



HELSINGIN YLIOPISTO  
HELSINGFORS UNIVERSITET  
UNIVERSITY OF HELSINKI

# **Vuorovaikutusmallit molekyylidynamiikassa**

## **Esimerkkinä vesi-etanoliyhdisteet**

9.12. 2008

Iina Juurinen



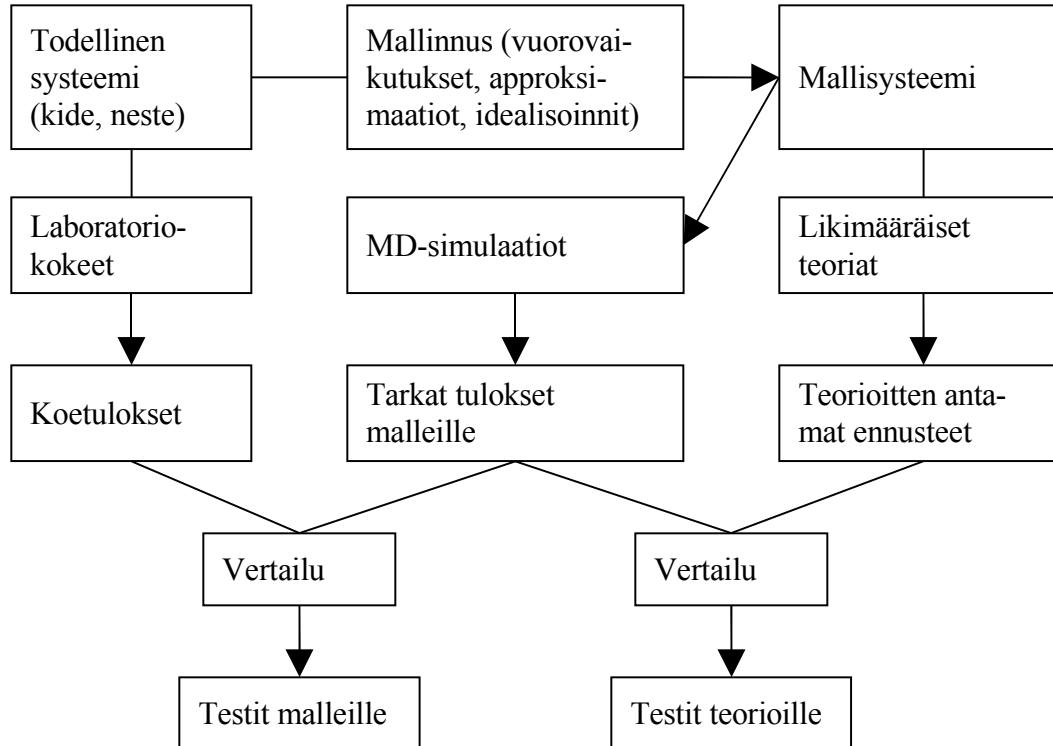


# Molekyylidynamiikka

- Molekyylidynamiikassa (MD) lasketaan  $10\text{-}10^8$  atomin/molekyylin liikkeitä klassisilla liikeyhtälöillä
- Pystytään “näkemään” mitä tapahtuu atomaarisella tasolla
- MD:tä käytetään tilanteissa, joista teoreettisin tai kokeellisin menetelmin on vaikea saada tietoa
  - Esimerkiksi nesteiden, amorphisien aineiden ja olomuodon muutoksien tutkimus
- MD voidaan katsoa olevan ennustuskykyinen



# Molekyylidynamiikka





## Vuorovaikutusmallit MD:ssä

- MD:ssä on huomattava määrä asioita, joita voi valita ja muuttaa
- Yksi tärkeimmistä on vuorovaikutusmallien valinta ja parametrisointi
- Vuorovaikutusmallit kuvaavat sitä, miten atomit vaikuttavat toisiinsa simulaatioissa
- Koska on tarkoitus saada realistinen malli luonnosta, oikeanlaisten vuorovaikutusten valitseminen on hyvin tärkeää



## Klassisen MD:n approksimaatiot

- Klassisessa MD:ssä hiukkaset käyttäytyvät klassillisten hiukkasten tavoin, eli kvanttimekaanisia ilmiöitä ei oteta huomioon
  - On mahdollista tehdä kvanttimekaanisia korjauksia vuorovaikutuksiin
- Tämän toteutumiseen tarvitaan approksimaatioita
  - Born-Oppenheimer: Atomytimet ovat huomattavasti massiivisempia kuin elektronit, joten ne liikkuvat paljon hitaammin. Kun atomytimet liikkuvat, elektronit siirtyvät välittömästi tilaan, joka vastaa kyseisessä atomipaikkakonfiguraatiossa ratkaistua ajasta riippumatonta ongelmaa.



