

KLASICKÁ A KVANTOVÁ MOLEKULOVÁ DYNAMIKA

"Je práce učit druhé to, co umíme. A což teprve to, co neumíme."

Pavel Jungwirth

Ústav organické chemie a biochemie

Akademie věd České republiky

Flemingovo nám. 2, 166 10 Praha 6

tel.: 220 410 314

FAX: 220 410 320

e-mail: pavel.jungwirth@uochb.cas.cz

Obsah

1. Úvod	3
2. Interakční potenciály	5
3. Základy klasické molekulové dynamiky	9
3.1 Numerická řešení pohybových rovnic	9
3.2 Periodické okrajové podmínky a interakční "cutoff"	13
3.3 Přejít ke kanonickému souboru	15
3.4 Neadiabatická molekulová dynamika	17
4. Analýza klasických trajektorií	19
4.1 Dynamická analýza	20
4.2 Statistická analýza	21
5. Budoucnost klasické molekulové dynamiky	24
6. Kvantová dynamika	26
6.1 Úvod	26
6.2 Numericky přesné řešení časové Schrödingerovy rovnice	28
6.3 Aproximativní metody řešení časové Schrödingerovy rovnice	34
6.4 Přesné a přibližná řešení stacionární Schrödingerovy rovnice	37
10. Analýza vlnových balíků a spektroskopie	39
11. Literatura	41

1. Úvod

Ve škole strávíme většinu produktivního času studiem analytických vztahů mezi fyzikálními veličinami. To je prima, na druhou stranu jen nepatrné množství reálných problémů (např. pohyb dvou klasických částic, stavová rovnice ideálního plynu, atom vodíku v Born-Oppenheimerově aproximaci) má analytické řešení. Při dnešní, neřku-li zítřejší, úrovni počítačů je lákavé pokusit se analyticky neřešitelné úlohy rozlousknout numericky, pomocí počítačových simulací. Důkazem, že tomuto lákadlu je jen těžké odolat, je i tato přednáška.

Počítačové simulace se dnes běžně používají k popisu mikrosvěta (objekty atomových velikostí), mezosvěta (objekty velikostí přednášejícího) i makrosvěta (hvězdné galaxie). Slouží k numerickému řešení celé řady problémů, jak časových, tj. dynamických, tak bezčasových, např. statistických a termodynamických. Pokud provedeme simulaci korektně, dostaneme numericky přesné řešení problému. Někdy se proto hovoří o počítačových experimentech, které mohou sloužit jako jakýsi úběžník pro přibližné modely. Navíc tyto "experimenty" umožňují studovat oblasti, které jsou jen těžko dosažitelné pro skutečný experiment (velmi krátké časové okamžiky, velmi nízké nebo naopak velmi vysoké teploty, apod.). Počítačové simulace tak stojí někde mezi experimentem a teorií a mohou mezi nimi tvořit jakýsi most. Výsledky počítačových simulací můžeme totiž vztáhnout jak k experimentu (a tak testovat kvalitu modelu, popř., jsme-li dostatečně drzí, i experimentu), tak k aproximativní teorii (a tak testovat fyzikální oprávněnost použitých aproximací). Vposledu, počítačové simulace mohou, nezávisle na experimentu i teorii, přinášet nové informace o dosud neprozkoumaných systémech a procesech. S určitou nadsázkou je možné říci, že počítačové simulace nám umožňují popsat prakticky libovolný, reálný nebo nereálný proces. Je třeba ovšem vzít vážně v úvahu, že jde o "virtuální realitu", která s naším světem nemusí nutně mít a často bohužel nemívá nic společného.

Primárním cílem této přednášky je uvést posluchače do světa dynamických simulací, a to jak klasických (založených na řešení Newtonových pohybových rovnic), tak kvantových (založených na řešení časové Schrödingerovy rovnice), a ukázat, k čemu takové simulace zejména v chemické fyzice mohou být dobré. Předmětem zájmu velké části experimentální chemické fyziky je časový vývoj mnohačasticových systémů. Naproti tomu tradiční teoretické výpočty v této oblasti se

většinou týkají řešení stacionárních problémů pro několik atomů. Již dlouhou dobu se teoretici snaží překlenout tento rozpor pomocí zjednodušených modelů, do značné míry zanedbávajících detailní atomovou a molekulovou strukturu systému. V posledních desetiletích se však při řešení mnohačasticových dynamických problémů stále více uplatňují počítačové simulace.

Uvedme alespoň několik příkladů dynamických problémů v chemické fyzice, které lze studovat pomocí počítačových simulací:

- interakce atomů a molekul s elektromagnetickým zářením (absorpce, emise, rozptyl),
- srážky mezi atomy a molekulami (chemické reakce, přenos energie),
- intramolekulární přenos energie (intramolekulární vibrační a rotační relaxace, intramolekulární přenos elektronu, nezářivé přechody).

Z metodického hlediska je důležité si uvědomit, že prakticky u všech výše zmíněných procesů lze předpokládat, že na počátku se systém nachází v nějakém stacionárním stavu, načež je "zapnuta" (časově závislá) interakce a stav systému se může měnit. Molekulové simulace lze také použít ke statistickému vzorkování možných stavů zkoumaného systému. Využívá se přitom tzv. ergodického teorému, který říká, že za určitých podmínek lze vzorkování přes statistický soubor nahradit středováním přes trajektorii systému v čase. K této problematice se později vrátíme.

Předvedme si nejprve pro ilustraci na dvou příkladech, jak lze analytický problém převést na (statistický) počítačový experiment, a jak se dokonce lze obejít bez počítače. Bystrý čtenář po prostudování níže uvedených příkladů jistě nahlédne, že existují oblasti, kde použití numerické simulace není nejefektivnější (jinak řečeno je to blbost), v obou případech totiž není složitě najít "analytické" řešení.

Příklad 1: Jak daleko od přístavní hospody "Modrá hvězda" bude zcela opilý námořník po N krocích délky d v limitě $N \rightarrow \infty$?

Návod: Námořník koná v přístavní ulici stejně dlouhé kroky zcela náhodným směrem (tj. buď dopředu nebo dozadu). Pro $N \rightarrow \infty$ lze ukázat analyticky (jak?), že vzdálenost námořníka od hospody roste jako $N^{1/2} \cdot d$ (střední odchylka normálního rozdělení). Úlohu lze také řešit pomocí "počítačové" simulace. Stačí tužka, papír a hrací kostka (např. sudá čísla - krok dopředu, lichá čísla - krok dozadu). Nakonec je možné použít i skutečný počítač. Zkuste napsat krátký program s použitím jednoduchého generátoru náhodných čísel a ukázat, že např. pro $N=100$ metrových kroků, dostáváme vzdálenost 10 m. Ukažte, že při provedení 10 simulací je chyba určení této vzdálenosti kolem 2 m, pro 1000 simulací už je to méně než 0.1 m a pro 100000 simulací méně než 0.005 m.

Příklad 2: Určete π ($= 3.141592654\dots$) pomocí papíru s linkami vzdálenými od sebe o D a tyčky délky L ($L < D$).

Návod: Ukažte, že pravděpodobnost P , že tyčka hozená na papír překříží linku je $P = (2L)/(\pi D)$. Využijte přitom toho, že střední hodnota $\sin\alpha$ v intervalu $(0, \pi)$ je $2/\pi$. Proč pro daný počet hodů dostáváme statisticky nejpřesnější výsledek jestliže $L/D = \pi/4$?

2. Interakční potenciály

Abychom vůbec mohli jakoukoli fyzikálně-chemickou simulaci provádět, musíme vědět, jak mezi sebou jednotlivé komponenty systému (atomy) interagují. V rámci Born-Oppenheimerovy aproximace, jejíž platnost budeme v rámci této přednášky většinou předpokládat, můžeme od sebe oddělit pohyb ("rychlých") elektronů a ("pomalých") jader; jádra se pak pohybují po površích potenciální energie, určených dalšími jádry a stacionárním rozložením elektronů, a o pohyb elektronů se nestaráme, neboť ty se nekonečně rychle přizpůsobí nové konfiguraci jader. Řešíme tedy klasický či kvantový pohyb atomů (jader) po mnohadimenzionálním povrchu potenciální energie, který je třeba nějakým způsobem určit. Pokud nelze od sebe pohyb jader a elektronů oddělit, jako v případech uskutečněného nebo vyhnutého křížení povrchů potenciální energie, příslušejících různým elektronovým stavům systému, situace je mnohem komplikovanější. To se týče jak prováděné simulace, tak výpočtu potenciálů. Jak si ukážeme podrobněji později, je totiž potom třeba znát nejen adiabatické či diabatické potenciálové povrchy, ale i neadiabatickou vazbu mezi nimi. Při použití diabatické reprezentace je přitom neadiabatická vazba prakticky pouze potenciální, zatímco u adiabatické reprezentace se vazba týká kinetické části hamiltoniánu.

Metody k určení potenciálového povrchu (silového pole) jsou buď empirické (na základě experimentálních dat), semiempirické (používající semiempirické kvantověchemické metody), nebo neempirické (*ab initio* řešení stacionární elektronové Schrödingerovy rovnice pomocí kvantověchemických metod). Je třeba zmínit, že potenciály označované jako empirické často obsahují některé parametry (např. parciální náboje - viz níže), získané z kvantověchemických výpočtů. Pro malé molekuly pocházejí data k získání potenciálového povrch nejčastěji ze spektroskopických (IR - infračervená, vibrační a rotační spektra) měření v plynné fázi a popř. *ab initio* výpočtů. Pro velké systémy se obvykle provádí fit na vlastnosti kapalné a tuhé fáze, který lze popř. kombinovat s *ab initio* výpočty elektrostatických potenciálů.

Z historického hlediska se někdy hovoří o třech generacích silového pole. První generace jednoduchých párových a převážně harmonických potenciálů byla vyvinuta kolem r. 1970 a

osvědčila se k určování struktur chemických systémů, při kterém je nutné znát dobře pouze okolí globálního minima na potenciálním povrchu. Druhá generace, vyvinutá kolem r. 1980, vychází z přesnějších experimentů i výpočtů a používá některé nepárové členy. Dosahuje se tak rozumný popis potenciálové hyperplochy i v okolí minim a lze získat např. kvalitní termodynamická data. Konečně třetí generace silového pole (kolem 1990) se snaží o dobrý fit celého potenciálního povrchu a umožňuje tak modelovat i spektra. Tohoto cíle se lépe či hůře dosahuje pomocí velmi flexibilní formy fitovaného potenciálu s realistickými mnohačasticovými členy.

Značný počet badatelů se zabývá čistě fitováním experimentálních a teoretických dat na vhodný funkční tvar silového pole. Někdy se používá automatizovaný mnohadimenzionální fit pomocí metody nejmenších čtverců. Problém je, že i pro dobrý fit může celá řada parametrů nabývat nefyzikálních hodnot. Proto se často provádí "fyzikálně kontrolovaný" fit, do kterého vnášíme určitou apriorní informaci o hodnotách parametrů daného silového pole. Problémy s kvalitním fitováním silového pole jsou jedním z důvodů obliby moderních dynamických metod, které konstruují potenciál za chodu, tak jak si to dynamický problém vyžaduje (viz níže).

