

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE
MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ FAKULTA



DIPLOMOVÁ PRÁCE

Marek Veteška

Molekulární simulace ve strukturní analýze interkalátů

Ústav teoretické fyziky

VEDOUCÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE:

RNDr. Miroslav Pospíšil, Ph.D.

Studijní program: teoretická fyzika

Děkuji panu Miroslavu Pospíšilovi za jeho pevné, ale především velmi laskavé vedení. Bez jeho citlivosti a zájmu a bez jeho odhodlání a nadšení bych nenapsal ani řádku. Děkuji Josefu Šedovi, který nás s panem Pospíšilem seznámil. Děkuji tatínkovi a mamince za vše, co mi dali, a že je vůbec mám. Ale nadevše děkuji Ježíši – jeho láska mi věří a drží mne a neopustí, ať by se mi nedařilo vůbec nic.

Prohlašuji, že jsem svou diplomovou práci napsal samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů. Souhlasím se zapůjčováním práce.

V Praze dne 21. dubna 2006

Marek Veteška

Obsah

I	Teoretická část	7
1	Úvod	8
1.1	Interkalované hydrotalcity	8
1.2	Molekulární modelování	9
1.3	Cíle diplomové práce	9
2	Hydrotalcity	11
2.1	Struktura hydrotalcitů	11
2.2	Vlastnosti hydrotalcitů	13
3	Metody rentgenové difrakce	14
3.1	Geometrické principy difrakce	14
3.1.1	Reciproká mříž	14
3.1.2	Laueho difrakční podmínky	15
3.1.3	Ewaldova konstrukce	16
3.1.4	Braggův zákon	17
3.2	Prášková metoda	18
3.3	Praktické limity difrakce	18
4	Metody molekulárního modelování	20
4.1	Principy molekulárních simulací	20
4.1.1	Silová pole	22
4.1.1.1	Vazebné interakce	22
4.1.1.2	Nevazebné interakce	26
4.1.1.3	Omezení dosahu interakcí	27
4.1.1.4	Ewaldova sumace	28
4.1.1.5	Druhy silových polí	29
4.1.2	Výpočet nábojů	29
4.2	Molekulární mechanika	31
4.2.1	Minimalizační algoritmy	31
4.2.1.1	Metoda největšího spádu	31

4.2.1.2	Metoda konjugovaných gradientů	32
4.2.1.3	Newtonova-Raphsonova metoda	33
4.2.1.4	Konvergenční kritéria	34
4.3	Molekulární dynamika	34
4.3.1	Integrační algoritmus	35
4.3.2	Statistické soubory	36
4.3.3	Kontrola teploty	37
4.3.4	Kontrola tlaku	39
4.3.5	Obecný postup dynamických výpočtů	40
4.4	Globální minimum	41
4.4.1	Deterministické procházení stavového prostoru	42
4.4.1.1	SUPRAMOL	42
4.4.2	Stochastické metody	43
4.4.3	Molekulární dynamika	43
 II Praktická část		 45
5	Možnosti modelování	46
5.1	Význam experimentu	46
5.2	Použití programových prostředků	47
5.2.1	Program Cerius ²	48
5.2.1.1	Stavba krystalů	48
5.2.1.2	Výpočty nábojů	48
5.2.1.3	Nastavení parametrů silového pole	49
5.2.1.4	Omezení volnosti a tlak	49
5.2.1.5	Nastavení výpočtů energie	49
5.2.1.6	Minimalizační výpočet	50
5.2.1.7	Analýza trajektorie	50
5.2.1.8	Dynamický výpočet	50
5.2.1.9	Výpočet difrakčního obrazu	51
5.2.1.10	Skripty	51
5.2.2	Program SUPRAMOL	51
5.2.2.1	Určení pevných jednotek	51
5.2.2.2	Proměnné	51
5.2.2.3	Definice prostoru stavů	52
5.2.2.4	Metoda minimální přípustné vzdálenosti	53
5.2.2.5	Metoda maximální vdW energie	54

6	Postup modelování a výsledky	55
6.1	Řešené struktury	55
	Vzorek 9,83	56
	Vzorek 13,63	57
	Vzorek 11,74+12,81	58
6.2	Příprava modelů	58
	6.2.1 Příprava pyrentetrasulfonové kyseliny	58
	6.2.2 Příprava modelu vrstev	59
6.3	Generování iniciálních modelů	61
	6.3.1 Příprava výchozích modelů pro SUPRAMOL	61
	6.3.2 Definice prostoru stavů pro SUPRAMOL	62
	6.3.3 Výpočet v SUPRAMOLu	65
	6.3.4 Výběr a úprava iniciálních modelů	65
6.4	Postupy výpočtů	66
	6.4.1 Omezení v modelech	66
	6.4.2 Určení mezirovinné vzdálenosti	66
	6.4.3 Přepočítávání nábojů	66
	6.4.4 Nastavení výpočtů energie	67
	6.4.5 Minimalizační výpočet	69
	6.4.6 Dynamika	69
6.5	Výpočty pro jednotlivé vzorky	70
	6.5.1 Vzorek 9,83	70
	6.5.1.1 Iniciální modely	70
	6.5.1.2 Minimalizace s volnými parametry	72
	6.5.1.3 Minimalizace s pomocí tlaku	73
	6.5.1.4 Vliv natočení sulfonových skupin	74
	6.5.1.5 Minimalizace s pevnými parametry	77
	6.5.1.6 Shrnutí	78
	6.5.2 Vzorek 13,63	81
	6.5.2.1 Iniciální modely	81
	6.5.2.2 Minimalizace s volnými parametry	81
	6.5.2.3 Minimalizace s pevnými parametry	85
	6.5.2.4 Shrnutí	87
	6.5.3 Vzorek 11,74+12,81	88
	6.5.3.1 Dvě fáze	88
	6.5.3.2 Střídající se mezirovinná vzdálenost	89
	6.5.3.3 Shrnutí	90
6.6	Další možné postupy modelování	90
7	Závěr	92
	Literatura	93

Abstrakt

Název práce: *Molekulární simulace ve strukturní analýze interkalátů*

Autor: *Marek Veteška*

Katedra (ústav): *Ústav teoretické fyziky*

Vedoucí diplomové práce: *RNDr. Miroslav Pospíšil, Ph.D.*

E-mail vedoucího: *pospisil@karlov.mff.cuni.cz*

Abstrakt:

Interkalací pyrenetrasulfonové kyseliny do hydrotalcitových vrstev byly získány vzorky, jejichž struktura se analýzou difraktogramu nedá jednoznačně určit. V závislosti na relativní vlhkosti se značně lišilo množství mezivrstevné vody a struktura vzorku. Pro vyřešení struktur byly vytvořeny vhodné postupy a minimalizační strategie v molekulárně mechanických a molekulárně dynamických simulacích, které byly založeny na experimentálních výsledcích z rtg. difrakce. Pro nalezení vhodných iniciálních modelů byl vytvořen postup k použití programu SUPRAMOL, určeného k deterministickému procházení prostoru možných konformací struktury. Iniciální modely z programu SUPRAMOL byly následně minimalizovány v programu Cerius² v silovém poli Universal a případně optimalizovány molekulární dynamikou. Bylo spočítáno uspořádání pyrenetrasulfonových kyselin a vody v mezivrstvi hydrotalcitu pro tři různé vzorky s následujícími mezivrstevnými vzdálenostmi: Vzorek 1 připravený při RH = 0%: 9,83 Å; vzorek 2 při RH = 84%: 13,63 Å; vzorek 3 při RH = 40%–50%: 11,74 Å a 12,81 Å. Výsledky u těchto struktur prokázaly značnou variabilitu uspořádání molekul v mezivrstvi. Vzorek 3 se jeví jako neustálý.

Klíčová slova: strukturní analýza, molekulární simulace, hydrotalcit, pyrenetrasulfonová kyselina

Title: *Molecular Simulations in Structural Analysis of Intercalates*

Author: *Marek Veteška*

Department: *Institute of Theoretical Physics*

Supervisor: *RNDr. Miroslav Pospíšil, Ph.D.*

Supervisor's e-mail address: *pospisil@karlov.mff.cuni.cz*

Abstract:

The samples of hydrotalcite intercalated with pyrenetrasulphonate acid were obtained. Their structure cannot be precisely determined by the analysis of X-ray data. The amount of water in the interlayer space and the structure of the samples differed considerably in dependence on humidity. Convenient procedures and minimization strategy were established on the base of X-ray data in the molecular mechanic and the molecular dynamic simulations. A procedure for using of the SUPRAMOL software was made. This software enables deterministic searching of conformational space. Initial models from SUPRAMOL were minimized in the Cerius² software using the Universal force field and then they were eventually optimized by the molecular dynamics. The arrangement of molecules of pyrenetrasulphonate acid and water was determined in the interlayer space of hydrotalcite for three different samples with different interlayer distances: The sample 1 prepared by RH = 0%: 9.83 Å; the sample 2 prepared by RH = 84%: 13.63 Å; the sample 3 prepared RH = 40%–50%: 11.74 Å a 12.81 Å. The results of these structures proved a large variability of the arrangement of the molecules in the interlayer space. The sample No. 3 seems to be unstable.

Keywords: structure analysis, molecular simulations, hydrotalcite, pyrenetrasulphonate acid

Část I
Teoretická část

Kapitola 1

Úvod

Tato práce je zaměřena na strukturní analýzu interkalovaných vrstevnatých materiálů, konkrétně hydrotalcitů. Ve strukturní analýze interkalátů se kombinují metody experimentální (rentgenová difrakce práškového vzorku) a teoretické (molekulární modelování, tj. molekulární mechanika a molekulární dynamika). Tento postup je vhodný pro zkoumání částečně neuspořádaných struktur, které nelze řešit přímými difrakčními metodami. Zjištěním struktury lze lépe pochopit charakter daného materiálu a je možno lépe předpovídat jeho vlastnosti.

1.1 Interkalované hydrotalcity

Interkalace je reakce, při které dochází k umístění různých typů aniontů nebo neutrálních polárních molekul do mezivrstev vhodné vrstevnaté struktury. Struktura hydrotalcitu je tvořena vrstvou s kladným nábojem, který je obvykle kompenzován uhličitany umístěnými v mezivrstev. Tyto uhličitany jsou na základě iontové výměny během interkalace zaměněny za jiné, cílené typy aniontů, např. v této práci kyselinou tetrapyrensulfonylou vykazující optické vlastnosti. Podle množství volného místa v mezivrstev je možné na-interkalovat různé typy molekul.

Hydrotalcity jsou z hlediska interkalace velmi vhodnou hostitelskou strukturou, neboť mají pevně vázány atomy ve vrstvě (vrstva tak zůstává v průběhu interkalace beze změny) a naopak slabé mezivrstevné interakce. Značnou výhodou hydrotalcitu je rovněž jeho snadná příprava, možnost ovlivňovat složení vrstvy a nízké náklady na jeho výrobu.

Znalost struktury interkalovaných látek a následně určení jejich vlastností je základem pro vývoj nových materiálů s požadovanými vlastnostmi a pro jejich použití v různých oblastech, jako jsou např. katalyzátory pro oxidaci a redukci, selektivní sorbenty plynů a další.

1.2 Molekulární modelování

Molekulární mechanika hledá strukturu s nejnižší energií. Tato optimální struktura se získá úpravou geometrie výchozí struktury metodou minimalizace energie. Energie struktury je počítána pomocí empirických silových polí, a z toho důvodu je třeba kombinovat molekulární modelování s experimentálními měřeními, aby výsledky výpočtů byly ověřeny. Experimentální data však neslouží jen k ověření výpočtů, ale s jejich využitím lze rovněž volit omezení a parametry již při stavbě modelu a následně při jeho minimalizaci. Na základě nich je možno pro daný typ počítané struktury vytvořit vhodný postup pro průběh jejího řešení, tj. vytvořit minimalizační strategii.

Tato strategie v našem případě zahrnuje: stavbu výchozího modelu, generování množiny výchozích modelů, určení, které parametry struktury budou pevné a které volné, volbu silového pole, nastavení výrazu pro výpočet energie, volbu minimalizační procedury atd.

1.3 Cíle diplomové práce

Jako výsledek strukturní analýzy založené na molekulárním modelování a experimentálních datech se získá:

- Detailní struktura interkalovaného vzorku s možností charakterizovat jeho uspořádanost/neuspořádanost.
- Interakce vrstev a interkalovaných molekul a vzájemné působení mezi molekulami.
- Celková relativní energie krystalu a energie ne vazebných interakcí (van der Waalsova a elektrostatická energie, případně i energie vodíkových můstků).
- Mezirovinná vzdálenost vypočtená z experimentálních difraktogramů.

Strukturní analýza prezentovaná v této práci zahrnuje především:

- Úpravu a využití programu SUPRAMOL na vrstevnaté materiály bez nutnosti vazby mezi vrstvou a interkalovanou molekulou. (Program byl zatím využíván jen na interkalované vrstvy VOPO.)
- Použití SUPRAMOLu na generování množin iniciálních modelů hydrotalcitů.

- Nalezení vhodné strategie molekulárních simulací v programu Cerius² založené na experimentálních datech z rentgenové práškové difrakci. (V práci jsou použity výsledky z difrakce pro určení mezivinné vzdálenosti a pro popis neuspořádanosti.)
- Určení a charakterizování struktury hydrotalcitu interkalovaného anionty pyrentetrasulfonové kyseliny.
- Spočítání modelů s vodou v mezivrství a posouzení vlivu vody na uspořádání v mezivrství.

Kapitola 2

Hydrotalcity

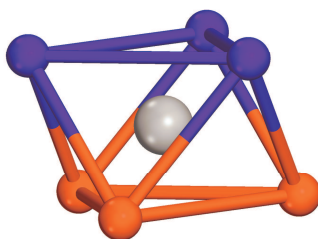
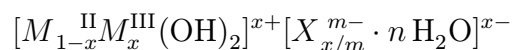
Hydrotalcit byl první objevenou látkou celé jedné velké skupiny materiálů s vrstevnatou strukturou. Proto se někdy celá tato skupina nepřesně označuje jako hydrotalcity. Jiná běžná jména těchto materiálů jsou podvojně vrstevnaté hydroxidy (Layered Double Hydroxides – LDH), sloučeniny typu hydrotalcitu (hydrotalcite-like compounds), aniontové jíly (anionic clays), ačkoli ani tato označení nepojmenovávají všechny materiály přesně. V přírodě se tyto látky nevyskytují tak často jako tzv. kationtové jíly, ale dají se velmi jednoduše připravit a nejsou pro výrobu drahé [1, 2, 3].

2.1 Struktura hydrotalcitů

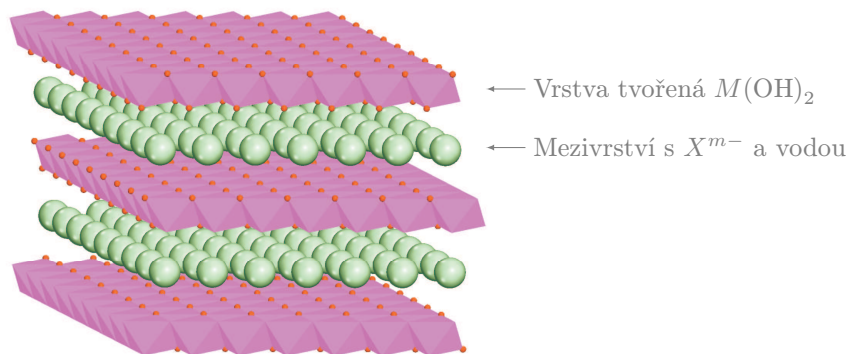
Vzorec prvního objeveného hydrotalcitu je $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Tento přírodní minerál tvoří vrstevnatou strukturu, v níž se pravidelně střídají kladně nabitě hydroxidové vrstvy $[\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2]^{x+}$ s vrstvami hydratovaných aniontů $[(\text{CO}_3)_{x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}]^{x-}$. Vrstvy mají strukturu minerálu hydroxidu hořečnatého $\text{Mg}(\text{OH})_2$, přičemž některé kationty Mg^{2+} jsou zaměněny za Al^{3+} (proto název *podvojně* vrstevnaté hydroxidy). Vzniklý kladný náboj vrstev je vyrovnáván anionty v mezivrství (proto název aniontové jíly), aby krystal byl celkově nábojově neutrální. V přírodě je aniontem nejčastěji uhličitan. Spolu s anionty jsou v mezivrství molekuly vody.

Obecně je struktura hydrotalcitů založena na zploštělých osmistěnech $M(\text{OH})_6$, v jejichž vrcholech jsou hydroxylové skupiny a uprostřed kationty M (viz obrázek 2.1). Každý osmistěn sdílí šest svých hran s vedlejšími šesti osmistěny a tvoří tak nekonečné vrstvy $M(\text{OH})_2$ podobné minerálu hydroxidu hořečnatého. Osmistěny obsahují jak dvojmocné, tak trojmocné kationty nějakého kovu. Vrstvy mají pozitivní náboj, který je úměrný poměru trojmocného kationtu $x = M^{\text{III}}/(M^{\text{II}} + M^{\text{III}})$. Celá struktura je tvořena

vrstvením těchto vrstev, které se pravidelně střídají s mezivrstevní vodou a m -valenčními anionty X^{m-} kompenzujícími kladný náboj vrstev. Schématicky je struktura zakreslena na obrázku 2.2. Obecný chemický vzorec je:



Obrázek 2.1: Osmistěn $M(\text{OH})_6$



Obrázek 2.2: Struktura LDH

Poměr trojmocného kationtu je nejčastěji v rozmezí $0,2 \leq x \leq 0,4$. Horní limit souvisí zejména s elektrostatickým odpuzováním mezi sousedními trojmocnými kationty ve vrstvách. Spodní limit souvisí s možnou příliš velkou vzdáleností mezi mezivrstevními anionty, což může vést ke kolapsu mezivrsteví. Rozmístění kationtů ve vrstvách je obecně náhodné, přesto u konkrétních hodnot x se může pravidelné uspořádání kationtů vyskytovat; často tomu je v případě minerálů s $x = 1/3$ a $x = 1/4$.

Druh kationtů tvořících vrstvy je omezen téměř jen jejich nábojem a velikostí, která bývá blízká velikosti Mg. Vyskytují se dvojmocné kationty $M^{II} = \{\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}\}$ a trojmocné $M^{III} = \{\text{Al}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cr}, \text{Ga}\}$. Jako výjimky existují hydrotalcity s jednomocným Li a trojmocným

Al a s dvojmocným Co a čtyřmocným Ti a rovněž i hydrotalcity s více než dvěma různými kationty.

Hlavní charakteristika hydrotalcitů je, že na rozdíl od silných vazeb mezi atomy ve vrstvách jsou vazby mezi mezivrstevnými anionty a vrstvami pouze slabé. Díky tomu mohou být mezivrstevné anionty téměř libovolné: organické či anorganické, jednoduché či komplexní, např. halogenidy (fluoridy, chloridy), anionty s kyslíkem (uhličitany, dusičnany, sulfáty, bromáty), složitější anionty kovů (chromany, dichromany), anionty komplexních sloučenin (ferro a ferrikyanidy), organické anionty (carboxylové sloučeniny, fosfonáty, alkylsulfáty), silikáty, aj. [3]

Vzdálenost mezi vrstvami závisí na velikosti náboje aniontů, uspořádání aniontů a na množství vody v mezivrstvi. Vzdálenost může být v rozsahu od zhruba 7,5 Å pro $(\text{OH})^-$ až po více jak 30 Å pro organické řetězce. Charakterizovat strukturu uspořádání aniontů je složité. Pro menší anionty do vzdálenosti mezivrstvi okolo 11 Å bývá struktura natolik uspořádaná, že se pozoruje pravidelné vrstvení vrstev (nejobyčejněji hexagonální 2H uspořádání s dvěma vrstvami v základní buňce krystalu a trigonální 3R uspořádání s třemi vrstvami v buňce). Pro větší anionty už vrstvy nebývají na větší vzdálenosti pravidelně uspořádány.

2.2 Vlastnosti hydrotalcitů

Hydrotalcity jsou v podstatě jedinou skupinou vrstevnatých materiálů, které mají pozitivně nabitě vrstvy a náboj je nutno kompenzovat anionty. Proto jen do hydrotalcitů mohou být vkládány molekuly s aniontovými skupinami (karboxylovými, fosfátovými, sulfonovými). Přitom množství molekul s aniontovými skupinami je mnohem větší než s kationtovými skupinami.

Hydrotalcity jsou velmi přizpůsobitelné materiály, neboť lze měnit jejich vlastnosti díky možnosti určení poměru x dvojvazného a trojvazného kationtu ve vrstvách. Těmito změnami hustoty náboje na vrstvách lze ovlivňovat počet a uspořádání aniontů v mezivrstvi.

Mezivrstevné molekuly mohou být poměrně jednoduše vyměněny a tím hydrotalcity modifikovány, což zvyšuje možnost jejich využití v průmyslových aplikacích. Podobně relativně snadno se dají hydrotalcity vyrobit [1]. Šíře využití hydrotalcitů je obrovská. Hlavními oblastmi využití jsou katalyzátory pro oxidaci, redukci a jiné typy reakcí, selektivní adsorbenty plynů a iontů elektrolytů, antioxidanty, iontoměniče, stabilizátory polymerů, stabilizátory kyselosti, nanoporézní membrány použitelné pro různé separační procesy. Omezená šířka mezivrstvi v řádu nanometrů umožňuje provádět chemické reakce v omezeném prostoru, což může vést k modifikacím např. fotochemických vlastností molekul.

Kapitola 3

Metody rentgenové difrakce

Strukturní analýza spočívá v určení krystalochemické struktury látky, neboli určení druhu atomů, jejich vzájemných poměrů a uspořádání v jednotkové buňce krystalu. Strukturní analýza se nejčastěji provádí metodami rentgenografické difrakce. Existuje několik metod, které z difrakčního obrazu určí strukturu vzorku, jež je k dispozici buď jako monokrystal, anebo v polykrystalické práškové formě [4, 5, 6].

Difrakční obraz zkoumané látky závisí v první řadě na periodicitě prostorového uspořádání atomů v krystalu. Toto uspořádání je možno popsat pomocí krystalové mříže. Difrakční obraz rovněž závisí na druhu atomů, jejich vzájemných poměrech a uspořádání v základní jednotkové buňce krystalu. Získatelná informace o struktuře látky je pochopitelně tím přesnější, čím pravidelněji jsou uspořádány atomy. Pokud má skutečná struktura vzorku významné odchylky od ideální struktury nebo se vzorek skládá z více krystalických fází s odlišnou strukturou, pak bude z difrakčních dat obtížnější až nemožné zjistit strukturu vzorku.

3.1 Geometrické principy difrakce

Difrakční obraz strukturu zkoumaného krystalu ani v nejmenším nepřipomíná, ale naopak velmi úzce souvisí s tzv. reciprokou mříží krystalu. Jak charakteristické difrakční obrazy vznikají, názorně objasňuje Ewaldova konstrukce v reciprokém prostoru.

3.1.1 Reciproká mříž

Reciproká mříž se buduje z krystalové mříže. Nejprve je užitečné zavést pár pojmů. Rovina, která prochází třemi mřížovými body, jež neleží na přímce, se

nazývá *mřížová rovina*. Posloupnost rovnoběžných mřížových rovin se nazývá *osnova mřížových rovin*. Vzdálenosti dvou sousedních rovin jedné osnovy se říká *mezirovinná vzdálenost* – ta je konstantní a značí se d_{hkl} . Uvedené tzv. *Millerovy indexy* h, k, l jsou nesoudělná čísla, která udávají, na kolik dílů dělí daná osnova rovin krystalografické osy $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$. Podle těchto indexů se pak konkrétní osnova rovin jmenuje (hkl) .

Reciproká mříž se vybuduje tak, že z nějakého společného počátku se ke každé osnově rovin vede normála a na těchto normálách se sestrojí mřížové body reciproké mříže způsobem, že každé osnově (hkl) odpovídá v reciproké mříži mřížový bod ve vzdálenosti $1/d_{hkl}$. Ovšem v případě reciproké mříže mohou být hkl i násobky Millerových indexů, tedy berou se v potaz i všechny osnovy rovin, jež mají nějakou osnovu mřížových rovin za podmnožinu. Indexy hkl se jmenují *difrakční indexy*.

Libovolný mřížový bod v reciproké mříži lze popsat mřížovým vektorem

$$\mathbf{G}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*, \quad (3.1)$$

kde $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ jsou základní translační vektory reciproké mříže, pro něž platí $\mathbf{a}^* = \mathbf{n}_{100}/d_{100}$, kde \mathbf{n}_{100} je jednotkový vektor ve směru normály k (100) (a obdobně pro \mathbf{b}^* a \mathbf{c}^*).

Lze snadno ukázat, že mezi vektory reciproké a přímé mříže platí vztahy

$$(\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*)^T (\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}) = \mathbf{1}. \quad (3.2)$$

3.1.2 Laueho difrakční podmínky

Když dochází k difrakci, existuje v krystalu nějaká řada atomů s periodou \mathbf{a} , která rozptyluje dopadající záření o vlnové délce λ ve fázi, tj. dráhový rozdíl paprsků na obrázku 3.1 je roven celistvému násobku vlnové délky. To lze napsat rovnicí

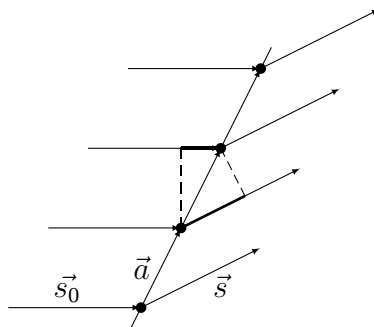
$$\mathbf{a}(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = h\lambda, \quad (3.3)$$

kde \mathbf{s} a \mathbf{s}_0 jsou jednotkové vektory ve směru dopadajícího a difraktovaného svazku a h je celé číslo.

Aby nastala difrakce, takové řady splňující podmínku 3.3 musí existovat najednou ve všech třech rozměrech, tedy pro různé nezávislé řady atomů s periodami $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) &= h\lambda, \\ \mathbf{b}(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) &= k\lambda, \\ \mathbf{c}(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) &= l\lambda. \end{aligned} \quad (3.4)$$

Tato trojice vztahů se nazývá *Laueho difrakční podmínky*. Pro různá h, k, l těmito podmínkám vyhovuje nejvýše jeden směr difraktovaného paprsku \mathbf{s}_0 .



Obrázek 3.1: Rozptyl na řadě atomů

3.1.3 Ewaldova konstrukce

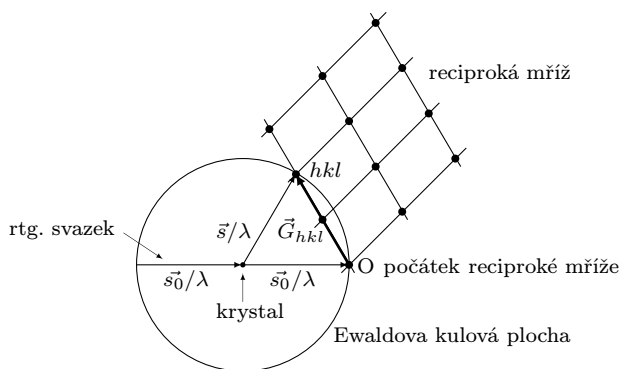
Veličina $(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)/\lambda$ se nazývá *difrakční vektor*. Má rozměr m^{-1} , jedná se o vektor v recipročném prostoru:

$$\frac{\mathbf{s} - \mathbf{s}_0}{\lambda} = p\mathbf{a}^* + q\mathbf{b}^* + r\mathbf{c}^*. \quad (3.5)$$

Jeho dosazení do Laueho difrakčních podmínek 3.4 s použitím vztahů platících pro vektory mříží 3.2 okamžitě ukáže, že $p = h$, $q = k$, $r = l$, tedy že difrakční vektor je totožný s nějakým mřížovým vektorem reciproké mříže 3.1:

$$\frac{\mathbf{s} - \mathbf{s}_0}{\lambda} = \mathbf{G}_{hkl}. \quad (3.6)$$

Zcela názorně lze tento vztah vyjádřit pomocí *Ewaldovy konstrukce* nakreslené na obrázku 3.2.

