Úvod do molekulových simulací

PANM15

M. Kramář, D. Lukáš

Katedra aplikované matematiky

VŠB – Technická Univerzita Ostrava

Obsah

- Molekulární dynamika
  - Planetární model
  - Kolize dvou těles
- Úvod do kvantové mechaniky
  - Schrödingerovy rovnice pro jednoduché systémy
  - Řešení jednoduchých systémů
- Výhled do budoucna

Molekulární dynamika

- Druhý Newtonův pohybový zákon:

  $$\boldsymbol{F} = m\boldsymbol{a} = m\ddot{\boldsymbol{x}}$$

Molekulární dynamika

- Druhý Newtonův pohybový zákon:

$$\boldsymbol{F} = m\,\boldsymbol{a} = m\,\ddot{\boldsymbol{x}}$$

- Semi-diskretizace centrálními diferencemi

$$\left[\frac{d^2x}{dt^2}\right]_n := \frac{1}{\delta t^2}\left(x(t_{n+1}) - 2x(t_n) + x(t_{n-1})\right)$$

$$\boldsymbol{x}_i^{n+1} = 2\boldsymbol{x}_i^n - \boldsymbol{x}_i^{n-1} + \delta t^2 \frac{\boldsymbol{F}_i^n}{m_i}$$

Molekulární dynamika

- Druhý Newtonův pohybový zákon:

$$\boldsymbol{F} = m\,\boldsymbol{a} = m\,\ddot{\boldsymbol{x}}$$

- Semi-diskretizace centrálními diferencemi

$$\left[\frac{d^2 x}{dt^2}\right]_n := \frac{1}{\delta t^2}\left(x(t_{n+1}) - 2x(t_n) + x(t_{n-1})\right)$$

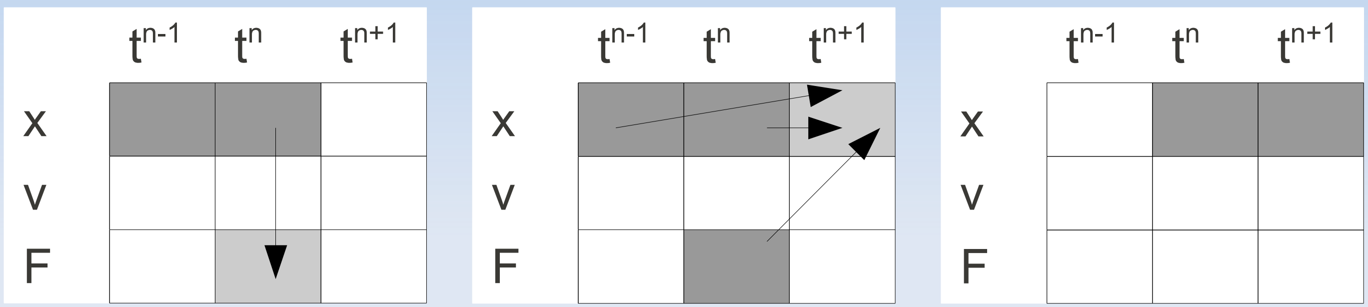
$$\boldsymbol{x}_i^{n+1} = 2\boldsymbol{x}_i^n - \boldsymbol{x}_i^{n-1} + \delta t^2 \frac{\boldsymbol{F}_i^n}{m_i}$$

$$\boldsymbol{x}_i^{n+1} = \boldsymbol{x}_i^n + \delta t\,\boldsymbol{v}_i^n + \frac{\boldsymbol{F}_i^n}{2m_i}\delta t^2$$

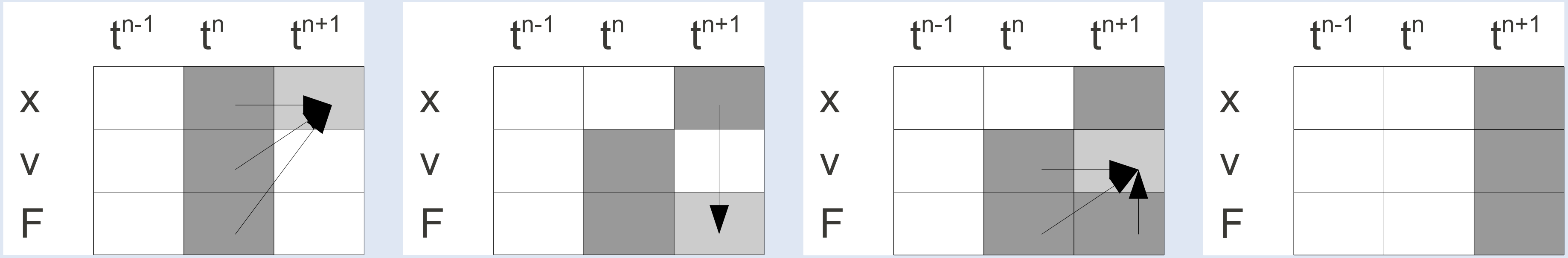
$$\boldsymbol{v}_i^{n+1} = \boldsymbol{v}_i^n + \frac{\boldsymbol{F}_i^n + \boldsymbol{F}_i^{n+1}}{2m_i}\delta t$$

