

Fyzika biopolymerů

Interakce mezi částicemi
Popis pomocí principů molekulové mechaniky

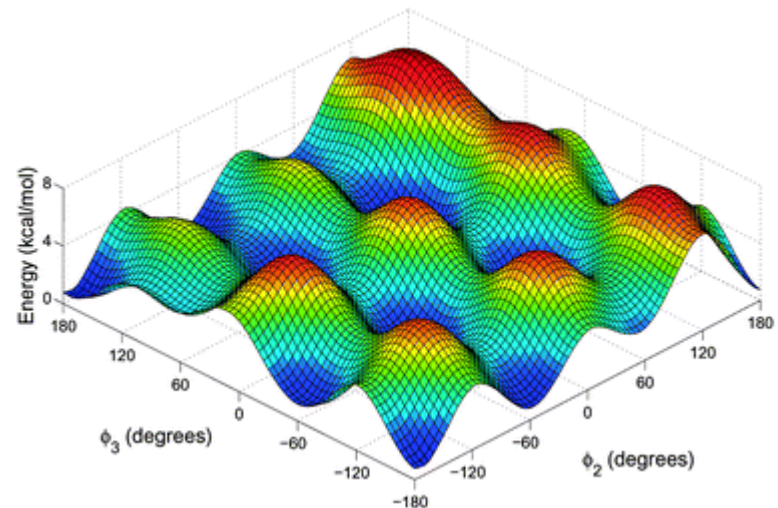
Born-Oppenheimerova aproximace

Separace pohybu elektronů a pohybu jader

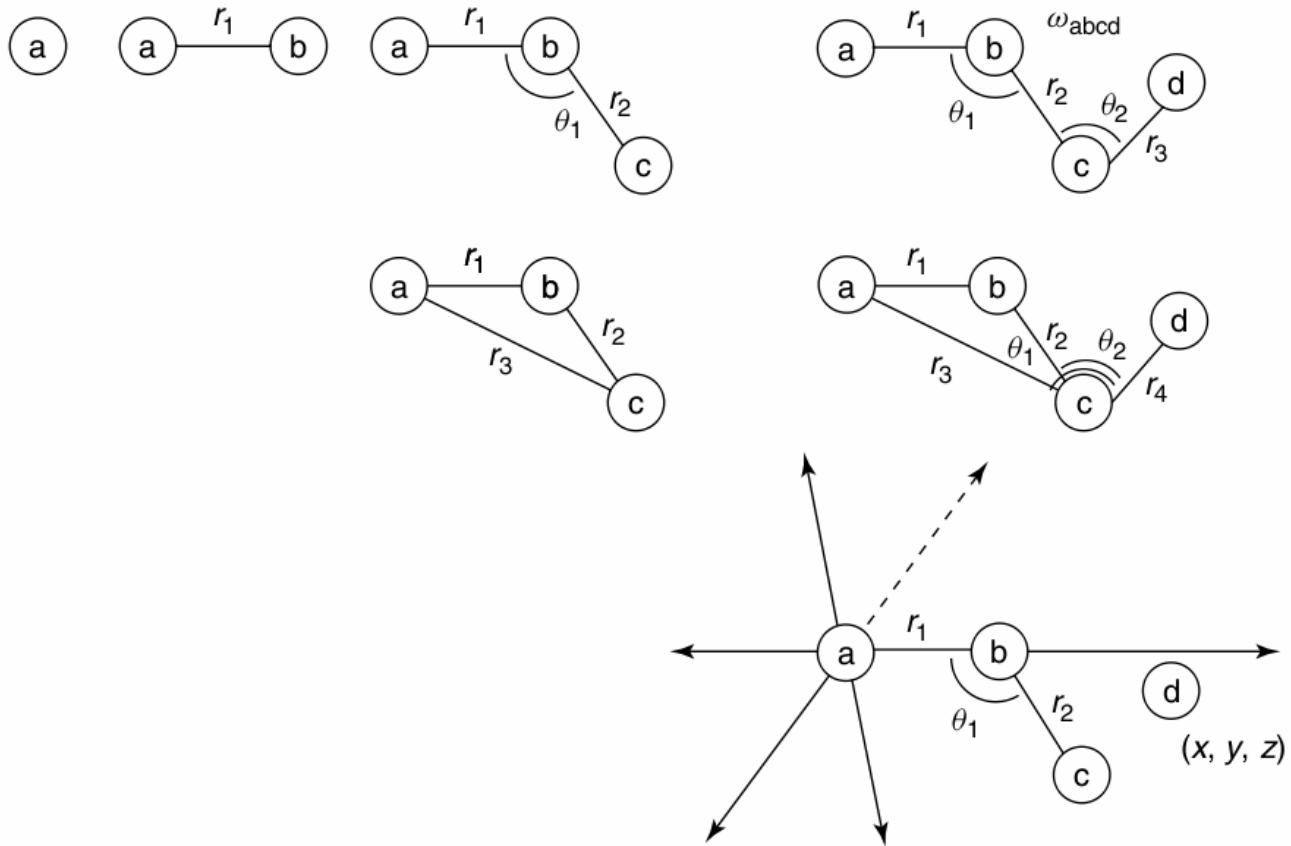
Jako nezávislé proměnné hamiltoniánu jsou pouze elektrony, pozice jader jsou považovány za fixované (jádra jsou mnohem těžší než elektrony, na škále elektronových vibrací se poloha jader mění velmi pomalu)

