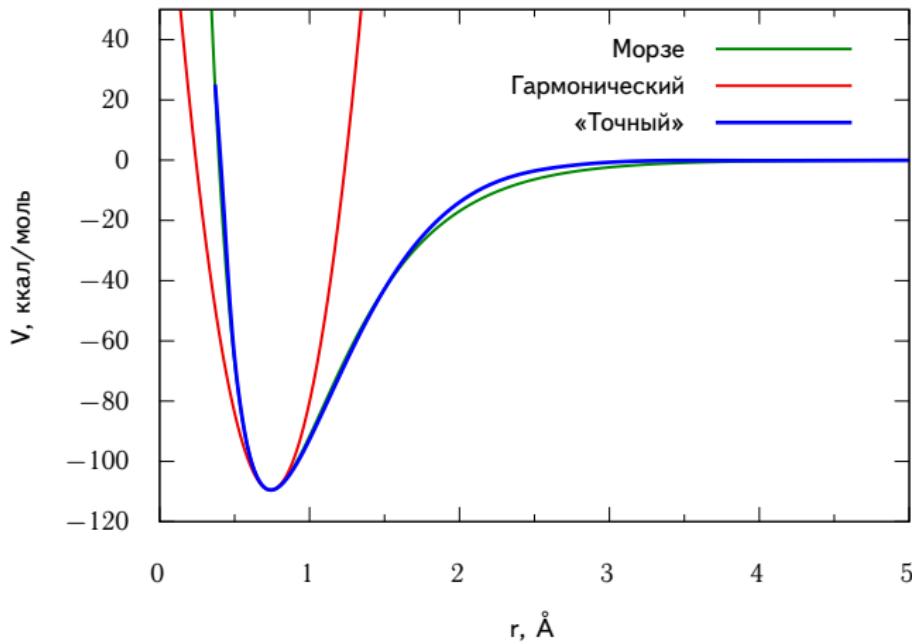
## Потенциалы для описания валентных взаимодействий

### Молекула H<sub>2</sub>: потенциал Морзе

#### 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):

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

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

---

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

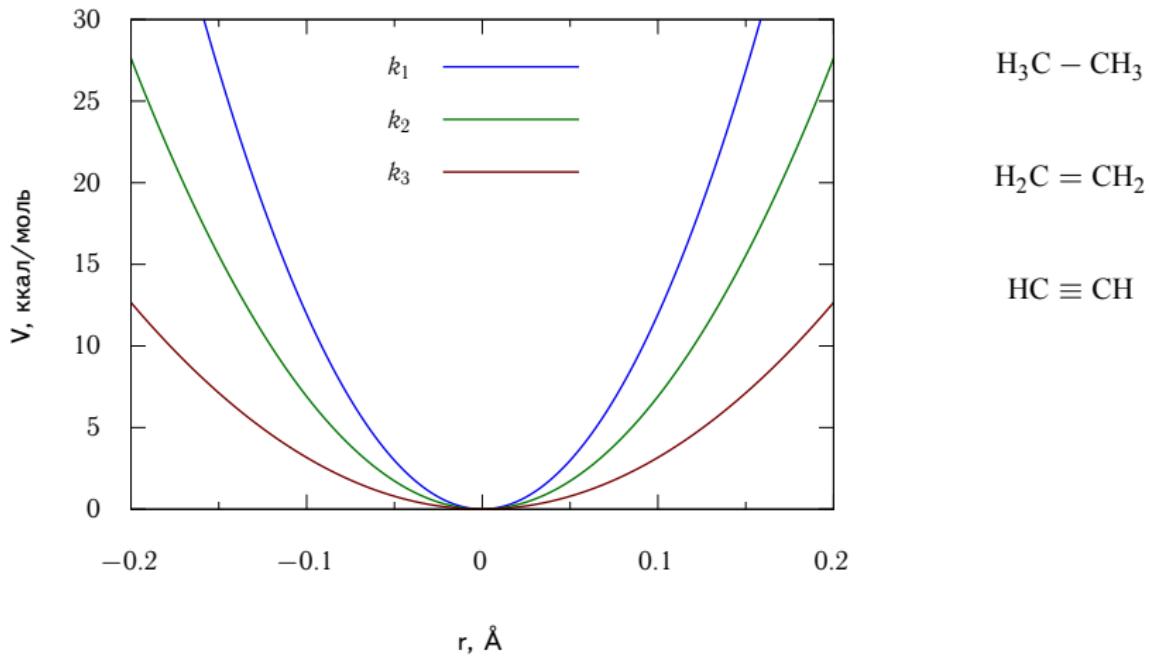


## Потенциалы для описания валентных взаимодействий

### Зависимость константы от прочности связи

Где чья константа  $k_i$ ?

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



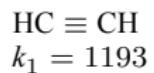
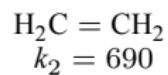
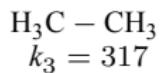
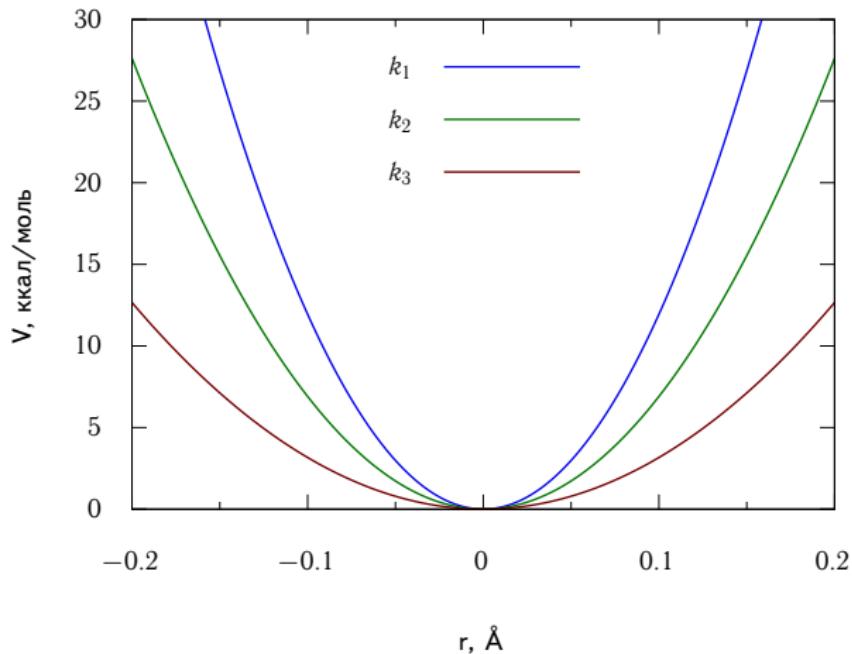


## Потенциалы для описания валентных взаимодействий

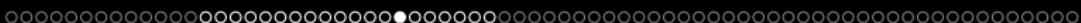
### Зависимость константы от прочности связи

Где чья константа  $k_i$ ?

