

Molekuláris dinamika: klasszikus trajektória közelítés

Potenciális energiafelület kiszámítása

→ problematikus (különösen megbízható módszerekkel) → A + BC reakcióra 3 szabadsági fok ⇒ kollineáris elrendeződésben is 2 változó ⇒ numerikus fittelés a potenciál felületre (egy analitikus fv. illesztése)

Koordinátarendszer transzformáció

(nem feltétlenül szükséges, de egyszerűsíti az életet!) → hegyesszögű (tömegsúlyozott) koordinátarendszer bevezetése → kollineáris ütközésekre!



$$Q_1 = a \cdot R_{AB} + b \cdot R_{BC} \cdot \cos \beta$$

$$Q_2 = b \cdot R_{BC} \cdot \sin \beta$$

(Ez Q_1, Q_2 kifejezése relatív koordinátákban.

Általánosításként TST-nél fogunk látni egy hasonló kezelést!)

ahol

$$a = \left[\frac{m_A(m_B + m_C)}{M} \right]^{1/2}$$

$$b = \left[\frac{m_C(m_B + m_A)}{M} \right]^{1/2}$$

$$\cos^2 \beta = \frac{m_A m_C}{(m_B + m_C)(m_A + m_B)}$$

Geometriai jelentés:

Koordináták:

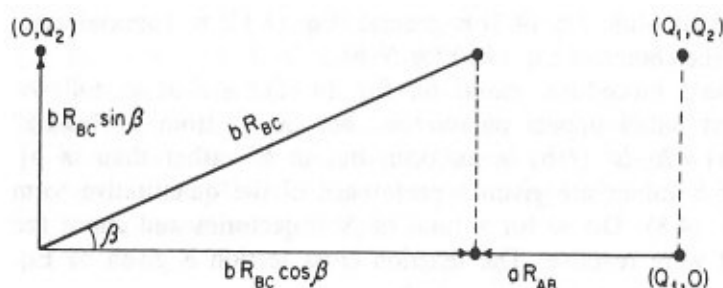


Fig. 4A.1. The construction of the skewed coordinates Q_1 and Q_2 in terms of the "physical" internuclear distances R_{AB} and R_{BC} [Eq. (4A.1) and (4A.2)]. [Adapted from J. O. Hirschfelder, *Int. J. Quant. Chem. III*, 17 (1969).]

Tömegsúlyozott koordináta rendszer:

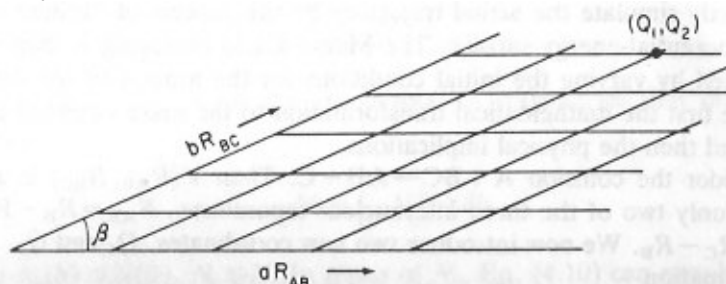


Fig. 4A.2. The grid of mass-weighted coordinates. The point (Q_1, Q_2) on the grid is the same point as in Fig. 4A.1. [Same source as for Fig. 4A.1].

Potenciálfelület a tömegsúlyozott koordinátarendszerben:

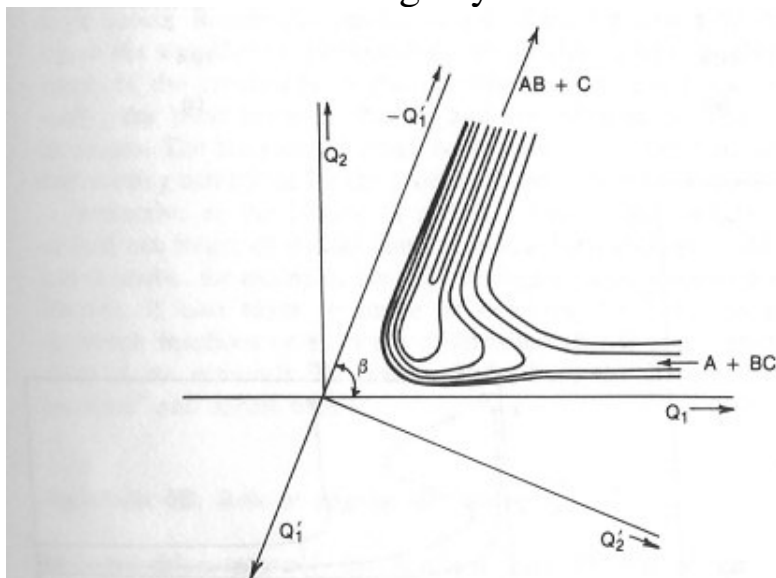


Fig. 4A.3. Skewed coordinate representation of a potential energy surface for the collinear reaction $A + BC \rightarrow AB + C$. The Q' coordinates have been rotated by $\pi + \beta$ with respect to the Q coordinates. [Adapted from F. T. Smith, *J. Chem. Phys.*, 31, 1352 (1959).]

Miért jó?

Mert az ütközés kinetikus energiája ebben a koordinátarendszerben diagonális, azaz:

$$T = \frac{1}{2} \dot{Q}_1^2 + \frac{1}{2} \dot{Q}_2^2$$

(amúgy vegyes tagok maradnának benn)

Ez miért jó?

⇒ egységnyi tömegű pont részecske kinetikus energiája

⇒ ha kifejezem $V(Q_1, Q_2)$ -t, akkor a mozgás egyenletek $Q_1(t)$, $Q_2(t)$ megoldása ugyanaz lesz mintha egy pont részecske mozogna $V(Q_1, Q_2)$ potenciál felületen!