# Vuorovaikutukset

- Klassinen potentiaali voidaan kirjoittaa muotoon

$$V = \sum_i V_1(r_i) + \sum_{i,j} V_2(r_i, r_j) + \sum_{i,j,k} V_3(r_i, r_j, r_k) + \dots$$

- $V_1$  ulkoiset vuorovaikutukset
- $V_2$  paripotentialitermi
  - Vuorovaikutus riippuu vain hiukkasten välisestä etäisyydestä
- $V_3$  kolmen hiukkasen väliset triplettipotentialit
  - Voivat riippua myös kulmista
- Lisäksi voi olla neljän tai viiden hiukkasen välisiä vuorovaikutustermejä
- Tärkeimmät ovat paripotentialitermit



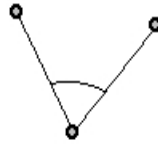
# Atomien väliset vuorovaikutukset

- Kaksi ryhmää: sidosvuorovaikutukset ja muut vuorovaikutukset

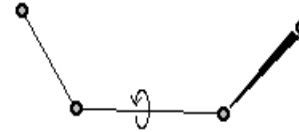
$$V = V_{\text{sidokset}} + V_{\text{sidosten kulmat}} + V_{\text{sidosten kiertyminen}} + V_{\text{elektrostaattiset}} + V_{\text{Lennard-Jones}}$$



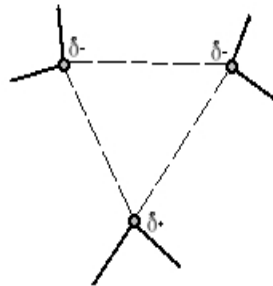
Sidosten venyminen



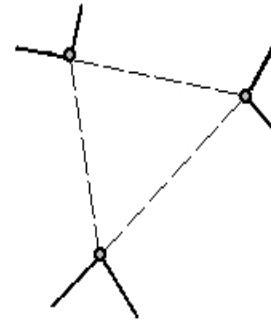
Sidosten kulman muuttuminen



Sidosten kiertyminen



Elektrostaattiset vuorovaikutukset



van der Waals vuorovaikutukset



## Sidostermit

- Sidosten potentiaalienergiaa parhaiten kuvaavana pidetään Morsen potentiaalia

- Yleisesti käytössä Hooken laki

$$V_{\text{sidokset}} = \frac{1}{2} \sum_{\text{sidokset}} k_i (l_i - l_{i,0})^2$$

- Sidoskulmien potentiaali vastaavalla tavalla

$$V_{\text{sidosten kulmat}} = \frac{1}{2} \sum_{\text{sidoskulmat}} k_i (\theta_i - \theta_{i,0})^2$$

- Voimavakio huomattavasti suurempi sidosta venyttäessä



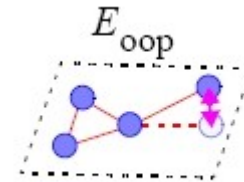
# Sidostermit

- Sidosten kiertymisen potentiaali

$$V_{\text{sidosten kiertyminen}} = \frac{1}{2} \sum_{\text{sidosten kiertyminen}} V_n (1 + \cos(n\varphi - \delta))$$

- Sidostermeistä tämä aiheuttaa suurimpia muutoksia energiassa

- Ristitermit, out-of-plane -termit...





## Ei-sidos-termit

- Elektrostaattiset vuorovaikutukset ja muut atomeiden/molekyylien välillä olevat vuorovaikutukset
- Elektrostaattisia vuorovaikutuksia kuvataan Coulombin vuorovaikutuksella

$$V_{Coulomb} = \sum_{i,j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

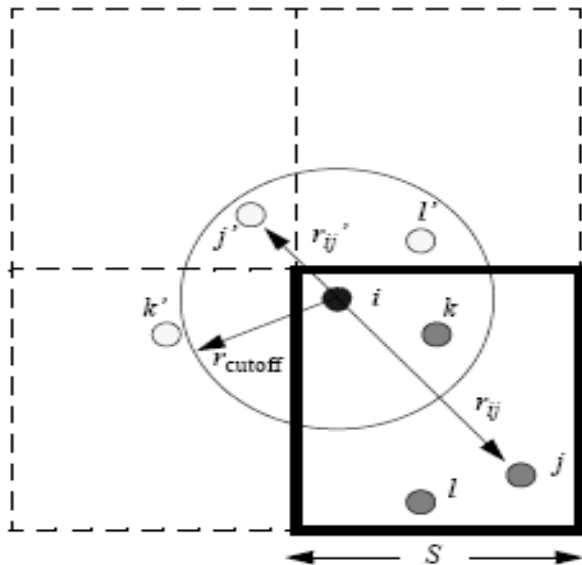
- Van der Waals vuorovaikutuksia kuvataan yleisimmin Lennard-Jones -potentiaalilla