Empiricky se potenciál obvykle konstruuje hierarchicky z párových atom-atomových členů a popř. dalších, nepárových (tří-, čtyř- a více-časticových) termů. Typický tvar jednoduchého interakčního potenciálu, zahrnující jak intramolekulové tak intermolekulové členy, je následující:

$$V = \left\{ \sum k_i (b_i - b_0)^2 \right\} + \left\{ \sum k_i (\alpha_i - \alpha_i^0)^2 \right\} + \left\{ \sum v_i (1 + \cos(n_i \delta_i - \delta_i^0)) \right\} \quad [1]$$

$$+ \left\{ \sum 4\varepsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right) \right\} + \left\{ \sum (1/4\pi\varepsilon_0) e_i e_j / r_{ij} \right\}.$$

První (párový) člen představuje harmonický potenciál chemických vazeb, druhý (tříčasticový) člen harmonicky omezuje změny vazebných úhlů a třetí (čtyřčasticový) člen představuje periodický potenciál pro torzní (dihedrální) úhly. Zbývající dva (párové) členy jsou intermolekulové a představují van der Waalsovský člen typu Lennard-Jones a elektrostatickou interakci. Náboje v posledním členu jsou buď celočíselné (pro ionty), nebo parciální, reprezentující polaritu molekuly (dipól, kvadrupól, atd.). Někdy se ještě přidávají další členy, např. k popisu polarizační interakce nebo vodíkových vazeb, či k udržení planarity aromatických cyklů.

Výše uvedené silové pole bývá dobře použitelné pro určování struktur a termodynamických vlastností. Přesto ale trpí mnoha nedostatky. Např. vazebný harmonický člen a dihedrální člen jsou více méně historické a nepřesné. Pro zkracování a prodlužování vazeb se lépe hodí Morseho potenciál $V_{\text{Morse}}=D(1 - e^{-ax})^2$ nebo je dobré přidat anharmonické členy a členy představující vazbu s torzními a "bend" módy. Lépe než Lennard-Jonesovský člen vystihuje van der Waalsovskou slabou interakci tzv. Buckinghamův potenciál $V_{\text{Buckingham}}=D(e^{-ax} - b/x^6)$.

V určitých případech (systémy s delokalizovanými nebo nepárovými elektrony apod.) je výhodné kombinovat empirická data s určitým zjednodušeným modelem pro elektronickou interakci. Lze použít semiempirické metody jako (rozšířená) Hückelova metoda, metoda úplného zanedbání diferenciálního překryvu (CNDO), popř. metodu Diatomics-in-Molecule (DIM). Je vhodné zdůraznit, že tyto metody je třeba používat s jistou opatrností, neboť často selhávají na systémech, pro které nebyly parametrizovány. Navíc se, s výjimkou metody DIM, nehodí k popisu van der Waalsovských interakcí.

Nejobtížnější přístup spočívá v konstrukci potenciálové hyperplochy *ab initio* (z prvních principů) pomocí kvantověchemických výpočtů na Hartree-Fockově úrovni, nebo lépe se zahrnutím alespoň části korelační energie. Takové výpočty jsou, zejména pro větší systémy, velmi náročné, ne-li neproveditelné a často, vzhledem k nutným kompromisům v kvalitě metody, úroveň *ab initio* potenciálu nepředčí empirický přístup. Nespornou výhodou ovšem je, že dostáváme přímo mnohačástečkový potenciál, bez párové (popř. tříčástečkové, atd.) aproximace. Takto vypočtené body na potenciálním povrchu je možno buď nafitovat na určitý tvar potenciálu, nebo (lépe a "moderněji") počítat pouze relevantní části povrchu dynamicky, tak jak si to simulace vyžaduje (tzv. metoda výpočtu potenciálu "on the fly").

Drtivá většina simulací se odehrává na základním povrchu potenciální energie. Není vůbec jednoduché výše popsány metodami takový povrch kvalitně sestrojít. Situace je ještě mnohem složitější, pokud dynamický proces probíhá na excitovaném elektronovém povrchu, či dokonce dochází k neadiabatické vazbě mezi více elektronovými stavy. Pro popis excitovaných stavů se v principu používají obdobné metody jako pro základní stav, jen je třeba při použití *ab initio* a semiempirických metod jít za přiblížení self-konzistentního pole. Bezkonkurenčně nejobtížnější je pak výpočet vazby mezi elektronovými stavy při neadiabatických procesech. Jsou-li konstruovány adiabatické povrchy (jako např. při použití *ab initio* či některých semiempirických metod), je třeba

spočíst integrály typu $\langle \varphi_i | \nabla_{\mathbf{R}} \varphi_j \rangle$ a $\langle \varphi_i | \nabla_{\mathbf{R}}^2 \varphi_j \rangle$ (φ_i jsou elektronové vlnové funkce na jednotlivých potenciálových površích a diferenciální operátor $\nabla_{\mathbf{R}}$ působí na jaderné souřadnice), které představují kinetickou vazbu. V případě použití přibližných diabatických potenciálů (např. některé semiempirické metody) je kinetická vazba minimalizována. Na rozdíl od adiabatických povrchů zde však vzniká potenciální vazba, která se nejčastěji modeluje empiricky (gaussovská funkce či prostá konstanta v oblasti křížení hyperploch).

Příklad 3: Ukažte, že ve vztahu pro Lennard-Jonesovský interakční člen (rovnice [1]) platí:
a) $-\varepsilon$ je hloubka potenciálového minima, b) $r=\sigma$ je bod, kde se potenciál rovná nule. Jaká je hodnota souřadnice (v jednotkách σ) v potenciálovém minimu? Jaká síla (v jednotkách ε) působí mezi částicemi v bodě $r=\sigma$?

Návod: Zkuste derivovat.

3. Základy klasické molekulové dynamiky

3.1 Numerická řešení pohybových rovnic

Klasická molekulová dynamika simuluje klasický pohyb atomů v daném silovém poli (interakčním potenciálu). Klasické pohybové rovnice pro studovaný polyatomický systém můžeme zapsat buď podle Newtona jako:

$$d\mathbf{r}_i/dt = \mathbf{p}_i/m_i, \quad [2a]$$

$$d\mathbf{p}_i/dt = -\nabla_{\mathbf{r}_i}V = \mathbf{f}_i, \quad [2b]$$

nebo obecněji v Hamiltonově

$$dq_k/dt = \partial H/\partial p_k, \quad [3a]$$

$$dp_k/dt = -\partial H/\partial q_k, \quad [3b]$$

či Lagrangeově

$$d/dt \{ \partial L/\partial (dq_k/dt) \} - \partial L/\partial q_k = 0, \quad [4a]$$

$$L = T - V \quad [4b]$$

tvaru. Ve výše uvedených rovnicích \mathbf{r}_i , \mathbf{p}_i , \mathbf{f}_i a m_i jsou kartézské souřadnice, hybnosti, síly a hmotnosti, V je celkový potenciál, q_k a p_k jsou zobecněné souřadnice a hybnosti, H je hamiltonián a L lagrangeián pro daný problém.

Vzhledem k tomu, že v druhé části přednášky se budeme zabývat kvantovou dynamikou, ukážeme si ještě, že klasické pohybové rovnice lze také napsat ve tvaru, který je analogický kvantové Schrödingerově rovnici (nevystupuje v něm ovšem Plankova konstanta \hbar). Jde o tzv. Liouvilleovu formulaci klasické mechaniky: $i\partial\Gamma/\partial t = \mathcal{L}\Gamma$, kde $\Gamma = [\mathbf{q}, \mathbf{p}]$ je vektor

souřadnic a hybností a $L = i\{\dots, H\} = i(\sum_k \partial H/\partial p_k \partial/\partial q_k - \partial H/\partial q_k \partial/\partial p_k)$ je Liouvilleův operátor (symbol $\{\}$ značí Poissonovu závorku).

Podívejme se nyní na metody numerického řešení Newtonových rovnic (vztahy [2a, 2b]). (Obdobně lze řešit i pohybové rovnice v Hamiltonově či Lagrangeově tvaru.) Přímocharé řešení pohybových rovnic představuje metoda konečných diferencí, kdy řešení v čase $t+\delta t$ dostáváme pomocí řešení v čase t a určitého algoritmu, nazývaného propagátor. Naivní řešení Newtonovy diferenciální rovnice druhého řádu vypadá následovně:

$$\mathbf{r}(t+\delta t) = \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{v}(t) + 1/2 \delta t^2 \mathbf{a}(t), \quad [5]$$

kde $m_i \mathbf{a} = d\mathbf{p}_i/dt = \mathbf{f}_i$. Proč je vztah 5 naivní a numericky nepoužitelný? Předpokládá totiž, že rychlosti ani zrychlení (síly) se během intervalu δt nemění, a lze je nahradit hodnotami v čase t . Tímto způsobem se ztrácí časová reversibilita řešení pohybových rovnic a dochází k velké akumulaci chyb i pro malé hodnoty δt .

Naštěstí je poměrně jednoduché algoritmus pomocí konečných diferencí symetrizovat v čase. Nejpoužívanější, tzv. Verletova metoda je založena na Taylorově rozvoji souřadnic do druhého řádu vpřed a vzad v čase:

$$\mathbf{r}(t+\delta t) = \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{v}(t) + 1/2 \delta t^2 \mathbf{a}(t) + \dots, \quad [6a]$$

$$\mathbf{r}(t-\delta t) = \mathbf{r}(t) - \delta t \mathbf{v}(t) + 1/2 \delta t^2 \mathbf{a}(t) - \dots \quad [6b]$$

Sečtením těchto dvou rovnic dostáváme výsledný vztah

$$\mathbf{r}(t+\delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t-\delta t) + \delta t^2 \mathbf{a}(t), \quad [6c]$$

kde zrychlení \mathbf{a} je dáno druhým Newtonovým zákonem (rovnice [2b]). V rovnici [6] nevystupují explicitně rychlosti, dají se však získat odečtením vztahu [6a] od [6b]:

$$\mathbf{v}(t) = \{\mathbf{r}(t+\delta t) - \mathbf{r}(t-\delta t)\}/(2\delta t). \quad [7]$$

V programech se často používá modifikace Verletovy metody, která explicitně obsahuje rychlosti a nazývá se algoritmus "skákájící žáby" (angl. "leap-frog", jde údajně o tělocvičný úkon, kdy jeden cvičenec skáče přes záda druhého):

$$\mathbf{r}(t+\delta t) = \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{v}(t+1/2 \delta t) , \quad [8a]$$

$$\mathbf{v}(t+1/2 \delta t) = \mathbf{v}(t-1/2 \delta t) + \delta t \mathbf{a}(t) . \quad [8b]$$

Jiná třída algoritmů je založena na metodě prediktor-korektor a do oblasti počítačových simulací byla zavedena Gearem. V prvním kroku (prediktor) se odhadnou nové souřadnice, rychlosti, zrychlení a derivace zrychlení (algoritmus 4. řádu):

$$\mathbf{r}^p(t+\delta t) = \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{v}(t) + 1/2 \delta t^2 \mathbf{a}(t) + 1/6 \delta t^3 \mathbf{b}(t) + \dots \quad [9a]$$

$$\mathbf{v}^p(t+\delta t) = \mathbf{v}(t) + \delta t \mathbf{a}(t) + 1/2 \delta t^2 \mathbf{b}(t) + \dots \quad [9b]$$

$$\mathbf{a}^p(t+\delta t) = \mathbf{a}(t) + \delta t \mathbf{b}(t) + \dots \quad [9c]$$

$$\mathbf{b}^p(t+\delta t) = \mathbf{b}(t) + \dots . \quad [9d]$$

V nové odhadnuté geometrii se pak spočte oprava k zrychlení (přesné zrychlení \mathbf{a}^c je přitom dáno jako síla dělená hmotností):

$$\Delta \mathbf{a}(t+\delta t) = \mathbf{a}^c(t+\delta t) - \mathbf{a}^p(t+\delta t) . \quad [10]$$

Tato oprava je pak použita v druhém kroku (korektor) k určení nových, opravených souřadnic, rychlostí, atd.

$$\mathbf{r}^c(t+\delta t) = \mathbf{r}^p(t+\delta t) + c_0 \Delta \mathbf{a}(t+\delta t) \quad [11a]$$

$$\mathbf{v}^c(t+\delta t) = \mathbf{v}^p(t+\delta t) + c_1 \Delta \mathbf{a}(t+\delta t) \quad [11b]$$

$$\mathbf{a}^c(t+\delta t) = \mathbf{a}^p(t+\delta t) + c_2 \Delta \mathbf{a}(t+\delta t) \quad [11c]$$

$$\mathbf{b}^c(t+\delta t) = \mathbf{b}^p(t+\delta t) + c_3 \Delta \mathbf{a}(t+\delta t) . \quad [11d]$$

Konstanty c_0 až c_3 jsou optimalizovány tak, aby algoritmus byl maximálně přesný a stabilní (samozřejmě $c_2 = 1$, dále se dá ukázat, že optimální volbu představuje $c_0 = 1/6$, $c_1 = 5/6$ a $c_3 = 1/3$).

