

IV SEEDMOL

Dinâmica Molecular de Carr-Parrinello

ADEMIR J CAMARGO

Grupo de Química Teórica e Estrutural de Anápolis – QTEA
UEG

TÓPICOS

❖ **Processos**

❖ *Adiabáticos*

❖ *Diabáticos*

❖ *Theorema adiabático de Born-Fock (1928)*

❖ **Tipos de Dinâmica Molecular**

❖ **Dinâmica Molecular Quântica**

❖ *Dinâmica Molecular Diabática*

❖ *Dinâmica Molecular TDSCF*

❖ *Dinâmica Molecular Adiabática*

❖ *Dinâmica Molecular de Born-Oppenheimer Quântica*

❖ **Dinâmica Molecular Semiclássica**

❖ *Dinâmica Molecular de Born-Oppenheimer (DMBO)*

❖ *Dinâmica Molecular de Ehrenfest (DME)*

❖ *Dinâmica Molecular de Car-Parrinello (DMCP)*

❖ **Programas usados pelo grupo QTEA para fazer DMCP**

❖ *Quantum Espresso*

❖ *CPMD*

Publicações da Dinâmica Molecular Ab Initio

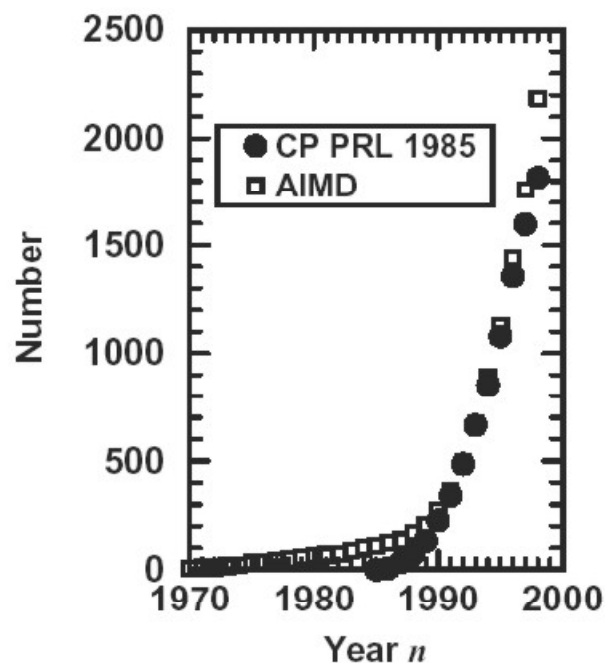


Figure 1. Publication and citation analysis. Squares: number of publications which appeared up to the year n that contain the keyword “*ab initio* molecular dynamics” (or synonyma such as “first principles MD”, “Car–Parrinello simulations” etc.) in title, abstract or keyword list. Circles: number of publications which appeared up to the year n that cite the 1985 paper by Car and Parrinello¹⁰⁸ (including misspellings of the bibliographic reference). Self-citations and self-papers are excluded, i.e. citations of Ref. ¹⁰⁸ in their own papers and papers coauthored by R. Car and / or M. Parrinello are *not* considered in the respective statistics. The analysis is based on the CAPLUS (“Chemical Abstracts Plus”), INSPEC (“Physics Abstracts”), and SCI (“Science Citation Index”) data bases at STN International. Updated statistics from Ref. ⁴⁰⁵.

