



# Klasická a kvantová molekulová dynamika

*Pavel Jungwirth*

# Počítačové simulace

**Experiment**

**Simulace**

**Teorie**

Experimentální  
výsledky

Výsledky simulace

Předpovědi analytické  
teorie

*Porovnání výsledků a předpovědí*

**Test simulačního modelu!**

**Test aproximativní teorie!**

**Test experimentu?**

# Počítačové simulace bez počítačů?

## Například Monte Carlo simulace...

- “opilý námořník“  
náhodná procházka



[www.chem.uoa.gr/  
Applets/AppletSailor/  
App\\_Sailor2.html](http://www.chem.uoa.gr/Applets/AppletSailor/App_Sailor2.html)

- určení  $\pi$  pomocí dřívka a dvou čar



# Výhody počítačových simulací

možnost studovat systémy za experimentálně  
nesnadno dostupných podmínek (např.  
extrémní teploty, tlaky, ...),  
časové a prostorové rozlišení nedostupné  
v experimentu,  
ekonomické aspekty (Moorův zákon).

*Ale pozor – jde o „virtuální realitu“!*

# Kde se používají počítačové simulace?

***Makrosvět:*** objekty typu hvězdných galaxií.



***Mezosvět:*** objekty velikosti přednášejícího.



***Mikrosvět:*** atomy a molekuly.

# Simulace molekulové dynamiky

Řešení pohybových rovnic pro systém,  
skládající se z atomů.

*Newtonovy pohybové rovnice –  
klasická molekulová dynamika.*



*Schrödingerova rovnice –  
kvantová molekulová dynamika.*



Vždy je nejprve třeba znát interakční potenciál  
(silové pole - force field), tj. jak atomy mezi sebou  
interagují (*implicitně předpokládáme platnost Born-  
Oppenheimerovy aproximace*).

# Interakční potenciály

## - empirické silové pole:

*vazby*

*úhly*

*torzní úhly*

$$V = \left\{ \sum k_i (b_i - b_0)^2 \right\} + \left\{ \sum k_i (\alpha_i - \alpha_i^0)^2 \right\} + \left\{ \sum v_i (1 + \cos(n_i \delta_i - \delta_i^0)) \right\} \\ + \left\{ \sum 4\varepsilon_{ij} \left( \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right) \right\} + \left\{ \sum (1/4\pi\varepsilon_0) e_i e_j / r_{ij} \right\}.$$

*Lennard-Jones*

*elektrostatika*

*intramolekulové a  
intermolekulové  
členy*

*...plus další členy (polarizace, anharmonicitu, aromaticita, ...)*

- „on the fly“ potenciály: *ab initio* (Car-Parrinello) molekulové dynamika. *Energie a síly počítány podél trajektorie nejčastěji metodami funkcionálu hustoty.*

# Klasická molekulová dynamika

**Numerická integrace Newtonových rovnic:**

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} &= \mathbf{p}_i/m_i, \\ \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} &= -\nabla_{\mathbf{r}_i}V = \mathbf{f}_i \end{aligned}$$

**Řešení počáteční úlohy → propagátor → trajektorie:**



$$\begin{aligned} \mathbf{r}(t+\delta t) &= \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{v}(t+1/2 \delta t), \\ \mathbf{v}(t+1/2 \delta t) &= \mathbf{v}(t-1/2 \delta t) + \delta t \mathbf{a}(t) \end{aligned}$$

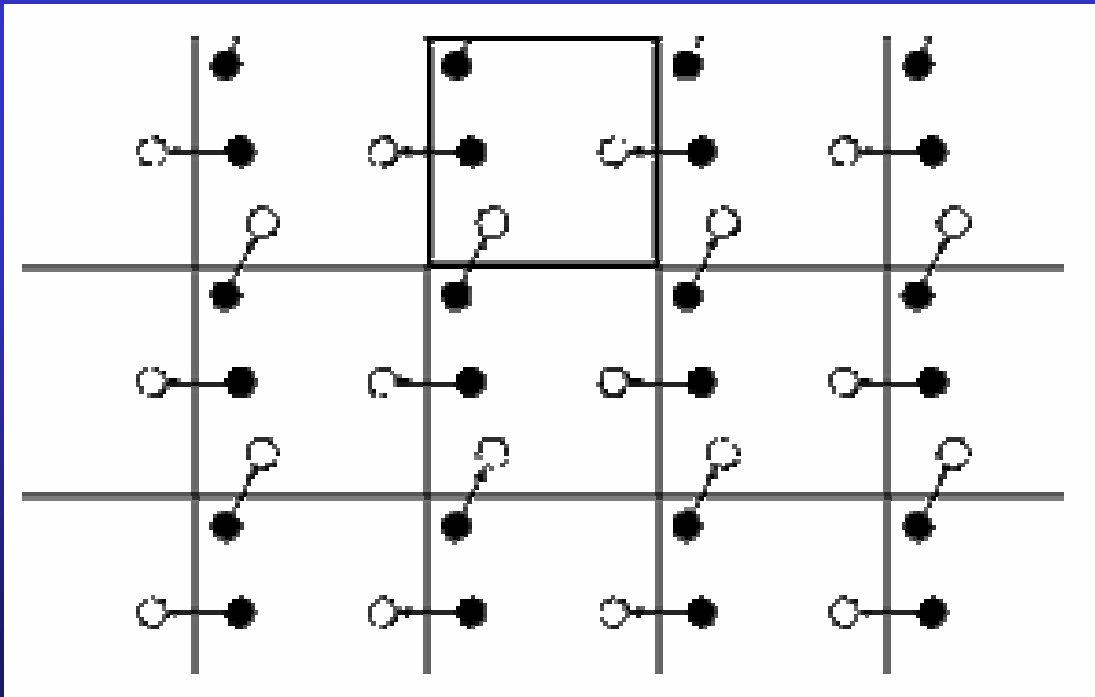
**Integrace krok po kroku např. Verletovou metodou.**