⇒ 2 dimenziós probléma → 2 db 1 dimenziós probléma

⇒ egységnyi tömeg mozgása nehézségi erő hatására a potenciál felületen

Dinamika vizsgálata

Különböző kezdeti feltételek választásával →
mozgásegyenletek integrálása

⇒ eredmény: trajektóriák

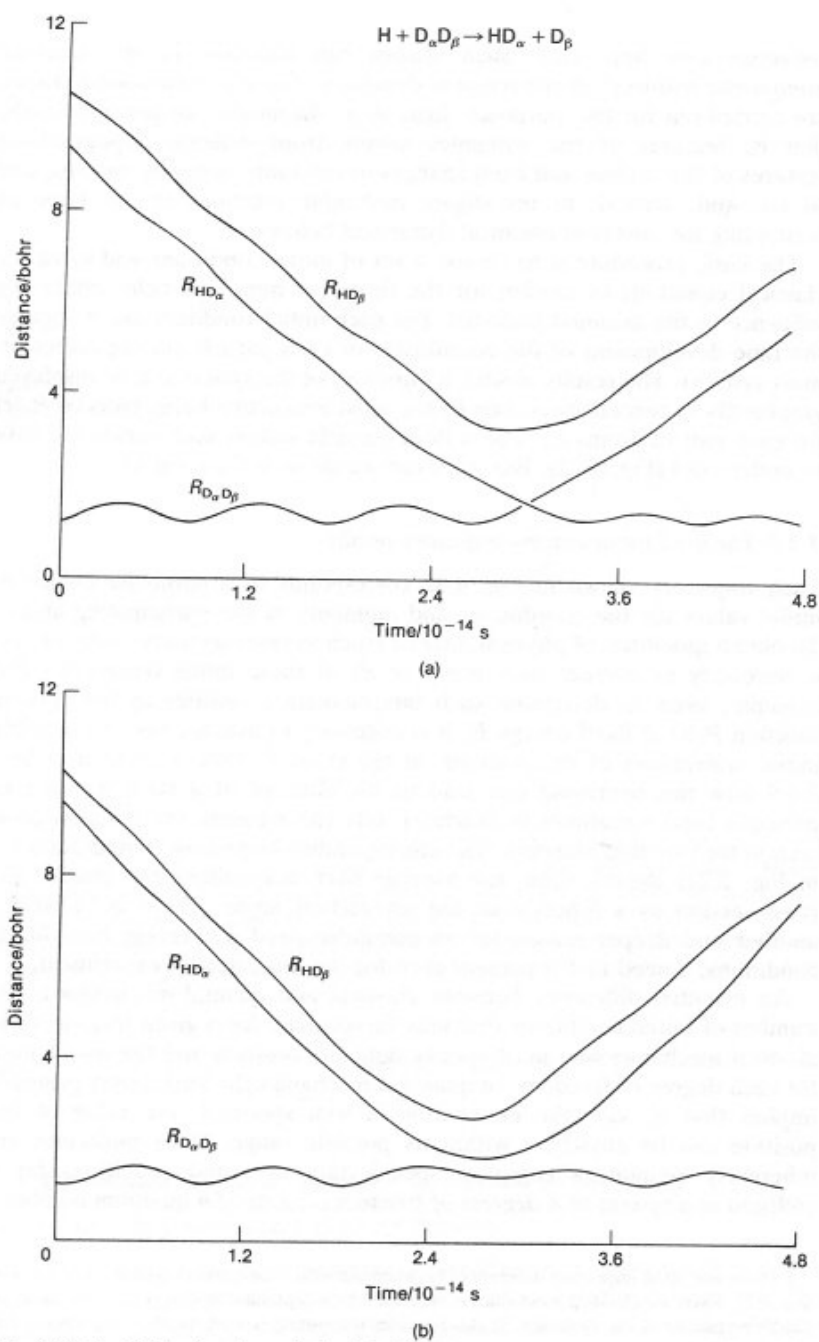


Fig. 4.22. Classical trajectories calculated for $\text{H} + \text{D}_2$ collisions at $E_T = 79 \text{ kJ mol}^{-1}$ for D_2 in its ground vibrational state. Only (a) is a reactive trajectory leading to $\text{HD} + \text{D}$. (Computations by I. Schechter, unpublished.)

→ átlagolás szükségessége:

- általában a fizikai (mért) mennyiségek átlagok (pl. $P(b)$ egy kiátlagolt mennyiség az ütköző részecskék orientációjára nézve)

- mélyebb ok: kvantumos és klasszikus rendszerek eltérő viselkedése. (n-szabadsági fokra jutó kezdeti feltételek száma)

klasszikus: $2n$ (sebesség + koordináta)

kvantumos: n kvantumszám (határozatlansági reláció okán)

↓

⇒ ezért n kezdeti feltétel klasszikus szimulációban s a többi változik

⇒ kvantum aspektus „utánzása”
(valószínűségi leíráshoz jutunk. Ez is „kvantumos-szerű”!)

→ átlagos módja: random választás (Monte-Carlo) módszer

Illusztráljuk σ_R számítására $P(b)$ segítségével:

$$\sigma_R = 2\pi \int_0^{\infty} b P(b) db$$

a) $N(b)$ trajektória b -vel (ugyanaz a „ b ” mindig”) $\Rightarrow N_r(b)$ reakcióra vezet \Rightarrow megjelenik a termék csatornán. (hit and miss MC)

$$\sigma_R = 2\pi \int_0^B b \cdot \frac{N_r(b)}{N(b)} db, \text{ ahol } b \geq B \text{-re már nincs reakció}$$

⇒ ezt egy összeggel közelítjük az összes b -re!

\Rightarrow ez jól megadja egyébként $P(b)$ -t, de nekünk nem ez kell igazán!

b) (Smarter) Monte-Carlo mintavételezés: „importance sampling”

Egy kis fizika is kell \Rightarrow hogyan vegyük a mintát „b”-ből.

$\Rightarrow \sigma_R$ -ben nagyobb „b”-vel rendelkező trajektóriák súlya nagyobb ($2\pi b db$ körszelet területe miatt) \rightarrow mintavételezés e szerint történik: „importance sampling” (az integrál kiértékelésénél azt a régiót vizsgáljuk súlyosabban a mintavételezésnél, ahol nagyobb az integrálhoz való hozzájárulás!)