Algoritmus

- Störmer-Verlet method



- Velocity Störmer-Verlet method



Vzájemné působení částic

- Potenciály
  - Gravitační $U(r_{ij}) = -G_{Grav} \frac{m_i m_j}{r_{ij}}$
  - Lennard-Jones $U(r_{ij}) = \alpha \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^n - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^m \right], \; m < n, \; \alpha = \frac{1}{n-m} \left(\frac{n^n}{m^n} \right)^{\frac{1}{n-m}}$
- Potenciální energie

$$V(\boldsymbol{x}_{1,} \ldots, \boldsymbol{x}_N) = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=i+1}^{N} U(r_{ij})$$

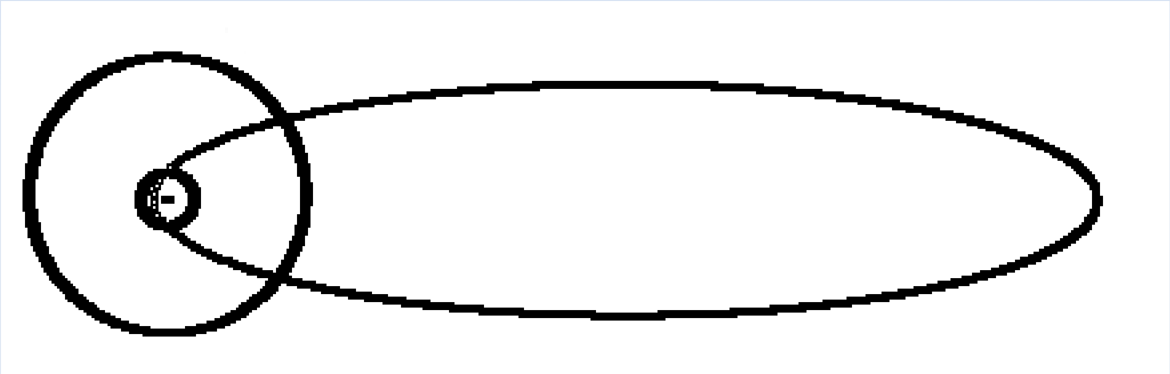
- Síla působící na částici

$$\boldsymbol{F}_i = -\nabla_{xi} V(\boldsymbol{x}_{1,} \ldots, \boldsymbol{x}_N) = \sum_{j=1, j \neq i}^{N} -\nabla_{xi} U(r_{ij}) = \sum_{j=1, j \neq i}^{N} \boldsymbol{F}_{ij}$$

Ukázka planetárního modelu

- 3 planety + kometa:

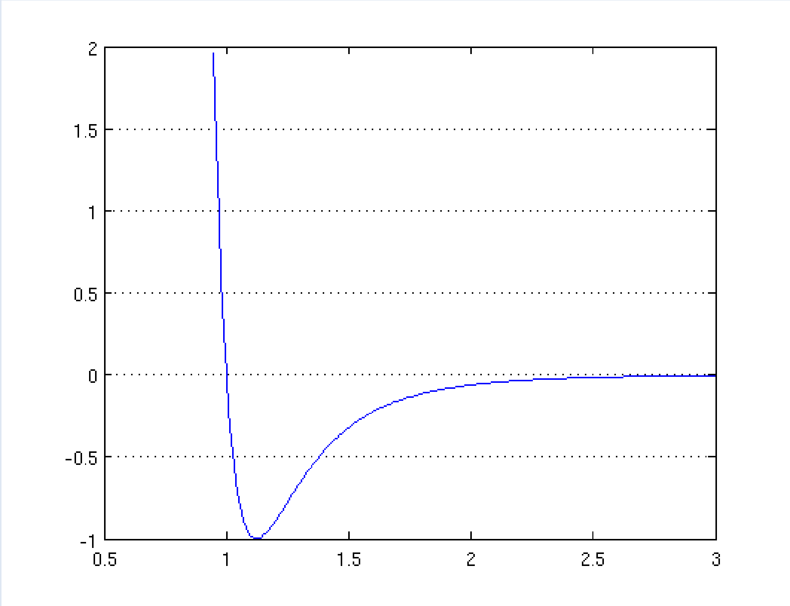
  Slunce, Jupiter, Země a Halleyho kometa

