Jegyzet doktori kurzushoz

Molekuláris rezgések és kémiai reakciók dinamikája

Czakó Gábor

A REZGÉSI-FORGÁSI SCHRÖDINGER EGYENLET VARIÁCIÓS MEGOLDÁSA

BO közelítés

$\hat{H}_{\mathrm{e}}\Psi_n(\mathbf{r};\mathbf{R}) = E_n(\mathbf{R})\Psi_n(\mathbf{r};\mathbf{R})$ $(n = 0)$ $\left(\hat{T}_{\mathrm{nuc}}(\mathbf{R}) + E_n(\mathbf{R})\right)\chi_k(\mathbf{R}) = \varepsilon_k \chi_k(\mathbf{R})$ $k = 0, 1, 2, \ldots$

Variációs megoldás

$$\Psi \cong \sum_{n=1}^{N} c_n \Phi_n$$

$$\sum_{n=1}^{N} c_n \hat{H}\Phi_n = E\sum_{n=1}^{N} c_n \Phi_n$$

$$\sum_{n=1}^{N} c_n \left\langle \Phi_m \middle| \hat{H} \middle| \Phi_n \right\rangle = E\sum_{n=1}^{N} c_n \left\langle \Phi_m \middle| \Phi_n \right\rangle \quad m = 1, 2, \ldots, N$$

Hc = E**Sc**

Grid módszer

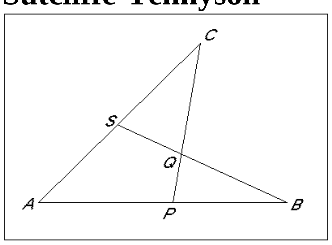
$$\sum_{n=1}^{N} c_n (\hat{H}\Phi_n)(q_m) = E\sum_{n=1}^{N} c_n \Phi_n(q_m)$$

$$H_{n,m} = (\hat{H}\Phi_n)(q_m) \quad S_{n,m} = \Phi_n(q_m)$$

$$\Phi_n(x) = \frac{\sin(x - x_n)}{x - x_n} \quad x_n = n\pi \quad \Phi_n(x_m) = \delta_{n,m}$$

Koordináták

Sutcliffe-Tennyson



$R_1 = B - S$, $R_2 = C - P$ és $\Theta = BQC$. $g_1 = (A - P)/(A - B)$ és $g_2 = (A - S)/(A - C)$.

Az ortogonális **Jacobi** koordináták: $g_1 = \dfrac{m_{\mathrm{B}}}{m_{\mathrm{A}} + m_{\mathrm{B}}}$ és $g_2 = 0$.

Az ortogonális **Radau** koordinátákhoz:

$$g_1 = 1 - \frac{\alpha}{\alpha + \beta - \alpha\beta} , \quad g_2 = 1 - \frac{\alpha}{1 - \beta + \alpha\beta} ,$$

$$\alpha = \left(\frac{m_{\mathrm{A}}}{m_{\mathrm{A}} + m_{\mathrm{B}} + m_{\mathrm{C}}} \right)^{1/2} , \quad \beta = \frac{m_{\mathrm{B}}}{m_{\mathrm{B}} + m_{\mathrm{C}}} .$$

A $g_1 = g_2 = 0$ választással az R_1, R_2 kötéshosszakat és a Θ kötésszöget definiáljuk.

R_1, R_2, R_3 háromszög-egyenlőtlenség

Z-mátrix

Embeddings

Operátorok (kinetikus és potenciális energia)

Descartes koordinátarendszerben: $\hat{K} = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{m_i}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_i^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_i^2}\right)$

Sutcliffe és Tennyson (általánosított belső koordinátarendszerrel):

$$\hat{K} = \hat{K}_1 + \hat{K}_2$$

$$\hat{K}_1 = -\frac{\hbar^2}{2\mu_1}\frac{\partial^2}{\partial R_1^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_2}\frac{\partial^2}{\partial R_2^2} - \left(\frac{\hbar^2}{2\mu_1 R_1^2}+\frac{\hbar^2}{2\mu_2 R_2^2}\right)\left(\frac{\partial^2}{\partial\Theta^2}+\mathrm{ctg}\Theta\frac{\partial}{\partial\Theta}\right)$$

