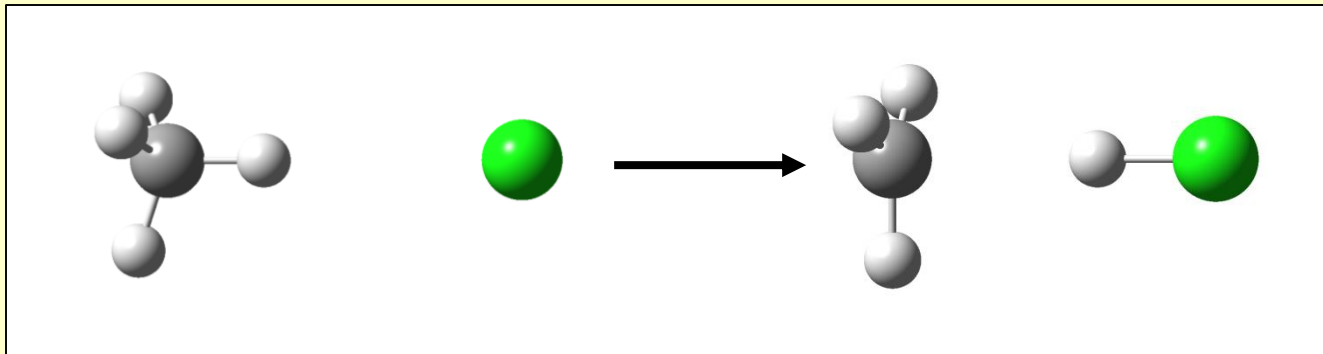


# Numerikus módszerek a molekulamozgások leírására

*Korábbi cím: Számítógépes biokémia*

**Czakó Gábor**



Szeged

# Tematika

## I. Matematikai alapok

1. Sorozatok, sorok, határértékek
2. Differenciálszámítás
3. Integrálszámítás
4. Differenciálegyenletek
5. Vektorok és mátrixok
6. Koordinátageometria

## II. Fizikai alapok

1. A klasszikus mechanika
  - Newton, Lagrange és Hamilton formalizmus
2. Kvantummechanika

## III. Programozási alapok

1. Programozási nyelvek
2. Programok felépítése

## IV. Molekulamozgások leírás

1. Molekulák forgása: pörgettyűtípusok, forgási állandók, kvantummechanikai leírás
2. Molekulák rezgése: normál koordináták, harmonikus rezgőmozgás klasszikus és kvantummechanikai leírása

## V. Kémiai reakciók dinamikája

1. Kvázi-klasszikus trajektória módszer
  - Kezdeti feltételek: normálmód mintavételezés
  - Időfejlesztés
  - Termékelemzés: reakcióvalószínűség, integrális és differenciális hatáskeresztmetszet

# I. Matematikai alapok

- 1. Sorozatok, sorok, határértékek**
- 2. Differenciálszámítás**
- 3. Integrálszámítás**
- 4. Differenciálegyenletek**
- 5. Vektorok és mátrixok**
- 6. Koordinátageometria**

# II. Fizikai alapok

## 1. A klasszikus mechanika

### A klasszikus mechanika axiómái (Newton, 1687)

1. Minden inerciarendszerben lévő test nyugalomban marad vagy egyenes vonalú egyenletes mozgást végez mindaddig, míg ezt az állapotot egy másik test vagy erő hatása meg nem változtatja egy kölcsönhatás során.
2. Egy pontszerű test  $\mathbf{a}$  gyorsulása azonos irányú a testre ható  $\mathbf{F}$  erővel, nagysága egyenesen arányos az erő nagyságával, és fordítottan arányos a test  $m$  tömegével.

$$\mathbf{F} = m\mathbf{a}$$

3. Két test kölcsönhatása során mindkét testre azonos nagyságú, azonos hatásvonalú és egymással ellentétes irányú erő hat.
4. Ha egy testre egy időpillanatban több erő hat, akkor ezek együttes hatása megegyezik a vektori eredőjük hatásával.

# Lagrange formalizmus (Joseph Louis Lagrange, 1788)

Lagrange-függvény:  $L = K - V$

A legkisebb hatás elve:  $S = \int_{t_1}^{t_2} L(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}, t) dt$

$$\delta S = \delta \int_{t_1}^{t_2} L(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}, t) dt = 0$$

Euler-Lagrange egyenletek:  $\frac{\partial L}{\partial q_i} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = 0$

*Például:*  $L(x, \dot{x}) = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 - V(x) \Rightarrow -\frac{\partial V(x)}{\partial x} = m \ddot{x}$

# Hamilton formalizmus (William Rowan Hamilton, 1833)

Hamilton-függvény:  $H = K + V$

Mozgásegyenletek:  $\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$       kanonikus koordináták  
 $\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}$       fázistér  
 $H = H(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$

*Például:*  $H(x, p) = \frac{p^2}{2m} + V(x) \Rightarrow \dot{p} = -\frac{\partial V(x)}{\partial x} \quad \dot{x} = \frac{p}{m}$

# II. Fizikai alapok

## 2. Kvantummechanika

### A kvantummechanika posztulátumai

1. Minden fizikai mennyiséghez önadjungált operátort rendelünk.

Teljesülnie kell:  $[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$

A többi operátor a klasszikus képlet alapján származtatható.