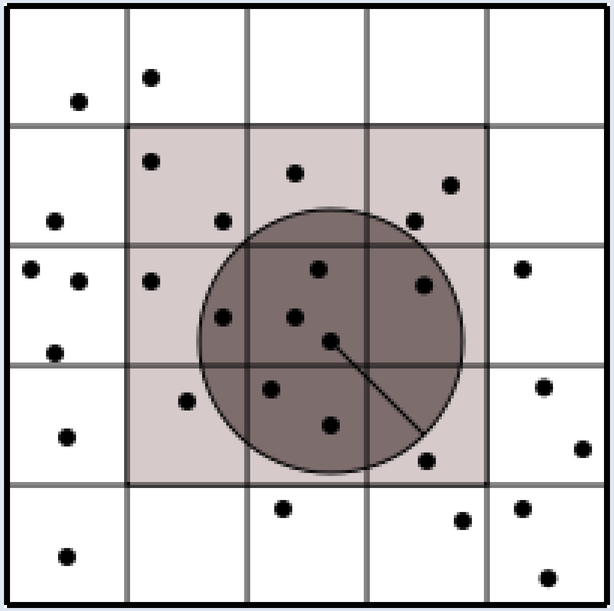


Kolize dvou těles

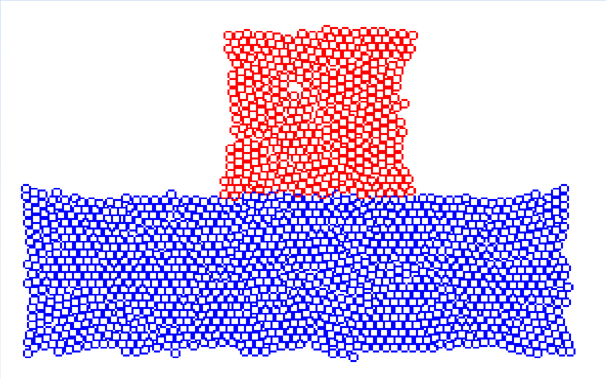
- Lennard-Jones potenciál(m = 12, n = 6)

$$U(r_{ij}) = 4\varepsilon\left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{6}\right) = 4\varepsilon\left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{6}\left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{6} - 1\right)$$