Koncept hyperplochy potenciální energie (potential energy surface PES) = hyperplocha potenciální energie přes všechna možná uspořádání atomů

Dimenze PES: $3N-6$



Stupně volnosti



I II III IV

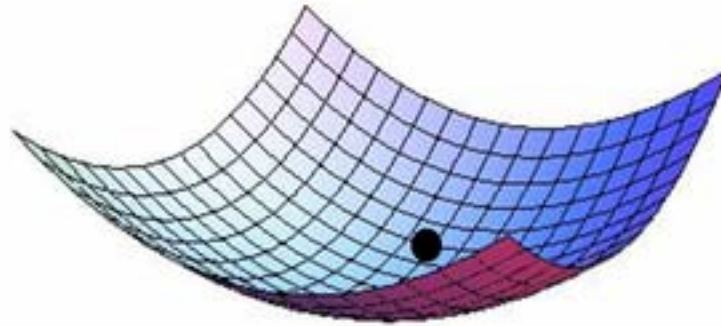
**Počet stupňů volnosti (parametrů nutných k popisu geometrie)
pro systémy s 1, 2, 3 a 4 atomy:**

SV: 0 1 3 6

PES

minimum

$$\frac{\partial E}{\partial q} = 0, \frac{\partial^2 E}{\partial q^2} > 0$$



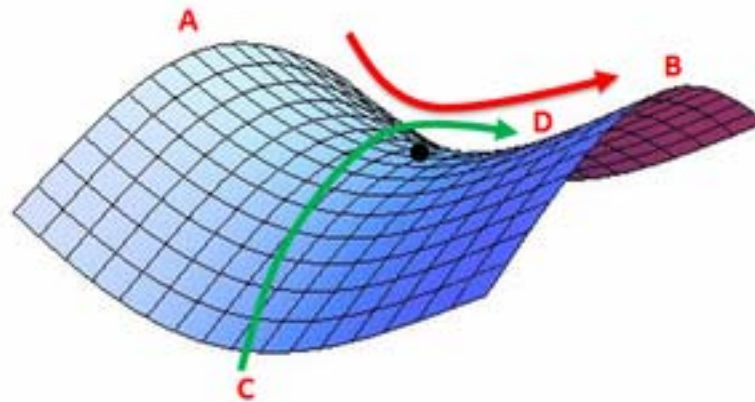
Minima- Black dot placed on the PES shows a minimum energy point. Note how a PES resembles a well around the minimum point.

sedlový bod
(tranzitní stav)

$$\frac{\partial E}{\partial q} = 0, \frac{\partial^2 E}{\partial q^2} > 0$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial q^2} < 0$$

pro q mimo reakční koordinátu
podél reakční koordináty



Saddle Point- Black dot placed on the PES shows a minima along path A-B and a maxima along path C-D. It represents a transition state along path C-D which, in this case, is the reaction coordinate.