$\Rightarrow N$ futást tervezünk összesen, s $N(b)\Delta b$ db futás b és $b+\Delta b$ között ahol

$$N(b) = \left(\frac{2\pi b}{\pi B^2} \right) N \Rightarrow \int_0^B N(b) db = N, \text{ tehát } N \text{ rendben}$$

\Rightarrow legyen $N_r(b)\Delta b$ a reakcióhoz vezető trajektóriák száma.

\Rightarrow ekkor $N(b)$ fenti választása mellett:

$$\sigma_R = 2\pi \int_0^B b \frac{N_r(b)}{\left(\frac{2\pi b}{\pi B^2} \right) N} db = \pi B^2 \frac{\int_0^B N_r(b) db}{N} = \pi B^2 \cdot \frac{N_r}{N} = \sigma_R$$

ha $N_r = \int_0^B N_r(b) db$: sikeres trajektóriák száma

\Rightarrow csak $N(b)$ (fenn) speciális választása mellett igaz

\Rightarrow tulajdonképpen $f(b) = \frac{2b}{B^2}$ eloszlásból választunk véletlenszerű b -t!

\Rightarrow kevesebb trajektóriát kell futtatni. Az áldozat: $P(b)$, ő ugyanis rosszul lesz így meghatározva!

\Rightarrow Monte-Carlo mintavételezés hasznos más átlagokra is:

pl. $k(T) = \langle v \sigma_R \rangle \Rightarrow$ itt persze $\sigma_R(v)$ -t áldozzuk fel egy kis CPU időért!

\Rightarrow Monte-Carlo mintavételezés \rightarrow folyadék-szimulációban az ún. Metropolis-módszer!

Trajektóriák – klasszikus trajektóriák

→ n db részecske ütközése $6n$ (koordináta + impulzus)
pl. 3 részecske: 18 szab.-i fok. → tkp. rögzítése → 12 szab.-i fok
→ különböző geometriai elrendezéssel csökkenthető

→ számítás módja (véges differencia módszer)
 $\mathbf{r}(t)$, $\mathbf{v}(t)$ → kiszámolni $V(\mathbf{r})$ -t → képezni $V(\mathbf{r})$ gradiensét →
kiszámolom \mathbf{F} -t, mely az egyes részecskékre hat → rendszer
propagálása az \mathbf{F} erő által az új pozícióba δt kis időintervallum
alatt → $\mathbf{r}(t + \delta t)$, $\mathbf{v}(t + \delta t)$

→ rendszer propagálása: különböző módszerek, lényegük az n
db csatolt mozgásegyenlet ($\mathbf{F} = m \cdot \mathbf{a}$) integrálás.

Módjai: → alaplódszer: véges differencia módszer
→ egy pld. prediktor- korrektor módszer

Jósolt értékek mozgásegyenlet nélkül:

$$\mathbf{r}^P(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \mathbf{a}(t) + \dots$$

$$\mathbf{v}^P(t + \delta t) = \mathbf{v}(t) + \delta t \mathbf{a}(t) + \dots$$

$$\mathbf{a}^P(t + \delta t) = \mathbf{a}(t) + \dots$$

→ ezeket az egyenleteket korrigálni kell a mozgásegyenletek
hatásával → \mathbf{r}^P -ben kiszámoljuk az erőt → ebből $\mathbf{a}^c(t + \delta t)$ -t
számolunk → korrigálunk

$$\Delta \mathbf{a}(t + \delta t) = \mathbf{a}^c(t + \delta t) - \mathbf{a}^P(t + \delta t)$$

és végül

$$\mathbf{r}^c(t + \delta t) = \mathbf{r}^P(t + \delta t) + c_0 \Delta \mathbf{a}(t + \delta t)$$

$$\mathbf{v}^c(t + \delta t) = \mathbf{v}^P(t + \delta t) + c_1 \Delta \mathbf{a}(t + \delta t)$$

$$\mathbf{a}^c(t + \delta t) = \mathbf{a}^P(t + \delta t) + c_2 \Delta \mathbf{a}(t + \delta t)$$

c_0 , c_1 , c_2 → ajánlott paraméterek (Gear algoritmus)

→ iteratív módon végezhető

→ új \mathbf{r}^c -ben erő és \mathbf{a}^c számítás

(Természetesen másodrendű diff. egyenleteknél $c_2 = 1$, ahogy azt várjuk is!)

