



Молекулярная механика

Иван Федягин

ВХК РАН

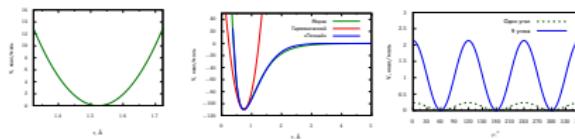
В этой лекции:

Молекулярная механика — механистическое описание молекул (атомы на пружинках)

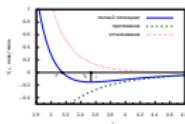
- Общее понятие о молекулярной механике, обоснование и области применения



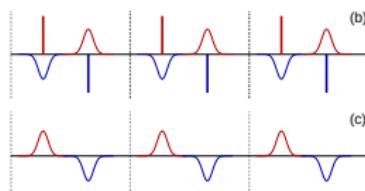
- Потенциалы для описания валентных взаимодействий



- Потенциалы для описания ван-дер-ваальсовых взаимодействий



- Потенциалы для описания электростатических взаимодействий

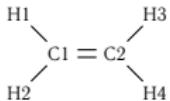


Квантовохимическое описание молекулы

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



(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?

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!

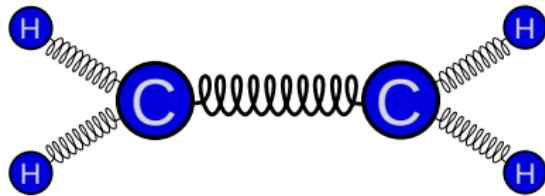
$$E \equiv V = V(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N)$$

V — потенциальная энергия;

$\{\mathbf{R}_i\}$ — координаты. Какие координаты удобнее? Избыточные внутренние.



«Атомы на пружинках»

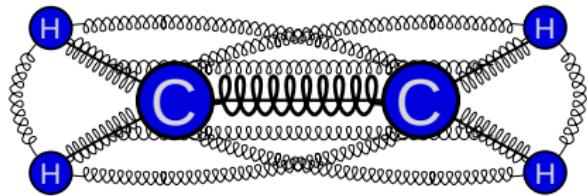


Почему так вообще можно?

1. Приближение Борна-Оппенгеймера!



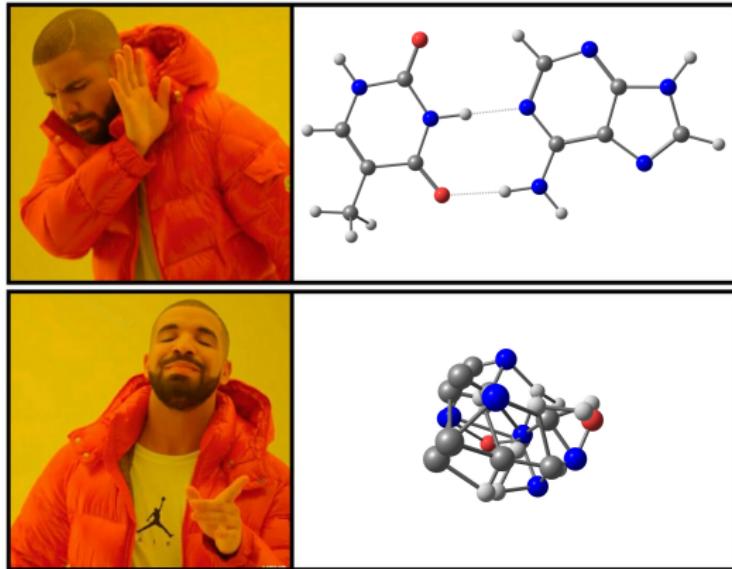
«Атомы на пружинках»



Почему так вообще можно?

1. Приближение Борна-Оппенгеймера!

Интересны молекулы, а не набор атомов



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



Потенциальную энергию молекулы можно разложить в ряд Тейлора:

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



Если ничего не знать

Потенциальную энергию молекулы можно разложить в ряд Тейлора:

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

Вблизи минимума:

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



Гармоническое приближение

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
- k — силовая постоянная
- 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

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

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

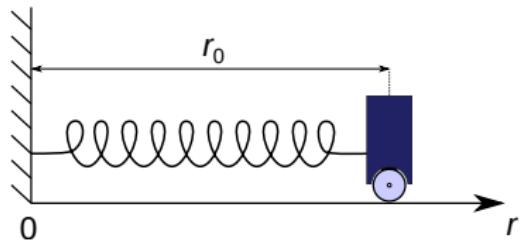


Потенциалы для описания валентных взаимодействий

Закон Гука

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

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



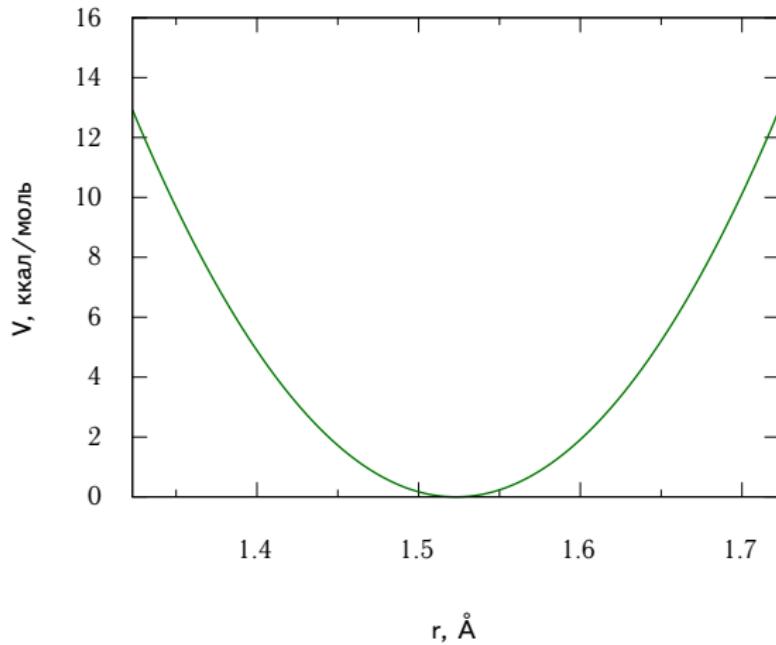
Закон Гука



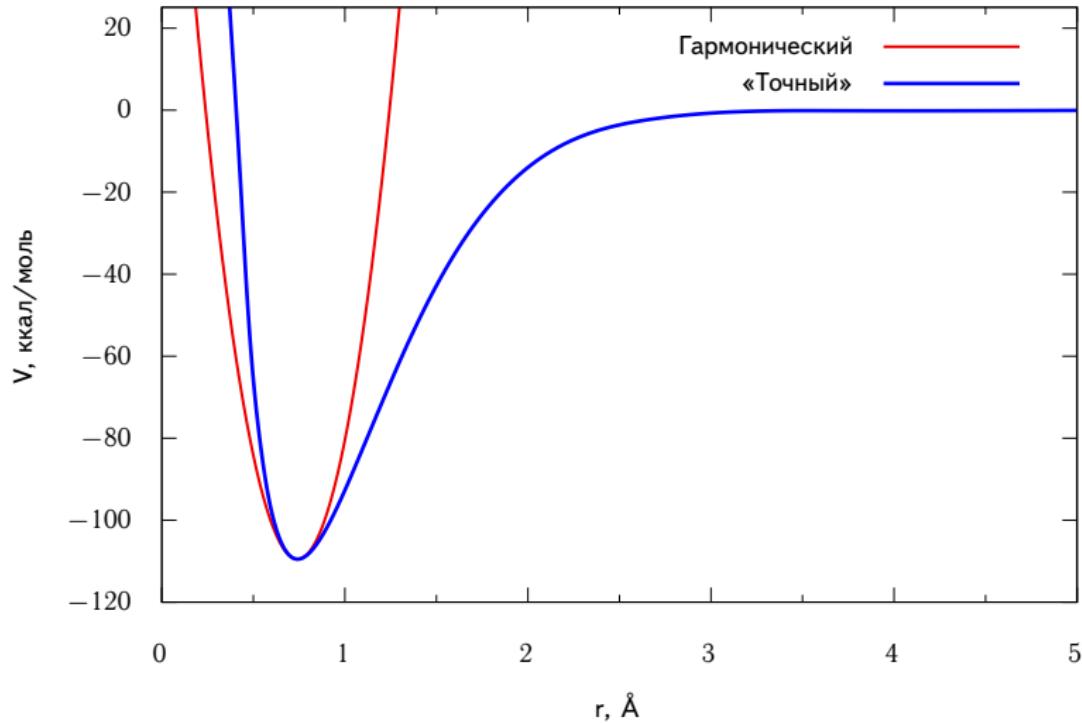
Потенциалы для описания валентных взаимодействий

