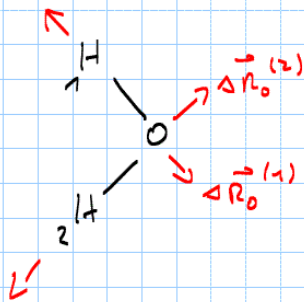


3.2. Intramolekulare Kraftfelder

a) starke Bindungen

Bsp.:



wichtig: Korrektur mehrerer Abstände zugleich!

- korrigiere $H_1 - O$

- korrigiere $H_2 - O$

-> durch die zweite Korrektur
wird der $H_1 \dots O$ Abstand
wieder verändert!

Trick: Shake - Algorithmus

- Iteration:
- korrigiere Abstand $H_1 \dots O$ nur
anteilig um Faktor f
 - korrigiere Abstand $H_2 \dots O$ um
Faktor f
 - ganze iterativ fort:
 - korrigiere $H_1 \dots O$ Abstand um Faktor f
usw.

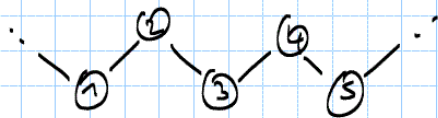
→ nach einigen Iterationen konvergiert dieses Verfahren zur gewünschten Rotationsgeometrie (alle Abstandsbedingungen bis auf Toleranz erfüllt) für $f \leq 0,5$ (optimal für $f = 0,5$)

→ analog zur Abstandskorrektur für zwei Atome aber paarweise umgesetzt um Faktor $f = 0,5$:

$$\Delta \vec{r}_i = f \cdot \frac{m_j}{m_i + m_j} \Delta d_{ij} \cdot \vec{e}_{ij} \quad \begin{array}{l} i = 1, 2, \dots \\ j \neq i \end{array}$$

($\Delta d_{ij} = d_{ij}^{\text{ist}} - d_{ij}^{\text{coll}}$; \vec{e}_{ij} : Richtungsvektor)

b) flexible Rotationen



$$E_{\text{rot}} = E_{\text{intermolekular}} +$$

$$E_{\text{stretch-bond}}^{(1-2)} + E_{\text{angle-bond}}^{(1-2-3)} +$$

(bzw. 2-3, 3-4 usw.)

$$E_{\text{torsion}}^{(1-2-3-4)} + E_{\text{non-bonded}}^{(1-5)}$$

(Atome, welche von mehr als 3 kovalente Bindungen zueinander entfernt liegen)

Stretch-bond (1-2)

Ist-Abstand der Atome: r_{ij}

$$E_{\text{stretch-bond}} = \frac{1}{2} k_{ij} (r_{ij} - r_{ij}^0)^2$$

↑
Federkonstante

↑
gewünschter Abstand,
Bindungslänge

→ 2 freie Parameter k_{ij} , r_{ij}^0

bestimmen aus Quantenchemie, oder Experiment

Vorsicht: kein Bindungsbruch möglich!

→ für Reaktionen ist Quantenchemie nötig!

angle-bond (1-2-3)

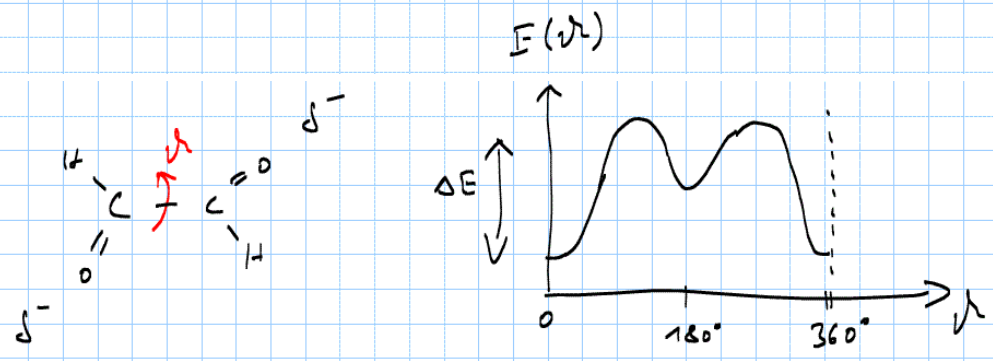
Gleichgewichtswinkel

$$E_{\text{angle-bend}} = \frac{1}{2} k_{\text{ijl}} \cdot \left(\alpha_{\text{ijl}} - \alpha_{\text{ijl}}^0 \right)^2$$

↑
 Kraftkonstante

↑
 Valenzwinkel
 $i-j-l$

Torsion (1-2-3-4)



wichtig: Torsionsbarrieren ΔE sind oft klein
 (d.h. $\Delta E \approx k_B T$)

periodische Potentialterme

"Verschiebung" der Rotations

$$E_{\text{rotation}}^{\text{torsion}}(\vartheta) = V_0 \cdot [1 + \cos(m \cdot \vartheta - \vartheta_0)] +$$

Kraftkonstante,
skaliert die
Höhe ΔE

$m =$ Anzahl
des Minima
in $E(\vartheta)$ im
Bereich $0 \leq \vartheta \leq 360^\circ$

+ Faktor \times non-bonded Terme (van-der-Waals + Coulomb)

oft $= \frac{1}{2}$

(V_0, ϑ_0 aus Quantenchemie)

non-bonded (1..5)

Wird als intermolekulare Wechselwirkung modelliert,

da die Fragmente weit voneinander entfernt sind.

