

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

MOLEKULÁRNÍ SIMULACE VODNÝCH ROZTOKŮ ALIFATICKÝCH ALKOHOLŮ

MOLECULAR SIMULATION STUDY OF AQUEOUS SOLUTIONS OF ALIFATIC ALCOHOLS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

MARTIN PEŠTUKA

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

RNDr. JIŘÍ JANEČEK, Ph.D.

BRNO 2010



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0458/2009	Akademický rok: 2009/2010
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	Martin Peštuka	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Spotřební chemie (2806R002)	
Vedoucí práce	RNDr. Jiří Janeček, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název bakalářské práce:

Molekulární simulace vodných roztoků alifatických alkoholů

Zadání bakalářské práce:

Provést provést sérii molekulárně-dynamických simulací vodných roztoků alkoholů v nekonečném zředění a analyzovat získané trajektorie. Výsledky porovnat s experimentálními daty.

Termín odevzdání bakalářské práce: 28.5.2010

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Martin Peštuka
Student(ka)

RNDr. Jiří Janeček, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2009

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

Abstrakt

Cílem této bakalářské práce bylo provést série molekulárně dynamických simulací vodných roztoků alifatických alkoholů v nekonečném zředění. Pro práci s molekulárně dynamickými simulacemi bylo nutné seznámit se s programovým vybavením umožňujícím molekulárně dynamické simulace spustit a poté vyhodnotit. V rámci této práce byly simulovány soubory obsahující 300, 400, 500 a 1000 molekul vody a jednu molekulu alifatického alkoholu. Z výsledků simulací byly určovány změny objemu simulačního boxu spojené s vložením jedné molekuly alkoholu do systému (odpovídající parciálnímu molárnímu objemu) a radiální distribuční funkce mezi jednotlivými páry atomů. Výsledky byly porovnány s experimentálními daty.

Abstract

The aim of this bachelor thesis was to carry out set of molecular dynamic simulations of aqueous solutions of aliphatic alcohols in infinite attenuation. In order to work with molecular dynamic simulations it was necessary to become familiar with the program equipment to perform molecular dynamic simulations and analyze the results. Within the work the basic simulation boxes contained 300, 400, 500 and 1000 water molecules and one molecule of aliphatic alcohol. From the simulated trajectories we evaluated the volume change associated with the insertion of one particle of alcohol and the radial distribution functions around the molecule of solute. The results were compared with experimental data.

Klíčová slova

Molekulární dynamika, simulace, parciální molární objem, alifatické alkoholy, struktura tekutin

Keywords

Molecular dynamic, simulation, partial molar volume, aliphatic alcohols, structure of fluids

PEŠTUKA, Martin. *Molekulární simulace vodných roztoků alifatických alkoholů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 37 s. Vedoucí bakalářské práce RNDr. Jiří Janeček, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych rád poděkoval svému vedoucímu RNDr. Jiřímu Janečkovi, Ph.D. za podnětné návrhy, připomínky, veškerou pomoc a velkou trpělivost. Dále děkuji své rodině a přítelkyni za podporu při studiu.

OBSAH

1. ÚVOD	- 6 -
2. TEORETICKÁ ČÁST	- 7 -
2.1. Molekulární dynamika.....	- 7 -
2.1.1. Historie molekulární dynamiky.....	- 8 -
2.1.2. Aplikace molekulární dynamiky	- 8 -
2.1.2.1. Tekutiny	- 8 -
2.1.2.2. Defekty	- 9 -
2.1.2.3. Lomy	- 9 -
2.1.2.4. Simulace povrchů a fázových rozhraní	- 9 -
2.1.2.5. Klastry	- 9 -
2.1.2.6. Biomolekuly	- 9 -
2.1.2.7. Elektronové vlastnosti a dynamika	- 10 -
2.1.3. Omezení molekulární dynamiky	- 10 -
2.1.3.1. Používání klasické mechaniky	- 10 -
2.1.3.2. Simulace působících sil.....	- 10 -
2.1.3.3. Časové omezení	- 11 -
2.1.4. Potenciálové funkce	- 11 -
2.1.4.1. Potenciál tuhých koulí.....	- 11 -
2.1.4.2. Lennard-Jonesův potenciál.....	- 12 -
2.1.4.3. Born-Mayer-Hugginsův potenciál	- 14 -
2.1.4.4. Vícečásticové potenciály.....	- 15 -
2.1.5. Periodické okrajové podmínky (PBC)	- 15 -
2.1.6. Řešení pohybových rovnic integračními algoritmy	- 17 -
2.1.6.1. Verletův a leap-frog algoritmus	- 17 -
2.1.6.2. Prediktor-korektor algoritmus.....	- 18 -
2.2. Parciální molární veličiny	- 19 -
2.2.1. Parciální molární objem	- 19 -
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	- 20 -
3.1. Použitý software.....	- 20 -
3.1.1. ACD/ChemSketch.....	- 20 -
3.1.2. Open Babel.....	- 20 -
3.1.3. TINKER	- 21 -
3.1.4. CygWin	- 21 -
3.1.5. WinSCP.....	- 21 -
3.2. Použitý hardware	- 21 -
3.3. Spouštění výpočtů	- 21 -
4. VÝSLEDKY A DISKUZE	- 25 -
5. ZÁVĚR	- 33 -
6. POUŽITÉ ZDROJE	- 34 -

1. ÚVOD

Molekulární dynamika je velmi oblíbenou metodou simulace pseudoexperimentů. Její využití v oblasti studia kapalin je jedním z nejstarších. Této skutečnosti nahrává fakt, že při simulaci kapalin nejsou kladeny tak vysoké nároky na popis vzájemného působení částic simulovaného systému, jako například při simulacích pevných či kapalných systémů.

Velkou oblibu molekulární dynamiky podtrhuje i skutečnost, že se modely simulovaných systémů svými vlastnostmi postupem času stále více podobají modelům reálným. Díky tomu dosahují molekulárně dynamické simulace lepších a reálnějších výsledků a mohou se simulovat i mnohem náročnější procesy než před lety. Další nespornou výhodou pseudoexperimentů simulovaných pomocí molekulárně dynamické simulace je možnost zastavení simulace v libovolném časovém bodu nebo možnost přeskočení na jakýkoliv časový bod procesu. Experimentátor tak nemusí procházet celý proces simulace od začátku, ale může procházet pouze tu část pseudoexperimentu, která ho zajímá. Všechna data prováděných simulací se navíc ukládají na pevný disk počítače, a proto prostorová náročnost klesá na minimum. Není proto potřeba velké laboratoře nebo jakékoliv laboratorní vybavení. Jedinou podmínkou je silné výpočetní zázemí ve formě výkonného procesoru či možnost vzdáleného přístupu například do systémů MetaCentra. Výpočetní technika je tak jedinou položkou finanční stránky molekulárně dynamických simulací, protože prakticky všechny potřebný software je dostupný zdarma na internetu.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Molekulární dynamika

Molekulární dynamika je deterministická¹ technika počítačové simulace, kde je časový vývoj množiny interagujících atomů popsán integrací jejich pohybových rovnic. U této techniky určuje počáteční množina pozic a rychlostí zcela následný časový vývoj. Jedná se o jednu z metod statistické mechaniky, a jakožto taková také vychází ze zákonů klasické mechaniky – především z Newtonových zákonů respektive z navazujících Hamiltonových pohybových rovnic. Jejich řešením se generuje pro studovanou soustavu, s několika sty až tisíci částic v základní buňce, sada mikrostavů v postupných časových krocích (až několik desítek tisíc kroků). Tyto mikrostavy, které jsou charakterizovány souřadnicemi, celkovou energií, celkovým momentem hybnosti s určitými hodnotami hledaných mechanických funkcí, se uskládají v paměti, případně ve výstupním souboru dat. V základní variantě molekulární dynamiky se pracuje v mikrokanonickém systému, kdy počet částic, objem, celková energie a celkový moment jsou konstantní. [1 - 3]

Hlavním účelem molekulárně-dynamických simulačních postupů je nalezení polohových a momentových souřadnic studované soustavy molekul pro jednotlivé následné a elementární časové kroky na základě souřadnic předchozích. Hledání souřadnic probíhá řešením soustavy Hamiltonových pohybových rovnic:

$$\frac{\partial r_i}{\partial t} = \frac{\partial H_N}{\partial p_i} \quad (1)$$

$$\frac{\partial p_i}{\partial t} = -\frac{\partial H_N}{\partial r_i} \quad (2)$$

kde $H_N(r^N, p^N)$ je hamiltonián soustavy, který má pro jednoduchou tekutinu (tzn. tekutinu tvořenou sférickými částicemi) s párově aditivními interakcemi tvar:

$$H_N = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i \neq j} u(r_{ij}) \quad (3)$$

Souřadnice se určují numerickým řešením uvedené sady diferenciálních rovnic, nejčastěji metodou predictor-corrector² nebo leap-frog². [2, 4]

Výhody molekulární dynamiky jsou patrné hned v několika směrech. Předně je proti reálným experimentům levnější a mnohdy i rychlejší, což jde obvykle ruku v ruce. Během experimentu máme dokonalý přehled o dějích v systému a jsme schopni sledovat doslova každou částici, a to jak její polohu tak i hybnost. Tyto dva údaje nám

¹ vlastnost procesu, jehož každý stav je určen předcházejícím

² integrační metody vycházející z Taylorova rozvoje kdy je ze zrychlení zjištěna rychlost a z rychlosti následně pozice molekuly

mohou zprostředkovat po vhodném zpracování srovnání s chováním reálných systémů. Čistě teoreticky můžeme snadno připravit modelový systém libovolného složení a vystavit ho experimentálními podmínkám překračujícím možnosti reálného experimentu. Lze simulovat působení vysokého tlaku i extrémních teplot. [5, 9]

Molekulární dynamika má však i svoje nevýhody. Jednou z nevýhod je, že výsledky jsou závislé na zvoleném silovém poli, a proto je nezbytné ho znát, když se počítá s výsledky. Druhou nevýhodou je, že délka odpovídajícího reálného procesu je omezena řádem nanosekund.

2.1.1. Historie molekulární dynamiky

Vůbec první práce o molekulárně dynamické simulaci vyšel v roce 1957 (Alder, Wainwright). [10] Článek se zabýval stavovým chováním systému tuhých koulí. V tomto systému nepůsobí na částice žádné přitažlivé síly. Střetne-li se částice s jinou částicí, odrazí se bez jakékoli deformace. Výsledkem simulace byl fázový diagram systému tuhých koulí. Celá tato simulace byla prováděna na počítačích UNIVAC a IBM 704.

Druhým článkem o molekulární dynamice, ale zároveň prvním, kde byl použit spojitý potenciál a časově integrační metody konečných diferencí, byla práce od autorů Gibsona, Golanda, Milgrama a Vineyarda, [11] vydána roku 1960. Ve své práci se zabývali vznikem defektů při radiačním poškození materiálu. Práce byla prováděna na počítači IBM 704, kdy bylo simulováno 500 atomů a jeden časový krok při výpočtu trval asi 1 minutu.

Dalším významným počinem byla práce Rahmana [12] z roku 1964, ve které byl poprvé použit Lennard-Jonesův potenciál. Ve své práci studoval vlastnosti tekutého argonu a nasimuloval ji pomocí 864 atomů na počítači CDC 3600. Rahmanovi algoritmy jsou dodnes základem mnoha molekulárně dynamických simulací.