Гармоническое приближение

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

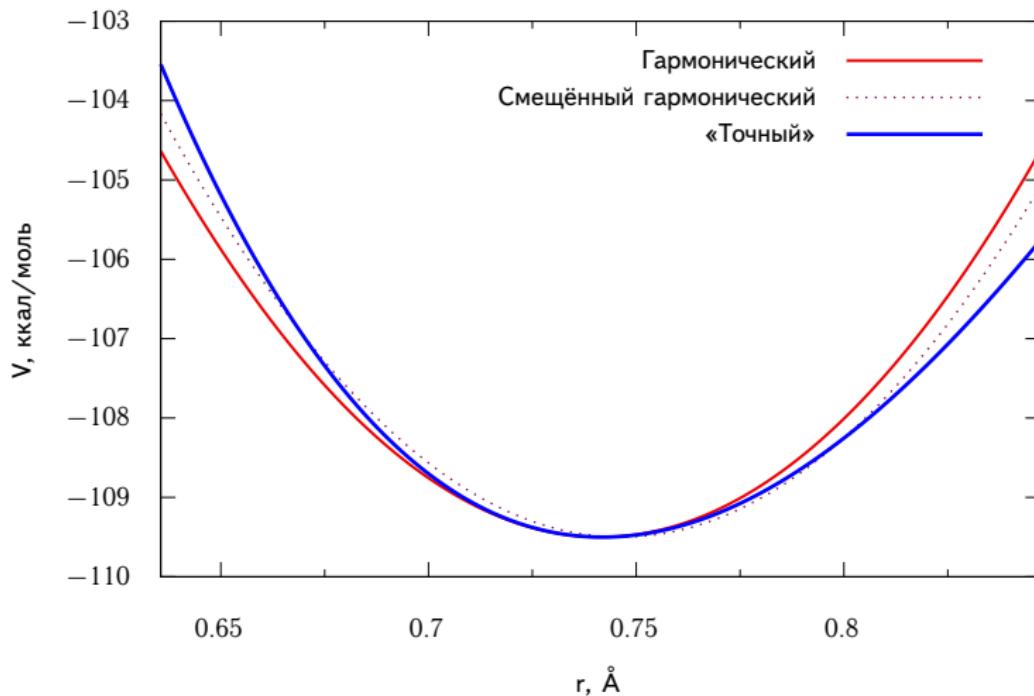


Молекула H_2 : «точный» и гармонический потенциалы



«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 Галбурта—Хиршфельдера)

Молекула H₂: смещённый гармонический потенциал



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

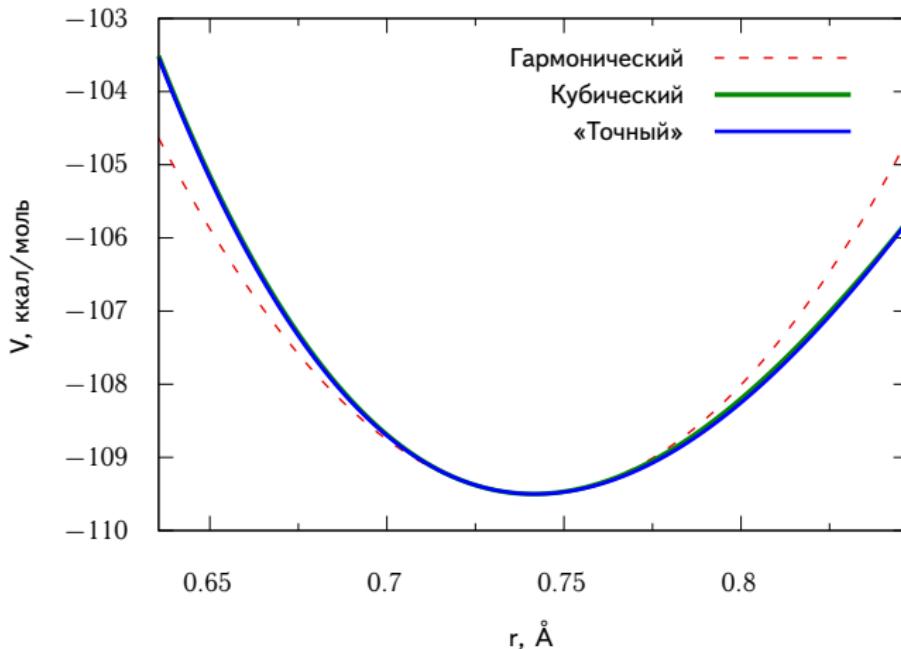


Потенциалы для описания валентных взаимодействий

Молекула H₂: разложение до 3-го порядка

Можно ли улучшить потенциал? Конечно!

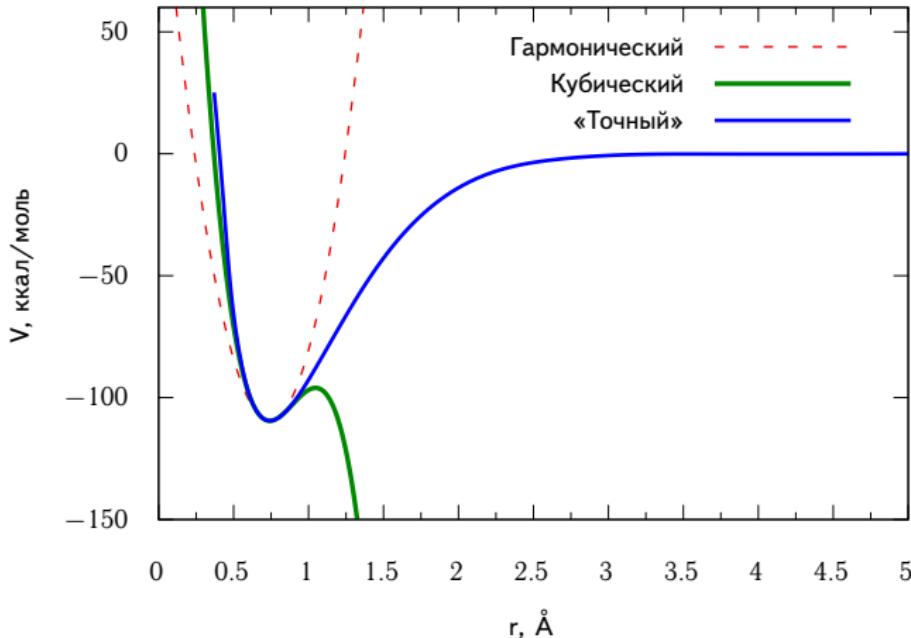
$$V(r) = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2 + \frac{1}{6}k'(r - r_0)^3$$



Молекула H₂: разложение до 3-го порядка при больших r

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

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



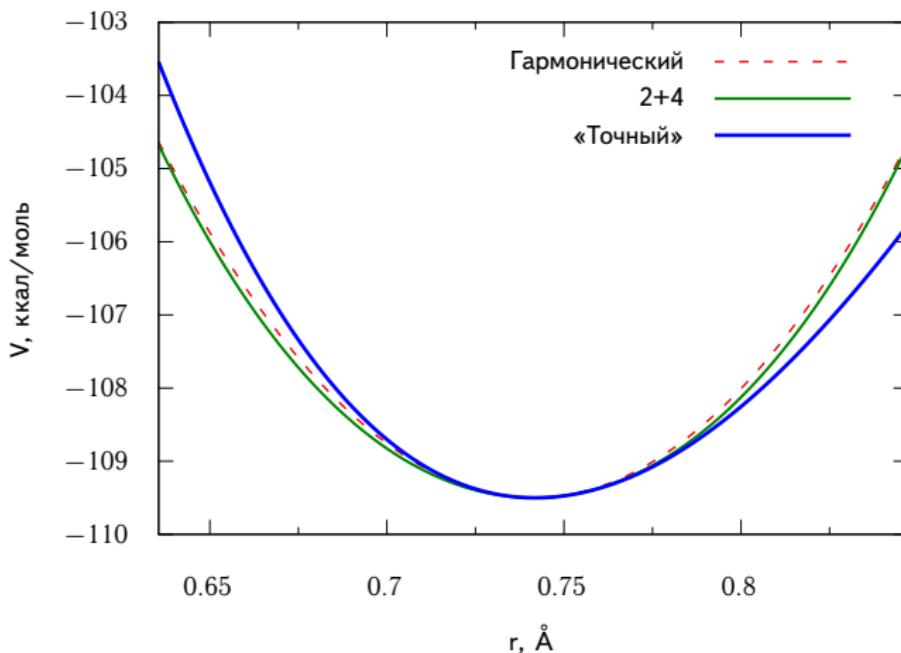


Потенциалы для описания валентных взаимодействий

Молекула H₂: разложение с производными 2-го и 4-го порядка

Может лучше взять следующий чётный член?