Jiné, přesnější algoritmy, jako např. metoda Runge-Kutta se obvykle nepoužívají, neboť vyžadují v každém kroku několikanásobný výpočet zrychlení (sil), což je výpočetně velmi drahé. Časový krok δt je nutno volit tak, aby metoda byla stabilní. Znamená to, že musí být kratší, než typický čas nejrychlejších procesů v systému; obvykle se volí krok 1-5 fs.

Jakými kritérii se tedy řídíme při výběru optimálního algoritmu pro danou úlohu? Kritérií je několik, zmiňme alespoň ta hlavní. Předně chceme, aby klasický propagátor byl rychlý a kladl malé nároky na počítačovou paměť. Vzhledem k tomu, že cca 95% výpočetního času se stráví výpočtem sil (tj. derivací potenciálu vzhledem k souřadnicím atomů), je, jak již bylo výše zmíněno, zásadní, aby algoritmus počítal sílu v každém časovém kroku jen jednou. Neméně důležité je, aby algoritmus byl numericky stabilní, a tedy umožňoval použití co nejdelšího časového kroku. Dále bychom si samozřejmě přáli, aby se simulovaná trajektorie co nejméně lišila od té "skutečné". Bohužel numerické chyby při propagaci klasických částic prakticky vždy způsobují po určitém čase exponenciální divergenci od přesného řešení. Toto je samozřejmě problém pro dlouhé dynamické studie, kde je třeba volit co nejpřesnější algoritmus. Naštěstí se často velký díl této chyby vyhladí tím, že obvykle průměrujeme přes sadu (exponenciálně divergujících) trajektorií. Pokud provádíme simulaci pouze k získání termodynamické informace, je situace ještě růžovější, neboť exponenciální divergence nevádí, pokud trajektorie dostatečně kvalitně vzorkují statistický soubor. V praxi se ukazuje, že většinou stačí pokud algoritmus dostatečně přesně zachovává veličiny, které se zachovávat mají, zejména celkovou energii. Konečně od kvalitního algoritmu požadujeme, aby byl jednoduchý a šlo jej lehce naprogramovat.

V praxi se nejčastěji používá jedna z variant Verletovy metody nebo Gearův prediktor-korektor. Srovnáme-li tyto dva přístupy, je první bezpochyby jednodušší a má několikrát menší nároky na počítačovou paměť. Při použití dostatečně krátkého časového kroku je ale Gearova metoda přesnější, a její řešení tedy pomaleji diverguje od skutečné trajektorie. Naopak při použití delšího časového kroku je Verletův algoritmus stabilnější. Hodí se tedy pro masivní výpočty (velké systémy), kdy nám nejde o velkou přesnost trajektorií (termodynamické vlastnosti).

V poslední době se stala módní otázka, zda je klasický propagátor symplektický. Co to znamená? Symplektický propagátor je takový, který přesně zachovává "objem" v konfiguračním prostoru, tj. produkt $dq \times dp$. Ukazuje se, že symplektické operátory vykazují obecně lepší dlouhodobou stabilitou než nesymplektické. Není těžké ukázat (pokud to ale zkusíte za domácí úkol,

zjistíte, že tak triviální to zase není), že Verletův algoritmus je, zatímco Gearův algoritmus není symplektický.

Příklad 4: Ukažte, že Verletův algoritmus je matematicky ekvivalentní algoritmu "skáčící žáby". Jaké jsou numerické výhody algoritmu "skáčící žáby"?

Návod: Eliminujte rychlosti ze vztahu [8].

3.2 Periodické okrajové podmínky a interakční "cutoff"

S obvyklým silovým polem (rovnice [1]) se dnes běžně studují systémy s 1000 - 10000 atomy. To je většinou dostatečné pro izolované systémy (molekuly, klastry), ne však pro modelování kondenzované fáze. Abychom se vyhnuli nepřekonatelným potížím spojeným se simulací řádově 10^{23} atomů např. roztoku, zavádíme často aproximaci nazývanou periodické okrajové podmínky (angl. "periodic boundary conditions"). Znamená to, že konečný systém, který jsme schopni výpočetně zvládnout, "uzavřeme" do centrální krychle (nebo jiného tělesa, kterým lze s replikami zcela vyplnit prostor) a obklopíme jej nekonečnou sadou identických těles. Během simulace se pohybují atomy v replikovaných krychlích shodně s atomy v centrální krychli. Atomy mohou opouštět jednotlivé krychle; přitom vždy ekvivalentní atomy vstoupí do krychle z opačné strany. Klíčem k použitelnosti této metody je tzv. konvence nejbližšího obrazu (angl. "minimum image convention"). Podle té se pro každou částici centrální krychle počítá interakce pouze s nejbližšími neekvivalentními sousedy. Tito sousedé leží buď přímo v centrální krychli nebo v sousedních tělesech. Takto se výpočetní náročnost simulace kondenzované fáze redukuje pro párový potenciál na $N(N-1)/2$, kde N je počet částic v centrální krychli.

Výpočet lze dále zjednodušit tím, že zcela zanedbáme nebo pouze přibližně zahrneme interakce mezi atomy vzdálenými od sebe více než je určitá mez (interakční "cutoff"). Přitom je třeba rozlišit mezi krátkodosahovými interakcemi, které vyhasínají rychleji než $1/r^d$, kde d je dimenze prostoru (obvykle $d=3$, pokud zrovna nestudujeme povrchy či linární řetízky molekul), a interakcemi dlouhého dosahu, jejichž intenzita klesá pomaleji než $1/r^d$. Např. Lennard-Jonesovské interakce, které s rostoucí vzdáleností velmi rychle slábnou (jako $1/r^6$), lze velmi dobře zanedbat již

pro vzdálenosti větší než několiknásobek interakčního minima. Naproti tomu Coulombické interakce vyhasínají velmi pomalu (jako $1/r$ pro interakci náboj-náboj, $1/r^2$ pro náboj-dipól a $1/r^3$ pro dipól-dipól) a obvykle je nelze jednoduše pro větší vzdálenosti zanedbat.

Při použití periodických okrajových podmínek lze Coulombovské interakce přibližně vysčítat pomocí tzv. Ewaldovy sumace. Tato metoda nejprve "odstíní" všechny náboje v centrální krychli pomocí umělých gaussovských nábojových distribucí s opačnými znaménky náboje a se středem distribuce v místě reálného náboje. Takto získáme coulombovské pole, které velmi rychle (exponenciálně) vyhasíná, a lze tedy použít interakční "cutoff". Nakonec se získá původní Coulombovské pole přidáním gaussovských nábojových distribucí se stejnými znaménky jako původní náboje. Interakce těchto gaussovských distribucí podél celé periodické mřížky je pak vysčítána pomocí Fourierovy transformace. Není těžké nahlédnout smysl výše uvedeného triku s gaussovskými distribucemi. Zatímco fourierovský obraz reálných nábojových distribucí, tj. δ -funkcí se skládá z nekonečného množství stejně významných komponent (tzv. bílý šum), fourierovský obraz gaussovské distribuce je opět Gaussovo rozložení, které je poměrně kompaktní a dobře popsáno malým množstvím komponent.

Pokud studovaný systém neobsahuje náboje, ale vyšší multipóly (např. dipóly), je možné vliv vzdálenějšího elektrického pole zahrnout také pomocí metody reakčního pole. Centrální systém je umístěn do sférické kavity v dielektrickém kontinuu o permitivitě ϵ . Toto kontinuum vytváří v kavitě pole, které je úměrné vektorové sumě dipólů v kavitě. Celková elektrostatická interakce je pak dána jako součet explicitních interakcí dipólů v kavitě a interakce dipólů s výše uvedeným elektrickým polem kavity. Metoda reakčního pole má několik slabých míst - např. permitivita kontinua je *ad hoc* parametr a metoda vykazuje značné umělé fluktuace spojené s pohybem molekul přes hranici kavity. Naštěstí výsledky obvykle nebývají příliš citlivé na konkrétní hodnotu permitivity kontinua a fluktuacím lze předejít umělým zeslabením interakce částice přibližující se hranici kavity s ostatními atomy.

Závěrem je třeba zmínit problémy, které aproximace periodických okrajových podmínek přináší. Zejména je to umělá periodicitu odpovídající velikosti centrální krychle. Naštěstí pro dostatečně velkou centrální krychli a dostatečně rychle vyhasínající interakce je vliv této umělé periodicity velmi malý. Druhým problémem je nemožnost studovat korektně jevy, které jsou

spojeny s rozměry převyšujícími velikost centrální krychle (kolektivní módy - fonony, šokové vlny, velké fluktuace spojené s fázovými přechody).

Příklad 5: "Naprogramujte" periodické okrajové podmínky a konvenci nejbližšího obrazu.

Návod: Má-li částice setrvat v centrální krychli, musí být velikost všech složek polohového vektoru menší než polovina délky centrální krychle. Při použití konvence nejbližšího obrazu je opět vzdálenost mezi interagujícími částicemi menší než polovina délky centrální krychle.

Příklad 6: V jaké vzdálenosti (v jednotkách σ) lze již zanedbat Lennard-Jonesovskou interakci, tj. kde je tato interakce již menší než 0.1% hodnoty v minimu? Jak velká je v této vzdálenosti Coulombovská interakce? Jaký je maximální "cutoff", který je konsistentní s použitím konvence minimálního obrazu s centrální krychlí o hraně L ?

Návod: Pro Lennard-Jonesovskou interakci ve velkých vzdálenostech uvažujte ve vztahu [1] pouze člen úměrný $1/R^6$. Proč?

3.3 Přejít ke kanonickému souboru

Newtonovské pohybové rovnice vedou k zachování celkové energie systému. Během simulace se tedy pohybujeme po hyperploše celkové energie - generujeme mikrokanonický soubor. Při použití periodických okrajových podmínek navíc zůstává zachován objem centrální krychle. Avšak jen velmi rychlé fyzikální a chemické procesy probíhají zhruba bez interakce s okolím. V mnoha jiných případech je třeba uvažovat tepelnou a tlakovou výměnu s "lázní". Je možné simulovat systém s konstantní teplotou a popřípadě také tlakem, tj. kanonický soubor, pomocí molekulové dynamiky? Na první pohled se zdá, že to možné není, přinejmenším ne bez použití hrubého násilí. V následujících řádcích se pokusíme ukázat, že pomocí celkem jemných triků lze modelování kanonického souboru velmi dobře dosáhnout.