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



ккал моль<sup>-1</sup> Å<sup>-2</sup>  
(силовое поле MM2)

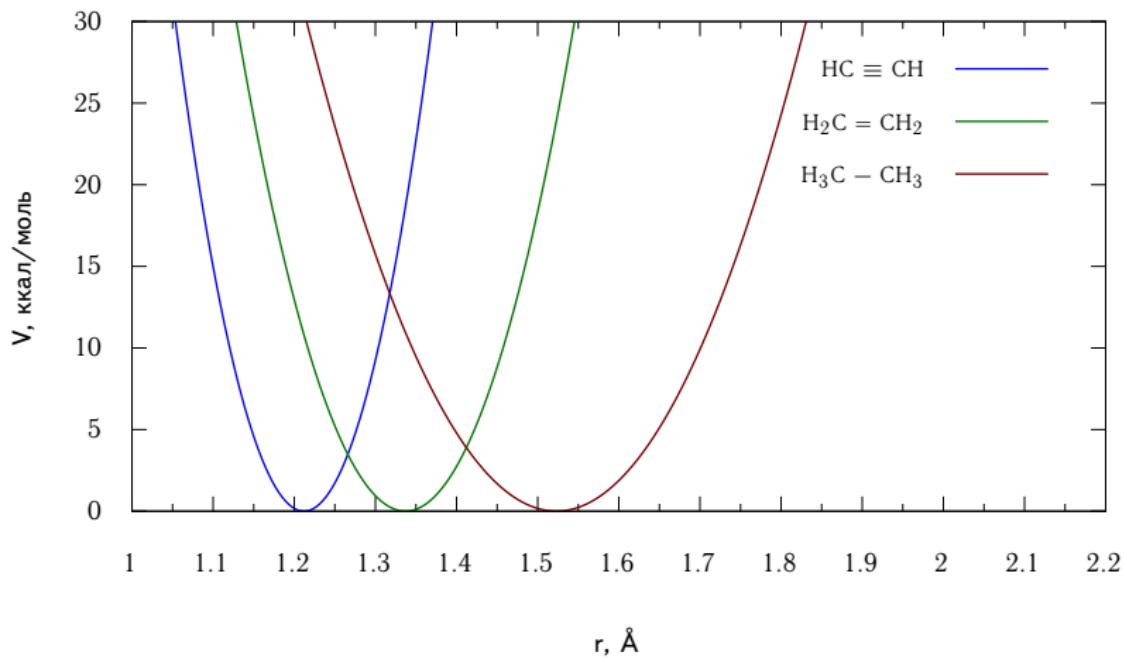


## Потенциалы для описания валентных взаимодействий

### Силовые константы для связей C – C

Где чья константа  $k_i$ ?

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





Потенциалы для описания валентных взаимодействий

Выражение для общей потенциальной энергии

Начнём записывать общее выражение для потенциальной энергии системы:

$$V = V_b + \dots$$

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



## Потенциалы для описания валентных взаимодействий

### Потенциалы для углов

Всё так же!

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

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

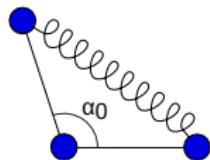
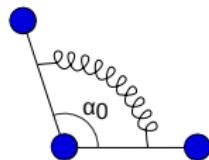




## Потенциалы для описания валентных взаимодействий

### Силовые константы для углов

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





Потенциалы для описания валентных взаимодействий

Выражение для общей потенциальной энергии

Продолжаем записывать общее выражение для потенциальной энергии системы:

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

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

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



## Потенциалы для описания валентных взаимодействий

### Перекрестные члены

В рассмотренных потенциалах предполагалось, что изменения внутренних координат  $\{x\} = \{r_i, \alpha_i\}$  — длины связей, углы — 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:

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

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



## Потенциалы для описания валентных взаимодействий

### Перекрестные члены

Но при разложении в ряд уже для вторых производных можно учитывать и перекрёстные члены: как меняется энергия при изменении двух координат одновременно:

$$V(x_1, x_2) = V(0) + \frac{\partial V}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial V}{\partial x_2} dx_2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial x_1^2} dx_1^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial x_2^2} dx_2^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial x_2} dx_1 dx_2 + \dots$$

Например, растяжение связи ( $x_1 \equiv r_i$ ) и изменении соседнего с ней валентного угла ( $x_2 \equiv \alpha_j$ )



## Потенциалы для описания валентных взаимодействий

### Перекрестные члены

Но при разложении в ряд уже для вторых производных можно учитывать и перекрёстные члены: как меняется энергия при изменении двух координат одновременно:

$$V(x_1, x_2) = V(0) + \frac{\partial V}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial V}{\partial x_2} dx_2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial x_1^2} dx_1^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial x_2^2} dx_2^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial x_2} dx_1 dx_2 + \dots$$

Например, растяжение связи ( $x_1 \equiv r_i$ ) и изменении соседнего с ней валентного угла ( $x_2 \equiv \alpha_j$ )

Таким образом, в силовое поле можно включать и перекрестные члены [“cross terms”], описывающие скоррелированность изменения энергии при вариации двух параметров:

$$V(r, \alpha) = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial r^2} dr + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial \alpha^2} d\alpha^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial r \partial \alpha} dr d\alpha \Rightarrow$$

$$V(r, \alpha) = \frac{1}{2} k_b (r - r_0)^2 + \frac{1}{2} k_a (\alpha - \alpha_0)^2 + \frac{1}{2} k_{ba} (r - r_0)(\alpha - \alpha_0)$$

$k_{ba}$  — константа растяжения связи и (одновременно) изменения угла

при разложении до 3-х производных можно учитывать скоррелированность 3 параметров одновременно и т. д.

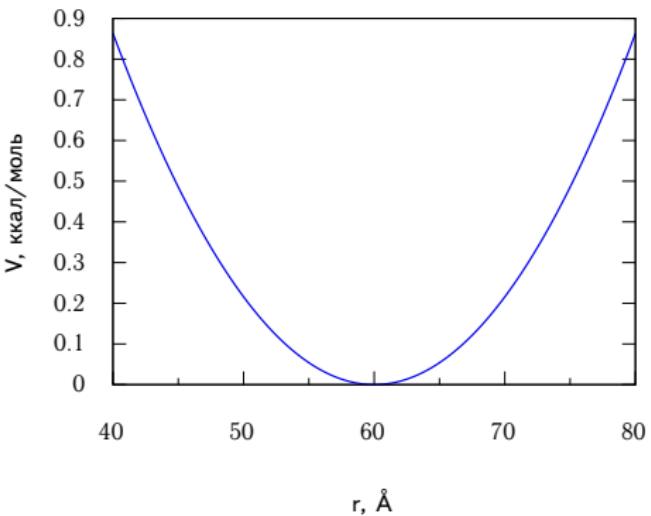
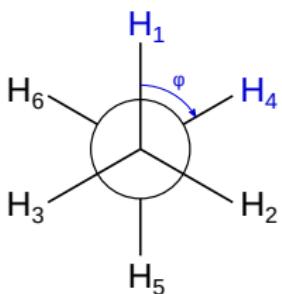


Потенциалы для описания торсионных углов

## Торсионный гармонический потенциал

Снова разложение в ряд. Почему нет?

