A MOLEKULADINAMIKAI MÓDSZEREK SZISZTEMATIKUS TÁRGYALÁSA: NUMERIKUS ESZKÖZÖK

NUMERIKUS ESZKÖZÖK 1.: AZ ELEKTRONIKUS HULLÁMFÜGGVÉNY REPREZENTÁCIÓJA

Hullámfüggvények sorfejtése:

1. Atomokon centrált (AO-típusú) bázisfüggvényekkel
2. Síkhullámok bázisán
3. Lebegő függvényekkel (Floating Gaussian Orbitals)

Atom-centrált bázisfüggvények

A hullámfüggvény kifejtése:

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^{K} C_{\mu i} \phi_\mu$$

Milyen függvény legyen ϕ_μ ?

<u>Slater-típusú függvény</u>:

$$\phi_\mu^{SF}(\mathbf{r}_a) = N r_a^{n-1} e^{-\xi r_a} Y_l^m(\vartheta_a, \varphi_a)$$

Előnyeik:

- néhány függvény lineáris kombinációjával gyakorlatilag pontosan előállíthatók az atomi hullámfüggvények
- jó aszimptotikus viselkedés: $r \to 0$ esetén a Slater-pályáknak, hasonlóan a hullámfüggvényekhez, véges az r szerinti differenciálhányadosa
- jó aszimptotikus viselkedés: $r \to \infty$ esetén a Slater-pályák, hasonlóan a hullámfüggvényekhez, exponenciális lecsengést mutatnak

Hátrány:

- több-centrumú integrálokat nagyon nehéz kiszámolni

Gauss-típusú függvény:

$$\phi_{\mu}^{CGF}(\mathbf{r}_a) = \sum_{p=1}^{L} d_{p\mu} g_p(\alpha_{p\mu}, \mathbf{r}_P),$$

ahol a $g_p(\alpha_{p\mu}, \mathbf{r}_P)$ függvények az 1s, $2p_x$, $3d_{xy}$, stb. típusú ún. primitív Gauss-függvények:

$$g_{1s}(\alpha, \mathbf{r}) = Ne^{-\alpha r^2}$$

$$g_{2p_x}(\alpha, \mathbf{r}) = Nxe^{-\alpha r^2}$$

$$g_{3d_{xy}}(\alpha, \mathbf{r}) = Nxye^{-\alpha r^2}$$

A primitív Gauss-függvények lineáris kombinációjával készülnek a kontrahált függvények. A lineáris kombináció a Slater-típusú függvények kedvező tulajdonságait hívatott reprodukálni! A bázis specifikációjához hozzátartozik $\alpha_{p\mu}$ és $d_{p\mu}$ megadása!

Hátrányok:

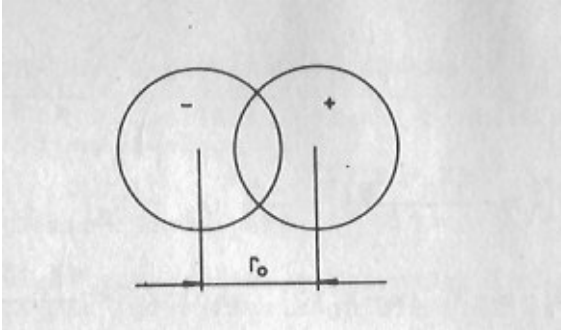
- nem Slater-függvény „alakúak”

Előny:

- könnyű numerikus kezelhetőség

Általában $\mathbf{r}_a = \mathbf{r}_P$-vel! Viszont használatos olyan bázis is, mely a primitív Gauss függvényeket 1s-típusú Gauss függvények lineáris kombinációjaként reprezentál. Ekkor beszélünk Gauss Lobe bázisról.

ÁBRA: Mayer I.