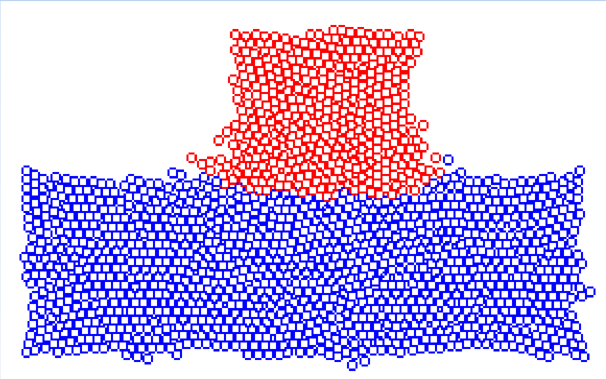




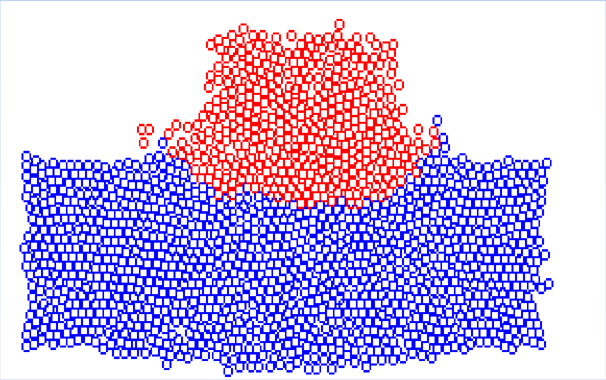
Kolize dvou těles



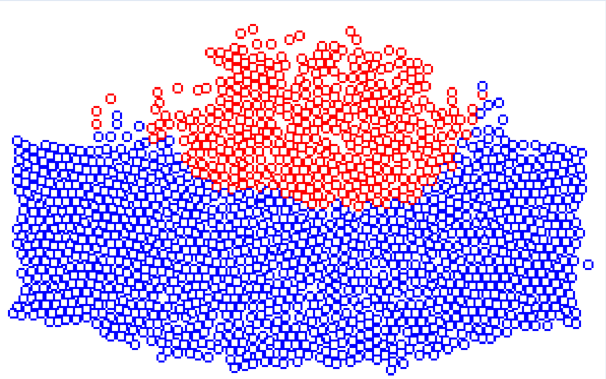
t=2.5



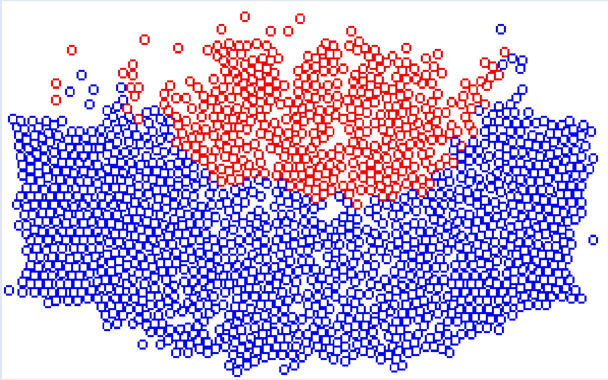
t=3.0



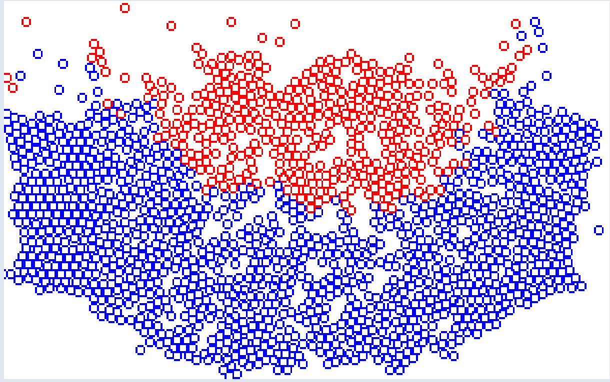
t=3.5



t=4.0



t=4.5



t=5.0

Úvod do kvantové mechaniky

- Poloha částice a Schrödingerova vlnová funkce

$$\varrho(x,y,z)=\bar{\Psi}(x,y,z)\Psi(x,y,z)$$

- Schrödingerova rovnice

$$H\Psi=E\Psi$$

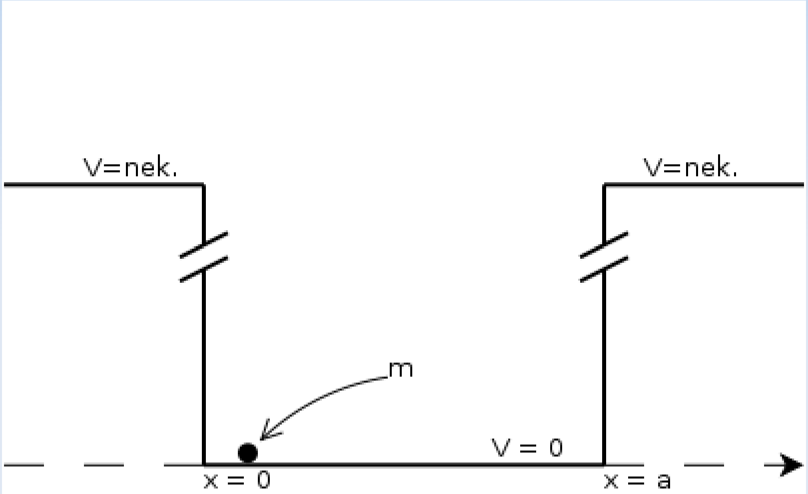
$$\left[\frac{-h^2}{8\pi^2 m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{dx}^2}+V(x)\right]\Psi(x)=E\Psi(x)$$

$$\frac{\mathrm{d}^2\Psi}{\mathrm{dx}^2}+\frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-V)\Psi=0 \quad (\mathrm{v\ 1D})$$

$$\Delta\Psi+\frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-V)\Psi=0 \quad (\mathrm{ve\ 3D})$$

Formulace Schrodingerovy rovnice pro jednoduché systémy

- Částice v jednorozměrné potenciálové jámě

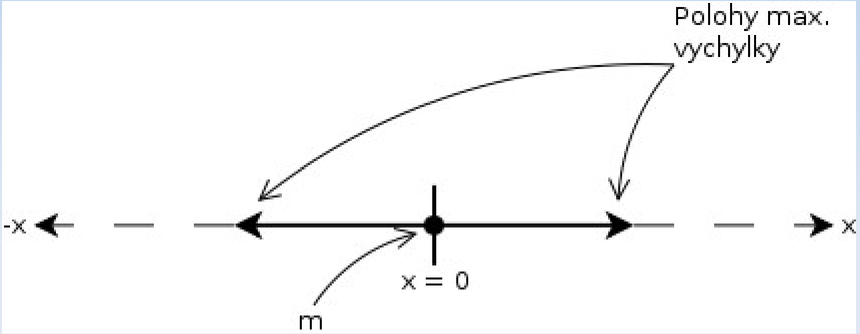


- Tvar Schrödingerovy rovnice

$$\frac{\mathrm{d}^2\Psi}{\mathrm{dx}^2}+\frac{8\pi^2 m}{h^2}E\Psi=0$$

Formulace Schrödingerovy rovnice pro jednoduché systémy

- Částice při jednoduchém harmonickém pohybu



- Potenciální energie částice

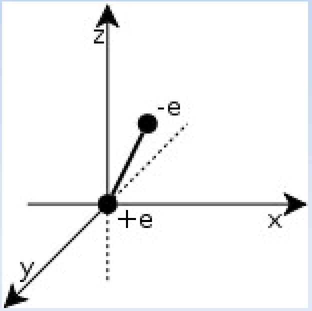
$$V = -\int_0^x (-kx)\,\mathrm{d}x = \frac{1}{2}kx^2$$