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



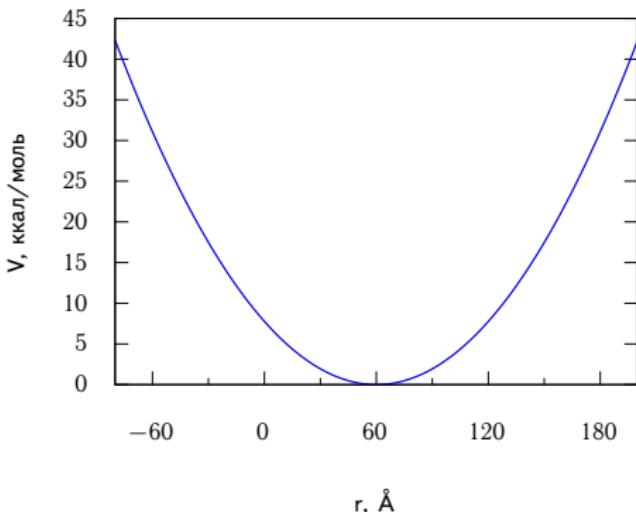
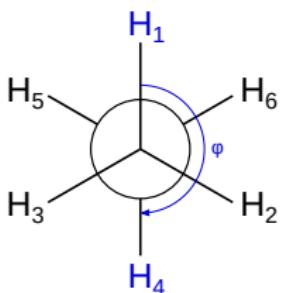


Потенциалы для описания торсионных углов

## Торсионный гармонический потенциал

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  $180^\circ$



## Потенциалы для описания торсионных углов

### Торсионные потенциалы

Тогда надо разложить в ряд, подходящий для периодических функций!

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



Потенциалы для описания торсионных углов

Торсионные потенциалы

Тогда надо разложить в ряд, подходящий для периодических функций!

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

Ряд Фурье!

Где его оборвать?



## Потенциалы для описания торсионных углов

### Торсионные потенциалы

Тогда надо разложить в ряд, подходящий для периодических функций!

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

Ряд Фурье!

Где его оборвать?

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



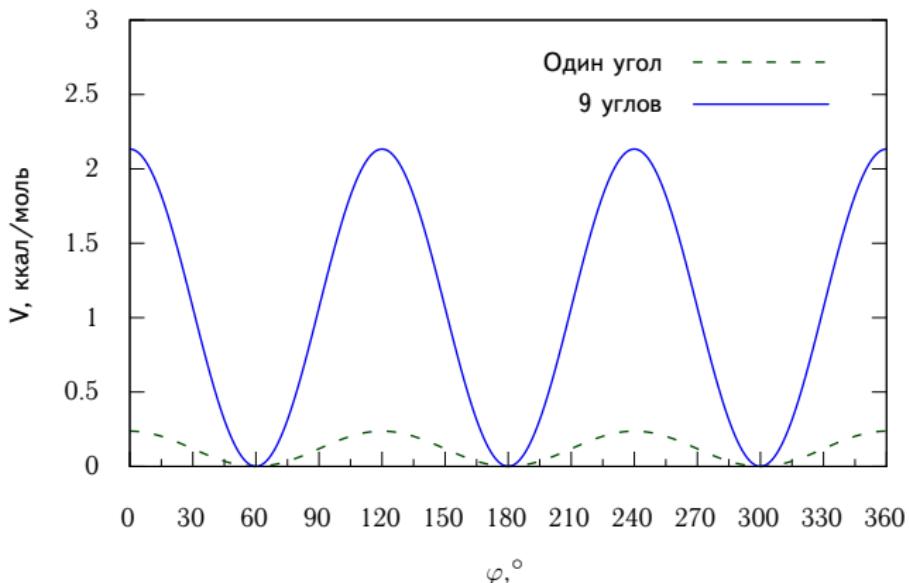
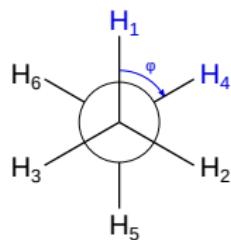
## Потенциалы для описания торсионных углов

### Торсионные потенциалы

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

Нужны ли все три слагаемых?

Этан:





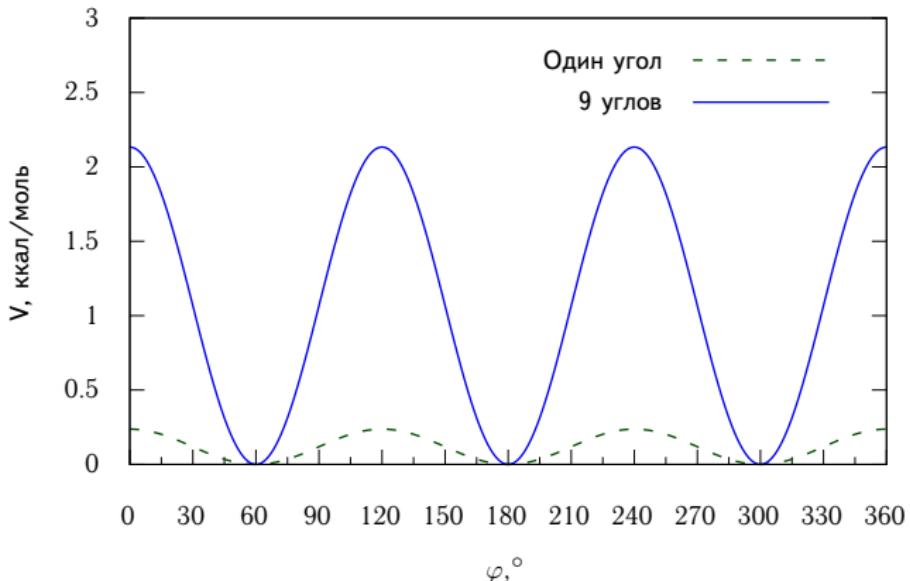
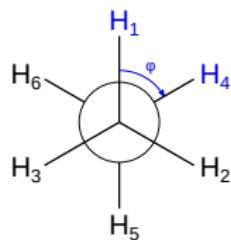
## Потенциалы для описания торсионных углов

### Торсионные потенциалы

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

Нужны ли все три слагаемых?