Gauss-függvények fontos tulajdonsága, mely az integrálok kiértékelését megkönnyíti: két, a térben általános elhelyezkedésű Gauss függvény szorzata egy harmadik Gauss-függvényt ad.

$$\exp\left(-\alpha_i\left(r-\mathrm{R}_i\right)^2\right)\exp\left(-\alpha_j\left(r-\mathrm{R}_j\right)^2\right)=$$

$$=\left(\frac{2\alpha_i\alpha_j}{\left(\alpha_i+\alpha_j\right)\pi}\right)^{3/4}\exp\left(-\frac{\alpha_i\alpha_j}{\alpha_i+\alpha_j}\left(\mathrm{R}_i-\mathrm{R}_j\right)^2\right)\exp\left(-\left(\alpha_i+\alpha_j\right)\left(r-\frac{\alpha_i\mathrm{R}_i+\alpha_j\mathrm{R}_j}{\alpha_i+\alpha_j}\right)^2\right)$$

ÁBRA: Szabó-Ostlund

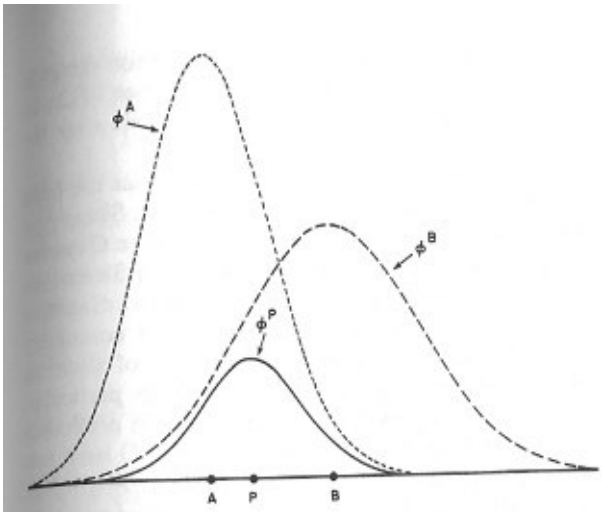


Figure 3.1 The product of two 1s Gaussians is a third 1s Gaussian.

Az AO-típusú reprezentáció tulajdonságai, előnyei (E), hátrányai (H):

- kémiai szemléletnek megfelelő (E)
- már kis bázis relatíve jó eredményt ad (E)
- nem ortogonálisak (H)
- atomi pozícióktól függnek (H)
- fellép a BSSE, a bázis kiterjesztési hiba (H)
- fellépnek az ún. Pulay-erők (H)

A bázis kiterjesztési hiba

BSSE forrása:

$$\Delta E(AB) = E(AB) - \big(E(A) + E(B)\big) < \Delta E_{ex}(AB)$$

Kiküszöbölés: Counterpoise korrekció

$$\Delta E_{CP}(AB) = \Delta E(AB) + \Delta E_{korr}(AB)$$

Ahol

$$\Delta E_{korr}(AB) = \left[E^{A}(A) + E^{B}(B) - \big(E^{AB}(A) + E^{AB}(B)\big)\right]$$

Csak akkor, ha nincs geometriai relaxáció!

Ekkor:

$$\Delta E_{korr}(AB) = \left[E^{A}\left(A, AB_{geom}\right) + E^{B}\left(B, AB_{geom}\right) - E^{AB}\left(A, AB_{geom}\right) + E^{AB}\left(B, AB_{geom}\right)\right]$$

BSSE hatásai:

- mélyebb potenciálgödör, erősebb kölcsönhatási energia
- potenciál erőállandóinak változása, alacsonyabb vibrációs frekvenciák
- potenciál minimumának eltolódása

Síkhullám bázis

Filozófia: az atomok a szabad elektronok kis perturbációi

A hullámfüggvény kifejtése:

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^{K} C_{\mu i} \phi_\mu$$

Milyen függvény legyen ϕ_μ ?

$$\varphi_\mu(\underline{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp\left[i \underline{G}_\mu \underline{r} \right],$$

ahol Ω a számításhoz használt számolási doboz térfogata.
A függvényekben $\underline{r}$ a valós, $\underline{G}$ pedig a reciprok tér vektorait jelenti.

<u>Tulajdonságai előnyei (E), hátrányai (H):</u>

- periódikus függvények (E/H)
- ortonormált függvények (E)
- teljes bázist képeznek (E)
- függetlenek az atomi pozícióktól (E)
- nincs BSSE (E)
- nincs Pulay-erő (E)
- sok függvény szükséges a pontos leíráshoz (H)
- valós tér deriválása → reciprok tér szorzása (FFT-vel lehet köztük mozogni) (E/H)
- pszeudopotenciál elmélet alkalmazása szükséges (H)

<u>Pszeudopotenciál elmélet:</u>

A hullámfüggvénykis térrészekben történő nagy változásainak leírásához nagy Fourier komponensek szükségesek (sok függvény).