Významným milníkem byla i práce Verleta [13], publikována roku 1967. S pomocí Lennard-Jonesova potenciálu sestavil fázový diagram argonu. Ve své práci poprvé zavedl seznam sousedů a nový časový integrační algoritmus, jež jsou dnes běžně označovány jeho jménem. Byl rovněž prvním, kdo použil korelační funkce k testování teorii kapalného stavu. [1, 8]

2.1.2. Aplikace molekulární dynamiky

V dnešní době se molekulární dynamika využívá v mnoha oblastech výzkumu. Používá se ke studiu plynné, kapalně i pevné fáze. Molekulární dynamika byla s úspěchem aplikována v řadě oblastí. O vybraných z nich stručně pojednává následující přehled. [1, 9]

2.1.2.1. Tekutiny

Nejstarší využití molekulární dynamiky bylo v oblasti studia tekutin. Zatímco v případě plynných a pevných skupenství existují poměrně jednoduché teoretické postupy, u kapalin takovéto postupy nejsou. V případě aplikací molekulární dynamiky

na tekutiny je však nespornou výhodou fakt, že částice v těchto systémech jsou v neustálém neuspořádaném pohybu, a v důsledku toho se snižují nároky na popis jejich vzájemného působení. Díky novým realistickým modelům, kde se zpřesňují vzájemné interakce částic, lze dnes dobře modelovat transportní jevy, jako jsou viskozita a tepelný tok. [5]

2.1.2.2. Defekty

Poruchy krystalů mají zásadní podíl na jejich mechanických vlastnostech. V dnešní době se pozornost přesouvá z bodových defektů (vakance, intersticiální porucha) k lineárním (dislokace) a plošným defektům (hranice zrn, vrstevné chyby). Kde lze, díky lepším potenciálům, dosáhnout reálnějších modelů. [1, 5]

2.1.2.3. Lomy

K pozorování a popisu lomu se používá molekulární dynamika, protože je mnohem jednodušší než experimentální techniky. Oproti experimentálním technikám je molekulární dynamika schopna pořídit rychlý záznam děje, dále umožňuje sledovat napětí systému, přemísťování vazeb a přeskupování atomů. Zjednodušeně řečeno nám molekulární dynamika umožňuje proniknutí k podstatě problému. [5]

2.1.2.4. Simulace povrchů a fázových rozhraní

Simulace hrají velkou roli i při pochopení jevů jako např. rekonstrukce povrchu, povrchové tavení, fazetový³ růst, povrchová difúze, zdrsňování atd. Tyto simulace často vyžadují rozsáhlé vzorky a dlouhé simulační časy. [1]

2.1.2.5. Klastry

Klastry jsou konglomeráty⁴ stovek až tisíců částic a představují jakýsi most mezi molekulárními systémy a pevnou fází a vykazují pozoruhodné vlastnosti odlišující se od ostatních makroskopických materiálů. Klíčovým rysem klastrů je hlavně jejich ohromný povrch, proto se významně uplatňují v technologických katalyzovaných procesech. Např. klastry kovů jsou díky své úloze katalyzátoru v důležitých chemických reakcích používány jako katalyzátory v automobilech. [1, 5]

2.1.2.6. Biomolekuly

Molekulární dynamika umožňuje studovat chování rozsáhlých makromolekul, včetně biologických systémů, jako jsou např. proteiny, nukleové kyseliny (DNA, RNA) a membrány. Dynamické jevy mohou hrát klíčovou úlohu při regulačních procesech, které ovlivňují funkční vlastnosti biomolekul. Simulace interakcí léčiv s biomolekulami

³ zkosený

⁴ směsice, nesourodé celky

je běžně používána ve farmaceutickém průmyslu, kde sleduje vlastnosti molekul bez nutnosti jejich nákladné syntézy. [1]

2.1.2.7. Elektronové vlastnosti a dynamika

Vývoj Carovy-Perrinellovy metody, při které jsou síly působící na atomy získány řešením problému elektronové struktury místo meziatomového potenciálu, umožňuje plně studovat vlastnosti materiálů včetně jejich dynamiky a tedy jejich fázových přechodů a jiných teplotně závislých jevů. [1]

2.1.3. Omezení molekulární dynamiky

2.1.3.1. Používání klasické mechaniky

Pokud používá molekulární dynamika klasické Newtonovy mechaniky, tak se nabízí otázka, zda-li se nejedná o přílišné zjednodušení, protože procesy, které jsou na atomární úrovni, mají kvantovou povahu. Simulační metody využívající kvantové mechaniky samozřejmě existují, např. ab-initio, ale za určitých podmínek lze použít i jednodušší klasickou mechaniku. Kritérium aplikovatelnosti klasické mechaniky je de Broglieho vlnová délka tepelných kmitů definovaná vztahem:

$$\Lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{Mk_B T}} \quad (4)$$

kde je M atomová hmotnost, k_B je Boltzmannova konstanta, $\hbar$ je redukovaná Planckova konstanta a T je termodynamická teplota. V případě, že $\Lambda \ll a$, kde a je vzdálenost atomu od nejbližšího sousedního atomu a platí že $\Lambda \ll a$, lze použít klasickou mechaniku. Ze vztahu číslo 4 je patrné, že klasický přístup přestává vyhovovat při nízkých teplotách a simulacích lehkých částic.

Jedním z případů abnormálního chování je pokles tepelné kapacity materiálu při Debeyově teplotě⁵ (značíme ji T_D) a dalším takovým případem je chování koeficientu teplotní roztažnosti při nízkých teplotách. [6, 5]

2.1.3.2. Simulace působících sil

Simulace molekulární dynamiky předpokládá, že na sebe působí částice jakousi silou, a tím pádem se s každou změnou polohy částice mění i síly na ni působící. Otázkou tedy je, jestli síly v modelu odpovídají silám skutečným. Síla působící na částici v modelu je definována jako záporný gradient potenciálu částice. Otázkou již tedy není správnost síly, ale správné určení potenciálu. Potenciál částice je závislý na pozicích částic, na druhu částic a hlavně na tvaru potenciálové funkce, která popisuje

⁵ teplota mnohonásobně menší než teplota normální, rovná se podílu energie fotonu elastických vln v krystalu a Boltzmannovy konstanty

vzájemnou interakci částic. Správná volba této potenciálové funkce je určující, pokud má model co nejpřesněji popisovat vlastnosti reálného systému.

2.1.3.3. Časové omezení

Čas úlohy simulované pomocí molekulární dynamiky se pohybuje řádově v hodinách až desítkách hodin, u složitějších úloh až ve stovkách hodin. Za tento časový úsek se stačí provést jen několik stovek tisíc kroků, přičemž jeden krok typicky představuje asi 1 femtosekundu. Pro zjednodušení lze říci, že u tohoto způsobu počítání platí – čím menší počet kroků úloha běží, tím méně kvalitní jsou získané výsledky. Tato úměra platí i naopak – čím déle úloha běží, tím kvalitnější výsledky potom jsou, ale toto pravidlo je opravdu jen pro zjednodušení, a proto neplatí u všech úloh. Je to proto, že při kratší době běhu procesu vzniká i menší počet simulovaných konfigurací. Pokud však chceme kvalitnější výsledky, musíme počítat s delším časem výpočtu a to, jak již bylo zmíněno výše, až stovky hodin. Protože všechny tyto procesy zatěžují počítač, tak je vhodné, zejména u déle trvajících úloh, využít pro jejich počítání služeb MetaCentra, ale i zde je čas vyhrazený úlohám omezen. Je to však dosti dlouhý časový úsek, a to až 30 dní.

2.1.4. Potenciálové funkce

Molekulární dynamika popisuje působení sil mezi částicemi modelu pomocí potenciálů. Určení správného potenciálu je tedy klíčové pro spuštění a běh molekulárně dynamické simulace. Podle toho, jestli potenciál zahrnuje silové působení dvou, tří či více částic, pak mluvíme o párové, tříčásticové resp. vícečásticové potenciálové funkci. Obecně platí, že vícečásticové potenciály lépe vystihují reálné chování systému částic, ale počítání s nimi trvá déle a je také mnohem těžší získat parametry, které tyto vícečásticové interakce popisují. Nejjednodušší přístup v případě molekulárních tekutin (tj. tekutin, u nichž mezimolekulární působení závisí i na orientaci částic) představuje model interakčních míst, kdy je celková interakce rozložena na příspěvky od jednotlivých párů atomů. [1, 4]

2.1.4.1. Potenciál tuhých koulí

Jak bylo zmíněno, tak již na počátku molekulárně dynamických simulací v padesátých letech minulého století se používal systém tuhých koulí. Tento systém se používá i v dnešní době při některých teoretických a Monte Carlo simulacích. Potenciálová funkce pro systém tuhých koulí nabývá dvou diskrétních hodnot a pro částice o poloměru r_0 má tvar:

$$u = \begin{cases} 0 & \text{pro } r > 2r_0 \\ \infty & \text{pro } r \leq 2r_0 \end{cases} \quad (5)$$

Po nárazu od sebe tuhé koule „odskočí“, na rozdíl od koulí měkkých, které se nárazem deformují a částečně se prolínají. Je tedy zřejmé, že model měkkých koulí lépe popisuje vzájemné působení dvou atomů. [5]

2.1.4.2. Lennard-Jonesův potenciál

Lennard-Jonesův potenciál byl poprvé použit pro molekulárně dynamické simulace roku 1964 Rahmanem. Lennard-Jonesův potenciál popisuje závislost celkové energie interakce dvou neutrálních molekul na vzdálenosti jejich středů podle vztahu:

$$u = -\frac{a}{r^6} + \frac{b}{r^n} \quad (6)$$

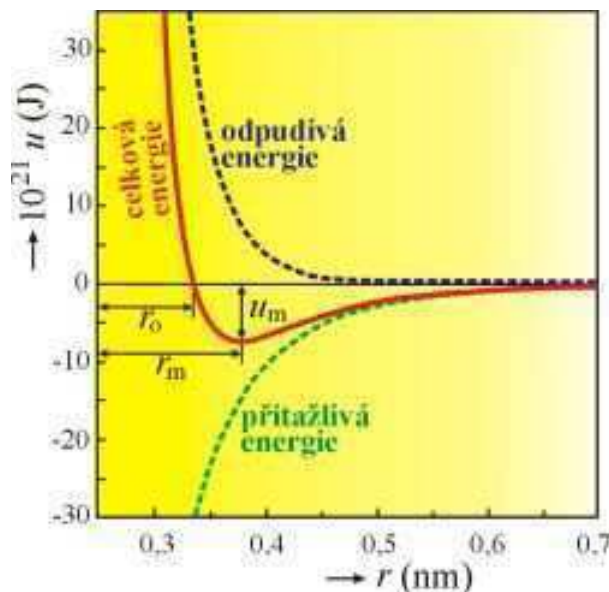
přičemž první člen rovnice vyjadřuje vzájemnou přitažlivost molekul a druhý člen jejich odpuzování. V praxi se nejčastěji používá Lennard-Jonesův potenciál (12, 6), tzn. pro $n = 12$. Konstanty a a b jsou pak vyjádřeny pomocí parametrů potenciálové křivky:

$$\begin{aligned} a &= -4u_m \cdot r_0^6 \\ b &= -4u_m \cdot r_0^{12} \end{aligned} \quad (7)$$

kde r_0 je vzdálenost mezi středy spolu reagujících částic, při níž jsou přitažlivé a odpudivé síly vyrovnány (tzn. vzdálenost, při níž je interakční potenciál roven nule) a u_m je maximální přitažlivá energie, kterou nabývá ve vzdálenosti r_m (viz obr. 1). Podle těchto podmínek pak dostává Lennard-Jonesův potenciál tvar:

$$u = 4u_m \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (8)$$

Ve vztahu dále platí, že jeho první člen v závorce představuje repulzní část krátkého dosahu potenciálu a druhý člen v závorce přitažlivou část dalekého dosahu. Přičemž platí, že vzdálenost r_0 je rovna vzdálenosti, u které se mění znaménko potenciálové funkce. Lennard-Jonesův potenciál se hodí nejlépe pro popis systémů bez kovalentních a kovových vazeb, které neobsahují nabitě částice.

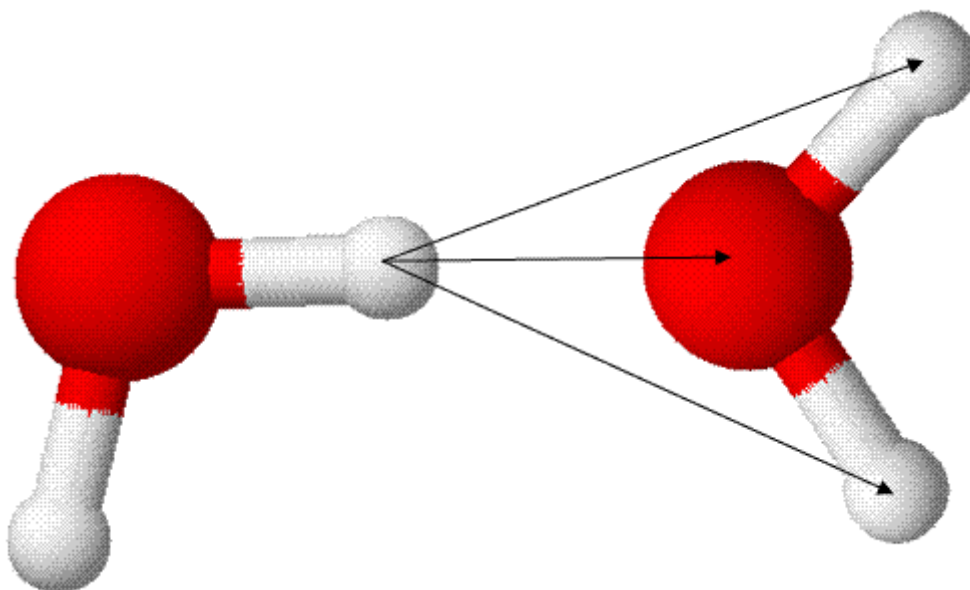


Obr. 1 Závislost celkové energie interakce dvou neutrálních molekul na vzdálenosti jejich středů. (převzato z [7])

Pro popis systémů, které obsahují polární případně nabitě částice, se často používá Lennard-Jonesův potenciál doplněný o členy popisující elektrostatické interakce (náboj-náboj, dipól-dipól, aj.). Pro molekulární tekutiny (látky tvořené nesférickými molekulami) je velmi populární tzv. model interakčních míst (interaction site model), který se na molekulu dívá jako na soubor jednotlivých atomů (interakčních míst) a celkové působení mezi párem molekul i a j popisuje jako působení páru atomů tvořících tyto molekuly (viz obr. 2).

$$u_{ij} = \sum_{\substack{a \in i \\ b \in j}} u_{ab}(r_{ab}) \quad (9)$$

Díky své jednoduchosti je v rámci interaction site modelu prakticky nejčastěji využíván právě Lennard-Jonesův potenciál doplněný o Coulombickou interakci mezi parciálními náboji jednotlivých atomů.



