A MOLEKULADINAMIKAI MÓDSZEREK SZISZTEMATIKUS TÁRGYALÁSA: KLASSZIKUS DINAMIKA A PRIORI KORREKCIÓJA 1.

Klasszikus nukleáris trajektóriákat vizsgálunk az alapállapotú elektronikus potenciálfelületen. A potenciálfelület aktuális pontjait, és a szükséges gradienseket a trajektória mentén menet közben, "on-thefly" számoljuk.

Ha a potenciálfelületet ab iníció módszerekkel kezeljük, ab iníció molekuladinamikai módszerről beszélünk (AIMD).

A klasszikus nukleáris trajektóriákat használó adiabatikus AIMD módszerek két csoportba szokás osztályozni:

- Born-Oppenheimer Molekuladinamika (BOMD)
- Általánosított Lagrange módszerek (ELMD)

BORN-OPPENHEIMER MD

- Born-Oppenheimer közelítés: atommagok mozgása lassú az elektronokhoz képest, így az utóbbiak (pontosabban az elektronikus hullámfüggvény) pillanatszerűen adaptálódnak az új magkonfigurációhoz.
- Born-Oppenheimer közelítés kvázi következménye:
 - 1. nincs időfüggő Schrödinger-egyenlet
 - 2. az elektronikus és a nukleáris változók szét vannak csatolva

Mozgásegyenletei:

$$M_{I}\underline{\ddot{R}}_{I}(t) = -\nabla_{I}\left\langle \psi_{0} \middle| \widehat{H} \middle| \psi_{0} \right\rangle$$
(3/1)

és

$$\widehat{H}_{0}\boldsymbol{\psi}_{0} = E_{0}\boldsymbol{\psi}_{0} \tag{3/2}$$

Menete:

 $\underline{R}(t_0) \rightarrow \widehat{H}_0 \psi_0 = E_0 \psi_0 \rightarrow -\nabla_I \langle \psi_0 | \widehat{H} | \psi_0 \rangle, \text{ azaz a magokra ható erő}$

kiszámolása \rightarrow magok klasszikus propagálása $\rightarrow \underline{R}(t_1)$

Értelmezése:

A klasszikus magok az elektronok által létrehozott potenciálon mozognak. A potenciált azonban nem kell ismernünk, az adott magkonfigurációhoz tartozó ψ_0 ismeretében szimuláció közben, "on-the-fly" számolható a potenciál és az erő.

Mikor igaz?

 $(E_0 - E_i) >> kT$ (azaz az alapállapot energiája kellően távol legyen a gerjesztett állapotok energiájától, és a klasszikus molekulák sebessége kicsi legyen ehhez a különbséghez képest)

Megjegyzés a mozgásegyenletekhez:

Az időtől független Schrödinger egyenlet, $\widehat{H}_0 \psi_0 = E_0 \psi_0$, csak az egzakt hullámfüggvényre igaz.

Közelítő hullámfüggvények esetén a nukleáris koordináták propagálása a $M_I \ddot{R}_I(t) = -\nabla_I \left\{ \min \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle \right\}$ egyenlet szerint, a variációs elv alkalmazásával történik.

A hullámfüggvénynek minden dinamikai lépésnél teljesen konvergálnia kell. Egy elektron esetén ez a Hamilton-operátor mátrixának diagonalizálását jelenti. Több-elektronos rendszerek esetén nem kerülhető el egy iteratív SCF típusú eljárás, melynek során minden lépés mátrix diagonalizálással jár. Ez időigényes, ezért hátrányos.

PHYSICAL REVIEW B

VOLUME 48, NUMBER 4

Born-Oppenheimer molecular-dynamics simulations of finite systems: Structure and dynamics of $({\rm H_2O})_2$

Robert N. Barnett and Uzi Landman School of Physics, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia 30332 (Received 28 January 1993)