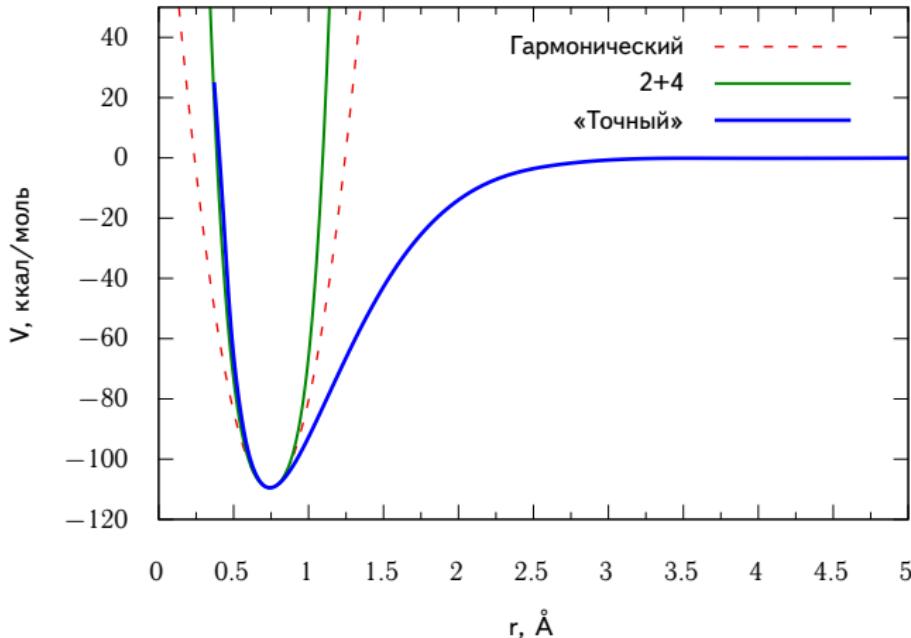
$$V(r) = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2 + \frac{1}{24}k''(r - r_0)^4$$



Молекула H₂: разложение с производными 2-го и 4-го порядка, большой масштаб

Может лучше взять следующий чётный член?

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





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.

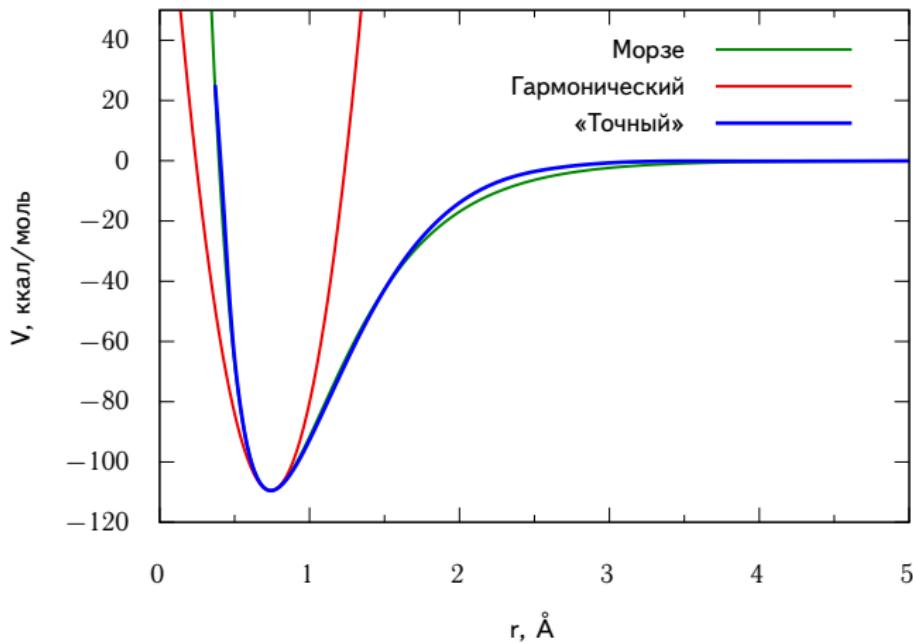
Коэффициенты $k^{(3)}$ и $k^{(4)}$ включают в себя множители $\frac{1}{3}$ и $\frac{1}{12}$.

Молекула H₂: потенциал Морзе

Потенциал Морзе

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

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



Разложение функции Морзе

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

Разложение в ряд экспоненты (до 3 степени):

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

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

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

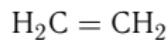
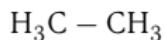
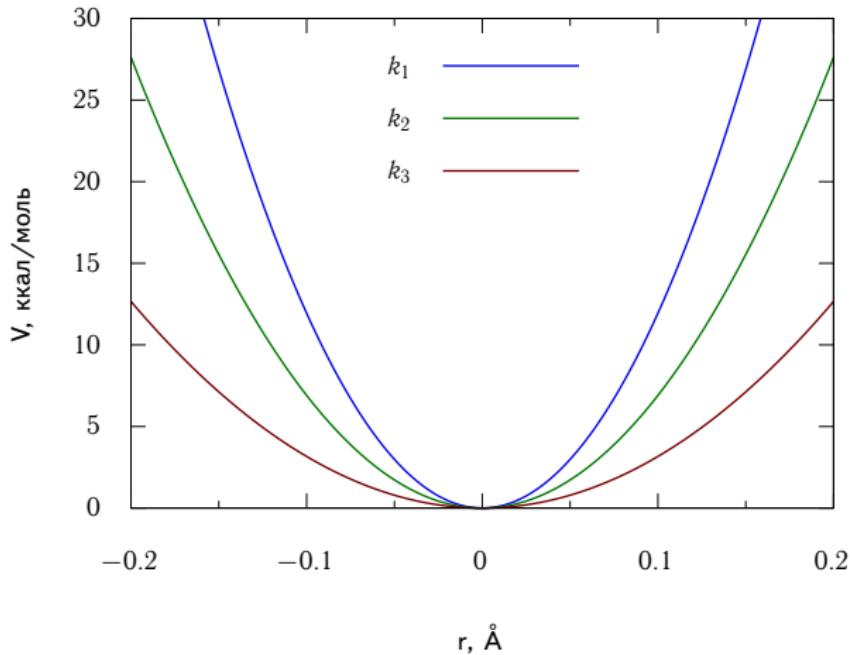