# Od konečného počtu částic k „nekonečným“ systémům

Reálné systémy:  $\sim 10^{23}$  atomů

Počítačová simulace:  $\sim 10^3 - 10^6$  atomů

*Trik: periodické okrajové podmínky*



# Přechod ke kanonickému souboru

Prímočaré řešení Newtonových rovnic:

konstantní energie a počet částic – *mikrokanonický soubor*

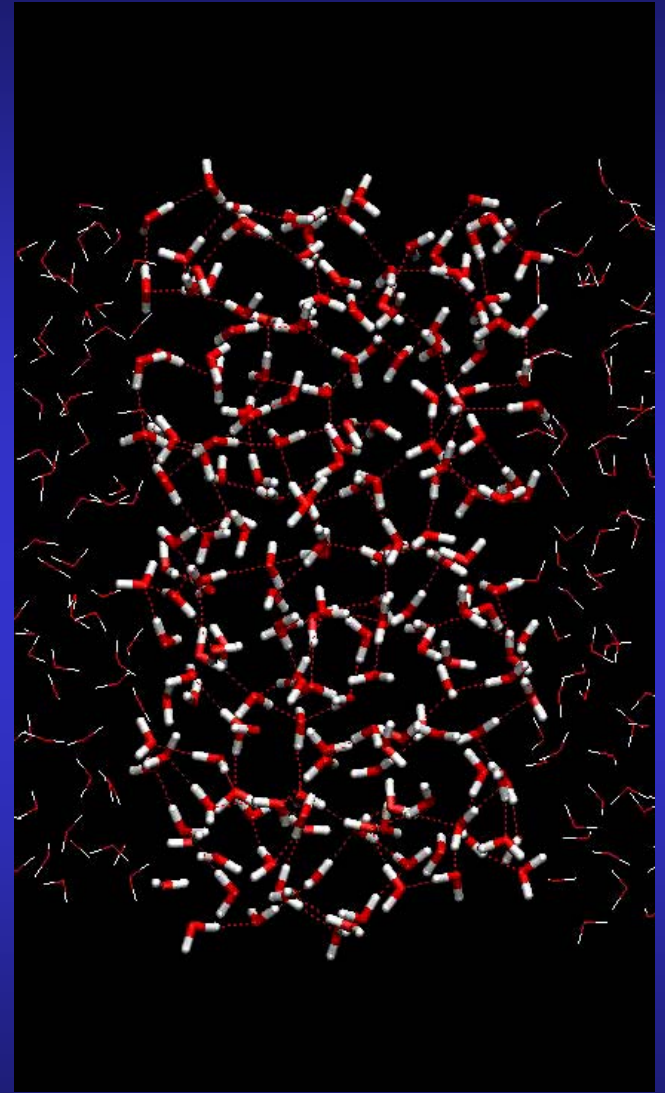
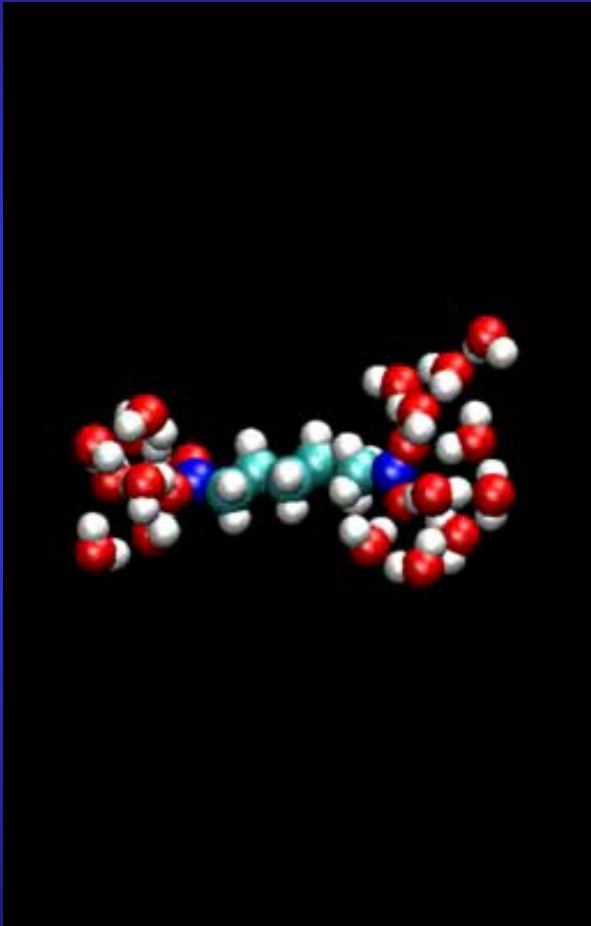
Experiment:

obvykle konstantní teplota a tlak – *kanonický soubor*

*Simulaci molekulové dynamiky je možné vnutit konstantní teplotu a tlak např. občasným přeskálováním rychlostí a objemu nebo zavedením nových stupňů volnosti („teplotní lázeň“, „píst“)*