Molekulová mechanika

-výpočet struktury a energie molekuly na základě pohybů jader atomů

-elektrony nejsou explicitně zahrnuty (Born-Oppenheimerova aproximace)

-molekula = soubor jader spojených vazbami

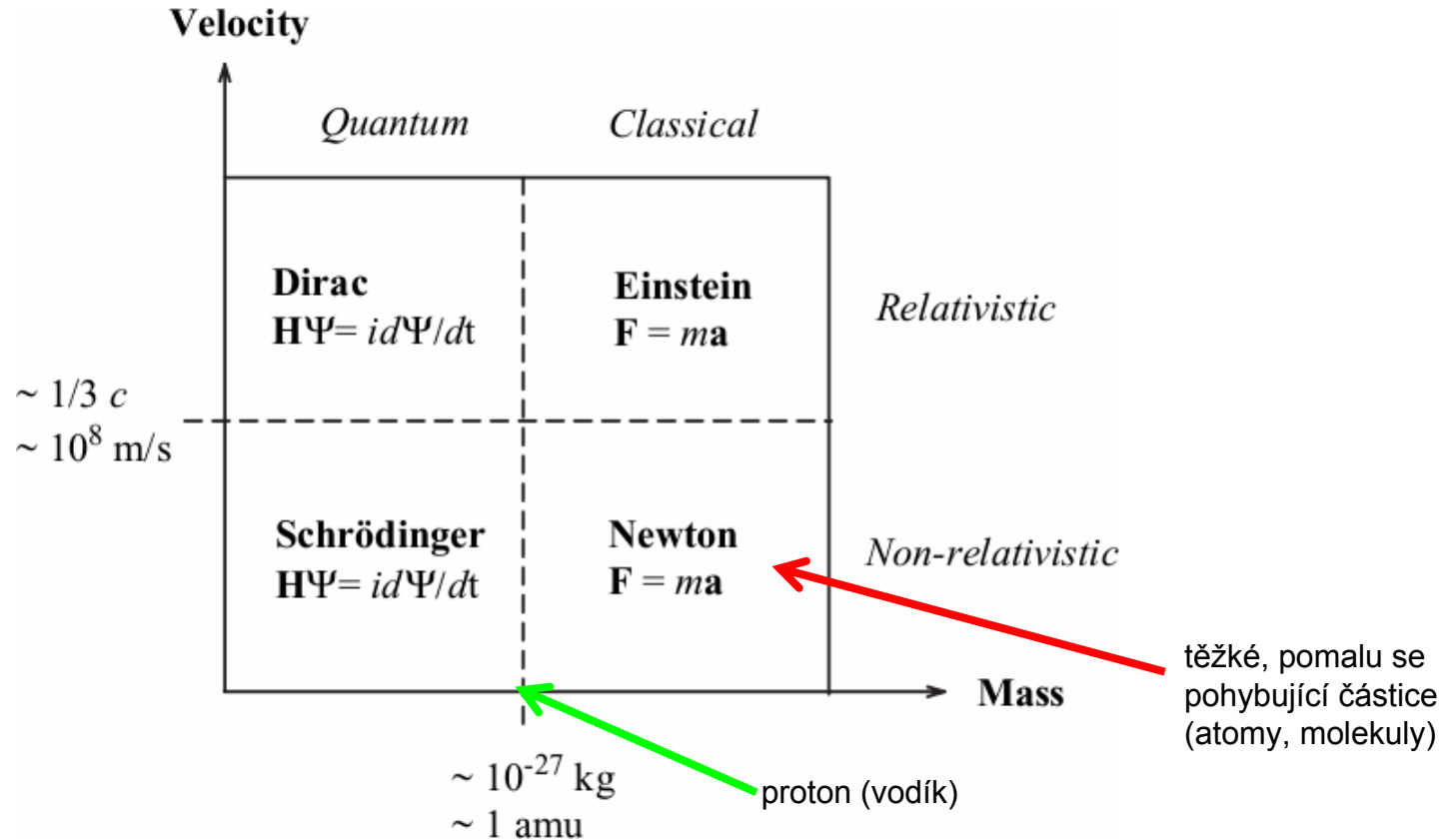
-MM je založena na těchto předpokladech:

1. jádra a elektrony jsou sjednoceny do částice podobné atomu
2. atomy jsou aproximovány koulí
3. vazby mezi atomy jsou aproximovány pružinami
4. interakce mezi částicemi jsou popsány potenciálovou funkcí klasické mechaniky
5. každá interakce je popsána vlastní potenciálovou funkcí
6. potenciálová funkce obsahuje empirické parametry
7. potenciálové funkce a jejich parametry se označují jako silové pole
8. konformace molekuly je dána součtem všech interakcí

Porovnání *ab initio*, semiempirických a empirických (MM) metod

<i>ab initio</i>	semiempirické metody	molekulová dynamika
zahrnuje všechny elektrony	ignoruje některé elektrony	ignoruje všechny elektrony, zahrnuje pouze atomová jádra
velikost systému omezena na desítky atomů	velikost systému omezena na stovky atomů	umožňuje studovat systémy s tisíci atomy
aplikace: inorganika, organika, organometalika, fragmenty molekul	aplikace: inorganika, organika, organometalika, malé oligomery (peptidy, nukleotidy, sacharidy)	aplikace: inorganika, organika, organometalika, oligonukleotidy, peptidy, proteiny
vakuum, implicitní solvent	vakuum, implicitní solvent	vakuum, implicitní nebo explicitní solvent
základní, tranzitní a excitované stavy	základní, tranzitní a excitované stavy	pouze pro základní stav

Pohybová rovnice – čtyři režimy popisu



Základní rozdíl mezi kvantovou a klasickou mechanikou:

Klasická mechanika = deterministická x kvantová mechanika = pravděpodobnostní

$$\mathbf{F} = \frac{d\mathbf{p}}{dt} = m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = m\mathbf{a}$$

$$\mathbf{p} = m\mathbf{v}$$

Klasická mechanika: m je konstanta
Relativistická klasická mechanika:

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}$$

Kvantová mechanika: Schrödingerova rovnice (nerelativistická)

$$\mathbf{H}\Psi = i \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

$$\mathbf{H}_{Schrodinger} = \mathbf{T} + \mathbf{V} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \mathbf{V}$$

Kvantová mechanika: zahrnutí relativity = Diracova rovnice (relativistická)

$$\mathbf{H}\Psi = i \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

$$\mathbf{H}_{Dirac} = \left(c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2 \right) + \mathbf{V}$$

Řešení pohybové rovnice

Sada částic popsaná polohovým vektorem \mathbf{r}_i v čase t_i , změna polohy v čase $t_i + \Delta t$:

$$\mathbf{r}_{i+1} = \mathbf{r}_i + \mathbf{v}_i(\Delta t) + \frac{1}{2} \mathbf{a}_i(\Delta t)^2 + \frac{1}{6} \mathbf{b}_i(\Delta t)^3 + \dots$$

Poloha částic v čase $-\Delta t$ (o Δt dříve):

$$\mathbf{r}_{i-1} = \mathbf{r}_i - \mathbf{v}_i(\Delta t) + \frac{1}{2} \mathbf{a}_i(\Delta t)^2 - \frac{1}{6} \mathbf{b}_i(\Delta t)^3 + \dots$$

Předpověď polohy na základě současné a předchozí polohy a současného zrychlení (Verletův algoritmus):

$$\mathbf{r}_{i+1} = (2\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i-1}) + \mathbf{a}_i(\Delta t)^2 + \dots$$

Časový krok Δt představuje důležitý kontrolní parametr – **maximální** hodnota je určena **nejrychlejším** procesem v systému (časový krok je obvykle o řád nižší než nejrychlejší proces)

Příklad:

U simulací atomů (=jader) představuje nejrychlejší proces pohyb nejlehčích částic, tedy vodíkových atomů. Vibrace vodíkových atomů mají typickou frekvenci 3000 cm^{-1} . Jaký může být (řádově) maximální časový krok?