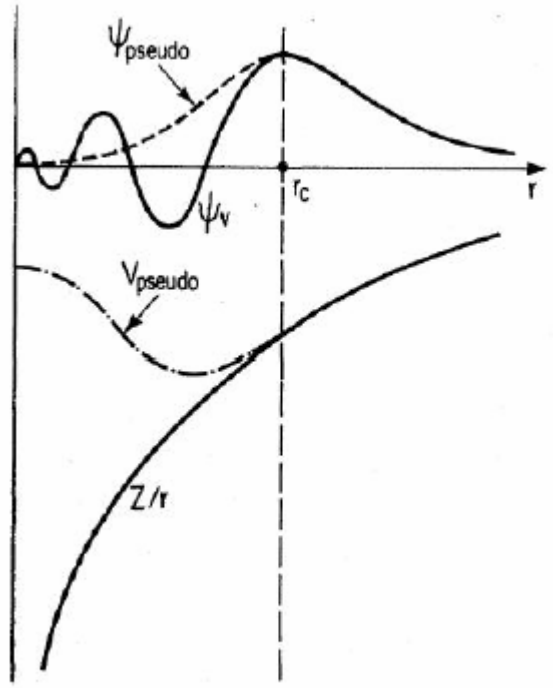
Ilyen a hullámfüggvény változása a magok közelében (core)

Core elektronok: a magok körüli térrészben összpontosulnak, kémiailag nem érdekesek
Vegyértékelektronok: nagy térrészre kiterjednek, de a magok körül nagy oszcillációkkal rendelkeznek, kémiailag érdekesek.

Oka: Pauli-elv: ortogonalitás csak akkor teljesülhet, ha a core környékén az elektron pályájának nagy az oszcillációja. Ui. a core környéki nagy vonzást nagy kinetikus energiának kell kompenzálnia!

Összefoglalva:

a vegyérték elektronokra ható egzakt potenciális energia operátort olyan effektív potenciálra kell kicserélni, amely ugyanazt a „kicsi negatív potenciális energia értéket" adja, a core közelében sima hullámfüggvényre cseréli ki az erős oszcillációt, aszimptotikus alakja pedig megegyezik az egzakt egyelektron függvény alakjával.



Példa:

JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS VOLUME 114, NUMBER 18 8 MAY 2001

Analytical investigations of an electron–water molecule pseudopotential. I. Exact calculations on a model system

László Turi[a)]
Department of Physical Chemistry, Eötvös Loránd University, Budapest 112, P.O. Box 32, Budapest H-1518, Hungary

Marie-Pierre Gaigeot, Nicolas Levy, and Daniel Borgis[b)]
Département Physique et Modélisation, Université d'Evry-Val-d'Essone, Bd. François Mitterand, 91025 Evry, France

(Received 7 November 2000; accepted 21 February 2001)

Exact quantum mechanical calculations on the excess electronic states of the electron–water molecule system have been performed in the static-exchange approximation. The computational model includes a steep, but smooth confining potential which keeps the excess electron in the vicinity of the neutral molecule. Elimination of the core states of the water molecule by the application of the Phillips–Kleinman repulsion operator, and the removal of the large core oscillations of the wave function of the excess electron by the linear combination of the core states and the valence state result in a smooth pseudo-wave function. The pseudo-wave function has proper asymptotic behavior with the correct eigenvalue, and, thus, can serve as a model for comparisons to test the validity of various approximations employed in electron–molecule pseudopotential theory. From the comparisons we conclude that of the most commonly used approximations for the repulsion and the exchange operators only the combination of the local repulsion (LR) approximation and the semiclassical exchange (SCE) works partly satisfactorily. This particular combination reproduces the exact eigenvalue reasonably well, whereas the fit of the electron density is moderate. Although the calculated local potential, based on the LR-SCE approximation, is similar in its most characteristic features to those employed earlier for hydrated electron calculations, we propose this potential to be considered as a reasonable starting point for further work. Since the other examined approximations fail seriously, we find them inappropriate to use in the development of a new effective pair potential. © *2001 American Institute of Physics.*
[DOI: 10.1063/1.1365084]

