

Dinamica molecolare e metodo Car Parrinello

appunti per l'esame: di Chimica Teorica

corso di laurea specialistica in Chimica

Ivo Cacelli

aprile 2006

Quando si vuole studiare una molecola isolata (diciamo in fase gassosa) di modeste dimensioni il calcolo quantistico dello stato elettronico fondamentale solitamente fornisce tutte le informazioni necessarie come la geometria di equilibrio, le frequenze vibrazionali, le proprietà molecolari di risposta a campi esterni ed altre. Questo accade perché normalmente la separazione energetica tra le varie conformazioni differenti da quella di equilibrio, è piuttosto alta ed in genere solo una conformazione risulta popolata da un punto di vista statistico. Una trattazione quantistica dei moti nucleari usando l'approssimazione armonica è in genere possibile e permette di raffinare i risultati ottenuti a nuclei fissi.

Nel caso invece in cui si vogliano studiare le proprietà di una fase (per esempio la densità o la distribuzione spaziale e orientazionale delle molecole) o una reazione chimica in soluzione, dobbiamo includere nel calcolo un numero elevato di molecole e trattare sistemi con molti elettroni. Oltre alla maggiore richiesta computazionale, c'è il problema che esistono un gran numero di conformazioni geometriche con energia molto simile (diciamo inferiore a $k_B T$ che vale 0.025 eV a 300K) per cui non basterà considerare una sola geometria e le proprietà dovranno essere derivate da una media statistica su molte conformazioni nucleari. D'altra parte il calcolo delle funzioni vibrazionali secondo la separazione dei moti di Born-Oppenheimer richiederebbe la conoscenza di superfici di potenziale in funzione di un numero proibitivo di coordinate nucleari. Per questa ragione per tali sistemi vengono usati i così detti metodi di simulazione in cui i nuclei sono trattati in modo completamente classico. I metodi di simulazione rientrano in due grandi classi:

- Metodi Montecarlo (MM). Sono metodi stocastici in cui si parte da una conformazione nucleare e se ne generano molte altre con l'ausilio di numeri random. La distribuzione di Boltzmann viene ottenuta nel limite di un numero infinito di mosse mediante un test ancora basato su numeri random (Metropolis) che, a seconda dell'energia di una conformazione generata, la include o no nella media statistica. Nel limite di un numero infinito di mosse la distribuzione coincide con quella di Boltzmann.
- Metodi della Molecular Dynamics in cui i nuclei obbediscono alle equazioni del moto classiche sotto le forze derivanti dalle interazioni elettrostatiche delle particelle cariche. Dal punto di vista computazionale, la principale differenza col metodo precedente consiste nel dover disporre delle forze agenti sui nuclei. Si usano potenziali atomo-atomo espressi da semplici funzioni analitiche generalmente ottenute dal confronto con i dati sperimentali o teorici. I dati teorici accurati di sistemi semplici sono anche utilizzati invocando il concetto di trasferibilità di gruppi chimici (per esempio carbonile) quando questi si trovano

in molecole grandi. Gli osservabili sono qui ottenuti come media su una o più traiettorie delle coordinate nucleari.

Per simulazione di fase i metodi largamente più usati fanno uso di potenziali atomo - atomo semplificati. Per sistemi più piccoli invece si possono usare anche metodi più accurati, ancora basati su una dinamica classica dei nuclei, ma in cui le forze sui nuclei sono calcolate attraverso i metodi quantistici in cui compare l'hamiltoniano elettronico.

Prima di addentrarci nei vari tipi di calcoli che si possono fare, vediamo come si integrano le equazioni del moto classiche.

1 Integrazione delle equazioni del moto classiche

Vediamo come si integrano le equazioni del moto in una traiettoria di dinamica molecolare, attraverso una serie di passi temporali discreti. Abbiamo un set di equazioni differenziali del secondo ordine:

$$m\ddot{R} = F$$

una per ogni grado di libertà nucleare R . Tra i diversi algoritmi proposti ne consideriamo uno che viene chiamato algoritmo leapfrog del Verlet (letteralmente il salto del ranocchietto). Siano v e F la velocità e la forza rispettivamente. Allora per un δt piuttosto piccolo usando il metodo delle differenze finite, si ha

$$\begin{aligned} \int_t^{t+\delta t} \frac{dR}{dt} dt &= \int_t^{t+\delta t} v(t) dt \\ R(t + \delta t) &= R(t) + v(t + \delta t/2) \delta t \end{aligned} \quad (1)$$

dove la $v(t + \delta t/2)$ è stata scelta come valor medio della velocità nell'intervallo di integrazione. A sua volta questa può essere derivata con un metodo analogo

$$\begin{aligned} m \int_{t-\delta t/2}^{t+\delta t/2} \frac{dv}{dt} dt &= \int_{t-\delta t/2}^{t+\delta t/2} F(R(t)) dt \\ v(t + \delta t/2) &= v(t - \delta t/2) + F(t) \delta t/m \end{aligned} \quad (2)$$

e sostituendo nella equazione precedente

$$R(t + \delta t) = R(t) + v(t - \delta t/2) \delta t + F(t) (\delta t)^2 / m \quad (3)$$

si ottiene il risultato voluto. Le semplici espressioni (3) e (2) sono le equazioni di lavoro. Da notare che nell'algoritmo leapfrog le velocità sono calcolate a tempi diversi rispetto alle coordinate. La scelta del δt può essere guidata dal controllo del valore dell'energia lungo la traiettoria che dovrà rimanere costante, se le forze sono conservative.