Auguste Comte (1798-1857)

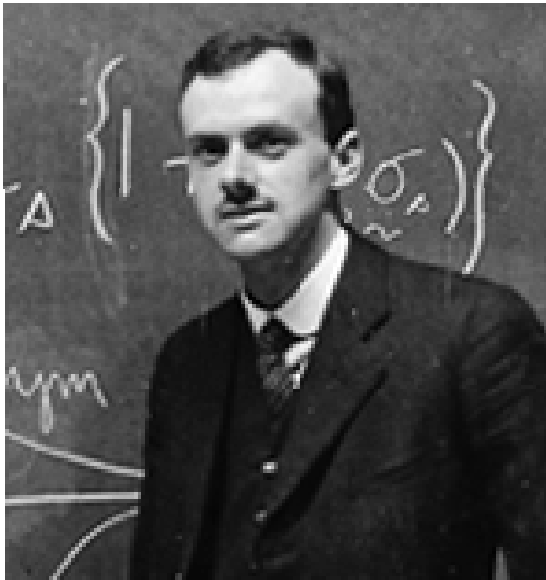


Filósofo positivista

“Every attempt to employ mathematical methods in the study of chemical questions must be considered profoundly irrational and contrary to the spirit of chemistry.... if mathematical analysis should ever hold a prominent place in chemistry -- an aberration which is happily almost impossible -- it would occasion a rapid and widespread degeneration of that science”.

Auguste Comte, Cours de philosophie positive, 1830

Paul Adrien Maurice Dirac (1902-1984)



Recebeu o prêmio Nobel de física em 1933.

“The general theory of quantum mechanics is now complete... The underlying physical laws necessary for the mathematical treatment of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty lies only in the fact that application of these laws leads to equations that are too complex to be solved”.

Dirac, P. A. M. Proc. R. Soc. London Ser. A 1929, 123, 714.

Dinâmica Molecular Quântica Não Relativística

$$\left\{ -\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha<\beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} \right\} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t)$$

$$\left[-\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \hat{V}_{rR}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t)$$

$$\left[-\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + \hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t)$$

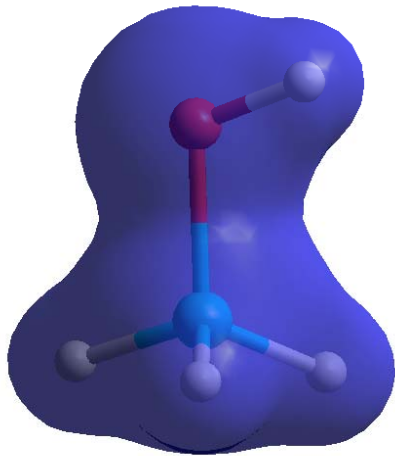
PROCESSO ADIABÁTICO

- ❖ *É o processo em que não ocorre mudança do estado quântico quando ocorre mudança na configuração do sistema;*
- ❖ *Isso é possível se a mudança da configuração do sistema for suficientemente lenta. Neste caso, o sistema adapta-se à nova configuração sem mudança do estado quântico, isto é, se o sistema começa em um estado do hamiltoniano inicial, ele irá terminar no correspondente estado do hamiltoniano final;*
- ❖ *Um processo adiabático requer um tempo infinito.*

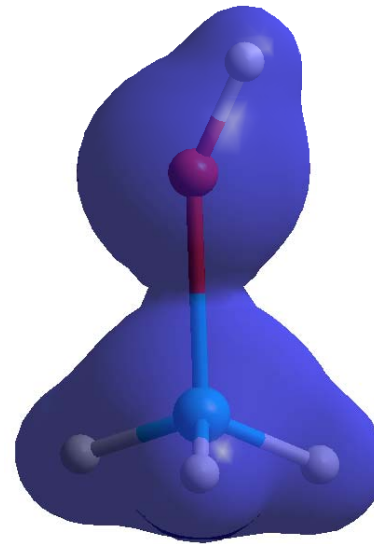
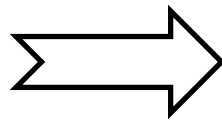
PROCESSO ADIABÁTICO

A densidade de probabilidade é modificada no processo

$$|\varphi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t)|^2 \neq |\varphi_f(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t)|^2$$