Obr. 2 Model interakčních míst pro dvě molekuly vody.

$$u_{ab}(r) = 4u_m \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] + \frac{1}{4\pi\epsilon} \cdot \frac{q_a q_b}{r} \quad (10)$$

2.1.4.3. Born-Mayer-Hugginsův potenciál

Born-Mayer-Hugginsův potenciál se nejčastěji vyskytuje ve tvaru:

$$u = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + A_{ij} e^{\frac{-r}{\rho}} \quad (11)$$

kde hodnoty z_i a z_j jsou náboje působících iontů, e je elementární náboj, ϵ_0 je permitivita vakua, r je vzdálenost i -tého a j -tého iontu a hodnoty A_{ij} a ρ jsou parametry. První člen vyjádření Born-Mayer-Hugginsova potenciálu popisuje elektrostatické působení obou iontů, druhý člen popisuje repulzi elektronových obalů. Problémem u Born-Mayer-Hugginsova potenciálu je elektrostatická část interakce, která má velký dosah a tím významně přesahuje hranice orthogonální simulační buňky. V tomto případě ji nelze jednoduše přerušit ve zvolené vzdálenosti, kde již nabývá potenciál zanedbatelných hodnot, stejně jako u repulzní části tohoto potenciálu. Proto je potřeba vypočítat sumu příspěvků elektrostatické části potenciálu od jednotlivých iontů nejen pro buňku, ale i pro všechny její periodické obrazy. Protože výpočet sumy je neúměrně časově náročný, tak se tato suma nahrazuje jinými dvěma metodami, sice složitějšími, ale rychleji konvergujícími, Ewaldovou sumací či metodou P3M⁶, které nahrazují bodové náboje jejich spojitou distribucí. Výhoda metody P3M se projevuje u simulací velkého počtu částic, protože pokud se jedná o časovou náročnost, tak s přibývajícím počtem částic roste spotřeba času u P3M metody lineárně, kdežto u Ewaldovy sumace kvadraticky. [5]

⁶ particle-particle-particle-mesh

2.1.4.4. Vícečásticové potenciály

Vícečásticové potenciály se používají především u systémů, ve kterých již nestačí jednoduché párové potenciály. Jde tedy především o molekulárně dynamické simulace kovových materiálů, polovodičů a obecně materiálů, které vykazují větší podíl kovalentních vazeb.

Tyto potenciály se mohou dělit do dvou skupin. První skupinou jsou potenciály, které zohledňují reálnou koordinaci částic, a do druhé skupiny potenciály, které zohledňují reálné vazebné úhly. U první skupiny potenciálů se vazba centrálního atomu k okolním atomům oslabuje, pokud je koordinace vyšší než je určena a naopak zesiluje, pokud je koordinace nižší. Příkladem těchto potenciálů mohou být Finnis-Sinclairův potenciál a glue model.

U druhé skupiny, tedy u skupiny zohledňující vazebné úhly, se předpokládá, že úhel, který svírá centrální atom s dalšími dvěma atomy koordinovanými, není libovolný, ale pohybuje se ve velmi malém rozmezí. Do této skupiny potenciálů se řadí Keatingův a Stinger-Weberův potenciál. Stinger-Weberův potenciál lze vyjádřit následovně:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{ij} \phi(r_{ij}) + \sum_{ijk} g(r_{ij}) g(r_{ik}) \left(\cos \theta_{ijk} + \frac{1}{3} \right)^2 \quad (12)$$

kde $\phi(r_{ij})$ je párový potenciál mezi i -tou a j -tou částicí, θ_{ijk} je úhel sevřený vazbou ij a ik , a $g(r)$ je úbytková funkce, která se limitně prudce blíží k nule mezi první a druhou koordinační sférou. [5]

2.1.5. Periodické okrajové podmínky (PBC)

Problém velikosti zkoumaného systému byl zmíněn již dříve, tento problém je důsledkem toho, že zkoumat se dá pouze systém s konečným počtem částic.

Pro představu si lze představit systém o 1000 částicích, které jsou uzavřeny v krychli o objemu V . Stěny této krychle představují vnější pole, které ovlivňuje systém uvnitř. Tento problém lze obejít tvrzením, že stěny ovlivní jen část částic v systému, jenomže v tomto případě (1000 částic) je to již 500 částic, čili celá jedna polovina. Dalším řešením je možnost uvažovat systém s větším počtem částic a při tom předpokládat, že část částic bude ovlivněna povrchem krychle. Tento způsob je však příliš náročný a jak se dále ukáže i zbytečný.

Lze totiž zavést periodické okrajové podmínky (PBC – periodic boundary conditions) (viz obr. 3). A tak na místo jedné buňky s ohromným počtem částic lze vytvořit jakýsi nekonečný systém, kdy je celý okolní prostor zaplněn identickými kopiemi původní buňky. Buňka se dá replikovat do všech tří směrů. Jinak řečeno, pokud má částice polohový vektor r , pak všechny jeho obrazy budou určeny vektory:

$$\mathbf{r} + l\mathbf{a} + m\mathbf{b} + n\mathbf{c}$$

$$l, m, n \in (-\infty; +\infty)$$
(13)

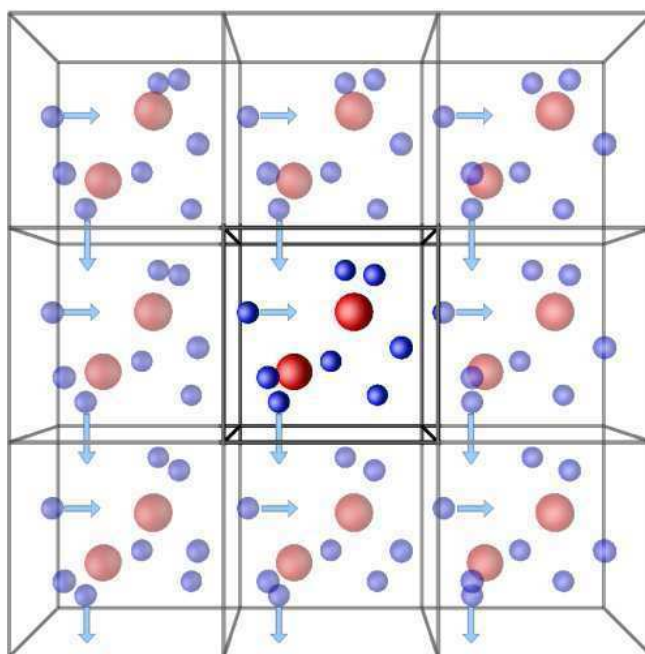
přičemž l, m a n jsou celá čísla a $\mathbf{a}, \mathbf{b}$ a $\mathbf{c}$ jsou vektory hran elementární buňky. Je patrné, že vhodný tvar pro simulační buňky představují pouze tělesa, jimž lze beze zbytku zaplnit prostor; nejčastěji používanými jsou pravoúhlé hranoly, z nich zejména krychle.

Všechny replikované buňky se chovají stejně, a proto když je potřeba zjistit síly působící na částici, uvažuje se jednak částice v původní buňce, ale i částice, které jsou replikovány z původních a vyskytují se za hranicemi systému. Jelikož se částice v systému pohybují, může nyní nastat situace, kdy se jedna z částic dostane za hranice systému. V takovém případě opustí částice systém jednou stěnou, ale jeden z jejích obrazů vstupuje do systému stěnou opačnou (viz obr. 3). Tento proces je popsán následujícím algoritmem:

$$x = x_0 - 2 \cdot \text{IFIX}(x_0)$$
(14)

přičemž platí, že x je nová pozice částice, x_0 je původní poloha částice, která unikla ze systému a funkce *IFIX*, ořízne desetinnou částku čísla. Souřadnice částic v systému jsou v tomto případě bezrozměrné a pohybují se v intervalu od -1 do +1 včetně.

Tímto způsobem se vyloučí vliv povrchových sil a navíc ani posunem původního systému libovolný vektor se nijak nenaruší silové působení mezi částicemi. [5,14]



Obr. 3 Periodické okrajové podmínky – vyznačen únik částic ze základní buňky a jejich návrat opačnou stěnou. (převzato z [15])

2.1.6. Řešení pohybových rovnic integračními algoritmy

Na i -tou částici v molekulárně dynamickém systému působí síla F_i , která je rovna zápornému gradientu (potenciálu) V v pozici i -té částice. Tento vztah popisuje rovnice:

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_i V = -\left(\frac{\partial V}{\partial x_i} \mathbf{i} + \frac{\partial V}{\partial y_i} \mathbf{j} + \frac{\partial V}{\partial z_i} \mathbf{k} \right) \quad (15)$$

Síla působící na i -tou částici F_i je dosazena do klasické newtonovské pohybové rovnice a ta je pak řešena pomocí numerické integrace.

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i, i = 1, 2, \dots, N \quad (16)$$

V minulosti byla navržena řada integračních algoritmů, z nichž se do širšího povědomí se dostali hlavně Verletův algoritmus a s ním i algoritmus leap-frog, který je k němu ekvivalentní a algoritmus prediktor-korektor. [5]

2.1.6.1. Verletův a leap-frog algoritmus

Mějme jednoduchou metodu numerické integrace rovnice:

$$\ddot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{f}_i}{m_i} \quad (17)$$

kde i může nabývat hodnot 1, 2, ..., N. K tomuto účelu lze přepsat druhou derivaci pomocí diferencí. Potom vzniká nejjednodušší možná formule:

$$\ddot{\mathbf{r}}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t-h) - 2\mathbf{r}_i(t) + \mathbf{r}_i(t+h)}{h^2} + O(h^2) \quad (18)$$

kteřou lze získat rozvedením $\mathbf{r}_i(t \pm h)$ podle Taylorovy řady se středem v t druhého řádu.

Předchozí rovnice k sobě svazuje hodnoty řešení ve třech po sobě jdoucích bodech – $(t-h)$, (t) a $(t+h)$, čehož se dá využít k výpočtu $\mathbf{r}_i(t+h)$. Vzájemným dosazením do sebe dvou předchozích rovnic a zároveň zanedbáním chyby $O(h^2)$ získáme rovnici:

$$\mathbf{r}_i(t+h) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t-h) + h^2 \frac{\mathbf{f}_i(t)}{m_i} \quad (19)$$

Takovýto zápis rovnice představuje rekurentní přepis, jak lze ze znalosti poloh částic v čase (t) a v předchozím čase $(t-h)$ spolu se znalostí sil (v čase t) vypočítat polohy v čase $(t+h)$.

Jelikož na začátku zadáváme polohy a rychlosti pro počáteční čas t_0 , chybí pak již pouze znalost předchozí polohy $\mathbf{r}_i(t_0-h)$. Tento nedostatek lze doplnit použitím rozvoje:

$$\mathbf{r}_i(t_0-h) = \mathbf{r}_i(t_0) - h\mathbf{r}_i(t_0) + \frac{h^2\mathbf{f}_i(t_0)}{2m_i} + O(h^3) \quad (20)$$

případně ještě v tomto rozvoji zanedbat člen h^2 . Tato metoda je spojena se jménem francouzského fyzika Loupa Verleta, po kterém se jmenuje.