Nonostante la sua semplicità, questo, ed altri algoritmi di Verlet, sono efficienti e numericamente stabili, ovvero non introducono accumulazioni di errori, e sono reversibili. La verifica più

immediata sta nella capacità di conservare l'energia totale $E(t)$, purché si usino step temporali abbastanza piccoli. Il loro valore massimo dipenderà dalle accelerazioni cui sono sottoposte le masse (fittizie e non). Comunque si operi modesti errori numerici sono inevitabili, ciò che non è accettabile è un errore sistematico che si accumula nell'energia totale, mentre piccole oscillazioni non inficiano la qualità della traiettoria nello spazio delle fasi.

2 Metodo delle traiettorie classiche

Il metodo più usato consiste nel calcolare l'energia elettronica per un gran numero di conformazioni geometriche

$$E(R) = \langle \Psi(R) | H_{el}(R) | \Psi(R) \rangle$$

risolvendo l'equazione di Schrödinger elettronica per lo stato fondamentale

$$H_{el}(R) = E(R) | \Psi(R) \rangle$$

in modo da ricostruire la superficie di potenziale in funzione delle coordinate interne molecolari che abbiamo indicato con una coordinata globale di tutti i nuclei $R = \{R_1, R_2, \dots, R_M\}$. L'hamiltoniano elettronico

$$H_{el}(R) = T + V(R) + W + U$$

contiene i termini T, V, W che rappresentano gli operatori di energia cinetica, attrazione nucleare e repulsione inter-elettronica. Il termine V è l'unico che presenta una dipendenza esplicita dalla geometria nucleare (il potenziale "esterno" nel linguaggio DFT). Il termine U è l'energia di repulsione nucleo-nucleo

$$U = \sum_{LM} \frac{Z_L Z_M}{R_{LM}}$$

che completa il campo di forze sui nuclei. Quindi viene eseguito un fitting o una interpolazione usando combinazioni lineari di funzioni semplici le cui derivate siano facili da calcolare analiticamente. L'equazione del moto di Newton viene quindi integrata per ciascun nucleo di massa m_K nel campo di forze generato dalla funzione fittante E_f

$$m_K \ddot{R}_K(t) = -\nabla_K E_f(R)$$

e viene ottenuta una o più traiettorie partendo da condizioni iniziali di posizione e velocità diverse. Quindi gli elettroni sono trattati quantisticamente, mentre i nuclei sono considerati oggetti classici. È chiaro che questo metodo presuppone la validità dell'approssimazione di Born-Oppenheimer secondo la quale, poiché gli elettroni ed i nuclei sono sottoposti a forze dello stesso ordine di grandezza, le particelle più leggere saranno in grado di seguire adiabaticamente il moto nucleare. Adiabaticamente significa che nel seguire il movimento dei nuclei la funzione d'onda elettronica rimane nello stato fondamentale. Questo metodo viene solitamente chiamato Classical Trajectory Calculation. Notare che il calcolo elettronico non richiede il calcolo dei

gradienti dE/dR_K , e che il calcolo della superficie di potenziale va eseguito prima della dinamica nucleare. Per questa ragione questi calcoli possono essere eseguiti su singole molecole o su piccoli cluster, ma risultano proibitivi per simulazioni di fase con un grande numero di molecole. In questo caso la superficie di potenziale dipenderebbe da un numero molto elevato di coordinate per cui sarebbe necessario eseguire un numero enorme di calcoli elettronici.

3 Dinamica molecolare di Born-Oppenheimer

Un metodo che si basa sugli stessi principi ma che lavora in modo diverso, consiste nel fissare una conformazione iniziale, calcolare le forze sui nuclei attraverso la risoluzione della equazione di Schrödinger elettronica e operare l'evoluzione temporale dei nuclei attraverso l'equazione di Newton. Schematicamente

1. Determinare una configurazione nucleare iniziale
2. Risolvere l'equazione Schrödinger elettronica
3. Calcolare le forze sui nuclei, ovvero il gradiente dell'energia
4. Evolvere i nuclei sotto l'azione di queste forze e determinare una nuova configurazione nucleare
5. Ripetere i punti 2,3,4 per questa nuova configurazione nucleare e per tutte le altre successive