# Dynamické simulace

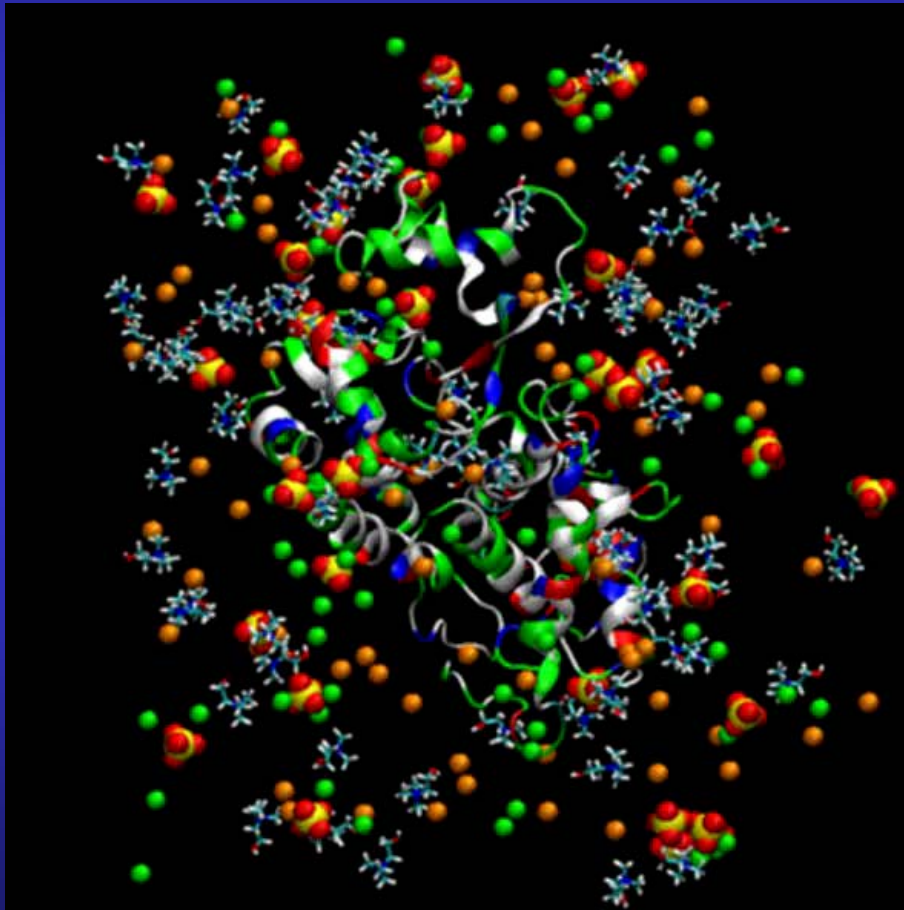
Nerovnovážné procesy:



*generace sady počátečních stavů → generace sady MD trajektorií → analýza.*

# Termodynamické simulace

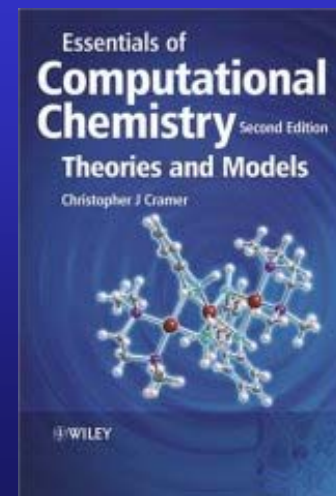
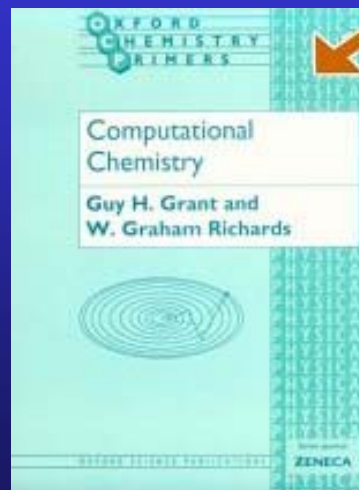
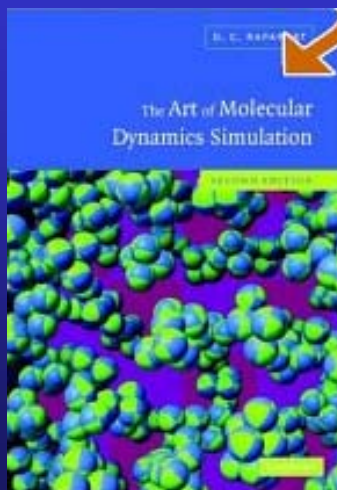
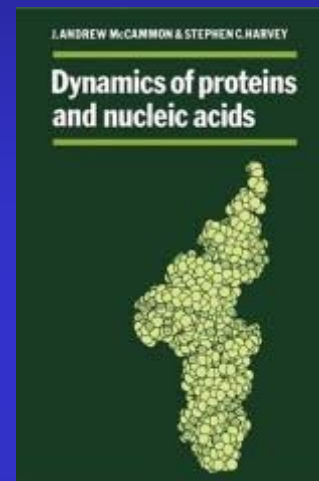
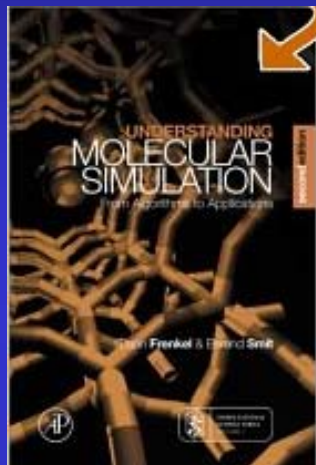
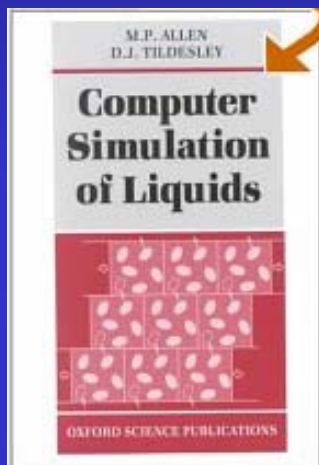
*Rovnovážné procesy: trajektorie vzorkuje fázový prostor (ergodický teorém)*



*generace počátečního stavu → ekvilibrace → vlastní MD → analýza.*

# Praktické aspekty I:

*Kde si přečíst o klasické molekulové dynamice?*



# Praktické aspekty II:

*Jaký molekulově dynamický program použít?*

Vlastní (historické důvody nebo speciální metody a aplikace).

Freeware nebo komerční program:

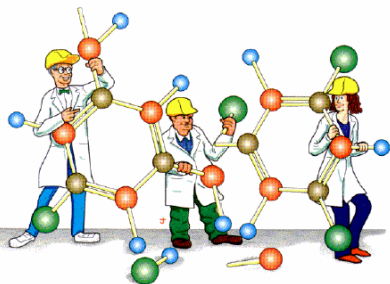
Amber Home  
Page



*"The bugs have magically  
disappeared!"  
(Learn more about real Amber)*

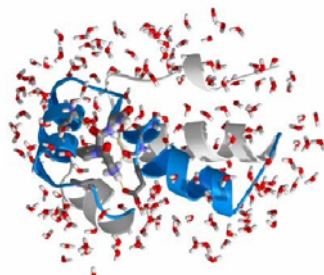
**Assisted Model Building with Energy Refinement**

TINKER Home Page



TINKER - Software Tools for Molecular Design

GROMACS:  
The World's fastest Molecular  
Dynamics - and it's GPL!



Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics

CHARMM

CHARMM Development Project

Theoretical and Computational Biophysics Group

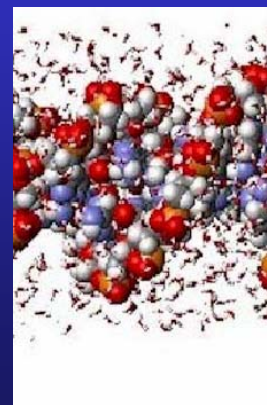
NAMD  
Scalable Molecular Dynamics



NIH Resource for Macromolecular Modeling and Bioinformatics

CPMD consortium page

CPMD



DL\_POLY simulation of DNA in water

V A S P - GROUP

b-initio  
V A S P  
ackage  
imulation

# Lesk a bída klasické molekulové dynamiky

- Simulace je maximálně tak dobrá jako je silové pole,
- Délka simulace jako limitující faktor:  
~ $10^6$  –  $10^9$  kroků po ~1 fs, tj. nano- až mikrosekundy,
- Pohyb atomů klasicky:

*Nemožnost popsat kvantové jevy  
při dynamice atomů a molekul...*

# Kdy nestačí klasická mechanika?

Měřítkem "kvantovosti" objektu s hmotou  $m$  a kinetickou energií  $E$  je jeho de Broglieova vlnová délka:

$$\lambda = 2\pi\hbar/(2mE)^{1/2}$$

Je-li  $d$  charakteristický rozměr systému, pak:

$\lambda \ll d \longrightarrow$  klasická mechanika,

$\lambda \geq d \longrightarrow$  kvantová mechanika.

# $\lambda$ vybraných objektů

1. Posluchač dobíhající  
na přednášku:



“klasik”

$$m = 70 \text{ kg}, v = 5 \text{ m/s} \longrightarrow \lambda \sim 10^{-36} \text{ m}$$

2. Valenční elektron:

$e^-$  kvantový

$$m = 9 \times 10^{-31} \text{ kg}, E = 1 \text{ eV} \longrightarrow \lambda \sim 10^{-9} \text{ m}$$

2. Vibrující atom neonu:

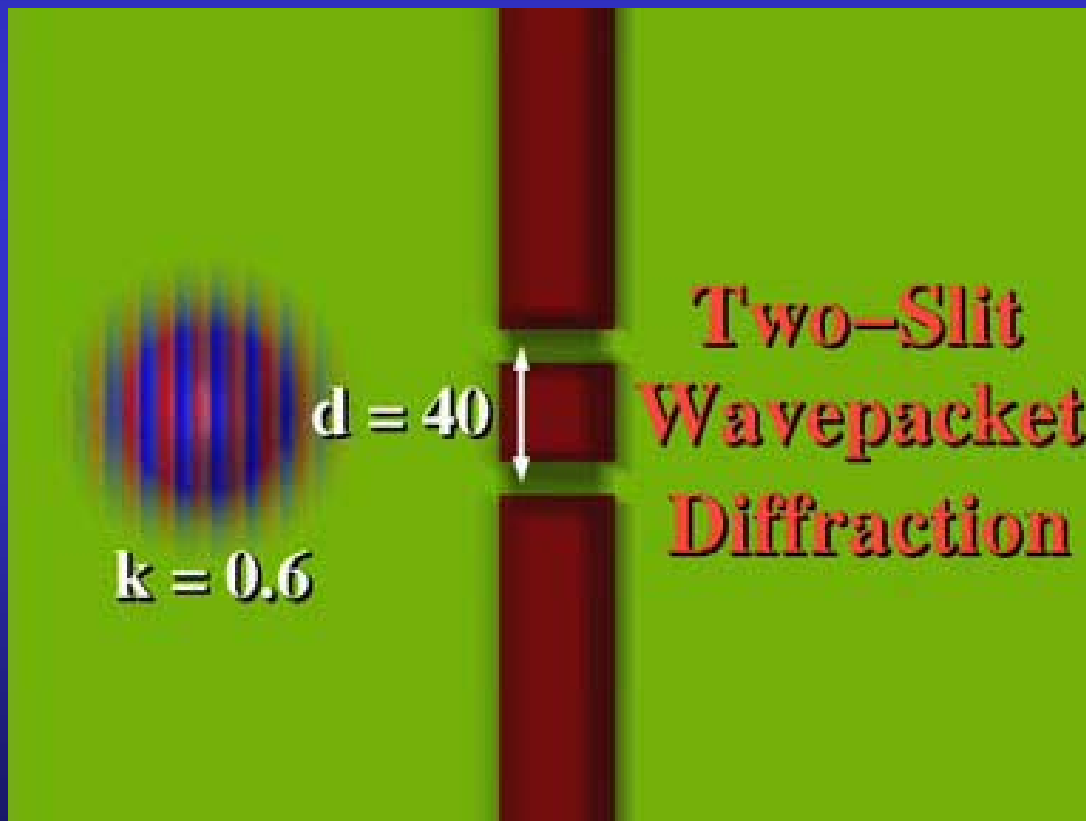
$\text{Ne}$

semi-kvantový

$$m = 2 \times 10^{-26} \text{ kg}, E = 0.01 \text{ eV} \longrightarrow \lambda \sim 10^{-10} \text{ m}$$

# Dualismus částice - vlna

Vlnový charakter kvantových objektů:  
*průchod přes dvojštěrbinu*

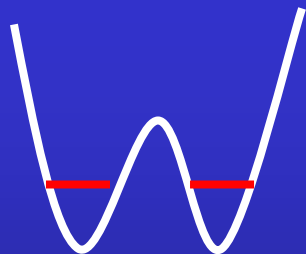


# Kvantový pohyb atomů a molekul

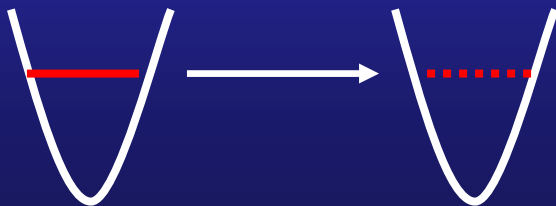
1. Nulové kmity - energii nelze snížit pod  $\hbar\omega/2$