$$V_{LJ} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} 4\epsilon_{ij} \left( \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right)$$



# Katkaisusäde

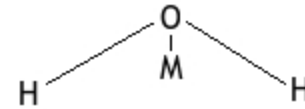
- Coulomb ja Lennard-Jones -potentiaalien kantamat ovat äärettömät
- Simulaatioissa ei voida laskea vuorovaikutuksia äärettömän kauas



- Esimerkiksi simulaatiokopin koko asettaa rajoituksia
  - Atomi ei voi vuorovaikuttaa itsensä kanssa
- Tarvitaan katkaisusäde, jonka jälkeen kauaskantoisia vuorovaikutuksia ei lasketa
  - Katkaisusäteen valinta voi vaikuttaa huomattavasti tuloksiin



## Vesi, TIP4P



- Vedelle on useita simulaatiomalleja
- Tässä tutkimuksessa käytettiin TIP4P<sup>a)</sup> mallia
- TIP4P-vesi koostuu kolmesta atomista ja yhdestä virtuaalivarauksesta (M)
- Tässä mallissa vesi on jäykkä
  - Sidostermejä ei tarvita
- Vain Coulomb- ja Lennard-Jones -termit

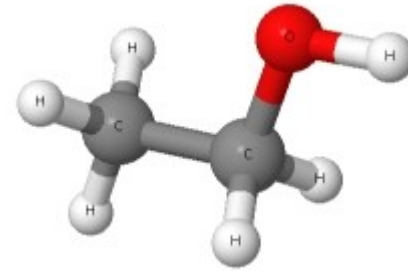
$$\epsilon_{mn} = \sum_i^{on\ m} \sum_j^{onn} \frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}} + \frac{A}{r_{oo}^{12}} - \frac{C}{r_{oo}^6}$$

- Vakiot on valittu siten, että saadaan järkeviä rakenteellisia ja energettisiä tuloksia neste- ja kaasufaaseissa

a) Jorgensen et al., J. Chem. Phys., 79, 926(1983).



## Etanoli, OPLS-AA



- OPLS-AA<sup>a)</sup> (all-atom) on kehitetty OPLS-UA (united-atom) -mallista
  - Atomit olivat ryhmissä, joita mallinnettiin yhdellä “atomilla”
- OPLS-AA -mallissa jokainen atomi on mallinnettu erikseen
- Sidokset eivät ole jäykkiä
  - Venyminen, kulman muuttuminen ja molekyylin kiertyminen

$$E_{bond} = \sum_{bonds} K_r (r - r_{eq})^2$$

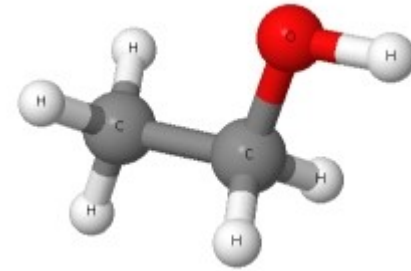
$$E_{angle} = \sum_{angles} K_\theta (\theta - \theta_{eq})^2$$

$$E_{torsion} = \sum_i \frac{V_1^i}{2} [1 + \cos(\phi_i)] + \frac{V_2^i}{2} [1 - \cos(2\phi_i)] + \frac{V_3^i}{2} [1 + \cos(3\phi_i)]$$

a) Chandrasekhar et al., J. Am. Chem. Soc., 106, 903(1984).