Configuração inicial



Configuração final

PROCESSO DIABÁTICO

- ❖ *É o processo em que ocorre mudança do estado quântico quando ocorre mudança na configuração do sistema;*
- ❖ *O sistema final termina em uma combinação linear de estados que reproduz a densidade de probabilidade inicial, isto é, a densidade de probabilidade mantém-se inalterada no processo:*

$$|\varphi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t)|^2 = |\varphi_f(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t)|^2$$

EXEMPLOS DE PROCESSOS DIABÁTICOS

A suposição de que o rápido movimento eletrônico possa ajustar instantaneamente ao lento movimento nuclear de tal maneira que o movimento nuclear possa ser totalmente governado por um única superfície de energia potencial adiabática falha na investigação de aspectos cruciais de certos processos químicos envolvendo transições eletrônicas, tais como:

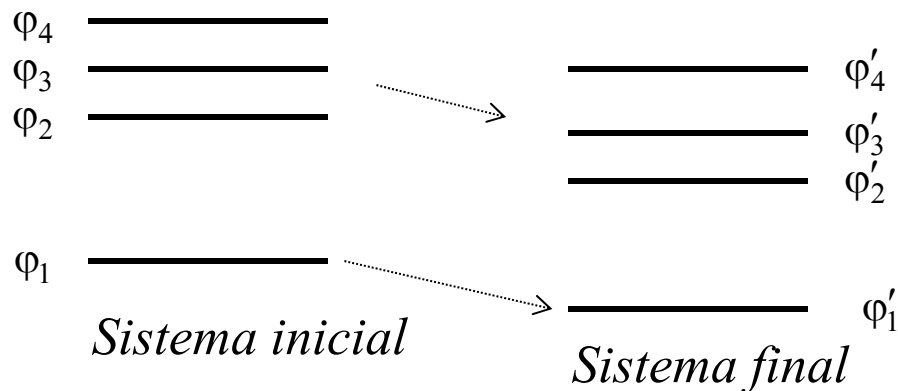
- reações fotoquímicas, como por exemplo reações de fotoisomerização;*
- reações induzidas por laser;*
- reações que envolvem a transferência de elétrons;*
- algumas reações em superfícies metálicas;*
- processos químicos em que envolvem a transferência de energia eletrônica;*
- transições não radiativas;*
- Interações das radiações eletromagnéticas com as moléculas*
- reações de íons com moléculas*

Estes processos químicos devem ser estudados usando dinâmica diabática

TEOREMA ADIABÁTICO

Max Born & Vladimir Fock, *Zeitschrift für Physik* **51**, 165 (1928).

- ❖ *Um sistema físico mantém-se em seu **estado quântico** se a perturbação aplicada ao sistema for **suficientemente lenta** e se **existir um gap** entre o correspondente autovalor de interesse e o resto do espectro do seu hamiltoniano;*
- ❖ *A condição do gap garante que o espectro do seu hamiltoniano seja discreto e não degenerado;*
- ❖ *Neste caso, podemos ordenar os autoestados e correlacionar o autoestado inicial com o final sem margem à dúvida.*



DINÂMICA MOLECULAR QUÂNTICA **DIABÁTICA**

*Ansatz de Born-Huang** (1951) para a função de onda total:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t) = \sum_k^{\infty} \chi_k(\mathbf{R}; t) \psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R})$$

$\psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ representa as autofunções do hamiltoniano eletrônicas que depende de \mathbf{R} parametricamente e $\chi_k(\mathbf{R}; t)$ representa os coeficientes da expansão que depende das coordenadas nucleares e do tempo.

O objetivo é usar este Ansatz na Equação de Schrödinger para separar as equações que descrevem os movimentos eletrônicos e nucleares:

$$\left[-\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + \hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t)$$

*M. Born and K. Huang. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Clarendon Press, Oxford, 1954 and 1988. See in particular Appendix VIII "Elimination of the Electronic Motion".