A method for calculations of the ground-state energy and structure of finite systems and for molecular-dynamics simulations of the evolution of the nuclei on the Born-Oppenheimer ground-state electronic potential-energy surface is described. The method is based on local-spin-density functional theory, using nonlocal pseudopotentials and a plane-wave basis set. Evaluations of Hamiltonian matrix elements and the operations on the wave functions are performed using a dual-space representation. The method, which does not involve a supercell, affords accurate efficient simulations of neutral or charged finite systems which possess, or may develop, multipole moments. Since the ground-state electronic energy and the forces on the ions are calculated for each nuclear configuration during a dynammical simulation, a relatively large time step can be used to integrate the classical equations of motion of the nuclei $(1-10 \text{ fs}, depending on the characteristic frequencies of the ionic degrees of freedom). The method is demonstrated via a study of the energetics, structure, and dynamics of the water dimer, <math display="inline">(H_2O)_2$, yielding results in agreement with experimental data and other theoretical calculations. In addition to the properties of the ground state of the dimer, $(H_2O)_2$ molecule, were studied, and finite temperature simulations of the dynamics of such transformations are presented.



FIG. 1. Schematic drawing of the equilibrium structure of the hydrogen-bonded $(H_2O)_2$ molecule. O_D and O_A denote the oxygen atoms of the donor and acceptor molecules, respectively. The donor molecule is in the plane, and the plane of the acceptor molecule, defined by $H_1O_AH_2$, is normal to the plane of the paper. Geometrical parameters defining the structure are denoted as outlined in Table II.

- A rendszer relatíve kicsi.
- Elektronszerkezet számítási módszere DFT: Kohn-Sham egyenletek iteratív megoldása. (lehetne HF is, esetleg valamely poszt-HF, de DFT típusú közelítés a legelterjedtebb ma már).
- Bázis: síkhullám-bázis (nincs BSSE, nincs Pulay-erő)
- Erőszámítás: Hellman-Feynman tétel felhasználásával.
- Időbeli propagáció:

$$m_I \ddot{\mathbf{r}}_I = -\nabla_{\mathbf{r}_I} E_{eI}(\{\mathbf{r}_I\}) - \nabla_{\mathbf{r}_I} \left[\sum_{I>J} Z_I Z_J / |\mathbf{r}_I - \mathbf{r}_J| \right]. \quad (45)$$

Eredmények:

TABLE I. Calculated and experimentally measured atomization energy ΔE_a (in units of kcal/mol), structural parameters (distance in Å, angle in degrees), dipole moment μ (in unit of Debye), polarizability α (in a.u.), and vibrational frequencies ν (in units of cm⁻¹) for the equilibrium structure of a water monomer. Results using our methods are given for two plane-wave cutoff energies $E_{pwc} = 62$ Ry and 96 Ry. For the atomization energy, results including post-LSD exchange-correlation gradient corrections are denoted by $\Delta E_a(xcg)$.

	$E_{\rm pwc} = 62 \rm Ry$	$E_{\rm pwc} = 96 \rm Ry$	APW ^a	LCGTO ^b	exp ^c
ΔE_{a}	273.5	268.7	267.0		219.3
$\Delta E_{a}(\text{xcg})$	249.1	244.2			219.3
r(OH)	0.956	0.960	0.968	0.978	0.9572
$\phi(HOH)$	107.4	105.5	102.4	104.4	104.52
μ́.	1.670	1.686		2.026	1.855
α		10.3			9.6
v_1	3713	3740	3600	3705	3657
v2	1575	1550	1610	1562	1595
v3	3944	3840	3670	3809	3756

*Reference 21b.

^b"VWN" results in Ref. 49.

^cExperimental results compiled in Ref. 49.

TABLE II. Calculated and experimentally measured binding energy ΔE_b (in kcal/mol), structural parameters (distances in Å, and angles in degree), dipole moment μ (in units of Debye), polarizability α (in a.u.), and vibrational frequencies ν (in cm⁻¹) for the equilibrium structure of a water dimer. The oxygens of the water molecules in the dimer are denoted as O_A and O_D , corresponding to the acceptor and donor molecules, respectively, and H_1 is the hydrogen atom of the donor molecule bridging it [i.e., hydrogen bonding to the acceptor molecule (see Fig. 1)]. The intramolecular modes of the donor and acceptor molecules are denoted as $v_j(D)$ and $v_j(A)$, j = 1,2,3 and the dimer intermolecular modes are denoted as v_j (j = 7-12), after Ref. 49. Results of our calculations, including post-LSD exchangecorrelation gradient corrections, are given in parentheses, and those in parentheses under LCGTO correspond to calculations with self-consistent inclusion of such corrections.