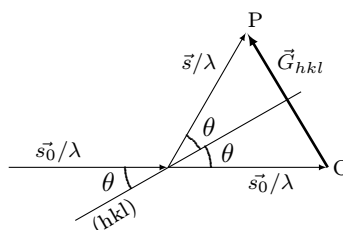


Obrázek 3.2: Ewaldova konstrukce

Ewaldova kulová plocha je kulová plocha o poloměru $1/\lambda$, v jejímž středu je krystal a v bodě, v němž vychází dopadající paprsek, je umístěn počátek reciproké mříže. Leží-li na Ewaldově ploše nějaký mřížový bod hkl , je splněna rovnice 3.6, tedy jsou splněny Laueho difrakční podmínky a vzniklý difraktovaný paprsek prochází tímto bodem. Difrakční obraz je tak vlastně zobrazením reciproké mříže krystalu.

3.1.4 Braggův zákon

Difrakční vektor \mathbf{G}_{hkl} je kolmý k rovinám osnovy (hkl) , přičemž jedna rovina z této osnovy ho při zobrazení v Ewaldově konstrukci pŕlí.



Obrázek 3.3: K odvození Braggova zákona

Na obrázku 3.3 je nakresleno, jak dopadající a difraktovaný svazek svírají s rovinami (hkl) stejný úhel θ – situace tedy vypadá, jako by šlo o odraz (reflexi) na rovinách (hkl) , a proto se často používá termín „reflexe hkl “, třebaže jde o difrakci, a ne o odraz. Úhel θ se nazývá *Braggův úhel* a jeho dvojnásobek *difrakční úhel*.

Podle obrázku 3.3 platí vztah

$$\sin \theta = \frac{|\mathbf{G}_{hkl}|/2}{1/\lambda} \quad (3.7)$$

a dosazením $|\mathbf{G}_{hkl}| = 1/d_{hkl}$ se získá *Braggův zákon*

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda. \quad (3.8)$$

Protože difrakční indexy jsou násobky Millerových indexů, difrakci např. na rovinách (200) lze chápat dvojím způsobem:

1. Jako první řád difrakce na rovinách (200)

$$2d_{200} \sin \theta_{200} = 1\lambda. \quad (3.9)$$

2. Jako druhý řád difrakce na rovinách (100) (neboť platí $d_{200} = d_{100}/2$)

$$2d_{100} \sin \theta_{200} = 2\lambda. \quad (3.10)$$

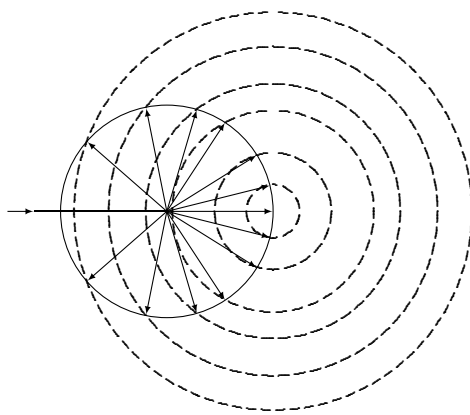
3.2 Prášková metoda

Pro monokrystal vypadá reciproká mříž, jak byla dosud popisována, a návodně dle Ewaldovy konstrukce lze použít různých technik, jak ji zaznamenávat a číst reflexe od různých osnov rovin.

Avšak pro práškový vzorek, jež je tvořen množstvím náhodně orientovaných krystalitů, je reciproká mříž tvořena soustřednými kulovými plochami kolem počátku mříže; na obrázku 3.4 je znázorněna čárkovaně. Její vznik si lze představit pomocí rotace jednoho krystalu ve všech možných směrech.

Průsečnice kulových ploch reciproké mříže a Ewaldovy kulové plochy jsou kružnice. Ty vymezují difrakční kužele pro jednotlivé symetricky ekvivalentní osnovy rovin. Detektor pohybující se po kruhu okolo práškového vzorku protíná postupně jednotlivé difrakční kužele a tak zaznamenává reflexe složené z reflexí od jednotlivých symetricky ekvivalentních osnov rovin, tzv. difrakční čáry. Z určených difrakčních úhlů se poté pomocí Braggova zákona 3.8 určí mezirovinné vzdálenosti příslušných difraktujících osnov rovin.

Ještě je potřeba k jednotlivým reflexím přiřadit difrakční indexy příslušných osnov rovin, přičemž situace je komplikována tím, že jedna difrakční čára je superpozicí reflexí od všech osnov rovin se stejnou či velmi podobnou mezirovinnou vzdáleností. Na toto „indexování“ existují různé techniky [5].



Obrázek 3.4: Ewaldova konstrukce pro práškový vzorek

3.3 Praktické limity difrakce

V případě ideálního monokrystalu je možné z difrakčních dat přesně určit polohu každého jednotlivého atomu; dnes jde již o rutinní techniky.

Ovšem v difrakčním záznamu práškového vzorku je ztracena informace o prostorové orientaci jednotlivých osnov rovin (hkl). Navíc se často reflexe od osnov rovin s podobnou mezirovinnou vzdáleností d_{hkl} překrývají a tvoří jednu difrakční čáru a je mnohem těžší difrakčním čarám přiřadit správné indexy h, k, l [6]. U práškového vzorku je obvykle potřeba vyřešit problém „preferované orientace“ krystalů ve vzorku [7, 8] a absorpci rtg. záření díky hrubosti povrchu vzorku [9]. Bez ohledu na tyto komplikace se dá často určit struktura vzorku i z takto omezených informací, pokud je k dispozici difrakční záznam s řádově tisíci difrakčními čarami.

Mnohem vážnější problém strukturní analýzy je „částečná neuspořádanost“. Je např. možné, že se v dané látce vyskytuje více domén s různými uspořádáními, nebo molekuly mají ve svém uspořádání nějakou volnost. Difrakční záznam struktury takového krystalu má pochopitelně více či méně „rozšířené“ reflexe. Z tohoto typu záznamů se dá získat jen málo informací, často jen vzdálenost základních rovin (100) a někdy typ mřížových poruch.

Kapitola 4

Teoretické metody molekulárního modelování

Vlastnosti krystalu, jako jsou stabilita, mechanické vlastnosti, hustota, infračervená a rentgenová spektra, atd., souvisejí se strukturou molekul v krystalu. Je-li možné vytvořit algoritmy, které jsou schopny spočítat struktury molekul v krystalu, musí být možné určit molekulární a krystalové vlastnosti založené na těchto vypočtených strukturách. Existuje mnoho takových algoritmů, jako jsou kvantověmechanické *ab-initio* výpočty, semi-empirické metody výpočtu molekulárních orbitalů, čistě geometrické přístupy, molekulární simulace aj.

Molekulární simulace jsou jednou z těchto technik. Především kvůli jednoduchosti a efektivitě pro větší struktury patří k nejrozšířenějším. Při uvažovaných velikostech struktur řádově ve stovkách až tisících atomů na jednu krystalovou buňku je nemožné v současnosti vypočítat strukturu *ab-initio* výpočty. Pro složité struktury jsou molekulární simulace vhodnou možností, jak v rozumném čase, ať již „výpočetním“ nebo „lidském“, popsat a vypočítat strukturu a předpovědět vlastnosti nových materiálů.

4.1 Principy molekulárních simulací

Princip molekulárních simulací spočívá ve výpočtu potenciální energie pro dané uspořádání atomů (popř. atomů krystalové buňky) pomocí empirických silových polí. Proto se molekulární simulace nazývají rovněž „empirical force field calculations“. V tomto zjednodušeném popisu je energie systému určena započtením všech sil mezi atomy, přičemž výpočet je založen na mechanickém přístupu, tj. interakce se chovají jako mechanické oscilátory atp. Výpočet energie, společně s její první a druhou derivací vzhledem k atomovým souřadnicím (resp. souřadnicím buňky), nese informaci nezbytnou pro minimalizaci

struktury, harmonickou vibrační analýzu a dynamické simulace [10].

Výhoda tohoto přístupu, který je založen na atomovém popisu modelu obsaženém ve výrazu pro energii, spočívá ve třech oblastech:

- Je možno spočítat velké systémy, neboť tyto výpočty jsou o několik řádů rychlejší než kvantové výpočty.
- Je možné analyzovat, které druhy interakcí jakým způsobem přispěly k celkové energii. Například lze rozdělit a počítat energii až na energii jednotlivých vodíkových vazeb, atp.
- Je možné upravit výraz pro energii, např. vypustit členy pro některé zanedbatelné interakce, aby byl ušetřen výpočetní čas. Lze manipulovat s atomy struktury, např. zafixovat polohy některých atomů, aby bylo zabráněno nežádoucím deformacím rigidních částí struktury vlivem silového pole.

Protože pro popis molekul není žádná kompletní relativistická kvantově-mechanická teorie a především výpočet je založen na empirických parametrech, v kterých jsou již relativistické a kvantové efekty implicitně obsaženy, lze vyjít z nerelativistické, časově nezávislé Schrödingerovy rovnice

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}). \quad (4.1)$$

Obecně Ψ je funkce souřadnic jader \mathbf{R} a elektronů \mathbf{r} .

Pro praktické použití je potřeba udělat zjednodušení. Bornova-Oppenheimerova aproximace vychází z toho, že elektrony jsou řádově tisíckrát lehčí než jádra, a proto se pohybují mnohem rychleji, tedy pohyb jader a elektronů může být oddělen a popsán dvěma rovnicemi [11]. Pohyb elektronů popisuje první rovnice

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (4.2)$$

která závisí na pozicích jader \mathbf{R} jen parametricky. Definuje energii $E(\mathbf{R})$, která je funkcí pouze pozic jader a nazývá se obvykle plocha potenciální energie (potential energy surface).

Pohyb jader na této ploše $E(\mathbf{R})$ popisuje druhá rovnice

$$\hat{H}\phi(\mathbf{R}) = E\phi(\mathbf{R}), \quad (4.3)$$

v níž již pohyb elektronů není brán v potaz, protože ty se nekonečně rychle přizpůsobí nové konfiguraci jader.

Přímým řešením rovnice pro elektrony 4.2 se zabývají *ab-initio* výpočty. Semi-empirické metody při výpočtu aproximují mnoho integrálů empiricky

nařítovanými funkcemi. Tyto výpočty jsou velmi náročné. Molekulární simulace namísto úplných výpočtů pohybu elektronů pouze určí potenciální energii pomocí empiricky určených funkcí a jejich parametrů. Tyto funkce a parametry se dohromady nazývají silové pole V .

V případě zájmu o časový vývoj systému se obecně řeší rovnice 4.3 pro již vypočtenou plochu potenciální energie $E(\mathbf{R})$ z rovnice 4.2. Ovšem v případě molekulárních simulací se energie nepočítá ze Schrödingerovy rovnice, ale pro výpočet energie je použito silové pole. Protože jádra jsou relativně „těžká“, předpokládá se, že kvantové efekty jsou zanedbatelné a rovnici 4.3 lze nahradit Newtonovou pohybovou rovnicí

$$\frac{dV}{d\mathbf{R}} = m \frac{d^2\mathbf{R}}{dt^2}. \quad (4.4)$$

Molekulární dynamika spočívá v řešení rovnice 4.4. Naproti tomu molekulární mechanika se nezabývá časovým vývojem, zaměřuje se jen na statické vlastnosti získatelné z plochy potenciální energie, nepř. hledání specifických konformací a příslušných energií, hledání rovnovážných struktur, výpočet harmonických vibračních frekvencí, atd.

4.1.1 Silová pole

Silové pole tvoří funkcionální tvary výrazů pro energii různých interakcí, pro které jsou definovány kompletní sady příslušných parametrů [12]. V silovém poli jsou výrazy pro popis vazeb mezi atomy (tzv. valenční členy), které jsou založené na geometrických, strukturních vlastnostech, jako jsou vazebná délka, vazebné úhly, torze, inverze, a dále jsou v silovém poli výrazy pro nevazebné interakce, které závisí jen na vzdálenosti mezi atomy – jedná se o elektrostatické a van der Waalovy interakce a vodíkové můstky. Z těchto členů se pak pro konkrétní model poskládá výraz pro energii, který je funkcí souřadnic atomů v daném modelu.

Celková potenciální energie systému je tedy vyjádřena jako součet vazebních E_{vaz} a nevazebních E_{nvaz} interakcí [11, 13, 14]:

$$E = E_{vaz} + E_{nvaz}. \quad (4.5)$$

4.1.1.1 Vazebné interakce

Vazební člen v sobě zahrnuje členy, jež se snaží charakterizovat kovalentní vazbu pomocí jednoduchých analytických funkcí:

$$E_{vaz} = E_b + E_\theta + E_\phi + E_\delta. \quad (4.6)$$

E_b (tzv. „bond stretch“ člen) popisuje deformaci vazební délky. V harmonické aproximaci představuje pružnou část vazební síly danou Hookovým zákonem

$$E_b = \sum_{ij} \frac{1}{2} k_{ij}^b (r_{ij} - r_{ij}^o)^2, \quad (4.7)$$

kde k^b je silová konstanta a r^o je ideální vazebná délka. Případná anharmonicitu potenciální energie se zohledňuje např. pomocí Morseho potenciálu

$$E_{bm} = D_0 \left[\exp \left(-(k_{ij}^b/2D_0)^{1/2} (r_{ij} - r_{ij}^o) \right) - 1 \right]^2, \quad (4.8)$$

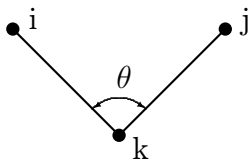
kde D_0 je vazební energie. Anharmonicitu lze také popsat zahrnutím kubických členů a vyšších mocnin $(r_{ij} - r_{ij}^o)$ do vztahu 4.7.

E_θ popisuje deformaci vazebního úhlu mezi párem atomů i a j , které jsou navíc vázány k jednomu společnému atomu k (viz Obrázek 4.1):

$$E_\theta = \sum_{ij} \frac{1}{2} k_{ijk}^\theta (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^o)^2, \quad (4.9)$$

kde k_{ijk}^θ je síla pružiny udržující vazební úhel θ_{ijk} mezi atomy i , j , k na ideální hodnotě θ_{ijk}^o . Pro vazby s úhlem blízko π tento vztah příliš nevyhovuje, proto se do vztahu 4.9 zavádí vyšší mocniny $(\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^o)$, nebo se nahrazuje různými typy kosinového rozvoje, z nichž nejjednodušší má tvar

$$E_\theta = \sum_{ij} \frac{1}{2} k_{ijk}^\theta (\cos \theta_{ijk} - \cos \theta_{ijk}^o)^2. \quad (4.10)$$



Obrázek 4.1: Vazební úhel mezi třemi atomy

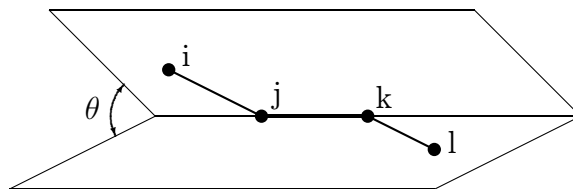
Jako doplněk k E_θ slouží člen E_{UB} (tzv. Urey-Bradley potenciál), který je v nejjednodušším tvaru dán

$$E_{UB} = \sum_{ij} \left[\frac{1}{2} k_{ijk}^{UB0} (r_{ij} - r_{ij}^o)^2 + k_{ijk}^{UB1} (r_{ij} - r_{ij}^o) \right]. \quad (4.11)$$

E_ϕ je deformace úhlové torze, jež popisuje geometrii 4 atomů i, j, k, l a je charakterizována úhlem ϕ mezi rovinami určenými polohami atomů ijk a jkl (viz Obrázek 4.2). Nejednodušší tvar pro E_ϕ je

$$E_\phi = \sum_{ij} \frac{1}{2} k_{ijkl}^\phi \{1 + \cos [m(\phi_{ijkl} - \phi_{ijkl}^o)]\}, \quad (4.12)$$

kde k_{ijkl}^ϕ je výška rotační bariéry okolo torzního úhlu ϕ_{ijkl} , m je periodicitá potenciálové funkce a ϕ_{ijkl}^o je předpokládaná rovnovážná poloha.



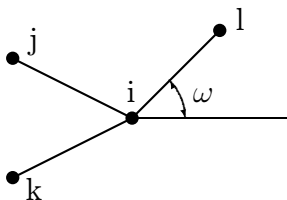
Obrázek 4.2: Úhlová torze

E_δ je tzv. inverzní člen, který popisuje vazební geometrii 4 atomů charakterizací odchylky od planárního uspořádání (proto také zvaný „out-of-plane“ deformace). Podle potřeby se používají tři různé popisy:

Umbrella inverze

$$E_\delta = \frac{1}{2} k_\omega (\cos \omega - \cos \omega^o)^2, \quad (4.13)$$

kde k_ω je silová konstanta, ω je úhel mezi osou il a rovinou ijk (viz Obrázek 4.3) a ω^o je rovnovážná hodnota tohoto úhlu.

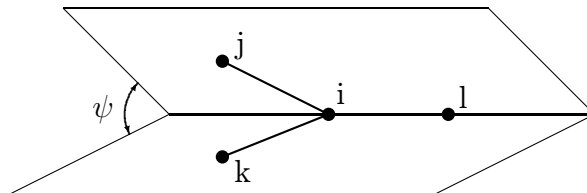


Obrázek 4.3: Umbrella inverze

Amber inverze

$$E_{\delta} = \frac{1}{2}k_{\psi} \cos [n(\psi - \psi^{\circ})], \quad (4.14)$$

kde k_{ψ} je energetická rotační bariéra, n periodičita, ψ je úhel mezi rovinami jil a kil (viz Obrázek 4.4) a ψ° je rovnovážná hodnota tohoto úhlu. Pro planární uspořádání je $n = 2$ a $\psi^{\circ} = 180^{\circ}$ a pro tetraedrickou koordinaci je $n = 3$ a $\psi^{\circ} = 120^{\circ}$.

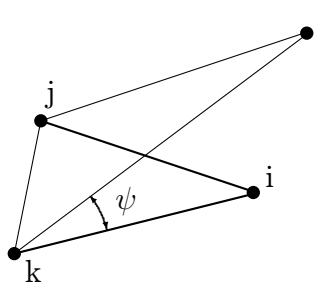


Obrázek 4.4: Amber inverze

CHARMm inverze

$$E_{\delta} = \frac{1}{2}k_{\psi}(\psi - \psi^{\circ})^2, \quad (4.15)$$

kde k_{ψ} je silová konstanta, ψ je úhel mezi rovinami ijk a ljk (viz Obrázek 4.5) a ψ° je rovnovážná hodnota tohoto úhlu.



Obrázek 4.5: CHARMm inverze

V některých silových polích se pro dosažení vyšší přesnosti započítávají další, tzv. křížové členy, které slouží k popisu faktorů, jako je např. deformace vazby nebo úhlu zapříčiněná přítomností třetího atomu, apod.

Poznámka: Fyzikální přiměřenost mechanického popisu

Fyzikální význam většiny typů interakcí je jednoduše pochopitelný, protože popsat vnitřní stupně volnosti modelu pomocí termínů vazba, úhel, torze a inverze se zdá být přirozené. Popis pohybu molekuly pomocí kuliček spojených pružinkami je běžně používaný. Přesto má tento popis své limity, jak lze vidět na rozdílu vazby v takovém mechanickém modelu a kvantově mechanické vazby.

V obou popisech lze vazbu popsat harmonickým oscilátorem. V mechanickém případě má atom největší pravděpodobnost být nalezen v místě, kde se pohybuje nejpomaleji, tedy na krajích své možné trajektorie, kde je kinetická energie přeměněna na potenciální. Protože celkovou energii nelze překročit, za touto hranicí je pravděpodobnost nalezení nulová. V kvantovém případě je tomu zcela jinak. Atom má největší pravděpodobnost být nalezen v místě nejnižší energie, tedy přesně naopak, než je tomu v mechanickém případě. Také může „protunelovat“ a být nalezen za hranicí danou celkovou energií.

Jde o zásadní kvalitativní rozdíl v popisu vazeb a je tedy otázka, jestli je rozumné použít na vazby mechanický přístup. Nicméně výpočty pomocí silových polí nefungují proto, že by se systém choval mechanicky, ale proto, že silová pole jsou nastavena tak, aby reprodukovala pozorovatelné veličiny, a proto obsahují většinu kvantových efektů empiricky. Přesto je důležité mít omezení mechanického přístupu stále na vědomí.

4.1.1.2 Nevazebné interakce

Nevazebné interakce E_{nvaz} zahrnují elektrostatické E_{el} a van der Waalsovy interakce E_{vdW} a vodíkové vazby E_{Hb} :

$$E_{nvaz} = E_{el} + E_{vdW} + E_{Hb}. \quad (4.16)$$

Pro Coulombické interakce platí

$$E_{el} = \sum_{ij} \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{q_i q_j}{d_{ij}}, \quad (4.17)$$

kde q_i a q_j jsou náboje atomů, d_{ij} jejich vzdálenost a ϵ dielektrická konstanta. Náboje jsou buď celočíselné (pro ionty), nebo parciální, reprezentující polaritu molekuly (dipól, kvadrupól, atd.).

Van der Waalsovy interakce se počítají buď pomocí exponenciálního výrazu, tzv. Buckinghamova potenciálu

$$E_{vdW} = \sum_{ij} \left\{ A \exp(-Bd_{ij}) - \frac{C}{d_{ij}^6} \right\}, \quad (4.18)$$

kde A , B , C jsou konstanty a d_{ij} vzdálenost atomů, nebo pomocí Lennardova-Jonesova potenciálu

$$E_{vdW} = \sum_{ij} E_i^o \left\{ \left(\frac{d_i^o}{d_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{d_i^o}{d_{ij}} \right)^6 \right\}, \quad (4.19)$$

kde $-E_i^o$ je minimální vdW energie atomu, $d_i^o/2$ jeho tzv. van der Waalsův poloměr a d_{ij} vzdálenost atomů.

Vodíkové vazby se počítají podobným způsobem

$$E_{Hb} = \sum_{ij} \frac{F}{d_{ij}^{12}} - \frac{G}{d_{ij}^{10}}, \quad (4.20)$$

kde F , G jsou konstanty a d_{ij} vzdálenost páru donor-akceptor.

4.1.1.3 Omezení dosahu interakcí

Složitost výpočtu nevazebných interakcí kvadraticky závisí na počtu atomů v systému, což pro větší systémy může představovat problém a je třeba učinit nějaké ořezání (cut-off), tj. stanovit nějakou mez, nad kterou se interakce mezi atomy zanedbávají nebo počítají přibližně. Zejména pak pro krystaly, kde sumace ve vztazích pro tyto interakce obsahuje nekonečný počet členů, je nezbytné omezení a existují metody, jak tyto sumy počítat efektivním způsobem, např. Ewaldova sumace [16, 17, 18]. Je třeba rozlišit krátkodosahové interakce klesající rychleji než $1/d^3$ (např. Lennardův-Jonesův potenciál slábnoucí jako $1/d^6$), které je možno zanedbat již pro vzdálenosti větší než několiknásobek interakčního minima, a dalekodosa-hové interakce (např. Coulombická interakce slábnoucí jako $1/d$ pro interakci náboj-náboj), které nelze již jednoduše pro větší vzdálenosti zanedbat.

Existuje několik metod omezení dosahu interakcí. Přehled je možno najít v [15]. Je možno provést přímé ořezání, kdy jsou interakce nad jistou vzdálenost ignorovány. Tato metoda ale může vést k nespojitostem v ploše energie a jejích derivacích. Tento problém se řeší přechodovými funkcemi, které mají za úkol „hladce“ vypnout interakce. Větším problémem u této přímé metody je rozdělení dipólů, kdy jeden z pólů zůstane pod hranicí ořezu a druhý nad a vzniká tak nefyzikální monopól. Protože příspěvek k energii z interakce monopólů je o pár řádů větší než z interakce dipólů zformovaných z monopólů, takové rozdělení dipólu přináší velké chyby výpočtu energie a je třeba mu předejít. Řeší se to např. metodou ořezávání po nábojových skupinách, což jsou malé skupiny blízkých atomů, které mají společný náboj dostatečně blízko nule. Nábojovými skupinami bývají obvykle běžné chemické funkční skupiny.

Pro periodické systémy jsou přesnější a efektivnější metody na výpočet nevazebných interakcí, než je metoda ořezávání. Jedná se o multipólovou metodu a především Ewaldovu sumaci.

4.1.1.4 Ewaldova sumace

Ewaldova technika je podrobně popsána v [16, 17, 18]. Spočívá v rozdělení mřížové sumy na dva členy. Mřížová suma je

$$S_m = \frac{1}{2} \sum_{L,i,j} \frac{A_{ij}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j - \mathbf{R}_L|^m}, \quad (4.21)$$

kde \mathbf{r}_i a \mathbf{r}_j jsou bázové vektory atomů i a j a \mathbf{R}_L je mřížový translační vektor, přičemž sumy přes i a j jdou každá přes všechny atomy v buňce, samozřejmě kromě případu $L = 0$, kdy $i \neq j$. První člen z mřížové sumy vznikne jejím vynásobením konvergenční funkcí $\phi(r)$, která rychle klesá s r , druhý člen pak samozřejmě vynásobením $1 - \phi(r)$:

$$S_m = \frac{1}{2} \sum_{L,i,j} \frac{A_{ij} \phi_m(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j - \mathbf{R}_L|)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j - \mathbf{R}_L|^m} + \frac{1}{2} \sum_{L,i,j} \frac{A_{ij} (1 - \phi_m(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j - \mathbf{R}_L|))}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j - \mathbf{R}_L|^m}. \quad (4.22)$$

První člen velmi rychle konverguje. Druhý člen lze Fourierovou transformací převést na rychle konvergující sumu v reciproce mříži. Obě sumy lze tedy bez obav omezit na jistý počet členů.

Konvergenční funkce je pro elektrostatickou energii [18, 19]

$$\phi_1(r) = \operatorname{erfc}(\eta r) = 1 - \operatorname{erf}(\eta r) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\eta r}^{\infty} \exp(-s^2) ds \quad (4.23)$$

a pro rozptylovou energii [18]

$$\phi_6(r) = \left(1 + (\eta r)^2 + \frac{1}{2}(\eta r)^4 \right) \exp(-(\eta r)^2), \quad (4.24)$$

v nichž parametr η slouží k vybalancování rychlosti konvergence mezi sumami v reálném a reciproce prostoru. Doba výpočtu sum závisí na zvolené velikosti omezení, tj. kolik členů z nekonečných sum se skutečně započte.

Na příklad výsledný výraz pro elektrostatickou energii má tvar (bez faktoru $1/4\pi\epsilon_0$ a za předpokladu, že náboj v každé buňce je nulový)

$$E_Q = \frac{\eta}{2} \sum_{L,i,j} q_i q_j \frac{\operatorname{erfc}(a)}{a} + \frac{2\pi}{\Omega} \sum_{\mathbf{h} \neq 0} \left[\left(\sum_i q_i \cos(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_i) \right)^2 + \left(\sum_i q_i \sin(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_i) \right)^2 \right] \frac{\exp(-b^2)}{h^2} - \frac{\eta}{\sqrt{\pi}} \sum_i q_i^2, \quad (4.25)$$

kde $a = \eta |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j - \mathbf{R}_L|$, $\mathbf{h} = 2\pi(\mathbf{H}^T)^{-1}\mathbf{n}$ (vektory reciproké mříže), $\Omega = \det(\mathbf{H})$ (objem buňky), $b = h/2\eta$ a $h = |\mathbf{h}|$. Pro elektrostatickou interakci dvojitá suma přes i, j je v recipročném prostoru redukována na jednoduchou sumu, což vede k výraznému zrychlení výpočtu z původního $N^{2,5}$ na $N^{1,5}$ (N je počet atomů na buňku).