Потенциалы для описания валентных взаимодействий

Зависимость константы от прочности связи

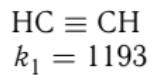
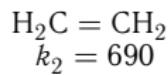
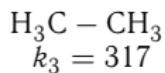
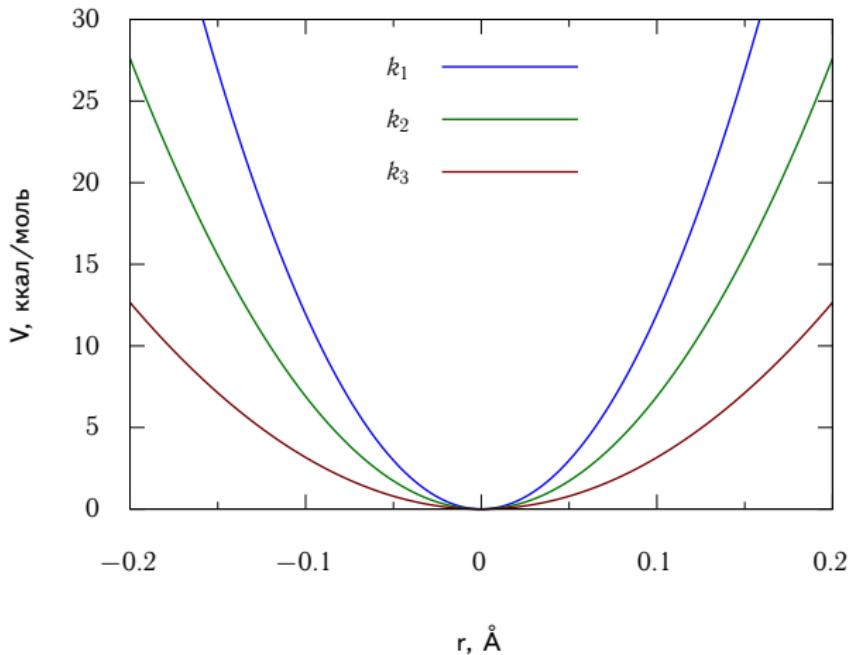
Где чья константа k_i ?

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



Где чья константа k_i ?

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

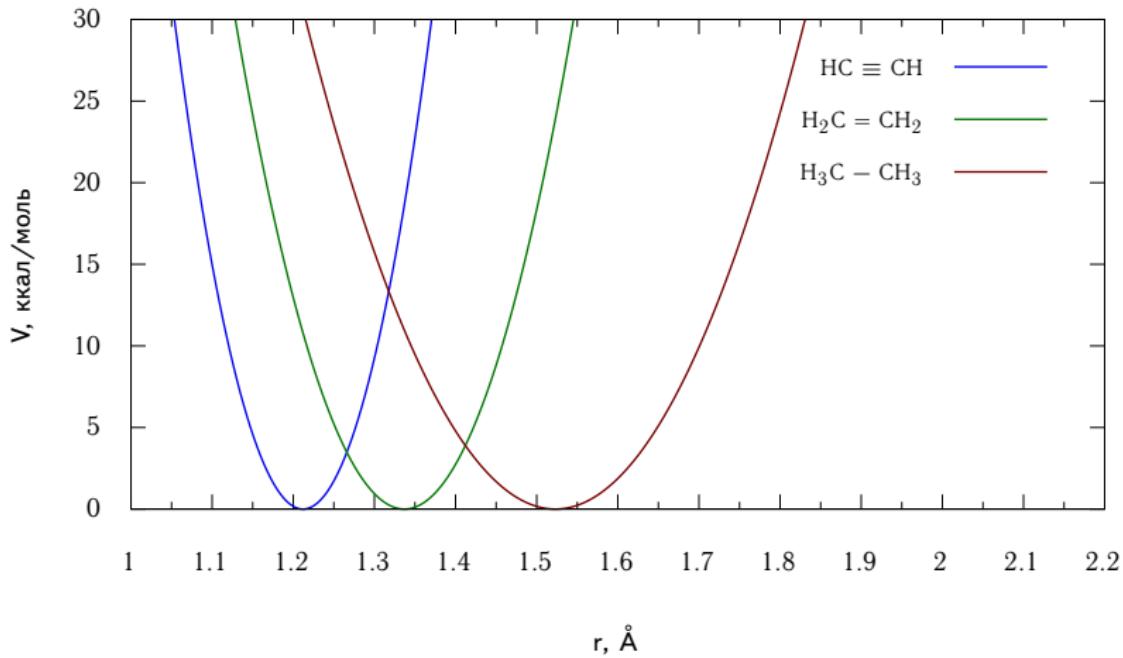


ккал моль⁻¹ Å⁻²
(силовое поле MM2)

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:

$$V = V_b + \dots$$

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



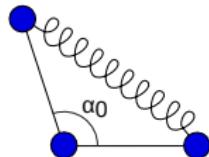
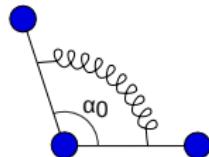
Потенциалы для описания валентных взаимодействий

Потенциалы для углов

Всё так же!

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

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





Потенциалы для описания валентных взаимодействий

Силовые константы для углов



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

$$V(r_1, r_2) = V(0) + \frac{\partial V}{\partial r_1} dr_1 + \frac{\partial V}{\partial r_2} dr_2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial r_1^2} dr_1^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial r_2^2} dr_2^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial r_1 \partial r_2} dr_1 dr_2 + \dots$$



Перекрестные члены

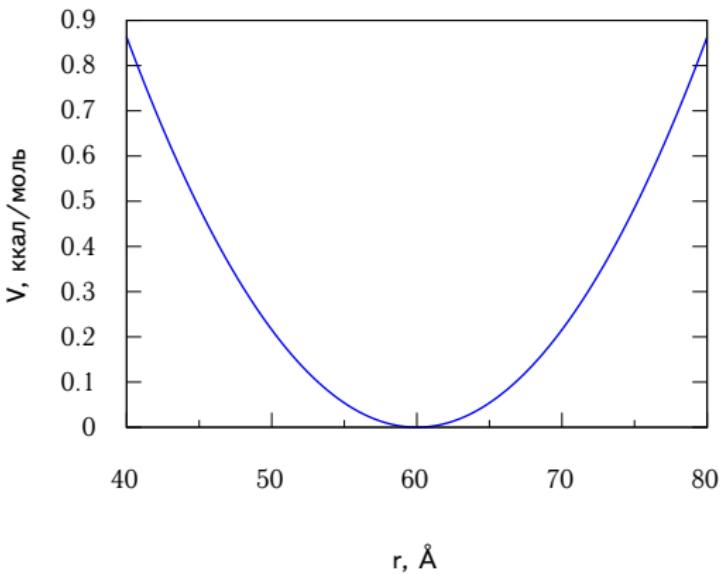
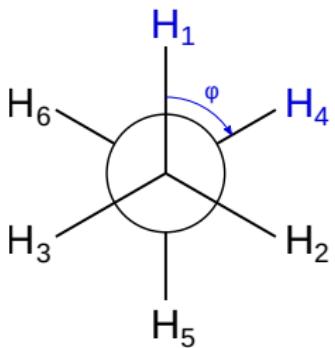
$$V(r_1, r_2) = V(0) + \frac{\partial V}{\partial r_1} dr_1 + \frac{\partial V}{\partial r_2} dr_2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial r_1^2} dr_1^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial r_2^2} dr_2^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial r_1 \partial r_2} dr_1 dr_2 + \dots$$

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

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

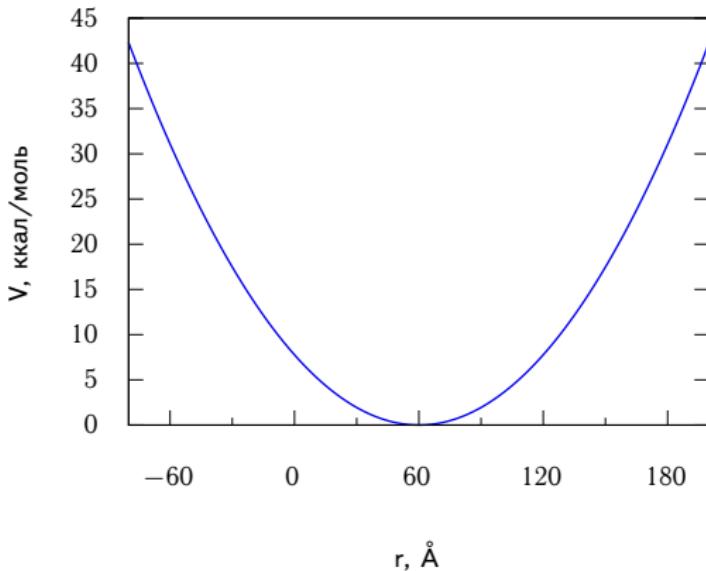
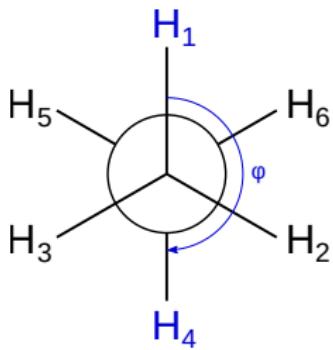
Снова разложение в ряд. Почему нет?