$$\hat{K}_2 = \frac{\hbar^2}{\mu_{12}}\left[-\cos\Theta\frac{\partial^2}{\partial R_1\partial R_2}+\frac{\cos\Theta}{R_1R_2}\left(\frac{\partial^2}{\partial\Theta^2}+\mathrm{ctg}\Theta\frac{\partial}{\partial\Theta}\right)+\sin\Theta\left(\frac{1}{R_1}\frac{\partial^2}{\partial R_2\partial\Theta}+\frac{1}{R_2}\frac{\partial^2}{\partial R_1\partial\Theta}+\frac{1}{R_1R_2}\frac{\partial}{\partial\Theta}\right)\right]$$

$$\frac{1}{\mu_1} = \frac{g_2^2}{m_\mathrm{C}}+\frac{1}{m_\mathrm{B}}+\frac{(1-g_2)^2}{m_\mathrm{A}}\ ,\ \frac{1}{\mu_2} = \frac{1}{m_\mathrm{C}}+\frac{g_1^2}{m_\mathrm{B}}+\frac{(1-g_1)^2}{m_\mathrm{A}}\ \text{és}\ \frac{1}{\mu_{12}} = -\frac{g_2}{m_\mathrm{C}}-\frac{g_1}{m_\mathrm{B}}+\frac{(1-g_1)(1-g_2)}{m_\mathrm{A}}\ .$$

Ortogonális: $\frac{1}{\mu_{12}} = 0$

Bázisfüggvények

1-D (primitív):

Hermite: $\left(-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dx^2}+\frac{1}{2}x^2\right)\Psi_n(x) = E_n\Psi_n(x)$ $\quad \Psi_n(x) = \left(\frac{w(x)}{h_n}\right)^{1/2}H_n(x)$ $\quad w(x) = e^{-x^2}$ $\quad h_k = \sqrt{\pi}\cdot 2^k\cdot k!$

$$H_{k+1}(x) = 2xH_k(x) - 2kH_{k-1}(x)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} w(x)H_k(x)H_l(x)dx = h_k\delta_{kl}$$

Morse: $\left(-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dR^2}+D_e\left(1-e^{-\alpha(R-R_e)}\right)^2\right)\Psi_n(R) = E_n\Psi_n(R)$ $\qquad E_n = \omega(n+\frac{1}{2})-\frac{\omega^2(n+1/2)^2}{4D_\mathrm{e}}$

VPT2: $E_n = \omega(n+\frac{1}{2})-\chi(n+1/2)^2$

Spherical-oscillator: $\left(-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dR^2}+\frac{\ell(\ell+1)}{2R^2}+\frac{1}{2}R^2\right)\phi_n(R)=E_n\phi_n(R) \qquad E_n=2n+\ell+3/2$

$$N_{n,\alpha+1/2}2^{1/2}\left(R^2\right)^{(\alpha+1)/2}e^{-R^2/2}L_n^{\alpha+1/2}\left(R^2\right) \qquad \alpha=\ell$$

$L_n^{\alpha+1/2}$ is an associated Laguerre polynomial, $N_{n,\alpha+1/2}$ is the norm of $L_n^{\alpha+1/2}$

$$\int_0^\infty x^k e^{-x}L_n^k(x)L_m^k(x)dx=\frac{(n+k)!}{n!}\delta_{nm}$$

Bessel: $\left(-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dR^2}+\frac{\ell(\ell+1)}{2R^2}\right)\Phi_k(R)=\lambda_k\Phi_k(R)$

$\Phi_k(R)=\sqrt{R}J_{\ell+\frac{1}{2}}(kR)$, ahol $\left\{J_{\ell+\frac{1}{2}}(kR)\right\}_{\ell=0}^{L-1}$ az ún. Bessel-függvények

Bessel-DVR bázis: $F_{\nu n}(r)=\frac{2\sqrt{z_{\nu n}}\sqrt{Kr}}{K^2r^2-z_{\nu n}^2}\frac{J_\nu(Kr)}{J'_\nu(z_{\nu n})}=\frac{2\sqrt{z_{\nu n}}\sqrt{z}}{z^2-z_{\nu n}^2}\frac{J_\nu(z)}{J'_\nu(z_{\nu n})} \qquad F_{\nu n}(r_{\nu i})=\delta_{n,i}$

$z_{\nu i}$ a $J_\nu(z)=J_\nu(Kr)$ Bessel-függvény *i*-edik gyöke. $r_{\nu i}=z_{\nu i}/K$, ahol $K=z_{\nu N}/R_{\max}$.

Ekkor a pontok a (0, $R_{\max}$] intervallumban lesznek.

