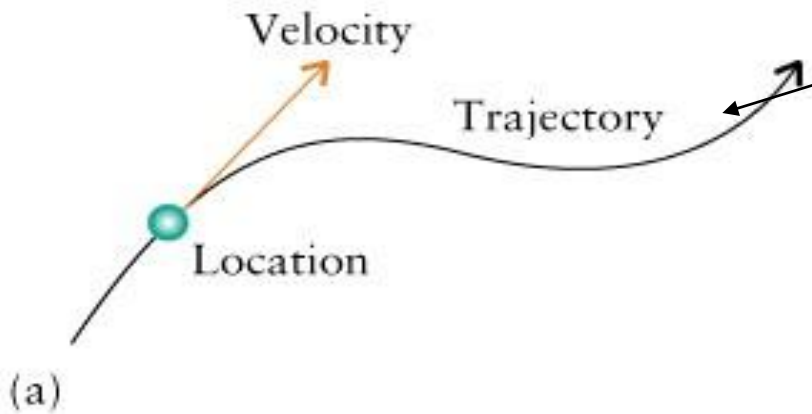


Молекулна динамика

Основни принципи



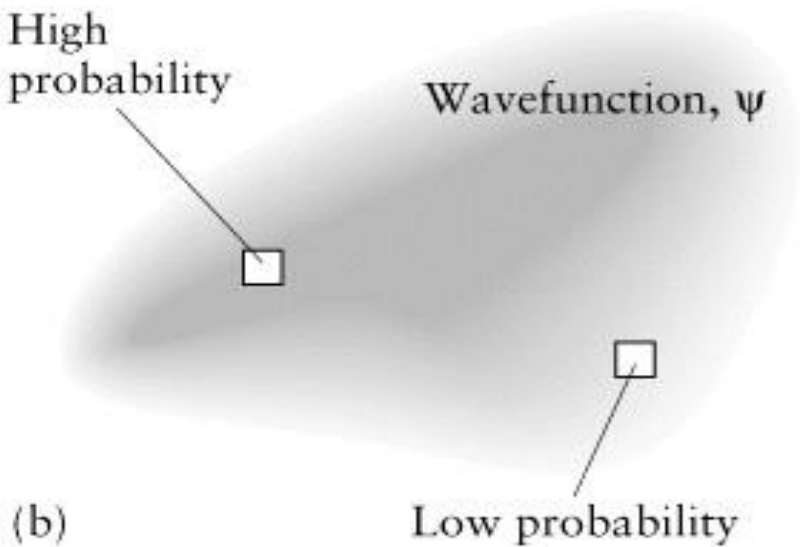
Закон за движение
Уравнение на Нютон

$$\vec{v}(t) = \frac{d}{dt} \vec{x}(t)$$

$$\vec{F} = m \frac{d^2}{dx^2} \vec{x}(t)$$

Уравнение на Шрьодингер

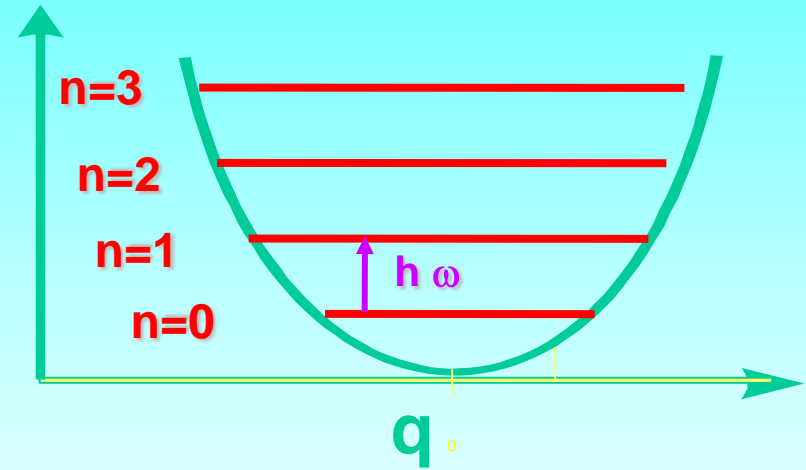
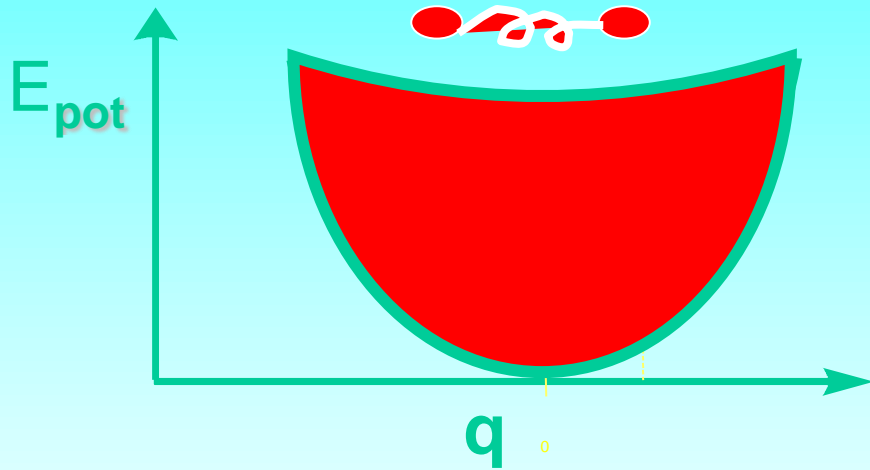
$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + V(\mathbf{r}, t) \Psi$$