	$E_{\rm pwc} = 62 \ \rm Ry$	$E_{\rm pwc} = 96 {\rm Ry}$	LCGTO ^a	exp ^b
ΔE_b	9.19(4.91)	9.06(4.90)	9.16(4.51)	$5.44 {\pm} 0.7$
$r(O_A H)$	0.957	0.961	0.980	
$\phi_A(HO_AH)$	106.2	106.2	104.7	
$r(O_D H_1)$	0.971	0.980	0.997	
$r(O_D H_2)$	0.957	0.961	0.977	
$\phi_D(HO_DH)$	108.3	106.1	105.4	
$r(O_A O_D)$	2.68(2.96)	2.70(2.98)	2.71(2.89)	2.98 ± 0.01
θ_A	119.8	120.6	106.0	123 ± 10
θ_{D}	3.67	4.84	9.0	6±20
μ	2.56	2.57	2.39	2.60
α		20.84		
$v_3(A)$		3860	3786	3714
$v_3(D)$		3825	3744	3698
$v_1(A)$		3750	3686	3626
$v_1(D)$		3580	3394	3548
$v_2(D)$		1590	1574	1618
$v_2(A)$		1565	1563	1600
v_7		710	785	520
ν_8		410	464	320
V9(O-O)		225	271	243
v_{10}		150	174	
V11		150	163	155
V ₁₂		150	151	

*Reference 49, "VWN" results, and "BP" results in parentheses.

^bExperimental results compiled in Ref. 49.



FIG. 3. Fourier transforms of the velocity correlations functions ϕ of the donor (dotted) and acceptor (dashed) molecules in (H₂O)₂, obtained from a 12-ps BO-LDA-MD dynamical simulation; Gaussian smoothing with $\sigma = 25 \text{ cm}^{-1}$ was used. Frequencies larger than 3500 cm⁻¹ correspond to intramolecular OH stretch modes, those ~1560 cm⁻¹ correspond to intramolecular bending. Frequencies below ~800 cm⁻¹ correspond to intermolecular vibrational modes of the dimer molecule (denoted $\nu_7 - \nu_{12}$ in Table II).



FIG. 6. Time records of energies [in (a) units of kcal/mol] and dipole moment μ [in (b) units of Debye], obtained from a dynamical BO-LDA-MD simulation of $(H_2O)_2$. The total energy E_{total} is conserved to better than $10^{-4}\%$ of the total energy. The envelope of fluctuations in the potential energy E_p and of the dipole moment correspond to structural fluctuations and transformations. A sequence of transitions, $1a \rightarrow 4^*$ $\rightarrow 1f \rightarrow 2^* \rightarrow 1g \rightarrow 2^* \rightarrow 1f$, is denoted at the bottom of (a); see corresponding structures in Fig. 7.



FIG. 7. Sequence of structures of $(H_2O)_2$ observed during the dynamical simulation described in Fig. 6. Structures of the sequence $1a \rightarrow 4^* \rightarrow 1f \rightarrow 2^* \rightarrow 1g$ are shown. Structure 1a corresponds to the equilibrium structure recorded at t = 622 fs (see Fig. 6). Transition structure 4^{*} was recorded at t = 724 fs. Structure 1f, representing an exchange of the acceptor and dimer relative to the initial 1a structure, was recorded at t = 803 fs. Transition structure 2^{*} (of which 3^{*} is a planar version, see Fig. 4) was recorded at t = 1109 fs, and structure 1g, where the hydrogen atoms of the acceptor molecule in 1f are interchanged, was recorded at t = 1177 fs.

A módszer kiterjesztése

A kezelés kiterjedhet az összes elektronra és az összes magra. Ekkor az összes elektront teljesen szeparáljuk, és együtt kezeljük, a klasszikus magoktól külön.

Azonban a szeparálást részlegesen is végrehajthatjuk! Kémiailag "érdekesebb" elektronok terében a "core", és a kevésbé érdekes, teljesen klasszikusan kezelt molekulák is kezelhetők.