Z obdobného postupu vychází i metoda leap-frog, která nese svůj název po anglickém výrazu pro cvičení, při kterém se dvě děti navzájem přeskakují. Tuto metodu lze za použití vztahu:

$$\dot{\mathbf{r}}_i\left(t + \frac{h}{2}\right) = \frac{\mathbf{r}_i(t+h) - \mathbf{r}_i(t)}{h + O(h^2)} \quad (21)$$

vyjádřit ekvivalentní formulací:

$$\dot{\mathbf{r}}_i\left(t + \frac{h}{2}\right) = \mathbf{r}_i\left(t - \frac{h}{2}\right) + \frac{h\mathbf{f}_i(t)}{m_i} \quad (22)$$

$$\dot{\mathbf{r}}_i(t+h) = \mathbf{r}_i(t) + h\mathbf{r}_i\left(t + \frac{h}{2}\right) \quad (23)$$

Ze vzorce je patrné střídavé použití půlených časů, a proto již výše zmíněný název pro tuto metodu. [8, 14]

2.1.6.2. Prediktor-korektor algoritmus

Prediktor-korektor algoritmus se skládá ze tří po sobě jdoucích kroků. První krok – prediktor vypočte ze znalosti pozic v předchozím integračním kroku (v časech (t) a $(t-h)$) přibližnou hodnotu v kroku následujícím (v čase $(t+h)$).

Druhým krokem je síla počítána z gradientu potenciálu přibližných pozic vypočítaných prediktorem. Výsledné zrychlení částice je obecně odlišné od zrychlení, které bylo pro dané místo zhruba vypočítáno. Vzniká tím diference, která představuje tzv. chybový signál.

Třetím krokem je korektor, který chybový signál, vzniklý při určení síly, použije ke korekci pozic a jejich derivací, proto jsou všechny provedené korekce úměrné

chybovému signálu. Koeficient úměrnosti tím pádem musí být určen tak, aby zůstala zachována co největší stabilita algoritmu.

Nespornou výhodou algoritmu prediktor-korektor jsou úspory ve strojovém čase (čas, kdy se proces počítá), protože řešení pohybových rovnic není tak časově náročné jako vyhodnocování potenciálů při velkém množství malých integračních kroků. Na druhou stranu jsou nevýhody tohoto algoritmu natolik velké, že často převažují. Mezi tyto nevýhody patří zejména velká náročnost na operační paměť zařízení, časová ireversibilita a špatné zachovávání energie při delších výpočtech. [14]

2.2. Parciální molární veličiny

Parciální molární veličiny slouží pro popis vícesložkových soustav. Napomáhají k lepšímu pochopení termodynamických dějů v těchto soustavách. Nejjednodušší parciální molární veličinou pro představení je parciální molární objem. [17]

2.2.1. Parciální molární objem

Parciální molární objem složek se mění se složením, protože prostředí každého typu molekuly se mění jako složka z látky A na látku B. Mění se tím prostředí složky a následně se modifikují síly interagující mezi molekulami tak, že se střídavě mění termodynamické vlastnosti celku a jeho částí.

Parciální molární objem se může měřit několika způsoby. Jednou z metod je měření závislosti objemu části na pozorovaném objemu jako funkce množství látky. Když je tato funkce nalezena tak se její strmost určí pomocí derivace a to pro jakékoliv složení. [17]

Parciální molární objem i -té složky udává, jak se změní celkový objem při přidání 1 mol i -té složky do této směsi v nadbytku. [18] Z výsledků získaných pomocí molekulárně dynamických simulací prováděných za konstantního tlaku lze parciální molární objem vypočítat ze vztahu:

$$\bar{V} = \frac{(a_x^3 - a_w^3) \cdot N_A \cdot 10^6}{10^{30}} \quad (24)$$

kde a_x je délka hrany simulačního boxu obsahujícího jednu molekulu alkoholu ve vodě a a_w je délka hrany boxu obsahující pouze vodu. Oba tyto rozměry jsou v angstromech⁷. Dalším členem rovnice je Avogadrova konstanta N_A , která nabývá hodnoty cca $6,023 \cdot 10^{23}$. Mocniny desítky ve vztahu představují přepočítávací faktor pro vyjádření výsledků v ml/mol. Parciální molární objemy mohou nabývat vždy jen kladných hodnot.

⁷ délková jednotka, která se značí písmenem Å a její hodnota je 0,1nm neboli 10^{-10} m

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1. Použitý software

Pro spuštění molekulárně dynamické simulace je potřeba několik programů, které postup spuštění výrazně uživatelsky usnadní. Na trhu se softwarem se programy obecně dělí na dva druhy. Placený a bezplatný software.

Placený software neboli shareware jsou programy, které jsou chráněny autorským právem. Je možno je volně šířit, například po internetu, ale jejich dlouhodobější používání je podmíněno registrací a zaplacením poplatku autorovi programu.

Bezplatný software se dále dělí na několik podskupin, kterými jsou freeware, freesoftware (svobodný software) a open-source software.

Freeware obsahuje programy, které stále podléhají autorskému právu, a tak se tyto programy nemohou jakkoliv upravovat. Tento typ softwaru je šířen bezplatně bez jakéhokoliv poplatku autorovi.

Freesoftware neboli svobodný software jsou programy, ke kterým je k dispozici také zdrojový kód programu. Spolu s programem se dále šíří právo tento software používat, modifikovat a distribuovat. Naprostá většina svobodného softwaru je zdarma, a tak již zdomácněl jako software bezplatný (proto byl zařazen do této kategorie), je to však mylná domněnka a i použití svobodného softwaru může být vázáno na zaplacení poplatku.

Poslední skupinou bezplatného softwaru je open-source software. Open-source software je programové zázemí s otevřeným zdrojovým kódem, kdy tato otevřenost znamená jak technickou dostupnost kódu, tak i licenci na tento software, jinak řečeno i legální dostupnost, která umožňuje zdrojový kód využívat, prohlížet a upravovat. Všechny tyto akce jsou však možné pouze při dodržení jistých podmínek daných autorem programu.

Výhody i nevýhody obou typů softwaru jsou zřejmé. Největší výhoda nekomerčního softwaru a to jeho možnost bezplatného užívání rozhodla i v této práci, a tak bylo programové vybavení čerpáno z této skupiny.

3.1.1. ACD/ChemSketch

ACD/ChemSketch je soubor programů od firmy Advanced Chemistry Development, Inc.. Tento programový soubor je v základu tvořen editorem chemických struktur, který je vytvořen tak, aby mohl být používán samostatně, nebo integrován do jiných aplikací. Program ChemSketch se používá ke grafickému znázorňování chemických struktur, chemických reakcí a schémat. Je také vhodný k tvorbě chemických zpráv a prezentací. [19, 20]

3.1.2. Open Babel

Open Babel je volně šířitelný software určený především pro konverzi souborů, které jsou výstupem z různých chemických programů. [21]

3.1.3. TINKER

Tinker je programový balík obsahující software pro molekulární mechaniku a dynamiku. Tento balík zahrnuje i velké množství algoritmů, které se používají pro zpracování výsledků molekulárně dynamických či mechanických simulací, např. pro určování radiálních distribučních funkcí, frekvencí vibračních módů a jiné. Grafické rozhraní tohoto programu (Force Field Explorer) je schopno modelovaný systém vykreslit a postupně obrazově znázorňovat děje v systému. [22, 23]

3.1.4. CygWin

CygWin je soubor free software programů, které spravují zaměstnanci firem Red Hat, TimeSys a dalších. CygWin zajišťuje unixové rozhraní pro operační systém Microsoft Windows. Tento soubor programů se v operačním systému Windows zobrazuje pouze jako příkazový řádek, a tak veškerá komunikace s programy funguje pouze za pomoci textových příkazů. CygWin příkazový řádek jsme používali k zadávání simulací do MetaCentra. [24]

3.1.5. WinSCP

WinSCP je správce souborů a FTP a SFTP klient sloužící ke správě složek na vzdáleném serveru. Jeho hlavní funkcí je přenos souborů a složek mezi počítačem uživatele a vzdáleným serverem. [25]

3.2. Použitý hardware

Jediným hardwarem, který používá experimentátor přímo, je vlastně pouze počítač, ze kterého zadává simulované procesy do MetaCentra.

MetaCentrum je sestava superpočítačů, výpočetních clusterů a gridů⁸. Je to tedy také hardware, ale experimentátor se s ním nikdy nesetká přímo. Komunikuje s ním pouze za pomoci příkazového řádku programu CygWin nebo jej spravuje pomocí programu WinSCP. [26]

3.3. Spouštění výpočtů

Aby bylo možné samotný proces simulace spustit v prostředí MetaCentra je zapotřebí několik kroků k přípravě simulovaného souboru. K tomuto používáme výše zmíněný software.

Prvním krokem je vymodelování molekuly požadovaného alkoholu v programu ACD/ChemSketch. Ovládání programu je intuitivní a navíc je program schopen molekulu alkoholu vykreslit ve 3D grafice, kde zohlední délky vazeb a rovnovážné

⁸ výpočetní rozvodné soustavy

velikosti vazebných a torzních úhlů. Program dokáže vytvořenou strukturu exportovat do řady chemických formátů, žádný z nich ale není přímo použitelný programem TINKER. Molekulu jsme tedy vyexportovaly ve formátu .mol. přestože ani tento formát nesplňuje naše požadavky.

Dalším krokem je konverze vytvořeného formátu pomocí konvertoru chemických formátů Open Babel. Tento program převede soubor s koncovkou .mol do formátu .pdb, který už lze importovat do programu TINKER.

Nepostradatelným mezikrokem před vlastní simulací je přiřazení typů atomů k jednotlivým atomům alkoholu. K vytvořené molekule se správně přiřazenými typy atomů se pomocí „home-made“ programu přidá box tvořený molekulami vody. Vznikne tím tedy základná buňka s jednou molekulou alkoholu obklopenou předem zadaným počtem molekul vody.

V programovém balíku TINKER, kde se již pracuje se souborem v jeho nativním formátu .xyz, se provede proces minimalizace potenciální energie. Tento krok je nezbytný vzhledem k tomu, že při přidání molekul vody k molekule alkoholu mohou nastat překryvy, které mohou vést k problémům při molekulárně dynamických simulacích. Minimalizaci provádíme pomocí programu minimize.x, který je součástí balíku TINKER a který najde pro daný systém stav s minimální potenciální energií a tím překryvy vyloučí. Vlastní molekulárně dynamickou simulaci provádíme pomocí programu dynamic.x.

Spustitelné verze programů tvořících balík TINKER byly zkompileovány pomocí skriptů poskytovaných autory tohoto balíku spolu se zdrojovými kódy. Před vlastními simulacemi jsme provedli srovnání programů zkompileovaných pomocí dvou různých kompilátorů, GNU g77 a PGI. První z těchto kompilátorů je svobodný software, který je volně šiřitelný. Druhý je komerční, ale pro uživatele MetaCentra je k dispozici. Ukázalo se, že spustitelná verze získaná pomocí PGI byla cca o 35 % rychlejší. Další výhodou se ukázalo, že tato verze je schopná běžet na 64- i 32-bitových strojích.

Pro spouštění programů v prostředí MetaCentra se používá pořadový systém PBS, který podle experimentátorem odhadnuté délky procesu řadí zahájené úlohy do front, přičemž úlohy s kratší dobou běhu mají vyšší prioritu než úlohy, které běží déle. Samotný běh simulace se provádí nepřímo pomocí příkazu, který může mít například tvar:

```
qsub -q long -l nodes=1:x86_64 tinkер.sh
```

Příkaz qsub požádá o výpočetní zdroje. Parametr -q určuje frontu do jaké se bude proces řadit, přičemž existují tři základní fronty, short – úlohy do 2 hodin, normal – úlohy do 24 hodin a long – úlohy do 30 dnů (stejně jako v tomto případě). Další parametr -l s příkazem nodes určuje na kolika uzlech má proces běžet (v tomto případě jeden). Položka za dvojtečkou určuje vlastnosti samotného počítače, kdy v našem případě byl zvolen stroj pro běh 64-bitových aplikací. Poslední položkou je skript, který obsahuje všechny potřebné údaje pro spuštění a běh procesu. Skript má v našem případě formu (řádky jsou pro lepší orientaci očíslované):

```

1  #!/bin/sh
2  home0=pestuka@nympha.zcu.cz
3  pwd0=6_hexanol_1000
4  echo $HOSTNAME
5  echo $(pwd)
6  dir=tmp_$$
7  echo $dir
8  scp -r $home0:$pwd0 $dir
9  cd $dir
10 time ./dynamic.x 6_hexanol_1000.xyz 1000000
    1.0 0.1 4 300. 1. > out.dat
11 cd ..
12 scp -r $dir $home0:$pwd0
13 rm -fr $dir

```

První řádek značí začátek skriptu. Druhý řádek definuje domovský adresář a stroj, z něhož je úloha spouštěna; v našem příkladu se jedná o čelní uzel clusteru nympha, který je umístěn na Západočeské Universitě. Na tomto clusteru byla počítána naprostá většina úloh této práce. Jde o stroje se dvěma procesory quadcore Xeon E5472 (3 GHz, 12MB cache). Třetí řádek ve skriptu popisuje cestu k pracovnímu adresáři. Následující řádky, začínající příkazem `echo` slouží k vypsání proměnných výpočtu do výstupního souboru. Šestý řádek vytvoří dočasný adresář `tmp`. Osmý řádek začínající příkazem `scp` zkopíruje vstupní data do dočasného pracovního adresáře. Řádky s čísly 11-13 převedou výsledky zpět do domovského adresáře a zároveň vymažou mezivýsledky. Nejdůležitějším řádkem ve skriptu je řádek číslo 10, který popisuje příkaz pro vlastní spuštění molekulárně dynamické simulace.