$$P(x, t) = \Psi^*(x, t) \Psi(x, t)$$

Вероятност
системата да се
намира в (r,t)

A – физична величина



$n \uparrow, E \uparrow, m \uparrow, h \rightarrow 0$



- Молекулна механично описание на структурите – похват основан на класическата механика
- Прости уравнения описващи потенциала на взаимодействие между атомите в молекулите и между молекулните взаимодействия - молекулно-механично силово поле
- Метод за минимизиране на енергията на молекулни системи чрез вариране на геометрията
- Метод за пресмятане на времевата еволюция на атомите и молекулните системи - молекулна динамика (МД)

Квантова механика



В КМ обектите се описват чрез вълнова функция

$$\Psi(\mathbf{r}, t)$$

Уравнение на Шьодингер

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + V(\mathbf{r}, t) \Psi$$

$$\Psi^*(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t)$$

Вероятността системата да се намира в състояние (\mathbf{r}, t)

На всяка наблюдаема величина

$$A$$

може да се съпостави ермитов оператор

$$\hat{A}$$

Неговата средна стойност е

$$\langle A \rangle = \int \Psi^* \hat{A} \Psi d\mathbf{r}$$

Свободна частица има гаусово разпределение с ширина

$$\sigma(t)$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sqrt{1 + \frac{\hbar^2 t^2}{4m^2 \sigma_0^4}}$$

Квантова-класическа механика



За квазикласическа частица с маса m , намираща се в равновесие, в система с температура T , средната стойност на импулса \dot{y} във всяко направление е

$$\langle p^2 \rangle = mk_B T$$

От принципа на Хайзенберг $\Delta x \Delta p > \hbar/2$

Следва, че ширината на разпределението е

$$\sigma_x \geq \frac{\hbar}{2\sqrt{mk_B T}}$$

Квантовите ефекти ще бъдат значителни, ако не може да се пренебрегне варирането на действащите в областта със ширина равна на ширината на разпределението.

| | $m(u)$ | 10 K | 30 K | 100 K | 300 K | 1000 K |
|---|----------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| e | 0.000545 | 47 | 27 | 15 | 8.6 | 4.7 |
| H | 1 | 1.1 | 0.64 | 0.35 | 0.20 | 0.11 |
| D | 2 | 0.78 | 0.45 | 0.25 | 0.14 | 0.078 |
| C | 12 | 0.32 | 0.18 | 0.10 | 0.058 | 0.032 |
| O | 16 | 0.28 | 0.16 | 0.087 | 0.050 | 0.028 |
| I | 127 | 0.098 | 0.056 | 0.031 | 0.018 | 0.010 |

Нека критичната
квантова ширина е

$$0.1 \text{ \AA}$$



- **Електроните винаги се разглеждат квантово-механично**
- **Водородните и деутериевите атоми при 300 К не могат да се разглеждат еднозначно като класически обекти**
- **По-тежките атоми могат да се разглеждат като класически обекти (при температури около 300 К) като за квантовите ефекти се въвеждат корекции**



