
СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

УДК 539.193/.194;535/.33/34

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

О.Н. Гречухина

Описываются математические модели молекулярной динамики.

Ключевые слова: молекулярная динамика, электронная, колебательная, вращательная, квантовое уравнение, функция.

Key words: molecular dynamics, electronic, oscillation, rotatory, quantum equation, function.

Каждый вид молекулярной динамики (электронной, колебательной, вращательной) описывается своей математической моделью. Эти модели являются упрощенным вариантом исходного квантового уравнения Шредингера [1]:

$$(\hat{H}_e + \hat{T}_q - E)\Psi_{ns}(x, q) = 0, \quad (1)$$

где $\Psi_{ns}(x, q)$ – волновая функция системы (переменные x относятся к координатам электронов, q – ядерные координаты);

$\hat{H}_e = \hat{T}_e + U(x, q)$ – электронная часть уравнения;

$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i^2$ – оператор кинетической энергии электронов;

$\hat{T}_q = -\frac{\hbar^2}{2m_r} \Delta_r^2$ – оператор кинетической энергии ядер;

$U(x, q) = -e^2 \left(\frac{Z_r}{R_{ri}} + \frac{1}{R_{ij}} + \frac{Z_r Z_t}{R_{rt}} \right)$ – потенциальная часть уравнения;

m_e, m_r – массы электрона и ядер;

R_{ij} – расстояние между i -м и j -м электронами;

R_{ri} – расстояние между i -м электроном и r -м ядром;

R_{rt} – расстояние между r -м и t -м ядрами;

Z_r, Z_t – заряды ядер.

Точное аналитическое решение уравнения (1) невозможно. Причиной тому – оператор взаимодействия всех электронов и ядер $U(x, q)$.

Упрощение уравнения (1), построение модельных гамильтонианов для каждого вида молекулярного движения связано с известным физически обоснованным предположением (адиабатическое приближение в молекулярной динамике), позволяющим отделить движение электронной подсистемы молекулы от движений ядерной подсистемы (поступательного, вращательного и колебательного).

Первый шаг в упрощении уравнения (1) основан на представлении решения в виде ряда по базису функций $F_l(x, q)$:

$$\Psi(x, q) = X_l(q)F_l(x, q), \quad (2)$$

являющихся собственными функциями оператора $\hat{H}_e$ (квантовое уравнение для электронной подсистемы) в ядерной конфигурации, заданной набором обобщенных координат $\{q^a\}$, выступающих в качестве параметров и подчиняющихся нормировке

$$\langle F_n(x, q) | F_k(x, q) \rangle_q = \delta_{nk} \quad (3)$$

Тогда уравнение (1) сводится к системе связанных дифференциальных уравнений для коэффициентов $X_l(q)$ ряда (2):

$$\{T_q + \mathcal{E}_n(q) + A_{nn}(q) - E\}X_n(q) = A_{nk}(q)X_k(q), \quad (4)$$

где дифференциальный оператор $A_{nk} = -\langle F_n(x, q) | [T_q, F_k(x, q)] \rangle$ – оператор неадиабатичности, а функция ядерных координат $\mathcal{E}_n(q)$ – адиабатический потенциал в n -ом ($n = 0, 1, \dots$) электронном состоянии.

Математически адиабатическое приближение связано с предположением, что $A_{nk}(q) = 0$. Для основного электронного состояния, как правило, существенно отделенного по энергии от возбужденных электронных состояний молекулы, такое допущение физически приемлемо, тогда система уравнений (4) расщепляется на уравнения вида:

$$\begin{aligned} \{T_q + E_n(q)\}X_n(q) &= E_n X_n(q), \\ E_n(q) &= \mathcal{E}_n(q) + A_{nn}(q) \end{aligned} \quad (5)$$

Квантовое уравнения (5) описывает ядерное движение многоатомной молекулы в n -ом электронном состоянии. Нахождение параметров разложения этой функции в ряд по колебательным координатам в окрестности положения равновесия (квадратичные, кубические, квартичные силовые постоянные) стала реальной задачей лишь с появлением современной вычислительной техники и датируется началом текущего века. Численные алгоритмы нахождения указанных параметров в рамках неэмпирических квантовых методов функционала плотности позволяют осуществлять предсказательные расчеты молекулярных параметров. В этом случае становится возможным пусть не аналитическое, но хотя бы численное решение модельных уравнений, при этом основным является следующее операторное соотношение:

$$\hat{T}_{a'b' \dots c'} = B_a^a B_b^b \dots B_c^c \hat{T}_{ab \dots c}, \quad (6)$$

где

$$\begin{aligned} \hat{T}_a &= \frac{\partial}{\partial q^a}, \quad \hat{T}_{ab} = \frac{\partial \hat{T}_a}{\partial q^b} - \Gamma_{ab}^f \hat{T}_f, \\ \hat{T}_{abc} &= \frac{\partial \hat{T}_{ab}}{\partial q^c} - \Gamma_{ac}^f \hat{T}_{bf} - \Gamma_{bc}^f \hat{T}_{af} \end{aligned} \quad (7)$$