Protože zápis obsahuje všechny zásadní informace k simulaci, je vhodné popsat si jej nyní detailněji. Příkaz `./dynamic.x` uvádí, který program bude spuštěn. Dalšími položkami jsou parametry řídící běh výpočtu, po řadě název vstupního souboru, počet dynamických kroků, délka časového kroku, frekvence zápisu mezivýsledků, volbu statisticko-mechanického souboru a teplotu a tlak simulace. Vstupní soubor je soubor ve formátu `.xyz`, který obsahuje informace o simulovaném systému (souřadnice jednotlivých atomů, jejich typy a vzájemné propojení chemickými vazbami). Všechny úlohy v rámci této práce jsme spouštěli nejprve na 500 000 kroků o délce 1 fs, aby došlo k rozmíchání, a poté byla úloha spuštěna na dvojnásobný počet kroků (v tomto případě tedy 1 000 000). Čas mezi vypisováním výsledků jsme volili 100 fs = 0,1 ps, simulace jsme prováděli v izotermně-izobarickém souboru (tomu odpovídá kód 4) při teplotách $T=300$ K či $T=350$ K a požadovaném tlaku $P=1$ bar. Znak `>` a název datového souboru popisují, že výstupní data budou zapsána do tohoto souboru.

V této práci bylo studováno chování pro některé alkoholy. Konkrétně to byly; methanol, ethanol, n-propanol, n-butanol, n-pentanol a n-hexanol v systémech obsahujících navíc 500 a 1000 molekul vody. V případě methanolu a hexanolu byly provedeny i simulace s nižším počtem molekul vody a to 300 a 400. Silové působení bylo popsáno pomocí parametrů silového pole OPLS-AA. [27 – 33] Pro typy atomů vyskytující se v uvažovaných alkoholech jsou parametry silového pole shrnuty v tabulce 1. Pro molekuly vody jsme použili model TIP3P; nevazebné parametry tohoto modelu

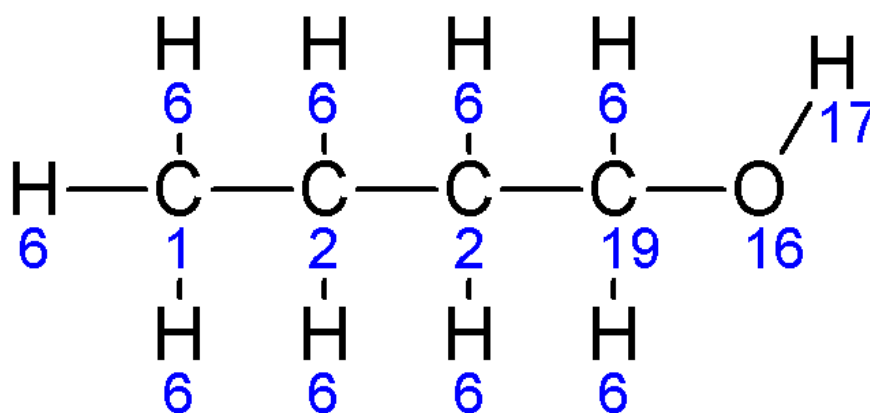
jsou uvedeny v tabulce 2. Pro interakce mezi různými typy atomů byla použita tzv. Lorentz-Berthelotova kombinační pravidla [14]:

$$r_0^{ab} = \frac{1}{2}(r_0^a + r_0^b) \quad (25)$$

$$u_m^{ab} = (u_m^a \cdot u_m^b)^{\frac{1}{2}} \quad (26)$$

Tabulka 1: Přehled interakčních parametrů pro atomy vyskytující se v uvažovaných alkoholech. Hodnoty parciálních nábojů q jsou vyjádřeny v elementárních nábojích.

Typ atomu	popis a označení atomu	r_0 [Å]	u_m [kcal/mol]	q
19	CT: CH2 a CH3 v alkoholech	3,50	0,066	0,145
17	HO: HO v alkoholech	0	0	0,418
16	OH: OH v alkoholech	3,12	0,170	-0,680
6	HC: HR v alkanech	2,50	0,030	0,060
2	CT: R2CH2 v alkanech	3,50	0,066	-0,120
1	CT: RCH3 v alkanech	3,50	0,066	-0,180



Obr. 4 Označení typů atomů na příkladu butanolu.

Tabulka 2: Přehled interakčních parametrů pro TIP3P model vody. Hodnoty parciálních nábojů q jsou opět vyjádřeny pomocí elementárních nábojů.

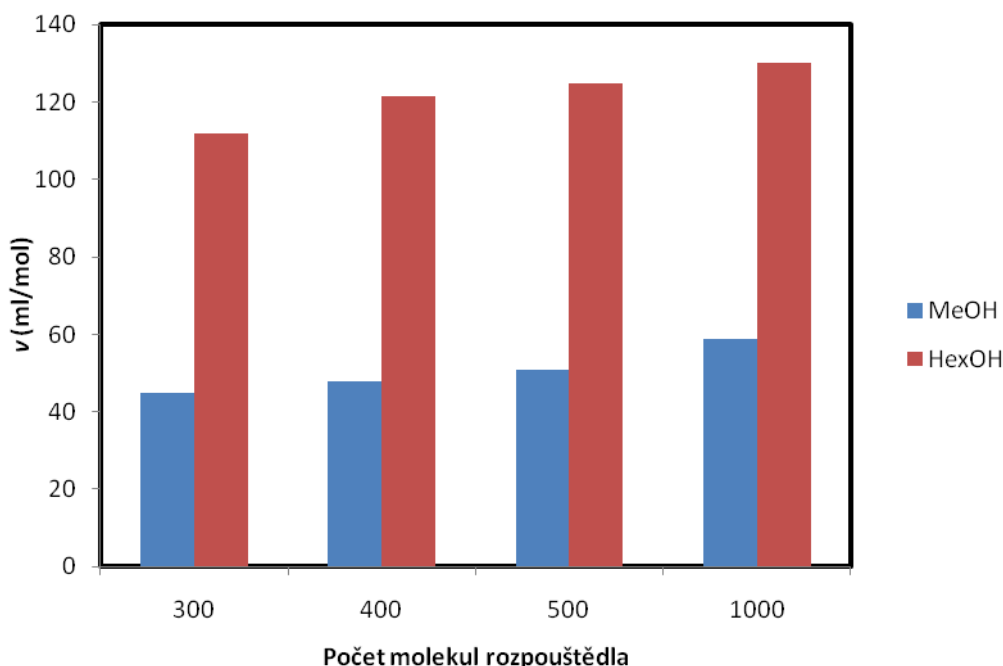
Číslo atomu	popis a označení atomu	r_0 [Å]	u_m [kcal/mol]	q
186	OW: O ve vodě (TIP3P)	3,151	0,152	-0,834
187	HW: H ve vodě (TIP3P)	0	0	0,417

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

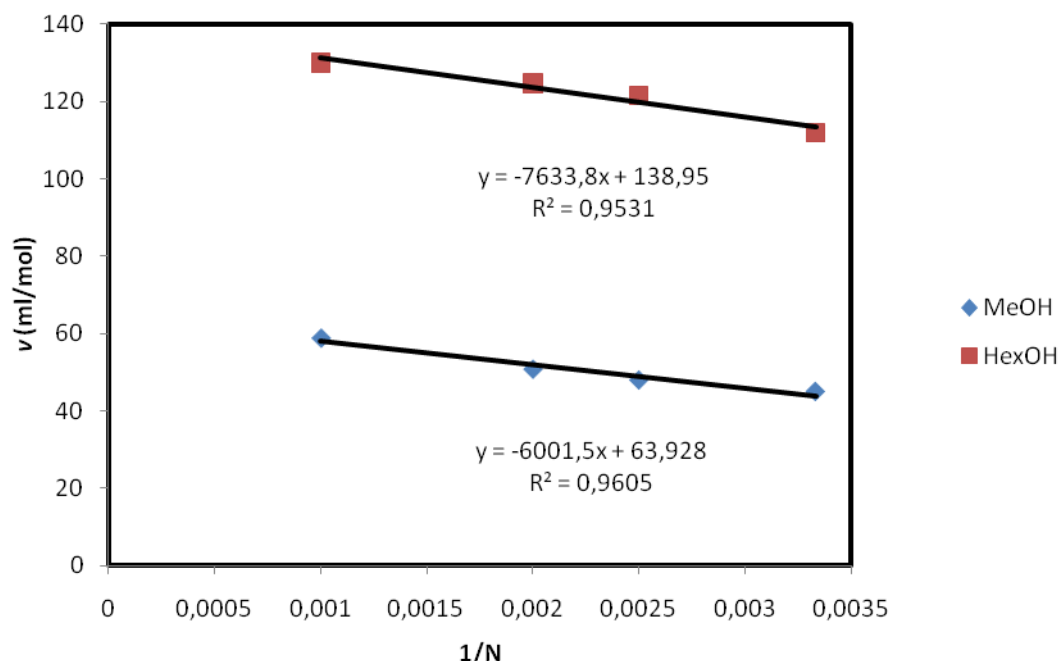
V rámci této práce jsme prováděli molekulárně dynamické simulace systémů obsahujících jednu molekulu alifatického alkoholu a různý počet molekul vody. Jednou ze sledovaných veličin představoval parciální molární objem, který byl počítán z rozdílu objemu simulačního boxu systému obsahujícího molekulu alkoholu a objemu simulačního boxu obsahujícího pouze molekulu vody. V průběhu práce se ukázalo, že tato hodnota závisí na počtu molekul vody zahrnutých do simulace.

Hodnoty získané pro methanol a hexanol v systémech s různým počtem molekul vody jsou znázorněny v grafu na obrázku 5. Z grafu je patrné, že parciální molární objem se s rostoucím počtem molekul vody mírně zvyšuje.

Na obrázku 6 je vynesena závislost parciálního molárního objemu na převrácené hodnotě počtu molekul vody v souboru, opět pouze pro methanol a hexanol. Z grafu je patrná dobrá lineární závislost mezi těmito veličinami. Extrapolací na nulovou hodnotu $1/N$ jsme získali hodnoty, které odpovídají parciálnímu molekulárnímu objemu při nekonečném zředění. Z hodnot neurčitosti úseku a směrnice této závislosti jsme zjistili, že neurčitost takto získaných výsledků bude v řádu jednotek ml/mol. Pro ostatní studované alkoholy jsme prováděli simulace pouze v systémech obsahujících 500 a 1000 molekul vody. Limitní parciální molární objem byl pak stanoven pouze ze dvou bodů. Tyto hodnoty jsou shrnuty v tabulce 3 a graficky znázorněny na obrázku 7.



Obr. 5 Srovnání parciálních molárních objemů pro methanol a hexanol v závislosti na počtu molekul vody v systému.