2. Tunelování - průchod pod bariérou potenciálu s dvěma minimy

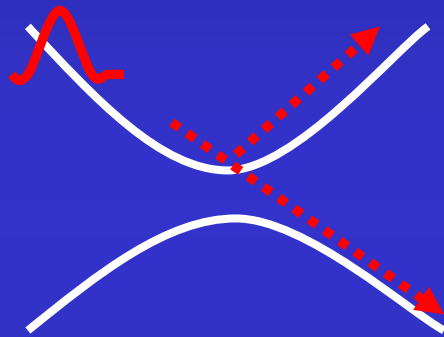


3. Přenos energie přes kvantové rezonance, interference

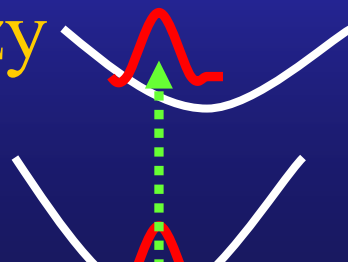


# Kvantové interakce

1. S elektrony: Neadiabatické interakce - vyhnutá křížení, konické intersekce

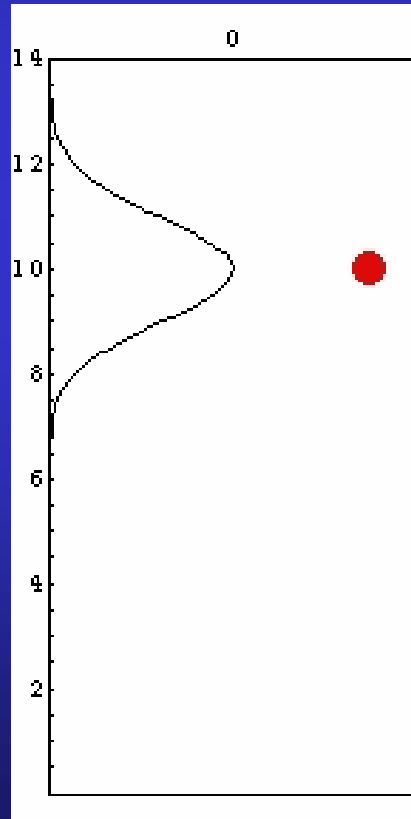


2. S fotony: elektronické/vibrační/rotační fotoexcitace - spektroskopie, řízení reakcí optickými pulzy



# Kvantová vs. klasická mechanika

Srovnání “kvantový míček” a “klasický míček”  
*pružné kmity (elastický odraz od podložky)*



# Časová vs. bezčasová mechanika

Klasická mechanika: časová (dynamické Newtonovy rovnice)

Kvantová mechanika:

bezčasová:  $H\Psi = E\Psi$

*stacionární vázané a rozptylové stavy  $\Psi_j$ ,  $E_j$ ; bezčasový Hamiltonián*

časová:  $i\hbar\partial\Psi/\partial t = H\Psi$

*dynamický vývoj, nestacionární odezva  $\Psi(t)$ ; i pro časově závislý Hamiltonián*

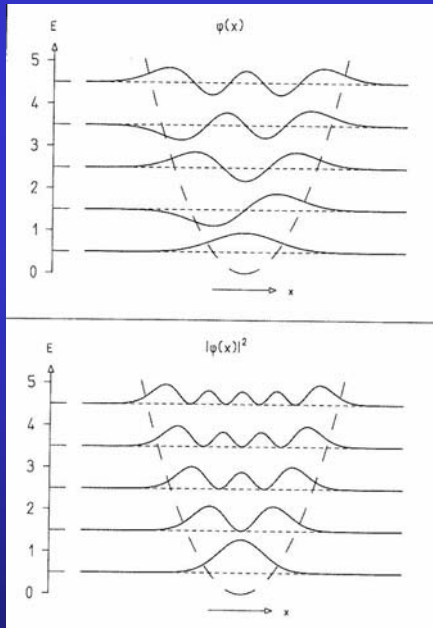
Pro bezčasový Hamiltonián (v principu) ekvivalentní:

$$\Psi(t) = \sum_j \Psi_j \exp[(-i/\hbar)E_j t]$$

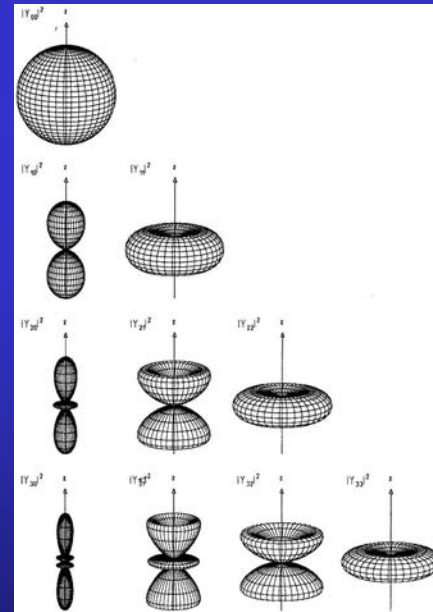
# Časová Schrödingerova rovnice: numericky přesné řešení

## 1. Diskretizace vlnové funkce:

- rozvoj do báze (orthogonální polynomy)

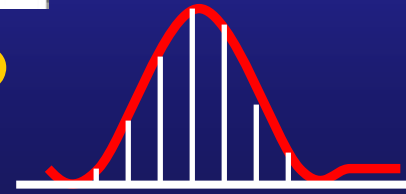


*vibrace:  
vlastní  
funkce  
harmonického  
oscilátoru*



*rotace:  
kulové  
funkce  
(sférické  
harmoniky)*

- rozvoj na mřížce (ekvidistantní nebo neekvidistantní),  $n$  bodů,  $k_{\max} = \pi h / \delta$



## 2. Rozvoj evolučního operátoru U:

$$i\hbar\partial\Psi(t)/\partial t = H\Psi(t) \longrightarrow \Psi(t+\Delta t) = U \Psi(t) = e^{-iH \Delta t/\hbar} \Psi(t)$$