In questo caso una volta risolta l'equazione di Schroedinger per una data conformazione nucleare occorre valutarne anche il gradiente rispetto agli spostamenti nucleari. Questo metodo viene usato per sistemi relativamente piccoli e viene chiamato Born-Oppenheimer Molecular Dynamics (BO-MD). Il metodo si può riassumere partendo dall'equazione vettoriale di Newton

$$m_K \ddot{R}_K(t) = -\nabla_K \langle \Psi(R) | H_{el}(R) | \Psi(R) \rangle - \nabla_K U \quad (4)$$

dove K è l'indice di un nucleo ed il membro di destra rappresenta il vettore della forza agente su di esso. Per calcolare la derivata dell'energia si può sfruttare il teorema di Hellmann-Feynman

$$\nabla_K \langle \Psi(R) | H_{el}(R) | \Psi(R) \rangle = \langle \Psi(R) | \nabla_K H_{el}(R) | \Psi(R) \rangle$$

che vale per funzioni d'onda esatte e nel caso in cui tutti i parametri variazionali della funzione d'onda sono stati completamente ottimizzati da un punto di vista variazionale. Dato che le funzioni di base sono centrate sui nuclei e ne seguono il movimento, e queste non formano in generale una base completa, ci sono degli altri contributi che richiedono l'esplicita derivazione dell'energia espressa in funzione dei parametri variazionali ma anche come funzionale delle funzioni di base (questo argomento sarà trattato nel seguito).

Naturalmente adesso bisogna specificare il tipo di funzione d'onda. Dato che l'equazione del moto dei nuclei (4) verrà integrata numericamente usando piccoli incrementi temporali questo tipo di calcolo richiede il calcolo elettronico lungo tutti i punti della traiettoria discretizzata con un numero elevatissimo di calcoli. La BO-MD risulta perciò computazionalmente costosa.

Per il calcolo dell'energia, in alternativa ai più comuni metodi basati sulla funzione d'onda, può essere impiegato il metodo Density Functional Theory (DFT) che attraverso il primo teorema di Hohenberg-Kohn stabilisce l'esistenza di un funzionale universale della densità di carica elettronica da cui può essere ottenuta l'energia dello stato fondamentale. Il secondo teorema stabilisce un criterio variazionale per il calcolo della densità: la corretta densità sarà quella che minimizza il valore del funzionale. Lo schema di Kohn-Sham permette infine approssimazioni via via migliori dell'esatto funzionale attraverso l'uso di orbitali ausiliari che sono usati per rappresentare la densità elettronica (in realtà anche la matrice densità) a N elettroni

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2$$

ed il funzionale della energia viene espresso mediante questi orbitali

$$E_{KS}[\rho] = T_s + V + J + E_{xc} \quad (5)$$

$$= \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + v | \varphi_i \rangle + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (6)$$

dove compaiono nell'ordine l'energia cinetica del sistema non interagente T_s , il potenziale esterno dovuto ai nuclei v , l'energia classica di repulsione bi-elettronica J ed infine il funzionale di scambio-correlazione E_{xc} che è il termine più difficile da rappresentare. La ricerca del minimo di questo funzionale rispetto agli orbitali, col vincolo che questi siano ortonormali, porta alla equazione ad autovalori di un operatore mono-elettronico efficace. I primi N orbitali, autostati dell'hamiltoniano di Kohn-Sham

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(r) + v_J(r) + v_{xc}(r) \right] |\varphi_i\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i\rangle \quad (7)$$

$$h_{KS} |\varphi_i\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i\rangle \quad (8)$$

corrispondenti agli autovalori di più bassa energia, sono usati per rappresentare la densità dello stato fondamentale e forniscono la soluzione del problema DFT. I potenziali mono elettronici che compaiono nella equazione di Kohn-Sham sono le derivate funzionali dei rispettivi funzionali. Nel combinare il calcolo DFT con la BO-MD questa minimizzazione deve essere effettuata per tutte le configurazioni geometriche che la molecola assume durante la traiettoria. Inoltre occorre calcolare la forza su ciascun nucleo

$$F_K = -\frac{d}{dR_K} \left[E_{KS} - \sum_{ij} \Lambda_{ij} (\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle - \delta_{ij}) \right]$$

imponendo nelle derivate che gli orbitali rimangano ortonormali.

4 Il metodo Car-Parrinello

L'idea di partenza del metodo proposto da Car e Parrinello (CP) nel 1983 si basa ancora sulla separabilità dei moti elettronici veloci e nucleari lenti: gli elettroni seguono adiabaticamente il moto dei nuclei. Nella BO-MD abbiamo visto che, anche se gli il moto degli elettroni non viene trattato in modo dinamico, le forze sui nuclei sono generate da una espressione che considera gli elettroni come oggetti quantistici. Un modo più sofisticato sarebbe quello di considerare l'evoluzione temporale quantistica degli elettroni da condurre in parallelo alla dinamica nucleare (dinamica di Ehrenfest). L'idea originale CP consiste nel trattare l'evoluzione temporale dei moti elettronici in modo classico, al prezzo di perdere la corretta dipendenza temporale della parte quantistica del sistema dinamico. Questa dinamica elettronica classica verrà condotta in parallelo a quella, ancora classica, dei nuclei.