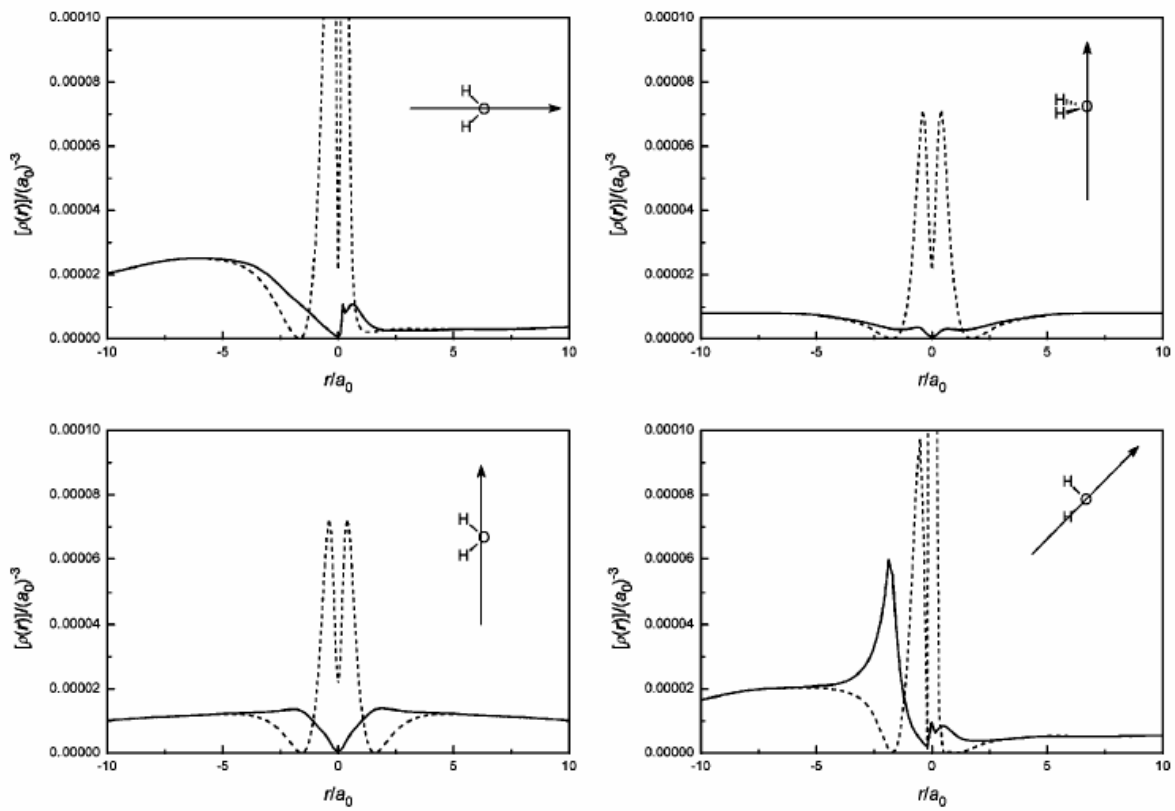


FIG. 1. Electron density of the first excess electronic state in the SE approximation [solution of Eq. (1), dashed line] and electron density of the exact pseudo-wave function, which minimizes the kinetic energy (bold line), in various molecular directions. All quantities are in atomic units.

Lebegő Gauss-függvény bázis (Floating Gaussian Orbitals)

A Gauss függvények nem centrálódnak atomkra, hanem szabadon változtatják pozíciójukat a szimuláció során. A hullámfüggvényt, hasonlóan a GLO módszerhez, s-típusú Gauss-függvények lineáris kombinációjaként írjuk fel.

A Gauss-függvényeket szabályos poliéderek csúcsain helyezzük el. Ennek során megfelelő szimmetria tulajdonságokkal rendelkező héjakat hozunk létre, ezen héjak kombinációjaként kapjuk a hullámfüggvényt. Az exponensek egy héjon belül azonosak, különböző szimmetriájú héjaknál különbözőek.