→ leginkább használt algoritmus a mozgásegyenletek integrálására: Verlet algoritmus

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \mathbf{a}(t)$$

$$\mathbf{r}(t - \delta t) = \mathbf{r}(t) - \delta t \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \mathbf{a}(t)$$

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \delta t) + \delta t^2 \mathbf{a}(t)$$

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \delta t) - \mathbf{r}(t - \delta t)}{2\delta t}$$

→ dinamikához nem kell, de érdekes lehet a számítása

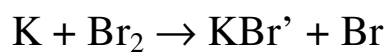
→ leginkább MD szimulációkban alkalmazzák

→ első lépés általában olyan algoritmussal, melyben nem kell az előző lépés.

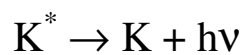
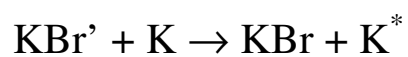
Klasszikus trajektóriák értelmezése

Néhány példa

1) Dinamika vonzó és taszító potenciálfelületeken



$\text{KBr} \rightarrow$ vibrációsan gerjesztett \rightarrow képes K-t elektronikusan gerjeszteni



Első lépés vizsgálata \Rightarrow kvalitatív korrelációk (pot. felületek vizsgálatával)

- a reakció exoergicitásának átadása vibrációvá hatásosabb vonzó pot. felületeken (korai TS) \Rightarrow bob-effektus
- taszító pot. felület esetén \rightarrow vibrációs energia \Rightarrow termék translációs energiává alakul

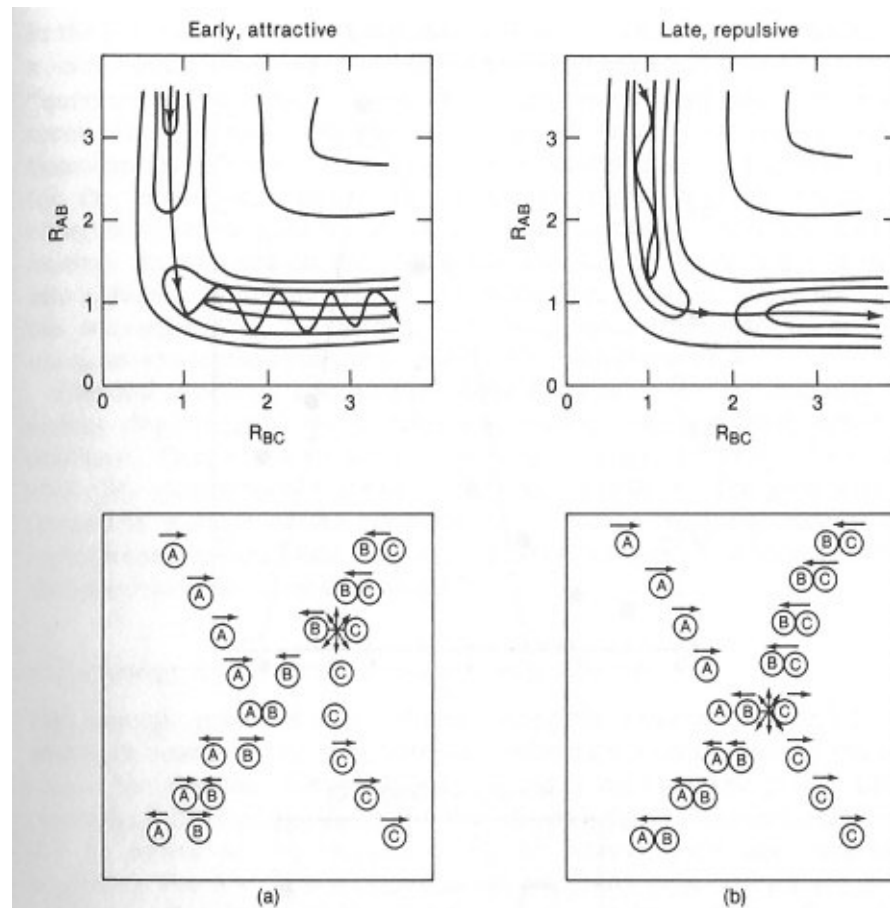


Fig. 4.23. Schematic portrayal of (a) attractive energy release on a potential energy surface with an early barrier and (b) repulsive energy on a surface with a late barrier. In (a) the reaction exoergicity is released while the A atom and the BC molecule are approaching each other, leading to vibrational excitation of the AB product. In (b) the energy is released when the atom A has approached BC and is almost at rest, so the AB product "rebounds" and most of the energy is released as product translation. [Adapted from J. C. Polanyi, *Acc. Chem. Res.*, 5, 161 (1972).]