Этан:





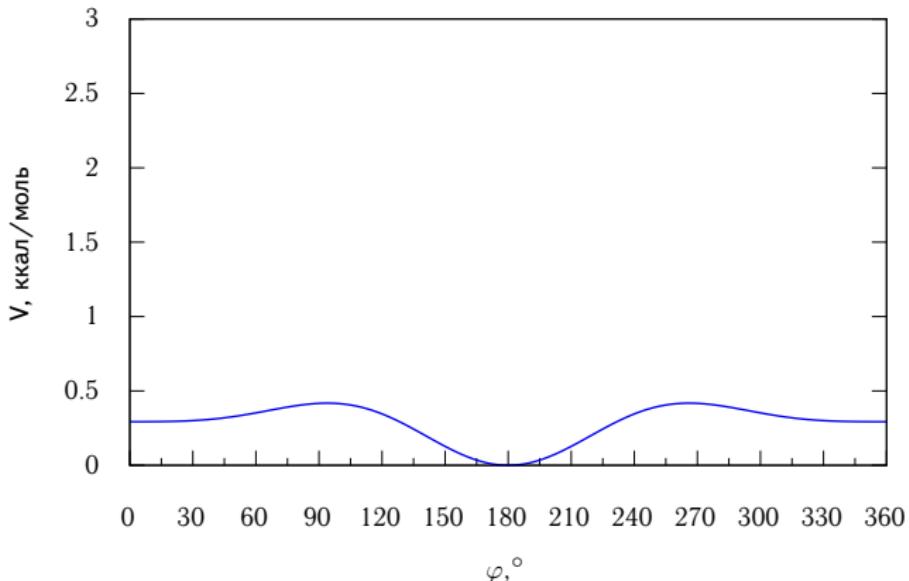
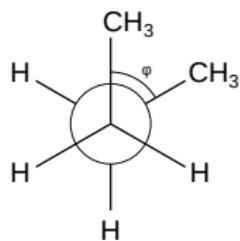
## Потенциалы для описания торсионных углов

### Торсионные потенциалы

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

Нужны ли все три слагаемых?

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





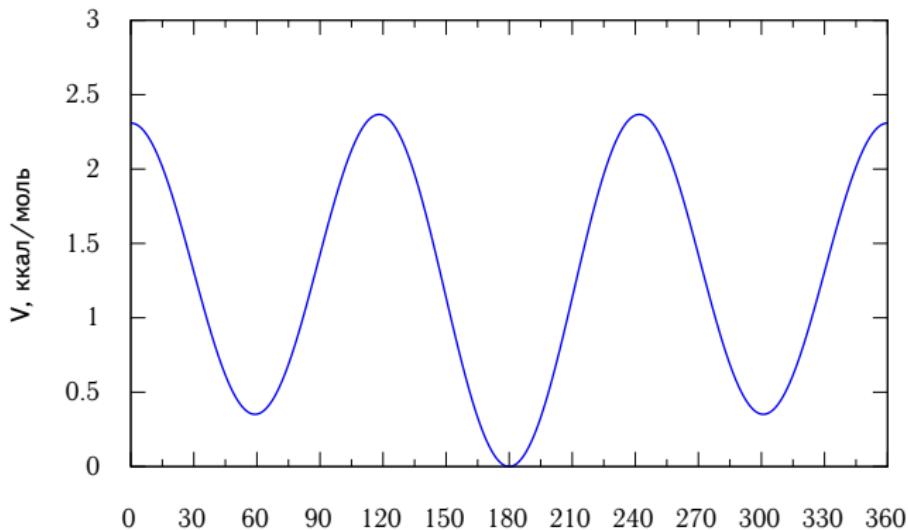
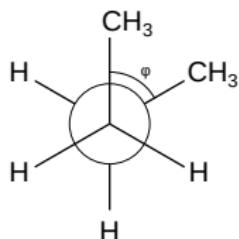
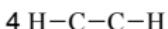
## Потенциалы для описания торсионных углов

### Торсионные потенциалы

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

Нужны ли все три слагаемых?

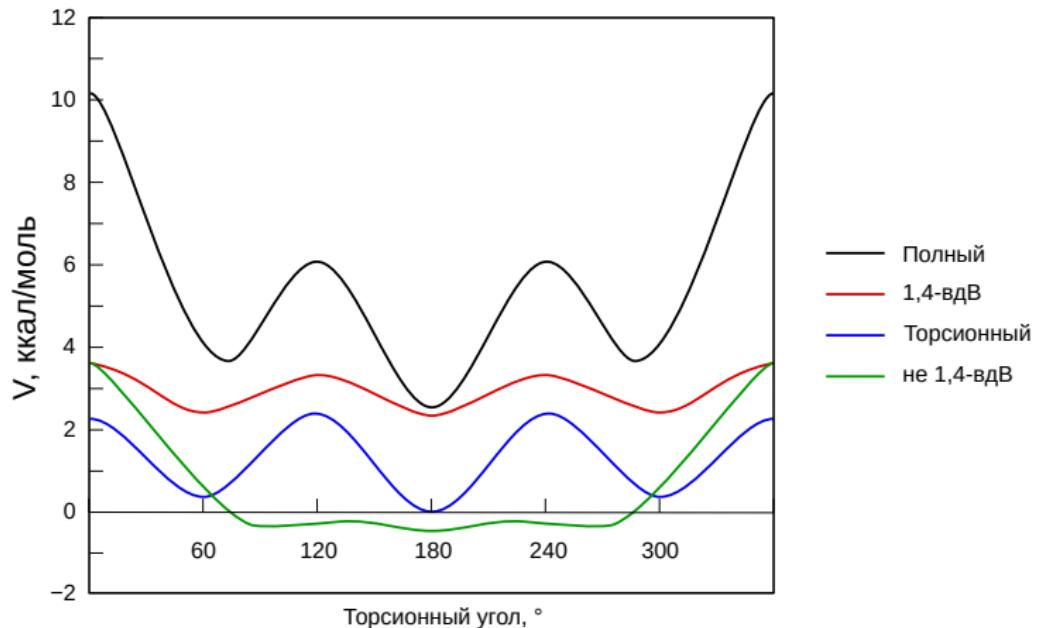
Бутан, потенциал для всех 9 связей:





Потенциалы для описания торсионных углов

Энергия вращения в бутане



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



## Потенциалы для описания торсионных углов

### Выражение для общей потенциальной энергии

Продолжаем записывать общее выражение для потенциальной энергии системы:

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

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

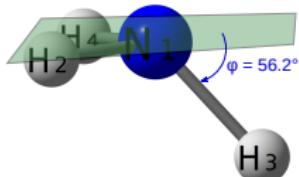
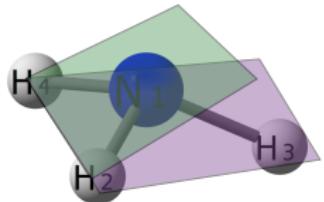
$$V_a = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N_a} k_{a,j} (\alpha - \alpha_{0,j})^2$$

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



## Потенциалы для описания торсионных углов

### Несобственные диэдриальные углы



Чаще всего используется обычное гармоническое приближение:

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

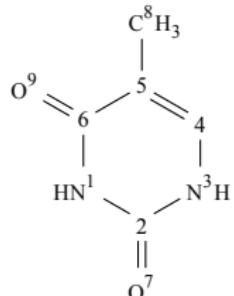
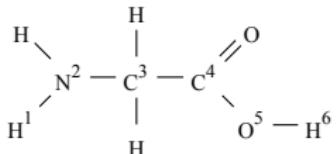