Alkalmazás: szabad töltések (elektron, proton) szimulációjára.

NUMERIKUS ESZKÖZÖK 2.: AZ INTEGRÁLOK SZÁMÍTÁSA

Bonyolult feladat!

Példa: Kételektronos négycentrumú integrál, négy s-típusú Gauss-függvénnyel.

A Gauss-függvény

$$G_a(\alpha_a, A) = e^{-\alpha_p \cdot (r-A)^2}$$

Az integrál:

$$\begin{aligned}
&(ab|cd) = (G_a G_b | G_c G_d) = \\
&= \iint \exp\left\{-\alpha_a (r_1 - A)^2 - \alpha_b (r_1 - B)^2 - \alpha_c (r_2 - C)^2 - \alpha_d (r_2 - D)^2\right\} \frac{1}{r_{12}} dr_1 dr_2 \\
&= S_{ab} S_{cd} 2\sqrt{\frac{W}{\pi}} F_0(T)
\end{aligned}$$

A kiegészítő mennyiségek:

$$W = \frac{\alpha_p \alpha_q}{\alpha_p + \alpha_q} \quad ; \quad T = W(P-Q)^2 \quad ;$$

$$P = \frac{\alpha_a A + \alpha_b B}{\alpha_p} \quad ; \quad Q = \frac{\alpha_c C + \alpha_d D}{\alpha_q} \quad ;$$

$$\alpha_p = \alpha_a + \alpha_b \quad ; \quad \alpha_q = \alpha_c + \alpha_d \quad ;$$

$$F_0(T) = \int_0^1 e^{-u^2 T} du = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{T}} erf(T^{1/2})$$

NUMERIKUS ESZKÖZÖK 3.: AZ ELEKTRONIKUS SCHRÖDINGER EGYENLET MEGOLDÁSÁNAK MÓDSZEREI

→ Szemiempírikus módszerek: AM1, PM3

→ Ab iníció módszerek

<u>Néhány megfontolandó tény:</u>

→ Hartree-Fock módszer (iteratív, SCF módszer)

→ elektron korreláció figyelembevétele szükséges lehet (poszt - HF módszerek kellenek!)

→ poszt – HF módszerek közül a méretkonzisztens módszerek jönnek számításba

$$\underset{r \to \infty}{E(A...A)} - 2E(A) = 0$$

Ált. def.: ha N kölcsönható részecske van, energia ~ N, ha N → ∞.

→ →CI módszerek nem ilyenek! (természetesen a full-CI méretkonzisztens.) (MO-kból képzett determinánsok lineáris kombinációja a hfv.)

→→ jók a perturbációs módszerek (pl. MBPT-n alapuló módszerek!)

Mj: másodrendű perturbációs tagot tartalmazó módszer (MP2) a legolcsóbb.

→ →CI-ból levezetett Compled-Cluster módszerek (Szalay Péterék…) (pair, coupled-pair, CC módszerek már méretkonzisztensek)

→ →DFT módszerek: sűrűség funkcionál elméleten alapuló módszerek

→ szemben a fenti módszerekkel melyek konfigurációs tér függvényekkel dolgoznak → DFT az elektron valószínűség sűrűséggel dolgozik. A HF egyenletekhez formailag hasonló Kohn-Sham egyenletek megoldásai szolgáltatják a KS-pályákat és az elektronikus energiát.

NUMERIKUS ESZKÖZÖK 4.: VARIÁCIÓS ELVEN ALAPULÓ MÓDSZEREK MEGOLDÁSA MÁTRIX DIAGONALIZÁLÁSSAL

Sztandard módszer:

→ Householder módszer: mátrix transzformációja tridiagonális formára
→ QL-módszer, vagy QR-módszer: a tridiagonális mátrix sajátértékeinek és sajátvektorainak megkeresése
→ N^3-nal skálázódik, ahol N a mátrix dimenzója.
→ Részletekért ld. Eispack, Numerical recipes.

Ritka mátrixokra alkalmazott módszer az $N\log N$ szerint skálázódó Lánczos módszer.