Reaktáns energia szerepe:

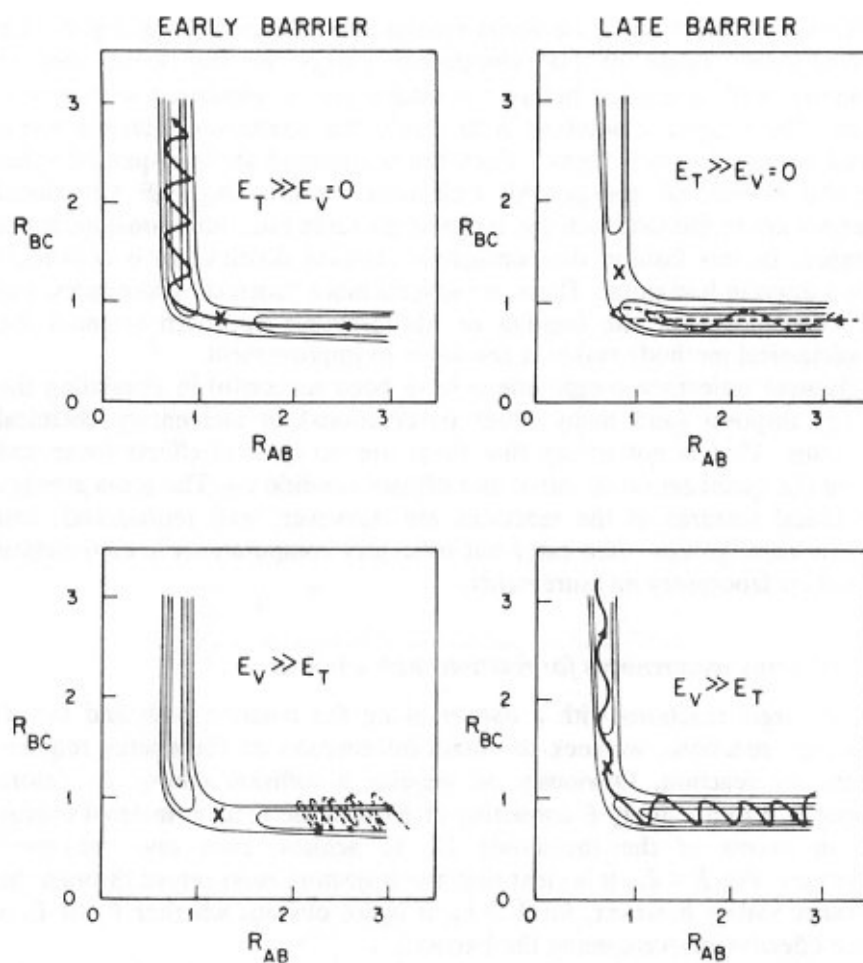


Fig. 4.25. Influence of reactant energy for the thermoneutral $A + BC \rightarrow AB + C$ reaction on a LEPS surface with a barrier (\times). In all four cases $E > E_b$, so that reaction is allowed on energetic grounds. When the relative translational energy E_T is high (top row), there is ample kinetic energy for motion along R_{AB} . Reaction thus occurs for a barrier in the entrance valley (i.e., along R_{BC} , left column) but fails if the barrier is in the exit valley (i.e., along R_{BC} , right column). The opposite is found when the reactant diatomic has high vibrational excitation E_v , but E_T is low ($E_T < E_b$, bottom row). The vibrational energy (i.e., the kinetic energy along R_{BC}) helps in surmounting a late barrier. [Adapted from J. C. Polanyi and W. H. Wong, *J. Chem. Phys.*, 51, 1439 (1969).]