Substituindo esse **ansatz** na equação de Schrödinger dependente do tempo e multiplicando à esquerda pelo conjugado de ψ_k e integrando em relação às coordenadas eletrônicas, temos

$$\left[-\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + \hat{H}_e \right] \sum_k \psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi_k(\mathbf{R}; t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_k \psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi_k(\mathbf{R}; t)$$

$$\left\langle \psi_k \left| -\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \right| \sum_{k'} \psi_{k'} \chi_{k'} \right\rangle + \left\langle \psi_k \left| \hat{H}_e \right| \sum_{k'} \psi_{k'} \chi_{k'} \right\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_k$$

$$\left\langle \psi_k \left| -\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \right| \sum_{k'} \psi_{k'} \chi_{k'} \right\rangle + \underbrace{\left\langle \psi_k \left| \hat{H}_e \right| \psi_k \right\rangle}_{E_k} \chi_k + \underbrace{\sum_{k \neq k'} \left\langle \psi_k \left| \hat{H}_e \right| \psi_{k'} \right\rangle}_{=0} \chi_{k'} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_k$$

$$\left\langle \psi_k \left| -\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \right| \sum_{k'} \psi_{k'} \chi_{k'} \right\rangle + E_k \chi_k = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_k$$

O terceiro termo da equação acima foi feito igual a zero porque estamos limitando nosso tratamento a funções reais. Nesse caso, **o hamiltoniano eletrônico pode ser diagonalizado e todos os termos fora da diagonal principal são nulos**. E_k é a energia da equação de Schrödinger estacionária.

Expandindo o termo $\left\langle \psi_k \left| -\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \right| \sum_{k'}^{\infty} \psi_{k'} \chi_{k'} \right\rangle$

e integrando sobre as coordenadas eletrônicas, temos:

$$\sum_{\alpha} -\frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \sum_{k'}^{\infty} \left\langle \psi_k \left| \nabla_{\alpha}^2 \right| \psi_{k'} \chi_{k'} \right\rangle + E_k(\mathbf{R}) \chi_k = i\hbar \frac{\partial \chi_k}{\partial t}$$

$$\sum_{\alpha} \frac{-\hbar^2}{2M_{\alpha}} \sum_{k'} \left\langle \psi_k \left| \left[(\nabla_{\alpha}^2 \psi_{k'}) \chi_{k'} + 2(\nabla_{\alpha} \psi_{k'}) (\nabla_{\alpha} \chi_{k'}) + \psi_{k'} (\nabla_{\alpha}^2 \chi_{k'}) \right] \right\rangle + E_k \chi_k = i\hbar \frac{\partial \chi_k}{\partial t}$$

$$\sum_{\alpha} \frac{-\hbar^2}{2M_{\alpha}} \left(\sum_{k'} \langle \psi_k | \nabla_{\alpha}^2 \psi_{k'} \rangle \chi_{k'} + 2 \langle \psi_k | \nabla_{\alpha} \psi_{k'} \rangle \nabla_{\alpha} \chi_{k'} + \langle \psi_k | \psi_{k'} \rangle \nabla_{\alpha}^2 \chi_{k'} \right) + E_k \chi_k = i\hbar \frac{\partial \chi_k}{\partial t}$$

$$\left[-\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + E_k(\mathbf{R}) \right] \chi_k + \sum_{k'}^{\infty} A_{kk'} \chi_{k'} = i\hbar \frac{\partial \chi_k}{\partial t}$$

onde $A_{kk'} = -\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \left[\langle \psi_k | \nabla_{\alpha}^2 | \psi_{k'} \rangle + 2 \langle \psi_k | \nabla_{\alpha} | \psi_{k'} \rangle \cdot \nabla_{\alpha} \right]$

é o operador acoplado não adiabático exato.