Existuje několik numerických metod, jak řešení Newtonovských rovnic "vnutit" konstantní teplotu. Podle ekvipartičního teorému je teplota spjata s kinetickou energií částic, otázka tedy zní, jak kontrolovat kinetickou energii. Nejjednodušší je v každém kroku přeskálovat rychlosti faktorem $(T/\tau)^{1/2}$, kde T je požadovaná a τ aktuální teplota. Naneštěstí tato metoda skutečně představuje hrubé násilí a generované trajektorie se velmi liší od Newtonovských. Mnohem "fyzikálnější" je čas od času přeskálovat rychlost jedné z částic na rychlost vybranou z Maxwell-Boltzmannova rozložení pro teplotu T . Tato metoda vlastně simuluje srážky s částicemi teplotní

lázně. Jako volný parametr v této metodě funguje frekvence srážek. Bude-li příliš malá, budeme pozorovat velké fluktuace teploty (v limitě nekonečné doby mezi srážkami se dostaneme zpět k mikrokanonickému souboru). Příliš velká frekvence srážek naopak narušuje dynamiku a kanonické vzorkování konfiguračního prostoru. Byť existují jistá pravidla, jak srážkovou frekvenci volit, často neúspěšnější bývá metoda chyb a omylů.

Rigoroznější přístup představuje zahrnutí teplotního rezervoáru přímo do pohybových (Lagrangeových) rovnic jako další stupeň volnosti. Pomocí vhodné volby tohoto stupně volnosti (tzv. teplotní setrvačnosti) lze přesně generovat kanonický soubor. Bez uvádění dalších podrobností zmiňme, že k tomuto je třeba přejít k Hamiltonovskému nebo Lagrangeovu formalismu. Podobně jako konstantní teplotu lze modelovat i konstantní tlak, a to buď pomocí občasného přeškálování objemu nebo pomocí dalšího stupně volnosti (pístu). Kombinací metod k udržení konstantní teploty a tlaku lze přejít k v chemii nejobvyklejšímu izotermickému-izobarickému souboru. Nakonec zmiňme, že je také možné simulovat grandkanonický soubor pomocí definovaného přidávání a ubírání částic.

3.4 Neadiabatická molekulová dynamika

Pokud není splněna podmínka separace pohybu jader a elektronů (Born-Oppenheimerova aproximace), nelze metodu klasické dynamiky přímo použít, neboť pohyb elektronů je inherentně kvantový. Rigorózní přístup vyžaduje plně kvantové řešení zpřaženého pohybu jader a elektronů. Ten je však plně použitelný jen pro velmi malé modelové systémy s 1-3 jadernými stupni volnosti a pro realistické polyatomické procesy je v plenkách - do těchto skript se dostane odhadem za 3-5 let. Existují ale dobře použitelné metody, které simulují pohyb jader v podstatě klasicky, přitom však dovolují do značné míry zahrnout neadiabatické efekty. Nejznámější a nejpoužívanější je metoda "přeskoků" (angl. "surface hopping"), o které si něco málo řekneme.

V metodě přeskoků se nejprve celková vlnová funkce systému rozvine do báze adiabatických (či diabatických) elektronových funkcí, které odpovídají jednotlivým elektronovým povrchům $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \sum_j c_j(t) \varphi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R})$. V tomto vztahu nevystupuje žádná vlnová funkce pro jádra - pohyb jader je popisován v podstatě klasicky. Elektronové funkce $\varphi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ přitom závisí na souřadnicích elektronů \mathbf{r} a jen parametricky i na souřadnicích jader \mathbf{R} . Vztahy pro komplexní koeficienty c_j (jejichž čtverec udává pravděpodobnost výskytu systému na daném povrchu) se dostanou dosazením výše uvedeného vztahu do časově závislé elektronově zpřažené Schrödingerovy rovnice $i\hbar \partial \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) / \partial t = \mathbf{H} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)$, kde \mathbf{H} je celkový Hamiltonián systému elektronů a jader (při zanedbání vazebného členu druhého řádu):

$$i\hbar \partial c_k / \partial t = \sum_j c_j (V_{kj} - i\hbar \mathbf{d}_{kj} \partial \mathbf{R} / \partial t). \quad [12]$$

Při použití adiabatických povrchů plyne z definice, že potenciální vazebné členy $V_{kj} = \langle \varphi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | V | \varphi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle$ jsou identicky rovny nule, naopak při diabatickém přístupu je velmi malé kinetické zpřažení $\mathbf{d}_{kj}(\mathbf{R}) = \langle \varphi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} \varphi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle$.

Jak již bylo řečeno, v metodě "přeskoků" se jaderné souřadnice získají pomocí klasické molekulové dynamiky. Otázkou je, na kterém povrchu se má klasická dynamika odehrávat. Jak vyplývá z názvu, v metodě přeskoků klasická trajektorie dělá skoky mezi jednotlivými povrchy. Kdy

ale přeskocit? Pravděpodobnost přeskoku na povrch k je úměrná $|c_k|^2$. V metodě přeskoků se generuje náhodné číslo, které se porovná s $|c_k|^2$ a poté se rozhodne zda se přeskok uskuteční či nikoli. Pro správnou statistiku nestačí samozřejmě jediná trajektorie, je jich třeba generovat celý svazek (řádově stovky či tisíce). Ukazuje se, že existuje více algoritmů, dávajících zhruba stejné populace jednotlivých elektronových stavů, které se ovšem liší v počtu realizovaných přeskoků. Jak z praktického, tak z metodologického hlediska jsou nejvýhodnější algoritmy, které generují nejmenší nutný počet přeskoků. Nakonec ještě zmíníme, že kromě metod založených na přeskocích existují také přístupy, při kterých se klasická dynamika odehrává na "fiktivním" potenciálu, který je váhovaným průměrem skutečných elektronových hyperploch (tzv. Ehrenfestova metoda). Problémem tohoto přístupu je, že po průchodu oblastí se silnou neadiabatickou vazbou zůstává systém na "fiktivním" potenciálu místo aby se, jako v metodě přeskoků, "rozhodl" pro jeden z reálných elektronových povrchů.

Příklad 7: Odvoďte vztah [12] pro koeficienty c_k .

Návod: Využijte toho, že platí vztah $\langle \varphi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \partial \varphi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}) / \partial t \rangle = \mathbf{d}_{ij} \partial \mathbf{R} / \partial t$.

4. Analýza klasických trajektorií

Nyní se konečně dostáváme k otázce, k čemu simulace molekulové dynamiky slouží. Začneme ale trochu oklikou. Jak vypadá simulační protokol, tj. jak je třeba a správné počítačový experiment provést? Pokud nám MD simulace slouží ke vzorkování rovnovážného souboru, tj. k získání termodynamické informace, vypadá simulační protokol následovně:

generace počátečního stavu → ekvilibrace → vlastní MD → analýza.

Počáteční geometrii systému buď vytvoříme (tj. "rozumně" odhadneme), nebo lépe získáme pomocí minimalizace odhadnuté geometrie. Rychlosti pak obvykle přiřadíme tak, aby odpovídaly Maxwell-Boltzmannovskému rozložení při požadované teplotě. Protože takto připravený systém není v rovnovážném stavu, je nutné provést ekvilibraci pomocí kratšího MD běhu. Rovnovážený soubor poté vzorkujeme během vlastní MD simulace a provedeme analýzu výsledků.

Pokud modelujeme určitý dynamický (nerovnovážený) proces, jako např. průběh chemické reakce, vypadá simulační protokol jinak:

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

Protože pro studium dynamického procesu nemá obvykle jediná trajektorie prakticky žádnou výpovědní hodnotu, je třeba simulovat řadu trajektorií a výsledky přes tyto trajektorie zprůměrovat. Sada počátečních stavů (tedy souřadnic a rychlostí všech částic) se přitom volí tak, aby co nejlépe odpovídala jejich rozložení při skutečném (nebo možném) experimentu. Pro každý počáteční stav se pak generuje MD trajektorie dostatečně dlouhá, aby pokryla studovaný proces. Nakonec se provede analýza výsledků (viz níže).

Stejně jako počáteční podmínky, i druh analýzy výsledných trajektorií závisí na povaze procesu a systému, který studujeme. V následujících dvou podkapitolách načrtneme způsoby provádění dynamické a statistické analýzy trajektorií.

4.1 Dynamická analýza

Přímočará a nejjednodušší dynamická analýza klasických trajektorií spočívá v jejich "okometrickém" studiu, kdy se podíváme kam a s jakou rychlostí se jednotlivé atomy pohybují. Takto zjistíme, jak se během simulace mění geometrické struktury (meziatomové vzdálenosti, vazebné úhly, atd.) a jaké energetické změny (potenciální a kinetické energie) tyto dynamické procesy provázejí. Často, zejména při studiu velkých systémů, je tato informace příliš detailní a je rozumné ji do určité míry "zhrubit". V této souvislosti je velmi užitečný koncept distribučních funkcí. Nejjednodušší a nejpoužívanější z nich, párová radiální distribuční funkce $g_{AB}(R)$ nám udává s jakou pravděpodobností najdeme v daném čase atomy typu A a B ve vzdálenosti R:

$$g_{AB}(R) = 1/(4\pi R^2 N^2) \sum_A \sum_B \delta(R - R_{AB}). \quad [13]$$

Druhý koncept, který zavedeme, se týká časové korelační funkce

$$C_{AB}(t) = \langle A(t) \cdot B(0) \rangle, \quad [14]$$

kteřá udává jak změna veličiny A v čase t souvisí se změnou veličiny B v čase $t=0$. Symbol $\langle \rangle$ zde značí středování přes sadu trajektorií (pokud pro daný systém generujeme více než jednu trajektorii). Speciálním případem korelační funkce je tzv. autokorelační funkce:

$$C_{AA}(t) = \langle A(t) \cdot A(0) \rangle. \quad [15]$$

Význam korelačních funkcí spočívá nejen v tom, že dávají představu, jak spolu různé veličiny dynamicky souvisí (tj. např. jak v čase vyhasíná vazba mezi fyzikálními veličinami), ale také v tom, že prostřednictvím Fourierovy transformace z časového do frekvenčního prostoru přímo souvisí s měřitelnými spektry.

Příklad 8: Jak vypadá radiální distribuční funkce ideálního plynu? Jaký je kvalitativní tvar radiální distribuční funkce Lennard-Jonesovské ($\sigma = 3 \text{ \AA} = 0.3 \text{ nm}$) kapaliny a krystalu?

Návod: Použijte definici ideálního plynu.

Příklad 9: Víte, že pro váš systém se rychlostní autokorelační funkce chová jako $\sin(\omega t)$. Jaké je vibrační spektrum tohoto systému? Jak by mohl takový systém vypadat? Co když se autokorelační funkce chová jako $\exp(-at^2) \times \sin(\omega t)$?

Návod: Vzpomeňte na vlastnosti Fourierovy transformace.

4.1 Statistická analýza

V mnoha případech se časová informace, kterou klasické trajektorie poskytují, přímo nepoužívá. Místo toho se trajektorie používají ve smyslu vzorkování statistického souboru, nutného k určení termodynamických vlastností systému. Tiše se přitom předpokládá, že pro studovaný systém platí ergodický teorém, tj. že středování přes trajektorie v čase je ekvivalentní středování přes soubor. Je dobré si uvědomit, že pro mnohé systémy ergodický teorém platit nemusí a nebo je dobře splněn jen pro extrémně dlouhé trajektorie. Problémové jsou typicky systémy, které mají těžko dostupné "izolované" oblasti v konfiguračním prostoru (na energetické hyperploše mají, poeticky řečeno, údolíčka sevřená ze všech stran horskými masívy), které jsou jen zřídka "navštíveny" klasickými trajektoriami. Statistickou informaci lze také přímo získat pomocí metody Monte Carlo, která je jednodušší a rychlejší, neboť nevyžaduje "drahý" výpočet sil. Ukazuje se však, že v mnoha případech molekulová dynamika vzorkuje konfigurační prostor lépe než Monte Carlo.