Koordináta reprezentáció:  $\hat{x} \rightarrow x$ .

$$\hat{p}_x \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

$$K = \frac{1}{2m} p_x^2 \rightarrow \hat{K} = \frac{1}{2m} \hat{p}_x^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

$$\hat{V} = V(x).$$

$$\hat{H} = \hat{K} + \hat{V}$$

# A kvantummechanika posztulátumai

- 2. Egy fizikai mennyiség mérésének eredménye csak a megfelelő operátor sajátértéke (illetve folytonos spektrumpontja) lehet. A rendszer a mérés után a mért sajátértékhez tartozó sajátállapotba kerül.**

kvantáltság

valós sajátérték  $\Leftrightarrow$  önadjungált operátor

Schrödinger macskája



## A kvantummechanika posztulátumai

- 3. A rendszer állapotát a hullámfüggvény jellemzi. Ennek ismeretében tetszőleges mérés várható eredménye megjósolható.**

Valószínűségi értelmezés:  $\Psi^*(x_0, y_0, z_0)\Psi(x_0, y_0, z_0)dxdydz$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x, y, z)\Psi(x, y, z)dxdydz = 1$$

## A kvantummechanika posztulátumai

4. Egy  $\hat{A}$  operátorhoz tartozó fizikai mennyiség mérésének várható értéke:

$$\bar{A} = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle, \text{ ha } \Psi \text{ normált.}$$

# A kvantummechanika posztulátumai

5. A hullámfüggvény időbeli változását az

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi$$

ún. időfüggő Schrödinger-egyenlet írja le.


## Az időfüggetlen Schrödinger-egyenlet és a stacionárius állapot

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = \hat{H}(x)\Psi(x,t), \text{ ha } \hat{H} \text{ időfüggetlen}$$

$$\Psi(x,t) = \Phi(x)f(t)$$

$$i\hbar \Phi(x) \frac{df(t)}{dt} = \hat{H}(x)\Phi(x)f(t)$$

$$\frac{i\hbar}{f(t)} \frac{df(t)}{dt} = \frac{\hat{H}(x)\Phi(x)}{\Phi(x)} = E$$


$$\frac{df(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} E f(t)$$

$$f(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} Et}$$

$$\hat{H}(x)\Phi(x) = E\Phi(x)$$

$$\Psi(x,t) = \Phi(x)e^{-\frac{i}{\hbar} Et}$$

## Az időfüggetlen Schrödinger-egyenlet és a stacionárius állapot

$$\Psi(x, t) = \Phi(x) e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$

$$\begin{aligned} \bar{A} &= \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \left\langle \Phi(x) e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \left| \hat{A} \right| \Phi(x) e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \right\rangle = \\ & e^{\frac{i}{\hbar}Et} e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \langle \Phi(x) | \hat{A} | \Phi(x) \rangle = \langle \Phi(x) | \hat{A} | \Phi(x) \rangle \end{aligned}$$

Komplex konjugálás

$$z = a + ib \quad \text{és} \quad z^* = a - ib$$

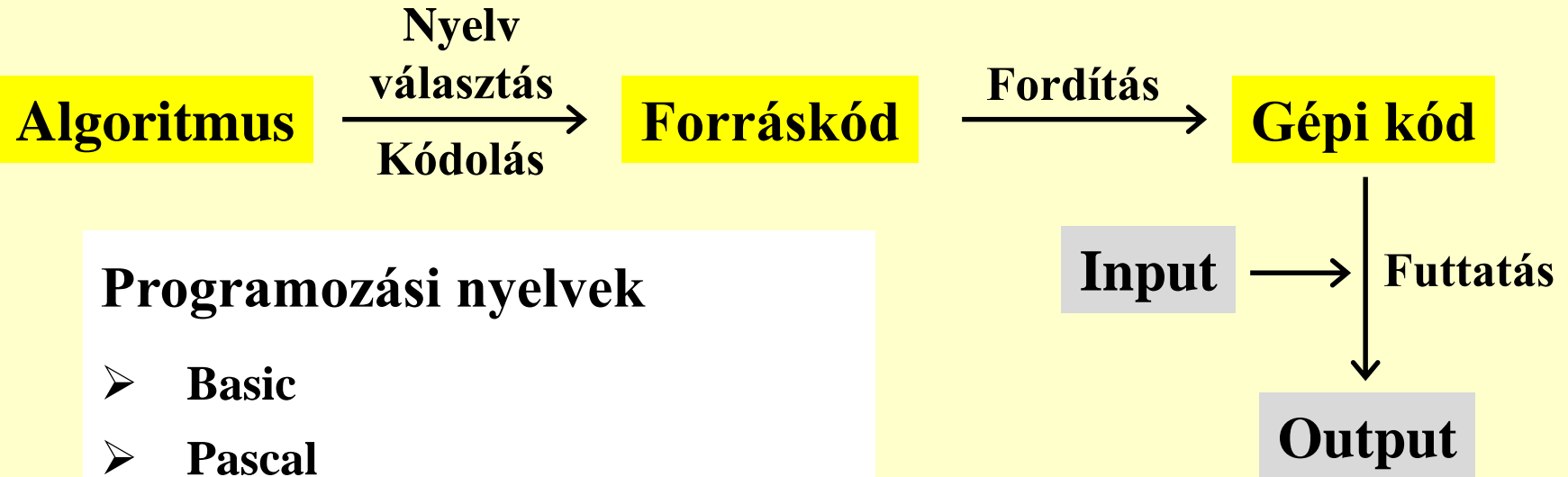
$$z = e^{ix} \quad \text{és} \quad z^* = e^{-ix}$$