# Etanoli, OPLS-AA



- Molekyylien väliset vuorovaikutukset
  - Coulomb ja Lennard-Jones

$$E_{ab} = \sum_i^{on a} \sum_j^{on b} \left[ q_i q_j \frac{e^2}{r_{ij}} + 4 \epsilon_{ij} \left( \frac{\sigma_{ij}^{12}}{r_{ij}^{12}} - \frac{\sigma_{ij}^6}{r_{ij}^6} \right) \right] f_{ij}$$

- Samalla tavalla lasketaan myös molekyylin sisäisiä vuorovaikutuksia, kun atomien välillä on vähintään kolme sidosta
  - 1,4-vuorovaikutukset
  - Tällöin skaalaustekijä  $f=0,5$



## Vesi-etanoliyhdisteet

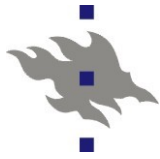
- Vesi-etanoliyhdisteitä on tutkittu viime aikoina paljon sekä kokeellisin ja simulaatiomenetelmin
  - Seoksiin näkyy muodostuvan erilaisia monimutkaisia rakenteita
- Kun käytetään epäelastista röntgensirontaa (esimerkiksi Raman- tai Compton-sirontaa), paikalliset mikroskooppiset rakenteet vaikuttavat huomattavasti mitattavaan spektriin
- Tämän tutkimuksen tarkoituksena on selvittää MD-simulaatioista mikroskooppisia rakenteita
  - Tuloksia voidaan käyttää röntgen-datan tulkintaan



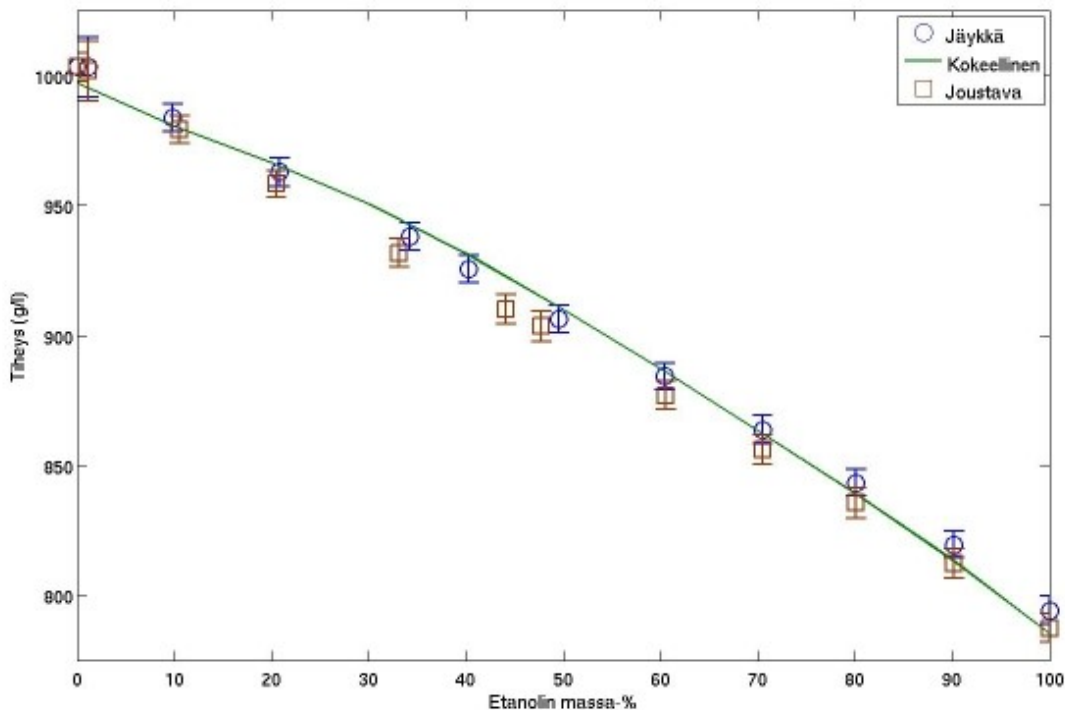
# Vesi-etanoliyhdisteet

- Gromacs-ohjelmaa<sup>a)</sup> käytettiin kaikissa simulaatioissa
- Vedelle käytettiin mallia TIP4P
- Etanolille käytettiin OPLS-AA potentiaalia, mutta kahta eri mallia
  - Jäykkä (rigid)
    - Sidospituudet ja kulmat vakioita/rajoitettu, kiertyminen mahdollista
  - Joustava (non-rigid)
    - Sidospituudet ja kulmat voivat muuttua
- Simulaatiossa lämpötila oli 300K ja paine 1bar
- Katkaisusäde potentiaaleille 1,1nm