Ekkor:

$$\widehat{H} = \widehat{T}_{ve} + V_{ve-ve} + V_{ve-core}, \qquad (3/3)$$

ahol az utolsó tag egy pszeudopotenciál (a "core" és a vegyértékelektronok átlagos kölcsönhatását írja le)

Probléma általánosítása: Q/C-BOMD

kvantumos rész	+	klasszikus rész
\downarrow		\downarrow
elektronok + magok		klasszikusan leírt
		oldószer molekulák
	(rész	eleges töltés + L-J potenciál)

Megjegyzés: igen nagy rendszerek is vizsgálhatók így!

Ez utóbbi dinamika energia megmaradást biztosít (kevert kvantumosklasszikus, síkhullám-bázisban vagy teljes bázisban)

$$E = \langle \psi | \widehat{H} | \psi \rangle + T_{bath} + V_{bath} = \langle \psi | \widehat{H} | \psi \rangle + \mu \frac{\underline{v}^2}{2} + V_R \quad , \tag{3/4}$$

ahol μ a "bath" részecskék tömege.

Vegyük a fenti egyenlet időderiváltját:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{d}{dt} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle + \mu \underline{v} \frac{d\underline{v}}{dt} + \nabla_{R} V_{R} \frac{d\underline{R}}{dt} =
\langle \psi | \frac{dT}{dt} | \psi \rangle + \langle \psi | \nabla_{R} V_{Q}(\underline{r}, \underline{R}(t)) | \psi \rangle \cdot \frac{d\underline{R}}{dt} + \underline{F} \cdot \underline{v} + \nabla_{R} V_{R} \cdot \underline{v} =
\langle \psi | \nabla_{R} T | \psi \rangle \underline{v} - (\underline{F}_{Q} + \underline{F}_{C}) \underline{v} + (\underline{F}_{Q} + \underline{F}_{C}) \underline{v} = 0$$
(3/5)

Az eljárás mikrokanonikus (*NVE*) sokaságról kiterjeszthető kanonikus (*NVT*) sokaságra is.

Megjegyzés: a BOMD adiabatikus, ezért nincs esély elektronikus átmenetre még akkor sem, ha az energiakülönbség csökken az alap és a gerjesztett állapotok között.

(Pl. töltéstranszfer, elektrontranszfer, fotokémiai reakciók mind nemadiabatikusak, vagyis a potenciálfelületek között átmenetek zajlanak le)

Megjegyzés: igen nagy rendszerek is vizsgálhatók így!

Példa 2.

Vízklaszter anionok kvantum molekuladinamikai szimulációi:

Quantum Molecular Dynamics Study of Hydrated Electron Cluster Anions. Adiabatic Simulations of $(H_2O)^-_{n=20-200}$

László Turi

Eötvös Loránd University, Department of Physical Chemistry, Budapest 112, P. O. Box

32, H-1518, Hungary

Wen-Shyan Sheu

Department of Chemistry, Fu-Jen Catholic University, Taipei , Taiwan 242, ROC

Peter J. Rossky

Department of Chemistry and Biochemistry, Institute for Theoretical Chemistry,

University of Texas at Austin, Austin, TX 78712-1167

Elektron: kvantummechanika

Vízmolekulák: klasszikus objektumok, köztük Lennard-Jones kölcsönhatások működnek. Elektron-víz kölcsönhatás: pszeudopotenciál Hullámfüggvény: síkhullám bázis Hamilton-operátor mátrixa diagonalizálása: iteratív Lánczos módszerrel Klasszikus részecskék propagálása: Verlet algoritmus



Figure 1. Turi, Sheu and Rossky









ÁLTALÁNOSÍTOTT LAGRANGE MÓDSZEREK: A CAR-PARRINELLO MOLEKULADINAMIKAI MÓDSZER

Olyan módszer megalkotása a cél, amely egyesíti a BOMD előnyeit (az integrálás időskálája a magok mozgásának időskálájával összemérhető), de eközben használja az elektronmozgás dinamikáját is (az elektronikus szabadsági fokok gyorsabb időskálája ellenére!).

Eredeti séma: $\underline{R}(t_0), \underline{v}(t_0) \rightarrow$ elektronikus probléma megoldása \rightarrow Hellman-Feynman erő \rightarrow newtoni mozgásegyenletek, magok mozdítása $\rightarrow \underline{R}(t_1), \underline{v}(t_1)$, vissza az 1. lépéshez.

Egy új séma bevezetése: a szimulált temperálás (simulated annealing, SA) módszere.