Jako první výsledek takové simulace dostaneme zprůměrované hodnoty geometrických struktur, jako jsou vazebné délky, úhly, dihedrály, mezimolekulové vzdálenosti, atd. Dalšími studovanými veličinami jsou stejně jako v předcházející podkapitole distribuční a korelační funkce. Poznamenejme, že korelační funkce nelze získat z Monte Carlo simulace, která explicitně neobsahuje čas, další důvod proč použít metodu MD. Středování se nyní provádí přes danou trajektorii (ergodický teorém) a výsledné distribuční funkce a spektra získané z korelačních funkcí jsou nyní stacionární, a ne dynamické. Typickým příkladem je rychlostní autokorelační funkce $\langle \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle$. Její Fourierovská transformace je úměrná hustotě vibračních módů v daném

harmonickém systému. Pro anharmonické systémy platí tento vztah jen přibližně. Chceme-li modelovat i intensity vibračních spekter, je třeba Fourierovsky transformovat autokorelační funkci dipólového momentu.

S jistou dávkou nadsázky lze říci, že klasická trajektorie nám dává úplnou statisticky mechanickou informaci o systému a umožňuje tudíž kompletní termodynamickou analýzu. V praxi je limitujícím faktorem skutečnost, že rozumně dlouhé klasické trajektorie neovzorkují dostatečně přesně celý konfigurační prostor (na energetické hyperploše preferují údolí před horskými štíty) a naše znalost partiční funkce pak nemusí být dostatečná.

Při studiu stability systémů a struktur při teplotách větších než 0 K se klíčovou veličinou stává nikoli celková potenciální energie, ale volná energie, která obsahuje také entropickou složku (v kanonickém souboru $\Delta G = \Delta E - T\Delta S$). Pro porozumění danému procesu je proto důležité znát změnu volné energie, která daný proces provází. Výpočty změn volné energie jsou obecně velmi složité, neboť vyžadují extenzivní vzorkování konfiguračního prostoru. To je zřejmé ze vztahu mezi volnou energií a partiční funkcí Z v kanonickém souboru

$$G = -kT \ln Z, \quad [16a]$$

kde

$$Z = (8\pi^2 V)^{-N} \int \exp(-E(\mathbf{x})/kT) d\mathbf{x}. \quad [16b]$$

K získání partiční funkce je třeba vzorkovat nejen oblasti s nízkou potenciální energií, kde se obvykle kanonické trajektorie pohybují, ale i získat informaci o energeticky vysoko ležících konfiguracích. Do jisté míry lze výpočet partiční funkce obejít a k vypočtení změn volné energie použít tzv. poruchovou metodu volné energie. Počítáme-li změnu volné energie ze stavu A do stavu B, měníme po malých krocích Hamiltonián z H_A na H_B pomocí parametru $\lambda \in \langle 0,1 \rangle$:

$$H_\lambda = \lambda H_A + (1 - \lambda) H_B. \quad [17]$$

Změna volné energie je pak dána jako součet malých příspěvků

$$\Delta G = \sum G_{\lambda} , \quad [18]$$

kde

$$G_{\lambda} = (-1/kT) \ln \langle \exp(-H_{\lambda}/kT) \rangle . \quad [19]$$

Existuje i jiná metoda výpočtu změn volné energie, tzv. metoda termodynamické integrace, vycházející ze vztahu $\Delta G = \int_0^1 \delta G(\lambda)/\delta \lambda \, d\lambda$. Dá se ukázat, že malá (infinitesimalní) změna volné energie se pak rovná změně prosté potenciální energie.

Příklad 10: Jak velká je změna volné energie spojená se solvatací molekuly etanu ve vodě? Víte, že pro solvataci methanu je $\Delta G = 2$ kcal/mol a že simulace volné energie dává pro "přeměnu" methanu v ethanu ve vodě změnu solvatační volné energie 0.2 kcal/mol.

Návod: Vemte v úvahu, že volná energie je stavová veličina.

5. Budoucnost klasické molekulové dynamiky

Aparát klasické molekulové dynamiky je dnes dobře vybudován, přesto existuje řada palčivých problémů, které ještě čekají na uspokojivé vyřešení. První a zřejmě nejdůležitější problém jde do jisté míry za hranice počítačových simulací a týká se kvality interakčních potenciálů. Okřídlený výrok anonymního klasika (který raději nebudeme překládat) - "No matter how fancy your simulation may be, with such a lousy potential the result can hardly be anything but sh.. .", je třeba brát se vší vážností.

Odhadem 99% publikovaných simulací používá lokální kvadratické intramolekulové potenciály pro zkracování-prodlužování a ohýbání vazeb spolu s párovými atom-atomovými intermolekulovými členy (viz vztah [1]), přestože dnes již spíš víme než tušíme, že mnoho vazeb není ani přibližně harmonických a hlavně že většina mezimolekulových interakcí není párově aditivní. O této neaditivitě přinesly kvalitativní důkazy již poměrně nepřesné experimenty v kondenzované fázi, které dnes kvantitativně potvrzují velmi přesná spektroskopická měření ve velikostně rozlišených klastrech.

Opravy na anharmonicity vazeb je poměrně obtížné modelovat, neboť srovnání s experimentem vyžaduje poměrně složitý kvantový výpočet (krátce se o takových výpočtech zmíníme v 9. kapitole). Zahrnutí nepárových členů zase vyžaduje jistou představu o analytickém tvaru těchto interakcí, což je pro některé členy (výměnná energie) velmi obtížné. Přesto se již první vlašťovky v podobě potenciálů zahrnujících např. polarizační nebo nepárové disperzní členy objevují.

Zcela jiný přístup k tomuto problému představují metody, které rezignují na snahu "uvařit" analytický tvar potenciálu a místo toho generují body na energetické hyperploše tak, jak to simulace vyžaduje ("on the fly"), pomocí *ab initio* (nebo semiempirických) kvantově chemických metod. Tento přístup, který je velmi slibný, byť výpočetně obvykle extrémně náročný, se nazývá *ab initio* molekulová dynamika..

Druhý vážný problém současných simulací souvisí s jejich délkou, respektive krátkostí. Při typickém časovém kroku 1 fs nelze pro větší systémy ani na nejrychlejších počítačích udělat o mnoho více než 1 000 000 - 100 000 000 kroků. Navíc všechny numerické propagátory trpí tím, že

akumulují chyby a jen obtížně umožňují extrémně dlouhé simulace. Prakticky jsme tedy limitováni řádově stovkami nanosekund a celou plejádu procesů, které se odehrávají na mikrosekundové a delší časové škále, nelze takto popsat.

Existují metody, které umožňují "zamrznout" velmi rychlé vazebné vibrace a tak zvětšit asi o řád časový krok. Jiná možnost zvaná "hierarchické časové kroky" (angl. "multiple time steps") spočívá v tom, že silné interakce se propagují s kratším a slabé s delším časovým krokem. Konkrétně, krátkodosahové (obvykle odpudivé) interakce, kterých je méně, ale generují velké síly, vyžadují krátký krok, zatímco dlouhodosahové (obvykle přitažlivé) interakce, kterých je mnoho, generují malé síly, a je proto možné ušetřit mnoho výpočetního času prodloužením kroku. Úplnou novinkou je přístup, který variačně najde "správnou" trajektorii mezi daným počátečním a konečným bodem ve fázovém prostoru s časovými kroky (či spíše skoky) až několik nanosekund. Nevýhodou této metody ovšem je, že musíme znát konečný stav systému. Zcela jiný přístup rezignuje na detailní interakce a zavádí náhodnou a třecí sílu jako jakési střední interakce. Takto je možné provádět velmi dlouhé simulace, ovšem ztráta detailního popisu dynamiky velmi často činí tuto Langevinovu či Brownovskou dynamiku nepoužitelnou.

Nakonec již od 30. let víme, že příroda nebo alespoň velká část mikrosvěta je kvantová, klasické simulace tedy nemohou být konečnou odpovědí v případech, kdy nelze zanedbat kvantové efekty. Tomuto problému jsou věnovány následující kapitoly.

6. Kvantová dynamika

6.1 Úvod

Zatímco klasická molekulová dynamika, jejíž počátky sahají do 50. let, začíná již dnes být skutečně "klasickou" disciplínou, o kvantově dynamických simulacích se toto rozhodně říci nedá. Kvantové jevy sice byly objeveny a analyticky popsány již začátkem století, k simulacím časového vývoje komplexních vlnových balíků se však až do 80. let nedostávalo toho pravého "know how". O dramatickém vývoji metodiky v posledních 15 letech budeme mluvit v následujících kapitolách.

Pojďme ale nyní společně kousek za obecné prohlášení, že často nelze kvantové efekty spojené s pohybem atomů a molekul zanedbat. Kdy tedy nejsou atomy tak úplně ty krásné barevné kuličky, letící sem či tam, jak se nám to snaží sir Newton a grafické výstupy programů pro molekulovou dynamiku nakukat? Kvalitativně existují dvě takové oblasti - první zahrnuje situace, kdy se atomy inherentně chovají kvantově, druhá případy, kdy (více či méně klasické) atomy interagují s kvantovými objekty.

Měřítkem "kvantovosti" objektu je jeho de Broglieova vlnová délka

$$\lambda = 2\pi\hbar/(2mE)^{1/2}, \quad [20]$$

kde \hbar představuje Planckovu konstantu. Přesněji, v našem textu symbolizuje \hbar původní Planckovu konstantu h dělenou 2π , obvykle označovanou "h s pruhem". Ihned vidíme, že čím studenější (menší kinetická energie E) a lehčí (menší hmota m), tím bude systém kvantovější. Dobrým příkladem je vodík či helium v prostředí kryogenních klastrů či matic. Ukazuje se ale, že i mnohem těžší atomy se při teplotách nižších než řádově desítky Kelvinů již nechovají zcela klasicky. V molekulových systémech je nejčastějším projevem tohoto kvantového chování existence nulových kmitů a tunelování, které mohou mít zásadní význam pro dynamiku zejména slabě vázaných systémů. Navíc přenos energie z módu na mód je oproti klasické představě díky kvantizaci značně změněn a vibrující atomy se nacházejí jinde než předpovídá klasický oscilátor.

I atomy, které se jinak více méně spořádaně pohybují po newtonovských trajektoriích, se při interakci s kvantovými objekty začnou chovat "tak nějak divně". Dobrým příkladem je interakce mezi pohybem jader a (samozřejmě kvantových) elektronů při porušení Born-Oppenheimerovy separace, ke které dochází např. v oblastech křížení nebo vyhnutého křížení elektronických hyperploch. Vlnový charakter elektronů má za následek, že v oblastech silné neadiabatické interakce se i na pohybu jader projeví typické kvantové efekty jako interference.

Další příklad se týká spektroskopických měření. Byť by se i atomy chovaly téměř klasicky, spektroskopie je "kvantové oko", citlivé nejen na amplitudu, ale i na fázové poměry vibrační vlnové funkce. Fázová informace přitom v klasickém popisu zcela chybí.

Příklad 11: Určete deBroglieovu vlnovou délku těchto objektů: a) elektronu s energií 0.1 eV, b) atomu vodíku s energií 0.001 eV, c) Posluchače o váze 80 kg, dobíhajícího na přednášku rychlostí 5 m/s. Diskutujte kvantovost/klasičnost těchto tří objektů.