- Tvar Schrödingerovy rovnice

$$\frac{\mathrm{d}^2\Psi}{\mathrm{d}x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E - \frac{1}{2}kx^2\right)\Psi = 0$$

Formulace Schrödingerovy rovnice pro jednoduché systémy

- Atom vodíku



- Potenciální energie

$$V = \frac{e(-e)}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

- Tvar Schrödingerovy rovnice

$$\Delta\Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\Psi = 0$$

Částice v potenciálové jámě

- Řešíme úlohu:

$$\frac{\mathrm{d}^2\Psi}{\mathrm{dx}^2}=-\alpha^2\Psi\,, \quad \text{kde} \quad \alpha^2=\frac{8\pi^2 mE}{h^2}$$

$$\Psi(0)=\Psi(a)=0$$

Částice v potenciálové jámě

- Řešíme úlohu:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\alpha^2 \Psi, \quad \text{kde} \quad \alpha^2 = \frac{8\pi^2 mE}{h^2}$$

$$\Psi(0) = \Psi(a) = 0$$

- Řešení:

$$\Psi_n(x) = \left(\sqrt{\frac{2}{a}}\right) \sin \frac{n\pi x}{a}$$

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8 m a^2}$$

$$n = 1,2,3,\ldots$$

Částice v potenciálové jámě

- Řešíme úlohu:

$$\frac{\mathrm{d}^2\Psi}{\mathrm{dx}^2} = -\alpha^2\Psi, \quad \text{kde} \quad \alpha^2 = \frac{8\pi^2 mE}{h^2}$$

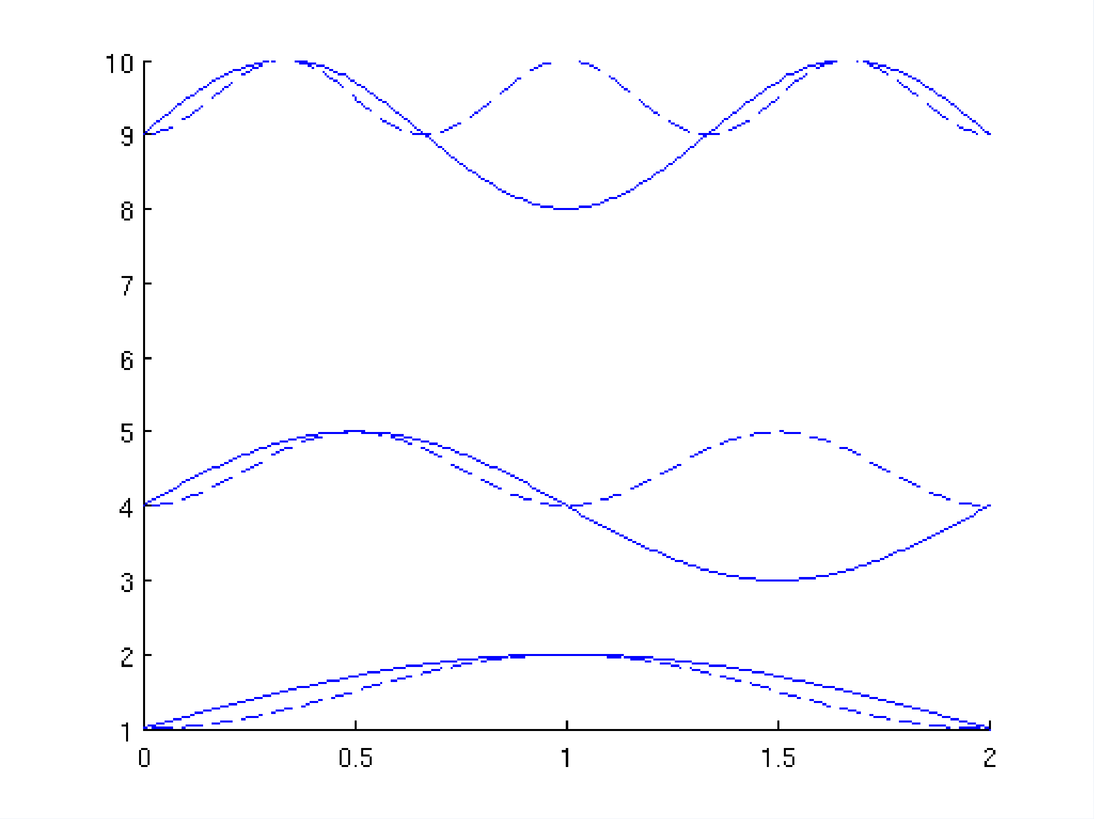
$$\Psi(0) = \Psi(a) = 0$$

- Řešení:

$$\Psi_n(x) = \left(\sqrt{\frac{2}{a}}\right)\sin\frac{n\pi x}{a}$$

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8 m a^2}$$

$$n = 1,2,3,\ldots$$



Částice v potenciálové jámě

- Úloha částice v potenciálové jámě o rozměrech *a* x *b* x *c*:

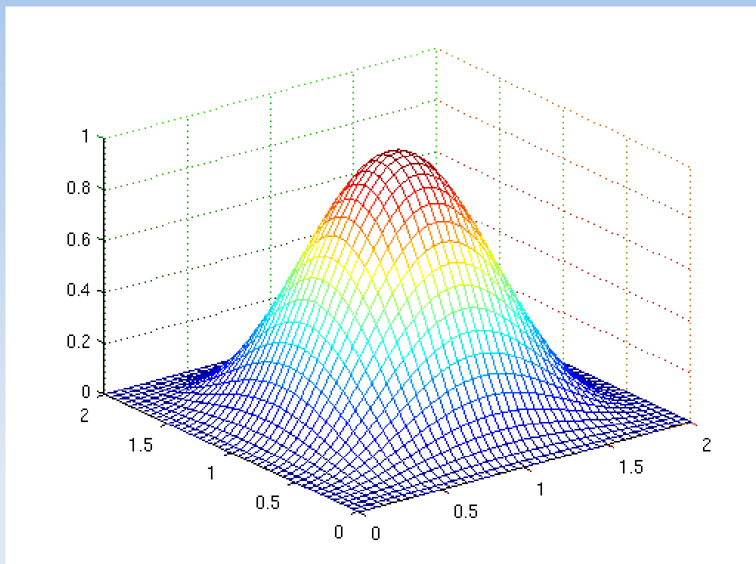
$$\frac{-h^2}{8\pi^2 m}\Delta\Psi = E\Psi$$

- Hledané energie:

$$E = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2}\right)$$

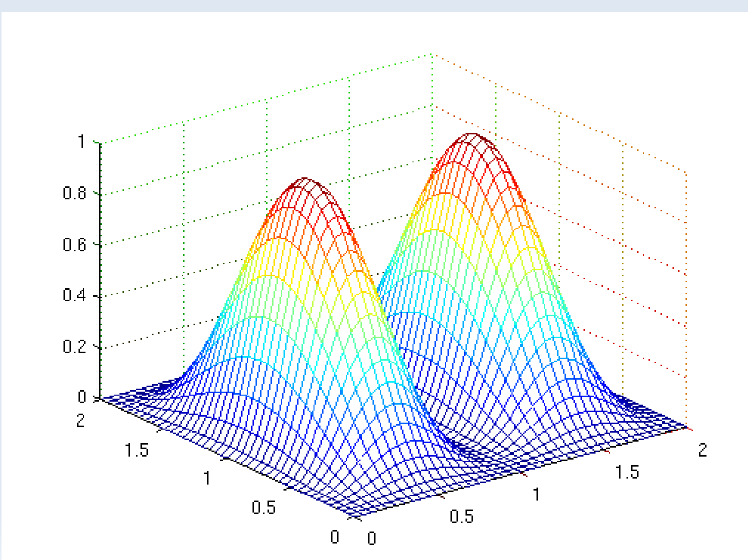
$$n_x, n_y, n_z = 1,2,3,\ldots$$

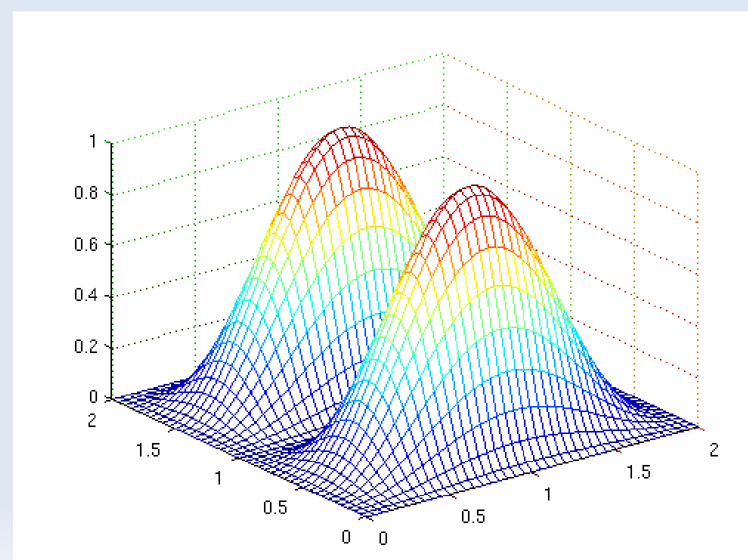
Částice v potenciálové jámě



$$E(1,1,1)=\frac{3h^2}{8ma^2}$$

$$E(2,1,1)=E(1,2,1)=\frac{3h^2}{4ma^2}$$





Harmonický oscilátor

- Řešíme úlohu:

$$\frac{\mathrm{d}^2\Psi}{\mathrm{dx}^2}+(a-b^2x^2)\Psi=0\text{, kde } a=\frac{8\pi^2 mE}{h^2},\ b=\frac{2\pi\sqrt{mk}}{h}$$