## A kvantummechanika posztulátumai

- 6. Ha egy többrészesecske-rendszerben kicserélünk két részecskét, akkor a hullámfüggvény előjelet vált (antiszimmetrikus a koordináták felcserélésére) fermionoknál (pl. elektron) és megmarad bozonoknál.**

Pauli-elv: két azonos fermion (félegész spinű részecske) nem foglalhatja el ugyanazt a kvantumállapotot egyidőben.

# III. Programozási alapok



## Programozási nyelvek

- Basic
- Pascal
- **Fortran (77, 90, ...)**
- C, C++
- stb.

## A program tesztelése

Hibák: szintaktikai (formai) és szemantikai (tartalmi)

# Egy Fortran program felépítése

program **név**

**deklarációk**

**parancsok/utasítások**

stop

end

## Változók

integer

real

double precision

complex

logical

character

## Ciklusok

do var=a1,a2,a3

**utasítások**

enddo

## Feltételes utasítások

if (**logikai kifejezés**) then

**utasítások**

endif



## Függvények

**típus** function **név (változók)**

**deklarációk**

**utasítások**

return

end

## Beépített függvények

abs

min, max

sqrt

sin, cos, tan, atan

exp, log

## Subroutine-ok

subroutine **név (változók)**

**deklarációk**

**utasítások**

return

end

call **név (változók)**

## Bemenet és kimenet

open (**specifikációk**)

close (**specifikációk**)

read (**specifikációk**)

write (**specifikációk**)

# Példák

## 1 + 2 + ... + 100

```
program osszeg
integer sum,i

sum=0
do i=1,100
sum=sum+i
enddo

write(*,*) sum

stop
end
```

## v és u vektorok skaláris szorzata

```
sum=0
do i=1,n
sum=sum+v(i)*u(i)
enddo
```

## A és B mátrixok szorzása

```
do i=1,n
do j=1,n
C(i,j)=0
do k=1,n
C(i,j)=C(i,j)+A(i,k)*B(k,j)
enddo
enddo
enddo
```

# Forgási állandók számítása

$$\mathbf{I}' = \begin{pmatrix} I'_{xx} & I'_{xy} & I'_{xz} \\ I'_{yx} & I'_{yy} & I'_{yz} \\ I'_{zx} & I'_{zy} & I'_{zz} \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} I_a & 0 & 0 \\ 0 & I_b & 0 \\ 0 & 0 & I_c \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{I}' \mathbf{v}_\alpha = I_\alpha \mathbf{v}_\alpha \quad \alpha = a, b, c$$

$$A = \frac{1}{hc} \frac{\hbar^2}{2I_a} \quad B = \frac{1}{hc} \frac{\hbar^2}{2I_b} \quad C = \frac{1}{hc} \frac{\hbar^2}{2I_c}$$

## Input file (CH3Cl\_PES2015.xyz)

```

5
H 1.02835439 -0.00000003 1.57146075
H -0.51417727 0.89058107 1.57146075
H -0.51417730 -0.89058108 1.57146075
C -0.00000007 -0.00000001 1.22785183
Cl -0.00000004 0.00000002 -0.55104736
    
```

tömegközéppont az origó

$$I'_{11} = I'_{xx} = \sum_{k=1}^N m_k (y_k^2 + z_k^2)$$

$$I'_{22} = I'_{yy} = \sum_{k=1}^N m_k (x_k^2 + z_k^2)$$

$$I'_{33} = I'_{zz} = \sum_{k=1}^N m_k (x_k^2 + y_k^2)$$

$$I'_{23} = I'_{32} = I'_{yz} = -\sum_{k=1}^N m_k y_k z_k$$

$$I'_{21} = I'_{12} = I'_{xy} = -\sum_{k=1}^N m_k x_k y_k$$

$$I'_{31} = I'_{13} = I'_{xz} = -\sum_{k=1}^N m_k x_k z_k$$

```

program ABC
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)

double precision Imx(3,3),XX(6,3),xmass(6),XXcom(3)
double precision se(3),Evec(3),Tmx(3,3)
character(len=2) atom

open(1,file='CH3Cl_PES2015.xyz')

c_mass=12.01110d0*1822.8880d0      !21874.66d0 (QCT Product code)
h_mass=1.00794d0*1822.8880d0      !1837.150d0 (QCT Product code)
d_mass=2.01410d0*1822.8880d0      !3671.480d0 (QCT Product code)
cl_mass=35.45270d0*1822.8880d0
autocm=219474.630d0

xmass(1)=h_mass
xmass(2)=h_mass
xmass(3)=h_mass
xmass(4)=c_mass
xmass(5)=cl_mass

read(1,*) NATOM
read(1,*)
do i=1,NATOM
read(1,*) atom,XX(i,1),XX(i,2),XX(i,3)
enddo