Legendre: $-\left(\frac{d^2}{d\Theta^2}+\cot\Theta\frac{d}{d\Theta}\right)P_\ell(\cos\Theta)=\ell(\ell+1)P_\ell(\cos\Theta)$

$$\int_{-1}^{1}P_n^k(x)P_m^k(x)dx=\frac{2}{2n+1}\frac{(n+k)!}{(n-k)!}\delta_{nm}$$

1-D PO-basis: $\left(-\frac{1}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2}+\frac{\ell(\ell+1)}{2\mu R^2}+V(R;R',\theta')\right)\varphi_n^{\mathrm{PO}}(R)=E_n\varphi_n^{\mathrm{PO}}(R)$

- Fixed
- Relaxed

Több-D: Direktszorzat és nem-direktszorzat

Mátrixreprezentáció

Véges bázis reprezentáció (FBR), diszkrét változójú reprezentáció (DVR), variációs bázis reprezentáció (VBR)

Gauss kvadratúra: $\int_a^b W(x)f(x)dx = \sum_{i=1}^N w_i f(x_i)$ N pont egzakt $2N-1$ fokú polinomra

$$V_{nm} = \langle \Phi_n | V | \Phi_m \rangle = \sum_{i=1}^N w_i \Phi_n(q_i) V(q_i) \Phi_m(q_i) = \sum_{i=1}^N w_i^{1/2} \Phi_n(q_i) V(q_i) w_i^{1/2} \Phi_m(q_i) = \sum_{i=1}^N T_{n,i} V(q_i) T_{m,i}$$

$$\mathbf{V}^{\mathrm{FBR}} = \mathbf{T}\mathbf{V}^{\mathrm{diag}}\mathbf{T}^{\mathrm{T}}$$

$$\mathbf{V}^{\mathrm{DVR}} = \mathbf{T}^{\mathrm{T}}\mathbf{V}^{\mathrm{FBR}}\mathbf{T} = \mathbf{V}^{\mathrm{diag}}$$

$$\mathbf{H}^{\mathrm{DVR}} = \mathbf{T}^{\mathrm{T}}\mathbf{K}^{\mathrm{FBR}}\mathbf{T} + \mathbf{V}^{\mathrm{diag}} \qquad \mathbf{T}^{\mathrm{T}}\mathbf{T} = \mathbf{I}$$

DVR-bázis: $P_i(q) = \sum_{n=0}^{N-1} w_i^{1/2} \Phi_n(q_i)\Phi_n(q) = \sum_{n=0}^{N-1} T_{ni}\Phi_n(q)$ $\qquad \Phi_N(q_i) = 0$

1. $P_n(q_i) = w_i^{-1/2}\delta_{ni}$

2. $\int_a^b P_i(q) P_j(q) dq = \delta_{ij}$

3. $\int_a^b P_i(q) \cdot q \cdot P_j(q) dq = q_i \delta_{ij}$

$$V_{ij}^{\mathrm{DVR}} = \int_a^b P_i(q) V(q) P_j(q) dq \approx \sum_{k=1}^N w_k P_i(q_k) V(q_k) P_j(q_k) = \sum_{k=1}^N w_k \frac{\delta_{ki}}{w_k^{1/2}} V(q_k) \frac{\delta_{kj}}{w_k^{1/2}} = V(q_i)\delta_{ij}$$

A transzformációs módszer (A potenciális energia operátor mátrixa DVR-ben)

$$V(q) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k q^k$$

$$Q_{mn}^{(k)} = \langle \Phi_m | \hat{q}^k | \Phi_n \rangle$$

$$V_{mn}^{\mathrm{FBR}} = \sum_{k=0}^{\infty} c_k \langle \Phi_m | \hat{q}^k | \Phi_n \rangle = \sum_{k=0}^{\infty} c_k Q_{mn}^{(k)}$$

QT=Tq, $Q_{mn} = \langle \Phi_m | \hat{q} | \Phi_n \rangle$

$$\mathbf{Q}^{(k)} \approx (\mathbf{Q})^k = (\mathbf{T}\mathbf{q}\mathbf{T}^{\mathrm{T}})^k = \mathbf{T}\mathbf{q}^k\mathbf{T}^{\mathrm{T}}$$

$$\mathbf{V}^{\mathrm{FBR}} = \mathbf{T}\left(\sum_{k=0}^{\infty} c_k \mathbf{q}^k\right)\mathbf{T}^{\mathrm{T}}$$

$$\mathbf{V}^{\mathrm{DVR}} = \mathbf{T}^{\mathrm{T}}\mathbf{V}^{\mathrm{FBR}}\mathbf{T} = \sum_{k=0}^{\infty} c_k \mathbf{q}^k \ , \ V_{mn}^{\mathrm{DVR}} = \sum_{k=0}^{\infty} c_k q_{mn}^k = \sum_{k=0}^{\infty} c_k q_n^k \delta_{mn} = V(q_n)\delta_{mn}$$