4.1.1.5 Druhy silových polí

Výsledek molekulárních simulací klíčově závisí na výběru silového pole. Molekulární simulace je v podstatě metoda, v které je struktura a energie neznámé molekuly či krystalu interpolována z řady podobných molekul či krystalů, u kterých je struktura a vlastnosti známa. Proto je vysoce důležitá kvalita popisu těchto systémů.

Existuje řada druhů silových polí s různým zaměřením, od obecných, které popisují celou periodickou tabulku a jež obsahují pravidla, jak dopočítat parametry, které nejsou přímo součástí silového pole, až ke speciálním silovým polím pro omezené použití, např. silová pole pro organické molekuly (dokonce pro speciální biomolekuly, jakou jsou DNA, RNA nebo proteiny), kovové struktury, atd. Pochopitelně speciálnější silová pole dávají na pro ně určených molekulách přesnější výsledky než obecná silová pole s dopočítávanými parametry.

4.1.2 Výpočet nábojů

K výpočtu rozložení nábojů v molekule se používá metoda *Charge equilibration* (QE_q), která rozložení nábojů spočte v závislosti na geometrii molekuly.

Metoda vychází z vyjádření energie izolovaného atomu A jako funkce jeho náboje Q_A . Rozvoj této energie $E_A(Q_A)$ do Taylorovy řady má tvar

$$E_A(Q_A) = E_{A0} + Q_A \left(\frac{\partial E}{\partial Q} \right)_{A0} + \frac{1}{2} Q_A^2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial Q^2} \right)_{A0} + \dots \quad (4.26)$$

Pro atomy s nábojem +1 a -1 pak platí

$$E_{A(+1)} = E_{A0} + \left(\frac{\partial E}{\partial Q} \right)_{A0} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial Q^2} \right)_{A0}, \quad (4.27)$$

$$E_{A(-1)} = E_{A0} - \left(\frac{\partial E}{\partial Q} \right)_{A0} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial Q^2} \right)_{A0}. \quad (4.28)$$

Odečtení a sečtení těchto rovnic dává

$$\left(\frac{\partial E}{\partial Q}\right)_{A0} = \frac{1}{2}(I_A + E_A) = \chi_A^0, \quad (4.29)$$

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial Q^2}\right)_{A0} = I_A - E_A = J_{AA}^0, \quad (4.30)$$

kde $I_A = E_A(+1) - E_{A0}$ je ionizační energie (energie potřebná k odtržení elektronu z neutrálního atomu), $E_A = E_{A0} - E_A(-1)$ je elektronová afinita (energie uvolněná při vzniku aniontu z neutrálního atomu) a χ_A^0 je elektronegativita atomu (schopnost daného atomu přitahovat elektrony). Pro pochopení fyzikálního smyslu 4.30 lze uvažovat atom s orbitalem ϕ_A obsazeným jen jedním elektronem. Při odtržení elektronu je orbital atomu prázdný, při zachycení elektronu je orbital obsazený dvěma elektrony. J_{AA}^0 , dané rozdílem I_A a E_A , je tak Coulombická repulze mezi elektrony na orbitalu ϕ_A .

Vztah pro energii izolovaného atomu 4.26 lze přepsat s použitím 4.29 a 4.30:

$$E_A(Q_A) = E_{A0} + \chi_A^0 Q_A + \frac{1}{2} Q_A^2 J_{AA}^0. \quad (4.31)$$

Celková energie systému se získá vysčítáním přes všechny atomy:

$$E(Q_1, \dots, Q_N) = \sum_{A=1}^N \left(E_{A0} + \chi_A^0 Q_A + \frac{1}{2} Q_A^2 J_{AA}^0 \right) + \frac{1}{2} \sum_{A,B=1}^N Q_A Q_B J_{AB}, \quad (4.32)$$

kde J_{AB} je Coulombická interakce mezi jednotkovými náboji A a B, závislá na jejich vzdálenosti. Tento vztah však není vhodný pro atomy, jejichž nábojové distribuce se překrývají, v takovém případě se musí provádět korekce na stínění.

Derivace celkové energie podle náboje Q_A dává chemický potenciál χ_A , jež je funkcí nábojů:

$$\chi_A(Q_1, \dots, Q_N) = \frac{\partial E}{\partial Q_A} = \chi_A^0 + Q_A J_{AA}^0 + \sum_{B=1}^N Q_A Q_B J_{AB}. \quad (4.33)$$

V rovnováze si musí být chemické potenciály jednotlivých atomů rovny

$$\chi_1 = \chi_2 = \dots = \chi_N. \quad (4.34)$$

Přidáním předpokladu, že součet všech nábojů na jednotlivých atomech je roven celkovému náboji na molekule

$$Q_{mol} = \sum_{A=1}^N Q_A, \quad (4.35)$$

se získá N rovnic pro N nábojů v rovnováze, které se pro danou strukturu řeší [19, 20].

Pro větší modely vzdálené od rovnováhy je obvykle potřeba dříve, než se přiřadí náboje, provést částečnou minimalizaci, protože metoda QEq na „deformovaných“ modelech může vést k výpočtu nerealistických nábojů.

4.2 Molekulární mechanika

Molekulární mechanika se zaměřuje na statické vlastnosti řešené struktury, které lze získat z plochy potenciální energie. Hlavním cílem je optimalizovat geometrii daného modelu, tedy najít uspořádání atomů s minimální celkovou potenciální energií. Pro tuto minimalizaci se ke geometrické optimalizaci souřadnic atomů, a u periodických modelů případně i parametrů buňky, používají různé algoritmy. Další vlastnosti jsou následně počítány z této optimalizované struktury. Lze z ní např. vypočítat i harmonické frekvence modelu.

4.2.1 Minimalizační algoritmy

Minimalizace modelu probíhá ve dvou krocích. První spočívá ve vyhodnocení výrazu pro energii při daném uspořádání atomů. V druhém kroku je uspořádání upraveno tak, aby mělo nižší hodnotu energie. Minima může být dosaženo po jedné úpravě struktury, nebo může být potřeba tisíce iterací – to závisí na druhu algoritmu, na tvaru plochy energie a na složitosti modelu. Efektivita minimalizace se posuzuje jak časem potřebným k vyhodnocení výrazu pro energii, tak časem a počtem iterací potřebných k dosažení minima.

Výraz pro energii je funkce $3N$ proměnných, kde N je počet atomů v modelu. Každý minimalizační algoritmus musí v tomto $3N$ -rozměrném prostoru určit směr k minimu a vzdálenost k minimu podél tohoto směru. Nalezený bod určuje souřadnice struktury s nižší energií.

4.2.1.1 Metoda největšího spádu (steepest-descents)

Metoda největšího spádu definuje směr k minimu jako směr spádu gradientu v daném bodě. Tento směr nevede obvykle přímo k minimu, proto se v minimu nalezeném podél tohoto směru definuje gradientem nový směr a iterativně se pokračuje. Minimum podél daného směru se vyskytuje přesně v bodě, v kterém je daný směr tečný k vrstevnicím energie. Z toho vyplývá, že nový směr určený gradientem je kolmý k předešlému.

Bez ohledu na to, jakou metodou byl směr k minimu určen, se k hledání minima podél určeného směru často používá metoda, která se nazývá *line*

search. Jedná se o jednodimenzionální minimalizaci podél směrového vektoru, při níž se minimum jednoduše uzávorkovává mezi dva body s vyšší energií. Minima je dosaženo postupnými iteracemi, v nichž se ve směru daného vektoru stále zmenšuje souvislý úsek, v němž se minimum ještě hledá.

Fakt, že následující směry jsou na sebe kolmé, zajišťuje efektivní cestu k minimu pro přibližně kvadratické výrazy pro energii. Ovšem ve skutečnosti tato metoda tím, že směr určuje nejstrmějším spádem, a tedy ne nutně přímo k minimu, nejvhodnější směr často „přestřeluje“, což vede k neefektivní trajektorii, která osciluje kolem cesty k minimu. Pro tuto metodu je to charakteristické chování, zvláště v případě ploch energie s úzkými údolími. Tento problém se snaží řešit složitější algoritmy, jako jsou metoda konjugovaných gradientů a Newtonova-Raphsonova metoda, kteréžto budou dále diskutovány.

Dalším problémem je náročnost hledání minima podél určeného směru. Je totiž třeba provést několik (3–10) vyhodnocení výrazu pro energii a v případě molekulární mechaniky bývá vyhodnocení výrazu tou časově nejnáročnější částí výpočtu. Tedy „line search“ není z tohoto hlediska moc efektivní metoda. Proto se přesné hledání minima neprovádí, ale náhodně se testují body podél prohledávaného směru a nový směr je definován v prvním bodě, v němž je energie nižší než v bodě výchozím. Výhodou je značný pokles počtu vyhodnocení výrazu během jedné iterace (na 10 %–20 %), přičemž počet iterací k dosažení minima bývá zhruba stejný jako v metodě „line search“, ačkoli trajektorie je více nepravidelná [21].

Metoda největšího spádu bývá v blízkosti minima pomalá. Ovšem vzhledem ke spoléhání se na gradienty je také velmi spolehlivá a silná, bez ohledu na to, jaký tvar má plocha energie nebo z jakého bodu výpočet začíná. Proto se tato metoda obvykle jako první v řadě používá k úvodním úpravám struktury, které jsou daleko od minima a mají velké gradienty, přičemž složitější a sofistikovanější algoritmy jsou použity následně.

4.2.1.2 Metoda konjugovaných gradientů

Metoda největšího spádu konverguje pomalu v blízkosti minima, protože každý následující směr sice opraví odchylku předešlého směru od ideálního směru k minimu, ale nemůže se mu to účinně podařit vzhledem k podmínce kolmosti k předešlému směru. Metoda konjugovaných gradientů toto omezení nemá a každý následující směr je dán úpravou směru předešlého. Úprava spočívá v přesnějším nasměrování k minimu, k čemuž je použit celý předešlý postup iterací, který je v metodě největšího spádu ignorován.

V metodě konjugovaných gradientů je nový směrový vektor \mathbf{h}_{i+1} vedoucí z bodu $i + 1$ dán připočtením gradientu \mathbf{g}_{i+1} v bodě $i + 1$ k předešlému směru

\mathbf{h}_i přenásobenému konstantou γ_i :

$$\mathbf{h}_{i+1} = \mathbf{g}_{i+1} + \gamma_i \mathbf{h}_i, \quad (4.36)$$

kde γ_i může být definováno dvěma různými způsoby – v Polakově-Ribiereově metodě

$$\gamma_i = \frac{(\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i) \cdot \mathbf{g}_{i+1}}{\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{g}_i} \quad (4.37)$$

a ve Fletcherově-Reevesově metodě [22, 23]

$$\gamma_i = \frac{\mathbf{g}_{i+1} \cdot \mathbf{g}_{i+1}}{\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{g}_i}. \quad (4.38)$$

Ačkoli obě metody mají podobné charakteristiky, za různých podmínek může být jedna výhodnější než druhá.

Aby bylo zaručeno, že směry jsou vzájemně konjugované, je třeba minimum podél daného směru vyhledat přesně a zajistit tím, že nový gradient bude opravdu kolmý na předešlý směr. Přestože tyto výpočty tak potřebují vícero vyhodnocení výrazu pro energii, a proto čas na jednu iteraci může být v metodě konjugovaných gradientů delší než v metodě největšího spádu, je tato ztráta více než kompenzována mnohem efektivnější konvergencí k minimu.

Je třeba dodat, že tato metoda již předpokládá uspořádání atomů natolik blízko minimu, že plocha energie je už téměř kvadratická, jinak se výpočet může stát nestabilní. Metoda konjugovaných gradientů je vhodná pro velké modely, neboť potřebuje řádově jen N údajů pro uchování předchozího směru (na rozdíl od Newtonovy-Raphsonovy metody, viz dále). Detaily o metodě v [23, 24].

4.2.1.3 Newtonova-Raphsonova metoda

Tato metoda navíc k použití gradientu, kterým se určuje směr hledání minima, použije i informaci o zakřivení plochy (druhá derivace) k výpočtu, kde se podél daného směru minimum nachází. Protože matice druhých derivací výrazu pro energii \mathbf{A} definuje zakřivení v každém směru, přenásobením její inverze $\mathbf{A}^{-1}(\mathbf{r}_0)$ gradientem $\nabla E(\mathbf{r}_0)$ ve výchozím bodě \mathbf{r}_0 lze vypočíst předpokládané minimum \mathbf{r}_{min} :

$$\mathbf{r}_{min} = \mathbf{r}_0 - \mathbf{A}^{-1}(\mathbf{r}_0) \cdot \nabla E(\mathbf{r}_0). \quad (4.39)$$

Obdobně jako v předešlých metodách je třeba provádět tento postup iterativně.

Nevýhoda této metody je, že výpočet matice druhých derivací je časově náročný a vzhledem k řádovým rozměrům N^2 nemusí být pro velké systémy výpočetní technikou ani zvládnutelný. Tato metoda je ještě citlivější než metoda konjugovaných gradientů na požadavek kvadratickosti plochy energie, v opačném případě je snadno nestabilní. Proto se obvykle používá až jako poslední z minimalizačních algoritmů pro případ, kdy je požadována extrémní přesnost na dosažené minimum, např. pro následný výpočet vibračních frekvencí, které jsou vypočteny chybně i v případě malých zbytkových gradientů.

Existují různé variace Newtonovy-Raphsonovy metody, např. kvasi-Newtonova metoda, „oříznutá“ Newtonova metoda, atd. Některé z nich mají výhodu, že nepotřebují k uchování N^2 údajů pro matici druhých derivací.

4.2.1.4 Konvergenční kritéria

Minimum je definováno v bodě, v kterém jsou derivace výrazu nulová a matice druhých derivací je pozitivně definitní. V metodách, které nepoužívají gradienty, může být kritériem pouze měření přírůstků energie a změn souřadnic. V gradientních metodách jsou derivace k dispozici a jako kritérium se používá součet jejich absolutních hodnot, největší hodnota nebo nejčastěji součet čtverců. U součtů je třeba zároveň kontrolovat, aby největší derivace nebyla nepřiměřená.

4.3 Molekulární dynamika

Molekulární dynamika spočívá ve výpočtu sil působících na atomy a posouvání jimi v reakci na tyto síly. Jedná se o výpočet klasické pohybové rovnice 4.4 pro systém N atomů interagujících podle silového pole [26].

Molekulární dynamika je vhodná ke studiu časového vývoje systémů za nenulové teploty. Hlavní aplikace molekulární dynamiky jsou:

- Hledání konformací – během simulace se mění uspořádání systému, a tak jsou prozkoumány různé části stavového prostoru, které jsou pro model dostupné.
- Generování statistických souborů – použitím technik na kontrolování teploty a tlaku lze generovat statistické soubory, z nichž lze vypočítat různé energetické, termodynamické, strukturní a dynamické vlastnosti.
- Studium pohybu molekul – např. uzpůsobení se molekul do specifických tvarů, chemické reakce nebo odvození difúzních koeficientů.

Pozn.: K hledání konformací a generování statistických souborů lze použít úspěšně i např. metodu Monte Carlo, avšak ta nemůže poskytnout dynamické informace o modelu.

4.3.1 Integrační algoritmus

Newtonova pohybová rovnice pro atom i se souřadnicemi \mathbf{r}_i je

$$\frac{dV}{d\mathbf{r}_i} = m_i \frac{d^2\mathbf{r}_i}{dt^2}, \quad (4.40)$$

kde V je potenciální energie. Tato rovnice je deterministická, tj. pro zadané úvodní souřadnice a rychlosti se dají tyto určit v kterémkoli čase. Tyto určené souřadnice a rychlosti pro celou počítanou dynamiku se nazývají trajektorie. Rovnice se řeší metodou konečných diferencí, kdy ze známých souřadnic a rychlostí v čase t jsou spočteny souřadnice a rychlosti v čase $t + \Delta t$. Pro molekulární dynamiku je vhodný algoritmus, který je rychlý (potřebuje na jeden krok ideálně jen jedno vyhodnocení energie, protože to je pro velké modely časově velmi náročné), potřebuje málo paměti, umožňuje použít dlouhý časový krok Δt a dobře zachovává energii (zejména aby bylo možno generovat korektní statistické soubory).

Taková kritéria nejlépe splňuje Verletův leapfrog algoritmus. Odvodí se pomocí rozepsání pohybové rovnice 4.40 s vhodným vyjádřením argumentů:

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) = \mathbf{v} \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right), \quad (4.41)$$

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt}(t) = \frac{\mathbf{F}(t)}{m}. \quad (4.42)$$

Tyto rovnice se přepíše jako numerické symetrické derivace

$$\frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t)}{\Delta t} = \mathbf{v} \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right), \quad (4.43)$$

$$\frac{\mathbf{v} \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) - \mathbf{v} \left(t - \frac{\Delta t}{2} \right)}{\Delta t} = \frac{\mathbf{F}(t)}{m}. \quad (4.44)$$

Z toho již je vidět vlastní algoritmus. Začíná nastavením v čase t rychlostí $\mathbf{r}(t)$ a v čase $t - \frac{\Delta t}{2}$ rychlostí $\mathbf{v} \left(t - \frac{\Delta t}{2} \right)$. Poté se provádí kroky:

1. Spočtení síly v čase t

$$\mathbf{F}(t) = \frac{dV}{d\mathbf{r}}(t). \quad (4.45)$$

2. Přepočtení rychlostí v čase $t + \frac{\Delta t}{2}$

$$\mathbf{v} \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) = \mathbf{v} \left(t - \frac{\Delta t}{2} \right) + \frac{\mathbf{F}(t)}{m} \Delta t. \quad (4.46)$$

3. Přepočtení poloh v čase $t + \Delta t$

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v} \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) \Delta t. \quad (4.47)$$

4. Posunutí času $t = t + \Delta t$ a pokračování prvním krokem.

Výhodou tohoto algoritmu je opravdu jen jeden výpočet síly na jeden krok, malá spotřeba paměti a relativně dlouhé časové kroky. Nevýhoda je v tom, že polohy a rychlosti jsou spočteny o půl kroku od sebe. Tento problém nemá Verletův rychlostní algoritmus, ten ovšem potřebuje navíc paměť pro uložení vypočtených sil z předešlého kroku. Někdy se používá Gearova metoda prediktor-korektor, obvykle 4. řádu, která využívá řešení vypočtená v předešlých třech krocích. Potřebuje však dva výpočty síly na jeden krok, a aby byla numericky stabilní, je nutné použít i kratší časový krok. Navíc její větší přesnost při určení trajektorie není většinou nutná, protože pro hledání konformací a generování statistických souborů je podstatné dostatečně kvalitní procházení stavového prostoru a zachovávání celkové energie. A v případě potřeby přesnější trajektorie se větší chyby Verletovy metody dají kompenzovat průměrováním přes sadu trajektorií. Jiné, přesnější algoritmy, např. Rungeho-Kuttaova metoda se obvykle nepoužívají, neboť vyžadují v každém kroku několikanásobný výpočet sil. Podrobnosti o uvedených algoritmech jsou uvedeny např. v [24, 27, 28, 29].

Časový krok se volí co nejdelší, ovšem příliš dlouhé kroky zapříčiňují nestabilitu a nepřesnost výpočtu. V případě molekulárních simulací je třeba zvážit také omezení modelu, které je dáno zejména pohybem atomů s nejvyššími frekvencemi (H), a zvolit takový krok, aby byl splněn předpoklad, že během jednoho kroku jsou rychlosti a zrychlení konstantní.

4.3.2 Statistické soubory

Výpočet pohybových rovnic dává možnost procházet plochu konstantní energie systému. Nicméně v přirozeném případě je systém většinou vystaven vnějšímu tlaku nebo vyměňuje teplo s okolím a celková energie se nezachovává. Existují metody, jak rozšířit molekulární dynamiku, aby se dala teplota a tlak kontrolovat. V závislosti na tom, které stavové veličiny se zachovávají konstantní, se dají generovat různé statistické soubory.

NVE soubor

Jde o tzv. mikrokanonický soubor, je adiabatický, tzn. k výměně tepla nedochází, konstantní je celková energie a objem. Získá se standardním řešením Newtonových rovnic. K fluktuacím energie dochází jen díky zaokrouhlovacím chybám, tedy tento soubor je vhodný, když je třeba prozkoumat povrch konstantní energie nebo když je potřeba se vyhnout fluktuacím vznikajícím kontrolou teploty a tlaku. Teplota fluktuuje okolo průměrné hodnoty v závislosti na tom, jak se přeměňuje energie mezi kinetickou a potenciální energií.

NVT soubor

Jde o tzv. kanonický soubor, je izotermický, tzn. dochází k výměně tepla s termostatem, konstantní je termodynamická teplota a objem. Používá se buď pro systémy, u nichž tlak není potřebný faktor, aby se jeho ignorováním zmenšily fluktuace trajektorie, nebo pro systémy bez periodických okrajových podmínek, protože u těchto systémů tlak nelze definovat.

NPT soubor

Konstantní je teplota i tlak. Použitelný je jen pro periodické systémy, neboť kontrola tlaku se provádí změnami velikosti mřížové buňky. I kdyby nebylo užitečné (I kdybychom nechtěli) simulovat v tomto souboru, je vhodný k nastavení rovnováhy s požadovanou teplotou a tlakem před následnou simulací v NVE souboru.

4.3.3 Kontrola teploty

Termodynamická teplota je makroskopická stavová veličina, která má smysl pouze pro systém v rovnováze. Teplota má k mikroskopickému popisu systému vztah přes kinetickou energii, tj. přes rychlosti atomů. Maxwellovo-Boltzmannovo rozdělení popisuje v rovnovážném systému o teplotě T pravděpodobnost $f(v)$, že atom o hmotnosti m má velikost rychlosti v :

$$f(v) dv = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) 4\pi v^2 dv. \quad (4.48)$$

k je Boltzmannova konstanta. Velikosti kartézských složek rychlosti v_x mají Gaussovo rozdělení pravděpodobnosti $g(v_x)$

$$g(v_x) dv_x = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{mv_x^2}{2kT} \right) dv_x. \quad (4.49)$$

Termodynamická teplota se měří z průměrné kinetické energie systému, s kterou souvisí přes ekvipartiční teorém, který říká, že každému stupni volnosti přináleží průměrná energie $kT/2$. Tzv. kinetická teplota T_{kin} a okamžitá kinetická energie K tak mají vztah

$$\frac{N_f k T_{kin}}{2} = K = \sum_{i=1}^N \frac{mv_i^2}{2}, \quad (4.50)$$

kde N_f je počet stupňů volnosti a N je počet atomů s rychlostmi v_i . Termodynamická teplota T je průměrem kinetické teploty T_{kin} , tedy platí

$$T = \frac{2\langle K \rangle}{N_f k}. \quad (4.51)$$

Počet stupňů volnosti N_f bývá v neperiodických systémech $3N - 6$, protože každý atom má 3 složky rychlosti, od čehož je 6 stupňů odečteno, neboť rotace a translace těžiště jsou ignorovány. V periodických systémech jich je obvykle $3N - 3$, protože se ignorují jen translace těžiště.

Ačkoliv na začátku simulace se atomům přiřadí rychlosti podle Maxwellova-Boltzmannova rozdělení při dané teplotě, během simulace rozdělení nezůstává stejné. To se děje zejména tehdy, když simulace nezačíná ze struktury, která je zcela zminimalizovaná. Rovněž se během simulace mění teplota, když se minimalizovaná struktura mění ve strukturu v teplotní rovnováze a kinetická energie přechází v potenciální energii.

Konstantní teplota se udržuje algoritmy, které musí upravovat rychlosti atomů tak, aby dohromady dávaly korektní teplotu. K tomu je třeba navíc zaručit vytváření korektního statistického souboru, tj. že pravděpodobnost výskytu jisté konfigurace se chová podle statistických zákonů. Např. pro soubor NVT to znamená, že pravděpodobnost výskytu konfigurace s energií E je úměrná tzv. Boltzmannovu faktoru $\exp(-E/kT)$.

Přímé přeškálování rychlostí

Jde o drastický způsob změny rychlostí atomů tak, aby bylo přesně dosaženo žádané teploty. Ačkoli je to velmi efektivní způsob, během simulace se obvykle nepoužívá, protože neprodukuje korektní statistický soubor, potlačuje přirozené fluktuace systému. Používá se k rychlé změně teploty během snahy dostat systém do rovnovážného stavu s požadovanou teplotou.

Berendsenův termostat

Tato metoda lze použít pro rovnovážný systém a dává již dobré přiblížení kanonickému souboru. Každá rychlost je přenásobena faktorem

$$\lambda = \left[1 - \frac{\Delta t}{\tau} \left(\frac{T - T_0}{T} \right) \right]^{1/2}, \quad (4.52)$$

kde Δt je délka kroku, τ je charakteristický relaxační čas, T_0 je požadovaná teplota a T je okamžitá kinetická teplota [30].

Nosého-Hooverův termostat

Tato metoda je složitější a je třeba použít Hamiltonián systému. Výsledkem je přesný kanonický soubor. V metodě se pro reprezentaci interakce s termostatem přidává k modelu fiktivní stupeň volnosti s vhodnou hmotností a korektním potenciálem. Výpočet pohybových rovnic s konstantní energií (tj. v NVE souboru) pro rozšířený systém pak vede k NVT souboru pro reálný model [31, 32, 33, 34].

Andersenova metoda

Tato metoda je založena na tom, jakým způsobem je ovlivňována teplota v reálném systému. Jedna verze Andersenovy metody změni v každém kroku rychlost jednoho atomu podle Boltzmannova rozdělení. Jiná verze náhodně měni s předem danou kolizní frekvencí rychlosti všech atomů.

4.3.4 Kontrola tlaku

Tlak je termodynamická stavová veličina. Počítá se využitím viriálového teorému [35]. Okamžitý tlak P při kinetické teplotě T , objemu systému V , v němž je N částic, je

$$PV = NkT + \frac{2}{3}W. \quad (4.53)$$

W je vnitřní viriál

$$W = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{f}_i, \quad (4.54)$$

kde \mathbf{r}_i jsou pozice atomů a \mathbf{f}_i jsou síly na ně působící. Termodynamický tlak je průměrem okamžitého tlaku.

Tlak, může být definován jen v případě, kdy je systém v nějaké buňce o daném objemu. V případě molekulových simulací je to mřížová buňka, proto lze tlak spočít jen pro periodické modely.

Stejně jako v případě teploty musí metody na kontrolu tlaku vytvářet korektní statistické soubory. Metody jsou podobné jako u teploty.

Berendsenova metoda

V této metodě [30] je tlak upravován změnou souřadnic částic a velikosti buňky, a to tak, že v každém kroku jsou jak všechny tři souřadnice každého atomu, tak vektory mříže přenásobeny stejným faktorem

$$\mu = \left[\frac{\Delta t}{\tau} \gamma (P - P_0) \right]^{1/3}, \quad (4.55)$$

v němž Δt je krok, P je okamžitý tlak, P_0 je žádaný tlak a γ a τ jsou volitelné parametry stlačitelnost a relaxační čas.

Bohužel tato metoda projevuje výrazné fluktuační a není ji vhodné používat [36].

Andersenova metoda

V této metodě je objem brán jako proměnná systému. K Lagrangianu systému jsou přidány dva členy: člen reprezentující kinetickou energii mříže, který má jako parametr volitelně definovanou hmotnost, a člen reprezentující elastickou energii, jež je součin PV tlaku P a objemu buňky V . Z tohoto Lagrangianu se odvozují pohybové rovnice pro atomy a mřížové vektory [37].

Pokud je třeba simulovat za neizotropního tlaku, používá se Parrinellova-Rahmanova metoda [38], která je obdobná Andersenově metodě.

4.3.5 Obecný postup dynamických výpočtů

Dynamické simulace probíhají ve dvou fázích: dosažení rovnovážného stavu s požadovanými podmínkami a vlastní simulace (sbírání dat, produkční fáze). Každá z nich představuje samostatnou dynamickou simulaci.