```

5			
H	1.02835439	-0.00000003	1.57146075
H	-0.51417727	0.89058107	1.57146075
H	-0.51417730	-0.89058108	1.57146075
C	-0.00000007	-0.00000001	1.22785183
Cl	-0.00000004	0.00000002	-0.55104736

```
com=0.0d0
do i=1,NATOM
com=com+xmass(i)
enddo

do j=1,3
XXcom(j)=0.0d0
do i=1,NATOM
XXcom(j)=XXcom(j)+xmass(i)*XX(i,j)
enddo
XXcom(j)=XXcom(j)/com
enddo

do i=1,NATOM
do j=1,3
XX(i,j)=XX(i,j)-XXcom(j)
enddo
enddo
```

```

do i=1,3
do j=1,3
Imx(i,j)=0.0d0
enddo
enddo

do i=1,NATOM
Imx(1,1)=Imx(1,1)+xmass(i)*(XX(i,2)**2+XX(i,3)**2)
Imx(2,2)=Imx(2,2)+xmass(i)*(XX(i,1)**2+XX(i,3)**2)
Imx(3,3)=Imx(3,3)+xmass(i)*(XX(i,1)**2+XX(i,2)**2)
Imx(1,2)=Imx(1,2)-xmass(i)*XX(i,1)*XX(i,2)
Imx(1,3)=Imx(1,3)-xmass(i)*XX(i,1)*XX(i,3)
Imx(2,3)=Imx(2,3)-xmass(i)*XX(i,2)*XX(i,3)
enddo
Imx(2,1)=Imx(1,2)
Imx(3,1)=Imx(1,3)
Imx(3,2)=Imx(2,3)

call SUBTRED2(3,3,Imx,se,Evec,Tmx)
call TQL2(3,3,se,Evec,Tmx,IERR)

A=1.0d0/(2.0d0*se(1))*(0.529177d0**2)
B=1.0d0/(2.0d0*se(2))*(0.529177d0**2)
C=1.0d0/(2.0d0*se(3))*(0.529177d0**2)

write(*,*) A*autocm,B*autocm,C*autocm

stop
end

```

5.27 0.44 0.44

# IV. Molekulamozgások leírása

## 1. Molekulák forgása

### Merev forgás

$$\mathbf{L} = \mathbf{I}\boldsymbol{\omega} = \text{állandó} \quad T = \frac{1}{2} \boldsymbol{\omega}^T \mathbf{I} \boldsymbol{\omega} = \frac{1}{2} \mathbf{L}^T \mathbf{I}^{-1} \mathbf{L} = \text{állandó}$$

$$\mathbf{I}' = \mathbf{U}(t) \mathbf{I}(t) \mathbf{U}^T(t)$$

tömegközéppont az origó

Testcentrált koordinátarendszer ( $\mathbf{I}'$  időfüggetlen)

$$I'_{11} = I'_{xx} = \sum_{k=1}^N m_k (y_k^2 + z_k^2)$$

$$I'_{22} = I'_{yy} = \sum_{k=1}^N m_k (x_k^2 + z_k^2)$$

$$I'_{33} = I'_{zz} = \sum_{k=1}^N m_k (x_k^2 + y_k^2)$$

$$I'_{23} = I'_{32} = I'_{yz} = -\sum_{k=1}^N m_k y_k z_k$$

$$I'_{21} = I'_{12} = I'_{xy} = -\sum_{k=1}^N m_k x_k y_k$$

$$I'_{31} = I'_{13} = I'_{xz} = -\sum_{k=1}^N m_k x_k z_k$$

$$\mathbf{I}' = \begin{pmatrix} I'_{xx} & I'_{xy} & I'_{xz} \\ I'_{yx} & I'_{yy} & I'_{yz} \\ I'_{zx} & I'_{zy} & I'_{zz} \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} I_a & 0 & 0 \\ 0 & I_b & 0 \\ 0 & 0 & I_c \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{I}' \mathbf{v}_\alpha = I_\alpha \mathbf{v}_\alpha \quad \alpha = a, b, c$$

$$T = \frac{1}{2} I_a \omega_a'^2 + \frac{1}{2} I_b \omega_b'^2 + \frac{1}{2} I_c \omega_c'^2$$

