

# Molekuláris dinamika: elméleti potenciálfelületek

## Néhány szó a potenciál felület meghatározásáról

Szemiempírikus és ab initio potenciál felületek

→ a teljes felület meghatározása (pontos...) nem megy  
részletek: mindjárt

## Néhány korai szemiempírikus modell (történeti szempontból érdekes)

→ durva felület (akár *ad hoc*) → dinamikai számítás →  
összehasonlítás kísérlettel → paraméter vált. → dinamikai számolás

→ switching functions – kapcsoló függvények

pl. kollineáris  $A + BC \rightarrow AB + C$  reakcióra:

$$V(\mathbf{R}_{BC}, \mathbf{R}_{AB}) = V_{BC}(\mathbf{R}_{BC}) \cdot f_1(\mathbf{R}_{AB}) + V_{AB}(\mathbf{R}_{AB}) \cdot f_2(\mathbf{R}_{BC})$$

$V_{AB}, V_{BC}$  ismert, ha  $V_{AB} \rightarrow 0, f_1(\mathbf{R}_{AB}) \rightarrow 1, f_2(\mathbf{R}_{BC}) \rightarrow 0$   
Aszimptotikus forma OK, de  $f_1, f_2$ -t meg kell találni.

→ LEPS (London - Eyring - Polányi – Sato) szemiempírikus módszer:

Diatomos potenciál ( $H_2$  Heitler – London modellje alapján):

$$V(\mathbf{R}_{AB}) = Q_{AB} \pm J_{AB} \text{ (Coulomb + kicserélődési tag)}$$

(Q, J  $\rightarrow$  0, ha R  $\rightarrow$   $\infty$ )

⇓

$$V_{ABC} = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{AC} \pm \left[ \frac{1}{2}(J_{AB} - J_{BC})^2 + \frac{1}{2}(J_{BC} - J_{CA})^2 + \frac{1}{2}(J_{CA} - J_{AB})^2 \right]$$

⇓

+ : szinglet  
- : triplet → egy vegyérték elektronos rendszerre igaz! De: alkalmazzák másra is!

→ DIM (diatomics in molecules):

(AB elektronállapot × C elektronállapot) és (BC elektronállapot × A elektronállapot) és (AC elektronállapot × B elektronállapot)



ez a bázis → az elektronikus  $\hat{H}$  -t diagonalizálják ezen a bázison! ⇒ sok pontra! (sok geometriára!)

### Potenciál felületek számítás: napjainkban használt módszerek

→ Szemiempírikus módszerek (kb. 90-es évek elejéig): AM1, PM3

→ Ma már kizárólag ab iníció módszereket alkalmaznak.

#### Néhány megfontolandó tény:

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

→ poszt - HF módszerek közül a méretkonzisztens módszerek jönnek számításba

$$E(A...A) - 2E(A) = 0$$

$r \rightarrow \infty$

Ált. def.: ha N kölcsönható részecske van, energia ~ N, ha  $N \rightarrow \infty$ .

→ →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-ből 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.
- Bázis függvények megválasztása
  - gyakorlatilag már csak Gauss-típusú, atomra centrált függvényeket használnak (Slater pályákkal még mindig kísérleteznek)
  - nagy bázis kell a potenciál topológiájának pontos visszaadásához
  - de így is fellép a bázis-kiterjesztési hiba: BSSE

BSSE forrása:

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

Kiküszöbölés: Counterpoise korrekció

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

Ahol

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

Csak akkor, ha nincs geometriai relaxáció!

Ekkor:

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

Több test potenciálfelületek esetén tovább bonyolódik a helyzet:

$$\Delta E(ABC) = E(ABC) - (E(A) + E(B) + E(C))$$

$$\Delta E_{korr} = [E^A(A) + E^B(B) + E^C(C) - (E^{ABC}(A) + E^{ABC}(B) + E^{ABC}(C))]$$

„Autentikus” irodalom: JPC, 97, 2488, 1993.