За стръмни междомолекулни потенциали, дори при тежките атоми се наблюдават съществени квантови ефекти: вибриране на връзките. Границата за класическо разглеждане е

$$k_B T / h$$

$$T = 300 \text{ K} \longrightarrow 6 \text{ THz}$$

От квантов към класическо подход



Уравнения на Нютон

$$\frac{dx}{dt} = \frac{p}{m}$$
$$\frac{dp}{dt} = -\frac{dV(x)}{dx}$$

През 1927г. Еренфест показва, че същите закони са валидни за средните стойности на величините

$$\frac{d\langle x \rangle}{dt} = \frac{\langle p \rangle}{m}$$
$$\frac{d\langle p \rangle}{dt} = -\left\langle \frac{dV}{dx} \right\rangle$$

От квантов към класическо подход



Разложение на средната стойност на силата в ред на Тейлър

$$\left\langle \frac{dV}{dx} \right\rangle = \left(\frac{dV}{dx} \right)_{\langle x \rangle} + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^3V}{dx^3} \right)_{\langle x \rangle} \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle + \dots$$

Най-значими са поправките пропорционални на втората производна на силата. Системата може да се разглежда класически, ако градиента на силата не се промена значително.

Пример: Дори електроните в ускорители или гореща плазма могат да се разглеждат класически. Докато това не е валидно за електрони намиращи се близо до точков заряд.

Приближение на Борн-Опенхаймер



Електроните се движат много бързо около атомите ядра и така те следват всяка промяна в местоположението им. Следователно те могат да се разглеждат, като че ли се движат в стационарно поле на ядрото.

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi$$

Уравнение на Шрьодингер за електроните

$$\Psi = \Psi(\mathbf{r}, t; \mathbf{R})$$

Координати на електроните и на ядрата

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \Psi + V(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \Psi$$

За всяка конфигурация на ядрата, съществуват стационарни решения на електронното уравнение

$$\Psi_n(\mathbf{r}, t) = \Phi_n(\mathbf{r}) \exp(iE_n t/\hbar)$$

$$\hat{H} \Phi_n = E_n(\mathbf{R}) \Phi_n$$

Движение на електроните в полето на движещи се ядра



Електроните се разглеждат квантовомеханично, а ядрата като класически частици.

- Разделяне на квантовите и класическите степени на свобода
- Решаване на нестационарните уравнения за електроните
- Пресмятане на силите действащи върху ядрата и решаване на уравненията на Нютон за тях.

Основен проблем: Определяне на действието на квантовите върху класическите степени на свобода.

Приближението на Борн-Опенхаймер е валидно, когато квантовата система се намира в основно състояние и следващото енергетично ниво е достатъчно високо т.е. системата остава в основно състояние.

Движение в нестационарни полета



Нестационарно уравнение на Шрьодингер

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} \Psi = -\frac{i}{\hbar} (\hat{K} + \hat{V}) \Psi$$

Решение на уравнението

$$\Psi(t) = \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^t [\hat{K} + \hat{V}(t')] dt' \right) \Psi(\mathbf{r}, 0)$$

За малки времеви стъпки

$$\begin{aligned} \Psi(t + \Delta t) &= \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \int_t^{t+\Delta t} [\hat{K} + \hat{V}(t')] dt' \right) \Psi(\mathbf{r}, t) \\ &\approx \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \left(\hat{K} + \hat{V}(t + \frac{1}{2} \Delta t) \right) \Delta t \right] \Psi(\mathbf{r}, t) \\ &\approx \exp \left(-\frac{i \hat{K} \Delta t}{2\hbar} \right) \exp \left(-\frac{i \hat{V}(t + \frac{1}{2} \Delta t) \Delta t}{\hbar} \right) \exp \left(-\frac{i \hat{K} \Delta t}{2\hbar} \right) \Psi(\mathbf{r}, t) \end{aligned}$$

Движение в нестационарни полета



Ако ядрата се движат в уравнението се появява допълнителен член

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} \Psi + \frac{d\mathbf{R}}{dt} \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{R}}$$

$\partial/\partial \mathbf{R}$

Неадиабатен вектор на вектор на взаимодействието

Когато

$$d\mathbf{R}/dt \rightarrow 0$$

стационарното уравнение е валидно.