Za rovnovážný stav se považuje konfigurace systému, která nejvíc odpovídá požadované teplotě a tlaku. Jeden ze způsobů jak poznat, zdali bylo rovnováhy dosaženo, je měřit v závislosti na čase termodynamické veličiny, jako jsou energie, teplota, tlak. V rovnováze tyto veličiny fluktuují okolo svých průměrných hodnot, které jsou v čase konstantní. Ovšem zcela dostatečný test to není, neboť konfigurace se může náhle změnit i po dlouhé době. Jistější způsob ověření rovnováhy je začít výpočet z různých počátečních konformací s různými rychlostmi. Pokud dokonvergují k podobným konformacím a vlastnostem, bylo pravděpodobně rovnováhy dosaženo.

Na začátku fáze hledání rovnováhy se atomům přiřadí rychlosti podle Maxwellova-Boltzmannova rozdělení a během hledání rovnovážného stavu je možno teplotu udržovat i přímým přeskálováním rychlostí. Pokud je systém velký, může trvat poměrně dlouho najít rovnovážný stav, protože je třeba prohledat rozsáhlý stavový prostor. Na dobu hledání rovnováhy má rovněž negativní vliv, pokud jsou velké energetické bariéry mezi lokálními minimy a globálním minimem.

Následná simulace po dosažení rovnováhy již slouží k zaznamenávání údajů o systému. Teplotu v této fázi nelze kontrolovat přímým přeskálováním rychlostí. K dosažení rovnováhy je možno použít jiný statistický soubor než pro následnou produkční fázi a je samozřejmě možné z jednoho rovnovážného modelu pokračovat ve více simulacích za rozdílných podmínek.

4.4 Globální minimum

Lze předpokládat, že model s nejmenší celkovou energií bude pravděpodobně také ten nejrealističtější. Proto cílem molekulárního modelování je nalézt globální energetické minimum. To se provádí změnami všech stupňů volnosti, jimiž jsou pozice atomů, rozměry mříže atd. Klasické minimalizační algoritmy (viz kapitola 4.2.1) většinou dokáží najít jen lokální minima, která jsou blízko výchozí konformace, neboť tyto algoritmy ignorují konformace, jejichž energie je vyšší. Jedině procházením celého povrchu energie, který je dán zmíněnými stupni volnosti, lze nalézt globální minimum.

Pro nalezení globálního minima je třeba mít metody pro generování velkého množství výchozích modelů s rozdílnými konformacemi. Tyto metody lze rozdělit podle přístupu do třech skupin [11]:

1. deterministické systematické procházení celého povrchu energie,
2. stochastické metody (např. Monte Carlo, genetické algoritmy),
3. molekulární dynamika.

Pochopitelně nejspolehlivějšími metodami je procházení celého povrchu energie, tj. prostoru všech možných stavů krystalu. Toto je možné pouze pro malé modely, neboť pro velké struktury významně narůstá výpočetní čas, a je třeba použít další dva přístupy.

Nutno ještě dodat, že hledat globální minimum má smysl zejména u malých molekul (dosažení globálního minima lze poznat tak, že minimalizační algoritmy k němu dokonvergují z vícero rozdílných výchozích konformací).

U větších struktur často existuje několik různých konformací, které jsou v lokálním minimu a mají obdobnou energii, a tudíž se mohou všechny vyskytovat. Metody na hledání globálního minima pak místo toho slouží k nalezení všech takto možných stavů.

4.4.1 Deterministické procházení stavového prostoru

Tyto metody spočívají ve vygenerování mnoha hrubých výchozích konfigurací krystalu, tzv. iniciálních modelů, z nichž ty nejuvhodnější jsou následně minimalizovány. Aby bylo opravdu nalezeno globální minimum, iniciální modely musí pokrývat celý prostor možných stavů.

U různých konformací molekuly se příliš neliší délky a úhly vazeb, ale torzní úhly. Proto konkrétní algoritmus výběru iniciálních modelů obvykle spočívá v systematických změnách všech torzních úhlů molekuly.

4.4.1.1 SUPRAMOL

Jedná se o konkrétní metodu a program publikovaný v [13]. Atomy v buňce krystalu jsou rozděleny do tzv. pevných jednotek, což budou molekuly nebo části molekul, které lze považovat za tuhé. Stupněmi volnosti pak jsou pozice a orientace všech těchto pevných jednotek (některé stupně volnosti mohou být závislé na jiných, neboť je možné, aby nějaká pevná jednotka byla podmnožinou jiné pevné jednotky). Vhodnou volbou rozsahů u těchto vnitřních souřadnic se pak nadefinuje prostor stavů.

Nejprve je vygenerováno velké množství testovacích modelů rovnoměrně rozložených po tomto prostoru možných stavů. Značná část těchto modelů bude nevyhovujících, neboť některé atomy se budou překrývat. V programu SUPRAMOL je implementována velmi rychlá metoda, která ze všech těchto modelů vybere jako iniciální modely právě jen ty, v nichž se atomy – aproximované koulemi s poloměrem určeným z van der Waalovy energie – nepřekrývají. Tato rychlá metoda „chytrými“ předvýpočty sníží počty atomových párů, které je třeba otestovat, o několik řádů vůči primitivní metodě, testující každý atom s každým. Díky tomu je možno prostor možných stavů pokrýt testovacími modely dostatečně hustě. Ovšem stále se jedná o diskrétní pokrytí tohoto prostoru, a tak je přidána možnost nastavit i toleranci překryvů, aby náhodou nebyl vyloučen „hraniční“ model, který by, přestože by obsahoval nějaký menší překryv, mohl být pro následnou minimalizaci perspektivnější, než jakýkoli „sousední“ model v prostoru stavů.

Pochopitelně takto zbyde stále velké množství modelů, které budou přípustné, ale budou daleko od minima a reality. V SUPRAMOLU je implementováno několik metod, jimiž je možno v dalších krocích tento soubor modelů

dále zužovat. Pro první krok je vhodná metoda, která vybírá jen ty modely, které s určenou odchylkou vyhovují zvoleným kritériím (např. hrubá výška některých reflexních čar) do daného difraktogramu. A protože iniciální modely vhodné pro následnou minimalizaci budou spíše ty s nižší energií, v dalším kroku je použita metoda, která vybere jen modely s nižší než zadanou van der Waalovou energií. V této metodě se počítá jen van der Waalova energie, neboť ta ze všech příspěvků k energii krystalu závisí na uspořádání molekul nejvíce a přitom ji lze spočítat velmi rychle v porovnání např. s elektrostatickou energií. Tuto metodu je také možno použít v její rychlé variantě, která započítává pouze příspěvky van der Waalovy energie od nejbližších ekvivalentů atomových párů – tato rychlá van der Waalova metoda je vhodná jako první výběr, pokud se tento první výběr neprovádí porovnáním s difraktogramem.

Vzhledem k náročnosti výpočtů jsou tyto metody použitelné zhruba do 12-ti stupňů volnosti.

4.4.2 Stochastické metody

Tyto metody nedokáží obecně prohledat celý stavový prostor, ale většinou se jedná o vytváření nových iniciálních modelů z již dříve minimalizovaných modelů s vložením náhodných malých změn. Tyto iniciální modely jsou pak zase standardně minimalizovány.

Nejčastějšími metodami jsou *torzní Monte Carlo*, *kartézské stochastické metody* nebo na *genetických algoritmech* založené metody, které využívají celé sady výchozích minimalizovaných modelů, jež jsou postupně vylepšovány jejich vzájemným ovlivňováním.

4.4.3 Molekulární dynamika

Kapitola 4.3 o molekulární dynamice pojednávala zejména o simulacích s požadavkem rovnovážného stavu systému, v němž se zaznamenávají údaje o systému. Dynamika lze použít i za jiným účelem: k vytváření nových konformací. Požadavek rovnovážnosti není třeba a na vhodné procházení prostoru stavů se používají jiné techniky dynamiky.

Molekulární dynamika využívá kinetické energie atomů k překonání potenciálových bariér. To jí umožňuje dosáhnout stavů molekul, které jsou pro minimalizaci nedostupné. Délka dynamiky bývá nejvýše několik nanosekund, což je příliš málo na významnou změnu konformace. Proto se molekulární dynamika hodí k efektivnímu prozkoumání lokálního prostoru stavů, ale nelze jí v tomto případě užít k hledání globálního minima. Toto omezení se snaží překonat některé speciální techniky dynamiky, používající např. vyšší teploty

(lze použít i klasickou dynamiku za vyšší teploty, která umožňuje překonat i velké energetické bariéry). Konkrétně v programu Cerius² jsou implementovány následující typy dynamiky:

Quenched dynamika

Tato technika nezvyšuje možnosti dynamiky nalézt globální minimum, ale prochází dosažitelný prostor stavů užitečněji. Je to kombinace klasické dynamiky a minimalizace. Pravidelně, po jistém počtu kroků dynamiky je struktura minimalizována. Poté dynamika pokračuje od stavu před minimalizací. Minimalizované stavy se zaznamenávají odděleně od stavů dosažených během dynamiky.

Tuto metodu lze kombinovat s jinými technikami dynamiky.

Dynamika simulated annealing

V této technice se teplota ve zvolených krocích zvyšuje z původní k cílové teplotě a poté zase zpět. Tento cyklus se případně několikrát opakuje. Zvýšení teploty umožní překonat i vysoké energetické bariéry [39].

Při kombinaci s Quenched dynamikou se minimalizuje stav s nejmenší energií během posledního cyklu.

Impulsní dynamika

Impulsní dynamika umožňuje před spuštěním výpočtu přiřadit výchozí rychlosti o určitém směru vybraným atomům. Takto lze překonat energetické bariéry.

Část II
Praktická část

Kapitola 5

Možnosti modelování

Cílem strukturní analýzy je určit pro danou molekulu nebo krystal pozice atomů. Nejsilnější nástroj k určení krystalové struktury je rtg. difrakční analýza. Ovšem ta vyžaduje kvalitní difrakční data. Pokud kvalitní data nelze získat, např. u krystalu s nepravidelnostmi, v němž se vyskytuje více různých uspořádání molekul v krystalové buňce, je potřeba k určení struktury použít další techniky. Vzhledem k výpočetní jednoduchosti je molekulární modelování často jedinou alternativou.

5.1 Význam experimentu

V případě molekulárního modelování experimentální data slouží jak k vytvoření výchozích modelů a k naplánování strategie modelování, tak k ověření relevantnosti vypočtených výsledků.

Tato práce se věnuje hydrotalcitům. U nich je v prvé řadě nutné vědět, kolik je mezivrstevných molekul na jednotkovou buňku. Toto se zjistí měřením hustoty nebo chemickou analýzou; množství vody přítomné v mezivrstvi se změří technikou termogravimetrie [1]. Dále je třeba zjistit, jak jsou molekuly v látce vázané a jak se mění vrstvy. To se zjistí z analýzy IR (infra-red) [40], případně analýzou difrakčního záznamu.

IR spektrum poskytuje informace o vibračních a rotačních stavech molekul nebo fragmentů vázaných chemickými vazbami. Když se porovnájí IR spektra původní hostitelské struktury bez mezivrstevných molekul (tedy samotných vrstev) a samotné hostující molekuly se spektrem z nich složené struktury, získají se informace o změnách chemických vazeb, které v hydrotalcitu nastanou. Posun spektrálních píků ukazuje na deformace molekuly či vrstvy. To umožňuje rozhodnout, zdali hostitelská struktura a mezivrstevné molekuly mohou být brány jako rigidní jednotky. V případě hydrotalcitů jsou

vrstvy většinou rigidní (občas se objevují pouze změny ve vrstvení vrstev), naopak u mezivrstevných molekul obvykle dochází k mírným deformacím [1]. V případě hydrotalcitů také nedochází k žádným chemickým vazbám mezi mezivrstevnými molekulami a vrstvami.

K analýze difrakčního záznamu v kapitole 3.3 je zmíněn problém „částečné neuspořádanosti“. Vrstevnaté materiály, k nimž patří hydrotalcity, jsou často neuspořádané struktury. Mezivrstevné molekuly díky slabým vazbám mezi sebou a k vrstvám nemají obvykle žádnou striktní pozici a orientaci v krystalu. Mohou se vyskytovat domény s jedním uspořádáním a domény s jiným, anebo molekuly mají jednoduše nějaké stupně volnosti. Tedy z difrakčního záznamu hydrotalcitu se o struktuře vzorku nezíská více informací, než je vzdálenost základních hydroxidových vrstev. Pokud jsou „ostré“ alespoň reflexe od rovin, tzv. bazální reflexe, je možné nastavit výšku jednotkové buňky jako rigidní.

Je-li postaven model a jsou určeny stupně volnosti pro molekulární mechaniku, je vše připraveno k výpočtům vedoucím k nalezení minima energie.

Výsledná struktura z molekulárních simulací by měla být vždy porovnána s experimentem; v případě hydrotalcitů je porovnán vypočtený a experimentálně změřený rtg. difrakční obraz. Porovnání pozic jednotlivých h , k , l difrakčních čar ukáže, jestli mřížové vektory jednotkové buňky jsou přesné, porovnání celého profilu např. pomocí R_p faktoru ukáže, jak reálný výsledný model je. Pokud takové ověření experimentem není možné, např. kvůli zmíněnému neuspořádání, je vhodné porovnat výsledky s podobnými již známými strukturami.

5.2 Použití programových prostředků

Pro molekulární modelování byl zvolen program Cerius², který má implementovány téměř všechny techniky a metody, jež byly zmíněny v kapitole 4 o molekulárním modelování. Program Cerius² zároveň slouží ke grafickému vytvoření modelů struktur.

Iniciální modely (viz kapitola 4.4.1) byly generovány programem SUPRAMOL, jenž byl navržen jako rozšíření možností programu Cerius² a jehož vstupy a výstupy jsou tedy ve formátu shodném s programem Cerius².

Obecně bude postup výpočtu následující: V programu Cerius² se vytvoří model zkoumané struktury vhodný k použití v programu SUPRAMOL. Ten z něho vygeneruje množinu iniciálních modelů (řádově desítky až stovky), z nichž několik vybraných rozdílných struktur bude následně v programu Cerius² použito k minimalizačním a dalším výpočtům sloužícím k nalezení pravděpodobné struktury zkoumané látky.

5.2.1 Program Cerius²

Komerční software Cerius² určený pro platformu SGI je grafický program, který ve své základní verzi umožňuje stavbu molekul. Je možné pomocí myši z nabídky *Build* → *3D-Sketcher* umísťovat atomy do okna s modelem, spojovat je vazbami a kliknutím na jedno tlačítko *Clean* získat první přibližný tvar molekuly. Jednoduchými operacemi myši lze model natáčet, zvětšovat atd., aby bylo možno lépe obsáhnout prostorový tvar molekuly. Pochopitelně je možné z nabídky *Build* → *Add Atom* atomy umísťovat zadáním přesných souřadnic. Atomy lze vybrat podle různých kritérií v *Edit* → *Selection* a v menu *Move* označené atomy různým zadáním posouvat a otáčet. Atomům lze nastavit jak mnoho atributů zobrazení (menu *View* → *Display Attributes*), tak chemických a fyzikálních vlastností (nabídka *Build* → *Edit Atoms*). Prozkoumat vlastnosti struktury změřením např. vzdáleností a úhlů lze pomocí nabídky *Geometry* → *Measurements*.

Program lze dále modulárně rozšiřovat o možnosti výpočtů různých vlastností molekul a krystalů a o různé metody na optimalizaci struktur založených na molekulárním modelování. Nejčastěji používané moduly slouží ke stavbě krystalů, výpočtům nábojů, nastavení parametrů silového pole, minimalizaci struktury, dynamickým výpočtům, analýze souborů s uloženými trajektoriemi a k rtg. analýze modelované struktury.

Kompletní popis možností programu Cerius² je v dokumentaci [10]. Způsob použití klíčových vlastností je dále popsán.

5.2.1.1 Stavba krystalů

K postavení krystalu slouží modul *Builders 1* → *Crystal Builder*. Krystal se vytvoří ze zadaných souřadnic atomů, mřížových parametrů a prostorové grupy.

Obvykle je třeba základní buňku po potřebě simulace vytvořit sloučením několika primitivních buněk. Počet primitivních buněk, které mají být sloučeny, se nastaví ve *Visualization* a sloučená buňka se vytvoří kliknutím na *Crystalline Superlattice*. Při tomto slučování (jakož i při kopírování) se v krystalu automaticky nedopočítají vazby; ty je potřeba znovu dopočítat v menu *Build* → *Edit Bonds*.

5.2.1.2 Výpočty nábojů

Metoda QEq popsaná v kapitole 4.1.2 je obsažena v modulu *OFF Setup* → *Charges*. Náboje jsou přepočítávány buď pro celý model, nebo jen na označených atomech.

Výchozí hodnoty nábojů se dají snadno nastavit pomocí *Average to...* Daná hodnota se nastaví, aby platila celkově pro všechny viditelné atomy, přičemž aby toho bylo dosaženo, jsou změněny hodnoty nábojů jen u označených atomů. Tak lze náboje vrstev a molekul nastavit jejich postupným označováním spolu s přičtením či odečtením dané hodnoty k *Average to...*

5.2.1.3 Nastavení parametrů silového pole

Parametry rozdílných silových polí jsou uloženy v jednotlivých souborech. Ty se nahrávají v *OFF Setup* → *Open Force Field* → *Load*.

Některá silová pole nastavují atomům i hodnoty nábojů. To je dle potřeby možno vypnout odškrtnutím *Typing* → *Atoms* → *Preferences* → *Charge*.

5.2.1.4 Omezení volnosti a tlak

Lze nastavit vhodné omezení možných změn modelu, ke kterým dochází během optimalizace struktury. Nastavují se v *OFF Methods* → *Minimizer* → *Constraints*.

V *Atoms* lze zcela zafixovat souřadnice označených atomů. V *Rigid Bodies* se dá u označených skupin atomů nastavit, že musí zůstat zachovány vzdálenosti mezi atomy ve skupině a tedy celá jednotka se může pohybovat pouze pevně svázaná dohromady. V *Cell* se nastavuje, které mřížové parametry se mohou, nebo naopak nemohou měnit.

Pokud jsou jako pevné jednotky nastaveny vrstvy, Cerius² je pokládá za pevné jen v rámci jedné buňky. Na hranicích buňky tak mohou ve vrstvách vznikat např. torze, což může nevhodně ovlivnit energii modelu.

Dále lze model ovlivňovat tlakem. Tenzor napětí se zadá v *External Stress*; neboť jde o napětí, stlačení odpovídá záporné hodnotě. Tlak je v molekulární mechanice jen pomocná technika, která pomůže překonat energetické bariéry. Atmosférický tlak by výsledek minimalizace nijak neovlivnil, proto je jednotkou napětí GPa.

5.2.1.5 Nastavení výpočtů energie

Energie modelu je značně ovlivněna tím, jakým způsobem se interakce počítají. U ne vazebných interakcí je vždy nutné stanovit nějaké omezení dosahu, jak je popsáno v kapitole 4.1.1.3. V *OFF Setup* → *Open Force Field* → *Energy Terms* → *van der Waals & Coulomb* se dá u každé z interakcí vybrat buď přímé ořezání vyhlazeného spline funkcí, nebo Ewaldova metoda. Velikost omezení se nastavuje pro každou interakci v *Preferences*, u Ewaldovy metody je nejjednodušší přesnost nastavit udáním hodnoty *Required accuracy*, jež je v kcal/mol.

Jestliže je u Coulombické a vdW interakce vybrána metoda přímého ořezání, je nutné dát pozor na nastavení vzdáleností ořezání, neboť když se nastaví nějaké hodnoty u jedné interakce, nastaví se tytéž hodnoty i u druhé interakce.

Pokud je třeba pro porovnání energetické výhodnosti modelů nezapočítat vazebné interakce ve vrstvách (jež tam mohou vzniknout i tehdy, když jsou nastaveny jako pevné jednotky), je možno toho dosáhnout zafixováním jejich poloh.

5.2.1.6 Minimalizační výpočet

Výpočet upravující model k minimální energii se použít v *OFF Methods* → *Minimizer* → *Run*. Lze vybrat minimalizační algoritmus (zmíněné v kapitole 4.2.1), popř. jejich posloupnost. Dále se nastavují konvergenční kritéria a maximální počet kroků minimalizace.

5.2.1.7 Analýza trajektorie

V tomto kontextu není termín trajektorie použit pro deterministický časový vývoj souřadnic a rychlostí ze zadaných úvodních hodnot. Jedná se jednoduše o sérii „fotek“ vývoje dynamické simulace, které jsou pořizovány v pravidelných intervalech a ukládány do speciálního souboru.

Modul pro analýzu trajektorií je *OFF Methods* → *Analysis*. Soubor se vybere v *Input*, výpočty různých statistických dat z uložených modelů, jako jsou průměry a fluktuace různých parametrů, termodynamické vlastnosti, ale i šířky IR píků, se provádí v *Analyse* → *Statistics*.

Do souboru pro trajektorie jsou ukládány i iniciální modely vygenerované programem SUPRAMOL. Zde nejsou zahrnuty vypočtené energie jednotlivých modelů, které by byly vhodné pro lepší orientaci ve výsledcích.

5.2.1.8 Dynamický výpočet

Dynamika se spouští v *OFF Methods* → *Dynamics Simulation* → *Run*. Nastaví se statistický soubor, v jakém se má simulovat, v *Preferences* se nastaví např. typ termostatu. Dále se dají aplikovat speciální techniky dynamiky popsané v kapitole 4.4.3; u Quenched dynamiky je třeba nastavit, po kolika krocích dynamiky má docházet k minimalizaci modelu. Dále se nastaví teplota simulace, délka kroku dynamiky ve fs a v *Trajectory* soubory, do kterých se má ukládat trajektorie dynamiky a v případě Quenched dynamiky minimalizované modely.

Program Cerius² má omezení, že v modelu pro dynamiku se nesmí nastavit žádné pevné jednotky. Pokud nelze jinak, je nutno takové atomy označit

za fixní. To vyžaduje, že model musí mít pevné mřížové parametry (což např. znemožňuje počítat dynamiku v NPT souboru).

5.2.1.9 Výpočet difrakčního obrazu

Možnost výpočtu difrakčního obrazu modelu krystalu lze najít v *Analytical 1* → *Diffraction-Crystal* → *Calculate Diffraction*. Lze vybrat z více metod difrakce a pro různé vzorky (monokrystal, práškový vzorek).

Vypsát údaje o konkrétní reflexi lze v *Preferences* → *Print data for hkl*.

5.2.1.10 Skripty

Veškeré postupy prováděné v programu ručně lze automatizovat jejich zaznamenáním do skriptu a jeho následným spuštěním (menu *Utilities* → *Record Commands & Playback Script*).

Při opakovaném provádění skriptu je model vždy reinitializován, je tedy nutné v takovém skriptu model na konci uložit a na začátku ze stejného souboru model znovu načíst a také nastavit všechny parametry výpočtu (povolit změnu vybraných mřížových parametrů, určit velikost tlaku, přesnost výpočtů energie, konvergenční kritéria, atd.)

5.2.2 Program SUPRAMOL

Jde o program napsaný na KChFO MFF UK Bohdanem Koudelkou [13]. Pouští se příkazy z konzole.

5.2.2.1 Určení pevných jednotek

Výchozí model pro SUPRAMOL se vytvoří v programu Cerius². Je třeba určit části modelu, které mají být chápány jako pevné a jejichž možnými pozicemi a orientacemi budou dány stupně volnosti modelu. Tyto pevné jednotky se definují pomocí funkce *Geometry* → *Measurements* → *Angle*, jež slouží k měření úhlu mezi třemi atomy. První atom úhlu musí zůstat mimo právě definovanou pevnou jednotku, další dva uvnitř, přičemž prostřední atom bude fungovat jako „hraniční“ bod pevné jednotky. Pokud je to splněno, je pevná jednotka v SUPRAMOLU úspěšně definována. Číslo pevné jednotky bude dáno pořadím, v němž byly úhly nastaveny.

5.2.2.2 Proměnné

Pevná jednotka byla definovaná pomocí úhlu, jež byl určen třemi atomy. S pomocí těchto tří atomů budou zdefinovány i tři interní proměnné *phi*, *theta*

a ω , které budou parametrizovat tři rotační stupně volnosti pevné jednotky: Pevná jednotka rotuje okolo druhého atomu. Proměnné ϕ a θ jsou definovány jako sférické souřadnice třetího atomu, jde tedy o úhel rotace okolo osy 1–2 a o úhel 1–2–3. Proměnná ω je definována jako úhel rotace okolo osy 2–3. Proměnné mají jednotky ve stupních.

Translace pevné jednotky bude vhodnější parametrizovat pomocí externích proměnných *Ashift*, *Bshift* a *Cshift*, které určují polohu v mřížové buňce. Jednotkou je poměr vůči velikosti mřížových vektorů.

Kromě těchto zmíněných proměnných je v SUPRAMOLU definovaná celá řada dalších interních i externích proměnných, které lze pro jiné modely než hydrotalcity úspěšně použít.

5.2.2.3 Definice prostoru stavů

Prostor testovaných stavů se definuje ve zvláštním souboru. Jeho formát je nejlépe ukázat na příkladu:

```
#36          "První transformace vytvoří 36 testovacích pozic
1 omega 180  "Změna omega o 180 stupňů krokem 180/36=5 stupňů
#18
1 theta 90
#72
1 phi 360    "Celý rozsah phi krokem 5 stupňů
#10
2 phi 50     "Omezení na jeden kvadrant 0-45 stupňů
#36
2 omega 180
#4
2 theta 70 90 "Iniciální změna o 70 stupňů
#10
1 Ashift 1   "Posun ve směru osy A v celé velikosti buňky
#4
1 Cshift .4  "Současný posun 1. a 3. pevné jednotky
3 Cshift .4
```

Každý znak # definuje novou dimenzi prostoru stavů, neboli transformaci modelu. Transformace se sestává z jedné nebo i více operací měnících proměnné. V případě více operací se tyto provádí najednou. Číslo za znakem # udává, kolik bude v dané dimenzi testovacích pozic. Na řádcích pod ním jsou jednotlivě napsány operace, které této transformaci odpovídají.

Každá operace mění jednu proměnnou. Číslo před názvem proměnné je číslo příslušné pevné jednotky. Číslo za ní udává, jaká hodnota bude celkově

během transformací (včetně iniciální) přičtena k hodnotě, kterou má proměnná u výchozího modelu. Pokud jsou uvedena čísla dvě, pak první z nich je navíc iniciální změna proměnné. První testovací pozice bude dána buď jen iniciální transformací, nebo přímo výchozím stavem. Jasnější to bude na příkladu hodnot proměnné `2 theta`, kterých během transformací nabude: Celková změna má být o 90° , iniciální změna je 70° , počet testovacích pozic je 4, tedy krok transformace bude $(90^\circ - 70^\circ)/4 = 5^\circ$. Má-li proměnná `2 theta` ve výchozím modelu hodnotu ϑ_0 , pak během procházení prostoru stavů nabude postupně hodnot $\vartheta_0 + \{70^\circ, 75^\circ, 80^\circ, 85^\circ\}$.

Ovšem v některých případech to takto přesně nemusí být, protože všechny operace mění hodnoty proměnných relativně vůči jejich *aktuálním* hodnotám. Hodnoty proměnných se mohou nezávisle měnit při kombinování transformací interních a externích proměnných – na to je nutné dát pozor.

5.2.2.4 Metoda minimální přípustné vzdálenosti

Tato metoda se použije k výběru iniciálních modelů jako první v řadě. Jako nevyhovující je označen model, v němž se nějaké dva atomy překrývají. Jediným parametrem q této metody se dá nastavit jistá tolerance překryvů (neboť stav s nějakým menším překryvem by mohl být jako iniciální model vhodnější než jakýkoliv „vedlejší“ stav v prostoru stavů).