a) <http://www.gromacs.org>



# Vesi-etanoliyhdisteet, tiheys

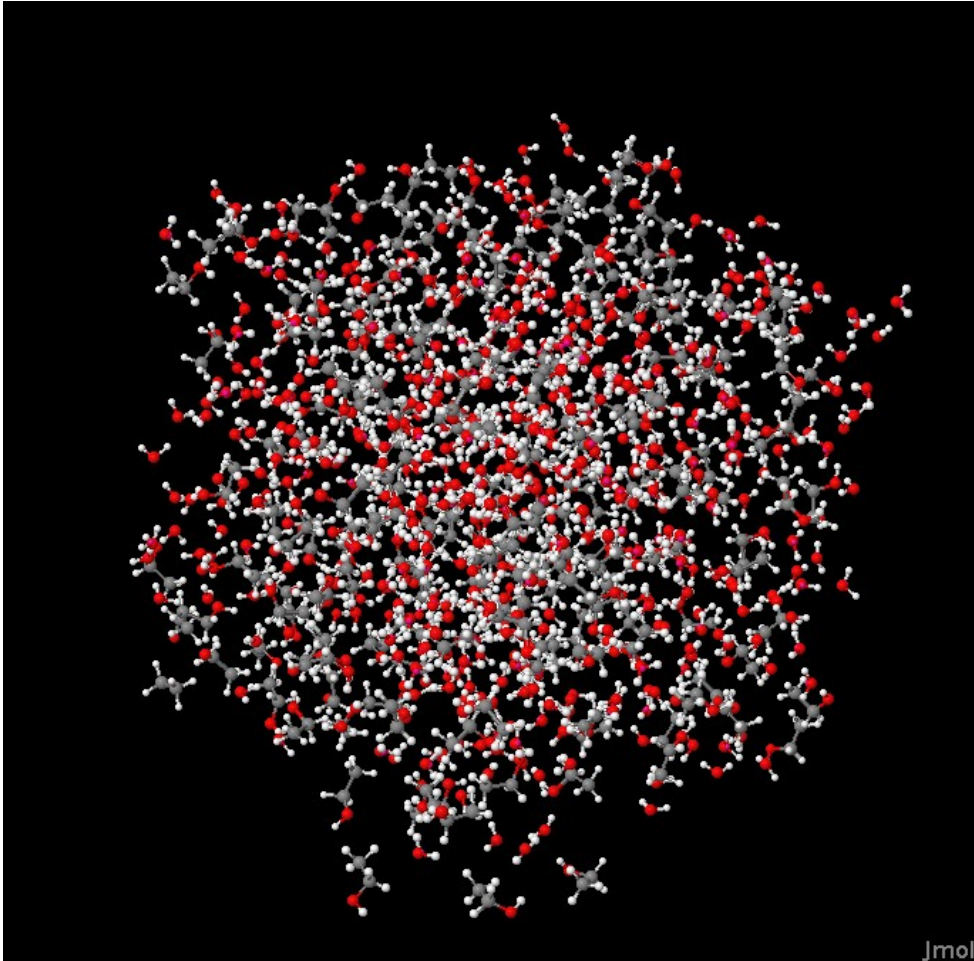


- Tiheydet laskettiin jäykälle ja joustavalle etanolille
- Tiheydet ovat simulaatioiden keskiarvoja
- Molemmat mallit ovat hyvin lähellä kokeellista<sup>a)</sup> tulosta
- Joustavan mallin tiheys on pienempi kuin jäykän mallin

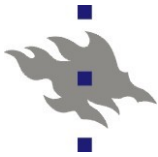
a) E.W. Washbrun et.all., *International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology* (Knovel, New York, 2003).



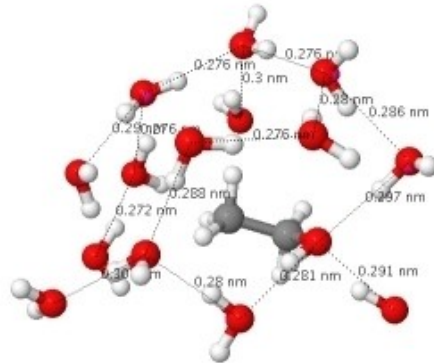
# Rakenneanalyysi simulaatiokuvista



- Simulaatiokopeista valittiin sattumanvaraisesti etanolin happiatomi, jonka ympäriltä laskettiin tietyllä etäisyydellä mukaan kaikki molekyylit
- Saatiin tilannekuvia sattumanvaraisista rakenteista seoksissa