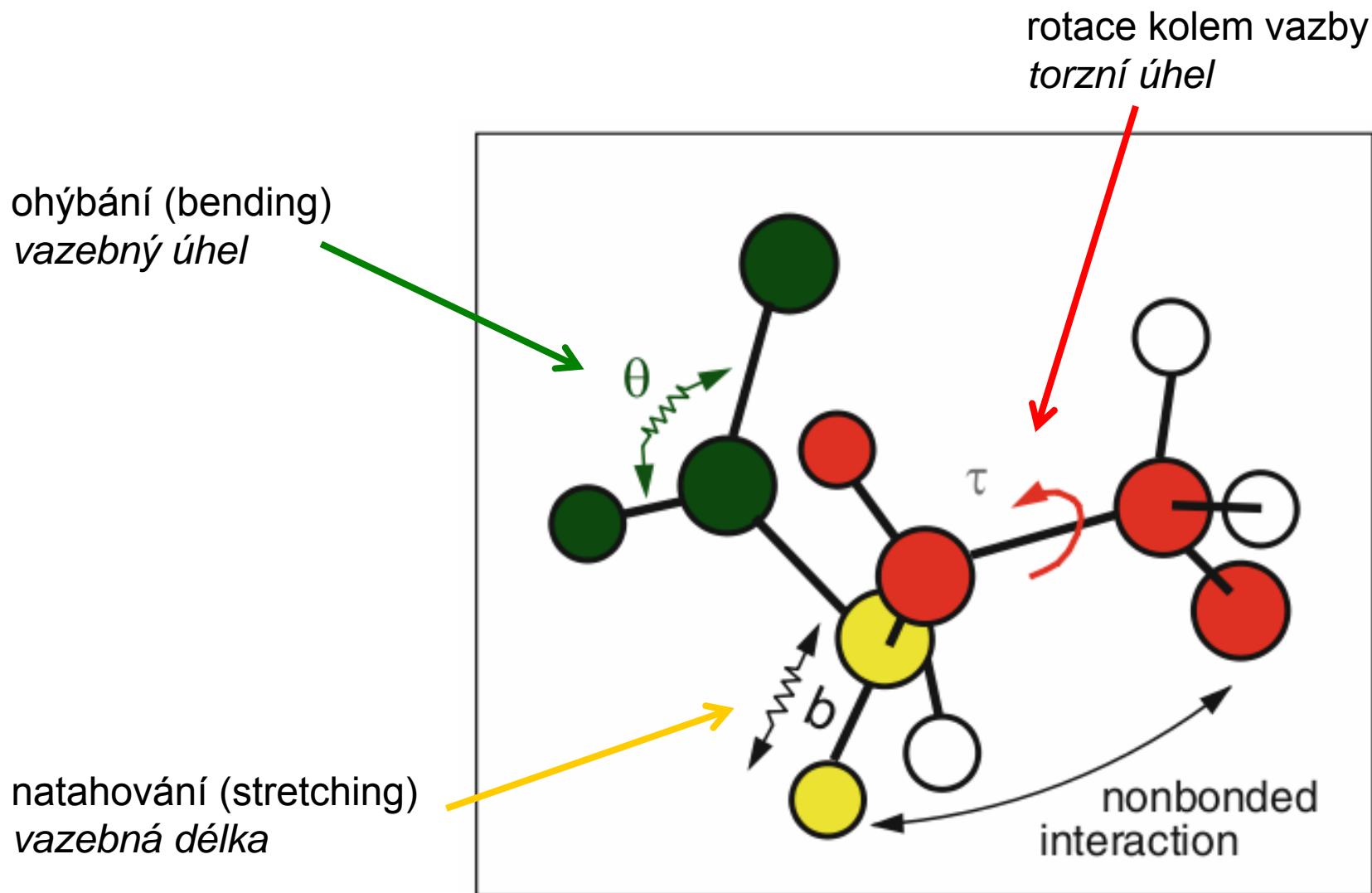
Řešení:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = c \tilde{\nu} = 3 \cdot 10^8 (\text{m} \cdot \text{s}^{-1}) \cdot 3 \cdot 10^5 (\text{m}^{-1}) = 9 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} = 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$\nu = \frac{1}{T} \Rightarrow T = \frac{1}{\nu} = 10^{-14} \text{ s} \Rightarrow \Delta t \approx 10^{-15} \text{ s}$$