Výchozí minimální přípustná vzdálenost dvou atomů d_{kl}^0 je dána součtem jejich poloměrů. V prostoru stavů je pro každý atom k vypočtena jeho maximální vzdálenost Δd_k^{max} od jeho možné polohy ve „vedleším“ stavu. Parametr metody q pak udává poměrnou část součtu těchto hodnot Δd^{max} od obou atomů, o kterou se sníží minimální přípustná vzdálenost d_{kl} . Její výsledná hodnota tak bude:

$$d_{kl} = d_{kl}^0 - q(\Delta d_k^{max} + \Delta d_l^{max}).$$

Pokud bude $q = 0$, je překryv závislý jen na poloměrech atomů a každý model bude v principu akceptovatelný. Pokud bude $q = 1$, vyhoví modely s jistým překryvem, které se později jinými metodami ukážou většinou jako zcela nepoužitelné, ale na druhou stranu bude jisté, že nebyl přeskočen model blíže ke globálnímu minimu.

Je zřejmé, že příliš „řídce“ a navíc nepravidelně pokrytý prostor stavů spolu s nenulovou hodnotou q by mohl zapříčinit akceptování i zcela překrývajících se atomů. Proto SUPRAMOL pro každou proměnnou vypíše, jakou maximální vzdáleností tato proměnná přispěla u nějakého atomu k jeho posunu. To umožní určit, jak se má pro každou proměnnou vhodně upravit rozsah jejich hodnot a testovacích pozic, aby tato metoda dala smysluplné iniciální modely.

Rychlá varianta této metody má zásadní omezení, že je použitelná jen pro dvě nezávisle pohyblivé pevné jednotky. Ty musí být očíslovány jako první a druhá. Také vyžaduje, aby ve výchozím modelu byly vrstvy hydroxylu kolmé na osu X, jinak by se nemusely správně spočítat překryvy pevných jednotek s jejich obrazy ve vedlejších buňkách krystalu. Pomalý algoritmus tato omezení nemá.

5.2.2.5 Metoda maximální vdW energie

Jako nevyhovující je označen model, který má vyšší než zadanou vdW energii. Energie je počítána klasickým Lennardovým-Jonesovým potenciálem, viz rovnice (4.19). Rychlá varianta, která započítává pouze příspěvky van der Waalovy energie od nejbližších ekvivalentů atomových párů, se používá jako druhá v pořadí k výběru iniciálních modelů. Pomalou variantu, u níž se jako druhý parametr zadá, do jaké vzdálenosti se má vdW energie počítat, lze užít jako třetí v pořadí.

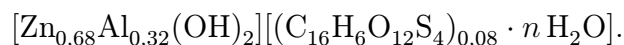
Parametry atomů pro vdW energii a poloměry atomů pro metodu minimální přípustné vzdálenosti jsou převzaty z částečně upraveného silového pole Tripos 5.2.

Kapitola 6

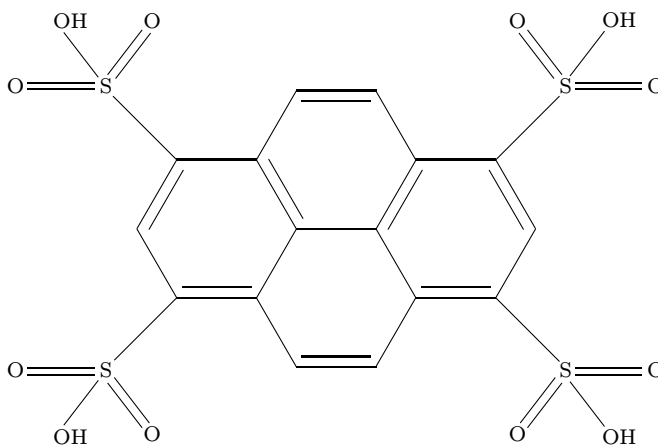
Postup modelování a výsledky

6.1 Řešené struktury

Na Univerzitě v Pardubicích byly připraveny vzorky hydrotalcitu s vrstevnými kationty Al^{3+} a Zn^{2+} a mezivrstevnými anionty 1,3,6,8-pyrentetrasulfonové kyseliny. Vzorec kyseliny je nakreslen na obrázku 6.1. V mezivrství je ve formě tetraaniontu, ze všech OH skupin jsou odštěpené H^+ . Kationty Al a Zn jsou v poměru $\text{Al}:\text{Zn} = 32:68$. Složení vzorků je definováno vzorcem:



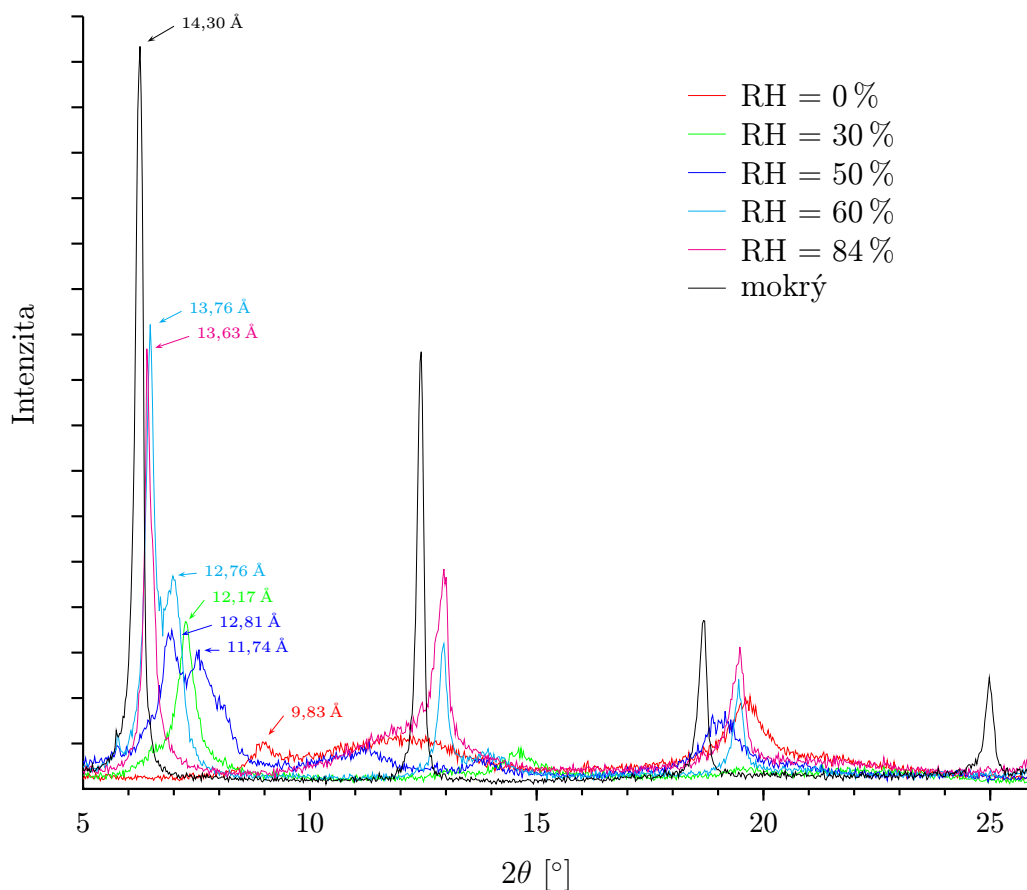
Počet n molekul vody v mezivrstevném prostoru závisí na relativní vlhkosti okolního vzduchu.



Obrázek 6.1: Vzorec 1,3,6,8-pyrentetrasulfonové kyseliny

Vzorky byly studovány při různých relativních vlhkostech vzduchu, přičemž jeden vzorek byl namočen do vody. Velikost relativní vlhkosti značně

ovlivňuje množství vody, která se vyskytuje spolu s pyrentetrasulfonovými ionty v mezivrstevném prostoru. Na obrázku 6.2 je zakreslena závislost difraktogramu vzorků na množství mezivrstevné vody (RH značí relativní vlhkost).

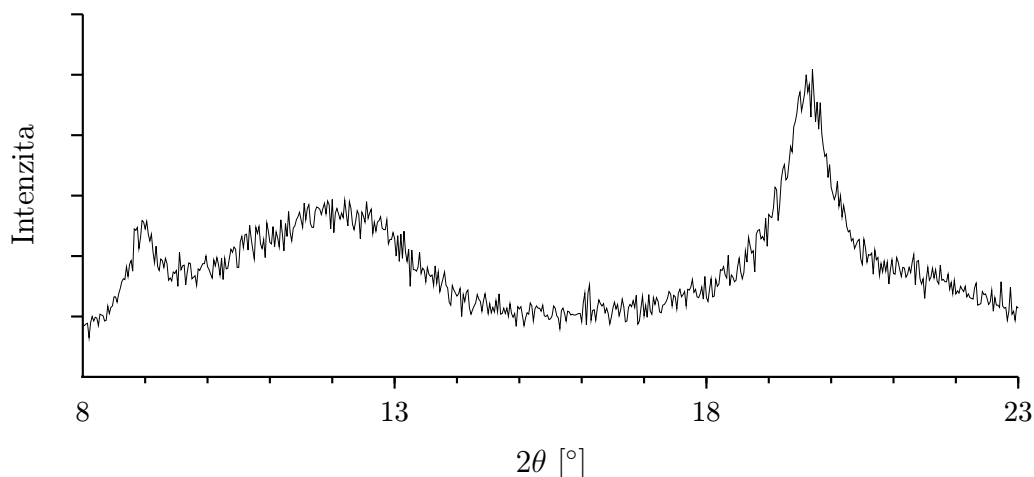


Obrázek 6.2: Difraktogramy pro všechny změřené vzorky

Molekulární modelování může objasnit, jakým způsobem voda strukturu vzorku ovlivňuje. Z měřených vzorků pouze u třech bylo změřeno i konkrétní množství mezivrstevné vody. Tyto vzorky byly modelovány. V případě úspěšné analýzy na těchto vzorcích je možno použít molekulární modelování i k určení množství mezivrstevné vody u vzorků, u nichž množství vody změřeno nebylo nebo nebylo možno změřit.

Vzorky se změřenou vodou budou v této práci popsány hodnotou mezivrstevné vzdálenosti, jež byla určena z difraktogramu.

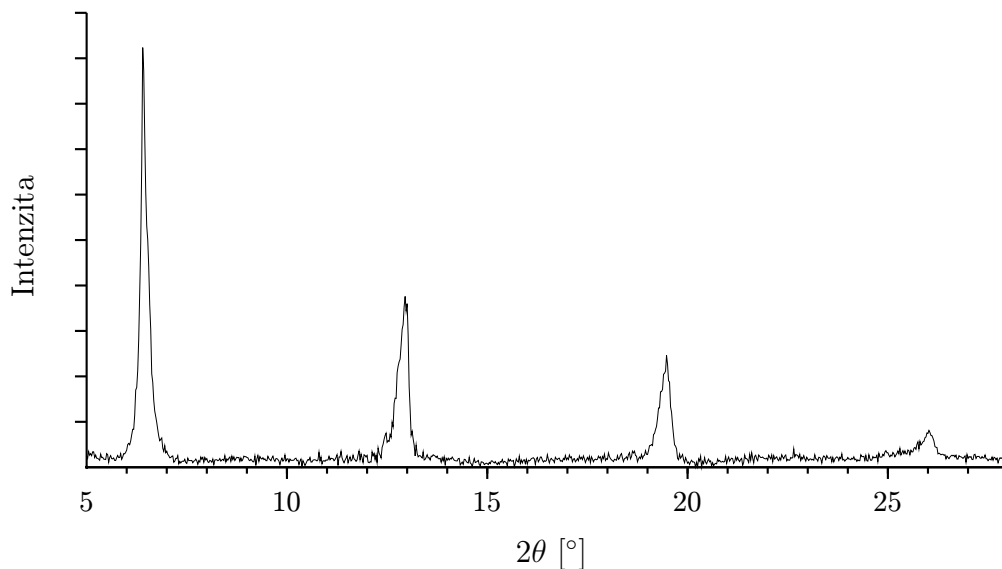
Vzorek 9,83: Vzorek byl měřen za nulové vlhkosti a byl vysoušen nad P_2O_5 . Množství mezivrstevné vody je $n = 0$ (maximálně $n = 0,1$).



Obrázek 6.3: Difraktogram pro vzorek 9,83

Bazální reflexe $9,83 \text{ \AA}$ je značně rozostřena.

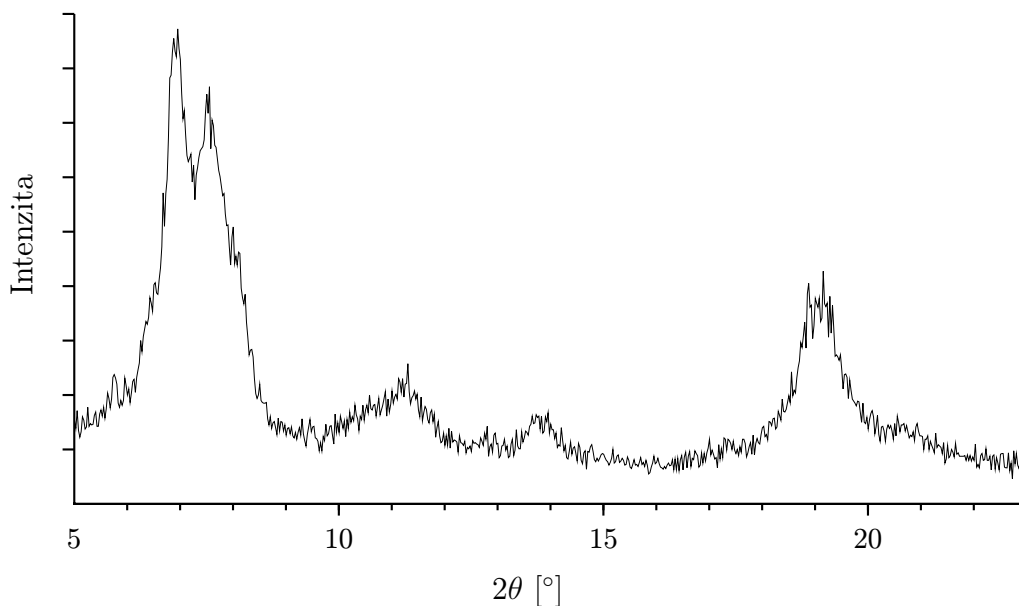
Vzorek 13,63: Vzorek dlouhodobě ponechaný při relativní vlhkosti 84 %. Množství mezivrstevné vody n je 1,4–1,5.



Obrázek 6.4: Difraktogram pro vzorek 13,63

Vzorek s ostrými bazálními reflexemi a tedy pevnou mezivinnou vzdáleností. Přesto chybí jiné významné reflexe (hkl), které by charakterizovaly pravidelné uspořádání molekul v mezivrstvi a umožnily tak porovnání s difraktogramy vypočtenými pro modely.

Vzorek 11,74+12,81: Suchý vzorek měřený za běžné vlhkosti v místnosti, tj. relativní vlhkost 40 %–50 %. Množství mezivrstevné vody je $n = 1$.



Obrázek 6.5: DifraktoGRAM pro vzorek 11,74+12,81

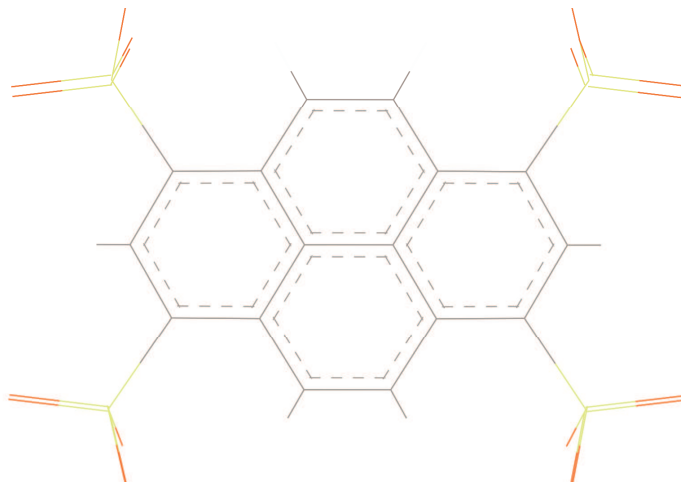
Zde jsou dvě bazální reflexe 11,74 Å a 12,81 Å. Je možné, že se jedná o efekt náhodně se střídajících vrstev [41]. Pravděpodobnější je, že vzorek nebyl v rovnováze, a proto se jeví dvoufázově.

6.2 Příprava modelů

6.2.1 Příprava pyrentetrasulfonové kyseliny

Model tetraaniontu kyseliny je nakreslen v *3D-Sketcher*. Je třeba ho optimalizovat:

1. Nastaví se celkový průměrný náboj na $-4e$.
2. Vybere se silové pole UNIVERSAL 1.02 (čti níže).
3. Metodou QEq se přepočtou náboje.
4. Model se zminimalizuje.
5. Body 3. a 4. se iterují do ustálení energie. Výsledek je na obrázku 6.6.



Obrázek 6.6: Model tetraaniontu pyrentetrasulfonové kyseliny

Pro tento malý neperiodický model není třeba žádného omezení dosahu interakcí.

Sulfonové skupiny SO_3^+ byly natočeny stejným směrem. Energie minimalizované kyseliny nezávisela na natočení sulfonových skupin (na dvou vzorcích lišících se natočením sulfonových skupin byl rozdíl ve výsledné energii jen v setinách promile).

Nejvhodnější je zvolit silové pole pro organiku, jichž je v programu Cerius² k dispozici několik. Avšak vzhledem k tomu, že model hydrotalcitu obsahuje kovy, je nutné hydrotalcit modelovat v univerzálním silovém poli, v němž jsou kovy parametrizovány. Proto i pro optimalizaci pyrentetrasulfonové kyseliny je vybráno pole UNIVERSAL. Ačkoli se kyselina v mezivrstvi hydrotalcitu dále přizpůsobí prostředí, byl proveden test silového pole. Tvar molekuly byl spočítán v pěti různých silových polích téměř stejně, na této molekule se vliv silového pole neprojevil (porovnat energie modelů počítaných různými poli nemá smysl, neboť se jedná jen o relativní hodnoty).

6.2.2 Příprava modelu vrstev

Vrstvy byly postaveny podle vzoru $[\text{Zn}_{0,65}\text{Al}_{0,35}(\text{OH})_2]\text{Cl}_{0,35} \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$, jehož krystalografická data byla zaslána prof. U. Costantinem:

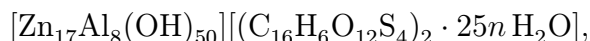
- Trigonální krystalografická soustava, prostorová grupa $R\text{-}3m$.
- Mřížové parametry: $a = b = 3,07598 \text{ \AA}$; $c = 23,2048 \text{ \AA}$;
 $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$.

– Poziční parametry (jen pro atomy tvořící vrstvy):

Jméno	x/a	y/b	z/c
Zn (Al)	0,0	0,0	0,0
O	0,0	0,0	0,37700

Jedná se o trigonální 3R uspořádání s třemi vrstvami v základní buňce.

Pro modelování v SUPRAMOLu je třeba: 1. změnit pojmenování os tak, aby osa kolmá k vrstvám byla osa \mathbf{a} , 2. mít velikost základní buňky nastavenou tak, aby v mezivrstvích byly právě dvě kyseliny. To znamená v rovině vrstev sloučit 25 primitivních buněk: 5 ve směru $\mathbf{b} \times 5$ ve směru \mathbf{c} . Model studované látky bude mít pro jednu vrstvu s jedním mezivrstvím souhrnný vzorec:



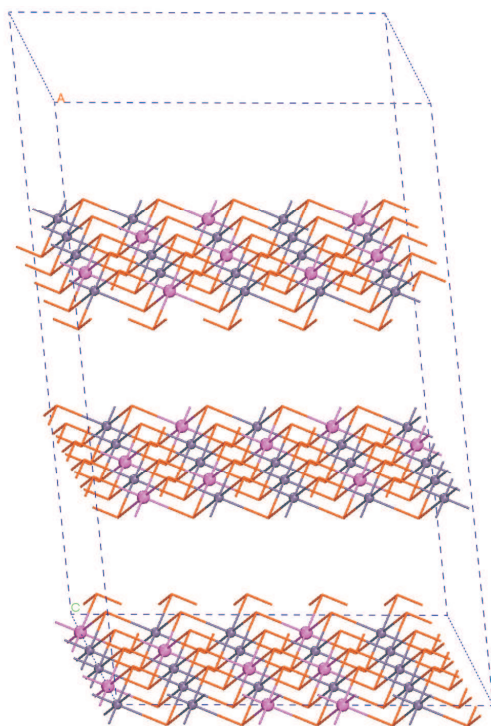
přičemž model je tvořen třemi stejnými vrstvami nad sebou.

Postavené vrstvy obsahují pouze kovové atomy Zn, 8 z nich v každé vrstvě se co nejnáhodněji nahradí Al (pravidelné rozmístění při tomto poměru není možné). Model vrstev s vyznačenými atomy Al a Zn je na obrázku 6.7.

Vrstva ještě není hydroxidová, na každý atom O je nutné navázat H^1 . Proveďte se ručně pomocí *3D-Sketcher* – atomy H jsou umístěny nad O, kolmo k vrstvám směrem do mezivrstev. Délky vazeb je nutné optimalizovat, aby byl model pro použití v SUPRAMOLu co nejrealističtější:

1. Každé vrstvě se nastaví v základní buňce celkový náboj na +8e.
2. Protože krystal musí mít celkový náboj nulový, je třeba do mezivrstev vložit libovolné částice kompenzující náboj, např. do každého mezivrstev 8 aniontů $(\text{OH})^-$, které se po minimalizaci smažou.
3. Vybere se silové pole UNIVERSAL.
4. Výpočet energie se u krystalu nastaví na Ewaldovu metodu.
5. Protože se jedná o výpočet délky vazeb O–H, nastaví se omezení:
 - a) polohy všech atomů v modelu kromě H se zafixují,
 - b) zamezí se změnám mřížových parametrů.
6. Metodou QEq se přepočtou náboje pro každou vrstvu zvlášť.
7. Model se zminimalizuje.
8. Body 6. a 7. se iterují do ustálení. Výsledek je na obrázku 6.8, zobrazena je jen jedna vrstva.

¹Původně jsem na to zapomněl, což vedlo k zahazení spousty práce.



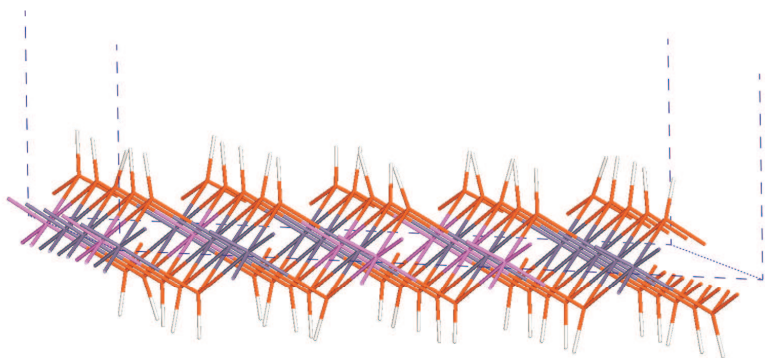
Obrázek 6.7: Model vrstev bez atomů vodíku (atomy Al většími koulemi fialově, atomy Zn menšími koulemi modře)

6.3 Generování iniciálních modelů

6.3.1 Příprava výchozích modelů pro SUPRAMOL

Na rozdíl od jiných vrstevnatých materiálů (např. VOPO, pro který byl SUPRAMOL navržen), v hydrotalcitu neexistuje žádné pevné místo, kam by se mezivrstevné molekuly kotvily. Prostor testovaných stavů musí být navržen tak, aby pokryl všechny možnosti uspořádání molekul kdekoli v mezivrstvích. Omezením SUPRAMOLu je, že uspořádání lze kombinovat pouze ze dvou testovacích molekul. Model pro SUPRAMOL je následující: dvě testovací molekuly jsou vloženy do prvního mezivrstevního prostoru, v němž se budou volně pohybovat, zbylá dvě mezivrstevní prostory zůstanou prázdná, s předpokladem, že rozmístění molekul v jednom mezivrstevním prostoru nemá vliv na rozmístění v okolních mezivrstevních prostorech.

Program SUPRAMOL nebyl na požadavek volného pohybu pevných jednotek původně zamýšlen: rotace lze plně kontrolovat jen skrze interní proměnné, volný pohyb v mezivrstevním prostoru naopak jen skrze externí. To vede k problému a je třeba zajistit, aby se interní proměnné neměnily při použití externích proměnných.



Obrázek 6.8: Model vrstev

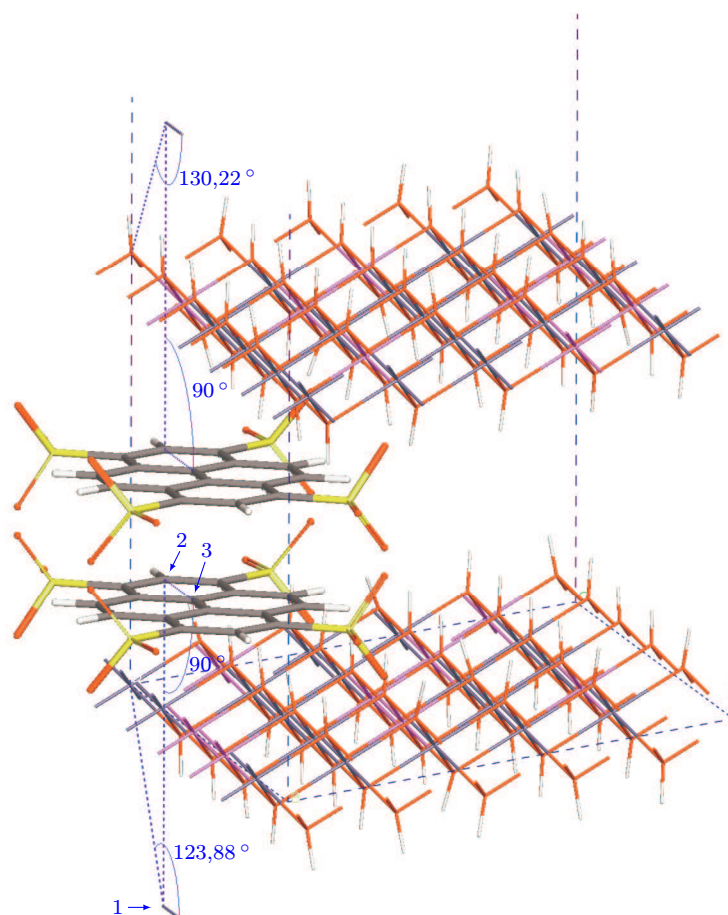
U obou molekul se vybere libovolný atom, který bude sloužit jako rotační střed. Přímo nad něj se umístí pomocný atom, který se bude horizontálně pohybovat spolu s molekulou tak, aby zůstal vždy nad rotačním středem. Bude-li osa 1–2 definována mezi pomocným atomem a rotačním středem, interní rotační proměnné zůstanou při pohybu zachovány a začnou se chovat jako Eulerovy úhly.

Prakticky musí být pomocný atom svázán s ještě druhým pomocným atomem, aby je bylo možno v SUPRAMOLu definovat dohromady jako pevnou jednotku. Pomocné atomy jsou umístěny v okolních mezivrstvích. Aby neovlivnily výsledek, existuje v programu Cerius² prvek X, který nemá žádné fyzikální vlastnosti. U molekul je vzhledem k intuitivní volbě proměnných zvolen rotační střed a osa 2–3 podél hlavní osy molekuly. Nastavení úhlů, jimiž se definují pevné jednotky, je vidět na obrázku 6.9. Úhly k molekulám musí být pro výpočty v SUPRAMOLu definovány jako první dva.

Pro každý počítaný případ je třeba z původního modelu vytvořit model se správnou výškou buňky. Budou postaveny čtyři různé modely s výškami buňky: $3 \cdot 9,83 \text{ \AA} = 29,49 \text{ \AA}$, $3 \cdot 13,63 \text{ \AA} = 40,89 \text{ \AA}$, $3 \cdot 11,74 \text{ \AA} = 35,22 \text{ \AA}$, $3 \cdot 12,81 \text{ \AA} = 38,43 \text{ \AA}$. Nové umístění vrstev a molekul (viz dále) je třeba udělat ručně. Pro vzorky s mezivrstevnou vodou budou modely pro SUPRAMOL bez této vody – ta se do iniciálních modelů následně doplní náhodným rozmístěním.