- Основна цел на МД е детайлно микроскопично описание на молекулни системи от интересни за физиката, химията и биологията
- Метод за изследване на равновесни и транспортни свойства на многочастични системи.
- Метод за минимизиране на енергията на молекулни системи чрез вариране на геометрията
- Метод за пресмятане на времевата еволюция на атомите и молекулните системи - молекулна динамика (МД)

Лагранжев формализъм



Система от n частици

$$\dot{q}_i = \frac{\partial q_i}{\partial t}$$

Обобщени координати q_1, \dots, q_n

Лагранжиан на системата

$$L = K(q, \dot{q}) - V(q)$$

Действие

$$S = \int_{t_1}^{t_2} L(q, \dot{q}, t) dt$$

От принципа за екстремум на действието:

Уравнения на Ойлер-Лагранж

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0 \quad (1)$$

Обобщени импулси:

$$p_i = \frac{\partial L(q, \dot{q})}{\partial \dot{q}_i}$$

От (1) следва

$$\dot{p}_i = \frac{\partial L}{\partial q_i}$$

В декартови координати

$$q_i = x_i; \quad \dot{q}_i = v_i;$$

$$K = \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2} m_i v_i^2$$

импулс

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial v_i} = m_i v_i$$

Уравнвния на движение

$$\frac{dp_i}{dt} + \frac{\partial V}{\partial q_i} = 0$$

Хамилтонов формализъм



Хамилтониан $H = \sum_i p_i \dot{q}_i - L(q, \dot{q})$

Пълен диференциал на H

$$dH = \sum_i p_i d\dot{q}_i + \sum_i \dot{q}_i dp_i - \sum_i \frac{\partial L}{\partial q_i} dq_i - \sum_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} d\dot{q}_i$$

$$dH = \sum_i \dot{q}_i dp_i - \sum_i \dot{p}_i dq_i$$

Уравнения на
Хамилтон

$$\frac{\partial H(p, q)}{\partial p_i} = \dot{q}_i \quad \frac{\partial H(p, q)}{\partial q_i} = -\dot{p}_i$$

В декартови координати

$$H = K + V = \sum_i p_i^2 / 2m_i + V(x)$$

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} = p_i / m_i = v_i$$

Уравнения на
движение

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial V}{\partial x_i} = \text{force on } i\text{-th particle}$$

Алгоритми за решаване на уравненията на движение



$(q, p) = (q_1, \dots, p_{3N})$ точка във фазовото пространство

От уравненията на
Хамилтон

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} q \\ p \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \partial H / \partial p \\ -\partial H / \partial q \end{pmatrix} = i\mathcal{L} \begin{pmatrix} q \\ p \end{pmatrix}$$

\mathcal{L} - оператор на Лиовил

$$\begin{pmatrix} q \\ p \end{pmatrix} (t) = \exp(i\mathcal{L}t) \begin{pmatrix} q \\ p \end{pmatrix} (0)$$

В декартови координати $q = x, p = v$

$$i\mathcal{L} \begin{pmatrix} x \\ v \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} v \\ F(x)/m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} v \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ F/m \end{pmatrix} = i\mathcal{L}_v + i\mathcal{L}_F$$

\mathcal{L}_v и \mathcal{L}_F не комутират

$$\begin{aligned} \exp(i\mathcal{L}\Delta t) &= \exp\left(\frac{1}{2} i\mathcal{L}_F \Delta t\right) \exp(i\mathcal{L}_v \Delta t) \exp\left(\frac{1}{2} i\mathcal{L}_F \Delta t\right) \\ &= U_F\left(\frac{1}{2} \Delta t\right) U_v(\Delta t) U_F\left(\frac{1}{2} \Delta t\right) \end{aligned}$$

Алгоритми за решаване на уравненията на движение



Пропагатор за време Δt
Едностъпков пропагатор

$$U_F(\Delta t) \begin{pmatrix} x \\ v \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ v + (F(x)/m)\Delta t \end{pmatrix}$$

$$U_v(\Delta t) \begin{pmatrix} x \\ v \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x + v\Delta t \\ v \end{pmatrix}$$