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

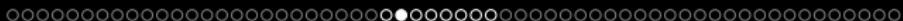


Снова разложение в ряд. Почему нет?

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



Функция непериодическая!

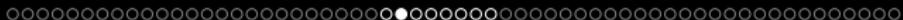


Потенциалы для описания торсионных углов

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?



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?

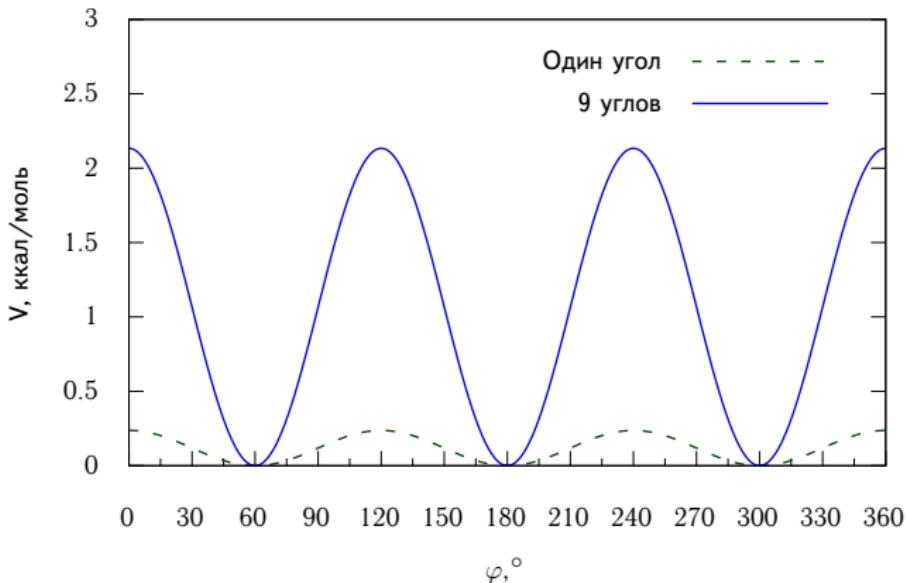
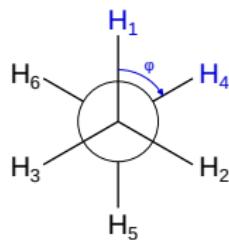
$$V(\varphi) = \frac{1}{2}k_{t1}[1 + \cos(\varphi - \varphi_0)] + \frac{1}{2}k_{t2}[1 - \cos 2(\varphi - \varphi_0)] + \frac{1}{2}k_{t3}[1 + \cos 3(\varphi - \varphi_0)]$$

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:

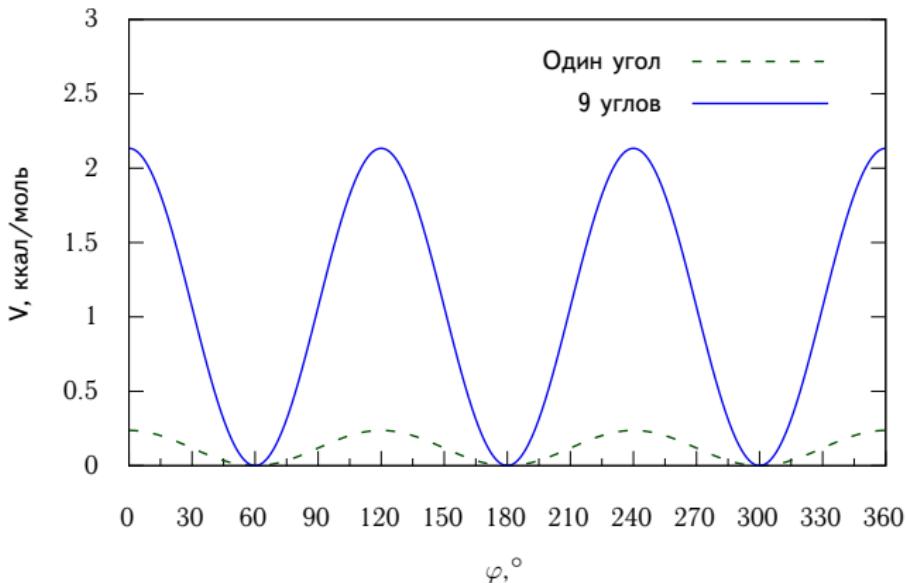
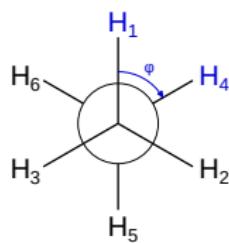


Торсионные потенциалы

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

Нужны ли все три слагаемых?

Этан:

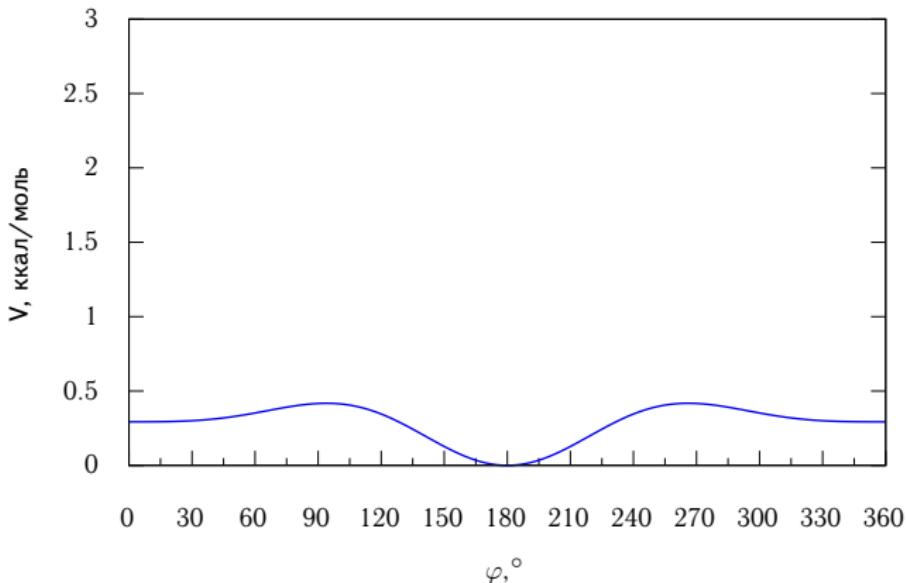
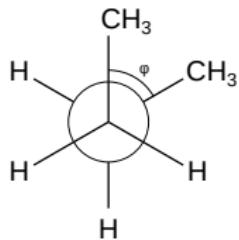


Торсионные потенциалы

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

Нужны ли все три слагаемых?

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

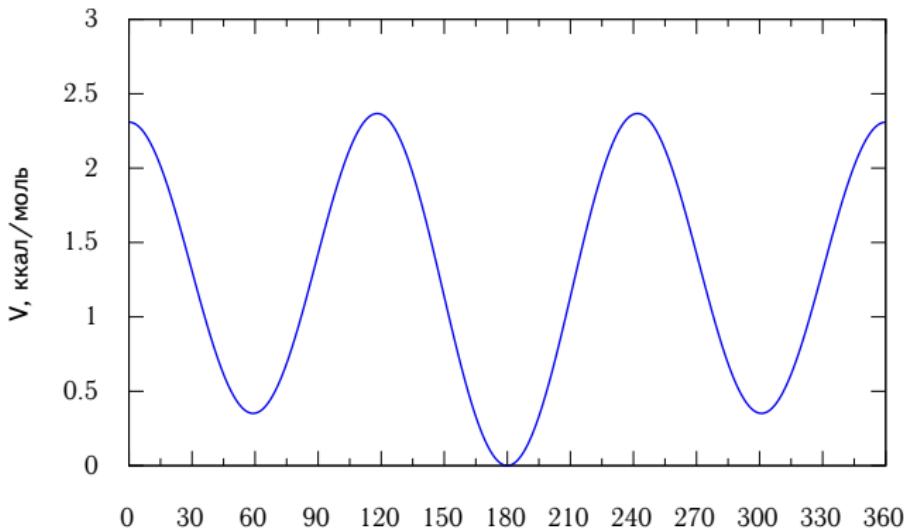
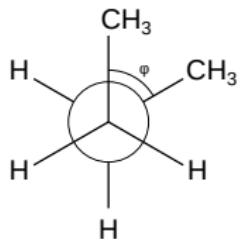
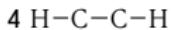
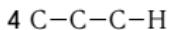