Energiagáttal rendelkező reakciókra!

2) Rotációs energia szerepe a reakciókban

Kvalitatív szabály:

- kis rotációs energia (reagenseké) → érzékeny a potenciál felület alakjára (a gátorientáció függése miatt), mivel a relatív orientációtól függ az energiagát
- növekvő rotációs energia (gyorsabb rotáció) → minden orientációnál kb. azonos a valószínűség → extra energia a meghatározó

3) Specifikus hatások:

Kinetikus izotóp effektus:

$F + HD (v = 0, j) \rightarrow HF + D \rightarrow$ melyik út

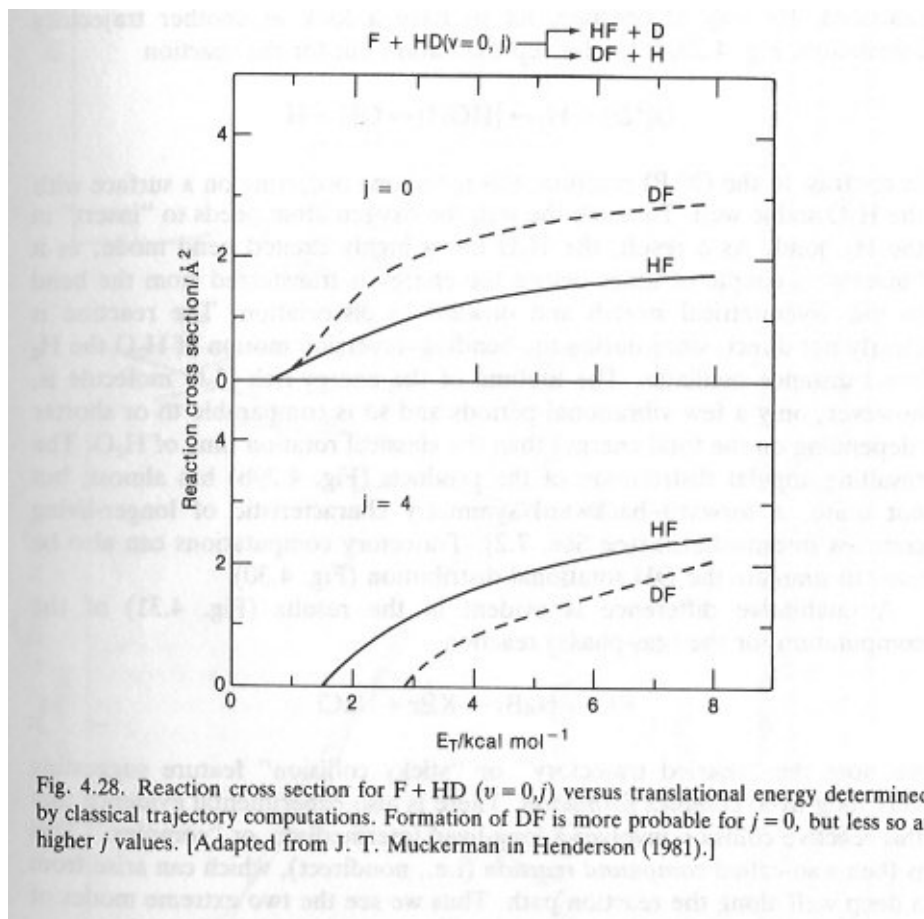
$F + HD (v = 0, j) \rightarrow DF + H \rightarrow$ preferált?

Emlékeztető:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega$$
$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

$j = 0 \Rightarrow DF$ a preferált (zéró-pont vibrációs energiával van összefüggésben)

$j = 4 \Rightarrow HF$ a preferált $\Rightarrow HD$ forgásánál D-hez van közelebb a tkp!!! \rightarrow így a H atom nagyobb gömbfelületen mozog a D-hez képest a tkp. körül.



Klasszikus trajektória módszer korlátai

- extenzív mintavételezést követel (ritka v. lassú események esetén szignifikáns)
- legnagyobb probléma: a mozgás alapvetően kvantumos!
 - Így kimarad → alagúteffektus
 - zéró-ponti mozgás