## Fő tehetetlenségi nyomatékok

$$I_c \geq I_b \geq I_a$$

## Forgási állandók

$$A = \frac{1}{hc} \frac{\hbar^2}{2I_a} \quad B = \frac{1}{hc} \frac{\hbar^2}{2I_b} \quad C = \frac{1}{hc} \frac{\hbar^2}{2I_c}$$

$$A \geq B \geq C$$

## Lineáris molekulák

$$I_c = I_b > I_a = 0 \Leftrightarrow B = C$$

## Gömbi pörgettyű

$$I_c = I_b = I_a \Leftrightarrow A = B = C$$

## Szimmetrikus pörgettyű

$$\text{Nyújtott : } I_c = I_b > I_a \neq 0 \Leftrightarrow A > B = C$$

$$\text{Lapított : } I_c > I_b = I_a \neq 0 \Leftrightarrow A = B > C$$

## Aszimmetrikus pörgettyű

$$I_c > I_b > I_a \neq 0 \Leftrightarrow A > B > C$$



## A merev forgás kvantummechanikája

$$\hat{H}_{\text{rot}} = \frac{\hat{J}_a^2}{2I_a} + \frac{\hat{J}_b^2}{2I_b} + \frac{\hat{J}_c^2}{2I_c}$$

$$[\hat{H}_{\text{rot}}, \hat{J}^2] = 0 \quad [\hat{H}_{\text{rot}}, \hat{J}_Z] = 0$$

$$\hat{H}_{\text{rot}} \Psi_{\text{rot}} = E_{\text{rot}} \Psi_{\text{rot}}$$

$$\hat{J}^2 \Psi_{\text{rot}} = J(J+1) \Psi_{\text{rot}} \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

$$\hat{J}_Z \Psi_{\text{rot}} = M \Psi_{\text{rot}} \quad M = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$$

$$\hat{J}_Z = -i \frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$\Psi_{\text{rot}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} F(\theta, \chi) \exp(iM\phi)$$

## Lineáris molekulák

$$\hat{H}_{\text{rot}} = \frac{\hat{j}^2}{2I_b} \quad \hat{j}^2 Y_{JM}(\theta, \phi) = J(J+1) Y_{JM}(\theta, \phi)$$

$$\Psi_{\text{rot}} = Y_{JM}(\theta, \phi)$$

$$E_{\text{rot}} = \frac{J(J+1)}{2I_b} = BJ(J+1)$$

## Gömbi pörgettyű

$$\hat{H}_{\text{rot}} = \frac{\hat{j}^2}{2I} \quad \left[ \hat{H}_{\text{rot}}, \hat{j}_a \right] = 0 \quad \hat{j}_a \Psi_{\text{rot}} = K \Psi_{\text{rot}} \quad K = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$$

$$\Psi_{\text{rot}} = \frac{1}{2\pi} H_{JKM}(\theta) \exp(iM\phi) \exp(iK\chi)$$

$$E_{\text{rot}} = \frac{J(J+1)}{2I} = BJ(J+1)$$

## Szimmetrikus pörgettyű

Nyújtott

$$\hat{H}_{\text{rot}} = \frac{\hat{J}_a^2}{2I_a} + \frac{\hat{J}_b^2 + \hat{J}_c^2}{2I_b} = \frac{\hat{J}_a^2}{2I_a} + \frac{\hat{J}^2 - \hat{J}_a^2}{2I_b} = \frac{\hat{J}^2}{2I_b} + \frac{\hat{J}_a^2}{2} \left( \frac{1}{I_a} - \frac{1}{I_b} \right) \quad \begin{aligned} \hat{J}^2 \Psi_{\text{rot}} &= J(J+1) \Psi_{\text{rot}} \\ \hat{J}_a \Psi_{\text{rot}} &= K \Psi_{\text{rot}} \end{aligned}$$

$$E_{\text{rot}} = \frac{J(J+1)}{2I_b} + K^2 \left( \frac{1}{2I_a} - \frac{1}{2I_b} \right) = BJ(J+1) + (A-B)K^2$$

Lapított

$$E_{\text{rot}} = BJ(J+1) + (C-B)K^2$$

$$\Psi_{\text{rot}} = \frac{1}{2\pi} G_{JKM}(\theta) \exp(iM\phi) \exp(iK\chi)$$

$E_{\text{rot}}(J,K)$  degenerációja:

$K = 0$   $(2J+1)$ -szeres  $M$ -ben

$K \neq 0$   $2(2J+1)$

## Aszimmetrikus pörgettyű

$$\left[ \hat{H}_{\text{rot}}, \hat{J}^2 \right] = 0 \quad \left[ \hat{H}_{\text{rot}}, \hat{J}_Z \right] = 0 \quad \left[ \hat{H}_{\text{rot}}, \hat{J}_a \right] \neq 0$$

$J$  és  $M$  jó kvantumszámok,  $K$  nem jó kvantumszám.