Данное соотношение позволяет связать операторы дифференцирования в произвольных системах криволинейных координат $\{q^a\}$ и $\{q^{a'}\}$ с основными понятиями тензорного анализа, каковыми являются дифференциальный закон преобразования координат $B_a^{a'}$, (метрика), ковариантные g_{ab} и контравариантные g^{ab} метрические тензоры, символы Кристоффеля Γ_{bc}^a :

$$B_a^{a'} = \frac{\partial q^{a'}}{\partial q^a},$$

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

$$\begin{aligned} g^{ab} &= B_{N\ i}^a B_{N\ i}^b, \\ g_{ab} &= B_a^{N\ i} B_b^{N\ i}, \end{aligned} \quad (8)$$

$$\Gamma_{bc}^a = \frac{1}{2} g^{af} \left(\frac{\partial g_{bf}}{\partial g^c} + \frac{\partial g_{cf}}{\partial g^b} - \frac{\partial g_{bc}}{\partial g^f} \right).$$

При переходе от одной системы криволинейных координат к другой символы Кристоффеля и метрические тензоры преобразуются по закону:

$$\begin{aligned} \Gamma_{b'c'}^{a'} &= \left\{ \frac{\partial^2 q^a}{\partial q^{b'} \partial q^{c'}} + \left(\frac{\partial q^b}{\partial q^{b'}} \right) \left(\frac{\partial q^c}{\partial q^{c'}} \right) \Gamma_{bc}^a \right\} \frac{\partial q^{a'}}{\partial q^a}, \\ g^{a'b'} &= g^{ab} B_a^{a'} B_b^{b'}, \\ g_{a'b'} &= g_{ab} B_a^a B_b^b. \end{aligned} \quad (9)$$

Производные от метрических тензоров связаны между следующими соотношениями, которые можно рассматривать как рекуррентные:

$$\begin{aligned} \frac{\partial g^{ab}}{\partial q^c} &= -g^{af} g^{bd} \frac{\partial g_{df}}{\partial q^c}, \\ \frac{\partial g_{ab}}{\partial q^c} &= -g_{af} g_{bd} \frac{\partial g^{df}}{\partial q^c}. \end{aligned} \quad (10)$$

Пользуясь выражением

$$\frac{\partial g}{\partial q^c} = 2g\Gamma_{ac}^a, \quad (11)$$

можно получить производные любого порядка от метрического определителя $g = \det|g_{ab}|$.

Когда одна из систем координат являются декартовой X^{Ni} , закон преобразования между ней и произвольными криволинейными координатами q^a имеет вид:

$$\begin{aligned} B_a^{Ni} &= \frac{\partial X^{Ni}}{\partial q^a}, \quad B_{Ni}^a = \frac{\partial q^a}{\partial X^{Ni}}, \\ B_a^{Ni} B_{Ni}^b &= \delta_{ab}, \quad B_a^{Ni} B_{Kj}^a = \delta_{NK} \delta_{ij}. \end{aligned} \quad (12)$$

С учетом этих выражений операторное соотношение (6) для декартовых координат, в которых записывается исходный молекулярный гамильтониан, принимает вид:

$$\frac{\partial^n}{\partial X^{N\alpha} \partial X^{K\beta} \dots \partial X^{M\gamma}} = \frac{\partial q^a}{\partial X^{N\alpha}} \frac{\partial q^b}{\partial X^{K\beta}} \dots \frac{\partial q^c}{\partial X^{M\gamma}} T'_{ab\dots c}. \quad (13)$$

Соотношения (6) и (13) позволяют относительно просто перейти к записи модельного гамильтониана в произвольной криволинейной (обобщенной) системе координат и избежать трудностей при получении разложений молекулярных гамильтонианов в операторные ряды.

Приведенного набора тензорных соотношений достаточно для дальнейшего рассмотрения таких систем криволинейных координат, в которых принято описывать ангармоническую колебательную модель многоатомной молекулы. В рамках такой модели для описания поступательного, вращательного и колебательного движений ядерной подсистемы вводятся криволинейные координаты R^α, ν^i, Q^s соответственно. При этом система колебательных координат Q^s , линейно связана с декартовыми координатами r^{Ni} в молекулярной системе координат (МСК).

$$\begin{aligned} r^{Ni} &= r_0^{Ni} + Z_s^{Ni} Q^s, \\ Z_s^{Ni} m_N Z_{s'}^{Ni} &= \delta_{ss'}, \quad Z_s^{Ni} U_{NiMj} Z_{s'}^{Mj} = \omega_s^2 \delta_{ss'}. \end{aligned} \quad (14)$$

Между декартовыми координатами ядер в лабораторной (ЛСК) и молекулярной (МСК) системах координат имеют место соотношения:

$$\begin{aligned} R^{NI} &= R^I + R_i^I r^{Ni}, \\ dR^{NI} &= dR^I + R_j^I e_{jkl} r^{Ni} d\varphi^k + R_i^I dr^{Ni}. \end{aligned} \quad (15)$$