La dinamica del sistema è convenientemente espressa nella formulazione Lagrangiana (per semplicità in una dimensione)

$$L(x, \dot{x}) = T - V + V_{\text{vincoli}} = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 - V(x) + \lambda f(x, t)$$

in cui λ è un moltiplicatore di Lagrange e $f(x, t) = 0$ è un vincolo olonómico a cui deve soddisfare la traiettoria $x(t)$. Un vincolo si dice olonómico se dipende dalle posizioni ma non dalle velocità. L'equazione del moto viene ricavata dalla espressione

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right) = \frac{\partial L}{\partial x}$$

che nel caso di una dimensione o di coordinate cartesiane coincide con l'equazione di Newton.

Il metodo Car Parrinello viene sviluppato all'interno del DFT-KS introducendo un termine artificiale nella Lagrangiana totale che include in modo classico sia i moti nucleari che quelli elettronici. Le variabili dinamiche saranno perciò gli orbitali φ e le coordinate nucleari R

$$L[\varphi, \dot{\varphi}, R, \dot{R}] = \frac{1}{2}\mu \sum_i \langle \dot{\varphi}_i | \dot{\varphi}_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_K m_K \dot{R}_K^2 - E_{KS}[\varphi, R] + \sum_{ij} \Lambda_{ij} (\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle - \delta_{ij})$$

I primi due termini rappresentano l'energia cinetica degli elettroni e dei nuclei rispettivamente, il secondo termine è l'energia potenziale in cui essi si muovono e l'ultimo termine vincola gli orbitali di KS a rimanere ortonormali durante la loro evoluzione temporale (è un vincolo olonómico). La Lagrangiana va considerata come una funzione delle coordinate nucleari R e del set di orbitali φ oltre che delle loro derivate temporali che compaiono nei termini cinetici. L'energia E_{KS} , che include anche la repulsione nucleo-nucleo, gioca il ruolo di energia potenziale che guida sia il moto nucleare (come nella BO-MD) che il moto elettronico. Notare che l'evoluzione temporale della densità elettronica (e quindi degli orbitali ausiliari) non è quella derivante dalla equazione di Schroedinger dipendente dal tempo ma segue la legge di Newton con una massa fittizia μ . Ma c'è qualcosa di ancora più sorprendente: *la corretta energia cinetica quantistica*

degli elettroni è già contenuta nell'energia E_{KS} , almeno in forma approssimata, (eq. 5) per cui il termine caratteristico del metodo Car-Parrinello

$$T_{fitt} = \frac{1}{2} \mu \sum_i \langle \dot{\varphi}_i | \dot{\varphi}_i \rangle$$

appare a prima vista come un intruso. Anche la costante μ è una sorta di massa fittizia che gioca il ruolo di un parametro di inerzia dei gradi di libertà degli orbitali: le sue unità sono energia*tempo² per ragioni di consistenza dimensionale. T_{fitt} verrà attentamente valutato e discusso criticamente nel seguito.

Per il momento possiamo sfruttare il motivo per cui il termine fittizio è stato introdotto, cioè ricavare le equazioni per l'evoluzione temporale degli orbitali ausiliari. Le equazioni del moto da risolvere simultaneamente si ricavano dal metodo della lagrangiana

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{R}_K} \right) &= \left(\frac{\partial L}{\partial R_K} \right) \\ \frac{d}{dt} \left(\frac{\delta L}{\delta \dot{\varphi}_i^*} \right) &= \left(\frac{\delta L}{\delta \varphi_i^*} \right) \end{aligned}$$

e sono quelle della meccanica classica

$$\begin{aligned} m_K \ddot{R}_K(t) &= -\nabla_K E_{KS} \\ \mu \ddot{\varphi}_i &= -\frac{\delta E_{KS}}{\delta \varphi_i^*} + \sum_j \Lambda_{ij} \varphi_j \end{aligned} \tag{9}$$

La prima equazione riguarda la dinamica dei nuclei ed ha un significato fisico reale, la seconda contempla la dinamica degli orbitali e va considerata un mero strumento per eseguire una dinamica molecolare sugli elettroni. Le forze sui nuclei sono le stesse del metodo BO-MD mentre le forze sugli orbitali sono costituite da una componente legata all'operatore effettivo di KS

$$-\frac{\delta E_{KS}}{\delta \varphi_i^*} = - \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(r) + v_J(r) + v_{xc}(r) \right) \varphi_i = h_{KS} \varphi_i$$

sommata ad una componente che deriva dai vincoli imposti sulla ortonormalità degli orbitali. L'equazione per gli orbitali è perciò

$$\mu \ddot{\varphi}_i = -h_{KS} \varphi_i + \sum_j \Lambda_{ij} \varphi_j \tag{10}$$

Gli orbitali sono espansi su un set di funzioni di base ortonormali con dei coefficienti che dipendono dal tempo

$$\varphi_i(r, t) = \sum_p C_{pi}(t) \chi_p(r)$$

per cui, sostituendo nella equazione del moto degli orbitali, ed inserendo a sinistra il bra $\langle \chi_r |$, si ottiene l'equazione finale del moto per i coefficienti di espansione che portano la dipendenza temporale

$$\mu \ddot{C}_{ri} = - \sum_p \mathbf{h}_{rp} C_{pi} + \sum_j \Lambda_{ij} C_{rj} \quad (11)$$