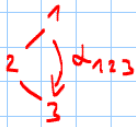
↑
im Vergleich zu
einer kovalenten
Bindung

Berechnung der Abstände und Winkel

gegeben : Atompositionen \vec{r}_i ; $i = 1, 2, \dots, N$

Abstand : $d_{12} = |\vec{r}_2 - \vec{r}_1| = \sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2}$

Valenzwinkel :

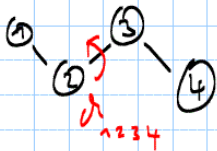


Skalarprodukt
↓

$$d_{123} = \arccos \left(\frac{(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \cdot (\vec{r}_3 - \vec{r}_2)}{d_{12} \cdot d_{23}} \right)$$

$$\text{da } (\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \cdot (\vec{r}_3 - \vec{r}_2) = d_{12} \cdot d_{23} \cdot \cos(d_{123})$$

Torsionen :

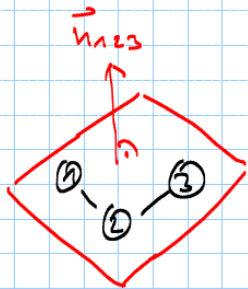


→ Winkel zwischen den beiden Ebenen,
die durch 1, 2, 3 und 2, 3, 4
definiert werden.

→ d_{1234} entspricht dem Winkel zwischen
den Normalenvektoren \vec{n}_{123} und \vec{n}_{234}
der beiden Ebenen

$$\vartheta_{1234} = \arccos \left(\frac{\vec{n}_{123} \cdot \vec{n}_{234}}{|\vec{n}_{123}| \cdot |\vec{n}_{234}|} \right)$$

Bestimmung des Normalenvektors:



$$\vec{n}_{123} \perp (\vec{r}_2 - \vec{r}_1) \quad \text{und}$$

$$\vec{n}_{123} \perp (\vec{r}_3 - \vec{r}_2)$$

Vektorprodukt: $\vec{n}_{123} = (\vec{r}_3 - \vec{r}_2) \times (\vec{r}_2 - \vec{r}_1)$

$$\Rightarrow d_{12} = |\vec{r}_2 - \vec{r}_1| = d(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

$$\alpha_{123} = \alpha(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)$$

$$\vartheta_{1234} = \vartheta(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \vec{r}_4)$$

$$\rightarrow E_{\text{pot}}(d, \alpha, \vartheta) = E_{\text{pot}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \vec{r}_4 \dots \text{ usw.})$$

Bestimmung der Kräfte auf die Atome:

$$\vec{F}_i = - \nabla_{\vec{r}_i} E_{\text{pot}}(d, \alpha, \vartheta)$$

$$= - \frac{d E_{\text{pot}}}{dx_i} \cdot \vec{e}_x - \frac{d E_{\text{pot}}}{dy_i} \cdot \vec{e}_y - \frac{d E_{\text{pot}}}{dz_i} \cdot \vec{e}_z$$

$$E_{\text{pot}}(\alpha, \alpha', \lambda) = E_{\text{pot}}(d(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \alpha(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3), \lambda(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \vec{r}_4))$$

alle Abstände, in denen Atom i involviert

$$\frac{d E_{\text{pot}}}{dx_i} = \sum_{\substack{j \\ j \neq i}} \frac{\partial E_{\text{pot}}}{\partial d_{ij}} \cdot \frac{\partial d_{ij}}{\partial x_i} +$$

alle Winkel mit Atom i

$$\sum_{\substack{j, k \\ j \neq k \neq i}} \frac{\partial E_{\text{pot}}}{\partial \alpha_{ijk}} \cdot \frac{\partial \alpha_{ijk}}{\partial x_i} +$$

$i \neq j \neq k \neq i$

alle Torsionen, bei denen i beteiligt

$$\sum_{\substack{j, k, l \\ (\neq i)}} \frac{\partial E_{\text{pot}}}{\partial \lambda_{ijkl}} \cdot \frac{\partial \lambda_{ijkl}}{\partial x_i}$$

\Rightarrow Energie und Kräfte sind über die Ortsvektoren
zu gewinnen?