Потенциалы для описания торсионных углов

## Валентные и невалентные взаимодействия

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

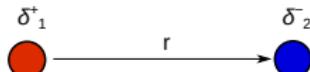
- Для 1,2- и 1,3- атомов энергия невалентных взаимодействий не рассчитывается (уже включена в валентные);
- Для 1,5- и дальше — рассчитывается всегда;
- Для 1,4- энергия:
  - рассчитывается стандартным образом (чаще всего);
  - шкалируется на определённую величину ( $0 < x < 1$ );
  - не рассчитывается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





## Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия

### Диполь и дипольный момент



Электрический диполь

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

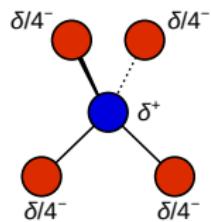
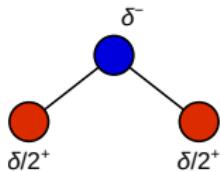
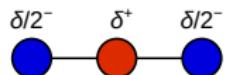
Чаще всего дипольный момент рассматривают для систем с  $|\delta_1^+| = |\delta_2^-|$   
т. е. тех, у которых монопольный момент – общий задяд – равен 0



Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия

Диполи из многих зарядов

На каких рисунках  $\mu \neq 0$ ?

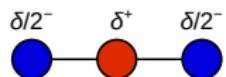




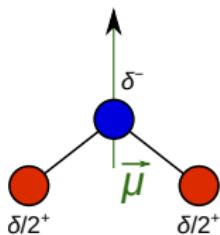
Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия

Диполи из многих зарядов

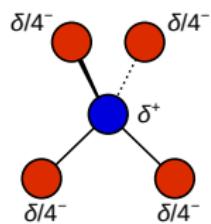
На каких рисунках  $\mu \neq 0$ ?



$D_{\infty h}$



$C_{2v}$



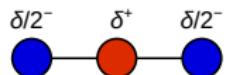
$T_d$



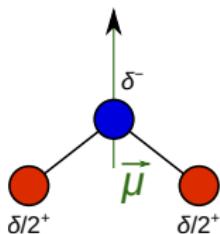
Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия

Диполи из многих зарядов

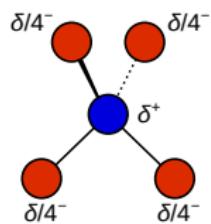
На каких рисунках  $\mu \neq 0$ ?



$D_{\infty h}$



$C_{2v}$



$T_d$

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



Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия

Диполь-дипольные взаимодействия

На каких рисунках взаимодействие выгодное (притяжение)?



a:



b:



c:

d:



Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия

Диполь-дипольные взаимодействия

На каких рисунках взаимодействие выгодное (притяжение)?



a: притяжение



b: отталкивание



c: притяжение

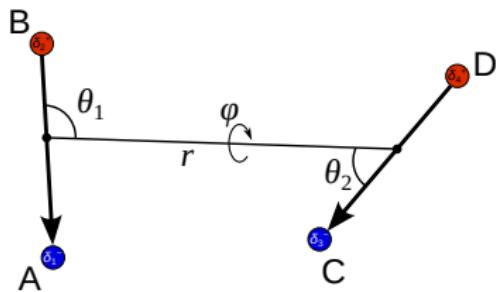


d: отталкивание



## Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия

### Диполь-дипольные взаимодействия

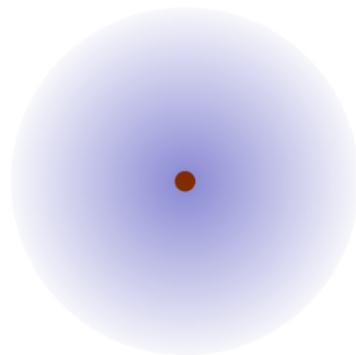


$$V_{dd} = -\frac{2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mu_1\mu_2}{r^3} (\cos\theta_1 \cos\theta_2 - \frac{1}{2} \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\varphi)$$