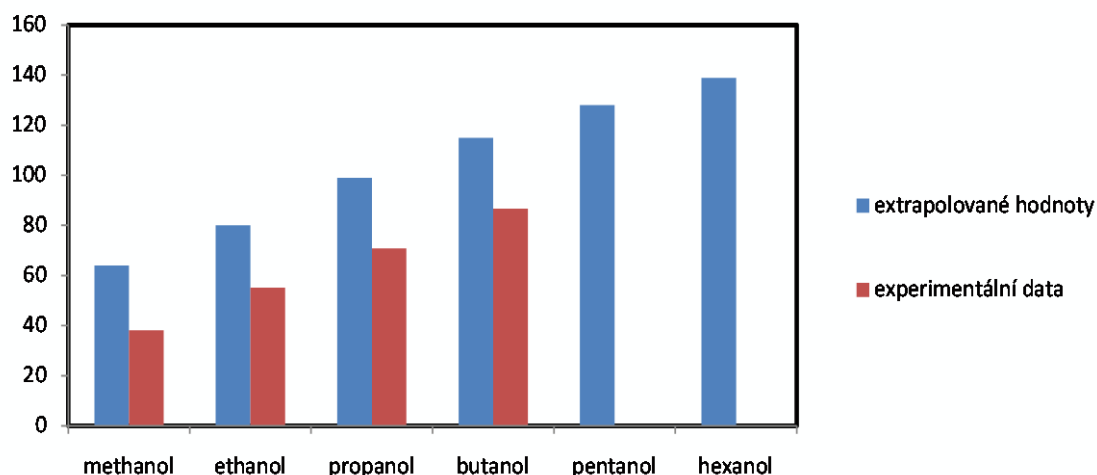


Obr. 6 Závislost simulovaných hodnot parciálního molárního objemu na převrácené hodnotě počtu molekul vody pro methanol a hexanol.

V tabulce 3 je uvedeno i srovnání s experimentálními hodnotami [34, 35]. Z tohoto porovnání je patrné, že simulované a experimentální hodnoty se značně odlišují. Je však patrný obdobný trend v nárůstu parciálního molekulárního objemu se vzrůstající velikostí molekuly alkoholu. Dokonce i absolutní velikost tohoto nárůstu je srovnatelná ($\Delta v \approx 16$ ml/mol na jednu CH_2 skupinu). Je zajímavé, že jak model TIP3P pro vodu tak i OPLS-AA potenciálové pole pro alkoholy dávají poměrně kvalitní předpověď molárních objemů (hustot), v případě roztoku alkoholu ve vodě však dochází k značným odchýlkám. Vzhledem k tomu, že simulace hodnotu parciálního molárního objemu nadhodnocují, můžeme usuzovat, že přitažlivé interakce mezi molekulami alkoholu a vody jsou podhodnoceny, případně síly odpudivé jsou nadhodnoceny.

Tabulka 3: Přehled parciálních molárních objemů pro alkoholy v různém počtu molekul vod a extrapolovaná hodnota a experimentální data.

alkohol	parciální molární objem [ml/mol]					experimentální data
	300 molekul vody	400 molekul vody	500 molekul vody	1000 molekul vody	extrapolovaná hodnota	
methanol	45	48	51	59	64 ± 2	38,22
ethanol	-	-	55	67	80	55,16
propanol	-	-	68	84	99	70,88
butanol	-	-	100	107	115	86,70
pentanol	-	-	112	120	128	-
hexanol	112	122	125	130	139 ± 3	-



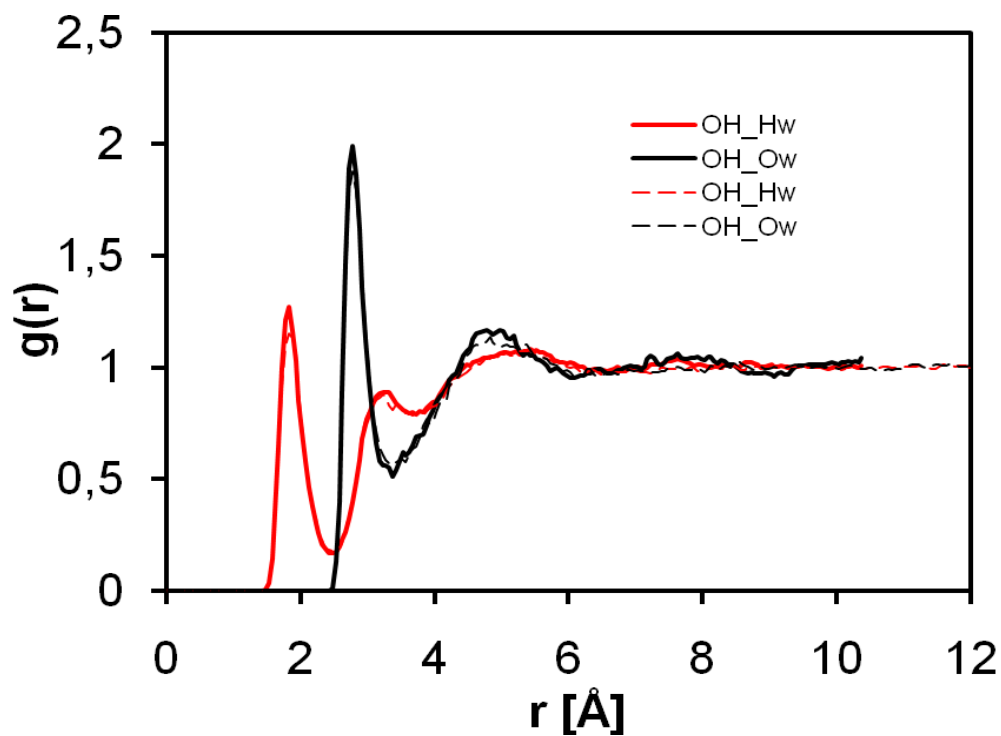
Obr. 7 Extrapolované hodnoty parciálního molárního objemu v nekonečném zředění pro čtyři z šesti studovaných alkoholů a porovnání s experimentálními daty u methanolu, ethanolu, propanolu a butanolu.

V další části této práce jsme se zabývali rovněž uspořádáním molekul vody v okolí jednotlivých částí molekul alkoholu. K popisu lokální struktury jsme použili formalismus radiálních distribučních funkcí [14].

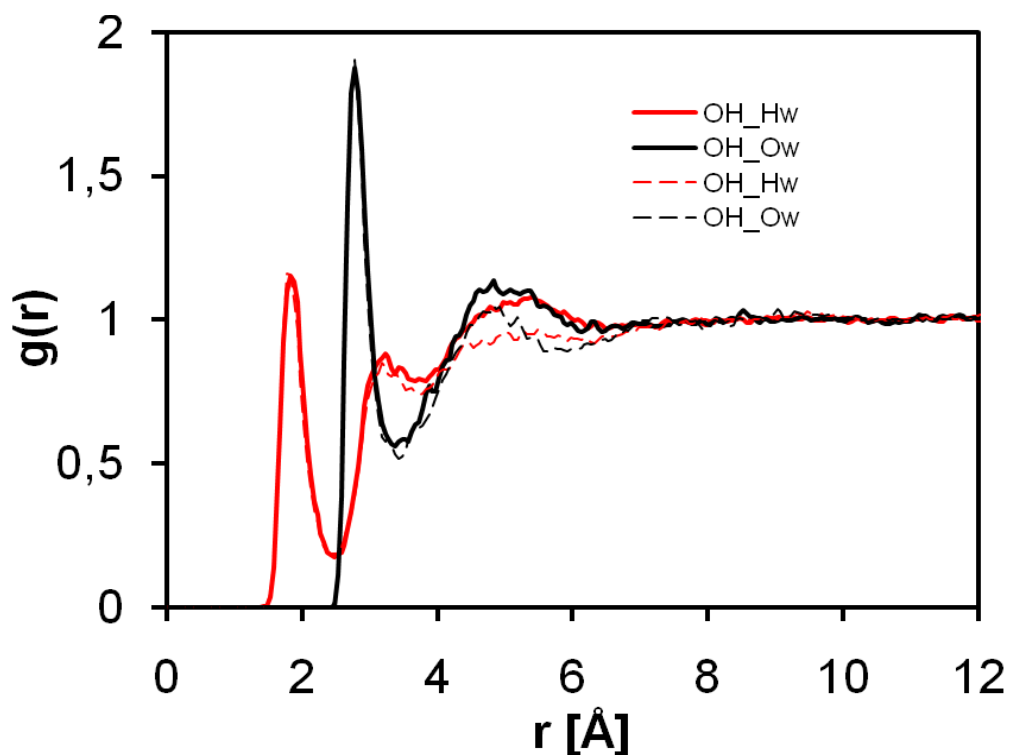
Na obrázku 8 je porovnán průběh radiální distribuční funkce mezi kyslíkovým atomem hydroxylové skupiny (OH) a kyslíkovým (Ow) resp. vodíkovým atomem (Hw) molekuly vody získaných při použití zahrnutí 300 a 1000 molekul vody. Zatímco v případě parciálního molárního objemu jsme viděli mezi těmito systémy změny v řádu desítek procent, tak na průběhu radiální distribuční funkce jsou patrné pouze minimální odchylky.

V obrázku 9 je srovnání téže radiální distribuční funkce pro případ ethanolu a hexanolu s 1000 molekulami vody. Plné silné čáry zobrazují výsledky pro ethanol, tenké přerušované výsledky pro hexanol; červené čáry ukazují radiální distribuční funkce k vodíkovému atomu vody a černé vzhledem ke kyslíkovému atomu molekuly vody. Toto značení je dodržováno v obrázcích 9 – 12. Opět nejsou patrné výrazné rozdíly mezi jednotlivými alkoholy. V případě hexanolu můžeme pozorovat mírný pokles v oblasti druhého maxima (kolem $r \approx 5 \text{ \AA}$).

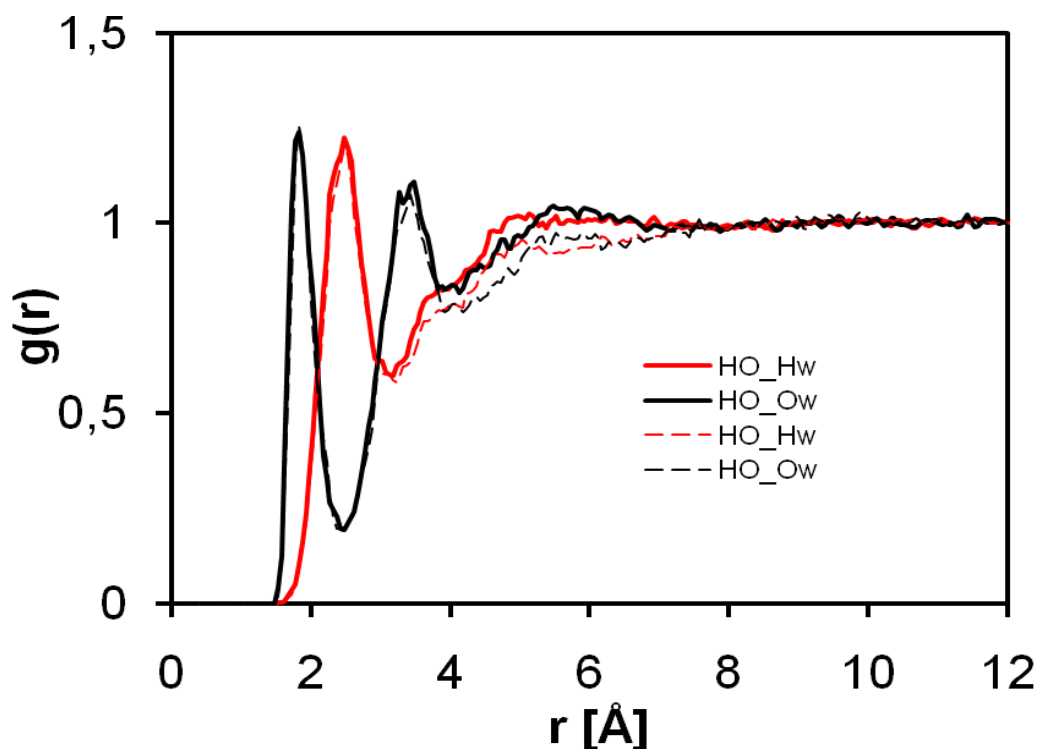
Obdobné srovnání pro radiální distribuční funkce vzhledem k vodíkovému atomu hydroxylové skupiny je znázorněno na obrázku 10. Z těchto grafů je patrné, že mezi hydroxylovou skupinou a molekulami vody dochází ke specifickým přitažlivým interakcím (tvorba vodíkových vazeb). Na obrázku 9 je vidět, že na obou radiálních distribučních funkcích je výrazné první maximum. U páru OH – Hw se toto maximum vyskytuje ve vzdálenosti asi o $1 \text{ \AA}$ nižší než u páru OH – Ow. Na obrázku 10 je pořadí maxim prohozeno, přičemž vzdálenost mezi nimi je mírně nižší (cca $0,8 \text{ \AA}$). Tato pozorování jsou v souladu s obecně přijímaným obrazem hydratace, kdy molekuly vody se snaží natáčet vodíkovým atomem k záporně nabitým částem molekul a naopak kyslíkovými atomy ke kladně nabitým částem.