Modelový systém = kuličky na pružinách

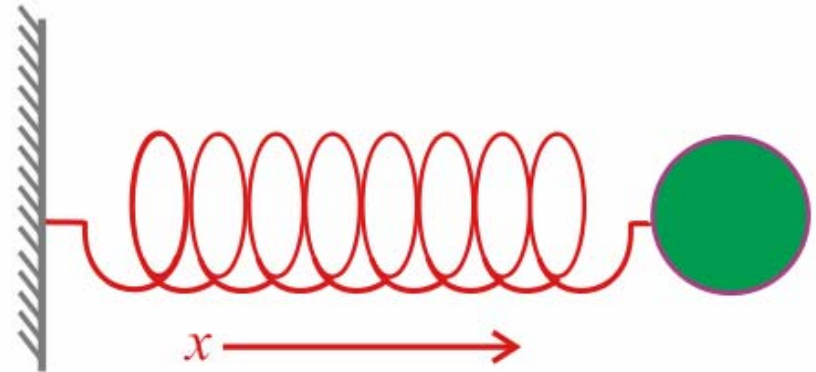


Model harmonického oscilátoru

Hookův zákon:

$$F = -kx$$

$$F = ma = m \frac{d^2 x}{dt^2} = -kx$$



Obečné řešení:

$$x(t) = A \cos\left(\sqrt{\frac{k}{m}}t\right) \pm B \sin\left(\sqrt{\frac{k}{m}}t\right)$$

$$\sqrt{\frac{k}{m}} = 2\pi\nu = \omega \quad \dots \text{úhlová frekvence}$$

Potenciální energie:

$$U(x) = -\int_0^x F dx = -\int_0^x (-kx) dx = \frac{kx^2}{2}$$

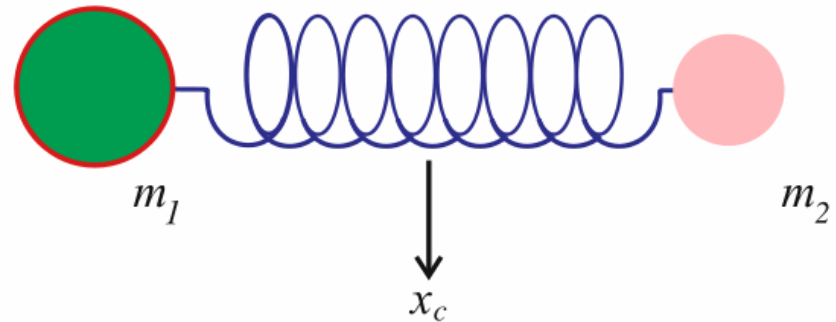
$$U(x) = U(x_0) + \frac{k(x - x_0)^2}{2}$$

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

Model harmonického oscilátoru

Redukovaná hmotnost:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$



Použitelnost harmonického potenciálu je omezena pouze na malé odchylky od referenčních hodnot (deformace v řádu 0.1 Å a méně)

Použití klasické mechaniky místo kvantové mechaniky = PROBLÉM

Vibrační energie je **kvantovaná**:

$$E_{vib} = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

v...vibrační kvantové číslo (hodnoty 0, 1, 2,...)