Le equazioni (9) e (11) costituiscono il set di equazioni da integrare. Esse sono accoppiate dato che i termini di destra dipendono da tutte le coordinate nucleari R_K e da tutti gli orbitali espressi attraverso i coefficienti di espansione C . Quindi i moti nucleari ed elettronici sono accoppiati e, conseguentemente, possono scambiarsi energia cinetica. Un elemento importante riguarda il vincolo della ortogonalità degli orbitali inserito attraverso i moltiplicatori di Lagrange. Senza andare nel dettaglio basti dire che si suppone che gli orbitali rimangano ortogonali durante uno step temporale, dopodiché essi saranno ortonormalizzati. La risultante densità sarà usata per calcolare la nuova energia al tempo $t + \delta t$ e soprattutto le nuove forze agenti sui nuclei ed elettroni.

4.1 Le forze sui nuclei

In tutti i metodi di ottimizzazione di geometria e di dinamica molecolare, una quantità di grande importanza è la forza sui nuclei

$$F_K = - \frac{d}{dR_K} \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (12)$$

Per un hamiltoniano multielettronico e la relativa funzione d'onda esatta si può sfruttare il teorema di Hellmann-Feynman (HF) (omettiamo l'indice K per semplicità)

$$F = - \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial R} | H | \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi \left| \frac{\partial H}{\partial R} \right| \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi | H | \frac{\partial \Psi}{\partial R} \right\rangle \quad (13)$$

$$= -E \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial R} | \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi \left| \frac{\partial V}{\partial R} \right| \Psi \right\rangle - \left\langle E \Psi | \frac{\partial \Psi}{\partial R} \right\rangle \quad (14)$$

$$= -E \frac{d}{dR} \langle \Psi | \Psi \rangle - \left\langle \Psi \left| \frac{\partial V}{\partial R} \right| \Psi \right\rangle \quad (15)$$

$$= - \left\langle \Psi \left| \frac{\partial V}{\partial R} \right| \Psi \right\rangle \quad (16)$$

per il quale si nota che l'unico contributo deriva dalla dipendenza esplicita dell'hamiltoniano da R senza alcun contributo derivante dalla dipendenza implicita della funzione d'onda esatta dalla coordinata nucleare. Nei casi pratici non si ha a che fare con la funzione d'onda esatta, ma il teorema risulta ancora soddisfatto nel caso di funzioni d'onda completamente ottimizzate da un punto di vista variazionale. Supponiamo che una funzione dipenda da un certo numero di

parametri variazionali P che saranno ottimizzati; allora la dipendenza della Ψ dalla coordinata R si potrà esprimere attraverso tali parametri

$$\frac{\partial \Psi}{\partial R} = \frac{\partial \Psi}{\partial P} \frac{\partial P}{\partial R_K}$$

Calcoliamo ancora la forza (supponiamo adesso che la funzione d'onda sia reale)

$$F = - \left\langle \Psi \left| \frac{\partial H}{\partial R} \right| \Psi \right\rangle - 2 \left\langle \Psi | H | \frac{\partial \Psi}{\partial P} \right\rangle \frac{\partial P}{\partial R} \quad (17)$$

e vediamo che la condizione variazionale corrisponde a rendere stazionaria l'energia rispetto ai parametri, ovvero a cercare i valori dei parametri per i quali

$$\frac{dE}{dP} = \frac{d}{dP} \langle \Psi | H | \Psi \rangle = 2 \left\langle \Psi | H | \frac{d\Psi}{dP} \right\rangle = 0 \quad (18)$$

che vale anche per funzioni d'onda non esatte. Quindi, se la (18) risulta soddisfatta, il secondo termine della (17) è nullo e rimane solo il termine di HF.

Includendo adesso tutte le possibili sorgenti di errore, la forza sui nuclei può essere scritta in forma generale

$$F = F_{HF} + F_P + F_B \quad (19)$$

dove i vari termini sono:

- F_{HF} è la forza di Hellman-Feynman che si calcola come un valor medio (16)
- F_P deriva da una incompleta ottimizzazione dei parametri variazionali, ovvero dal fatto che la relazione (18) è soddisfatta solo ad un certo livello di accuratezza, ma non in modo esatto.
- F_B è la cosiddetta "forza di Pulay" o "wavefunction force" e deriva dal fatto che la base mono-elettronica non è completa. Questa definizione richiede però una precisazione. Nel caso di funzioni centrate sugli atomi questa forza si origina, non perché la base non è completa, ma perché è differentemente incompleta quando un atomo è spostato e porta con sé le funzioni di base su di esso centrate. In altre parole il livello di incompletezza nella base dipende dalla geometria. Questo problema in un certo modo è analogo al BSSE. Invece, nel caso di basi formate da onde piane (tipiche nel metodo CP-MD) questa forza è nulla, poiché la base non ha alcuna origine e non è dipendente dalla posizione dei nuclei, per cui il suo grado di incompletezza rimane inalterato per ogni conformazione geometrica.