oooooooooooooooooooooooooooo●oooooooooooo

Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия

Наведённый диполь

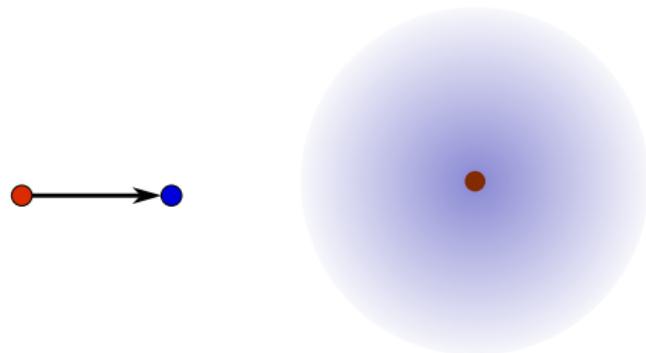


$$\mu = 0$$



Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия

Наведённый диполь

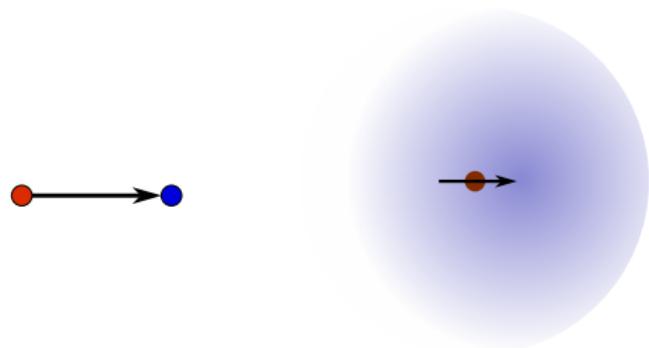


$$\mu = 0$$



## Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия

### Наведённый диполь

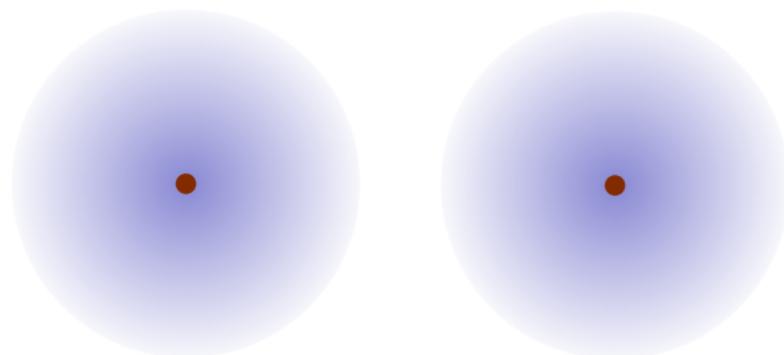


$$\mu \neq 0$$



Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия

Взаимодействие мгновенного и наведённого диполей

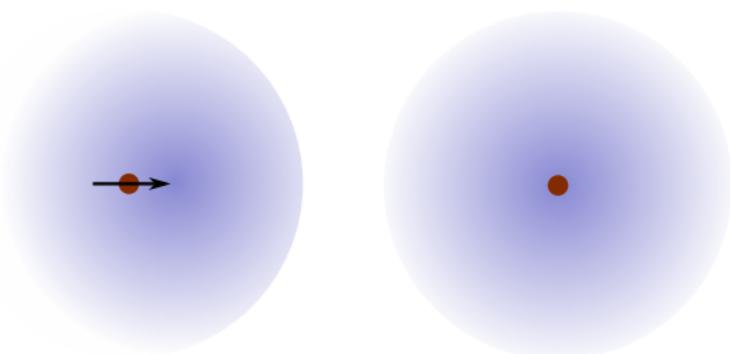


$t = 0$



## Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия

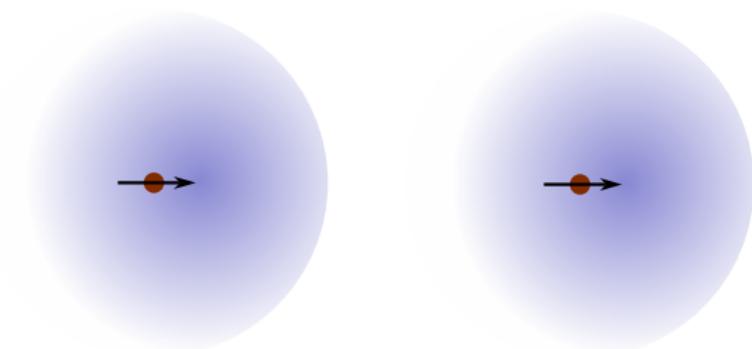
### Взаимодействие мгновенного и наведённого диполей



$$t = 0 + \delta t$$

## Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия

## Взаимодействие мгновенного и наведённого диполей



$$t = 0 + \delta t$$

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

- 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.

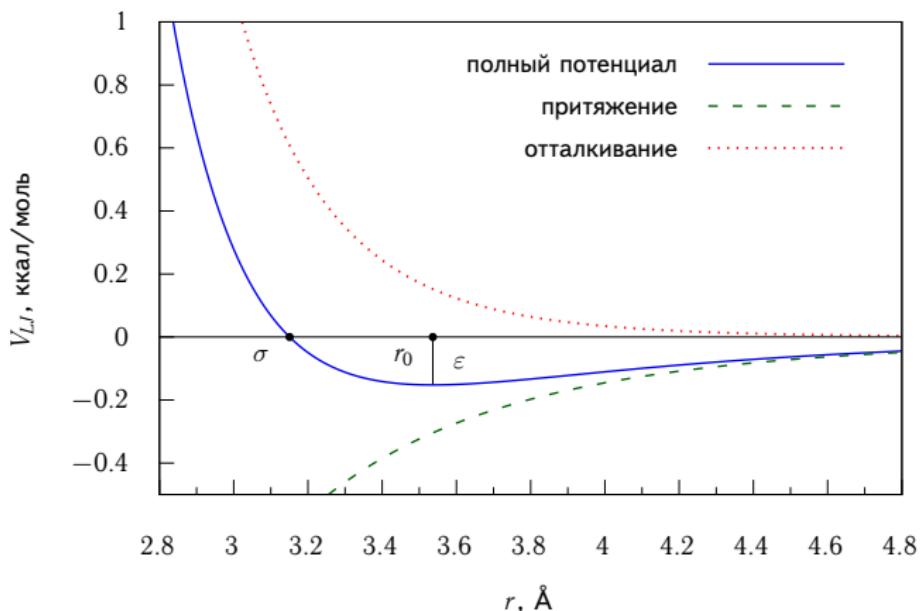


## Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия

### Потенциал Леннарда-Джонса

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

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



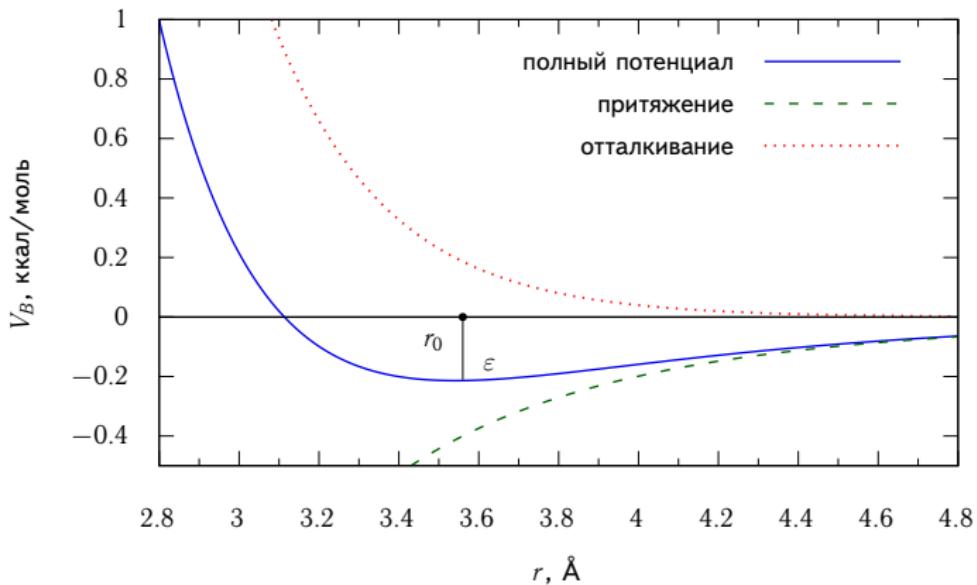


## Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия

### Потенциал Букингема

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

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



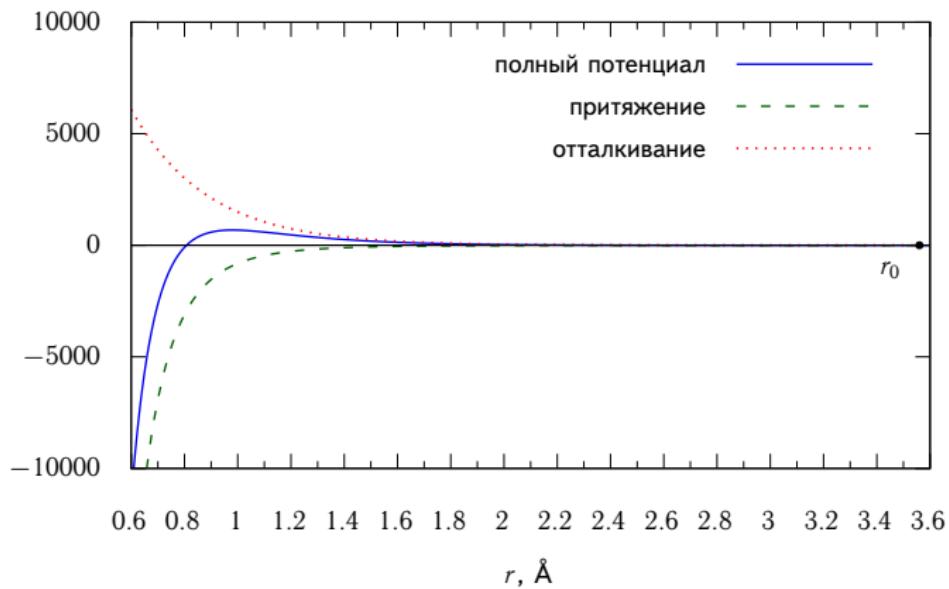
$$V_B = \varepsilon \left[ A e^{-Br/r_0} - C \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$



## Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия

### Потенциал Букингема

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





## Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия

### Расчёт дисперсионных взаимодействий для пар атомов

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

Параметры в силовых полях:  $r_0$ ,  $\varepsilon$ :

Тип атома	$R_0$ , Å	$\varepsilon$ , ккал/моль	$\sigma$ , 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

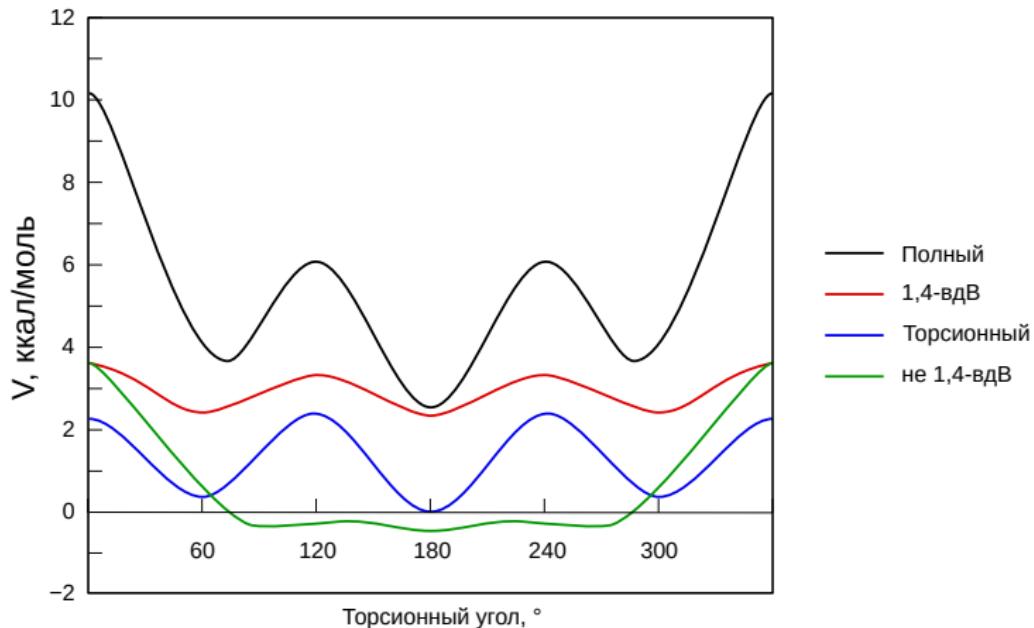
$$R_0(AB) = \frac{R_0(A) + R_0(B)}{2} : \quad R_0(H_{np}C_{ar}) = \frac{2.64 + 3.98}{2} = 3.31$$

$$\varepsilon(AB) = \sqrt{\varepsilon(A)\varepsilon(B)} : \quad \varepsilon(H_{np}S_{th}) = \sqrt{0.022 \cdot 0.585} = 0.113$$

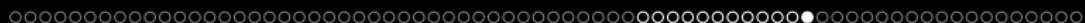


## Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия

### Энергия вращения в бутане



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



Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия

Расчёт дисперсионных взаимодействий для модельной системы



## Электростатические взаимодействия

### Электростатические взаимодействия

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

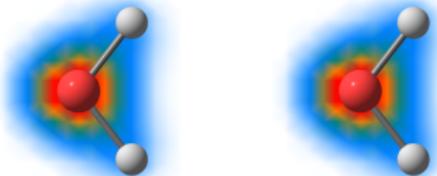
Закон Кулона:

$$V_{el} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r_{12}}$$



## Электростатические взаимодействия

### Электростатические взаимодействия электронных плотностей



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



## Электростатические взаимодействия

### Электростатические взаимодействия точечных зарядов



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



## Электростатические взаимодействия

### Частичные заряды



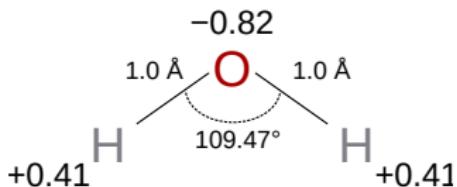
Откуда брать частичные заряды на атомах?

- Из данных квантовой химии
- Параметризовать по наблюдаемым свойствам

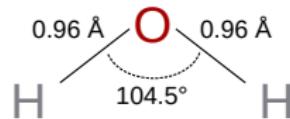


## Электростатические взаимодействия

### Простейшая модель молекулы воды



модель SPC (Simple Point Charge)



Экспериментальные данные



## Электростатические взаимодействия

### Модели молекулы воды с разным числом частичных зарядов

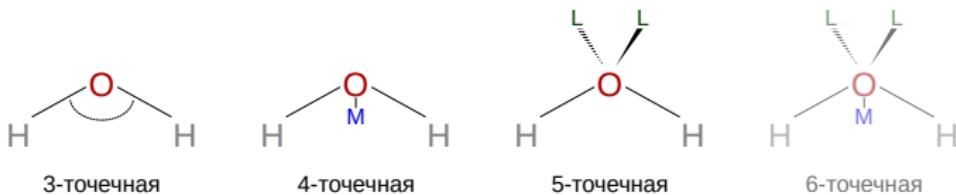


Table: Модели молекулы воды семейства TIPnP

	TIP3P	TIP4P	TIP5P
r(OH), Å	0.9572	0.9572	0.9572
r(OM), Å		0.15	
r(OL), Å			0.70
HOH, °	104.52	104.52	104.52
HOL, °			109.47
q(H)	0.417	0.52	0.241
q(O)	-0.834		
q(M)		-1.04	
q(L)			-0.241

Модель точечных зарядов не учитывает поляризуемость молекул

т. е. изменение электронной плотности под влиянием окружения

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

обычное (неполяризумое) силовое поле;

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

*флуктуирующие заряды [fluctuating charges]:*

Величины зарядов уравновешиваются в процессе расчёта

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

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

*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)

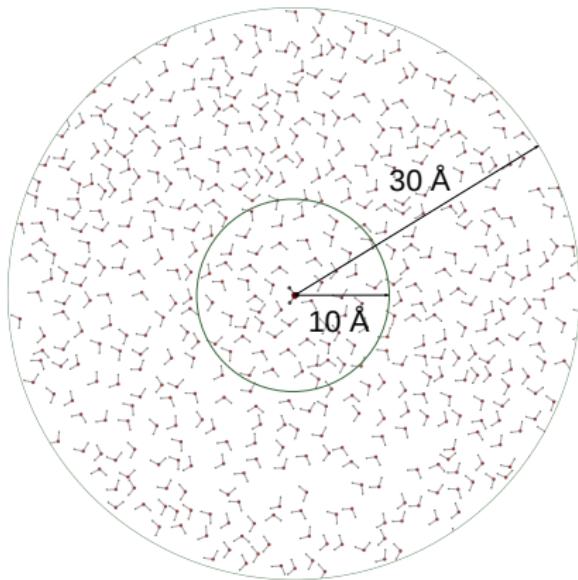
постоянное (анизотропное) распределение  $\rho(\mathbf{r})$ : мультипольное разложение, изменяемый поляризуемый вклад: наводимый диполь  $\mu$ ,

Величина  $\mu$  зависит от электростатического поля в точке.