Lánczos módszer:

0. $\{ X_0 = X/|X|$ $\quad X$: egy tetszőleges vektor a térben

1. $\begin{cases} A_1 = \langle X_0 | \hat{H} | X_0 \rangle \text{ és } Y_1 = \hat{H} X_0 - A_1 X_0 \\ \text{majd } X_1 = Y_1 / B_1 \text{ ahol } B_1 = |Y_1| \end{cases}$ $\quad Y_1 \Rightarrow \hat{H} X_0$-vektornak X_0-ra merőleges komponense

$\Downarrow$

u.i.

$\hat{H} X_0 = A_1 X_0 + Y_1$

2 $\begin{cases} A_2 = \langle X_1 | \hat{H} | X_1 \rangle \text{ és } Y_2 = H \hat{X}_1 - A_2 X_1 - B_1 X_0 \\ X_2 = Y_2 / B_2 \text{ ahol } B_2 = |Y_2| \end{cases}$

$\begin{cases} A_{i+1} = \langle X_i | \hat{H} | X_i \rangle \text{ és } Y_{i+1} = \hat{H} X_i - A_{i+1} X_i - B_i X_{i-1} \\ X_{i+1} = Y_{i+1} / B_{i+1} \text{ ahol } B_{i+1} = |Y_{i+1}| \end{cases}$

mátrix-elemek hiányzik!

$\langle X_2 | \hat{H} | X_0 \rangle$ pl. → $\emptyset$

A reprezentáció diagonális elemei A_i

off-diagonális elemei B_i

$X_0, X_1 \ldots X_i$ a Krilov tér bázisa / $N_G > N_K$ → altérben reprezentálódik $\hat{H}$ ld. következő oldal!

A tridiagonális mátrix innen már relatíve könnyen diagonalizálható.

NUMERIKUS ESZKÖZÖK 5.: AZ ENERGIA SAJÁTÉRTÉKEK GRADIENSE, ERŐSZÁMÍTÁS

Az elektronoktól a klasszikus atomokra ható erő számítása:

$$F_I = -\nabla_I \langle \psi_0 | \widehat{H} | \psi_0 \rangle = -\langle \psi_0 | \nabla_I \widehat{H} | \psi_0 \rangle$$

Az egyenlet a Hellman-Feynman tételből következik.

A Hellman-Feynman tétel:

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \langle \psi_n | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} | \psi_n \rangle$$

A tétel csak az egzakt hullámfüggvényre igaz – bár variációs hullámfüggvényre is igaz, de csak teljes bázison – más esetekben fellépnek a Pulay-erők, a $\langle \nabla_I \psi_0 | \widehat{H} | \psi_0 \rangle$ és a $\langle \psi_0 | \widehat{H} | \nabla_I \psi_0 \rangle$ típusú tagok.

Fontos megjegyezni, hogy a Pulay-erő elhanyagolása nagy hibát eredményez! Az atom-centrált bázisok esetén a Pulay erő csak teljes bázison tűnik el, a síkhullám-bázisnál meg sem jelenik! A síkhullám-bázison ui. a bázisfüggvények függetlenek az atomi pozícióktól.

Hogyan értékeljük az energia várható értékének deriváltjait?

- véges különbség módszer? Költséges és pontatlan.
- analitikus értékelés (RHF, DFT, MP2, CAS-SCF, FCI alapú módszerekre megoldott)

Pl.: az RHF-energia deriváltja:

$$\frac{\partial E}{\partial X_A} = \sum_{\mu\nu} P_{\nu\mu} \frac{\partial H_{\mu\nu}^{core}}{\partial X_A} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\nu\mu} P_{\lambda\sigma} \frac{\partial (\mu\nu \| \sigma\lambda)}{\partial X_A} - \sum_{\mu\nu} Q_{\nu\mu} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial X_A} + \frac{\partial V_{NN}}{\partial X_A}$$

ahol μ, ν, σ, λ a bázisok indexe, $P_{\mu\nu}$ a sűrűség mátrix, és $(\mu\nu \| \sigma\lambda) = (\mu\nu | \sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda | \sigma\nu)$ valamint $Q_{\mu\nu} = 2\sum_{a}^{n/2} \varepsilon_a C_{\mu a} C_{\nu a}$