Nel caso DFT l'espressione dell'energia non è un valor medio e le derivate assumono una forma un poco diversa

$$\begin{aligned} \frac{dE[R, \rho]}{dR} &= \frac{d}{dR} (T_s + V + J + E_{xc}) \\ &= \int dr \rho(r) \frac{\partial v}{\partial R} + \int dr \frac{\delta E}{\delta \rho(r)} \frac{\partial \rho(r)}{\partial R} \end{aligned}$$

in cui la derivata funzionale $\delta E/\delta \rho(r)$ è nulla per ogni r se la ρ è completamente ottimizzata, altrimenti darà luogo ad un termine F_P .

Nel metodo CP-MD la densità ad ogni step temporale non è ottimizzata in senso variazionale ma deriva dall'azione delle forze fittizie agenti sui gradi di libertà elettronici. Si è verificato che il metodo è stabile rispetto alle forze F_P e F_B per cui durante la traiettoria le forze sono calcolate usando il teorema di Hellmann-Feynman. Questa osservazione ha anche delle basi teoriche che non approfondiremo.

4.2 Conservazione dell'energia nel methodo CP

Una importante questione riguarda quale quantità fisica si conserva nel tempo. Evidentemente la costante del moto sarà l'energia totale

$$E_{tot} = \frac{1}{2}\mu \sum_i \langle \dot{\varphi}_i | \dot{\varphi}_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_K m_K \dot{R}_K^2 + E_{KS}[\varphi, R] + U(R)$$

che includerà anche l'energia cinetica fittizia degli elettroni. Durante una dinamica dei nuclei lungo una superficie di potenziale ciò che si deve conservare è l'energia cinetica+potenziale reale

$$E_r = \frac{1}{2} \sum_K m_K \dot{R}_K^2 + E_{KS}[\varphi, R] + U(R)$$

ovvero senza l'inclusione del termine fittizio. Perciò, se si vuole condurre una dinamica, bisogna verificare che $E_r = E_{tot} - T_{fitt}$ rimanga approssimativamente costante durante la traiettoria. Le sue variazioni temporali saranno legate a quelle dell'energia fittizia, in particolare saranno uguali e di segno opposto. Quindi occorre condurre la simulazione in modo che l'energia cinetica fittizia sia diversi ordini di grandezza inferiore all'energia reale. Questo problema è legato anche alla scelta della massa fittizia μ che dovrà essere piuttosto piccola per rendere piccola l'energia cinetica fittizia. Dall'esperienza fatta negli anni risulta che un valore di 200-500 au dà risultati ragionevoli in cui la variazione dell'energia fittizia è 4-5 ordini di grandezza inferiore all'energia reale.

4.3 Controllo della adiabaticità dei moti in CP-MD. Perché funziona CP-MD ?

Nelle equazioni del moto classiche, secondo il principio di equipartizione, l'energia cinetica (mediata nel tempo) associata ad ogni grado di libertà viene messa in relazione con la temperatura T secondo la formula

$$\left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle = \frac{1}{2}k_B T$$

Durante una traiettoria questa espressione può essere usata come definizione operativa della temperatura, che subirà delle fluttuazioni istantanee, ma che quando il sistema è all'equilibrio

temodinamico dovrà mostrare valori costanti se mediati temporalmente. Secondo l'equazione del moto di CP si possono identificare due temperature

$$\begin{aligned} \text{temperatura istantanea dei nuclei (reale)} & \propto \sum_K m_K \dot{R}_K^2 \\ \text{temperatura istantanea degli elettroni (fittizia)} & \propto \sum_i \mu \sum_i \langle \dot{\varphi}_i | \dot{\varphi}_i \rangle \end{aligned}$$

Da questo punto di vista una bassa temperatura elettronica sta a significare che l'energia elettronica che si ottiene è vicina all'energia istantanea di Kohn-Sham per quella configurazione, ovvero all'energia che si otterrebbe da un calcolo variazionale KS. In caso contrario occorre pensare che gli orbitali istantanei sono abbastanza diversi da quelli ottimizzati di KS; in altre parole la densità ottenuta conterrà dei contributi dovuti sia allo stato fondamentale che a stati elettronici eccitati. Quindi per avere delle buone traiettorie occorre che i *nuclei siano "caldi"* mentre che gli *elettroni devono essere "freddi"* dato che la loro dinamica classica è fittizia, e nulla ha a che fare con quella reale quantistica.

Una condizione da soddisfare affinché la dinamica non sia inficiata dalla presenza del termine cinetico artificiale, è che non avvenga uno scambio continuo di energia tra moti nucleari ed elettronici. Infatti se ciò avvenisse la distribuzione dell'energia seguirebbe il principio di equipartizione tra moti nucleari ed elettronici causando un trasferimento dai primi (reali) ai secondi (fittizi). Se ciò accadesse l'evoluzione temporale degli orbitali potrebbe allontanare l'energia elettronica dalla superficie di potenziale, o in altre parole gli elettroni sarebbero troppo "caldi". Quindi tale trasferimento, diversamente da quello causato dall'azione delle forze sui nuclei che è reale, dovrà essere estremamente lento e rimanere molto piccolo fino alla fine della traiettoria. Questa condizione viene chiamata separazione adiabatica dei moti.