PO-DVR

Szingularitások, egzakt-DVR

	A transzformációs módszer	Az Optimális GDVR
A transzformáló mátrix	$Q_{nm} = \langle \Phi_n \lvert \hat{q} \rvert \Phi_m \rangle$ **QT=Tq** $\mathbf{I}=\mathbf{T}^{+}\mathbf{T}$	$F_{ni} = w_i^{1/2}\Phi_n(q_i)$ $\mathbf{\Delta}=\mathbf{F}^{+}\mathbf{F}$
A potenciál mátrixelemei	$V_{nm} = V(q_n)\delta_{nm}$	
A kinetikus energia mátrixelemei FBR-ben	$K_{nm}^{\mathrm{FBR}} = \langle \Phi_n \lvert \hat{K} \rvert \Phi_m \rangle$	
A kinetikus energia mátrixa DVR-ben	$\mathbf{K}^{\mathrm{DVR}} = \mathbf{T}^{\mathrm{T}}\mathbf{K}^{\mathrm{FBR}}\mathbf{T}$	$\mathbf{K}^{\mathrm{GDVR}} = \mathbf{F}^{+}\mathbf{K}^{\mathrm{FBR}}\mathbf{F}\mathbf{\Delta}^{-1}$
A mátrix sajátérték-egyenletek DVR-ben	$(\mathbf{T}^{\mathrm{T}}\mathbf{K}^{\mathrm{FBR}}\mathbf{T} + \mathbf{V}^{\mathrm{diag}})\mathbf{U} = \mathbf{U}\mathbf{E}$	$(\mathbf{F}^{+}\mathbf{K}^{\mathrm{FBR}}\mathbf{F}\mathbf{\Delta}^{-1} + \mathbf{V}^{\mathrm{diag}})\mathbf{D} = \mathbf{D}\mathbf{E}$

A Hamilton mátrix diagonalizálása

$$\mathbf{E} = \mathbf{C}^{-1}\mathbf{H}\mathbf{C}$$

Ha **H** egy valós szimmetrikus mátrix, a **C** mátrix unitér, azaz $\mathbf{C}^{-1} = \mathbf{C}^{\mathrm{T}}$.
Direkt módszer: $N\times N$ dimenziós **C** és $\mathbf{C}^{-1}$ (N^3)
Iteratív módszer: Az iteratív eljárások során nem építjük fel a teljes **C** mátrixot, csak annak néhány oszlopát közelítjük megfelelő vektorokkal (N^2). Lánczos (kisebb dimenziójú tridiagonális mátrixba transzformáljuk) és Davidson.

Kétatomos molekulák (egy DVR kód lépésről-lépésre)

$$\left(-\frac{1}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} + \frac{J(J+1)}{2\mu R^2} + V(R)\right)\varphi_n(R) = E_n\varphi_n(R)$$

$$Q_{nm} = \langle \Phi_n \lvert \hat{q} \rvert \Phi_m \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_n(q)\cdot q\cdot \Phi_m(q)dq \quad ,n,m = 0,\ldots,N\text{-}1$$

QT = Tq

$$Q_{nm} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{w(q)}{h_n^{1/2}h_m^{1/2}} H_n(q)\cdot q\cdot H_m(q)dq\,.$$

$$Q_{nm} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{h_n^{1/2}h_m^{1/2}} w(q)H_n(q)\left[\frac{1}{2}H_{m+1}(q) + mH_{m-1}(q)\right]dq =$$

$$= \frac{1}{2}\frac{1}{h_n^{1/2}h_m^{1/2}}\int_{-\infty}^{\infty} w(q)H_n(q)H_{m+1}(q)dq + m\frac{1}{h_n^{1/2}h_m^{1/2}}\int_{-\infty}^{\infty} w(q)H_n(q)H_{m-1}(q)dq =$$

$$= \frac{1}{2}\left(\frac{h_n}{h_m}\right)^{1/2}\delta_{n,m+1} + m\left(\frac{h_n}{h_m}\right)^{1/2}\delta_{n,m-1}$$

$$Q_{n,n-1}=\frac{1}{2}\left(\frac{h_n}{h_{n-1}}\right)^{1/2}=\sqrt{\frac{n}{2}}\ ,\ Q_{n,n+1}=(n+1)\cdot\left(\frac{h_n}{h_{n+1}}\right)^{1/2}=\sqrt{\frac{n+1}{2}}\ ,\ Q_{nm}=0\ ,\ \text{ha}\ m\neq n\pm 1\ .$$