Návod: Vyjděte ze vztahu [20]. Pozor na převody jednotek!

6.2 Numericky přesné řešení časové Schrödingerovy rovnice

Numerické řešení časové Schrödingerovy rovnice $i\hbar \partial\psi/\partial t = \mathbf{H}\psi$ pro pohyb jader má dvě části. První spočívá v diskrétní reprezentaci vlnové funkce ψ , druhá zahrnuje vlastní propagaci vlnové funkce v čase. Existují dva základní způsoby jak vlnový balík (vlnový balík ve vibrační dynamice značí prostorově omezenou vlnovou funkci) diskretizovat - rozvoj do báze a rozvoj na mřížce bodů (angl. "grid"). Matematický purista přitom může reprezentaci na mřížce označit za rozvoj do báze prostorových δ -funkcí.

Standardní báze, jako je báze vlastních funkcí harmonického oscilátoru $\Phi_n(x) = \exp(-x^2/2) H_n(x)$, kde H_n je n -tý Hermitův polynom definovaný jako $H_n(x) = (-1)^n (2^n n! \pi^{1/2})^{-1/2} \exp(x^2) d^n(\exp(-x^2))/dx^n$, či vlastních funkcí Morseho oscilátoru, se běžně používají pro řešení stacionárních problémů (viz 9. kapitola), pro dynamické problémy však obvykle bývají málo flexibilní. To je způsobeno tím, že vlnový balík se během dynamického procesu (např. fotodisociace) může značně posunout z počáteční oblasti a původně dobrý rozvoj do lokalizované báze se může stát zcela nevyhovující. Jakýsi mezistupeň mezi rozvojem do báze a na mřížce představují metody založené na diskrétní reprezentaci proměnné (DVR - Discrete Variable Representation). Zde se za mřížkové body berou nulové body sady ortogonálních polynomů, které zároveň představují funkce báze. Metody DVR, které se v posledních letech bouřlivě rozvíjejí, umožňují velmi efektivní numerickou integraci. Při použití pro dynamické problémy však vyžadují jistou apriorní znalost o vývoji vlnové funkce, která pak určí volbu báze. Konečně nejrobustnější přístup představuje diskretizace vlnové funkce (a potenciálu) na ekvidistantní N -dimenzionální mřížce (N je počet stupňů volnosti systému). Byť pro daný konkrétní případ toto nemusí být nutně optimální volba, pro dynamické problémy jsou mřížkové metody (angl. "grid methods") často preferovány díky své flexibilitě a spolehlivosti. Pro konstrukci správné mřížky pro daný systém a proces potřebujeme znát nebo rozumně odhadnout pouze dvě informace - dynamické prostorové meze vlnového balíku a jeho energetické meze. První informace definuje prostorový rozsah mřížky - vlnový balík nesmí ani částečně během simulace mřížku opustit. Energetická informace nám vypovídá o mezích vlnového vektoru \mathbf{k} , tedy o mezích reciproké mřížky v \mathbf{k} -prostoru (tj. v prostoru

vlnových vektorů). K vlastnostem reciproké mřížky patří, že její rozsah je úměrný převrácené hodnotě vzdálenosti dvou bodů v prostorové mřížce. Čím více energie tedy vlnový balík obsahuje, tím menší musí být vzdálenost sousedních bodů v prostorové mřížce a tím větší (pro dané meze prostorové mřížky) počet mřížkových bodů potřebujeme. Konkrétně, je-li vzdálenost mezi mřížkovými body Δx , musí pro maximální vlnový vektor platit $k_{\max} < \pi\hbar/\Delta x$. Nakonec technická poznámka: vlnová funkce v k -reprezentaci se dostane z vlnové funkce v souřadnicové reprezentaci pomocí Fourierovy transformace.

V následujících odstavcích se budeme věnovat metodám numericky přesné (tedy bez a priori aproximací) propagace vlnových balíků. Metodiky budou odvozeny pro reprezentace na mřížce, i když není těžké je zobecnit pro jiné reprezentace. Formální řešení časové Schrödingerovy rovnice:

$$i\hbar \partial\psi(t)/\partial t = \mathbf{H}\psi(t), \quad [21a]$$

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V} = \mathbf{p}^2/(2m) + \mathbf{V} = -\hbar^2/(2m) \Delta + \mathbf{V} \quad [21b]$$

lze napsat ve tvaru:

$$\psi(t+\Delta t) = \mathbf{U} \psi(t) = e^{-i\mathbf{H} \Delta t/\hbar} \psi(t). \quad [22]$$

Zde ψ je (obecně mnohadimenzionální) vibrační vlnový balík, \mathbf{H} je hamiltonián (s kinetickou \mathbf{T} a potenciální \mathbf{V} částí) a \mathbf{U} je tzv. evoluční operátor. Vztah [22] přitom platí přesně jen pro časově nezávislé hamiltoniány. Pro hamiltoniány, které explicitně čas obsahují (například při explicitním zahrnutí interakce s elektromagnetickým zářením nebo u některých aproximativních metod) lze rovnici [22] použít jen pro velmi malé hodnoty Δt , kdy lze hamiltonián považovat za časově nezávislý. Vzhledem k tomu, že exponenciálu ve vztahu [22] neumíme spočítat, není tento výraz přímo použitelný. V dalším se budeme zabývat možnostmi, jak jej použitelným učinit.

Nejjednodušší propagační metoda, zvaná metoda diferencí druhého řádu (SOD - Second Order Differences), je založena na omezeném Taylorově rozvoji evolučního operátoru

$$U = 1 - iH\Delta t/\hbar + \dots \quad [23]$$

Ukazuje se však, že takovýto rozvoj je numericky velmi nestabilní, neboť nezachovává časovou reversibilitu Schrödingerovy rovnice. Naštěstí lze metodu jednoduše symetrizovat (analogicky s klasickým Verletovým propagátorem). Ve vztahu

$$\psi(t+\Delta t) - \psi(t-\Delta t) = (e^{-iH\Delta t/\hbar} - e^{iH\Delta t/\hbar})\psi(t) \quad [24]$$

rozvineme obě exponenciely (viz rovnice [22] a rovnice k ní komplexně sdružená), čímž dostáváme výsledný propagátor

$$\psi(t+\Delta t) = \psi(t-\Delta t) - 2i\Delta t H\psi(t)/\hbar. \quad [25]$$

K odstartování tohoto propagátoru je kromě vlnového balíku v čase $t = 0$ třeba znát i jeho hodnotu v $t = -\Delta t$. Ta se obvykle získá pomocí nesymetrizované verze propagátoru.

Nakonec zbývá ukázat, jak se provede operace hamiltoniánu na vlnovou funkci, tj. $H\psi(t) = (-\hbar^2/(2m)\Delta + V)\psi(t)$. Diskretizujeme-li vlnovou funkci a potenciální část hamiltoniánu na gridu, představuje operace $V\psi(t)$ triviální násobení bod po bodu. Jinak je tomu s nelokálním laplaciánem Δ v kinetické části Hamiltoniánu. Jednou z možností je použít metodu konečných diferencí v souřadnicovém prostoru, tj. provést semilokální aproximaci $\Delta\psi(x_i,t) = (\psi(x_{i+1},t) + \psi(x_{i-1},t) - 2\psi(x_i,t))/\delta x^2$. Přesnějším, správnějším (nelokálním) a dnes nejpoužívanějším přístupem je Fourierova transformace vlnové funkce do k -prostoru, kde se laplacián redukuje na lokální násobení k^2 , následovaná zpětnou transformací. Efektivita této metody je do značné míry dána existencí kvalitních transformačních programů na bázi rychlé Fourierovy transformace (FFT). Velkou předností Fourierovy metody je, že zachovává komutační relace kvantové mechaniky $[p_x, x] = i\hbar$.

Dá se ukázat, že metoda SOD je stabilní, pokud

$$\Delta t < \hbar/E_{\max}, \quad [26]$$

kde E_{\max} je maximální hodnota ve spektru Hamiltoniánu. I tak je metoda zatížena chybou, úměrnou $(\Delta t E_{\max})^3$, která má tendenci akumulovat se v čase. Zjevným příznakem takové chyby je u delších simulací nezachování celkové normy vlnové funkce. Poněkud zrádný je fakt, že fázové poměry vlnového balíku bývají narušeny dříve, než se numerická chyba výrazněji projeví na normě.

Přesnější propagátor představuje metoda zvaná "rozdělený operátor" (angl. "split operator"). Pokusíme-li se napsat působení evolučního operátoru na vlnový balík jako

$$\psi(t+\Delta t) = U \psi(t) = e^{-iT \Delta t/\hbar} \cdot e^{-iV \Delta t/\hbar} \psi(t), \quad [27]$$

dopustíme se hrubé chyby, neboť operátory kinetické a potenciální energie spolu nekomutují. Lze ale ukázat, že následující vztahy jsou přesné do druhého řádu komutátoru T a V a je možné je ve vztahu [22] dobře použít:

$$U \psi(t) = e^{-iT \Delta t/(2\hbar)} \cdot e^{-iV \Delta t/(2\hbar)} \cdot e^{-iV \Delta t/(2\hbar)} \cdot e^{-iT \Delta t/(2\hbar)} \psi(t) \quad [28a]$$

nebo

$$U \psi(t) = e^{-iV \Delta t/(2\hbar)} \cdot e^{-iT \Delta t/(2\hbar)} \cdot e^{-iT \Delta t/(2\hbar)} \cdot e^{-iV \Delta t/(2\hbar)} \psi(t). \quad [28b]$$

Vztahy [28] vlastně představují rozdělení elementárního propagačního kroku do dvou podkroků. V prvním zanedbáme komutátor jedním způsobem, v druhém pak pořadí operátorů T a V obrátíme, čímž do značné míry kompenzujeme chybu, které jsme se v prvním kroku dopustili. Při zachování stejné přesnosti umožňuje rozdělený operátor, který navíc přesně zachovává normu vlnové funkce, použít značně delší krok než při metodě diferencí druhého řádu. Byť je totiž chyba metody rozděleného operátoru stejně jako metody diferencí druhého řádu úměrná $(\Delta t)^3$, je u první metody mnohem menší prefaktor kubické úměrnosti.

Při praktickém použití rozděleného operátoru (např. ve tvaru 28b) nejprve provedeme v souřadnicovém prostoru lokální násobení vlnové funkce exponenciálou $e^{-iV \Delta t/(2\hbar)}$. Poté převedeme vlnovou funkci (rychlou) Fourierovou transformací do prostoru k -vektorů a tam provedeme lokální

násobení exponenciálou $e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{k})\Delta t/(\hbar 2m)}$. Nakonec přejdeme zpětnou (rychlou) Fourierovou transformací opět do souřadnicového prostoru a provedeme poslední násobení $e^{-iV\Delta t/(2\hbar)}$.