Il criterio per stabilire se la separazione dei moti risulta soddisfatta si basa sull'analisi delle frequenze di oscillazione dei moti elettronici e nucleari. Se queste risultano molto diverse allora gli scambi di energia saranno lenti e gli elettroni seguiranno la dinamica nucleare, giusto come nella BO-MD. Si è osservato che la minima frequenza di oscillazione dei moti elettronici è legata alla differenze di energia HOMO-LUMO

$$\omega_e^{\min} \propto ([E_{\text{lumo}} - E_{\text{homo}}] / \mu)^{1/2} \quad (20)$$

ed alla massa fittizia. A causa delle differenti masse ci aspettiamo che questa frequenza sarà piuttosto alta rispetto a quelle nucleari. Una buona separazione dei moti si otterrà se la massima frequenza nucleare $\omega_n^{\max}$ è ben più piccola di $\omega_e^{\min}$, ovvero se la dinamica nucleare è molto più lenta di quella elettronica fittizia. Dato che le frequenze nucleari sono delle quantità fisiche che non possono essere controllate o aggiustate, l'unico modo di influenzare la separazione dei moti risiede nella massa fittizia, per questo detta anche parametro di adiabaticità. Appare chiaro che risulterà conveniente usare una massa fittizia piuttosto piccola dato che ciò provoca frequenze elettroniche più alte e quindi tende ad aumentare il gap $\omega_e^{\min} - \omega_n^{\max}$. Una diminuzione di μ shifterà in alto tutte le altre frequenze elettroniche e quindi anche quella massima, che riveste una certa importanza per la scelta dello step temporale Δt nel metodo di integrazione

scelto. Per ottenere delle traiettorie stabili dal punto di vista matematico, il Δt dovrà essere una frazione del periodo della massima oscillazione del sistema. Quindi se la massima frequenza cresce il suo periodo diminuisce e così dovrà fare il Δt .

Quindi la massa fittizia ottimale risulterà da un compromesso tra i due requisiti: migliora la separazione adiabatica ma obbliga a diminuire lo step temporale. Valori tipici per sistemi abbastanza grandi sono 500-1000 au con step temporali di 0.1-0.3 fs).

4.4 Un confronto tra CP-MD e BO-MD

Un confronto tra i due metodi dovrà tenere in considerazione la richiesta di risorse di calcolo necessarie per ottenere risultati di accuratezza comparabile. La valutazione sarà anche dipendente dal sistema scelto. Consideriamo un cluster di 8 atomi di silicio, una dinamica di 8 ps ad una temperatura di 360 K in un sistema microcanonico, cioè in pratica un sistema isolato a volume ed energia costanti. La base di espansione è costituita da un set piuttosto grande di onde piane e gli orbitali più interni (gusci K,L) sono descritti da pseudo-potenziati. Il funzionale densità è LDA. La massa fittizia è 400 au.

Nella CP-MD un aumento dello step temporale porta ad un progressivo peggioramento della conservazione dell'energia, con prevedibile guadagno nel tempo di calcolo. Step temporali piuttosto piccoli devono essere usati per non deteriorare la dinamica fittizia degli elettroni. Nella BO-MD lo step temporale può essere aumentato senza deterioramento dell'energia, dato che i nuclei sono lenti a causa della grande massa. La convergenza sull'energia elettronica deve essere tenuta bassa per non aumentare troppo le forze residue F_P dovute agli effetti di non completa ottimizzazione dei parametri variazionali. Se questa soglia viene alzata, il deterioramento dell'energia diventa inaccettabile.

La principale conclusione è che per avere lo stesso livello di conservazione dell'energia i tempi di calcolo BO-MD sono almeno 5 volte superiori a quelli CP-MD.

metodo	step temp. (au)	conv su E (au)	conservazione (10^{-6} au/ps)	tempo di calcolo
CP-MD	5		0.06	3.2
CP-MD	7		0.1	2.3
CP-MD	10		0.3	1.6
BO-MD	50	10^{-6}	1.0	4.1
BO-MD	100	10^{-6}	6.0	2.2
BO-MD	100	10^{-5}	10	1.6
BO-MD	100	10^{-4}	1000	1.0