Morseho potenciál

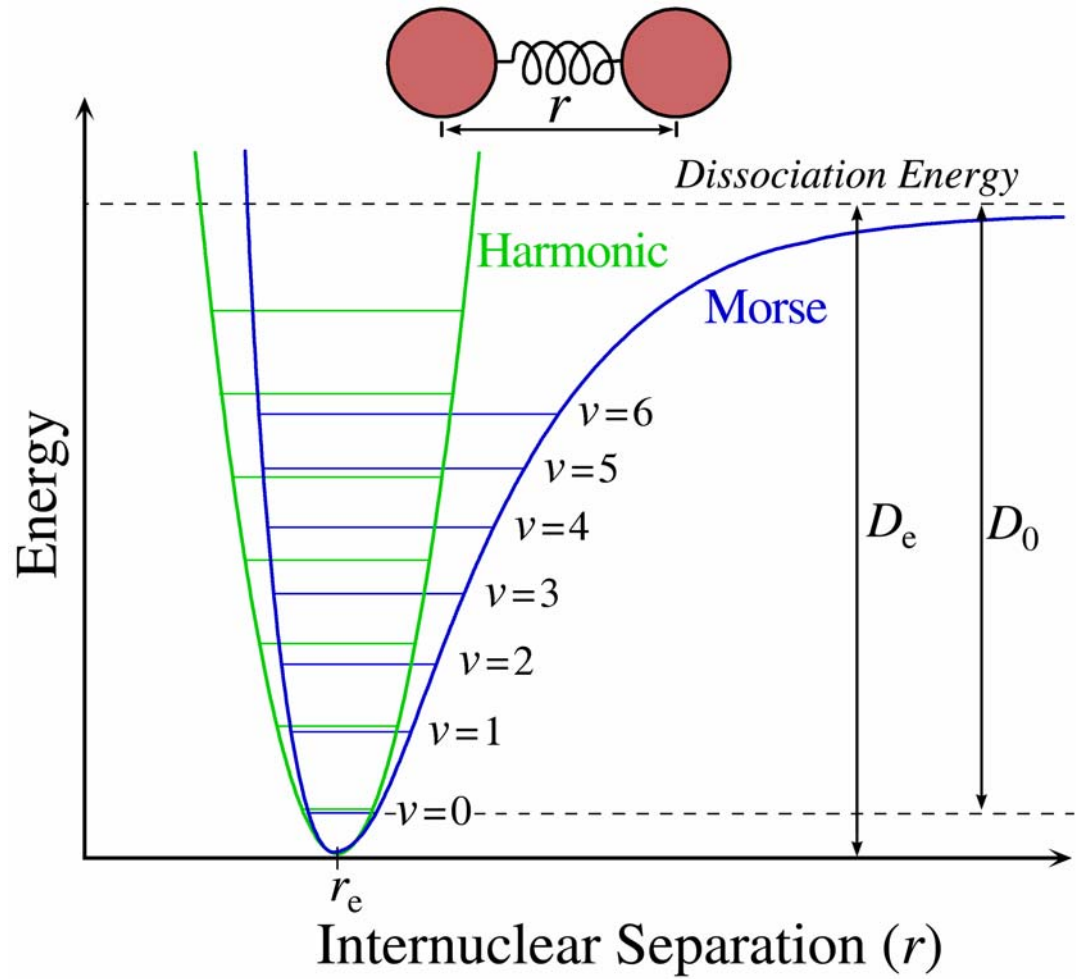
Tvar potenciálové funkce:

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

a...charakterizuje šířku
potenciálové jámy

D_e ...hloubka potenciálové jámy

Realističtější reprezentace
křivky potenciální energie
než harmonický potenciál



Příklad

Dokažte, že v blízkosti rovnovážné vzdálenosti ($r \approx r_e$) odpovídá Morseho potenciál harmonickému potenciálu. Jaká je v tomto případě silové konstanta?