## 2. Molekulák rezgése

### Harmonikus rezgés

### Klasszikus mechanika

$$K = \frac{1}{2} \sum_{A=1}^N m_A \left[ \left( \frac{dx_A}{dt} \right)^2 + \left( \frac{dy_A}{dt} \right)^2 + \left( \frac{dz_A}{dt} \right)^2 \right]$$

$$V(\mathbf{x}) = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} H_{ij} x_i x_j = V_0 + \frac{1}{2} \mathbf{x}^T \mathbf{H} \mathbf{x}$$

$$H_{ij} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0$$

$$K = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{dq_i}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2 = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{q}}^T \dot{\mathbf{q}}$$

$$V(\mathbf{q}) = V_0 + \frac{1}{2} \mathbf{q}^T \mathbf{W} \mathbf{q} \quad W_{ij} = \frac{H_{ij}}{\sqrt{m_i m_j}}$$

$$\begin{pmatrix} q_1 = \sqrt{m_1} x_1 \\ q_2 = \sqrt{m_1} y_1 \\ q_3 = \sqrt{m_1} z_1 \\ q_4 = \sqrt{m_2} x_2 \\ \vdots \\ q_{3N} = \sqrt{m_N} z_N \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{F} = -\nabla V(\mathbf{x}) \quad V(\mathbf{x}) = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} H_{ij} x_i x_j$$

$$F_i = -\frac{\partial V}{\partial x_i} = -\sum_{j=1}^{3N} H_{ij} x_j$$

$$F_i = m_i \ddot{x}_i$$

$$m_i \ddot{x}_i + \sum_{j=1}^{3N} H_{ij} x_j = 0 \quad i = 1, 2, \dots, 3N$$

$$\ddot{q}_i + \sum_{j=1}^{3N} W_{ij} q_j = 0 \quad i = 1, 2, \dots, 3N$$

$$\ddot{\mathbf{q}} + \mathbf{W}\mathbf{q} = \mathbf{0}$$

$$\mathbf{U}\ddot{\mathbf{Q}} + \mathbf{W}\mathbf{U}\mathbf{Q} = \mathbf{0}$$

$$\ddot{\mathbf{Q}} + (\mathbf{U}^T \mathbf{W} \mathbf{U}) \mathbf{Q} = \mathbf{0}$$

$$\ddot{\mathbf{Q}} + \boldsymbol{\Lambda} \mathbf{Q} = \mathbf{0}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{Q} &= \mathbf{U}^T \mathbf{q} \\ \mathbf{q} &= \mathbf{U} \mathbf{Q} \\ \ddot{\mathbf{q}} &= \mathbf{U} \ddot{\mathbf{Q}} \end{aligned}$$

$$\mathbf{U}^T \mathbf{W} \mathbf{U} = \boldsymbol{\Lambda} = \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda_2 & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & \lambda_{3N} \end{bmatrix}$$

$$\ddot{Q}_k + \lambda_k Q_k = 0 \quad k = 1, 2, \dots, 3N$$

$$Q_k = c_k \sin(\omega_k t + \phi_k)$$

$$v_k = \frac{\omega_k}{2\pi} = \frac{\sqrt{\lambda_k}}{2\pi}$$

# Harmonikus rezgés

## Kvantummechanika

$$\hat{K} = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2}$$

$$\hat{V}(\mathbf{Q}) = V_0 + \frac{1}{2} \mathbf{q}^T \mathbf{W} \mathbf{q} = V_0 + \frac{1}{2} \mathbf{Q}^T \mathbf{U}^T \mathbf{W} \mathbf{U} \mathbf{Q} = V_0 + \frac{1}{2} \mathbf{Q}^T \mathbf{\Lambda} \mathbf{Q} = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N} \lambda_k Q_k^2$$

$$\left( -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \left( \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} \right) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \lambda_k Q_k^2 \right) \Psi_n(\mathbf{Q}) = E_n \Psi_n(\mathbf{Q})$$

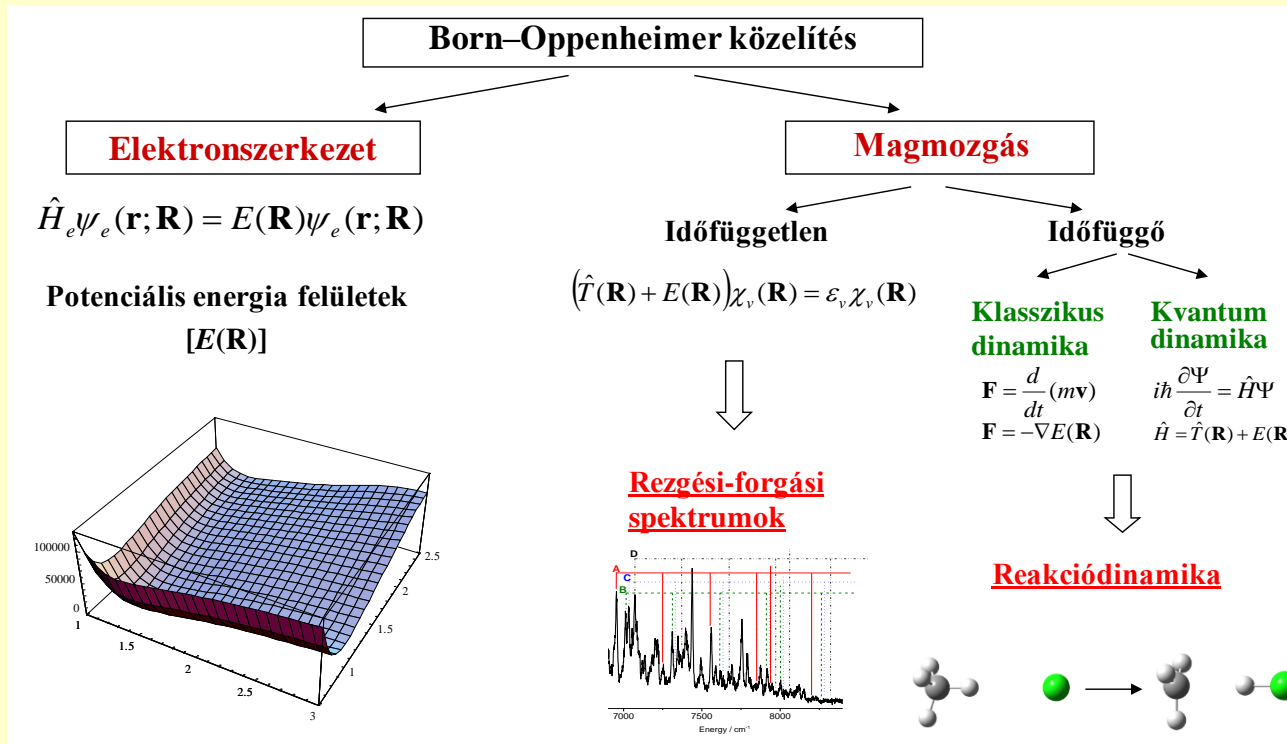
$$\hat{H} = \sum_{k=1}^{3N-6} \hat{H}_k \quad \hat{H}_k = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2} \lambda_k Q_k^2$$