Obr. 8 Radiální distribuční funkce mezi kyslíkovými atomy hydroxylové skupiny a atomy vody pro ethanol v systému obsahujícím 300 (tučné plné čáry) a 1000 (tenké přerušované čáry) molekul vody.



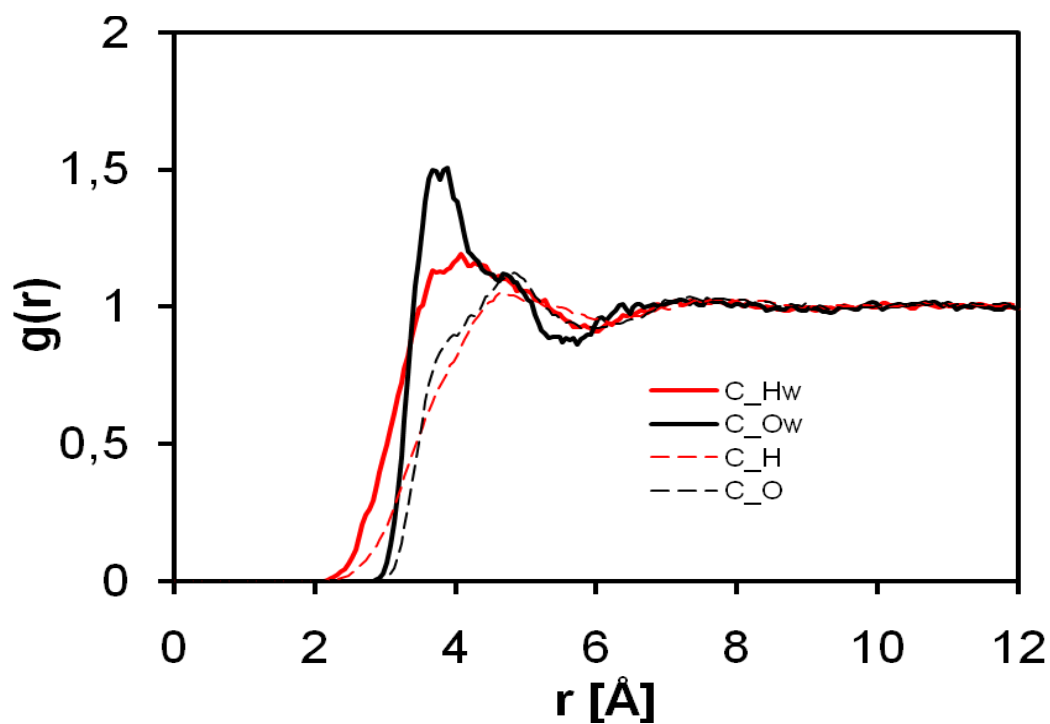
Obr. 9 Srovnání radiálních distribučních funkcí mezi hydroxylovým kyslíkem a atomy vody pro ethanol a hexanol.



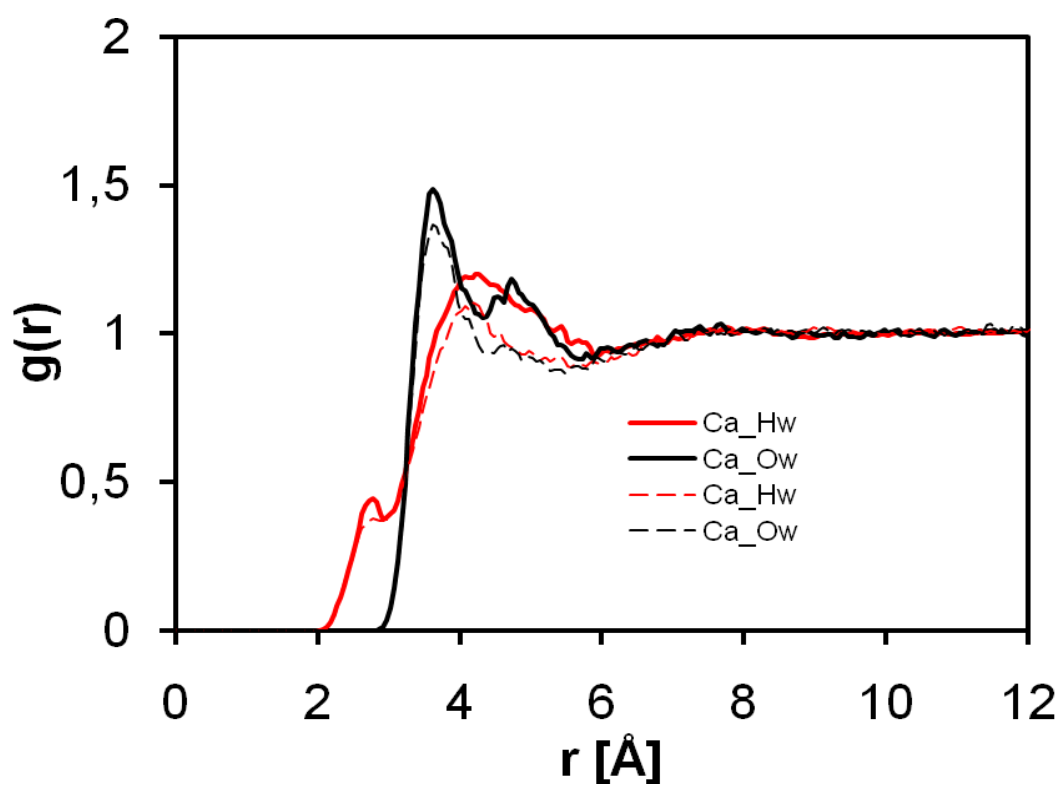
Obr. 10 Srovnání radiálních distribučních funkcí mezi vodíkem hydroxylové skupiny a atomy vody pro ethanol a hexanol

Na obrázcích 11 a 12 je ukázán průběh radiálních distribučních funkcí mezi uhlíkovými atomy a atomy molekuly vody. Na obrázku 11 je znázorněn průběh pro atomy uhlíku, na které není přímo vázána hydroxylová skupina. V důsledku toho nesou tyto atomy malý záporný parciální náboj (-0,12 resp. -0,18 elementárního náboje). Tyto atomy nevykazují tedy žádnou významnou interakci s molekulami vody. V důsledku toho je první maximum poměrně nevýrazné a další lokální maxima nejsou vůbec patrná. Z grafu je dále patrné, že molekuly vody se v okolí těchto uhlíkových atomů nijak preferovaně neorientují (polohy prvních maxim na funkcích vzhledem k atomům Ow a Hw jsou ve stejné vzdálenosti). Na rozdíl od tohoto typu uhlíkových atomů mají uhlíky vázané přímo na hydroxylovou skupinu kladný parciální náboj. V obrázku 12 je vidět jakési ne příliš výrazné maximum ve vzdálenosti kolem 3 Å na radiální distribuční funkci pro pár Ca – Hw. S ohledem na skutečnost, že oba tyto atomy nesou parciální kladný náboj, můžeme usuzovat, že toto maximum není způsobeno vzájemným přímým přitahováním mezi těmito atomy, ale bude spíše důsledkem napoutání molekuly vody na kyslíkový atom sousedící hydroxylové skupiny.

Na obrázku 11 si lze dále všimnout výraznějšího rozdílu v průběhu jednotlivých funkcí pro ethanol a hexanol. V případě hexanolu dochází k posunu prvního maxima k vyšším hodnotám vzdálenosti a k poklesu výše maxima, což je způsobeno horší přístupností methylenových skupin v důsledku tvorby zbalenějších konformací.

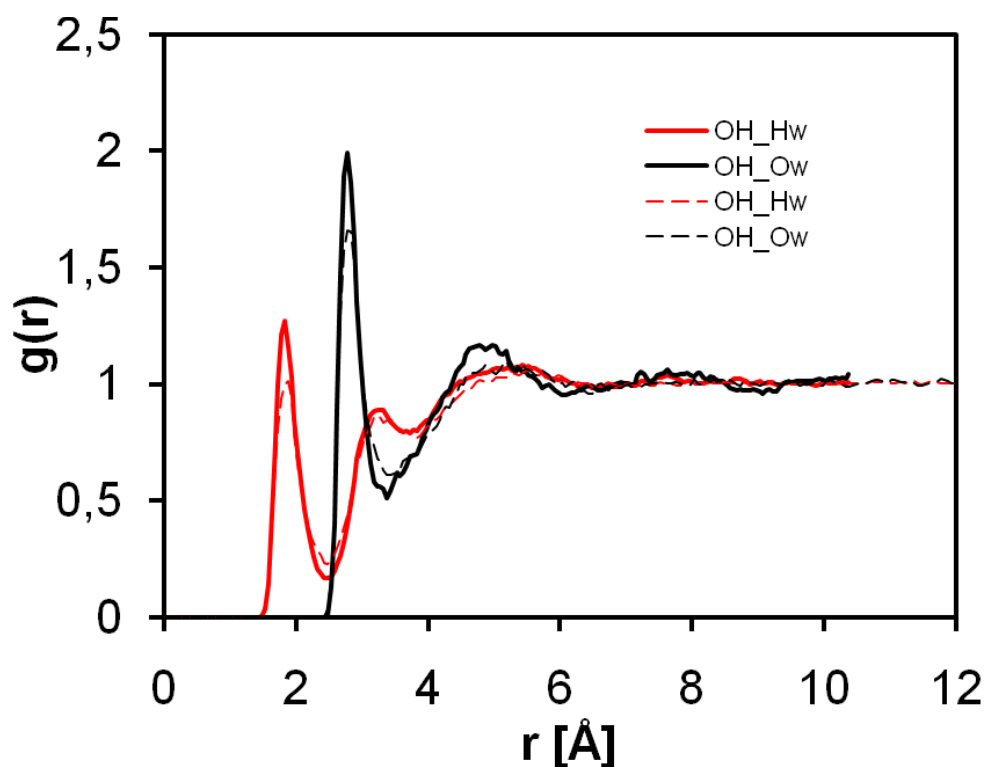


Obr. 11 Srovnání radiálních distribučních funkcí mezi ostatními uhlíkovými atomy (atom typu 1 a 2) a atomy vody pro ethanol a hexanol

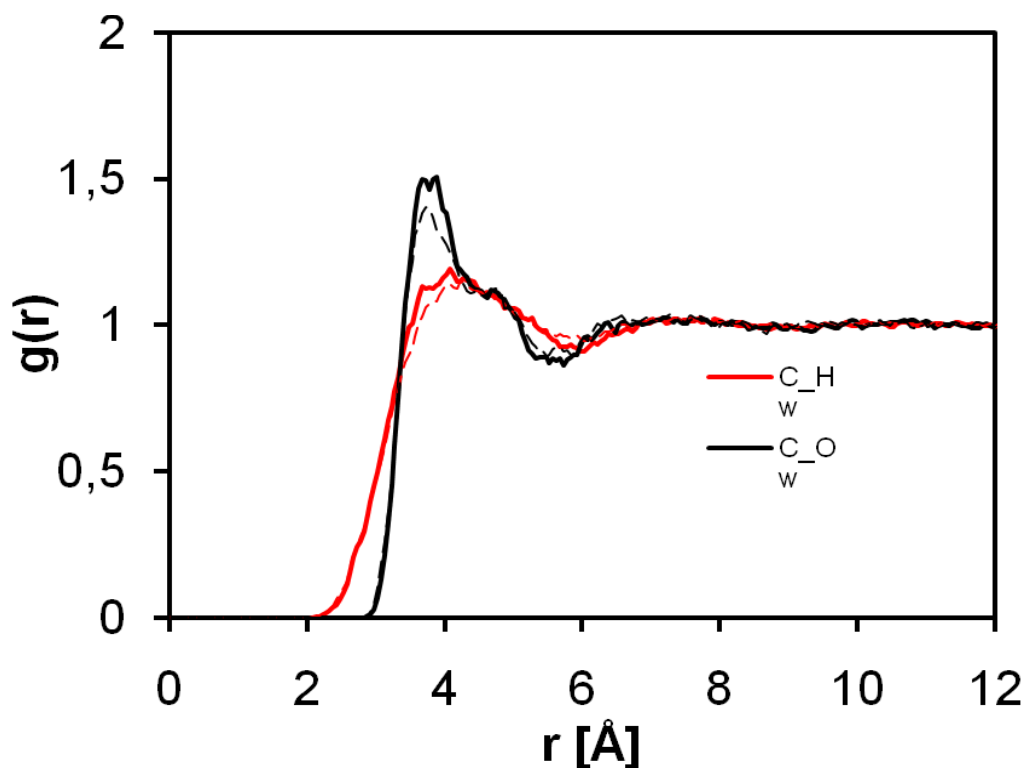


Obr. 12 Srovnání radiálních distribučních funkcí mezi uhlíkem vázaným k hydroxylové skupině (atom typu 19) a atomy vody pro ethanol a hexanol

Na obrázcích 13 a 14 je ukázáno srovnání průběhů radiálních distribučních funkcí OH – W a C – W při teplotách $T = 300\text{ K}$ a $T = 350\text{ K}$. Z grafů není patrný příliš velký rozdíl. Na základě jiných prací [36] bychom předpokládali, že průběh radiální distribuční funkce v okolí atomů tvořících specifickou interakci s molekulami vody se s rostoucí teplotou bude měnit podstatně méně výrazně než v okolí nepolárních skupin. Toto jsme však nepozorovali.