*) Metoda diferencí 2. řádu (SOD) - Taylorův rozvoj U*

~~$$U = 1 - iH\Delta t/\hbar + \dots \longrightarrow \Psi(t+\Delta t) = \Psi(t) - i\Delta t H \Psi(t)/\hbar$$~~

*numericky nestabilní - nutná symetrizace (rozvoj +/-Δt)*

$$\Psi(t+\Delta t) = \Psi(t-\Delta t) - 2i\Delta t H \Psi(t)/\hbar$$

*podmíněně stabilní: pro  $\Delta t < \hbar/E_{max}$*

*chyba SOD metody:  $O(\Delta t^3)$*

**SOD: Lokální (malé  $\Delta t$ ), jednoduchá, nepříliš přesná**

**metoda, použitelná i pro časově závislé Hamiltoniány**

ii) *Metoda rozděleného Hamiltoniánu (S-O):*

~~$J \approx e^{-i\mathbf{T} \Delta t/\hbar} \cdot e^{-i\mathbf{V} \Delta t/\hbar}$  ...operátory  $T$  a  $V$  nekomutují!~~

$J \approx e^{-i\mathbf{T} \Delta t/(2\hbar)} \cdot e^{-i\mathbf{V} \Delta t/(2\hbar)} \cdot e^{-i\mathbf{V} \Delta t/(2\hbar)} \cdot e^{-i\mathbf{T} \Delta t/(2\hbar)}$  nebo

$J \approx e^{-i\mathbf{V} \Delta t/(2\hbar)} \cdot e^{-i\mathbf{T} \Delta t/(2\hbar)} \cdot e^{-i\mathbf{T} \Delta t/(2\hbar)} \cdot e^{-i\mathbf{V} \Delta t/(2\hbar)}$  (ekvival.)

*chyba S-O metody:  $O(\Delta t^3)$ , ale menší prefaktor než SO*

***S-O: Lokální (malé  $\Delta t$ ), přesnější než SO metoda,  
použitelná i pro časově závislé Hamiltoniány.***

ii) *Čebyševova metoda:*

$U = \sum a_n P_n(-iHt/\hbar)$ ...rozvoj do orthogonálních polynomů

$P_n = \cos [n \arccos(x)]$ ... $n$ -tý Čebyševův polynom

$a_n = 2 J_n[(E_{max}-E_{min})t/(2\hbar)]$ ...Besselovy funkce

chyba Čebyševovy metody  $\sim e^{-N}$

**Čebyšev: Globální (velký krok), přesná**

**(exponenciálně konvergující), použitelná jen pro**

**časově nezávislé Hamiltoniány.**

ii) *Další globální metody:*

**Lanžošova metoda** orthogonální polynomy opakovaným

úsobením Hamiltoniánu na vlnovou funkci

**Metoda  $tt'$**  pomocná časová proměnná  $t'$ , i pro  $H(t)$

### 3. Operace Hamiltoniánu $H$ na vlnovou funkci $\Psi$ :

$H = T + V$ ...operátory kinetické a potenciální energie

/ souřadnicové reprezentaci:  $\Psi = \Psi(x,t)$ ,  $V = V(x)$

$V(x)\Psi(x,t)$  ...lokální násobení bod po bodu na mřížce

$T = (-i\hbar/2m)\Delta$  ..nelok. Laplaceův diferenciální operátor

~~$$\Delta \Psi(x_i,t) = (\Psi(x_{i+1},t) + \Psi(x_{i-1},t) - 2\Psi(x_i,t))/\delta x^2$$~~

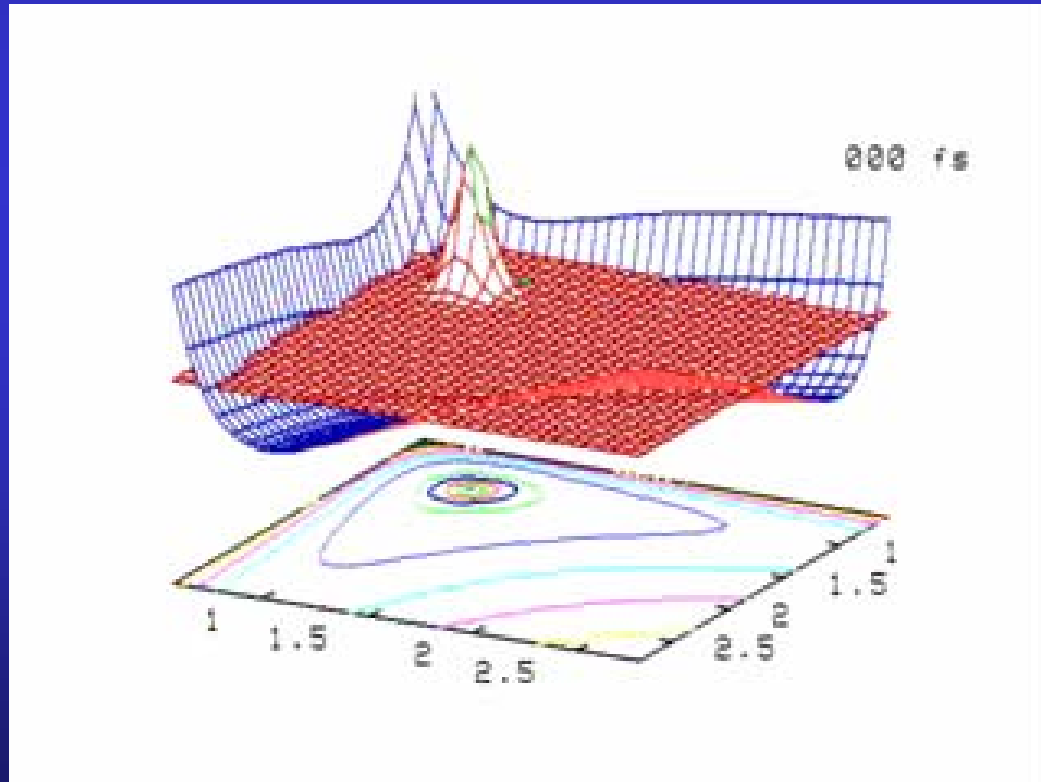
emilokální aproximace - porušuje relace neurčitosti