EQUAÇÕES FUNDAMENTAIS DA DINÂMICA DIABÁTICA

$$\left\{ \begin{array}{l} \left[-\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + E_k(\mathbf{R}) \right] \chi_k + \sum_{k'}^{\infty} A_{kk'} \chi_{k'} = i\hbar \frac{\partial \chi_k}{\partial t} \\ \hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_k(\mathbf{R}) \psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \end{array} \right.$$

$$A_{kk'} = -\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \left[\langle \psi_k | \nabla_{\alpha}^2 | \psi_{k'} \rangle + 2 \langle \psi_k | \nabla_{\alpha} | \psi_{k'} \rangle \cdot \nabla_{\alpha} \right]$$

é o operador acoplado diabático exato.

Considere novamente o termo

$$\begin{aligned} A_{kk'} &= -\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \left[\langle \psi_k | \nabla_{\alpha}^2 | \psi_{k'} \rangle + 2 \langle \psi_k | \nabla_{\alpha} | \psi_{k'} \rangle \cdot \nabla_{\alpha} \right] \\ &= -\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \langle \psi_k | \nabla_{\alpha}^2 | \psi_{k'} \rangle + \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \langle \psi_k | -i\hbar \nabla_{\alpha} | \psi_{k'} \rangle \cdot \underbrace{(-i\hbar \nabla_{\alpha})}_{\text{momento}} \end{aligned}$$

O primeiro termo representa os elementos da matriz do operador da energia cinética nuclear.
O segundo termo depende dos momentos nucleares.

APROXIMAÇÃO ADIABÁTICA

Vimos que na *aproximação diabática* as equações de movimento são dadas por

$$\left[-\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + E_k(\mathbf{R}) \right] \chi_k + \sum_{k'}^{\infty} A_{kk'} \chi_{k'} = i\hbar \frac{\partial \chi_k}{\partial t}$$
$$A_{kk'} = -\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \left[\langle \psi_k | \nabla_{\alpha}^2 | \psi_{k'} \rangle + 2 \langle \psi_k | \nabla_{\alpha} | \psi_{k'} \rangle \cdot \nabla_{\alpha} \right]$$

Na *aproximação adiabática*, consideramos apenas os elementos da diagonal, A_{kk} , pois não há mudança do estado eletrônico devido à movimentação nuclear:

$$A_{kk} = -\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \langle \psi_k | \nabla_{\alpha}^2 | \psi_k \rangle + \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{M_{\alpha}} \langle \psi_k | \nabla_{\alpha} | \psi_k \rangle \cdot \nabla_{\alpha}$$

Pode ser mostrado que se as funções eletrônicas forem reais, então o segundo termo da equação acima é zero e o operador adiabático pode ser escrito como

$$A_{kk} = -\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \langle \psi_k | \nabla_{\alpha}^2 | \psi_k \rangle$$

EQUAÇÕES FUNDAMENTAIS DA DINÂMICA MOLECULAR **ADIABÁTICA**

$$\left[-\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + E_k(\mathbf{R}) + A_{kk} \right] \chi_k = i\hbar \frac{\partial \chi_k}{\partial t},$$

onde $A_{kk} = -\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \langle \psi_k | \nabla_{\alpha}^2 | \psi_k \rangle$

$$E_k(\mathbf{R}) = \langle \psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle$$

ou $\hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle = E_k(\mathbf{R}) | \psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle$

Isto leva a um completo desacoplamento das equações diferenciais, i.e., a equação eletrônica só depende parametricamente das posições nucleares \mathbf{R} e os núcleos movimentam-se sem mudar seu estado quântico. A função de onda total é aproximada por

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t) \approx \psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi_k(\mathbf{R}; t)$$

DINÂMICA MOLECULAR DE **BORN-OPPENHEIMER QUÂNTICA**

Uma simplificação adicional consiste em desprezar também os termos da diagonal principal A_{kk} . Neste caso, temos a famosa **aproximação de Born-Oppenheimer** como um caso particular da aproximação adiabática :

$$\left[-\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + E_k(\mathbf{R}) + \cancel{A_{kk}} \right] \chi_k = i\hbar \frac{\partial \chi_k}{\partial t}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \left[-\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + E_k(\mathbf{R}) \right] \chi_k(\mathbf{R}; t) = i\hbar \frac{\partial \chi_k(\mathbf{R}; t)}{\partial t} \\ E_k(\mathbf{R}) = \langle \psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \end{array} \right.$$