$$E_n = \sum_{k=1}^{3N-6} E_{n_k} \quad \Psi_n(\mathbf{Q}) = \prod_{k=1}^{3N-6} \psi_{k,n_k}(Q_k)$$

$$E_{n_k} = \omega_k \left( n_k + \frac{1}{2} \right) \quad n_k = 0, 1, 2, \dots$$

$$\psi_{k,n_k}(Q_k) = \frac{1}{\sqrt{2^{n_k} (n_k!)}} \left( \frac{\omega_k}{\pi} \right)^{1/4} H_{n_k}(\omega_k^{1/2} Q_k) e^{-\frac{\omega_k Q_k^2}{2}}$$

# V. Kémiai reakciók dinamikája



## A kvázi-klasszikus trajektória (QCT) módszer

- 1) Kezdeti feltételek
- 2) Időfejlesztés
- 3) Termékelemzés

# Kezdeti feltételek

## Normál-mód mintavételezés

$$Q_k = \frac{\sqrt{2E_k}}{\omega_k} \cos(2\pi R_k)$$

$$k = 1, 2, \dots, 3N-6$$

$$P_k = \sqrt{2E_k} \sin(2\pi R_k)$$

$$E_k = (n_k + 1/2)\omega_k$$

$$E_k = \frac{P_k^2}{2} + \frac{\omega_k^2 Q_k^2}{2}$$

$$\mathbf{q} = \mathbf{q}_e + \mathbf{M}^{-1/2} \mathbf{I} \mathbf{Q}$$

$$\mathbf{p} = \mathbf{M}^{1/2} \mathbf{I} \mathbf{P}$$



## Random orientáció

$$\mathbf{q} = \mathbf{R}(\theta, \phi, \psi) \mathbf{q} \quad \mathbf{v} = \mathbf{R}(\theta, \phi, \psi) \mathbf{v}$$

$$\cos \theta = 2R_1 - 1 \quad \phi = 2\pi R_2 \quad \psi = 2\pi R_3$$

## Ütközési paraméter ( $b$ )

$$x = \sqrt{s^2 - b^2}$$

$$y = b$$

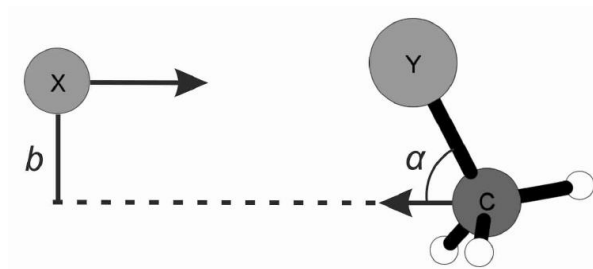
$$z = 0$$

## Relatív sebesség

$$v_{\text{rel}} = [2E_{\text{coll}}(m_A + m_B) / (m_A m_B)]^{1/2}$$

$$\text{A sebesség vektora: } (m_B / (m_A + m_B)v_{\text{rel}}, 0, 0)$$

$$\text{B sebesség vektora: } (-m_A / (m_A + m_B)v_{\text{rel}}, 0, 0)$$



# Időfejlésztés

## Sebesség Verlet algoritmus

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

$$\mathbf{a}(t + \Delta t) = -\frac{1}{m}\nabla V(\mathbf{x}(t + \Delta t))$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{\mathbf{a}(t) + \mathbf{a}(t + \Delta t)}{2}\Delta t$$