## Электростатические взаимодействия

### Проблема дальнодействующих потенциалов



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

ooooooooooooooooooooooooooooo●oooooooooooo

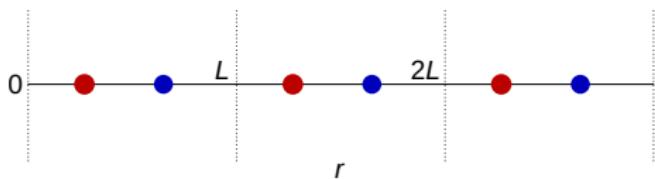
## Электростатические взаимодействия

### Общие представления о методе Эвальда

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

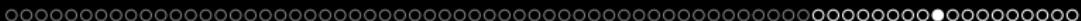
работает только для периодических систем: кристаллов, периодических граничных условий

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



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

$$V = \frac{1}{2} \sum_n^{\infty} \sum_i^N \sum_j^N \frac{q_i q_j}{r_{ij} + nL}$$
$$(i \neq j | n = 0)$$



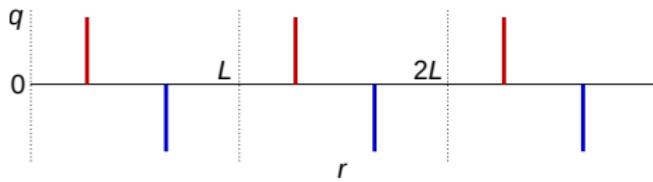
## Электростатические взаимодействия

### Общие представления о методе Эвальда

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 ( $n$ ):

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

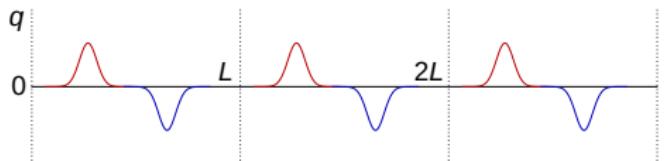
$$(i \neq j | n = 0)$$

Суммирование переодической функции через ряд (Фурье) сложно, потому что плотность заряда —  $\delta$ -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, Гауссового типа:



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

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

то суммировать через ряд очень просто:

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

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

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

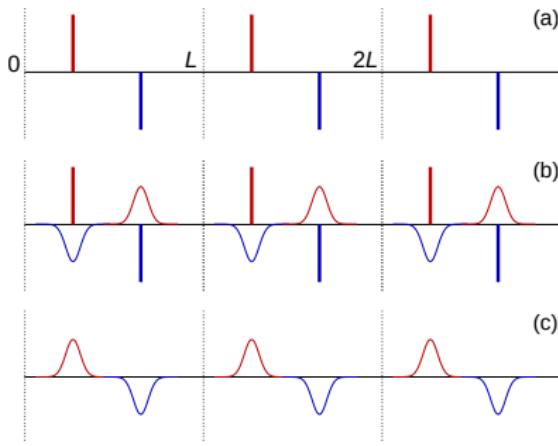
«Хвосты» гауссиан на другом расстоянии, чем точечные заряды



## Электростатические взаимодействия

### Метод Эвальда

Если и вычесть в точке каждого заряда функцию (гауссового типа) с интегральным зарядом  $q_i$ :



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

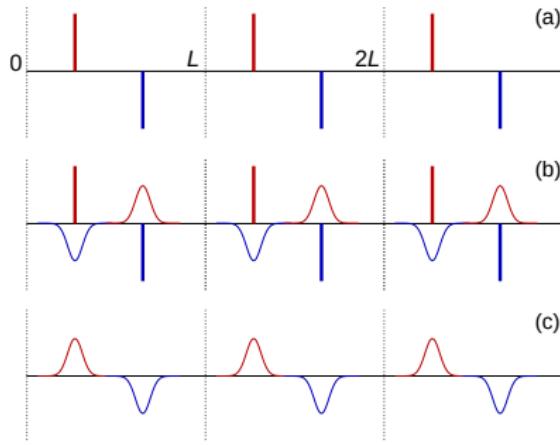
$$\rho_i(r) = -q_i \left( \frac{\eta^2}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\eta^2(r-r_i)^2} \quad (c)$$

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

## Электростатические взаимодействия

## Метод Эвальда

Но сумма для (a) не равна сумме для (c). Они отличаются на (b)!



Идея метода Эвальда:

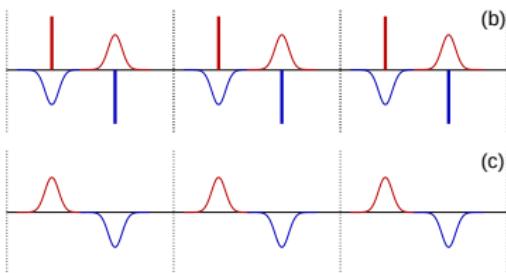
1. Вычисляем энергию взаимодействий через (c): формально от  $r = 0$  до  $r = \infty$ ;
2. Вычисляем поправку к этой энергии через прямую сумму функций (b) до какого-то расстояния  $r_{cut}$ ;
3. Скашиваем периодическую энергию и поправку, сглаживая поправку до расстояния  $r_{cut}$ .

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



## Электростатические взаимодействия

### Формула Эвальда для 3D

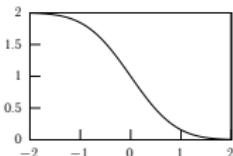


На практике «подмешивание» поправки определяется параметром  $\kappa$ , а её сглаживание — через функцию erf $c$ , а  $r_{cut}$  — максимальным вектором ячейки  $\mathbf{n}$  (т. е. фактически максимальным периодом повторямеости):

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

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.

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





## Электростатические взаимодействия

### 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
epsilonrule           GEOMETRIC
a-expterm             290000.0
b-expterm             12.5
c-expterm             2.25
vdw-14-scale          1.0
chg-14-scale          1.0
electric              332.0538
dielectric            1.5
```

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

$$\epsilon_{XY} = \sqrt{\epsilon_X \epsilon_Y}$$



## Электростатические взаимодействия

### 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	1

```
#####
##          ##
## 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	



## Электростатические взаимодействия

### 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



## Электростатические взаимодействия

### 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		



## Электростатические взаимодействия

### 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
```

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