Os núcleos movimentam-se em um **campo eletrônico médio**

DINÂMICA MOLECULAR SEMICLÁSSICA DE BORN-OPPENHEIMER

Nosso próximo objetivo é derivar as equações de Newton a partir da Equação

$$\left[-\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + E_k(\mathbf{R}) \right] \chi_k(\mathbf{R}; t) = i\hbar \frac{\partial \chi_k(\mathbf{R}; t)}{\partial t}.$$

*Isto pode ser feito de modo bastante elegante usando o seguinte **ansatz** para função de onda nuclear χ_k :*

$$\chi_k(\mathbf{R}; t) = A_k(\mathbf{R}; t) \times e^{iS_k(\mathbf{R}; t)/\hbar}$$

onde $A_k > 0$ é a amplitude e S_k é fase da função de onda nuclear χ_k escrita na forma polar.

Substituindo este ansatz na equação nuclear, temos:

$$\begin{aligned}
 & \left[-\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + E_k(\mathbf{R}) \right] A_k e^{iS_k(\mathbf{R};t)/\hbar} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} A_k e^{iS_k(\mathbf{R};t)/\hbar} \\
 & -\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha} \left((\nabla_{\alpha} A_k) e^{iS_k(\mathbf{R};t)/\hbar} + A_k (\nabla_{\alpha} S)_k \frac{i}{\hbar} e^{iS_k(\mathbf{R};t)/\hbar} \right) + E_k(\mathbf{R}) A_k e^{iS_k(\mathbf{R};t)/\hbar} \\
 & = \left(i\hbar \frac{\partial A_k}{\partial t} - A_k \frac{\partial S_k}{\partial t} \right) e^{iS_k(\mathbf{R};t)/\hbar} \\
 & -\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \left((\nabla_{\alpha}^2 A_k) e^{iS_k(\mathbf{R};t)/\hbar} + (\nabla_{\alpha} A_k) (\nabla_{\alpha} S_k) \frac{i}{\hbar} e^{iS_k(\mathbf{R};t)/\hbar} \right. \\
 & \quad + (\nabla_{\alpha} A_k) (\nabla_{\alpha} S_k) \frac{i}{\hbar} e^{iS_k(\mathbf{R};t)/\hbar} + A_k (\nabla_{\alpha}^2 S_k) \frac{i}{\hbar} e^{iS_k(\mathbf{R};t)/\hbar} \\
 & \quad \left. + A_k (\nabla_{\alpha} S_k) (\nabla_{\alpha} S_k) \frac{i^2}{\hbar^2} e^{iS_k(\mathbf{R};t)/\hbar} \right) + E_k A_k \cdot e^{iS_k(\mathbf{R};t)/\hbar} \\
 & = \left(i\hbar \frac{\partial A_k}{\partial t} - A_k \frac{\partial S_k}{\partial t} \right) e^{iS_k(\mathbf{R};t)/\hbar}
 \end{aligned}$$

Dividindo a Equação anterior por $e^{iS_k(\mathbf{R};t)/\hbar}$, obtemos:

$$-\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \left(\nabla_{\alpha}^2 A_k + 2 \frac{i}{\hbar} (\nabla_{\alpha} A_k) (\nabla_{\alpha} S_k) - \frac{1}{\hbar^2} A_k (\nabla_{\alpha} S_k)^2 + \frac{i}{\hbar} A_k \nabla_{\alpha}^2 S_k \right) + E_k A_k$$

$$= i\hbar \frac{\partial A_k}{\partial t} - A_k \frac{\partial S_k}{\partial t}$$