Hermite-DVR [V. Szalay, *J. Chem. Phys.* 99, 1978 (1993)]

$$\left(\frac{d^2}{dq^2}\right)_{jk}=\delta_{jk}\left[-\frac{2(N-1)}{3}-\frac{1}{2}+\frac{q_j^2}{3}\right]+(1-\delta_{jk})\left[\frac{1}{2}-\frac{2}{(q_j-q_k)^2}\right],\qquad j,k=1,\ldots,N$$

Hermite-FBR (VBR)

$$\left(\frac{d^2}{dq^2}\right)_{n,n+2}=\frac{n+1}{2}\frac{h_n}{\left(h_{n+1}h_{n-1}\right)^{1/2}}=\frac{1}{2}\sqrt{n(n+1)}\ ,$$

$$\left(\frac{d^2}{dq^2}\right)_{nn}=1-2n+\frac{1}{4}\frac{h_n}{h_{n-1}}+(n-1)^2\frac{h_{n-2}}{h_{n-1}}=\frac{1}{2}-n\ ,$$

$$\left(\frac{d^2}{dq^2}\right)_{n,n-2}=\frac{n-1}{2}\frac{h_{n-2}}{\left(h_{n-1}h_{n-3}\right)^{1/2}}=\frac{1}{2}\sqrt{(n-1)(n-2)}\ ,$$

$$\left(\frac{d^2}{dq^2}\right)_{nm}=0\ ,\qquad \text{ha } m\neq n \text{ és } m\neq n\pm 2\ .$$

Háromatomos molekulák

DOPI [*Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 8373 (2010)]

Általánosítási lehetőségek (*N*-atomos molekulák)

DEWE [*J. Chem. Phys.* **127**, 084102 (2007)]
GENIUSH [*J. Chem. Phys.* **130**, 134112 (2009)]

Potenciális energia felületek (PES) számítása

Empirikus vs. *ab initio* technikák

Composite *ab initio* módszerek

Illesztés

$$V=\sum_{m=0}^{M}C_m S[y_{12}^a y_{13}^b y_{14}^c y_{23}^d y_{24}^e y_{34}^f]\qquad y_{ij}=\exp(-r_{ij}/a)$$

ABC molekula (6-od rend: 84 tag)

$p_1=r_{12}\quad p_2=r_{13}\quad p_3=r_{23}$

D-ed rend $n = N(N-1)/2$

$$\sum_{k=0}^{D} \binom{n+k-1}{k} \qquad \sum_{k=0}^{6} \binom{3+k-1}{k} = \sum_{k=0}^{6} \frac{(k+1)(k+2)}{2} = 84$$

A_2B molekula (r_{12}: AA), (6-od rend: 50 tag)

$$p_1 = r_{12} \qquad p_2 = (r_{13} + r_{23})/2 \qquad p_3 = (r_{13}^2 + r_{23}^2)/2$$

A_3 molekula (6-od rend: 23 tag)

$$p_k = (r_{12}^k + r_{13}^k + r_{23}^k)/3 \qquad k = 1, 2, 3$$

A_4BC (6-od rend, n=15)
Without permutational symmetry: 54 264 terms
Using permutational symmetry: 3 250 terms

REAKCIÓDINAMIKA

Kvázi-klasszikus trajektória (QCT) módszer

Kezdeti feltételek

Termékanalízis [standard módszerek és új fejlesztések (Gaussian binning polyatomos molekulákra)]

$$\sum_{i=1}^{N} \left\| \mathbf{C}(\theta,\phi,\psi)\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i^{\mathrm{eq}} \right\|^2$$

$$\sum_{i=1}^{N} m_i \mathbf{r}_i^{\mathrm{eq}} \times \left(\mathbf{C}(\theta,\phi,\psi)\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i^{\mathrm{eq}} \right) = \mathbf{0}$$

$$\mathbf{v}_i^{\mathrm{nr}} = \mathbf{v}_i - \boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{r}_i$$

$$\boldsymbol{\Omega} = \mathbf{I}^{-1}\mathbf{j} \text{ és } \mathbf{j} = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{r}_i \times (m_i \mathbf{v}_i)$$

Transzformáció az Eckart rendszerbe:

$$A_{n,m} = \sum_{i=1}^{N} m_i r_{i,n} r_{i,m}^{\mathrm{eq}} \qquad n, m = 1(x), 2(y), 3(z)$$

$\mathbf{A}_1 = \mathbf{A}^{\mathrm{T}}\mathbf{A}$ and $\mathbf{A}_2 = \mathbf{A}\mathbf{A}^{\mathrm{T}}$

$\mathbf{C} = \mathbf{U}_1\mathbf{U}_2^{\mathrm{T}}$

$\mathbf{U}_1$ és $\mathbf{U}_2$ oszlopai az $\mathbf{A}_1$ és $\mathbf{A}_2$ sajátértékeit tartalmazzák.