Obr. 13 Srovnání radiálních distribučních funkcí mezi hydroxylovými kyslíky a atomy vody pro ethanol při $T = 300\text{ K}$ (plné tučné) a pro $T = 350\text{ K}$ (tenké přerušované).



Obr. 14 Srovnání radiálních distribučních funkcí mezi nepolárními uhlíkovými atomy a atomy vody pro ethanol při $T = 300K$ (plné tučné) a pro $T = 350K$ (tenké přerušované).

5. ZÁVĚR

Tato bakalářská práce byla soustředěna na modelování vodných roztoků prvních šesti alifatických alkoholů a následně jejich molekulárně dynamickou simulaci. Tyto modely byly simulovány nejprve pro nižší obsah molekul vody (300, 400 a 500). Tyto se však v průběhu práce ukázaly jako nedostačující a tak byly vytvořeny systémy obsahující 1000 molekul vody. Přestože počet molekul vody v tomto systému je značný, ukázalo se, že ani tento systém neodpovídá přesně podmínkám nekonečného zředění a hodnoty parciálního molárního objemu musely být extrapolovány.

U studovaných modelů jsme pozorovali interakce mezi jednotlivými atomy tvořícími molekuly alkoholů a atomy vody. Dalšími studovanými vlastnostmi byly radiální distribuční funkce, které popisují rozdělení vzdáleností jednotlivých atomů od sebe.

Hodnoty parciálního molárního objemu pro jednotlivé alkoholy narůstaly podle předem předpokládaného trendu, který je v souladu s experimentálními daty. Jejich absolutní hodnoty se však od experimentálních dat podstatně liší.

6. POUŽITÉ ZDROJE

- [1] HORA, Petr. *Molekulární dynamika v materiálovém výzkumu* [online], 200?. 36 s. Habilitační přednáška. Ústav termomechaniky AV ČR. Dostupné z WWW: <http://www.cdm.cas.cz/publications/hora/ph_habl_sld.pp4.pdf>.
- [2] BOUBLÍK, Tomáš. *Statistická termodynamika*. Vydání 1. Praha: Academia, 1996. 199 s. ISBN 80-200-0566-8.
- [3] OPATRŇÝ, Tomáš. *Mikrokanonický ensemble* [online]. Olomouc, 2005. 7 s. Oborová práce. Univerzita Palackého v Olomouci. Dostupné z WWW: <<http://www.ktf.upol.cz/tom/statfyz/predn2-Ensemble.pdf>>.
- [4] SVOZIL, Daniel. *Úvod do molekulové dynamiky* [online]. 200?. 24 s. Oborová práce. Vysoká škola Chemicko-Technologická v Praze. Dostupné z WWW: <http://ich.vscht.cz/~svozil/lectures/vscht/2008_2009/mm/mm7.ppt>.
- [5] MACHÁČEK, Jan. *Molekulová dynamika alkalicko-křemičitých skel* [online]. Praha, 2001. 109 s. Diplomová práce. Vysoká škola Chemicko-Technologická v Praze. Dostupné z WWW: <www.vscht.cz/sil/sem/publications/machacek-msc-thesis.pdf>.
- [6] OHNO, Kaoru; ESFARJANI, Keivan; KAWAZOE, Yoshiyuki. *Computational materials science : from ab initio to Monte Carlo methods* [online]. Vydání 1. Germany : Springer, 1999. Dostupné z WWW: <http://www.google.com/books?hl=cs&lr=&id=4ErN_IfEN-oC&oi=fnd&pg=PA1&dq=K.+Ohno,+K.+Esfarjani,+Y.+Kawazoe,+Computational+Materials+Science,+From+Ab&ots=L4Fo0l9tT-&sig=gccpgxh2uelKFChy6DfVNbZh_3g#v=onepage&q=K.%20Ohno%2C%20K.%20Esfarjani%2C%20Y.%20Kawazoe%2C%20Computational%20Materials%20Science%2C%20From%20Ab&f=false>. ISBN 3-540-63961-6.>
- [7] BARTOVSKÁ, Lidmila; ŠIŠKOVÁ, Marie. *Co je co v povrchové a koloidní chemii* [online]. Vydání 1. Praha: Vydavatelství VŠCHT Praha, 200?. Dostupné z WWW: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/>.
- [8] ALLEN, M.P.; TILDESLEY, D.J. *Computer simulation of liquids*. 1. Oxford : Clarendon Press, 1991. 385 s. ISBN 0-19-855375-7.
- [9] HUML, Karel; VONDRÁŠEK, Jan. *Tři přístupy k počítačovému modelování struktury. Materials Structure*. 2000, ročník 7., číslo 1, s. 10-15. Dostupný také z WWW: <<http://www.xray.cz/ms/bul2000-1/huml.pdf>>.
- [10] ALDER, BJ; WAINWRIGHT, TE. *PHASE TRANSITION FOR A HARD SPHERE SYSTEM. JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*. 1957, 27, 5, s. 1208-1209.

- [11] GIBSON, JB; GOLAND, AN; MILGRAM, M. *DYNAMICS OF RADIATION DAMAGE. PHYSICAL REVIEW*. 1960, 120, 4, s. 1229-1253.
- [12] RAHMAN, A. *CORRELATIONS IN MOTION OF ATOMS IN LIQUID ARGON. PHYSICAL REVIEW A-GENERAL PHYSICS*. 1964, 136, 2A, s. A405-&.
- [13] VERLET, L. *COMPUTER EXPERIMENTS ON CLASSICAL FLUIDS .I. THERMODYNAMICAL PROPERTIES OF LENNARD-JONES MOLECULES. PHYSICAL REVIEW*. 1967, 159, 1, s. 98-&.
- [14] NEZBEDA, Ivo; KOLAFA, Jiří; KOTRLA, Miroslav. *Úvod do počítačových simulací : Metody Monte Carlo a molekulární dynamiky*. 2. upravené vydání. Praha : Karolinum, 2003. 204 s. ISBN 80-246-0649-6.
- [15] PETKOV, Valeri; LE ROUX, Sébastien. *I.S.A.A.C.S.* [online]. Central Michigan University : 200?, 2010 [cit. 2010-05-14]. *Periodic boundary conditions*. Dostupné z WWW: <<http://isaacs.sourceforge.net/phys/pbc.html>>.
- [16] NOVÁK, Josef P. *Termodynamické vlastnosti plynů* [online]. Praha: Vydavatelství VŠCHT Praha, 2007 [cit. 2010-05-15]. Dostupné z WWW: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-978-80-7080-003-4/pages-img/>. ISBN 978-80-7080-003-4.
- [17] ATKINS, Peter; DE PAULA, Julio . *Physical Chemistry*. 8. vydání. Oxford : Oxford University Press, 2006 [cit. 2010-05-17].
- [18] ZUSKOVÁ, Iva. *Fyzikální chemie I* [online]. Praha : [s.n.], 200? [cit. 2010-05-15]. APLIKACE I. a II. VĚTY TERMODYNAMIKY NA FYZIKÁLNÍ A CHEMICKÉ PŘEMĚNY A SYSTÉMY V ROVNOVÁZE, s. Dostupné z WWW: <http://web.natur.cuni.cz/~zuskova/td2a_sn.pdf>.
- [19] DRAŠAR, Pavel. *ACD/ChemSketch : Kreslení chemických struktur a grafiky* [online]. 1. Praha 6 : SciTech, 2001 [cit. 2010-05-15]. Dostupné z WWW: <<http://www.vscht.cz/lam/new/chemskCZ.pdf>>. ISBN 80-902290-0-X.
- [20] ACD/Labs.com [online]. 2010 [cit. 2010-05-15]. ACD/ChemSketch. Dostupné z WWW: <http://www.acdlabs.com/products/draw_nom/draw/chemsketch/features.php>.
- [21] Open Babel [online]. 2009 [cit. 2010-05-15]. Open Babel:About. Dostupné z WWW: <http://openbabel.org/wiki/Open_Babel:About>.
- [22] TINKER Molecular Modeling Package [online]. 2010 [cit. 2010-05-15]. TINKER Home Page. Dostupné z WWW: <<http://dasher.wustl.edu/tinker/>>.
- [23] PONDER, Jay William . *Tinker User's Guide* [online]. 1. USA : University of New Mexico, 2004 [cit. 2010-05-15]. Dostupné z WWW: <<http://dasher.wustl.edu/tinker/downloads/guide.pdf>>.

- [24] Cygwin [online]. 2008 [cit. 2010-05-15]. Cygwin. Dostupné z WWW: <<http://www.cygwin.com/>>.
- [25] WinSCP : Free SFTP, FTP and SCP client for Windows [online]. 2009 [cit. 2010-05-15]. WinSCP :: Co je WinSCP. Dostupné z WWW: <<http://winscp.net/eng/docs/lang:cs>>.
- [26] MetaCentrum [online]. 2009 [cit. 2010-05-15]. Projekt MetaCentrum. Dostupné z WWW: <<http://meta.cesnet.cz/cs/about/meta/index.html>>.
- [27] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell and J. Tirado-Rives, *Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids*, J. Am. Chem. Soc., 117, 11225-11236 (1996)
- [28] D. S. Maxwell, J. Tirado-Rives and W. L. Jorgensen, *A Comprehensive Study of the Rotational Energy Profiles of Organic Systems by Ab Initio MO Theory, Forming a Basis for Peptide Torsional Parameters*, J. Comput. Chem., 16, 984-1010 (1995)
- [29] W. L. Jorgensen and N. A. McDonald, *Development of an All-Atom Force Field for Heterocycles. Properties of Liquid Pyridine and Diazenes*, THEOCHEM-J. Mol. Struct., 424, 145-155 (1998)
- [30] N. A. McDonald and W. L. Jorgensen, *Development of an All-Atom Force Field for Heterocycles. Properties of Liquid Pyrrole, Furan, Diazoles, and Oxazoles*, J. Phys. Chem. B, 102, 8049-8059 (1998)
- [31] R. C. Rizzo and W. L. Jorgensen, *OPLS All-Atom Model for Amines: Resolution of the Amine Hydration Problem*, J. Am. Chem. Soc., 121, 4827-4836 (1999)
- [32] M. L. P. Price, D. Ostrovsky and W. L. Jorgensen, *Gas-Phase and Liquid-State Properties of Esters, Nitriles, and Nitro Compounds with the OPLS-AA Force Field*, J. Comput. Chem., 22, 1340-1352 (2001)
- [33] Most parameters distributed with TINKER are from *OPLS and OPLS-AA Parameters for Organic Molecules, Ions, and Nucleic Acids* as provided by W. L. Jorgensen, Yale University, October 1997
- [34] HYNČICA, Pavel; HNĚDKOVSKÝ, Lubomír; CIBULKA, Ivan. Partial molar volumes of organic solutes in water. XII. Methanol(aq), ethanol(aq), 1-propanol(aq), and 2-propanol(aq) at T = (298 to 573) K and at pressures up to 30 MPa. *Journal of Chemistry*. 2004, 34, s. 1095-1103.
- [35] HYNČICA, Pavel; HNĚDKOVSKÝ, Lubomír; CIBULKA, Ivan. Partial molar volumes of organic solutes in water. XIII. Butanols (aq) at temperatures T = 298 K to 573 K and at pressures up to 30 MPa. *Journal of Chemistry*. 2004, 34, s. 1095-1103.

- [36] MAMATKULOV, SI; KHABIBULLAEV, PK; NETZ, RR. Water at hydrophobic substrates: Curvature, pressure, and temperature effects. *Langmiur*. 2004, 20, 11, s. 4756 - 4763.