С учетом соотношения (1.14) имеем известную метрику:

$$dR^{NI} = dR^I + R_i^I e_{ijk} \left(r_0^{Nj} + Z_s^{Nj} Q^s \right) d\varphi^k + R_i^I Z_s^{Ni} dQ^s, \quad (16)$$

где r_0^{Nj} – равновесные декартовы координаты атомов в МСК;

e_{ijk} – антисимметричный тензор третьего ранга;

R^I – координаты центра масс ядерной конфигурации;

R_i^I – направляющие косинусы ортов МСК относительно ЛСК;

$d\varphi^k$ – бесконечно малые углы поворота МСК относительно ЛСК;

Z_s^{Ni} – коэффициенты, связывающие r^{Ni} с координатами Q^s ;

U_{NiMj} – квадратичная часть разложения адиабатического потенциала $E_n(q)$ из выражения (5);

m_N – массы атомов.

Связь углов $d\varphi^k$ с дифференциалами углов Эйлера известна:

$$\begin{aligned} dR_i^I &= R_j^I e_{jki} d\varphi^k; \\ dA^a &= B_k^a d\varphi^{k'}; \\ d\varphi^{k'} &= B_a^{k'} dA^a. \end{aligned} \quad (17)$$

При построении гамильтониана в криволинейных координатах удобнее сначала перейти от обычных декартовых координат атомов к масс – взвешенным декартовым координатам $U^{N\alpha} = m_N^{1/2} X^{N\alpha}$, в которых ковариантный и контравариантный метрические тензоры есть просто единичные матрицы, а потом воспользоваться оператором (6) и определениями (7–9), тогда будем иметь:

$$2\hat{T} = -\hbar^2 \left\{ T^{ab} \left[\frac{\partial^2}{\partial q^a \partial q^b} - \Gamma_{ab}^f \frac{\partial}{\partial q^f} \right] \right\}, \quad (18)$$

где T^{ab} – контравариантный метрический тензор, получаемый при использовании координат U^{NI} .

Переход к симметризованной (эрмитовой) форме гамильтониана в общепринятой в спектроскопии нормировке для волновой функции $\langle \Phi(q^a) | \Phi(q^a) \rangle = 1$ легко осуществляется с помощью соотношений (8–9) и приводит к следующему виду молекулярного гамильтониана:

$$2\hat{T} = -\hbar^2 g^{-\frac{1}{4}} \left(\frac{\partial}{\partial q^a} \right) T^{ab} g^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\partial}{\partial q^b} \right) g^{-\frac{1}{4}}. \quad (19)$$

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Метрика (16) позволяет построить ковариантный метрический тензор T_{ab} (или матрицу кинетической энергии). Последний следует обратить для получения контравариантного T^{ab} . В аналитическом виде он срабатывает лишь для нормировки (14), поскольку колебательный блок $T_{ss'}$ есть просто единичная матрица. В указанном подходе компоненты тензора T^{ab} остаются неявными функциями нормальных колебательных координат, и при решении уравнения Шредингера для колебательно-вращательной модели «жесткой» молекулы в ангармоническом приближении приходится представлять указанные компоненты в виде рядов по колебательным координатам. Процедура, очевидно, еще более усложнится, если описывать колебательную подсистему другим набором криволинейных координат, например, естественными колебательными координатами, или же сменить условия ориентации для МСК. Все это дает основание считать данный подход все же частным, а для получения разложений контравариантного тензора T^{ab} рекомендовать соотношения (9).

Библиографический список

1. Грибов, Л. А. Введение в теорию молекулярных спектров / Л. А. Грибов. – М. : Наука, 1980. – 379 с.

УДК 539.193/.194;535/.33/34

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИНФОРМАЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ “GAUSSIAN” В МОДЕЛИРОВАНИИ АДИАБАТИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

О.Н. Гречухина, А.М. Лихтер, П.М. Элькин

Описываются возможности информационной технологии “GAUSSIAN” для моделирования адиабатических потенциалов кислородосодержащих соединений.

Ключевые слова: адиабатический потенциал, кислородосодержащие соединения, димеры, неэмпирические квантовые расчеты, ангармоническое приближение.

Key words: *adiabatic potentials, oxygen substituted molecules, dimmers, no empirical quantum calculation, anharmonic approach.*

Одной из задач недавно сформировавшегося научного направления в физике молекул – молекулярного моделирования – является анализ адиабатической поверхности сложных молекулярных соединений в различных фазовых состояниях.

Адиабатический потенциал определяет геометрическую структуру и физико-химические свойства молекулярных систем, проявляется в оптических спектрах молекул.

Установление связи между структурой соединения и его оптическими свойствами на протяжении длительного времени базировалось на методике решения обратных задач, когда значения молекулярных параметров оценивались из оптического эксперимента.

Для таких параметров адиабатического потенциала, как гармонические силовые постоянные, использовались экспериментальные данные по частотам и интенсивностям фундаментальных колебаний из инфракрасных спектров поглощения и спектров комбинационного рассеяния [4, 5, 10]. В основе методики решения обратных задач лежит физически