Výše zmíněné metody, zvané též metody konečných diferencí (FD - Finite Differences) jsou dnes vytlačovány, kromě problémů s časově závislými hamiltoniány, mnohem přesnějšími globálními, tzv. pseudospektrálními propagátory. Globální propagátory umožňují použít velmi dlouhý časový krok (často délky celé simulace, proto také zde jsou problémy s časově závislými hamiltoniány) a jejich základní idea tkví v rozvoji evolučního operátoru do vhodné řady ortogonálních polynomů P:

$$U(t) = \sum a_n P_n(-iHt/\hbar) . \quad [29]$$

Je známo z teorie funkcí, že nejlepší sadu polynomů rovnoměrně aproximujících obecnou funkci $f(x)$ definovanou na intervalu $[-1,1]$, představují Čebyševovy polynomy. N-tý Čebyševův polynom je definován jako $T_n(x) = \cos(n \arccos(x))$. Pro použití v kvantové dynamice je třeba Čebyševovy polynomy zobecnit do oboru komplexních argumentů operátorového charakteru ($x \rightarrow -iHt/\hbar$). Vzhledem k definičnímu oboru Čebyševových polynomů je třeba předem do tohoto intervalu přeškálovat spektrum Hamiltoniánu. Dá se ukázat, že koeficienty a_n pak nabývají dvojnásobku hodnot Besselových funkcí $J_n((E_{\max}-E_{\min})t/(2\hbar))$. V praxi používáme vždy omezený počet polynomů, proto je důležité, že řada ve vztahu [29] konverguje exponenciálně k přesnému řešení. Obvykle stačí použít řádově 100-1000 členů k výborné numerické přesnosti.

Jiný přístup představuje tzv. Lanczosova metoda, v níž je báze ortogonálních polynomů generována opakovaným působením Hamiltoniánu na $\psi(0)$. Jedinou globální metodou, která umožňuje použití i časově závislých Hamiltoniánů, je tzv. metoda (tt'). Zavádí se v ní pomocná časová proměnná t' , pomocí níž lze úlohu přeformulovat tak, aby Hamiltonián explicitně nezávisel na čase t , a bylo tedy možno použít globálních metod. Fyzikální řešení se pak dostane pro případ $t' = t$. Nevýhodou této metody je zavedení dalšího stupně volnosti (časové souřadnice t'), přes kterou je třeba propagovat, což samozřejmě zpomaluje výpočet. Konkrétně se v metodě (tt') zavádí zobecněná vlnová funkce Φ , která se skutečnou vlnovou funkcí ψ souvisí následujícím způsobem: $\psi(\mathbf{x},t) =$

$\Phi(\mathbf{x}, t, t')|_{t=t'}$. Dá se ukázat, že časový vývoj zobecněné vlnové funkce se řídí vztahem $i\hbar\partial\Phi(\mathbf{x}, t, t')/\partial t = \mathbf{H}(\mathbf{x}, t')\Phi(\mathbf{x}, t, t')$. Zobecněný Hamiltonián $\mathbf{H}(\mathbf{x}, t') = \mathbf{H}(\mathbf{x}, t') - i\hbar\partial/\partial t'$ přitom explicitně nezávisí na čase t ; k propagaci se tedy dá použít globálních metod (např. Čebyševových polynomů).

Shrňme nyní, z jakých komponent se numerické řešení časové Schrödingerovy rovnice skládá. Jde o následující tři operace: diskretizace vlnové funkce, provedení operace Hamiltoniánu na vlnovou funkci a časová propagace vlnové funkce. Jak jsme ukázali, pro každý z těchto kroků existují různé numerické metody a pro každý konkrétní fyzikální systém a proces je žádoucí najít optimální kombinaci.

Nakonec krátce zmíníme jeden inherentní problém kvantových simulací, kterým je zavedení teploty. Zatímco v klasické mechanice lze, jak jsme ukázali, teplotu zavést poměrně jednoduše, v kvantové mechanice je třeba přejít od vlnových funkcí k formalismu matic hustoty a od Schrödingerovy rovnice k rovnici Liouville-von-Neumannově. Propagace matic hustoty je přitom výpočetně mnohem náročnější. Zatímco k propagaci vlnové funkce je každý časový krok třeba provést řádově M^N operací (kde N je počet stupňů volnosti a M počet bodů na mřížce pro každý mód), pro matici hustoty se jedná o kvadrát tohoto čísla, tedy o M^{2N} numerických operací.

Příklad 12: Dokažte, že chyba metody SOD je úměrná Δt^3 . Proč metoda rozděleného operátoru přesně zachovává normu vlnové funkce?

Návod: Vyděte z definic jednotlivých propagátorů.

Příklad 13: Ukažte, že $e^{-i(\mathbf{T}+\mathbf{V})\Delta t/\hbar} \neq e^{-i\mathbf{T}\Delta t/\hbar} \cdot e^{-i\mathbf{V}\Delta t/\hbar}$. V jakém řádu Δt se oba výrazy liší?

Návod: Rozviňte oba výrazy do Taylorovy řady.

6.3 Aproximativní řešení časové Schrödingerovy rovnice

Numericky přesně lze časovou vibrační Schrödingerovu rovnici řešit pro systémy s maximálně 3-6 stupni volnosti (triatomika, tetraatomika). Náročnost přesných metod roste totiž exponenciálně s počtem stupňů volnosti systému, což je jedno z nejhorších škálování, které se

v numerických problémech vyskytují. Pro studium větších systémů je nutné najít aproximativní metody, jejichž výpočetní náročnost roste "rozumněji", nejlépe lineárně.

Variačně nejlepší (pro danou volbu vibračních souřadnic) "jednomódové" přiblížení, tj. aproximace celkové vlnové funkce součinem jednodimenzionálních funkcí, představuje časově závislá Hartreeho aproximace (TDH nebo TDSCF - time dependent Hartree nebo time dependent self-consistent field). Vyjádříme-li celkový vlnový balík jako produkt jednomódových funkcí:

$$\Psi(q_1, \dots, q_N, t) = e^{i\gamma(t)} \prod_i \phi_i(q_i, t), \quad [30]$$

kde γ je celkový fázový faktor, pak se evoluce těchto funkcí řídí následujícími efektivními Schrödingerovými rovnicemi:

$$i\hbar \partial \phi_i(q_i, t) / \partial t = \mathbf{h}_i(q_i, t) \phi_i(q_i, t), \quad [31]$$

kteřé lze numericky řešit např. metodou diferencí druhého řádu, metodou rozděleného operátoru nebo metodou (tt'). Jednomódový Hartreeho hamiltonián je přitom dán vztahem

$$\mathbf{h}_i(q_i, t) = \mathbf{T}_i + \mathbf{W}_i(q_i, t), \quad [32]$$

kde selfkonsistentní potenciál pro daný mód spočteme jako

$$\mathbf{W}_i(q_i, t) = \langle \phi_1, \dots, \phi_{i-1}, \phi_{i+1}, \dots, \phi_N | V(q_1, \dots, q_N) | \phi_1, \dots, \phi_{i-1}, \phi_{i+1}, \dots, \phi_N \rangle. \quad [33]$$

Všimněme si ještě, že efektivní Hartreeho hamiltoniány jsou časově závislé (díky časové závislosti vlnových funkcí), i když celkový hamiltonián je časově nezávislý. Tato časová závislost představuje vlastně vazbu mezi jednotlivými stupni volnosti, popsanou v přiblížení "středního pole" (angl. "mean field"). Zatímco řešení přesné rovnice je invariantní vůči volbě souřadnic, pro časovou Hartreeho aproximaci tomu tak již není. Vskutku správná volba souřadnic může řešení velmi zlepšit, naopak špatná volba způsobí, že se přibližná vlnová funkce ve velmi krátkém čase odchýlí od přesné. Jaké jsou ty nejlepší souřadnice? Na to neexistuje kuchařka, obecně však platí, že takové, které co

nejlépe separují jednotlivé módy. Rovnou lze říci, že kartézské souřadnice představují obvykle velmi špatnou volbu. Pro systém, který se pohybuje v blízkosti potenciálového minima (chladný, rozumně vázaný systém) jsou dobrou volbou normální souřadnice. Naopak pro silně vzbuzené slabě vázané systémy je lepší volit spíše nějaké "lokální" souřadnice.

Hartreeho aproximace zdánlivě linearizuje kvantově dynamický problém. Skutečně místo jedné N-dimenzionální rovnice máme sadu N jednodimenzionálních vztahů. Proč je tedy linearizace pouze zdánlivá? Problém tkví ve výpočtu efektivních Hartreeho hamiltoniánů, který představuje N-1 dimenzionální numerickou kvadraturu (integraci). Ta je velmi obtížná a pro systémy s desítkami (neřku-li stovkami) stupňů volnosti prakticky neproveditelná. V mnoha případech je tedy třeba provádět další aproximace.

Poměrně hrubá aproximace spočívá v lokálním (tedy ve středu vlnového balíku) rozvoji potenciálu do Taylorovy řady (do 2. řádu) a v předpokladu, že vlnový balík lze popsat jako produkt gausiánů. Nejobecněji lze jednodimenzionální gaussovskou funkci napsat jako $\exp\{i/\hbar[a_t(x-x_t)^2+p_t(x-x_t)+c_t]\}$, kde x_t a p_t jsou reálné, a_t a c_t komplexní časově závislé parametry. Dosazením těchto předpokladů do časové Schrödingerovy rovnice dostaneme kvaziklasické pohybové rovnice pro parametry Gaussových funkcí:

$$dx_t/dt = p_t/m, \tag{34a}$$

$$dp_t/dt = -dV(x_t)/dx, \tag{34b}$$

$$da_t/dt = -2a_t^2/m - d^2V(x_t)/dx^2/2, \tag{34c}$$

$$dc_t/dt = i\hbar a_t/m + p_t^2/2m - V(x_t). \tag{34d}$$

V prvních dvou rovnicích přímo vidíme korespondenci s klasickou souřadnicí a hybností (jde o demonstraci Ehrenfestova teorému, podle nějž klasická trajektorie kopíruje pohyb středu vlnového balíku a který přesně platí pouze pro gaussovské vlnové funkce), poslední rovnice postuluje časový vývoj fázového faktoru. Gaussovská metoda obvykle funguje jen pro velmi krátké časy, vzhledem k nepřesnostem způsobeným omezeným Taylorovým rozvojem. Jinak řečeno, tato metoda je použitelná pouze pro systémy, jejichž vlnová funkce má aspoň přibližně gaussovský tvar.

Druhou možností, jak zjednodušit Hartreeho výpočet, je provést jej pouze pro několik "centrálních módů". Zbylé módy jsou pak popsány buď klasicky, nebo semiklasicky pomocí právě

popisné gaussovské metody. Problematické je v těchto metodách dělení na kvantovou a klasickou část, které jednak vyžaduje apriorní úsudek o systému a jednak není vždy dost dobře možné.

Jinou cestou jde metoda klasických separabilních potenciálů (CSP - Classical Separable Potentials), která aproximuje Hartreeho hamiltonián pomocí sady j klasických trajektorií pro daný systém a vztahu:

$$W_i(q_i, t) = \sum_j V(q_1^j(t), \dots, q_{i-1}^j(t), q_i, q_{i+1}^j(t), \dots, q_N^j(t)) \omega^j, \quad [35]$$

kde ω^j je váhovací faktor j -té trajektorie. Tyto váhovací faktory, které vyjadřují relativní důležitost jednotlivých trajektorií, se získají "mapováním" počáteční vlnové funkce systému na sadu počátečních souřadnic a hybností pomocí tzv. Wignerovy distribuce. Místo $N-1$ dimenzionální integrace nyní provádíme středování přes klasické trajektorie, což je výpočetně nepoměrně jednodušší. Jakmile jsou takto zkonstruovány efektivní potenciály, následuje kvantová dynamika stejně jako v metodě TDH.

Příklad 14: Čemu se rovná fázový faktor γ ve vztahu [30]?

Návod: Dosadte Ansatz 30 do časové Schrödingerovy rovnice a ukažte, že $d\gamma(t)/dt = (N-1)/\hbar * \langle \Psi(q_1, \dots, q_N, t) | \mathbf{H}(q_1, \dots, q_N) | \Psi(q_1, \dots, q_N, t) \rangle$.