BSSE hatása:

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

## Potenciál felületek számítás: Kivitelezés

- 1) energiaszámítások véges számú pontra
- 2) felület illesztése

→ Pot. felület illesztése:

→ tisztán numerikus módszerek (pl. spline illesztése HOBr MCSCF módszerrel számított pot. felületére) → Füsti-Molnár L. doktori dolgozata

→ valamiféle parametrizált, kisebb-nagyobb fizikai háttérrel bíró módszer.

3 példa:

1) Lennard-Jones potenciál illesztése

$$\Delta E = \frac{q_1 q_2}{r} + \left( \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} \right)$$

Kéttest-potenciál! Effektív potenciál.

$$V_e^E \approx V_e^{approx}(\underline{R}) \equiv \sum_{I=1}^N v_1(\underline{R}_I) + \sum_{I<J}^N v_2(\underline{R}_I, \underline{R}_J) + \sum_{I<J<K}^N v_3(\underline{R}_I, \underline{R}_J, \underline{R}_K) + \dots$$

Ilyent csináltunk hangyasav dimerre, folyadékszimulációban alkalmazható.

JPC A, 101, 2662, 1997.

2) JCP, 1999, 111, 3410

potenciál felület HSiOH-ra (hidroxi-szililén)

CAS SCF számítások 630 konfigurációra

Potenciál illesztés → interpolált potenciális energia felülettel:

$$V^{MS}(\mathbf{X}) = \sum_{i=1}^{Nd} W_i(\mathbf{R}) V_i(\mathbf{X}) \leftarrow \text{Taylor sorfejtés (második rendig)}$$

$\sum_{i=1}^{Nd}$  : ref. pontok száma;

$W_i$ : súlyfüggvény a  $3N-6$  belső koordináta függvénye

$$V_i(\mathbf{X}) = V^i + \sum_{j=1}^{3N} (X_j - X_j^{(i)}) g_j^{(i)} + \frac{1}{2} \sum_{jk=1}^{3N} f_{jk}^{(i)} (X_j - X_j^{(i)}) (X_k - X_k^{(i)})$$

$V^i$ :  $i$ -edik ref. pont pot. energiája

$X_j$ :  $\mathbf{X}$   $j$ -edik koordinátája

$X_j^{(i)}$ : ref. pont  $j$ -ik koordinátája

$g_j^{(i)}$ : ref. pont gradiense

$f_{jk}^{(i)}$ : ref. pont Hesse mátrixa (erőmátrix)

$$W_i(R) = \frac{w_i(R)}{\sum_{k=1}^{Nd} w_k(R)} \quad \text{ahol} \quad w_i(R) = \left\{ \sum_{j=1}^{3N-6} (R_j - R_j^{(i)})^2 \right\}^{-p}$$

$p = 5$  ebben a tanulmányban.

2)JCP, 1999, Vol. 111, 3862

$O(^3P) + HCl$  potenciális energia felülete

503 pont számítva MR-CISD számítások VTZF bázissal

$$V(r_{OH}, r_{HCl}, r_{OCl}) =$$

$$V^{(2)}(r_{OH}) + V^{(2)}(r_{HCl}) + V^R(r_{ClO}) + V^{(3)}(v_{OH}, r_{HCl}, \Theta_{OHCl})$$

$$\text{ahol } V^{(2)}(r) = -D_e \sum_{i=1}^N c_i \eta^i \quad (\eta = \exp(-\beta(r - r_e)), N = 4)$$

$\beta$  és  $c_i$  számítása a cikkben.

$V^R \rightarrow$  taszító pot., hasonló alak  $V^{(2)}(r)$ -hez

$$V^{(3)} = \sum_{jk=1}^6 \sum_{l=0}^7 c_{jkl} \cdot \rho_{OH}^j \cdot \rho_{HCl}^k \cos^l(\Theta_{OHCl}) \quad j + k + l \leq 9$$

$$\rho = r \exp[-\alpha(r - r_e)] \quad , \quad \text{ahol} \quad \alpha = 0,75 \beta$$

és  $c_{jkl}$  paraméterillesztéssel lesz meghatározva!