$\mathbf{C}^{\mathbf{a}} = \mathbf{U}_1^{\mathbf{a}}\mathbf{U}_2^{\mathrm{T}}$,

ahol

$(\mathbf{U}_1^{\mathbf{a}})_{n,m} = (-1)^{a_m}(\mathbf{U}_1)_{n,m} \quad \mathbf{a} = (a_1, a_2, a_3) \quad a_1 = 1{,}2 \quad a_2 = 1{,}2 \quad a_3 = 1{,}2$

Minimalizáljuk a $\sum_{i=1}^{N} \left\| \mathbf{C}^{\mathbf{a}}\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i^{\mathrm{eq}} \right\|^2$ kifejezést $\mathbf{a} = (a_1, a_2, a_3)$ szerint.

Normál koordináták:

$$Q_k = \sum_{i=1}^{N} \sqrt{m_i}\,\mathbf{l}_{ki}\Delta\mathbf{r}_i \qquad k = 1, 2, \ldots, 3N\text{–}6, \quad \Delta\mathbf{r}_i = \mathbf{C}\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i^{\mathrm{eq}}$$

Impulzusok a normál koordináták terében:

$$P_k = \sum_{i=1}^{N} \sqrt{m_i}\,\mathbf{l}_{ki}\mathbf{C}\mathbf{v}_i^{\mathrm{nr}} \qquad k = 1, 2, \ldots, 3N\text{–}6$$

Mód-specifikus harmonikus rezgési energia:

$$E_k = \frac{P_k^2}{2} + \frac{\omega_k^2 Q_k^2}{2} \qquad k = 1, 2, \ldots, 3N\text{–}6$$

Klasszikus harmonikus hatások:

$$n'_k = \frac{E_k}{\omega_k} - \frac{1}{2} \qquad k = 1, 2, \ldots, 3N\text{–}6$$

Histogram binning:

$$P_{\mathrm{HB}}(\mathbf{n}) = \frac{N(\mathbf{n})}{N_{\mathrm{traj}}}$$

Gaussian binning:

$$G_p(\mathbf{n}) = \frac{\beta}{\sqrt{\pi}} e^{-\beta^2\left(\frac{E(\mathbf{n}'_p) - E(\mathbf{n})}{2E(\mathbf{0})}\right)^2} \qquad p = 1, 2, \ldots, N(\mathbf{n}), \qquad \beta = 2\sqrt{\ln 2}\,/\,\delta$$

$$P_{\mathrm{GB}}(\mathbf{n}) = \frac{\sum_{p=1}^{N(\mathbf{n})} G_p(\mathbf{n})}{N_{\mathrm{traj}}}$$

1. eset

$$E(\mathbf{n}'_p) = \sum_{k=1}^{3N-6} \omega_k \left(n'_{k,p} + \frac{1}{2} \right)$$

$$E(\mathbf{n}) = \sum_{k=1}^{3N-6} \omega_k \left(n_k + \frac{1}{2} \right)$$

2. eset

$$E(\mathbf{n}'_p) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} m_i \mathbf{v}_{i,p}^{\mathrm{nr}} (\mathbf{v}_{i,p}^{\mathrm{nr}})^{\mathrm{T}} + V(\mathbf{r}_{1,p}, \mathbf{r}_{2,p}, \ldots, \mathbf{r}_{N,p}) - V(\mathbf{r}_1^{\mathrm{eq}}, \mathbf{r}_2^{\mathrm{eq}}, \ldots, \mathbf{r}_N^{\mathrm{eq}})$$

3. eset

$$E(\mathbf{n}) = \sum_{k=1}^{3N-6} \omega_k \left(n_k + \frac{1}{2} \right) + \sum_{k \geq l}^{3N-6} \chi_{k,l} \left(n_k + \frac{1}{2} \right) \left(n_l + \frac{1}{2} \right)$$