6.3.2 Definice prostoru stavů pro SUPRAMOL

Ve výchozím stavu budou obě molekuly umístěny vodorovně, s hlavními osami ve stejném směru, každá v blízkosti jedné z vrstev a se svými rotačními středy společně na ose $y = z = 0$ (viz obrázek 6.9, kde jsou pouze z výchozích



Obrázek 6.9: Výchozí model pro SUPRAMOL s úhly definujícími pevné jednotky

pozic posunuty ve směru osy **b**, aby byly zřetelně vidět úhly). Projde se kompletní prostor stavů, pokud budou molekuly rotovat v plném rozsahu svých proměnných ϕ , θ a ω a první molekula se bude pohybovat pouze vertikálně a druhá po celém prostoru mezivrstev. Ale vzhledem k symetrii tvaru molekuly (zanedbá-li se natočení sulfonových skupin) a tomu, že jsou obě stejné, je možné počet testovaných stavů značně zmenšit. Optimalizovaný prostor testovacích stavů bude následující:

1. Rotační střed jedné molekuly se vertikálně pohybuje od kraje vrstvy jen do půlky mezivrstev. Rotační střed druhé molekuly se vertikálně pohybuje od kraje další vrstvy též jen do půlky mezivrstev. (Určitě se ve skutečnosti obě molekuly nenalézají v jedné půlce mezivrstev.)

2. První molekula se horizontálně nehýbe, druhá se hýbe po celé „své půlce“ mezivrství.
3. Směr hlavní osy 2–3 prochází jen půlku prostoru a to tu, kdy se střed molekuly může vyskytovat i v půlce mezivrství, tj. v našem případě proměnná θ nabývá hodnot 90° – 180° .
Navíc u jedné molekuly se místo půlky prostoru prochází jen jeden kvadrant, tj. je u ní přírůstek proměnné ϕ o 180° .
4. Rotace kolem hlavní osy, tj. přírůstek proměnné ω , je o 180° .

Aby nebyl zanedbán případný vliv umístění kyselin vůči atomům ve vrstvě na energii struktury, přidá se v prostoru testovacích stavů první molekule horizontální posun v rámci jedné původní primitivní buňky. Pro model 9,83 bude prostor stavů v souboru zapsán takto:

```
#2
1 Cshift 0.2          "první kyselina
3 Cshift 0.2          "její pomocný atom
#2
1 Bshift 0.2
3 Bshift 0.2
#10
1 Ashift 0.0611111111 "posun z 0.1116666 do 0.1666666
"0.055 * #/(#-1)
#10
2 Cshift 1            "druhá kyselina
4 Cshift 1            "její pomocný atom
#10
2 Bshift 1
4 Bshift 1
#10
2 Ashift -0.0611111111 "posun z 0.2216666 do 0.1666666
"-0.055 * #/(#-1)
#16
1 phi 360
#6
1 theta 108           "90 * #/(#-1)
#8
1 omega 180
#8
2 phi 180
#6
2 theta 108           "90 * #/(#-1)
#8
2 omega 180
```

Pro další vzorky je nutno pouze změnit velikost změny A_{shift} , neboť molekuly jsou ve výchozím modelu od vrstev v absolutních číslech vzdáleny přibližně stejně a tudíž mají mírně jiné relativní umístění v buňce.

Iniciální modely byly dále generovány procházením dvou jiných stavových prostorů, jež už neobsahovaly horizontální posuny první molekuly, zato byly „jemnější“, neboť mohl být ve zbylých dimenzích zvýšen počet testovacích pozic.

6.3.3 Výpočet v SUPRAMOLu

Pro každý ze čtyř modelů byly provedeny tři výpočty. U metody minimální přípustné vzdálenosti se lišily volbou parametru tolerance překryvů. Byl volen co největší tak, aby po této metodě zůstalo na rychlou variantu metody maximální energie k prozkoumání zhruba 50 milionů stavů. Velikost maximální energie byla volena tak, aby zůstalo řádově tisíce stavů. Pomalá varianta nakonec vybrala 100–200 návrhů finálních iniciálních modelů.

Výpočet byl proveden na AMD Athlon™ 64 Processor 3200+. Parametr metody minimální vzdálenosti byl volen v rozmezí 0,4–1 a metoda počítala řádově desítky minut až hodiny. (Často bylo nutno počítat opakovaně s jinou hodnotou parametru, aby se dosáhlo žádoucího počtu stavů.) Následně metoda max. energie pro 50 milionů stavů počítala zhruba jeden den. (Neboť SUPRAMOL během výpočtu postupně vypisuje dosažené minimální energie stavů, dala se vhodnost volby velikosti max. energie brzy po spuštění výpočtu ověřit a případně výpočet s vhodnější hodnotou znovu pustit.)

6.3.4 Výběr a úprava iniciálních modelů

Pro každý vzorek bylo dohromady ze tří SUPRAMOLEm vypočtených souborů, obsahujících 100–200 návrhů iniciálních modelů, vybráno cca. deset různých iniciálních modelů. Molekuly kyselin byly ručně nakopírovány do dalších dvou mezivrstev. Dbalo se na vypočtené umístění vůči atomům ve vrstvách.

U vzorků, které obsahují v mezivrstevní vodu, je nutno molekuly vody ručně přidat. Rozmístěny jsou zcela náhodně. Do každého mezivrstevní dáno $25n$ molekul vody.

Vzorek 13,63: $n = 1,4-1,5$, bylo přidáno 36 molekul vody.

Vzorek 11,74+12,81: $n = 1$, bylo přidáno 25 molekul vody.

6.4 Postupy výpočtů

6.4.1 Omezení v modelech

Přestože nebyly k dispozici IR údaje o zkoumaných vzorcích, u hydroxalцитů ke změnám vrstev nedochází, a lze to tedy předpokládat i v tomto případě [1]. Ve všech dalších výpočtech byla modelům nastavena tato omezení:

- Mřížové parametry \mathbf{b} , \mathbf{c} a α se nebudou v žádném výpočtu měnit.
- Každá vrstva je nastavena jako jedna pevná jednotka, nebo jsou polohy atomů ve vrstvách zafixovány. Oboje platí kromě atomů H. Kdyby se atomům ve vrstvách nenastavilo jedno z těchto omezení, vrstvy by se během výpočtů značně zdeformovaly, popř. rozpadly.

Pevná jednotka je technická pomůcka, jejíž použití nezakazuje změnu velikosti osy kolmé k vrstvám a dovolí vrstvám se vůči sobě pohybovat. Bohužel tím vznikne fyzikálně neopodstatněné napětí na krajích buňky, které mj. ovlivňuje výslednou energii modelu. Z tohoto hlediska je zafixování vrstev vhodnější, třebaže pak nelze povolit změnu mezivrstevní vzdálenosti, protože je nutné mít pevné všechny mřížové parametry buňky.

6.4.2 Určení mezivrstevní vzdálenosti

Protože je někdy povolena změna nejen délky osy \mathbf{a} , ale i úhlů β a γ , nedá se mezivrstevní vzdálenost určit jen z délky osy \mathbf{a} . Je nutno ji počítat z difraktogramu. Mezivrstevní vzdálenost odpovídá reflexi (300).

Pokud se v difraktogramu objeví reflexe ($h00$), kde h není násobkem 3, svědčí to o rozdílné vzdálenosti mezi vrstvami v jedné buňce.

6.4.3 Přepočítávání nábojů

Aby byl model konzistentní, je nutné náboje na atomech po minimalizaci přepočítat a tyto dva kroky (minimalizace + výpočet nábojů) iterovat až do ustálení. Způsob výpočtů nábojů má významný vliv na celkový výsledek minimalizace.

Přepočet nábojů metodou QEq nezohledňuje chemické vazby. Pokud se neurčí, na jakých atomech má metoda počítat, jsou náboje přepočteny na jednu pro celý model. Např.: Model, kterému po přepočítání zvlášť vrstev a zvlášť molekul v mezivrství vyšla po minimalizaci energie -8872 kcal/mol a mezivrstevní vzdálenost $12,62$ Å, měl po přepočtení nábojů dohromady pro

celý model energii 2414 kcal/mol a mezirovinnou vzdálenost 11,74 Å. Každé kyselině klesl náboj z původních $-4e$ na zhruba $-0,75e$.

Dosud se při obdobných výpočtech vrstevnatých látek přepočítávaly náboje dohromady pro všechna mezivrství a dohromady pro všechny vrstvy. Na několika modelech se ukázalo, že dochází k významnému „přetečení“ náboje navzájem mezi vrstvami a navzájem mezi mezivrstvími a následně k ustavení i značně rozdílných vzdáleností mezi jednotlivými vrstvami, které jsou tři v jedné buňce. Např. v modelu se namísto celkového korektního náboje $+8e$ vypočetly vrstvám v buňce náboje 8,58 e, 7,56 e, 7,86 e, což po minimalizaci vedlo k šířkám mezi vrstvami zhruba 12,64 Å, 15,08 Å, 12,58 Å. To jsou vzájemné rozdíly až o 20 %. Tento model měl energii -10735 kcal/mol a průměrnou mezirovinnou vzdálenost 13,52 Å. Týž model, avšak přepočítávaný zvlášť s každým mezivrstvím a zvlášť s každou vrstvou má následující výsledné hodnoty: Energii -9655 kcal/mol a stejnou mezirovinnou vzdálenost mezi všemi vrstvami 12,87 Å.

Nicméně přepočítávání nábojů jen v rámci jednoho mezivrství také není správný postup. Náboje mohou „přetéci“ nejen mezi dvěma molekulami kyseliny, ale i mezi přítomnou vodou. Tím nejen že nezůstane na kyselinách přesně náboj $-4e$, ale navíc molekuly vody, jež mají být každá celkově elektricky neutrální, získají nenulový náboj. I tento způsob výpočtu podstatně ovlivní výsledek. Např. model, u něž byly všechny molekuly v mezivrství počítány dohromady, vyšla po minimalizaci energie -5356 kcal/mol a mezirovinná vzdálenost 17,21 Å. U téhož modelu, když byla přepočítána každá kyselina zvlášť, měla výsledná energie hodnotu -7496 kcal/mol a mezirovinná vzdálenost 12,92 Å.

Ale ani poslední příklad není počítán správným postupem, neboť v něm se molekuly vody nepřepočítají vůbec. Každá molekula voda tak zůstane celkově neutrální, ale také zůstanou nastaveny přesně nulové náboje na každém atomu H a O, což v realitě není. Molekula vody má nějakou polarizaci, která může vést k tomu, že se nějakým konkrétním způsobem umístí či natočí a ovlivní své okolí v modelu. Tedy ve správném postupu se nejen přepočte zvlášť každá molekula kyseliny a každá vrstva, ale pokud možno i každá molekula vody. Tímto způsobem byly náboje všech modelů uvedených v této práci počítány. (Na takový výpočet při množství molekul vody v modelu v řádu desítek až stovek je nutné mít napsaný skript, což program Cerius² umožňuje.)

6.4.4 Nastavení výpočtů energie

Podobně jako způsob přepočítávání nábojů ovlivňuje výsledky výpočtů rovněž to, jak jsou nastaveny jednotlivé složky pro výpočet energie a jaké je

omezení dosahu vzájemných interakcí.

Standardně je nastaveno přímé ořezání dosahu interakcí vyhlazeného pomocí spline funkce. Pro vybraný model s výchozí mezirovinnou vzdáleností 9,83 Å je v tabulce 6.1 znázorněn vliv hranice omezení (začátek a konec působení vyhlazující funkce) na výsledek minimalizace. Výsledky nejsou dokonvergovány, ale pouze minimalizovány pro stejný počet 500 kroků. Energie jsou v kcal/mol, vzdálenosti v Å.

Omez.	Výchozí energie			Konečná energie			Mezirov. vzdál.
	celk.	vdW	elst.	celk.	vdW	elst.	
11→14	-798	538	-11860	-7969	57	-18365	12,63
15→20	-736	527	-11787	-3877	834	-15377	9,10
20→25	940	524	-10106	-5221	46	-15593	11,40
20→30	284	523	-10761	-1043	909	-12582	9,03
25→30	-1255	523	-12301	-4646	752	-16006	9,23
40→45	2147	521	-8897	-4515	140	-15125	10,70
45→50	-920	521	-11965	-4342	591	-15609	9,54

Tabulka 6.1: Vliv hranice přímého omezení interakcí na energii a mezirovinnou vzdálenost modelu 9,83 při minimalizaci s volnými parametry

Z tabulky 6.1 je vidět, že vzhledem ke krátkému dosahu vdW interakce na způsobu omezení dosahu vdW interakce příliš výsledek nezáleží. Je ale evidentní, že pro elektrostatické interakce nelze metodu přímého ořezání použít. Elektrostatické interakce je nezbytné počítat pomocí Ewaldovy metody. V tabulce 6.2 jsou uvedeny pro dva modely po dvou výpočtech s jinou přesností Ewaldovy metody; uvedena je v kcal/mol. Stejnou přesností jsou počítány elektrostatické i vdW interakce. (Druhý model je ve výchozím stavu značně nerealistický, proto má tak nerealistické hodnoty energií.)

č	Přesnost	Výchozí energie			Konečná energie			Mzrv. vzdál.
		celk.	vdW	elst.	celk.	vdW	elst.	
1	0,001	-744	521	-11789	-1089	244	-11670	10,53
	0,0001	-744	521	-11789	-1070	252	-11603	10,54
2	0,0001	914263	929842	-27214	-13610	29,5	-25224	13,14
	0,00001	914263	929842	-27214	-13608	32,3	-25222	13,20

Tabulka 6.2: Vliv přesnosti Ewaldovy metody na energii a mezirovinnou vzdálenost modelu 9,83 při minimalizaci s volnými parametry

U druhého modelu vychází rozdíl v šířce mezivrstev 5‰ a rozdíl ve výsledné energii pouhých 0,1‰. Přitom výpočet s přesností 0,00001 kcal/mol

již mnohonásobně zvyšuje dobu výpočtu. Podle dokumentace k programu Cerius² [10] by přesnost měla být větší jak 0,00025 kcal/mol. Tedy energie bude u všech dalších modelů počítána Ewaldovou metodou s přesností 0,0001 kcal/mol.

6.4.5 Minimalizační výpočet

Minimalizace každého iniciálního modelu má tento postup:

1. Vybere se silové pole UNIVERSAL.
2. Výpočet elektrostatické a vdW energie se nastaví na Ewaldovu metodu s přesností 0,0001 kcal/mol.
3. Nastaví se omezení modelu dle 6.4.1, tj. buď volné parametry buňky α , β , γ a vrstvy nastavené jako pevné jednotky, nebo pevné parametry buňky a zafixované polohy vrstev.
Případně se nastaví velikost tlaku.
4. Metodou QEq se přepočtou náboje zvlášť pro každou molekulu kyseliny, každou vrstvu, každou molekulu vody a znovu každou molekulu kyseliny.
5. Model se minimalizuje 500 kroků nebo do splnění konvergenčních kritérií.
6. Body 4. a 5. se iterují, případně se zapojí bod 3. a změní se nastavení výpočtu.

6.4.6 Dynamika

Dynamický výpočet se zde používá k hledání dalších různých iniciálních modelů. Proto v tomto případě nevádí omezení programu Cerius², že se v modelu nesmí vyskytovat pevné jednotky, což v našem případě vede k nutnosti zafixovat rozměry buňky. V každém modelu se zafixují polohy atomů ve vrstvách kromě H a nastaví se pevné parametry buňky.

Výpočet vždy začíná z minimalizované struktury, aby byly správně nastaveny rychlosti odpovídající požadované teplotě. Dynamiky jsou počítány v NVT souboru při teplotě 300 K. Nastaven je Berendsenův termostat (T-Dumping), viz kapitola 4.3.3. Délka kroku dynamiky je 0,001 ps, což je maximální možná vhodná délka kroku pro model, který obsahuje H.

Během změny struktury je vhodné občas přepočítat náboje. Ačkoli program Cerius² tuto možnost nabízí, vzhledem k diskusi v kapitole 6.4.3 se jí

nedá využít, neboť by došlo k nežádoucímu přepočtení nábojů najednou pro celý model.

Quenched dynamika má nastaveno, že k minimalizaci dojde každých 100 kroků dynamiky. Minimalizace má v našem výpočtu maximálně 200 kroků, což je dostačující k posouzení energetické výhodnosti stavů. Dynamiky byly počítány desítky hodin až dny, což odpovídá řádově desítkám až stovkám tisíc kroků dynamiky. Výsledkem jsou stovky až tisíce minimalizovaných modelů. Rovnováha byla dosažena po nejvýše několika desítkách tisíc kroků dynamiky, výpočet dále probíhal alespoň stejně dlouhý čas za rovnovážného stavu. Z minimalizovaných modelů jsou vybrány vhodné iniciační modely, které budou dále optimalizovány.

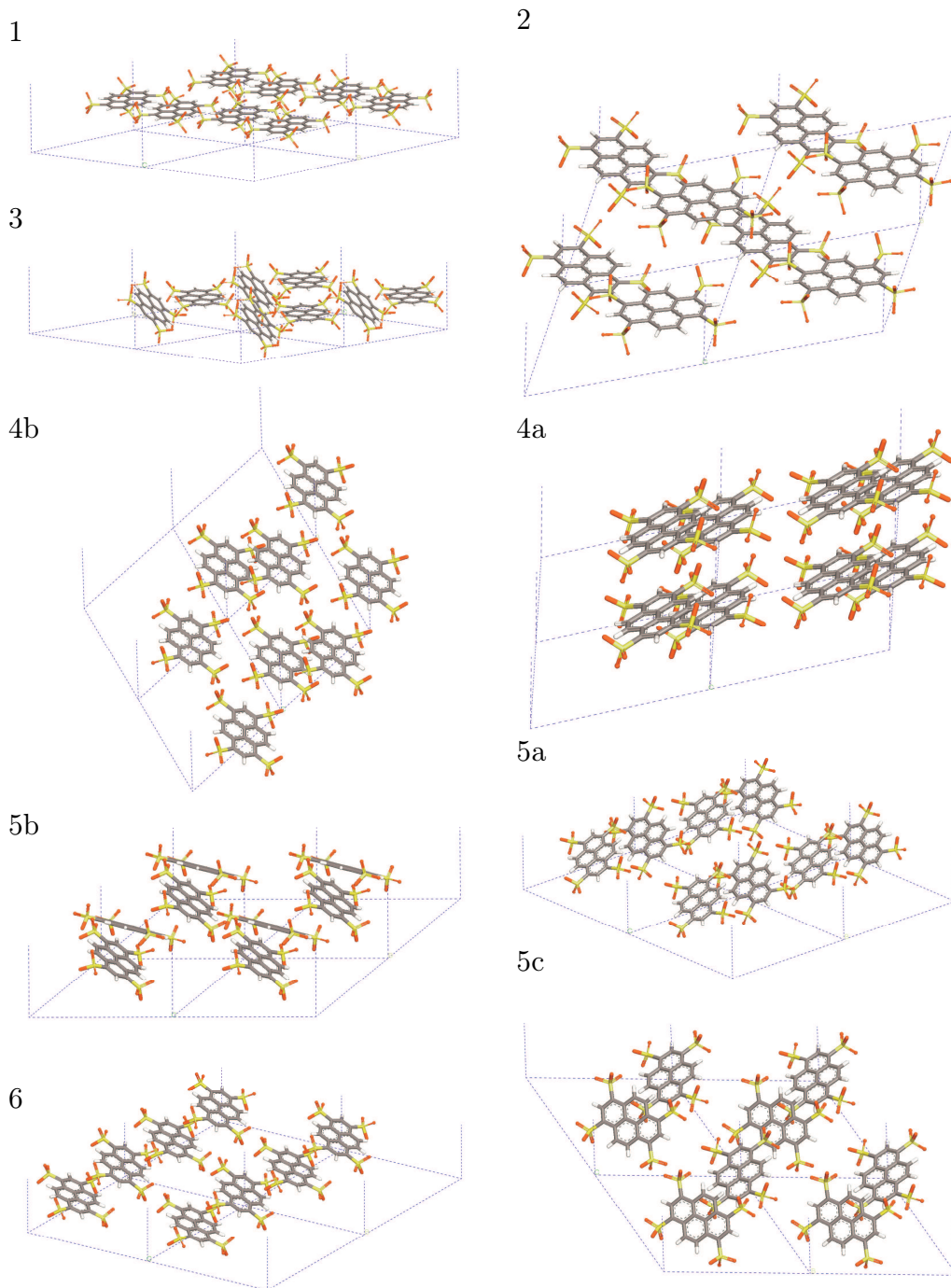
6.5 Výpočty pro jednotlivé vzorky

6.5.1 Vzorek 9,83

6.5.1.1 Iniciační modely

Z výsledků programu SUPRAMOL bylo vybráno devět různých iniciačních modelů. Postupně, jak jsou vyjmenovány a stručně popsány, jsou pro lepší srozumitelnost nakresleny na obrázku 6.10.

1. Molekuly tvoří 1 vodorovnou rovinu uprostřed mezivrstev.
Model 1+ je upravený model 1 tak, že molekuly jsou zcela přesně v jedné rovině.
2. Molekuly tvoří 2 roviny.
3. Jedna molekula šikmo, druhá vodorovně.
4. Obě molekuly šikmo. Sdružené po dvojicích.
 - 4a. Sulfonové skupiny nejsou blízko sebe.
 - 4b. Sulfonové skupiny jsou nad sebou.
5. Obě molekuly šikmo. Střídavě natočené.
 - 5a. Sulfonové skupiny jsou nad sebou. Molekuly tvoří řady.
 - 5b. Sulfonové skupiny jsou nad sebou. Uspořádání do „šachovnice“.
 - 5c. Sulfonové skupiny nejsou blízko sebe. Molekuly tvoří řady.
6. Obě molekuly šikmo. Zcela pravidelné uspořádání. Sulfonové skupiny jsou nad sebou.



Obrázek 6.10: Iničiální modely pro vzorek 9,83

6.5.1.2 Minimalizace s volnými parametry

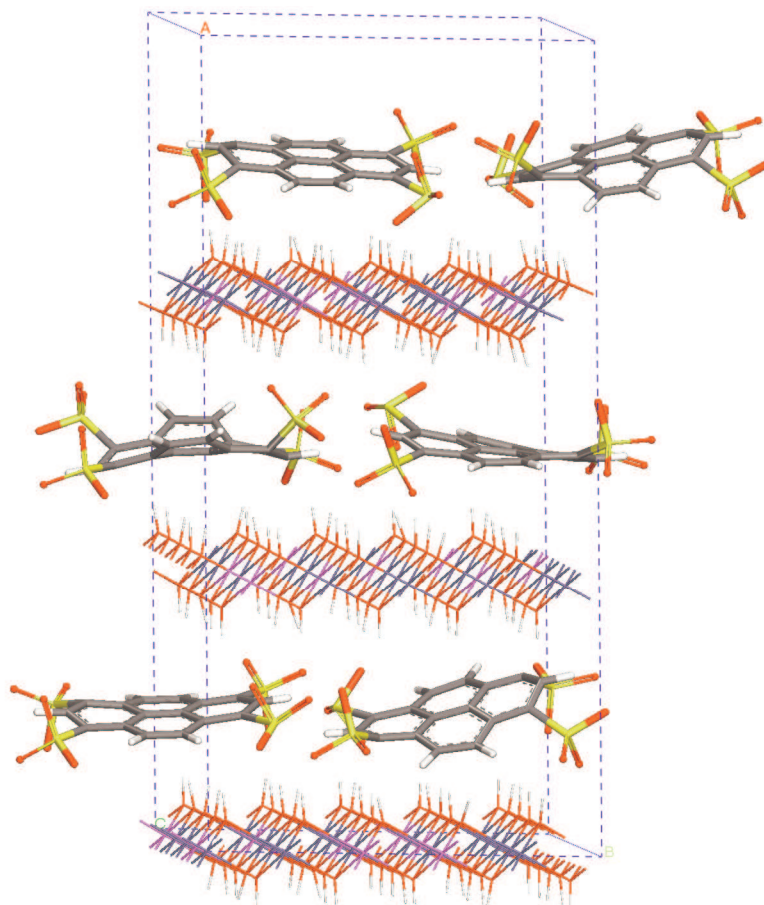
Modely byly minimalizovány s volnými parametry buňky. V tabulce 6.3 jsou uvedeny výsledné mezirovinné vzdálenosti v Å po uvedeném počtu cyklů. Jeden cyklus tvoří přepočítání nábojů a 500 kroků minimalizace. Většinou nebylo potřeba už po prvním cyklu pokračovat v minimalizaci, neboť trend je zřejmý.

Model	Mzrv. vzd.	Cyklů
1	10,63	3
	11,38	4
1+	10,03	5
	11,10	11
2	11,83	1
3	11,69	1
4a	11,86	1
4b	11,57	1
5a	11,64	1
5b	11,81	1
5c	11,51	1
6	11,56	1

Tabulka 6.3: Mezirovinná vzdálenost modelů 9,83 po minimalizaci s volnými parametry daný počet cyklů

Žádný z modelů během výpočtu nezůstal blízko původní mezirovinné vzdálenosti 9,83 Å, ale z výpočtů plyne, že je energeticky výhodnější mít větší vzdálenost mezi vrstvami. Jen model 1+ udržoval 5 cyklů vzdálenost přibližně 9,83 Å, proto byly další výpočty zaměřeny na tento model.

Struktura modelu 1+ byla nejprve 9 cyklů optimalizována minimalizací s pevnými parametry buňky, aby se model přizpůsobil zvoleným podmínkám a neměl tendenci vzhledem ke své neoptimalizované struktuře zkonvergovat do nevhodného lokálního minima. Po 3 cyklech s volnými parametry vzrostla mezirovinná vzdálenost na 10,66 Å, což je hodnota jako u původního modelu 1. Optimalizace modelu 1+ tedy v tomto případě vedla k nárůstu mezirovinné vzdálenosti. Pomocí dynamiky lze nalézt výhodnější model, proto byl minimalizovaný model počítán i Quenched dynamikou. Nejvýhodnější z vygenerovaných modelů byl 4 cykly minimalizován s pevnými parametry (výsledek zobrazen na obrázku 6.11) a následně 3 cykly s volnými parametry. Mezirovinná vzdálenost byla 10,69 Å, tedy jako u téhož modelu před dynamikou. V tomto výpočtu se výhody molekulární dynamiky neuplatnily.



Obrázek 6.11: Model 9,83: 1+D po dynamice a minim. s pevnými parametry

6.5.1.3 Minimalizace s pomocí tlaku

Další možností, jak pomoci modelu překonat energetické bariéry a najít výhodnější stav, je použít tlak. První cyklus se model stlačí a v dalších cyklech se minimalizuje již bez tlaku. Testovací výpočet s modelem 1+ se po 800 krocích po stlačení dopočítal ke vzdálenosti 9,75 Å. S tlakem byly počítány všechny následující modely. V tabulce 6.4 je uvedena mezirovinná vzdálenost po prvním cyklu s tlakem a pak po uvedeném počtu cyklů bez tlaku. Model 1+d je výše zmíněný model vygenerovaný dynamikou. Tlak je v GPa a mezirovinná vzdálenost v Å.