SA módszer

SA-módszer: globális optimálási technika, mely a statisztikus mechanikában jól ismert, a fázistérbeli minimális energiával rendelkező pont keresésére.

Menete:

Rendszerünk egy pont a fázistérben \rightarrow vándorol a teljes energiájának megfelelően \rightarrow csökkentsük a kinetikus energiát mesterségesen \rightarrow kisebb energiájú altérben mozog tovább a pontunk \rightarrow csökken a bejárható terület \rightarrow egészen a potenciális energia minimumáig mehet a keresés, amikor *T*=0 fennáll.

A séma MC és MD implementációval is működik. Alkalmazzuk az SA módszert az elektronikus probléma megoldására!

Cél: annak a hullámfüggvénynek vagy elektronsűrűségnek a megtalálása, mely minimalizálja az elektronenergiát valamely elektronváltozók függvényében.

Menete: elektronikus konfigurációs tér egy pontja \rightarrow gradiens a konfigurációs tér változói szerint \rightarrow MD mozgásegyenletek a gradienssel és a kényszerrel \rightarrow folytatás a potenciális energia

minimumáig \rightarrow a rendszer "legurul" \rightarrow a "kinetikus" energia nő, ezt mesterségesen eltávolítjuk \rightarrow újra kezdjük

Részletezzük:

Legyen rendszerünk elektronikus energiája adott magkonfiguráció mellett *E*. Az elektronállapotot jellemzik a ϕ_i betöltött pályák. Ezek kifejezhetők a bázisfüggvények lineáris kombinációjaként: $\phi_i = \sum_{k} c_k^i \chi_k$, ahol ϕ_i -k a betöltött pályák, c_i -k a lineáris kombináció

koefficiensei, amelyek teljesen specifikálják az elektron konfigurációt.

Cél: $E(\underline{c}_{opt})$ megtalálása a { \underline{c} } konfigurációs térben úgy, hogy közben kényszerek is vannak (a molekulapályák ortogonálisak!).

A {<u>c</u>} konfiguráció térben definiáljunk egy "sebességet": $\dot{c}_k^i = \frac{dc_k^i}{dt}$, ahol a *t* fiktív, szerepe, hogy parametrizálja a koefficiens téren keresztül történő mozgást.

Erre a konfigurációs térre definiáljunk ezek után egy klasszikus Lagrange függvényt:

$$L = T - V$$
 and $T = \frac{1}{2}\mu \sum_{i} \sum_{k} (\dot{c}_{k}^{i})^{2}$ és $V = E\{(\underline{c})\}$

ahol T a fiktív kinetikus energia, μ a fiktív tömeg, mely az optimálás sebességét (és általában milyenségét) befolyásolja.

A klasszikus mechanika Lagrange formalizmusa szerint (a Hamilton elvből):

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial \dot{c}_k^i} + \frac{\partial L}{\partial c_k^i} = 0$$

A koefficiensekre vonatkozó kényszer egyenletek:

$$\sigma_{ij} = \Omega^{-1} \int_{\Omega} d\underline{r} \psi_i^*(\underline{r}) \psi_j(\underline{r}) - \delta_{ij} = 0$$
$$\sigma_{ij} = \sum_k c_k^{i*} c_k^j - \delta_{ij} = 0$$

A kényszerfeltételek kényszererőket hoznak létre a koefficienseken.

A mozgásegyenletek (variációszámítás segítségével):

$$\mu \ddot{c}_k^i = -\frac{\partial E}{\partial c_k^i} - \sum_j \lambda_{ij} \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial c_k^i},$$

majd a kényszererő differenciálhányadosának szétírásával

$$\mu \ddot{c}_{k}^{i} = -\frac{\partial E}{\partial c_{k}^{i}} - \sum_{j} \lambda_{ij} c_{k}^{j} \quad \text{ahol} \quad \lambda_{ij}^{i} = \begin{cases} \lambda_{ij} \text{ ha } i \neq j \\ 2 \operatorname{Re}(\lambda_{ii}) \text{ ha } i = j \end{cases}.$$

Fiktív mozgásegyenlet a tényezők konfigurációs terén, ugyanolyan alakú, mint a merev molekulák MD-je. Kezelésére alkalmas pl. a SHAKE algoritmus.