Igualando a parte real, temos:

$$-\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla^2 A_k + \sum_{\alpha} \frac{\cancel{\hbar^2}}{2M_{\alpha}} \frac{1}{\cancel{\hbar^2}} A_k (\nabla S_k)^2 + E_k A_k = -A_k \frac{\partial S_k}{\partial t}$$

Dividindo tudo por A_k e rearranjando os termos, temos:

$$\boxed{\frac{\partial S_k}{\partial t} + \sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} (\nabla S_k)^2 + E_k = \hbar^2 \sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} \frac{\nabla^2 A_k}{A_k}}$$

Igualando a parte imaginária de

$$-\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \left(\nabla^2 A_k + 2 \frac{i}{\hbar} (\nabla A_k)(\nabla S_k) - \frac{1}{\hbar^2} A_k (\nabla S_k)^2 + \frac{i}{\hbar} A_k \nabla^2 S_k \right) + E_k A_k$$
$$= i\hbar \frac{\partial A_k}{\partial t} - A_k \frac{\partial S_k}{\partial t}$$

obtemos:

$$-\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \frac{1}{\hbar} (\nabla A_k)(\nabla S_k) - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \frac{1}{\hbar} (\nabla A_k)(\nabla S_k) - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \frac{1}{\hbar} A_k \nabla^2 S_k = \hbar \frac{\partial A_k}{\partial t}$$

Simplificando \hbar e rearranjando os termos, temos:

$$\frac{\partial A_k}{\partial t} + \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} (\nabla A_k)(\nabla S_k) + \sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} A_k \nabla^2 S_k = 0$$

Multiplicando
$$\frac{\partial A_k}{\partial t} + \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} (\nabla A_k)(\nabla S_k) + \sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} A_k \nabla^2 S_k = 0$$

por $2A_k$, temos

$$\frac{\partial A_k}{\partial t} 2A_k + \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} 2A_k (\nabla A_k)(\nabla S_k) + \sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} 2A_k^2 \nabla^2 S_k = 0$$

$$\frac{\partial A_k^2}{\partial t} + \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha} (A_k^2 \nabla_{\alpha} S_k) = 0$$

$$\boxed{\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \sum_{\alpha} \nabla_{\alpha} \mathbf{J}_{k,\alpha} = 0}$$

(Equação de continuidade que descreve o transporte dos núcleos,
a qual pode ser usada para fazer dinâmica molecular.)

Aqui, fizemos

$$\rho_k = |\chi_k|^2 = \left| A_k(\mathbf{R}; t) e^{iS_k(\mathbf{R}; t)/\hbar} \right|^2 = A_k^2 \quad (\text{Densidade de probabilidade da função nuclear})$$

$$\mathbf{J}_{k,\alpha} = \frac{A_k^2 (\nabla S_k)}{M_{\alpha}} \quad (\text{Densidade de corrente associada})$$

Se tomarmos o limite clássico em que $\hbar \rightarrow 0^*$, então a equação

$$\frac{\partial S_k}{\partial t} + \sum_{\alpha} \frac{1}{2M} (\nabla_{\alpha} S_k)^2 + E_k = \hbar^2 \sum_{\alpha} \frac{1}{2M} \frac{\nabla_{\alpha}^2 A_k}{A_k}$$

pode ser escrita como

$$\frac{\partial S_k}{\partial t} + \sum_{\alpha} \frac{1}{2M} (\nabla_{\alpha} S_k)^2 + E_k = 0$$

Essa equação é similar à formulação de Hamilton-Jacob da mecânica clássica em que o hamiltoniano é definido por $H_k(\mathbf{R}_{\alpha}, \mathbf{P}_{\alpha}) = T(\mathbf{P}_{\alpha}) + V_k(\mathbf{R}_{\alpha})$ para um estado k .