Ani při použití tlaku žádný model neměl mezirovinnou vzdálenost blízko 9,83 Å. Pouze model 1+ se 5 cyklů držel okolo této mezirovinné vzdálenosti a modely 5a a 6 měly menší tendenci ke zvyšování mezirovinné vzdálenosti a

Model	Tlak	Mezirov. vzdál.		Cyklů
		s tlakem	po tlaku	
1+	-30	8,43	10,11	5
			10,52	7
1+d	-30	8,55	10,30	2
	-50	8,17	10,41	3
1	-50	8,17	10,40	3
2	-50	9,24	11,44	1
	-80	8,47	11,23	1
	-120	7,98	11,38	1
3	-80	nestlačen		
4a	-80	8,50	11,20	1
	-240	6,99	10,94	1
4b	-80	8,07	11,42	1
5a	-80	7,98	10,78	1
	-120	7,40	11,44	2
	-240	6,57	11,31	2
5b	-80	8,04	11,17	1
5c	-80	8,13	11,55	1
6	-80	8,13	10,95	1
	-120	7,48	11,64	1
	-240	6,61	10,36	1

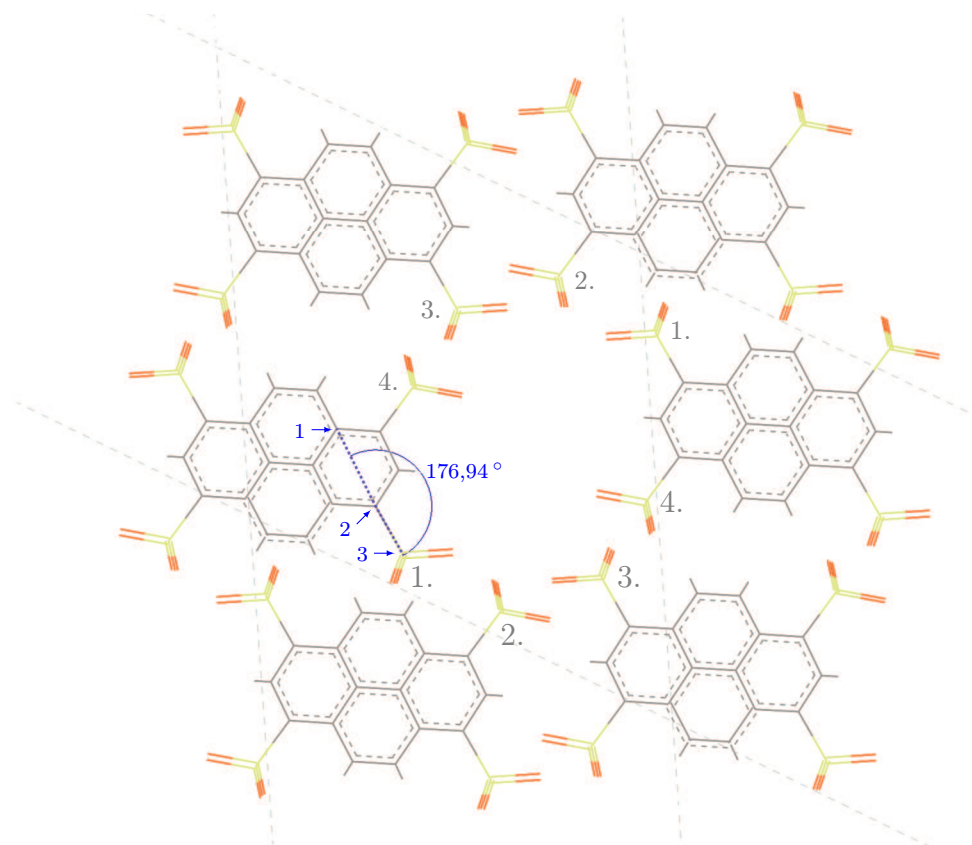
Tabulka 6.4: Mezirovinná vzdálenost modelů 9,83 po minimalizaci s daným tlakem 1 cyklus a po tlaku s volnými parametry daný počet cyklů

byly proto počítány i s pomocí vyššího tlaku. (Lze nahlédnout, že modely 1 a 1+d s pomocí tlaku -50 GPa dávají úplně stejné výsledky a porovnání modelů 1+ a 1+d počítaných s pomocí tlaku -30 GPa je v neprospěch modelu optimalizovaného dynamikou.)

6.5.1.4 Vliv natočení sulfonových skupin

Na nejlepším modelu 1+ byla vyzkoušena možnost upravení modelu natočením sulfonových skupin. Výpočet nejvhodnějšího natočení skupin byl proveden opět programem SUPRAMOL.

V jednom mezivrství je osm sulfonových skupin. To je příliš velký počet, aby se daly jejich tři rotační stupně volnosti procházet najednou. Na obrázku 6.12 je vidět, že čtyři velkými čísly označené skupiny jsou si blíže. Jen ty byly otáčeny; protilehlým skupinám označeným malými čísly je následně nastaveno symetricky stejné natočení.



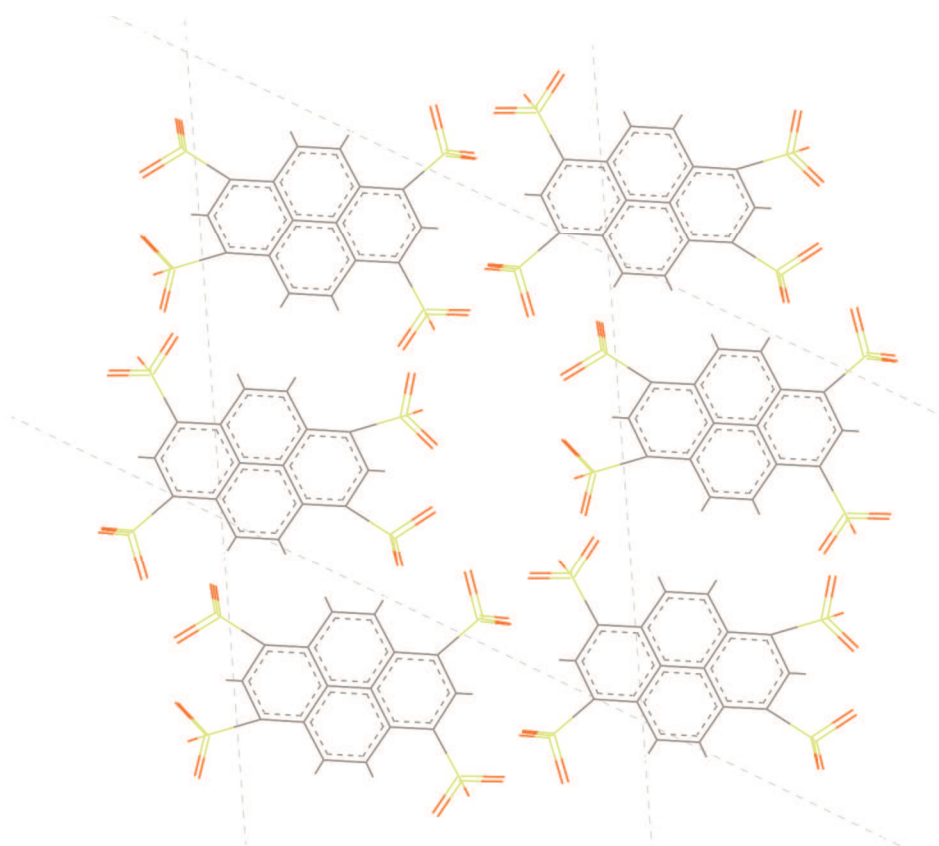
Obrázek 6.12: Označení sulfonových skupin u modelu 9,83:1+ a zobrazení jednoho úhlu definujícího pevnou jednotku

Osa 2–3 je tvořena vazbou C–S. Kolem této osy se točí tři atomy O; proměnná ω se mění o 360° . Celou skupinu není nutné naklánět ve všech směrech, ale stačí jen v kuželi okolo počátečního směru vazby C–S. Aby to bylo možné, je nutno zvolit osu 1–2 co nejvíce ve stejném směru, jaký má vazba C–S. Osa 1–2 je zvolena mezi protilehlými atomy C v pyrenu, takže počáteční hodnota proměnné θ , tj. úhel 1–2–3, má téměř 180° . Proměnná θ bude mít hodnoty od 130° do 180° . Celá skupina se točí okolo osy 1–2; proměnná ϕ se mění o 360° . Jeden úhel 1–2–3 je na obrázku 6.12 nakreslen, spolu s očíslováním atomů určujících úhel.

Aby bylo možno jako pevné jednotky označit pouze atomy SO_3 , bylo nutné učinit v kódu SUPRAMOLU menší zásah do algoritmu definujícího pevné jednotky. Pro výpočet bylo rovněž potřeba v SUPRAMOLU upravit hodnoty poloměrů atomů, aby nedocházelo k překryvům atomů v sulfonové skupině

s atomy tvořícími tělo molekuly. Protože se počítají čtyři pevné jednotky, je nezbytné použít jako první krok pomalou variantu metody minimální přípustné vzdálenosti (viz kapitola 5.2.2.4).

Natočení sulfonových skupin u energeticky nejvýhodnějšího modelu vygenerovaného SUPRAMOLEm je nakresleno na obrázku 6.13. Model byl minimalizován s volnými parametry buňky. Pro porovnání s modelem 1+ v tabulce 6.3 byl minimalizován také 11 cyklů. Hodnota meziovinné vzdálenosti byla 11,04 Å, což je stejná hodnota, jako měl původní model 1+. Dále byl vyzkoušen i tlak -30 GPa. Při porovnání s modelem 1+ v tabulce 6.4 vyšla jeho meziovinná vzdálenost po stlačení dokonce větší: 8,73 Å. Po 5 a 7 cyklech minimalizace byla vzdálenost obdobných 10,19 Å a 10,45 Å. Úprava natočení sulfonových skupin neukázala významný vliv na výsledek.



Obrázek 6.13: Energeticky nejvýhodnější natočení sulfonových skupin u modelu 9,83:1+S

6.5.1.5 Minimalizace s pevnými parametry

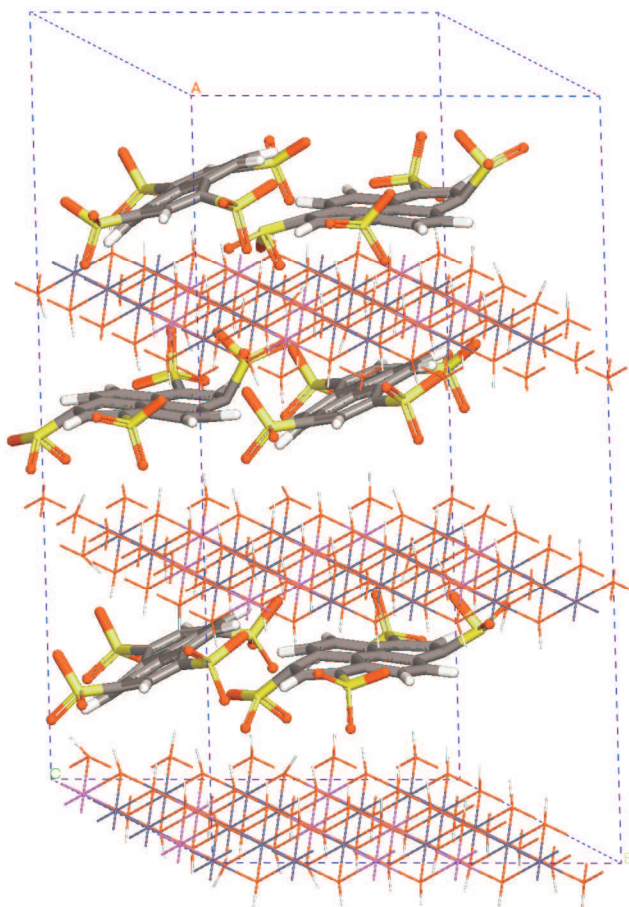
Modely byly minimalizovány se zafixovanými polohami vrstev a pevnými parametry buňky, ačkoliv z difraktogramu, který je zobrazen na obrázku 6.3, lze určit, že tento vzorek nemá pevně určenou vzdálenost mezi vrstvami. Přesto kdyby výsledkem tohoto způsobu minimalizace byl model, který by byl významně energeticky výhodnější než ostatní, dalo by se o něm předpokládat, že bude nejpravděpodobnějším stavem, který se ve vzorku vyskytuje. Modely byly minimalizovány až do dosažení požadované hodnoty konvergence. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 6.5, výsledná energie je v kcal/mol. Model 1+S je výše zmíněný model s natočenými sulfonovými skupinami.

Model	Energie
1	-8969
1+	-8742
1+S	-8824
2	-8650
3	-9250
3D	-9236
4a	-8845
4b	-9005
5a	-9087
5b	-8589
5c	-9141
5cD	-9222
6	-8993

Tabulka 6.5: Energie modelů 9,83 po dokončované minimalizaci s pevnými parametry

Energie uvedené v tabulce 6.5 jsou srovnatelné. Přesto byly vybrány dva energeticky nejvýhodnější modely 3 a 5c, pro něž následně byla použita Quenched dynamika. Energeticky nejvýhodnější modely z dynamiky byly poté zminimalizovány. Jedná se o modely s označením D, v tabulce 6.5 vypsány šedou barvou a zobrazené na obrázcích 6.14 a 6.15. Dynamika u modelu 3 strukturu energeticky zhoršila, u modelu 5c vylepšila o 81 kcal/mol. Tato změna není významná vzhledem k celkové energii. Obdobný výsledek lze předpokládat i u ostatních modelů.

Pro ověření i modely s D byly minimalizovány s volnými parametry, zdali vzdálenost mezi vrstvami 9,83 Å nebude pro ně ta neoptimálnější. Výsledky jsou v tabulce 6.6, přičemž jsou pro srovnání šedou barvou vypsány i rele-



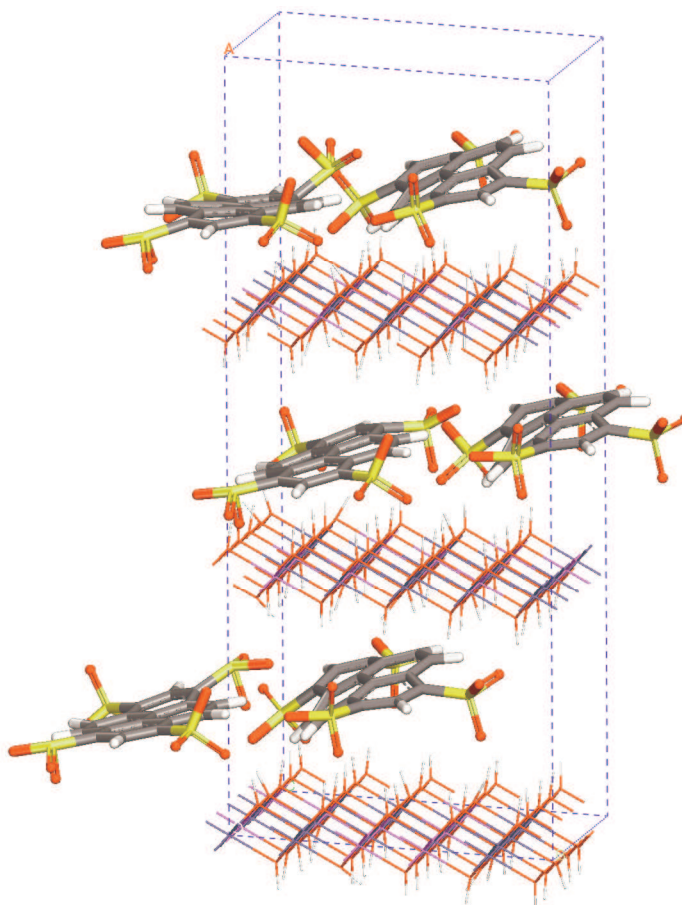
Obrázek 6.14: Model 9,83: 3D po dynamice a minim. s pevnými parametry

vantní výsledky z tabulky 6.3 a rovněž model 1+D, který je uveden v kapitole 6.5.1.2 a byl počítán podobně jako modely 3D a 5cD.

U obou modelů 3D a 5cD je vzhledem k výchozím modelům, jež nebyly optimalizovány dynamikou a minimalizací s pevnými parametry, patrná menší tendence ke zvyšování mezivrstevné vzdálenosti (přičemž struktura modelu 3D byla po čtyřech cyklech již prakticky dokonvergovaná). Přesto tento výpočet nedosahuje hodnot nejstabilnějšího modelu 1+, ani hodnot pro model 1+D.

6.5.1.6 Shrnutí

Při minimalizaci s volnými parametry buňky měl nejmenší tendenci ke zvětšení mezivrstevné vzdálenosti z 9,83 Å ideální model 1+, popř. model 1+S, jehož energie je po minimalizaci s pevnými parametry buňky ještě nižší.



Obrázek 6.15: Model 9,83:5cD po dynamice a minim. s pevnými parametry

Přesto optimální mezirovinná vzdálenost tohoto modelu se neliší od ostatních. Jeho realističtější či optimalizovanější variantám 1 a 1+D vzdálenost 9,83 Å vyhovuje méně. Všechny ostatní modely se rychle minimalizují do stavů s většími mezirovinnými vzdálenostmi.

Na druhou stranu většina modelů má při pevné vzdálenosti vrstev 9,83 Å nižší energii než model 1+ a jeho varianty (viz tabulka 6.5). Dynamikou a minimalizací optimalizované varianty nejvýhodnějších z nich, tj. modely 3D a 5cD, již tak rychle mezirovinnou vzdálenost nemění. A model 3D má optimální mezirovinnou vzdálenost bližší hodnotě 9,83 Å, než mají všechny varianty modelu 1+. Pravděpodobně by stejná optimalizace vylepšila i ostatní modely, neboť modely 3 a 5c se od ostatních modelů z hlediska energie liší jen minimálně a rovněž mají obdobnou tendenci ke zvětšování mezirovinné vzdálenosti.

Model	Mzrv. vzd.	Cyklů
3	11,69	1
3D	10,75	1
	10,93	3
	10,94	4+
5c	11,51	1
5cD	10,65	1
	11,11	3
	11,54	4
1+D	10,36	1
	10,69	3
1	10,63	3
	11,38	4
1+	10,03	1
	9,75	3
	9,89	4

Tabulka 6.6: Mezirovinná vzdálenost modelů 9,83 po minimalizaci s volnými parametry daný počet cyklů

Ani jeden z modelů netvoří ve vypočteném difraktogramu jiné než bazální reflexe ($h00$), kde h je násobkem 3. Kdyby je tvořil, znamenalo by to, že se tato fáze ve vzorku zřejmě významně vyskytovat nebude, neboť difraktogram vzorku 6.3 žádné nebazální (hkl) reflexe neobsahuje.

Z těchto výsledků nelze jednoznačně prohlásit, zda v přírodě bude vzorek tvořen spíše fázemi modelu typu 1, nebo fázemi modelu typu 3, 5c, popř. nějakými jinými. Jak rozostřený difraktogram, tak i výpočty dokazují, že uspořádání molekul v mezivrstvi je variabilní.

Ani jednomu vypočtenému modelu mezirovinná vzdálenost 9,83 Å optimálně nevyhovuje. Možná příčina může být, že v modelu je mnoho molekul v mezivrstvi. Byl postaven model, v němž byla ponechána jen jedna vodorovná molekula kyseliny a druhá molekula kyseliny byla nahrazena z důvodu zachování celkové neutrality čtyřmi anionty $(\text{OH})^-$. Model byl minimalizován s volnými parametry a dokonvergoval se k mezirovinné vzdálenosti 9,59 Å. Je tedy možné, že během vysoušení modelu dochází k částečnému úbytku molekul kyselin z mezivrstvi.

6.5.2 Vzorek 13,63

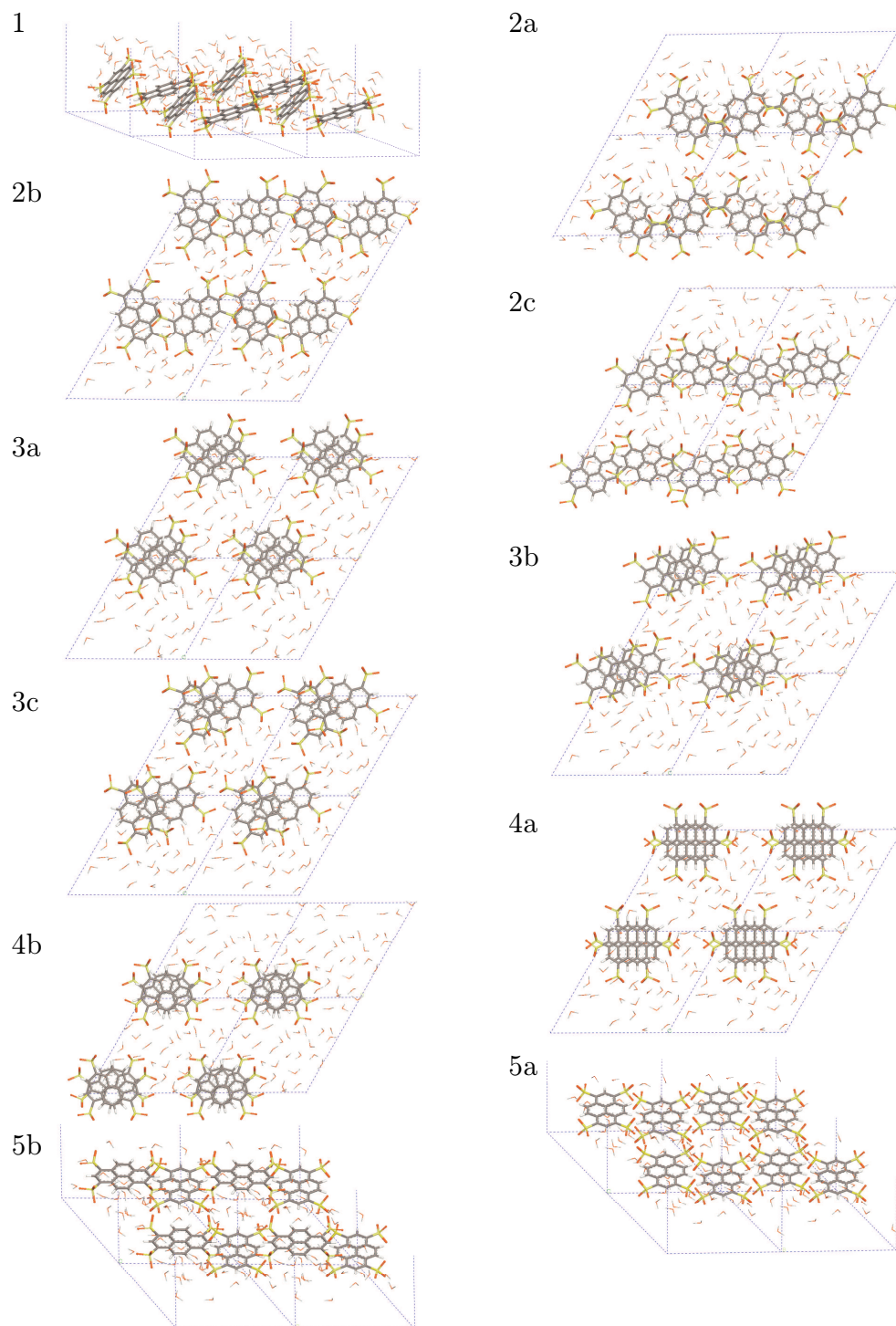
6.5.2.1 Iniciální modely

Z výsledků programu SUPRAMOL bylo vybráno jedenáct různých iniciálních modelů. Postupně, jak jsou vyjmenovány, jsou nakresleny na obrázku 6.16.

1. Obě molekuly šikmo. Hlavní osy jinými směry.
2. Molekuly ve dvou rovinách. Tvoří řady.
 - 2a. Sulfonové skupiny jsou nad sebou.
 - 2b. Sulfonové skupiny nejsou blízko sebe.
 - 2c. Model mezi 2a a 2b.
3. Molekuly ve dvou rovinách. Částečně jsou nad sebou.
 - 3a. Překryv na šířku.
 - 3b. Překryv na délku.
 - 3c. Překryv kolmo.
4. Molekuly ve dvou rovinách. Úplně jsou nad sebou.
 - 4a. Sulfonové skupiny jsou nad sebou.
 - 4b. Sulfonové skupiny nejsou blízko sebe.
5. Molekuly ve dvou rovinách. Nejsou nad sebou, pokrývají celou plochu mezivrstev.
 - 5a. Řazení na délku.
 - 5b. Řazení kolmo.

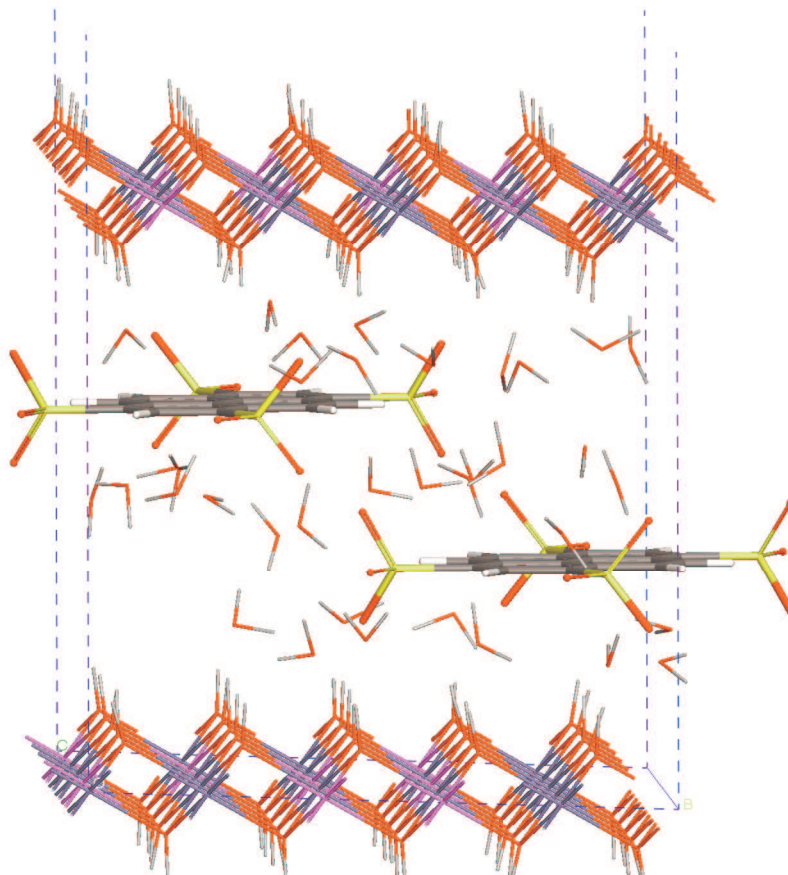
6.5.2.2 Minimalizace s volnými parametry

Dva iniciální modely 2a a 5a byly minimalizovány s volnými parametry buňky postupy prováděnými u vzorku 9,83 s tím zvolit vhodný postup, který by optimalizoval model tak, aby vzdálenost mezi vrstvami 13,63 Å byla pro model optimální mezivrstevnou vzdáleností. Takový postup by mohl existovat, neboť v přírodě se molekuly kyselin a vody v mezivrstevní přirozeně uspořádají tak, že se nastaví vzdálenost mezi vrstvami velice přesně na 13,63 Å. Z takových optimalizovaných modelů by pak model s nejnižší energií představoval reálnou strukturu vzorku.