[SHAKE algoritmus:

- kiindulás olyan rendszerből, amely teljesíti a kényszereket
- kényszer nélküli erők számítása
- rendszer mozdítása ezen erők szerint
- iterációs lépés
 - 1. sorba veszi az összes kényszert
 - a, kényszer egyenlet vizsgálata
 - b, ha teljesül, a következő kényszerre lép
 - c, kiszámítja azt a kényszererőt, amely ahhoz kellett volna, hogy a vizsgált kényszer teljesüljön az aktuális pillanatban
 - d, atomok mozdítása ezzel az erővel
 - e, ugrás a következő kényszerre
 - 2. következő iteráció az összes kényszerre
- iteráció addig folytatódik, amíg az összes kényszer nem teljesül]

Ha a dinamika megoldott, akkor az optimálás a fázistérben megoldható. Itt azonban gyakorlatilag már csak MD implementáció lehetséges.

A Car-Parrinello módszer

BOMD:

2. lépés hatékonyabb módszerrel megy, SCF-típusú iteratív megoldás, melynek minden lépésében mátrix diagonalizálást hajtunk végre.De még jön az erő számítása is, a maga hátrányaival.

A Car-Parrinello módszer az elektronikus probléma megoldását és a H-F erő számítását, és a nukleáris dinamikát *párhuzamosan* végzi. Ehhez az elektronikus hullámfüggvény "szemioptimálását " hajtja végre a fenn látott dinamikai egyenletek segítségével! Az elektronikus szabadsági fokra tehát bevezetünk egy fiktív dinamikát, ezt már közös alapon kezelhetjük a magok dinamikájával!

Eredmény:

A fiktív elektron dinamika úgy mozgatja az elektron konfigurációt, hogy az megfelel az új magkonfiguráció adiabatikus elektron konfigurációjának (azaz az elektron hullámfüggvény beavatkozás nélkül a Born-Oppenheimer felületen, vagy legalábbis annak közvetlen közelében marad).

Formálisan:

Definiáljunk ezek után egy klasszikus Lagrange függvényt:

$$L = T - V,$$

ahol

$$T = \frac{1}{2} \mu \sum_{i} \sum_{k} (\dot{c}_{k}^{i})^{2} + \frac{1}{2} M_{I} \underline{\dot{R}}_{I}^{2} = E_{FKE} + E_{IKE}$$

$$V = E\left\{\underline{R}_{I}, \underline{C}\right\} = E_{elec} + E_{II}$$

A variációszámítás alapján levezethető mozgásegyenletek csatolják a koefficiens dinamikát a magdinamikához:

$$\mu \ddot{c}_{k}^{i} = -\frac{\partial E}{\partial c_{k}^{i}} - \sum_{j} \lambda_{ij}^{j} c_{k}^{j} \qquad \text{és} \qquad M_{I} \underline{\ddot{R}}_{I} = -\nabla_{I} E\{\underline{R}_{I}, \underline{C}\}$$

Megjegyzés: az idő itt már valós időként kezelendő, a magdinamika idejeként, a két egyenlet azonos időlépéssel kezelendő, s ehhez a lassú magdinamika időköze elégséges lehet.

Energia megmaradás:

$$E_{\text{total}} = E_{\text{FKE}} + E_{\text{IKE}} + E_{\text{elec}} + E_{\text{II}}$$

A klasszikus mechanika szerint $E_{\text{total}} = \text{const.}$

Ha a jól definiált B-O felületen játszódna a reakció, akkor :

$$E_{\text{real}} = E_{\text{IKE}} + E_{\text{elec}} + E_{\text{II}} = \text{const.}$$

Ha jó MD számítás a cél, akkor E_{real} -nek *gyakorlatilag* konstansnak kell lennie (μ -nek, az adiabacitási paraméternek nagyon kicsinek kell lennie). Ez utóbbi feltétel részben biztosítja, hogy E_{FKE} ne nőjön tendenciózusan.

Tulajdonságok:

- az elektronikus és a nukleáris változók párhuzamosan propagálódnak
- az elektronikus dinamika fiktív
- az elektronikus dinamika nem konvergál a Born-Oppenheimer potenciál felülethez (a BOMD eltérően viselkedik)
- a nukleáris dinamika fizikailag reális, ha az adiabacitási paramétert, és a dinamika lépésközét megfelelően választjuk meg.