Fourierova transformace  $\Psi(x,t) \longrightarrow \Phi(k,t)$ , násobení k

řádková Fourierova transformace, rychlé - FFT

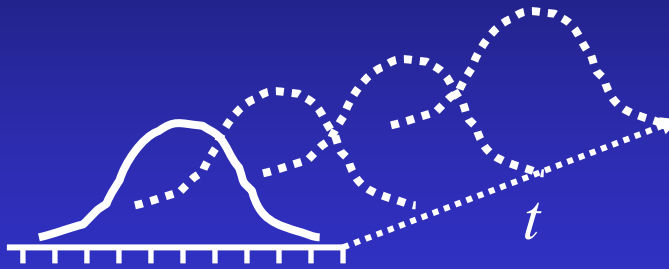
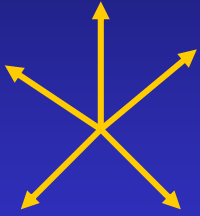
# Propagace vlnového balíku v 2D

Disociace C-H vazeb v acetylénu sledem intenzivních ultrakrátkých infračervených pulzů:



# Výpočetní náročnost

*N stupňů volnosti*



Kvantová  
vlnová funkce:  
(N-dim.objekt)

*M bodů na mřížce (nebo funkcí  
báze) pro každý stupeň volnosti*

*$M^N$  (exponenciální) škálování*

*Srovnej...*



Klasická trajektorie (1-dimenzionální objekt)

# Časová Schrödingerova rovnice: aproximativní přesné řešení


*Numericky přesně <4 atomy (do 6 stupňů volnosti)*

*Větší systémy: APROXIMATIVNĚ*

- přístupy založené na metodě self-konzistentního pole,
- semiklasické a kvaziklasické metody

# Metoda self-konzistentního pole

Separabilní aproximace:  $\Psi(q_1, \dots, q_N, t) = e^{i\gamma(t)} \prod_i \psi_i(q_i, t)$


$$i\hbar \partial \psi_i(q_i, t) / \partial t = h_i(t) \psi_i(q_i, t)$$

*“separátní” Schrödingerova rovnice pro každý mód*

$$h_i(t) = T_i + V_i(q_i, t)$$

$$V_i(q_i, t) = \langle \psi_1 \dots \psi_{i-1} \psi_{i+1} \dots \psi_N | V(q_1, \dots, q_N) | \psi_1 \dots \psi_{i-1} \psi_{i+1} \dots \psi_N \rangle$$

*vazba mezi módy v přiblížení self-konzistentního pole -  
časová závislost efektivních jednočásticových Hamiltoniánů*

***variačně nejlepší jednomódové přiblížení***

# Klasické separabilní potenciály

*místo:*

$$V_i(q_i, t) = \langle \psi_{1\dots i-1} \psi_{i+1\dots N} | V(q_1, \dots, q_N) | \psi_{1\dots i-1} \psi_{i+1\dots N} \rangle$$

*tředování přes pomocné klasické trajektorie:*

$$V_i^{\text{CSP}}(q_i, t) = \sum_j V(q_1^j, \dots, q_{i-1}^j, q_i, q_{i+1}^j, \dots, q_N^j) \omega^j$$

Nahrazení (N-1)dimenzionální integrace sčítáním  
přes sadu (100-1000) trajektorií - výpočetně mnohem  
efektivnější:

*místo ~10 až ~1000 atomů*

# Konfigurační interakce a multikonfigurační metody

Vlnová funkce ve tvaru součtu produktů:

$$\Psi(q_1, \dots, q_N, t) = \sum_j c_j(t) \prod_i \psi_{ji}(q_i, t)$$

*Aplikace časově závislého variačního principu*

*Konfigurační interakce: variace pouze koeficientů  $c_j(t)$*

*Multikonfigurační metody: variace  $c_j(t)$  i  $\psi_{ji}(q_i, t)$*

# Semiklasické metody

Rozvoj evolučního operátoru  $U=e^{-i\mathbf{H} \Delta t/\hbar}$  podle  $\hbar$   
první “kvantový” člen (obsahující Planckovu konstantu)  
je úměrný  $\partial^3 V/\partial x^3$



Dynamika na konstantním, lineárním a  
kvadratickém potenciálu je “klasická”

Nejzajímavější je kvadratický potenciál: harmonický oscilátor

Řešení - obecný Gaussián:

$$\Psi(x,t) = \exp \left\{ (i/\hbar) [a_t(x-x_t)^2 + p_t(x-x_t) + c_t] \right\}$$

# Pohybové rovnice pro Gaussián

$$dx_t/dt = p_t/m$$

$$dp_t/dt = -dV(x_t)/dx$$

*Klasické Newtonovy rovnice pro časový vývoj střední polohy Gaussiánu a jeho střední hybnosti*

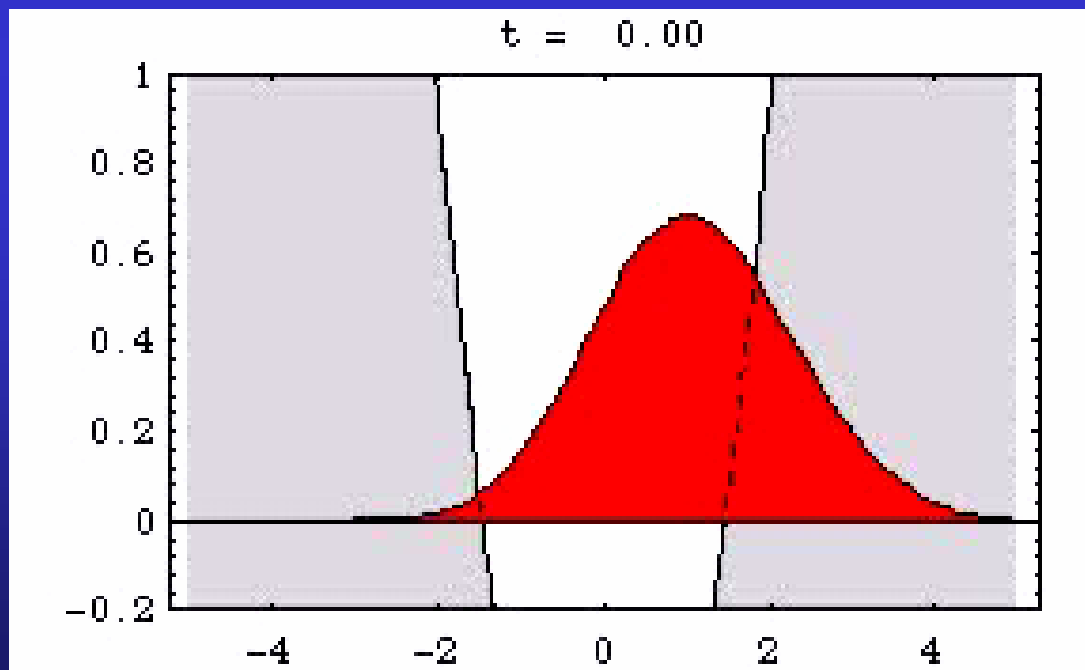
$$da_t/dt = -2a_t^2/m - d^2V(x_t)/dx^2/2$$