$$\Psi(x)\to 0,\ \text{pro}|x|\to\infty$$

- Slabá formulace:

$$\int_{-l}^{l}\Psi'(x)u'(x)+b^2\int_{-l}^{l}x^2\Psi(x)u(x)=a\int_{-l}^{l}\Psi(x)u(x)$$

$$u(-l)=u(l)=0$$

- Zobečnnená úloha na vlastní čísla

$$\mathrm{A}\bar{\Psi}=\lambda\,\mathrm{B}\bar{\Psi}$$

$$[A]_{ij}=\int_{-l}^{l}\phi_i'(x)\phi_j'(x)\,\mathrm{dx}+b^2\int_{-l}^{l}x^2\phi_i(x)\phi_j(x)\,\mathrm{dx}$$

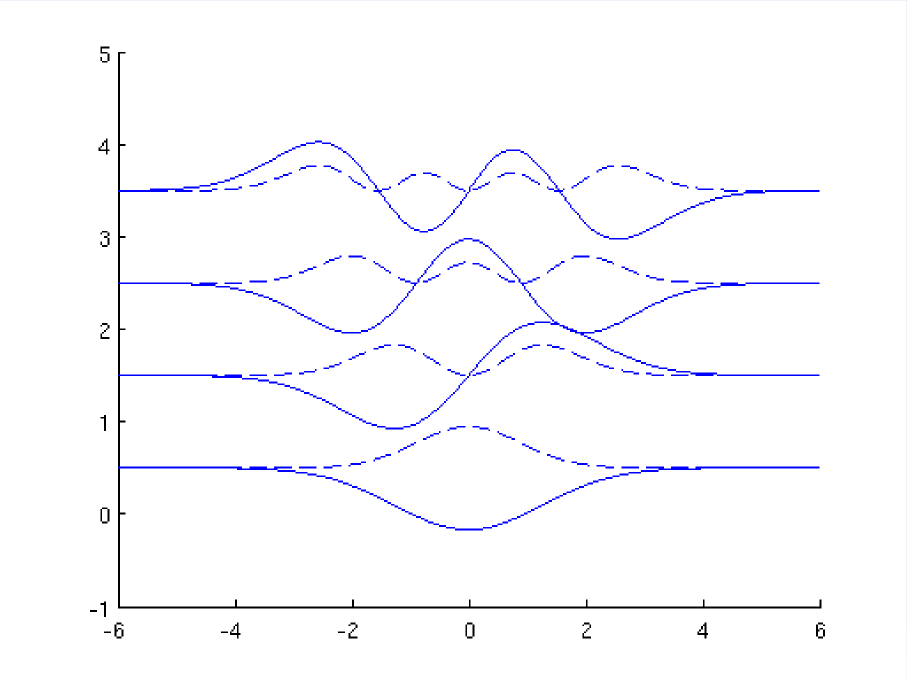
$$[B]_{ij}=a\int_{-l}^{l}\phi_i(x)\phi_j(x)\,\mathrm{dx}$$

Harmonický oscilátor

- Hledané energie:

$$E_n = \frac{h}{2\pi}\left(\sqrt{\frac{k}{m}}\right)\left(n+\frac{1}{2}\right),\ n=0,1,2,\ldots$$

- Hledané vlnové funkce



Atom vodíku

- Řešíme úlohu:

$$\Delta\Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\Psi = 0$$

$$\Psi(\boldsymbol{x}) \rightarrow 0,\ \mathrm{pro}\,|\boldsymbol{x}| \rightarrow \infty$$

- Slabá formulace:

$$\int_\Omega \nabla\Psi(\boldsymbol{x})\nabla v(\boldsymbol{x}) - \frac{2\pi m e^2}{h^2\varepsilon_0}\int_\Omega \frac{1}{|\boldsymbol{x}|}\Psi(\boldsymbol{x})v(\boldsymbol{x}) = \frac{8\pi^2 mE}{h^2}\int_\Omega \Psi(\boldsymbol{x})u(\boldsymbol{x})$$

$$v(\boldsymbol{x}) = 0,\ \boldsymbol{x} \in \partial\Omega$$

Atom vodíku

- Vlnová funkce:

$$\Psi = R_{n,l}(r)\,Y_{l,m}(\Theta,\Phi)$$

$$n = 1,2,3,\ldots$$

$$0 \leq l \leq n-1$$

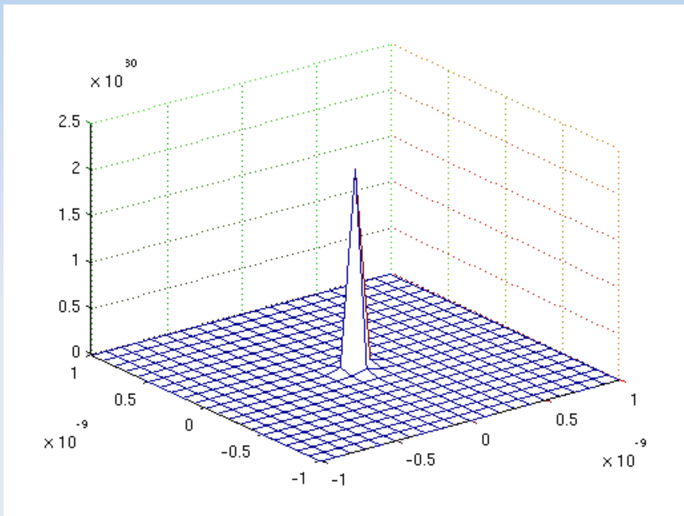
$$|m| \leq l$$

- Celková energie:

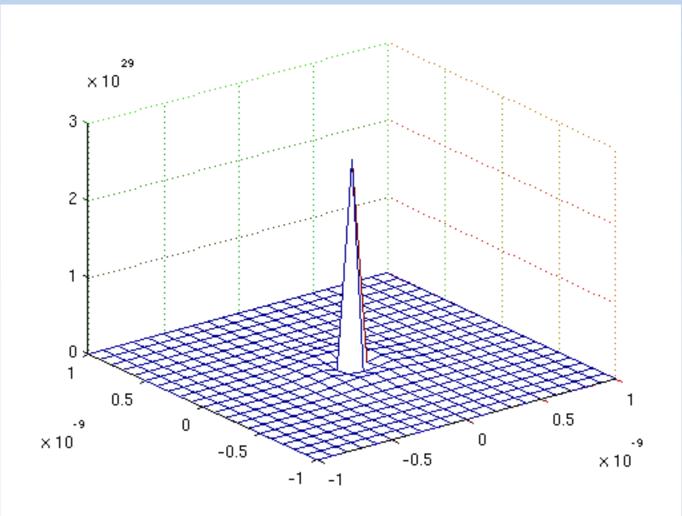
$$E_n = \frac{-e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_0 n^2}$$

Atom vodíku

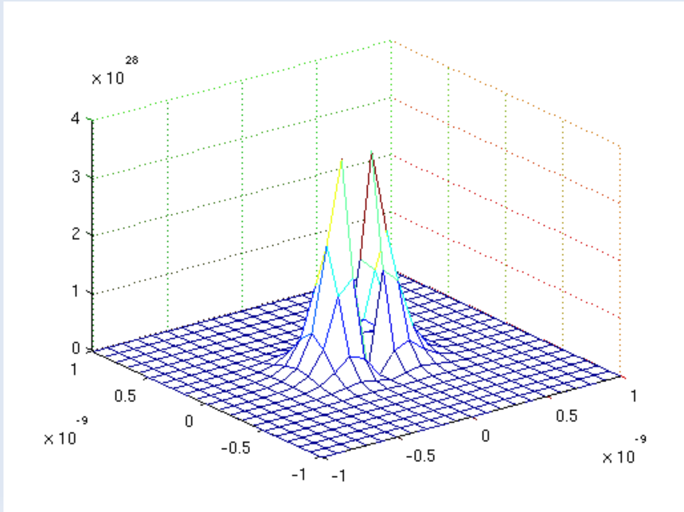
- Pravděpodobnostní funkce:



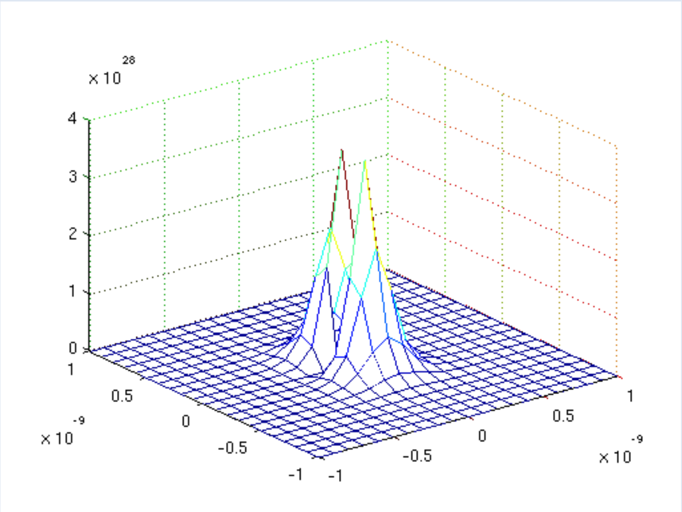
$\Psi_{1,0,0}$



$\Psi_{2,0,0}$



$\Psi_{2,1,1}$



$\Psi_{2,1,-1}$

Výhled

- Schrödingerova rovnice pro *n* částic
- Vývoj algoritmů pro úlohy vl. čísel

- Literatura:
  - M. GRIEBEL, S. KNAPEK AND G. ZUMBUSH, *Numerical Simulation In Molecular Dynamics*
  - POLÁK, ZAHRADNÍK, *Úvod do kvantové chemie*