Pomůcka:

$$e^x = 1 + x + \dots$$

Řešení:

$$1 - e^{-a(r-r_e)} \approx a(r-r_e)$$

$$V(r) \approx D_e [a(r-r_e)]^2$$

$$V(r) = \frac{1}{2} K (r-r_e)^2$$

$$K = 2D_e a^2$$

Energie vazebných úhlů

$$E(\theta) = K_b(\theta - \theta_e)^2$$

Energie torzních úhlů

Základní rozdíly oproti energii vazeb a vazebných úhlů:

-rotační bariéra v sobě zahrnuje i nevazebné příspěvky (van der Waals, elektrostatika)

-funkce pro výpočet energie torzních úhlů musí být periodická

-použití Fourierova rozvoje:

$$E(\varphi) = \sum_n \frac{V_n}{2} (1 \pm \cos n\varphi)$$

n ...periodicita, V_n ...sil. konstanta,

φ_0 ...fáze

$$E(\varphi) = \sum_n \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\varphi - \varphi_0)]$$

Van der Waals

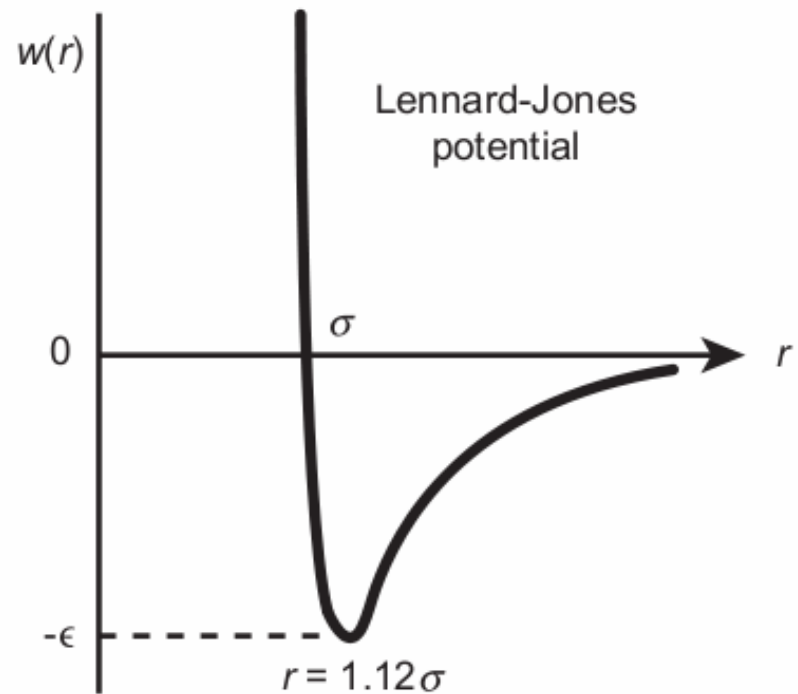
Vyjádření pomocí Lennard-Jonesova potenciálu:

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

Kombinace parametrů pro atomy typu X a Y:

$$\epsilon^{XY} = \sqrt{\epsilon^X \epsilon^Y}$$

$$R = R^X + R^Y$$



Příklad

Odvoďte vztah mezi minimem r na křivce LJ potenciálu a σ .

Vypočtěte parametry R a ε , znáte-li parametry A a B .

a) obecně

b) pro Na^+ a Cl^- , známe-li:

$$A (\text{Na}^+, \text{Cl}^-): 2.0482 \cdot 10^4, 2.1121 \cdot 10^7$$

$$B (\text{Na}^+, \text{Cl}^-): 15.0644, 2.9066 \cdot 10^3$$

Řešení:

$$r = 2^{\frac{1}{6}} \sigma$$

$$r = \frac{1}{2} \left(\frac{2A}{B} \right)^{\frac{1}{6}}$$

$$\varepsilon = \frac{B^2}{4A}$$

$$\text{Na}^+: r = 1.868 \text{ \AA}, \varepsilon = 0.00277 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{Cl}^-: r = 2.47 \text{ \AA}, \varepsilon = 0.1 \text{ kcal/mol}$$