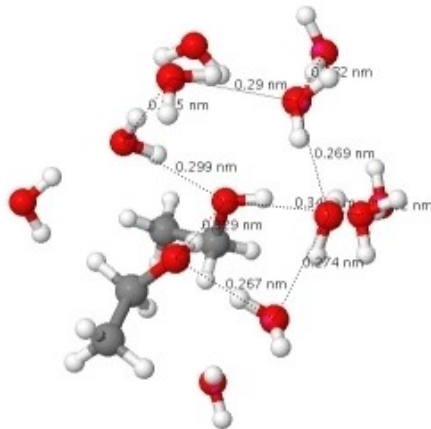
# Rakenneanalyysi simulaatiokuvista, esimerkkejä



EtOH mass-% 10%

non-rigid

Jmol



EtOH mass-% 10%

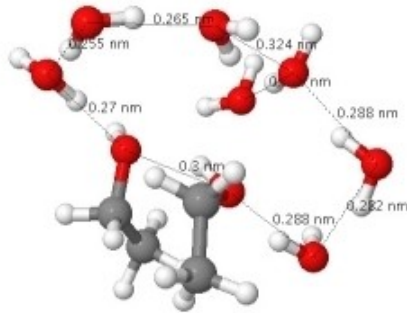
rigid

Jmol

- Lähimolekyylejä laskettu toiseen lähinaapuriin asti,  $r < 5\text{\AA}$
- Molemmissa kuvissa häkkimäinen rakenne vettä etanolin ympärillä
- Alemmassa kuvassa ketjussa on myös toinen etanoli



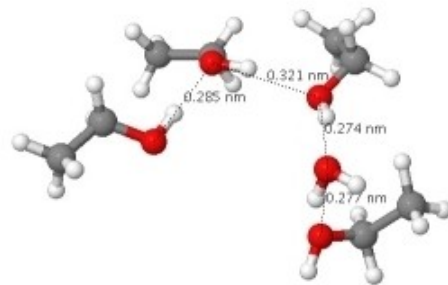
# Rakenneanalyysi simulaatiokuvista, esimerkkejä



EtOH mass-% 34%

rigid

.jmol



EtOH mass-% 61%  
molecules removed

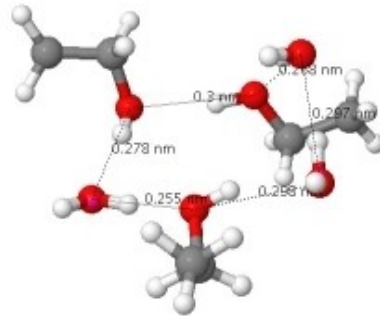
non-rigid

.jmol

- Lähimolekyylejä laskettu toiseen lähinaapuriin asti,  $r < 5\text{\AA}$
- Ylemmässä kuvassa ympyräketju, jossa on kaksi etanolia
- Alemmassa kuvassa kaarimainen ketju etanolista ja yhdestä vesimolekyylistä

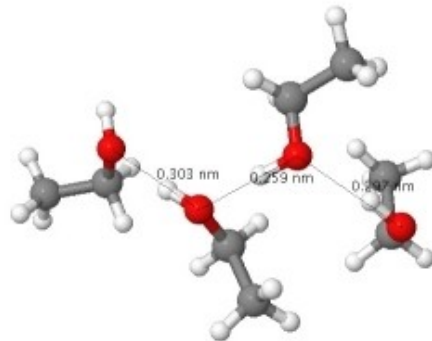


# Rakenneanalyysi simulaatiokuvista, esimerkkejä



EtOH mass-%: 60%  
molecules removed

rigid  
Jmol



EtOH mass-%: 90%

non-rigid  
Jmol

- Lähimolekyylejä laskettu toiseen lähinaapuriin asti,  $r < 5\text{\AA}$
- Ylemmässä kuvassa etanolien ja vesien muodostama ympyräketju
- Alemmassa kuvassa etanolien muodostama zig-zag-ketju



## Yhteenveto

- Vuorovaikutuksien valinta simulaatiossa tärkeää
  - Molekyylin sisäiset vuorovaikutukset
  - Molekyylien väliset vuorovaikutukset
- Vuorovaikutusmallit ja -parametrit valittava siten, että saadaan järkeviä kokeellisia vastaavia tuloksia
- Vesi-etanoliyhdisteissä hyviä tuloksia saadaan TIP4P- ja OPLS-AA -malleilla
- Simulaatioista huomataan, että vesi-etanoliyhdisteisiin muodostuu monenlaisia rakenteita, jotka voivat vaikuttaa epäelastisen röntgen-sironnan tuloksiin