$$dc_t/dt = i\hbar a_t/m + p_t^2/2m - V(x_t)$$

*“Neklasické” rovnice pro časový vývoj šířky Gaussiánu a jeho fázového faktoru*

# V kvadratickém potenciálu Gaussián zůstává Gaussiánem

*V čase se ale mění poloha, hybnost,  
šířka i fáze Gaussiánu:*



# Kvaziklasické metody

Wignerova transformace:

$$F(q,p,t) = (1/\pi\hbar) \int dx e^{-2ipx/\hbar} \Psi^*(q-x,t) \Psi(q+x,t)$$

*Klasické fázové proměnné  $q, p$*

Pohybová rovnice:

$$\partial F/\partial t = -p/m \times \partial F/\partial q + \partial V/\partial q \times \partial F/\partial p + O[\hbar^2 \partial^3 V/\partial q^3 \times \partial^3 F/\partial p^3]$$

*Klasické pohybové rovnice*

1. “Wignerovské” mapování počáteční vlnové funkce na distribuci klasických počátečních podmínek  $q_i, p_i$
2. Propagace sady klasických trajektorií.

# Analýza vlnových balíků

-“*Okometrická analýza*” - amplituda a fáze.

-*Výpočet autokorelační funkce:*

$$C(t) = \langle \Psi(0) | \Psi(t) \rangle$$

*Přímá souvislost se spektroskopií, např.:*

$$I(\omega) \sim \omega \times 2 \operatorname{Re} \int_0^{\infty} C(t) e^{i(E + \hbar\omega)t} dt$$

*Absorpční spektrum jako Fourierova transformace autokorelační funkce.*

# Kvantová Dynamika: Závěr

*Kde?*

kvantové jevy nejen u elektronů, ale i jader  
nízké teploty, lehké atomy (H, He, ...)

*Co?*

nulové kmity, tunelování, rezonanční přenos energie  
neadiabatické interakce s elektrony  
spektroskopie

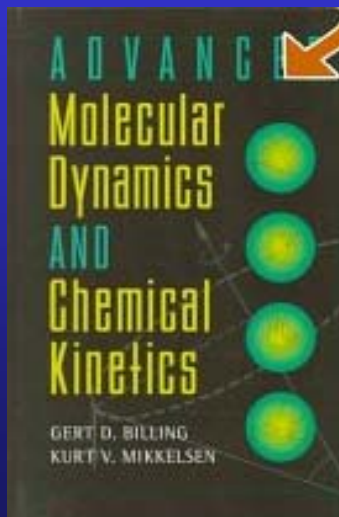
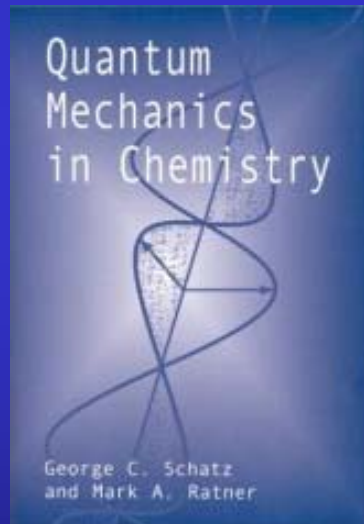
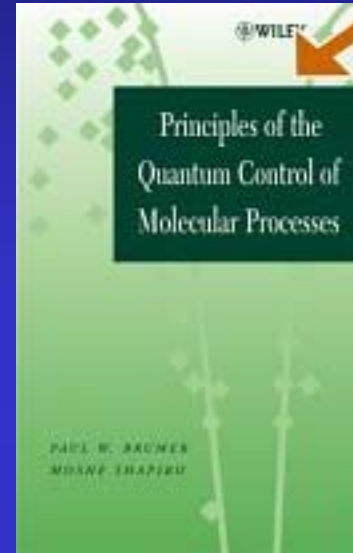
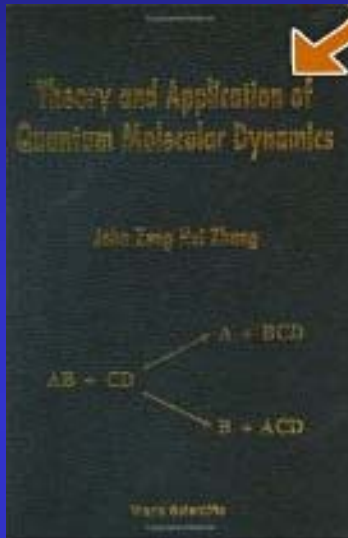
*Jak?*

časový vs. bezčasový přístup k řešení Schr. rovnice  
numericky přesné řešení pro malé systémy  
aproximativní metody pro velké systémy

# Praktické aspekty I:

*Kde si přečíst o kvantové molekulové*

*dynamice?*



# Praktické aspekty II:

*Jaký molekulově dynamický program použít?*

. Vlastní (obvyklá volba).

. Freeware:

*The Heidelberg MCTDH*

*Package*

*Version 8*

*Release 3    Revision 12*