A módszer hatása: publikációk száma



Összefoglalva: CP-MD és mozgásegyenletei KS-DFT-ben síkhullám bázissal

$$L = \mu \sum_{i} \sum_{G} \left| \underline{c}_{i}(\underline{G}) \right|^{2} + \frac{1}{2} \sum_{I} M_{I} \underline{\dot{R}}_{I}^{2} - E_{KS} \left[\left\{ \underline{G} \right\}, \left\{ \underline{R}_{I} \right\} \right] + \sum_{ij} \Lambda_{ij} \left(\sum_{G} \underline{c}_{i}^{*}(\underline{G}) \underline{c}_{j}(\underline{G}) - \delta_{ij} \right)$$

Az Euler-Lagrange mozgásegyenletek:

$$\mu \ddot{c}_{i}(\underline{G}) = -\frac{\partial E}{\partial c_{i}^{*}(\underline{G})} + \sum_{ij} \Lambda_{ij} c_{j}(\underline{G})$$
$$M_{I} \underline{\ddot{R}}_{I} = -\frac{\partial E}{\partial R_{I}}$$

 $c_i(\underline{G}) \rightarrow \phi_i \underline{G}$ -térbeli reprezentációja

Általánosítási irányok

- mikrokanonikus sokaságról
 - 1. kanonikus sokaságra (Nosé-Hoover termosztát)
 - 2. állandó nyomásra (barosztátok)
- elektronikus alapállapotról gerjesztett állapotra
- klasszikus magok \rightarrow kvantumos magok (*ab initio* út-integrál módszer)

Példák:

- szilárd fázisú alkalmazások (szilícium olvadása, molekuláris kristályok szimulációja (jég, HBr))
- felületek szimulációja
- molekulák adszorpciója felületekre
- folyadékok (víz, ammónia, HF)

Példa 1. Módszertan

Towards an assessment of the accuracy of density functional theory for first principles simulations of water

Jeffrey C. Grossman,^{a)} Eric Schwegler, Erik W. Draeger, François Gygi, and Giulia Galli Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California 94550

(Received 8 September 2003; accepted 10 October 2003)

A series of Car–Parrinello (CP) molecular dynamics simulations of water are presented, aimed at assessing the accuracy of density functional theory in describing the structural and dynamical properties of water at ambient conditions. We found negligible differences in structural properties obtained using the Perdew–Burke–Ernzerhof or the Becke–Lee–Yang–Parr exchange and correlation energy functionals; we also found that size effects, although not fully negligible when using 32 molecule cells, are rather small. In addition, we identified a wide range of values of the fictitious electronic mass (μ) entering the CP Lagrangian for which the electronic ground state is accurately described, yielding trajectories and average properties that are independent of the value chosen. However, care must be exercised not to carry out simulations outside this range, where structural properties may artificially depend on μ . In the case of an accurate description of the electronic ground state, and in the absence of proton quantum effects, we obtained an oxygen–oxygen correlation function that is overstructured compared to experiment, and a diffusion coefficient which is approximately ten times smaller. © 2004 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1630560]









Comparison with Experiment





In Figure 1, the oxygen-oxygen radial distribution function is shown for our BO and CP molecular dynamics simulations of water. The radial distribution functions were each collected over 20 ps of simulation under constant energy conditions at an average temperature of 300 K. The agreement between the BO and CP results in Figure 1 is quite good and indicates that for well-converged simulations of water, the use of the CP technique does not have a significant effect on the structural properties of the liquid.

Példa 2. Biológiailag fontos vegyületek oldatfázisban

E. Schwegler, G. Galli and F. Gygi, *Conformational dynamics of the dimethyl phosphate anion in solution*, Chemical Physics Letters **342**, 434 (2001)



Figure 3: In a) the evolution of the O-P-O-C torsion angles is shown for a simulation of DMP in water with a sodium counterion. At approximately 2 ps into the simulation there is a change from the *-sc/-sc* to the *-sc/-ap* conformation. As can be seen in b), this change is immediately preceded by the sodium counterion forming a contact ion pair with one of the anionic oxygen atoms of DMP.

Példa 3.: hidrofób hidratáció

http://www-phys.llnl.gov/Research/qsg/hydrophobicSolutes.html