След прилагане на $U_F(\frac{1}{2} \Delta t) U_v(\Delta t) U_F(\frac{1}{2} \Delta t)$ **ВЪРХУ** $x(t_n), v(t_n)$

се получава

$$v_{n+1} = v_n + \frac{1}{2m} F_n \Delta t + \frac{1}{2m} F_{n+1} \Delta t$$

$$x_{n+1} = x_n + (v_n + \frac{1}{2m} F_n \Delta t) \Delta t$$

Velocity Verlet, Leap Frog algorithms



Verlet algorithm:

$$x_{n+1} = 2x_n - x_{n-1} + (F(x_n)/m)(\Delta t)^2$$

Leap Frog algorithm:

$$\begin{aligned}v_{n+\frac{1}{2}} &= v_{n-\frac{1}{2}} + (F_n/m)\Delta t \\x_{n+1} &= x_n + v_{n+\frac{1}{2}}\Delta t\end{aligned}$$

Грешка на всяка стъпка

$$\text{error}(x(t_0 + n\Delta t)) = \frac{n(n+1)}{2} O(\Delta t^4)$$

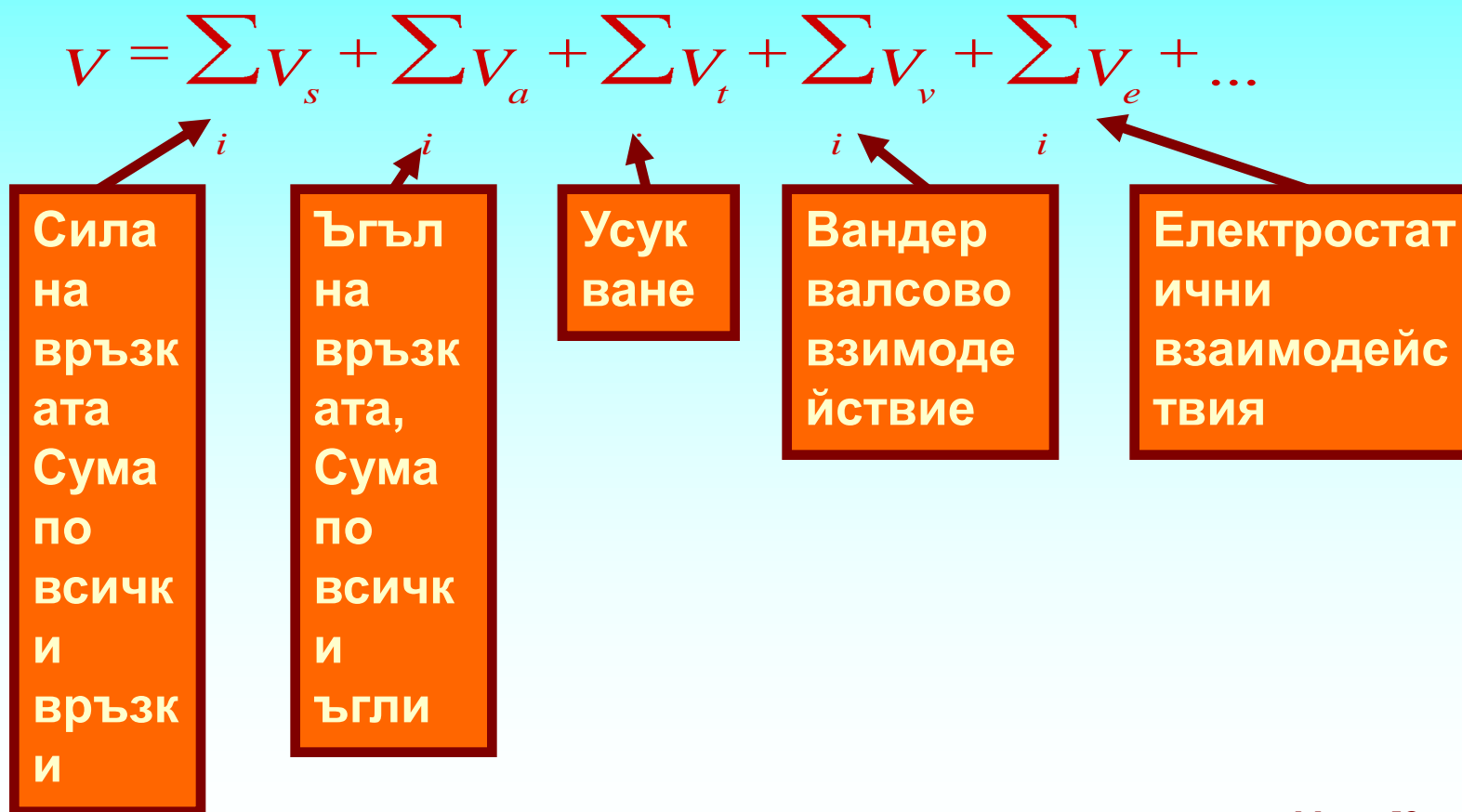
Натрупана грешка

$$\text{error}(x(t_0 + T)) = O(\Delta t^2)$$

Потенциал – силово поле



- Трябва да включва за всеки един атом