$$m\mathbf{a}(t) = \mathbf{F}(\mathbf{x}(t)) = -\nabla V(\mathbf{x}(t))$$

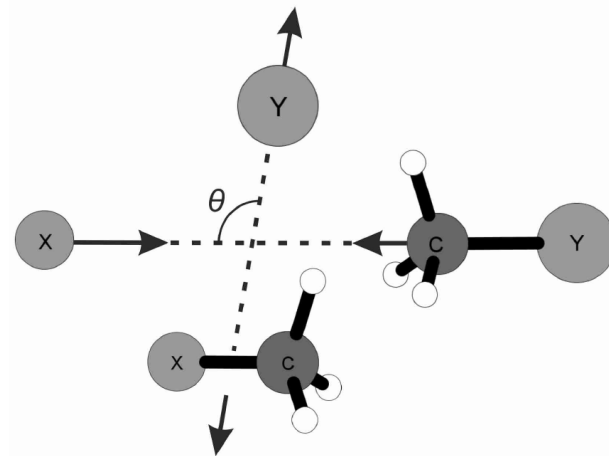
# Termékelemzés

## Reakcióvalószínűség

$$P(b, E_{\text{coll}}, \mathbf{n}, J, K) = \frac{N_r(b, E_{\text{coll}}, \mathbf{n}, J, K)}{N_{\text{össz}}(b, E_{\text{coll}}, \mathbf{n}, J, K)}$$

## Hatáskeresztmetszet

$$\sigma(E_{\text{coll}}, \mathbf{n}, J, K) = \int_0^{b_{\text{max}}} 2\pi b P(b, E_{\text{coll}}, \mathbf{n}, J, K) db$$

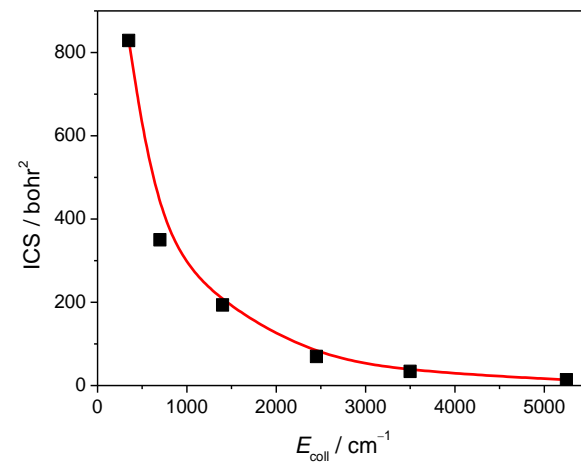
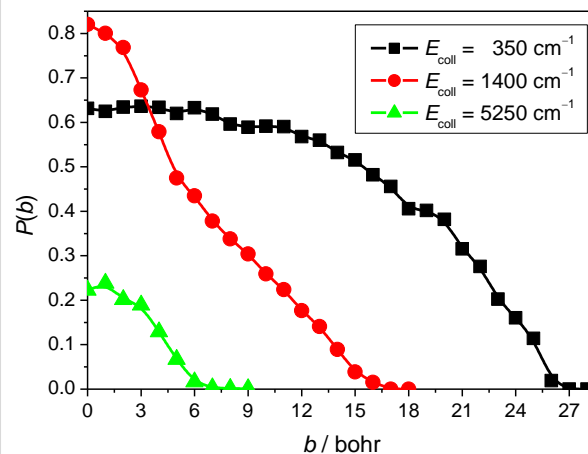
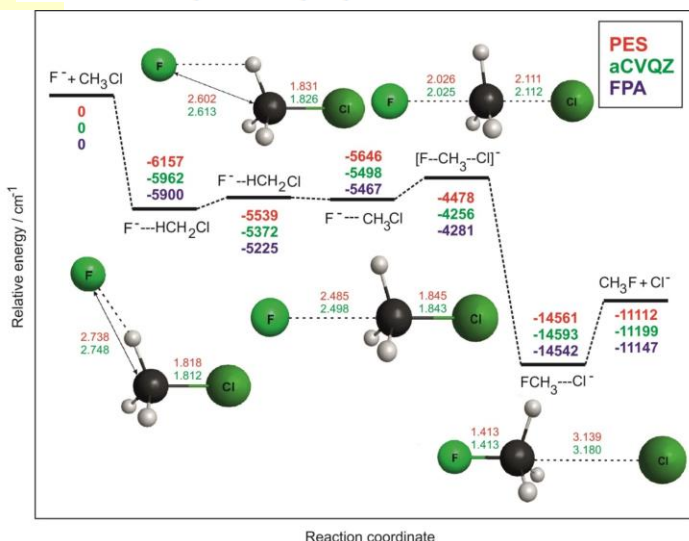


## Chemical Science

Chem. Sci., 2013, 4, 4362

## Dynamics of the $F^- + CH_3Cl \rightarrow Cl^- + CH_3F$ $S_N2$ reaction on a chemically accurate potential energy surface

István Szabó,<sup>a</sup> Attila G. Császár<sup>ab</sup> and Gábor Czako<sup>\*a</sup>



**Köszönöm a figyelmet!**

**Elérhetőségek**

**BE-417**

**gczako@chem.u-szeged.hu**

**<http://www2.sci.u-szeged.hu/czako/>**

**<http://www2.sci.u-szeged.hu/czako/csoport.html>**