Obrázek 6.16: Iničiální modely pro vzorek 13,63

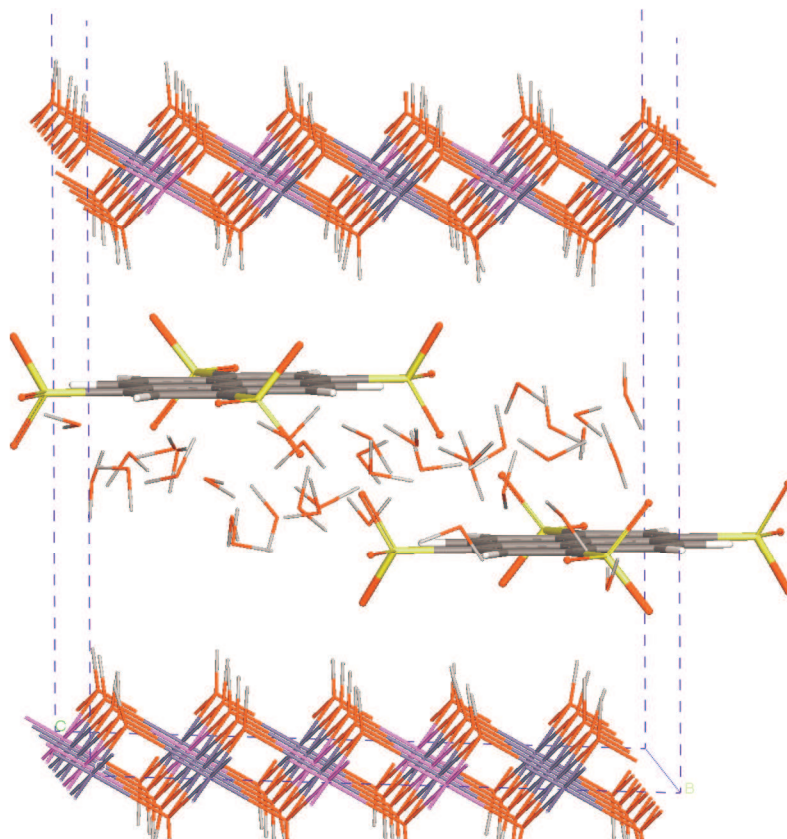
Do počítaných modelů bylo přidáno 36 molekul vody. Ve variantě A byla rozmístěna zcela náhodně v celém objemu mezivrstev, ve variantě B bylo preferováno umístění uprostřed mezivrstev. Rozdíl v uspořádání vody je vidět na obrázcích 6.17 a 6.18.



Obrázek 6.17: Model 13,63: 5a-A s náhodným rozmístěním molekul vody

Výsledné mezirovinné vzdálenosti v Å jsou uvedeny v tabulce 6.7. Postup P značí jeden cyklus minimalizace s volnými parametry. Postup FP napřed model optimalizoval několik cyklů s pevnými parametry a poté následoval jeden cyklus s volnými parametry. Postup FDFP model optimalizovaný s pevnými parametry nechal upravit dynamikou, poté znovu následovala optimalizace s pevnými parametry a nakonec jeden cyklus s volnými parametry.

Modely 2a-B a 5a-B byly ještě minimalizovány s pomocí tlaku -120 GPa. Po vypnutí tlaku se modely zminimalizovaly na mezirovinnou vzdálenosti větší než 15 Å, v tabulce není uvedeno.



Obrázek 6.18: Model 13,63: 5a-B s preferovaným umístěním vody uprostřed mezivrstev

Z tabulky 6.7 lze nahlédnout, že vhodné umístění molekul vody blíže k prostředku mezivrsteví vede obvykle k menšímu zvětšení vzdáleností mezi vrstvami. Nicméně srovnání modelů 2a-A a 2a-B počítaných postupem FP ukazuje, že optimalizace struktury tento rozdíl dokázala i zcela smazat a že rozdíl mezi těmito dvěma způsoby umístění vody má menší vliv, než optimalizace tvaru molekul kyselin a vhodnější natočení molekul vody (minimalizace v podstatě nemění polohy molekul vody, ale spíše natočí). Více měnit tvar molekul kyselin a mnohem volněji pohybovat molekulami vody lze pomocí dynamických simulací. Dynamikou optimalizované modely mají tendenci ke zvětšení mezivrstevní vzdálenosti výrazně menší. U modelu 2a-B je hodnota mezivrstevní vzdálenosti 14,29 Å po 1 cyklu rozdíl jen 5 % od optimální hodnoty. Ovšem při minimalizaci 7 cyklů je pro tentýž model vzdálenosti mezi vrstvami 14,74 Å.

Model	Postup	Mzrv. vzd.
2a-A	P	16,09
2a-A	FP	15,13
2a-B	P	15,56
2a-B	FP	15,24
2a-B	FDFP	14,29
5a-A	FP	15,16
5a-B	P	15,23
5a-B	FP	14,84
5a-B	FDFP	14,35

Tabulka 6.7: Mezirovinná vzdálenost modelů 13,63 po minimalizaci s daným tlakem 1 cyklus a po tlaku s volnými parametry daný počet cyklů

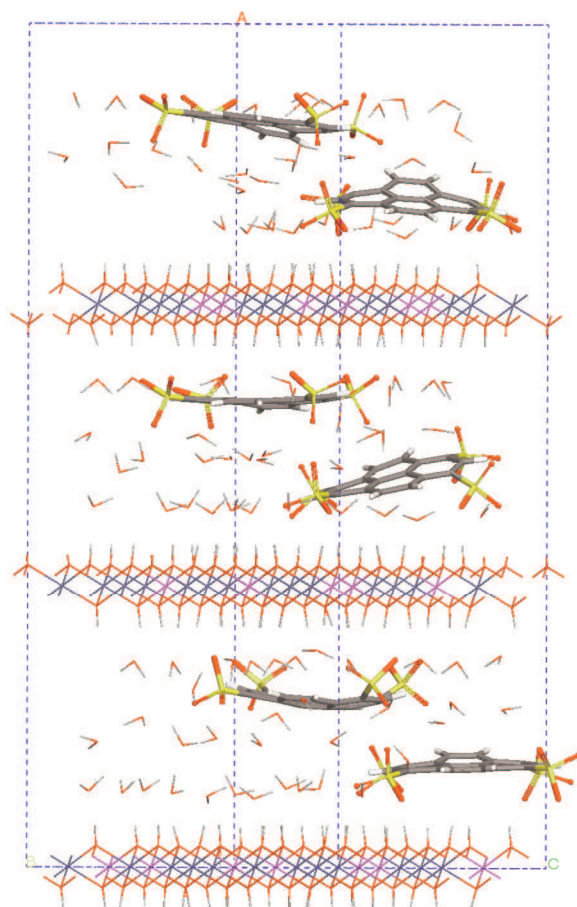
6.5.2.3 Minimalizace s pevnými parametry

Žádný předchozí postup nevede k optimalizaci struktury, aby měla optimální mezirovinnou vzdálenost 13,63 Å. Modely byly minimalizovány se zafixovanými polohami vrstev a pevnými parametry buňky. Tento postup je zcela oprávněný, neboť na základě rentgenografických dat, zobrazených na obrázku 6.4, vychází mezirovinná vzdálenost na 13,63 Å. Voda je v modelech rozmístěna zcela náhodně. Modely byly minimalizovány až do dosažení požadované hodnoty konvergence. Výsledky jsou v tabulce 6.8, výsledná energie je v kcal/mol.

Model	Energie
1	-11099
2a	-11220
2b	-11095
2c	-11268
2cD	-11479
3a	-11184
3b	-11334
3bD	-11449
3c	-11186
4a	-11160
4b	-11121
5a	-11006
5b	-11061

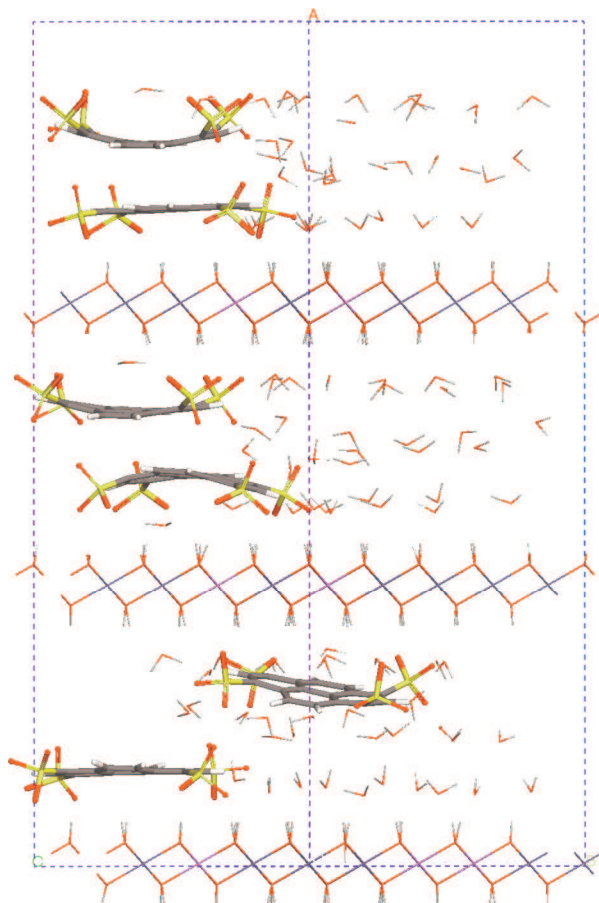
Tabulka 6.8: Energie modelů 13,63 po dokončované minimalizaci s pevnými parametry

Obdobně jako u vzorku 9,83 žádný z modelů nemá významně nižší energii než ostatní. Modely s označením D vypsané šedou barvou jsou dva energeticky nejvýhodnější modely 2c a 3b, jež byly počítány Quenched dynamikou a nejvýhodnější stavy z dynamiky byly stejným způsobem jako ostatní modely minimalizovány (výsledné modely zobrazeny na obrázcích 6.19 a 6.20). Dynamika našla modely s nižší energií. Pravděpodobně by dynamika obdobně vylepšila energie i u ostatních modelů.



Obrázek 6.19: Model 13,63: 2cD po dynamice a minim. s pevnými parametry

Pokud se modely 2cD a 3bD minimalizují s volnými parametry, jsou jejich mezivrstevné vzdálenosti 14,52 Å a 14,63 Å. (To jsou hodnoty, jichž bylo dosaženo po více než jednom cyklu minimalizace, a proto se nedají srovnat s hodnotami uvedenými v tabulce 6.7 pro modely 2a-B a 5a-B počítanými postupem FDFP. Modely 2cD a 3bD měly po jednom cyklu minimalizace menší mezivrstevnou vzdálenost než modely 2a-B a 5a-B.) Optimální mezi-



Obrázek 6.20: Model 13,63: 3bD po dynamice a minim. s pevnými parametry

rovinná vzdálenost i u těchto modelů je větší než skutečná vzdálenost mezi vrstvami ve vzorku. Model 2cD více odpovídá difrakčnímu záznamu vzorku s mezirovinnou vzdáleností 14,30 Å, jenž byl namočen do vody.

6.5.2.4 Shrnutí

Z jedenácti iniciálních modelů byly čtyři vybrané modely počítány různými postupy s volnými parametry buňky. U všech vychází optimální mezirovinná vzdálenost větší než skutečná vzdálenost ve vzorku. Protože modely 2cD a 3bD byly k výpočtům vybrány, neboť byly energeticky výhodnější než ostatní, dá se předpokládat, že ostatní modely budou mít, podobně jako modely 2a-B a 5a-B, ještě větší tendenci ke zvětšení vzdálenosti mezi vrstvami. Model, který by měl optimální mezirovinnou vzdálenost 13,63 Å tedy nebyl nalezen.

Molekulární dynamika dokázala poměrně výrazně zlepšit vlastnosti modelu. Je možné, že další úpravy tvaru molekul kyselin a umístění a natočení molekul vody jinou technikou, než je klasická molekulární dynamika, můžou vést k nalezení modelů, pro které by 13,63 Å bylo optimální mezirovinnou vzdáleností. Míra zlepšení byla poměrně stejná u všech modelů, jež byly dynamikou optimalizovány. Dá se proto předpokládat, neboť žádný model po minimalizaci s pevnými parametry buňky nemá výrazně lepší energii než ostatní, že i po dalších úpravách těchto modelů by žádný z nich nebyl energeticky významně výhodnější než ostatní, a proto se nedá o žádném modelu jednoznačně rozhodnout, že jeho strukturu má i skutečný vzorek.

Na druhou stranu difraktogram tohoto vzorku, který je zobrazen na obrázku 6.4, žádné jiné než bazální reflexe ($h00$), kde h je násobkem 3, neobsahuje. Pravidelné uspořádání molekul v mezivrstev by pravděpodobně způsobilo nebazální reflexe. Tedy s difraktogramem není v rozporu, když výpočty ukazují, že zcela rozdílná uspořádání molekul v mezivrstev vedou k obdobným energiím struktury a jsou tedy v principu možná.

To, že všechny modely bez rozdílu měly tendenci ke zvětšení mezirovinné vzdálenosti, může být dáno limity molekulárního modelování.

6.5.3 Vzorek 11,74+12,81

6.5.3.1 Dvě fáze

Vzorek má v difraktogramu, jež je na obrázku 6.5, dvě bazální reflexe. Je možné, že jde o dvě samostatné fáze. Proto je každá z nich modelována samostatně. Pro obě fáze bylo z výsledků programu SUPRAMOL vybráno devět modelů.

Minimalizace byla provedena se zafixovanými polohami vrstev a pevnými parametry buňky. 25 molekul vody je v modelech rozmístěno náhodně. Modely byly minimalizovány až do dosažení požadované hodnoty konvergence. Výsledky jsou pro obě fáze v tabulkách 6.9 a 6.10, výsledná energie je v kcal/mol.

Energeticky nejlepší model 3 z fáze 11,74 má energii -10377 kcal/mol (optimalizovaný dynamikou na -10575 kcal/mol). To se neblíží energii ani toho nejméně výhodného modelu 1b z fáze 12,81, který má energii -10856 kcal/mol. Je tedy zřejmé, že model není tvořen zvlášť dvěma fázemi. (Uspořádání molekul v energeticky nejvýhodnějších modelech, tj. v modelu 3 ve fázi 11,74 a modelu 2a ve fázi 12,81, je stejné ve „zdvojených“ modelech, které jsou zobrazeny v další kapitole.)

Model	Energie
1a	-9821
1b	-10013
1c	-10159
1d	-9923
1e	-10191
2a	-9943
2b	-9769
3	-10377
3D	-10575
4	-10308

Tabulka 6.9: Energie modelů 11,74 po dokončované minimalizaci s pevnými parametry

Model	Energie
1a	-10992
1b	-10856
2a	-11130
2b	-11101
2c	-11064
3	-11093
4	-11028
5	-10936
6	-11082

Tabulka 6.10: Energie modelů 12,81 po dokončované minimalizaci s pevnými parametry

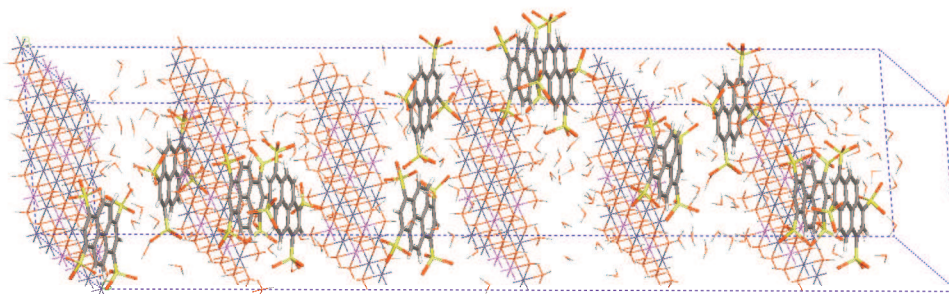
6.5.3.2 Střídající se mezirovinná vzdálenost

Obě bazální reflexe mají v difraktogramu stejnou intenzitu a tedy odpovídající mezirovinné vzdálenosti jsou ve vzorku zastoupeny přibližně stejně. Proto druhou možností vysvětlení dvou bazálních reflexí může být, že se jedná o pravidelné střídání jedné a druhé mezirovinné vzdálenosti. Byl postaven model s šesti vrstvami nad sebou, v němž se pravidelně střídala mezirovinná vzdálenost 11,74 Å a 12,81 Å. Uspořádání molekul kyselin a vody v mezivrstvách bylo do patřičných mezivrstev nakopírováno z modelů, jimž v rámci dané fáze vyšla nejmenší energie, tedy z modelu 3 ve fázi 11,74 a z modelu 2a ve fázi 12,81. Aby jeho energie byla s původními modely porovnatelná, byly modely 3 a 2a zvětšeny tak, aby také měly šest vrstev nad sebou. Všechny

tři modely byly minimalizovány se zafixovanými polohami vrstev a pevnými parametry buňky až do dosažení požadované hodnoty konvergence. Výsledky jsou v tabulce 6.11, kombinovaný model 11,74+12,81 je zobrazen na obrázku 6.21 a „zdvojené“ modely na obrázcích 6.22 a 6.23.

Model	Energie
2 · 12,81	-22834
11,74+12,81	-22112
2 · 11,74	-21340

Tabulka 6.11: Energie kombinovaného a „zdvojených“ modelů po dokončené minimalizaci s pevnými parametry



Obrázek 6.21: Model 11,74+12,81 po minimalizaci s pevnými parametry

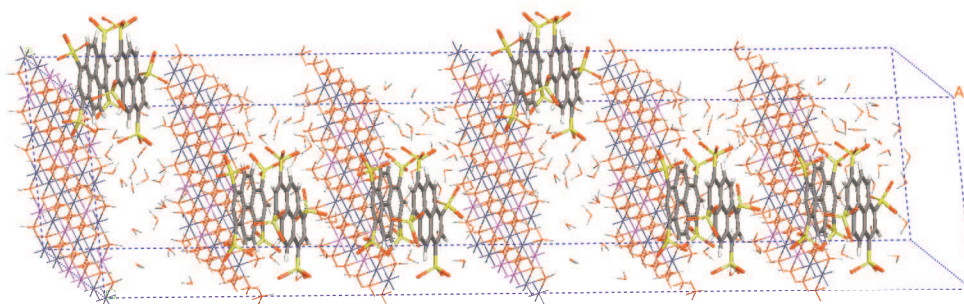
Model se střídajícími se vzdálenostmi mezi vrstvami má hodnotu energie mezi hodnotami energií původních modelů, z nichž je složen. Tedy střídání vzdáleností mezi vrstvami nevedlo k tomu, že by tento model byl energeticky výhodnější než model, který má pouze jednu mezirovinnou vzdálenost 12,81 Å.

6.5.3.3 Shrnutí

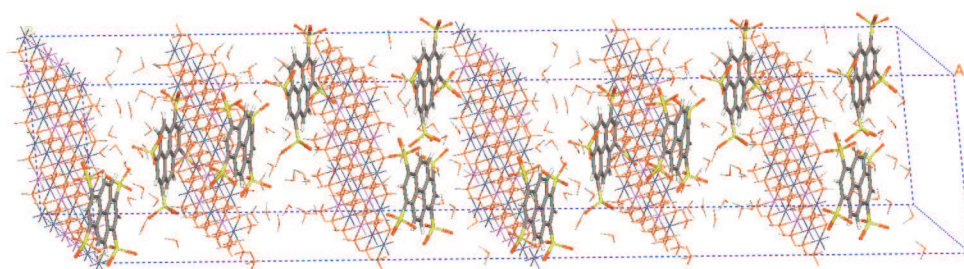
Oba testy ukázaly, že se jedná zřejmě o vzorek, který nebyl ustálený, proto výsledky výpočtů nebyly dále vyhodnocovány.

6.6 Další možné postupy modelování

Charakteristika modelu 13,63 s vodou je ovlivněna natočením a umístěním molekul vody. Je možné, že jejich konkrétní umístění vůči vrstvám a mole-



Obrázek 6.22: Model 2 · 11,74 po minimalizaci s pevnými parametry



Obrázek 6.23: Model 2 · 12,81 po minimalizaci s pevnými parametry

kulám kyselin, např. kdyby tvořily nějaké „můstky“ mezi sulfonovými skupinami a vrstvami nebo byly uspořádány do nějakých pásů, může významněji ovlivnit chování a energii modelu. Na tyto optimalizace by bylo možno rovněž se dále zaměřit.

Lze zkoumat, jestli omezená velikost modelů jen na dvě molekuly kyselin v jednom mezivrství nezavádí umělou periodicitu. Buňka by se v rovině vrstev zvětšila např. čtyřikrát, takže by už osm molekul kyselin bylo nezávislých a mohly by se vůči sobě navzájem jinak uspořádat. Lze těchto osm kyselin zkombinovat i z více modelů a testovat, jestli toto nevede k výhodnějším energiím modelů.

Pokud by minimalizace s volnými parametry buňky u modelů s daným počtem molekul vody v mezivrství vedla k ustavení příslušných mezivrstevních vzdáleností, jež se vyskytují v reálném vzorku, bylo by možné molekulární modelování použít i k odvození počtu molekul vody v mezivrství u vzorků, u nichž to není experimentálně možno změřit.

Kapitola 7

Závěr

Prezentované výsledky ukazují, že molekulární modelování je významným nástrojem při strukturní analýze částečně neuspořádaných struktur. V kombinaci s rentgenografickou práškovou difrakcí a programem SUPRAMOL bylo spočítáno uspořádání aniontů v mezivrství hydrotalcitu. Navíc byly oproti difrakční analýze pomocí molekulárních simulací získány energetické charakteristiky modelů.

Výsledky této práce lze shrnout v následujících bodech:

- Použití programu SUPRAMOL na strukturu hydrotalcitu.
- Otestování postupů strukturní analýzy v molekulární mechanice a molekulární dynamice založených na rentgenografické difrakci pro dosud neřešené vrstevnaté struktury typu hydrotalcitu.
- Výpočty struktur různých typů hydrotalcitů a určení jejich charakteristik, tj. pozice a orientace pyrentetrasulfonových kyselin vůči hostitelským vrstvám a vůči sobě navzájem.
- Výpočet celkové krystalové energie.
- Otestování různých způsobů výpočtů náboje pomocí metody QEq a využití skriptovacích možností programu Cerius².
- Ověření vlivu vody na uspořádání pyrentetrasulfonové kyseliny v mezivrství.
- Výpočet struktury hydrotalcitu interkalovaného pyrentetrasulfonovou kyselinou pro mezivrstevnou vzdálenost 9,83 Å.
- Výpočet struktury hydrotalcitu interkalovaného pyrentetrasulfonovou kyselinou pro mezivrstevnou vzdálenost 13,63 Å.

- Výpočet struktur hydrotalcitu interkalovaného pyrentetrasulfonovou kyselinou pro mezirovinné vzdálenosti 11,74 Å a 12,81 Å.

Postup v programu SUPRAMOL byl následně využit Mgr. Petrem Kovářem k úspěšnému vyřešení struktury hydrotalcitu, který byl interkalován benzoovou kyselinou (tato struktura není součástí této práce).

Postup strukturní analýzy vyzkoušený pro hydrotalcit interkalovaný pyrentetrasulfonovou kyselinou lze tedy zobecnit na řešení obdobných hydrotalcitových struktur a popisovat tak další vzorky. Následnými optimalizacemi v této práci uvedených modelovacích postupů může být dosaženo dalších zpřesnění počítaných struktur hydrotalcitu.

Literatura

- [1] Layered Double Hydroxides: Present and Future. ed.: Rives, V.; Nova Science Publishers Inc., New York, 2001
- [2] Kim, N.; Kim, Y.; Tsotsis, T. T.; Sahimi, M.: Nanoporous layered double hydroxide materials. *J. Chem. Phys.* **122** (2005), 214713.
- [3] Newman, S. P.; Jones, W.: Synthesis, characterization and application of LDHs containing organic guest. *New J. Chem.* **1998**, 105–115.
- [4] Fundamentals of crystallography. ed.: Giacovazzo, C.; Oxford University Press Inc., New York, 1992, 1994, 1995, 1998, 2000
- [5] Valvoda, V.; Polcarová, M.; Lukáč, P.: Základy strukturní analýzy. Karolinum, Praha, 1992.
- [6] Valvoda, V.: Rentgenografické difrakční metody. MFF UK, Praha, 1983.
- [7] Capkova, P.; Peschar, R.; Schenk, H. *J. Appl. Cryst.* **26** (1993), 449–452.
- [8] Dollase, W. A. *J. Appl. Cryst.* **19** (1986), 267–272.
- [9] Janeba, D.; Capkova, P.; Weiss, Z.; Schenk, H. *Clays and Clay Minerals* **46** (1998), 63–68.
- [10] Cerius² User Guide, Forcefield Based Simulations. Molecular Simulations Inc., San Diego, 2000.
- [11] Comba, P.; Hambley, T. W.: Molecular Modeling of Inorganic Compounds. VCH, Weinheim, 1995.
- [12] Ermer, O.: Calculation of molecular properties using force fields. Applications in organic chemistry. *Structure and Bonding* **27** (1976), 161–211.
- [13] Koudelka, B.: Combination of molecular simulations and X-ray diffraction in structure analysis of intercalates. MFF UK, Praha, 2002.

- [14] Pospíšil, M.: Complex Structure Analysis of Intercalates Using Molecular Simulations. MFF UK, Praha, 2002.
- [15] Brooks, C. L., III; Montgomery; Pettitt, B.; Karplus, M.: Structural and energetic effects of truncating long range interactions in ionic and polar fluids. *J. Chem. Phys.* **83** (1985), 5897–5908.
- [16] Tosi, M. P. *Solid State Physics* **16** (1964), 107.
- [17] Ewald, P. P. *Ann. d. Physik* **64** (1921), 253.
- [18] Karasawa, N.; Goddard, W. A., III: Acceleration of convergence for lattice sums. *J. Phys. Chem.* **93** (1989), 7320–7327.
- [19] Rappé, A. K.; Goddard, W. A. *J. Phys. Chem.* **95** (1991), 3358.
- [20] Čurdová, J.: Studium struktury a interakce lipidové membrány s fluorescenční sondou s využitím molekulárně dynamických simulací. MFF UK, Praha, 2004.
- [21] Levitt, M.; Lifson, S. *J. Molec. Biol.* **46** (1969), 269.
- [22] Fletcher, R.; Reeves, C. M. *Comput. J.* **7** (1964), 149.
- [23] Fletcher, R.: Practical Methods of Optimization, Vol. 1, Unconstrained Optimization. John Wiley & Sons, New York, 1980.
- [24] Press, W. H.; Flannery, B. P.; Teukolsky, S. A.; Vetterling, W. T.: In Numerical Recipes, The Art of Scientific Computing. Cambridge University Press, Cambridge, 1986.
- [25] Wilson, E. B.; Decius, J. C.; Cross, P. C.: Molecular Vibrations. Dover, New York, 1980.
- [26] Haile, J. M.: Molecular dynamics simulation: elementary methods. Wiley, New York, 1992
- [27] Verlet, L.: Computer “experiments” on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Phys. Rev.* **159** (1967), 98–103.
- [28] Nezbeda, I.; Kolafa, J.; Kotrla, M.: Úvod do počítačových simulací metody Monte Carlo a molekulární dynamiky. Karolinum, Praha, 1998.
- [29] Jungwirth, P.: Klasická a kvantová molekulová dynamika. Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského, Akademie věd ČR, Praha.

- [30] Berendsen, H. J. C.; Postma, J. P. M.; van Gunsteren, W. F.; DiNola, A.; Haak, J. R.: Molecular dynamics with coupling to an external bath. *J. Chem. Phys.* **81** (1984), 3684–3690.
- [31] Nosé, S.: A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molec. Phys.* **52** (1984), 255–268.
- [32] Nosé, S.: A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *J. Chem. Phys.* **81** (1984), 511–519.
- [33] Nosé, S.: Constant temperature molecular dynamics methods. *Prog. Theoret. Phys. Supplement* **103** (1991), 1–46.
- [34] Hoover, W.: Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev.* **A31** (1985), 1695–1697.
- [35] Allen, M. P.; Tildesley, D. J.: *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, Oxford Science Publications, 1987.
- [36] Brown, D.; Clark, J. H. R.: A comparison of constant energy, constant temperature, and constant pressure ensembles in molecular dynamics simulation of atomic liquids. *Molecular Physics* **51** (1984), 1243–1252.
- [37] Andersen, H. C.: Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *J. Chem. Phys.* **72** (1980), 2384.
- [38] Parrinello, M.; Rahman, A.: Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. *J. Appl. Phys.* **52** (1981), 7182–7190.
- [39] Kirkpatrick, S.; Gelatt, C. D.; Vecchi, M. P.: Optimization by Simulated Annealing. *Science* **4598** (1983), 671–680.
- [40] Williams, D. H.; Fleming, I.: *Spectroscopic methods in organic chemistry*. McGraw-Hill Book Company Europe, London, 1989.
- [41] Hendricks, S.; Teller, E. *J. Chem. Phys.* **10** (1942), 147.