6.4 Numericky přesné a aproximativní řešení stacionární Schrödingerovy rovnice

Jako v klasické dynamice musíme před vlastní simulací znát počáteční podmínky, tak v kvantové dynamice je nejprve třeba vědět, jak vypadá počáteční vlnová funkce. Typicky se kvantový systém na počátku nachází v nějakém stacionárním stavu a dynamika je iniciována např. fotoexcitací nebo podobným procesem. Jak ale zkonstruovat žadáný stav, jinými slovy jak vyřešit stacionární (bezčasovou) Schrödingerovu rovnici?

I zde platí, že pro malé systémy lze problém řešit numericky exaktně. Pro stacionární úlohy se dobře uplatňuje rozvoj do báze, nejčastěji harmonického nebo Morseova oscilátoru. Vibrační vlnové funkce napíšeme jako $\Psi_k = \sum_i c_{ki} \phi_i$, kde ϕ_i jsou vlastní funkce např. harmonického oscilátoru. Dosazením tohoto rozvoje do stacionární Schrödingerovy rovnice dostaneme soustavu algebraických rovnic. Energie E_k vibračních hladin pak dostaneme ze vztahu $\det(M)=0$, kde matice M je definována jako $M_{ij} = \langle \phi_i | \mathbf{H} - E | \phi_j \rangle$ a koeficienty c_{ki} pro jednotlivé vibrační funkce jako vlastní vektory matice M po dosazení energií E_k za E . Studujeme-li vibračně-rotaci problém, je třeba ještě přidat prostor řešení volného rotoru. Určení vlastních energií a funkcí se takto redukuje na diagonalizaci v Hilbertově prostoru o rozměru daném dimenzí báze. Pro úplnost dodejme, že k určení vlnové funkce a energie základního vibračního existují i jiné metody, jako výše zmíněná metoda diskrétní reprezentace proměnné (DVR) nebo difúzní Monte Carlo (DMC) metoda. V první se používá grid tvořený nulovými body sady polynomů, v druhé se časová Schrödingerova rovnice převede na rovnici difúzní s imaginárním časem $\tau = it$, jejíž řešení pro $\tau \rightarrow \infty$ je právě základní vibrační stav systému. Pokud chování systému není daleko od klasické limity, lze také s úspěchem použít k určení základního stavu systému metodu Feynmanova dráhového integrálu. Ta je založena na izomorfismu kvantové mechaniky pro daný systém a klasické mechaniky pro "fiktivní" systém, ve kterém je každý atom skutečného systému nahrazen (ideálně nekonečným) cyklickým řetízkem pseudoatomů, navzájem harmonicky svázaných.

Pro velké systémy takový přístup není možný a opět se uplatní (tentokrát stacionární) Hartreeho aproximace. Obdobný Ansatz pro vlnovou funkci jako v metodě TDH, tj. $\Psi(1, \dots, N, t) = \phi_1 \times \phi_2 \times \dots \times \phi_N$ dává rovnice

$$\mathbf{h}_i(\mathbf{q}_i) \phi_i(\mathbf{q}_i) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{q}_i) , \quad [36]$$

kde

$$\mathbf{h}_i(\mathbf{q}_i) = \mathbf{T}_i + \langle \phi_{1,\dots, \phi_{i-1}, \phi_{i+1},\dots, \phi_N | \mathbf{V}(\mathbf{q}_1,\dots,\mathbf{q}_N) | \phi_{1,\dots, \phi_{i-1}, \phi_{i+1},\dots, \phi_N} \rangle. \quad [37]$$

Protože Hartreeho Hamiltonián závisí na vlnové funkci, počítají se vlastní hodnoty ε_i a funkce ϕ_i iterativně, v seflkonsistentních cyklech, až do dosažení konvergence. Striktně řečeno variační self-konzistentní metoda dává pouze základní vibrační stav. Pokud ovšem varičně optimální řešení pro vlnový balík ϕ_i hledáme v oboru funkcí s n nódy, dostaneme n -tý excitovaný vibrační stav. Celková energie v Hartreeho aproximaci je pak dána jako:

$$E = \sum_i \varepsilon_i + (1 - N) \langle \phi_{1,\dots, \phi_N | \mathbf{V}(\mathbf{q}_1,\dots,\mathbf{q}_N) | \phi_{1,\dots, \phi_N} \rangle. \quad [38]$$

Příklad 15: Dokažte, že vztah [38] dává přesnou energii pro aditivní potenciál $V(\mathbf{q}_1,\dots,\mathbf{q}_N) = V_1(\mathbf{q}_1) + \dots + V_N(\mathbf{q}_N)$. Kdy tedy Hartreeho aproximace přestává být aproximací?

Návod: Předpokládejte ve vztahu [37] aditivitu potenciálu.

7. Analýza vlnových balíků a spektroskopie

Analyzovat "okometricky" časový vývoj vlnového balíku pro daný systém je nesrovnatelně těžší než totéž činit pro klasické trajektorie. Vlnový balík totiž není tak ostře lokalizován v prostoru jako klasická trajektorie a navíc je komplexní. Obvykle zobrazujeme absolutní hodnotu vlnové funkce, čímž zcela ztrácíme fázovou informaci. Přesto je taková analýza užitečná a řekne nám mnoho to tom, kam vlnový balík směřuje a jak se s časem mění jeho tvar, zejména zda se lokalizuje či delokalizuje. Analýzu vlnového balíku značně zjednodušuje jednomódové přiblížení - můžeme pak pomocí jednodimensionálních grafů studovat každý mód zvlášť.

Stejně jako u klasických trajektorií lze informaci "zhrubit" a počítat časový vývoj distribučních funkcí. Protože je ale třeba integrovat studovanou atom-atomovou vzdálenost přes celkovou vlnovou funkci, počítají se kvantové distribuční funkce pro velké systémy jen obtížně. Obvykle se přitom provádí nějaká forma Monte Carlo integrace.

Zcela zásadní význam mají v kvantově dynamickém světě korelační funkce, zejména pak (komplexní) autokorelační funkce

$$C(t) = \langle \Psi(0) | \Psi(t) \rangle . \quad [39]$$

Ta totiž nejen poskytuje informaci o změně prostorových a fázových poměrů, ale také přes Fourierovu transformaci přímo souvisí s měřitelnými spektry. Např. absorpční spektrum lze modelovat pomocí vztahu

$$I(\omega) \sim \omega \times 2\text{Re} \int_0^\infty C(t) e^{i(E + \hbar\omega)t} dt , \quad [40]$$

kde E je počáteční energie a ω fotonová frekvence.

Obdobně relativní Ramanovská intenzita je dána vztahem

$$I(\omega_i, \omega_s) \sim \omega_i \omega_s^3 \left| \int_0^\infty C_{fi}(t) e^{i(E + \hbar\omega_i)t} dt \right|^2, \quad [41]$$

kde ω_i, ω_s jsou frekvence počátečního a rozptýleného fotonu. Ramanovská korelační funkce C_{fi} je přitom definována jako překryv mezi časovým vlnovým balíkem, propagovaným na elektronicky excitovaném potenciálu, s danou (finální) vibrační vlastní funkcí na základním potenciálovém povrchu.

Rovnice [39-40] představují časově závislou formulaci Fermiho zlatého pravidla ve frekvenčním oboru. Např. pro intenzitu absorpčního spektra platí známý vztah $I(\omega) \sim |\langle \Psi_f(E_f) | \mu_{fi} | \Psi_i(E_i) \rangle|^2$, kde i značí počáteční a f konečný stav systému a μ_{fi} reprezentuje tranzitní dipólový moment mezi těmito stavy. Výraz [40] lze z tohoto vztahu získat, pokud si uvědomíme, že v čase $t=0$ (nekonečně krátký) pulz převádí počáteční vlnovou funkci na excitovanou elektronickou hyperplochu tak, že ji násobí tranzitním dipólovým momentem, a že časově závislý vlnový balík lze vždy rozložit do úplného systému stacionárních vibračních vlnových na excitovaném potenciálním povrchu.

Tato skutečnost je jednou z konkrétních demonstrací obecného principu, který říká, že (úplná) časová a (úplná) frekvenční spektrální informace jsou zcela ekvivalentní a vzájemně převoditelné jedna na druhou. V praxi ovšem časové a bezčasové (frekvenční) metody co se týče náročnosti ekvivalentní nejsou - někdy je znazší získat (takřka) úplnou časovou informaci, jindy zas informaci frekvenční. Obecně řečeno, pokud je daný proces velmi rychlý (např. fotodisociace), bývá preferován časový přístup, který nám automaticky poskytne i celou frekvenční informaci. Naopak, pokud je studovaný proces velmi dlouhý (např. rezonance s dlouhou dobou života), není vhodné propagovat vlnovou funkci v čase, ale spíše vyřešit bezčasový problém pro celé energetické (frekvenční) spektrum.

8. Literatura

1. M. P. Allen a D. J. Tildesley, *Computer simulations of liquids*, Clarendon Press, Oxford, 1987.
2. W. G. Hoover, *Molecular Dynamics*, Lecture Notes in Physics 258, Springer Verlag, Berlin, 1986.
3. D. M. Hirst, *A computational approach to chemistry*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1990.
4. D. Chandler, *Introduction to modern statistical mechanics*, Oxford University Press, New York, 1987.
5. G. H. Grant a W. G. Richards, *Computational chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 1995.
6. G. C. Schatz a M. A. Ratner, *Quantum Mechanics in Chemistry*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1993.
7. R. Schinke, *Photodissociation dynamics*, Cambridge monographs on atomic, molecular, and chemical physics I, Cambridge university press, Cambridge, 1993.
8. C. Leforestier, R. H. Bisseling, C. Cerjan, M. D. Feit, R. Friesner, A. Guldberg, A. Hammerich, G. Jolicard, W. Karrlein, H.-D. Meyer, N. Lipkin, O. Roncero a R. Kosloff, A comparison of different propagation schemes for the time-dependent Schrödinger equation, *J. Comp. Phys.* 94 (1991) 59.
9. R. B. Gerber, R. Kosloff a M. Berman, Time dependent wavepacket calculations of molecular scattering from surfaces, *Comp. Phys. Reports* 5 (1986) 59.
10. U. Peskin a N. Moiseyev, The solution of the time-dependent Schrödinger equation by the (tt') method: Theory, computational algorithm and applications, *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 4590.
11. R. B. Gerber a M. A. Ratner, Self-consistent field methods for vibrational excitations in polyatomic systems, *Adv. Chem. Phys.* 70 (1988) 97.
12. P. Jungwirth and R. B. Gerber, Quantum molecular dynamics of ultrafast processes in large polyatomic systems, *Chem. Rev.* 99 (1999) 1583.
13. E. J. Heller, Time-dependent approach to semiclassical dynamics, *J. Chem. Phys.* 62 (1975) 1544.
14. P. Jungwirth a R. B. Gerber, Quantum dynamics of large polyatomic systems using a classically based separable potential method, *J. Chem. Phys.* 102 (1995) 6046.
15. R. B. Gerber, P. Jungwirth, E. Fredj a A. Y. Rom, Quantum molecular dynamics simulations of processes in large clusters: Methods and applications, v: *Modern Methods for Multidimensional Dynamics Computations in Chemistry*, ed. D. L. Thompson (World Scientific, Singapore, 1997).
16. E. J. Heller, The semiclassical way to molecular spectroscopy, *Acc. Chem. Res.* 14 (1981) 368.
17. J. C. Tully, Nonadiabatic processes in molecular collisions, v: *Dynamics of molecular collisions*, ed. W. H. Miller (Plenum, New York, 1976), Part B, str. 217.
18. J. C. Tully, Molecular dynamics with electron transitions, *J. Chem. Phys.* 93 (1990) 1051.