- химическите връзки с другите атоми
- взаимодействията с отдалечените атоми



Параметризация на химическите връзки



$$v_b(r) \approx \frac{1}{2} k_b (r - r_0)^2$$



$$v_a(\theta) \approx \frac{1}{2} k_a (\theta - \theta_0)^2$$



$$v_d(\phi) \approx k_d [1 + \cos(n\phi - \phi_0)]$$

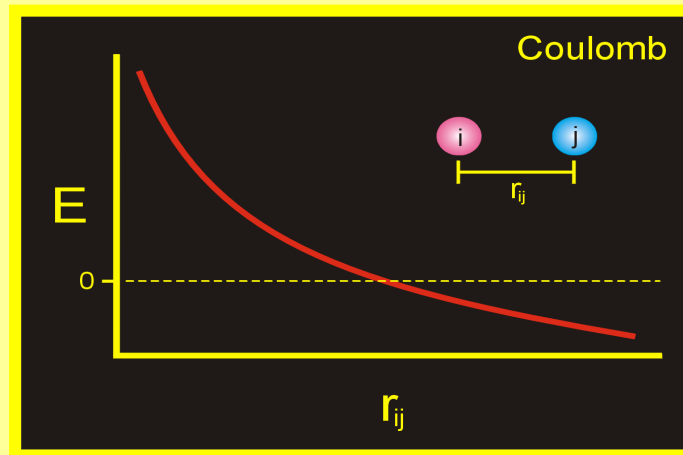
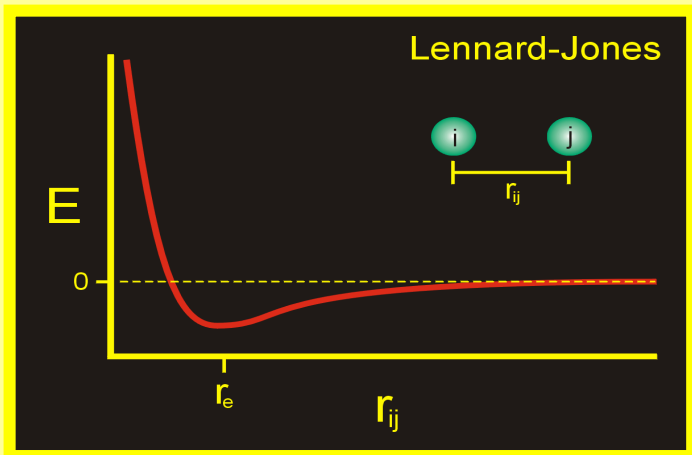
$$V(x_1, x_2, \dots, x_N) \approx \sum_k V_k(x; p_k)$$

- Empirical parameters (p_k)

Потенциал – силово поле



Параметризация на другите взаимодействия



$$V_{lj} \left(r_{ij} \right) \approx \frac{C_{ij}^{12}}{r_{ij}^{12}} - \frac{C_{ij}^6}{r_{ij}^6}$$

$$V_c \left(r_{ij} \right) \approx \frac{q_i q_j}{4 \pi \epsilon_0 r_{ij}}$$

$$V(x_1, x_2, \dots, x_N) \approx \sum_k v_k(x; p_k)$$

- Empirical parameters (p_k)