Торсионные потенциалы

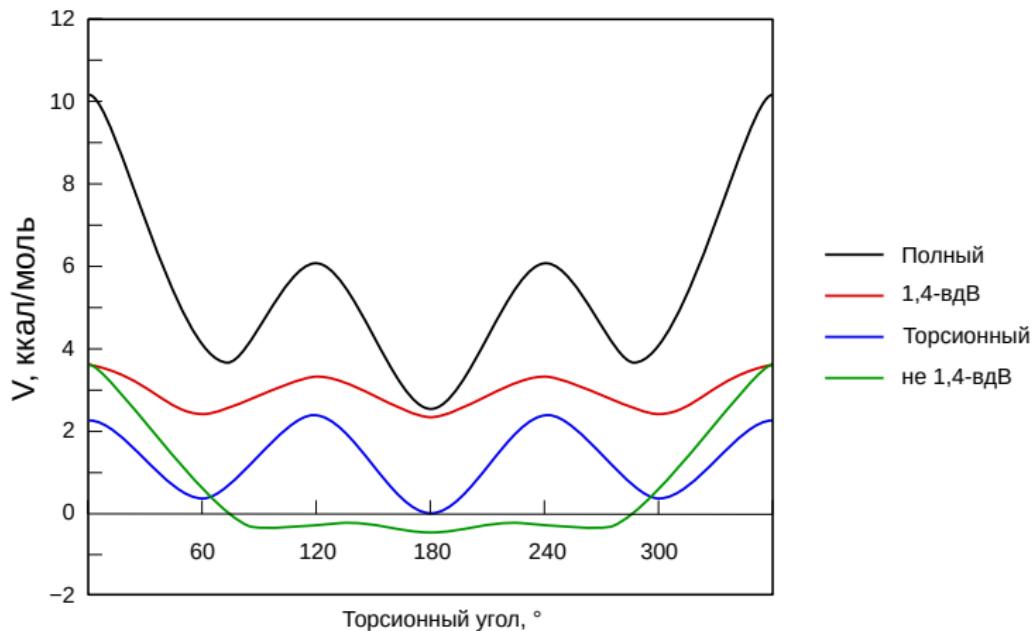
$$V(\varphi) = \frac{1}{2}k_{t1}[1 + \cos(\varphi - \varphi_0)] + \frac{1}{2}k_{t2}[1 - \cos 2(\varphi - \varphi_0)] + \frac{1}{2}k_{t3}[1 + \cos 3(\varphi - \varphi_0)]$$

Нужны ли все три слагаемых?

Бутан, потенциал для всех 9 связей:



Энергия вращения в бутане



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

Продолжаем записывать общее выражение для потенциальной энергии системы:

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

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

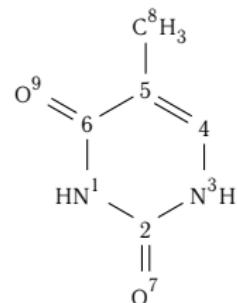
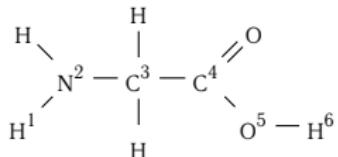
$$V_a = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N_a} k_{a,j} (\alpha - \alpha_{0,j})^2$$

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

Валентные и невалентные взаимодействия

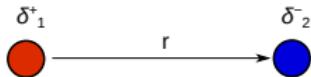
$$V = \underbrace{V_b + V_a + (V_{ab}) + V_t + (V_{it}) + \dots}_{\text{Валентные взаимодействия}} + \underbrace{V_{vdW} + V_{el} + \dots}_{\text{Невалентные взаимодействия}}$$

- 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



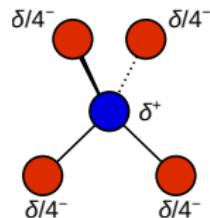
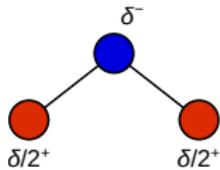
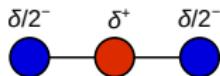
Электрический диполь

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

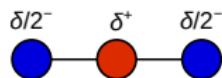
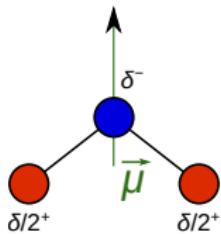
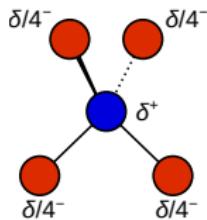
Чаще всего дипольный момент рассматривают для систем с $|\delta_1^+| = |\delta_2^-|$
т. е. тех, у которых монопольный момент – общий задяд – равен 0

Диполи из многих зарядов

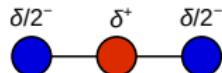
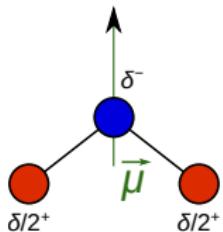
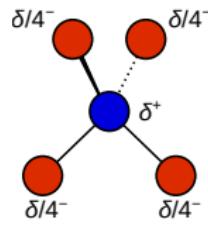
На каких рисунках $\mu \neq 0$?



На каких рисунках $\mu \neq 0$?

 $D_{\infty h}$  C_{2v}  T_d

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

На каких рисунках взаимодействие выгодное (притяжение)?



a:



b:



c:



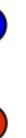
d:



На каких рисунках взаимодействие выгодное (притяжение)?



a: притяжение



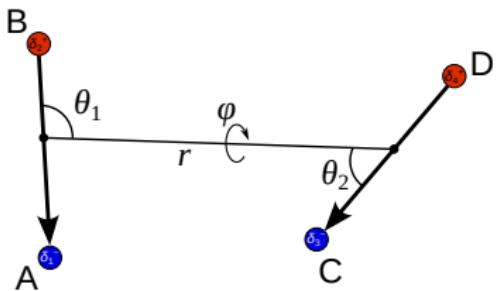
b: отталкивание



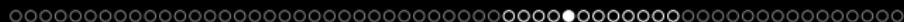
c: притяжение



d: отталкивание

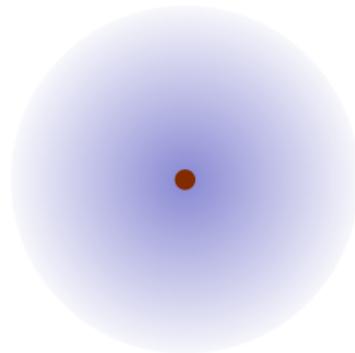


$$V_{dd} = -\frac{2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mu_1\mu_2}{r^3} (\cos\theta_1 \cos\theta_2 - \frac{1}{2} \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\varphi)$$



Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия

Наведённый диполь

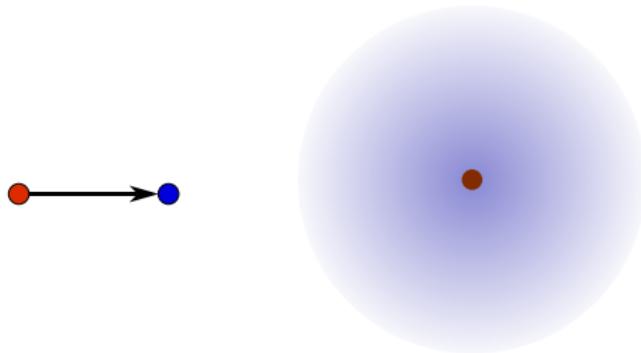


$$\mu = 0$$



Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия

Наведённый диполь

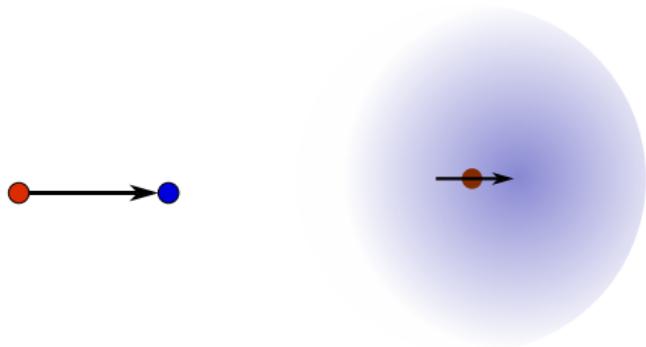


$$\mu = 0$$



Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия

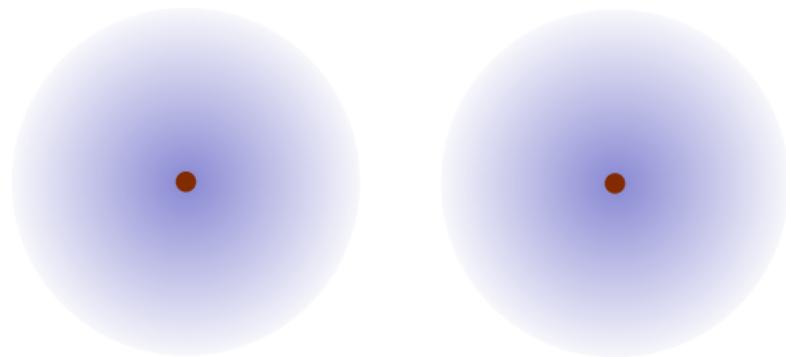
Наведённый диполь



$$\mu \neq 0$$

Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия

Взаимодействие мгновенного и наведённого диполей

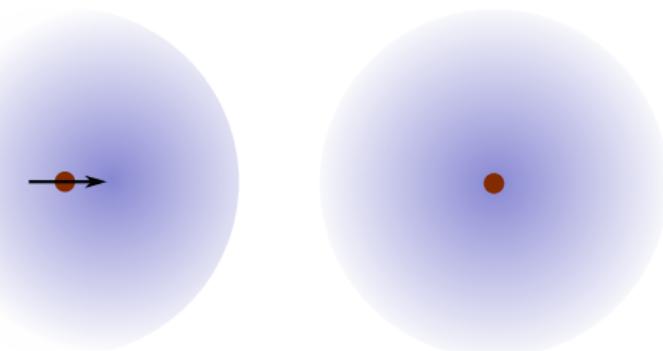


$t = 0$



Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия

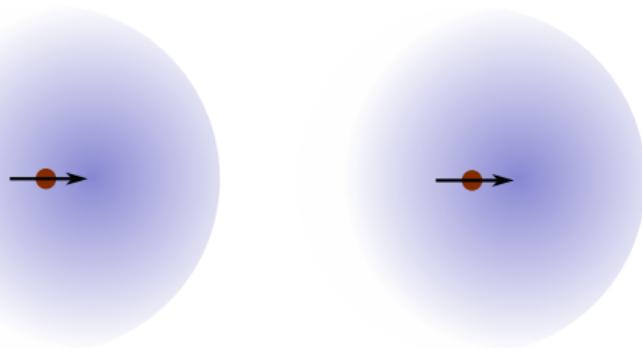
Взаимодействие мгновенного и наведённого диполей



$$t = 0 + \delta t$$

Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия

Взаимодействие мгновенного и наведённого диполей

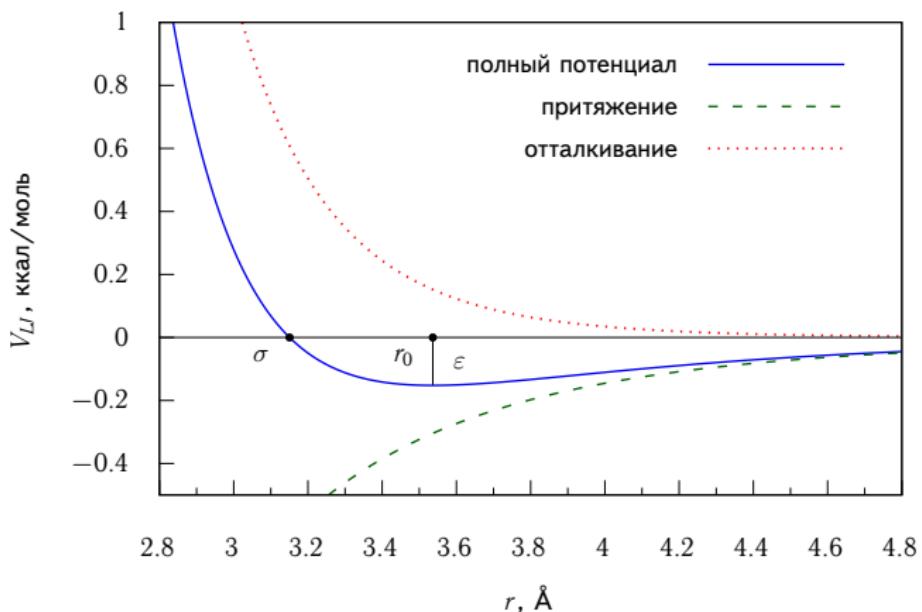
 $t = 0 + \delta t$

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

Потенциал Леннарда-Джонсса

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

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



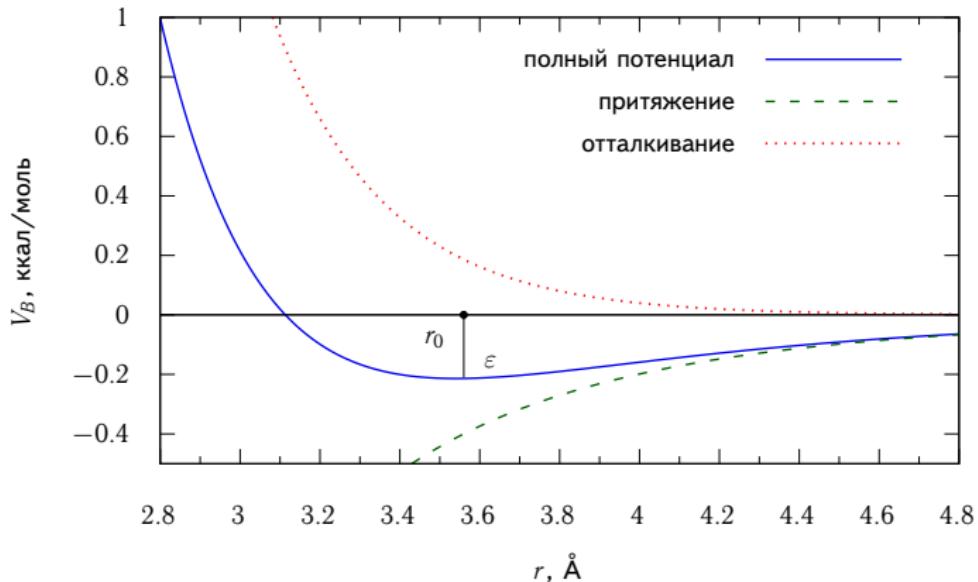


Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия

Потенциал Букингема

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

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



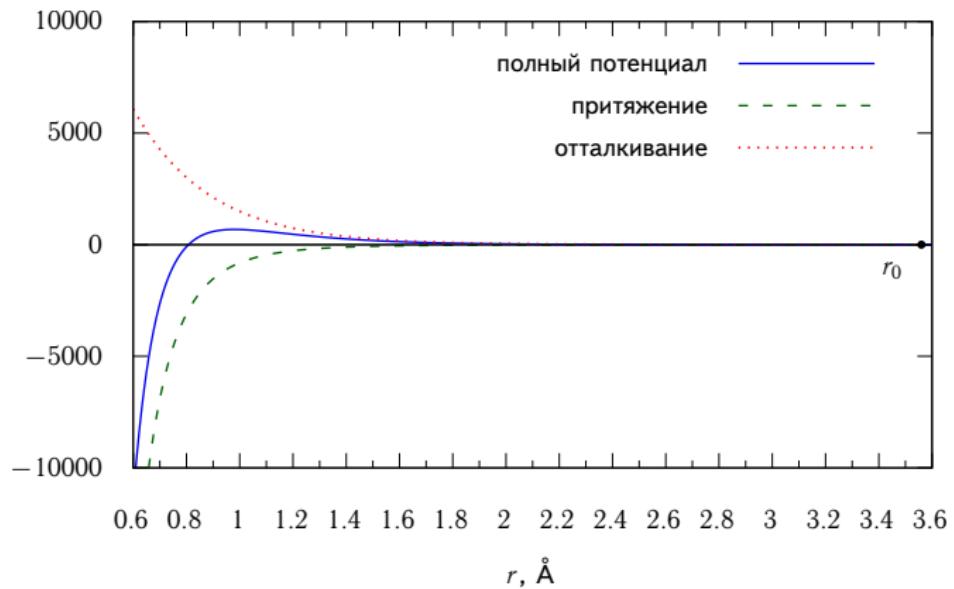
$$V_B = \varepsilon \left[Ae^{-Br/r_0} - C \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$



Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия

Потенциал Букингема

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





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

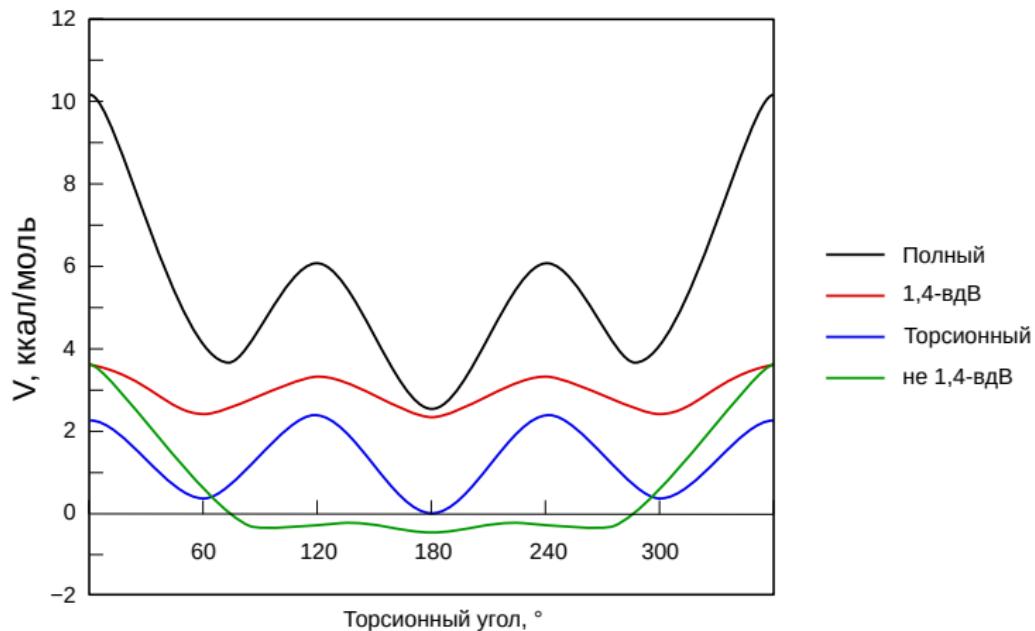
Параметры в силовых полях: r_0, ε :

Тип атома	$R_0, \text{\AA}$	$\varepsilon, \text{ ккал/моль}$	$\sigma, \text{\AA}$	$2r_{\text{vdW}}, \text{\AA}$
Н (неполярный)	2.64	0.022	2.35	2.40
С (алькильный)	3.70	0.200	3.30	3.40
С (ароматический)	3.98	0.070	3.55	3.40
S (тиольный)	4.30	0.585	3.83	3.60

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

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

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

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

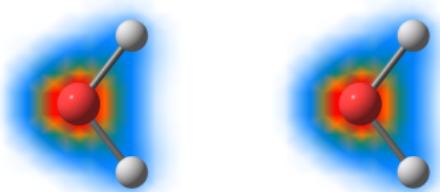
Закон Кулона:

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



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



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

Частичные заряды



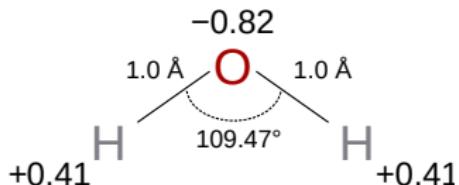
Откуда брать частичные заряды на атомах?

- Из данных квантовой химии
- Параметризовать по наблюдаемым свойствам

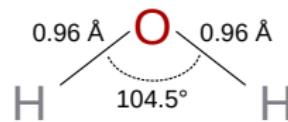


Электростатические взаимодействия

Простейшая модель молекулы воды



модель SPC (Simple Point Charge)



Экспериментальные данные

Электростатические взаимодействия

Модели молекулы воды с разным числом частичных зарядов

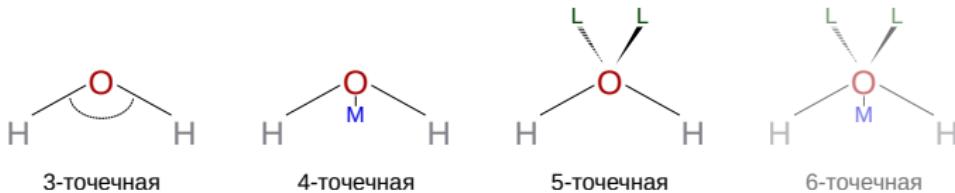


Table: Модели молекулы воды семейства TIPnP

	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

Поляризуемые силовые поля

Модель точечных зарядов не учитывает поляризумость 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»;

$$2. A^{\delta_1+\dots+\delta_n+};$$

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

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

т. е. описывается потенциалом, определяющим атомную поляризумость

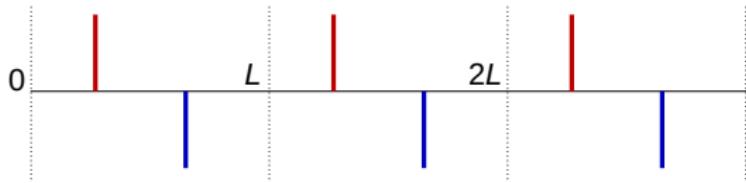
$$\alpha = q_D^2/k_D.$$

$$3. A \rightarrow (\text{мультипольное разложение})$$

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

Величина μ зависит от электростатического поля в точке.

Заряды в периодической 1D ячейке:



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

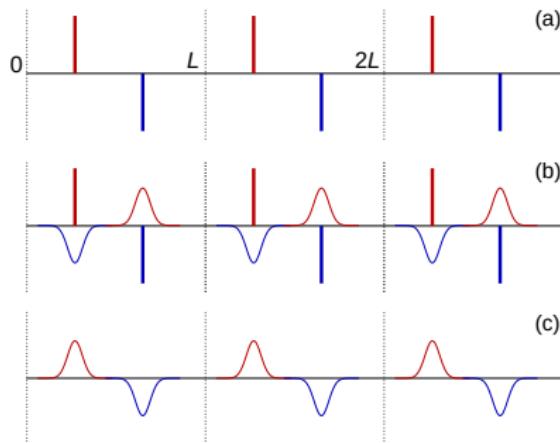
$$(i \neq j | n = 0)$$

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



Электростатические взаимодействия

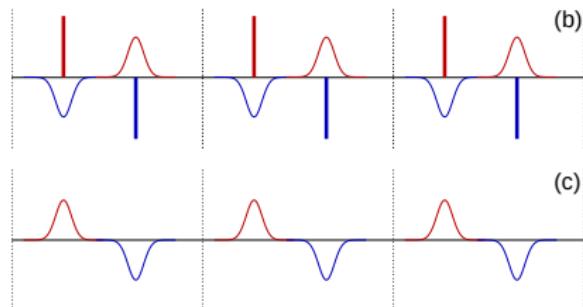
Метод Эвальда



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

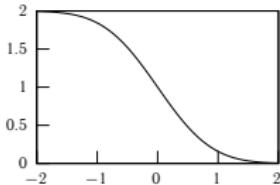
$$\rho_i(r) = -q_i \left(\frac{\eta^2}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\eta^2(r-r_i)^2}$$

Метод Эвальда



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

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





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
```

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

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

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

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

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