4.5 Metodo CP usato per ottimizzare la densità (simulated annealing e steepest descents)

Il lavoro iniziale pubblicato da Car e Parrinello non riguardava la dinamica molecolare, bensì l'ottimizzazione della densità per una assegnata configurazione geometrica dei nuclei. In pratica

si tratta di un modo alternativo di ottenere la auto-consistenza delle equazioni di KS senza alcuna diagonalizzazione. Il calcolo inizia con dei coefficienti orbitalici tentativo C scelti a caso, C piccoli, e viene fatto evolvere nel tempo. Dopo poco tempo il sistema ha acquisito energia cinetica elettronica fittizia, cioè si è scaldato e si trova in equilibrio termodinamico. A questo punto viene raffreddato diminuendo la sua energia cinetica e fatto evolvere ancora per poco tempo. Viene quindi di nuovo raffreddato diminuendo la sua energia cinetica elettronica e così via. In questo modo la sua energia cinetica decresce nel tempo ed il sistema esplora una porzione sempre minore e di più bassa energia potenziale $E_{KS}(C)$ dell'iper spazio dei coefficienti e si avvia verso il minimo energetico. Alla fine raggiunge il minimo della energia in cui le forze nella eq. (11) sono nulle ed i vettori C sono autovettori dell'hamiltoniano di KS ed i moltiplicatori di Lagrange gli autovalori. A questo punto il sistema è fermo, gli elettroni non hanno energia cinetica ed il sistema ha raggiunto la auto-consistenza. Questo metodo, che si usa anche in altri campi della fisica abbinato anche al metodo montecarlo, si chiama simulated annealing.

In realtà è stato verificato che, se si parte da dei ragionevoli coefficienti, l'energia cinetica fittizia elettronica può essere azzerata ad ogni step temporale. In pratica questo significa che in ogni step temporale il sistema segue il gradiente dell'energia rispetto ai coefficienti col vincolo dell'ortonormalità. Questo metodo risulta più efficiente nel caso in cui non ci siano dei minimi locali; in caso contrario avendo zero energia cinetica c'è il rischio che la traiettoria nell'iper spazio dei vettori C resti intrappolata in uno di essi. Alla fine si raggiunge il minimo energetico dove il gradiente è nullo. Questo metodo, in cui il sistema evolve secondo il gradiente dell'energia, si chiama Steepest Descents.

Appendice 1 - Meccanica classica nella formulazione lagrangiana e moto vincolato

I metodi lagrangiani costituiscono una formulazione formalmente diversa, ma equivalente alla equazione di Newton. Vedremo che presenta diversi vantaggi soprattutto quando si usano coordinate generalizzate in luogo delle usuali coordinate cartesiane.

Nei sistemi meccanici ci sono due tipi di energia. La prima è l'energia cinetica

$$T(\dot{x}) = \frac{1}{2}m\dot{x}^2$$

con $\dot{x} = dx/dt = v$ che è l'unica nel caso di particella libera. La seconda scaturisce dalla equazione del moto di Newton

$$m\ddot{x} = f(x, \dot{x})$$

che introduce il concetto di forza agente sul corpo, che può dipendere sia dalla posizione che dalla velocità (forze di attrito). Consideriamo il caso in cui le forze dipendono solamente dalla posizione $f(x)$ (forze conservative).

Si può supporre che esista una funzione energia potenziale tale che le forze siano la sua derivata

$$f(x) = -\frac{dV}{dx}$$

per cui il moto della massa è guidato dal gradiente di una funzione analitica. Si può dimostrare che in questo caso l'energia totale (= cinetica + potenziale)

$$E = T + V = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 + V(x)$$

è una costante del moto, ovvero non cambia durante una traiettoria. Per verificare che durante una traiettoria $x(t)$ che obbedisce alla legge di Newton

$$m\ddot{x} = f(x) = -\frac{dV}{dx}$$

l'energia totale rimane costante di scrive la sua derivata temporale

$$\begin{aligned}\frac{dE}{dt} &= m\dot{x}\ddot{x} + \frac{dV}{dx}\dot{x} \\ &= \dot{x}\left(m\ddot{x} + \frac{dV}{dx}\right) = 0\end{aligned}$$

In tre dimensioni e per una sistema di N masse puntiformi, le equazioni sono

$$\begin{aligned}E &= \sum_{i=1}^N \frac{1}{2}m\dot{r}_i^2 + V(r_1...r_N) \\ f_i &= -\nabla_i V\end{aligned}$$

dove adesso le coordinate r e le forze f sono quantità vettoriali.

Un modo elegante di trattare la meccanica Newtoniana è costituito dalla formulazione Lagrangiana in cui la funzione principale è la differenza tra l'energia cinetica e potenziale

$$L(r, \dot{r}) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2}m\dot{r}_i^2 - V(r_1...r_N)$$

L'equazione del moto può essere derivata notando che la derivata rispetto alle velocità ed alle posizioni danno luogo rispettivamente ai momenti ed alle forze

$$\begin{aligned}\frac{\partial L}{\partial \dot{r}_k} &= m_k \dot{r}_k = m_k v_k \\ \frac{\partial L}{\partial r_k} &= -\frac{\partial V}{\partial r_k} = -\nabla_k V = f_k\end{aligned}$$

per cui l'equazione di Eulero-Lagrange

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{r}_k} - \frac{\partial L}{\partial r_k} = 0$$

è del tutto equivalente alla equazione di Newton. Le equazioni del moto sono quindi un sistema $3N$ equazioni differenziali accoppiate attraverso l'energia potenziale V che dipende simultaneamente dal valore di tutte le coordinate.