Fazendo esta analogia com a mecânica clássica, temos:

$$\frac{\partial S_k}{\partial t} + \underbrace{\sum_{\alpha} \frac{1}{2M} (\nabla_{\alpha} S_k)^2}_T + \underbrace{E_k}_{V_k} = 0 \Rightarrow \frac{\partial S_k}{\partial t} + H_k(\mathbf{R}, (\nabla_{\alpha} S_k)) = 0$$

onde $H_k(\mathbf{R}, (\nabla_{\alpha} S_k)) = \sum_{\alpha} \frac{1}{2M} (\nabla_{\alpha} S_k)^2 + E_k = \sum_{\alpha} \frac{1}{2M} \mathbf{P}_{\alpha}^2 + E_k$

*Albert Messiah, *Quantum Mechanics*, Dover, 1999.

Se o sistema for conservativo, então $\frac{dE_k^{total}}{dt} = 0 \Rightarrow E_k^{total} = \text{constante}$

Consequentemente, $\frac{\partial S_k}{\partial t} = -(T + E_k) = -E_k^{total} = \text{const} . \text{Logo,}$

$$\frac{\partial S_k}{\partial t} + H_k(\mathbf{R}, (\nabla_\alpha S_k)) = 0 \Rightarrow \text{const} + H_k(\mathbf{R}, (\nabla_\alpha S_k)) = 0$$

$$\text{ou } H_k(\mathbf{R}, (\nabla_\alpha S_k)) = \sum_\alpha \frac{1}{2M} (\nabla_\alpha S_k)^2 + E_k + \text{const} = \sum_\alpha \frac{1}{2M} \mathbf{P}_\alpha^2 + E_k + \text{const}$$

onde fizemos $\mathbf{P}_k^2 \equiv (\nabla_\alpha S_k)^2$

Comparando com a formulação clássica de Hamilton-Jacobi $\dot{\mathbf{P}}_k = -\nabla_\alpha V_k(\mathbf{R}_\alpha)$, temos

$$\frac{d\mathbf{P}_\alpha}{dt} = -\nabla_\alpha E_k \text{ ou } \boxed{M_\alpha \ddot{\mathbf{R}}_\alpha = -\nabla_\alpha V_k^{BO}(\mathbf{R}_\alpha(t))}$$

para cada estado eletrônico k desacoplado. Aqui, estamos trabalhando com coordenadas (\mathbf{R}_α) e momentos conjugados (\mathbf{P}_α) generalizados.

A equação

$$M_{\alpha} \ddot{\mathbf{R}}_{\alpha} = -\nabla_{\alpha} V_k^{BO} \left(\mathbf{R}_{\alpha} (t) \right)$$

mostra que os núcleos movem-se de acordo com a mecânica clássica em um potencial efetivo

$$V_k^{BO} \left(\mathbf{R}_{\alpha} (t) \right)$$

*dado pela superfície de Born-Oppenheimer E_k obtida resolvendo **adiabaticamente** a equação de Schrödinger independente do tempo para um estado k para uma dada configuração nuclear $\mathbf{R}(t)$.*

*Como as forças que movimentam os núcleos foram obtidas adiabaticamente a partir da superfície de born-Oppenheimer, costuma-se chamar esse tipo de dinâmica molecular semiclássica de **Dinâmica Molecular de Born-Oppenheimer** (BOMD – do Inglês)*

RESUMO DA DMBO SEMICLÁSSICA

$$\hat{H}_e \psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_k(\mathbf{R}) \psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_\alpha &= M_\alpha \ddot{\mathbf{R}}_\alpha = -\nabla_\alpha V_k^{BO}(\mathbf{R}_\alpha(t)) \\ &= -\nabla_\alpha \min_{\psi_0} \left\{ \left\langle \psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \left| \hat{H}_r(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right| \psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right\rangle \right\} \end{aligned}$$

TDSCF

TIME DEPENDENT SELF CONSISTENT FIELD

TDSCF (*também chamado de **time-dependent Hartree***) é um método variacional no qual a função de onda total dependente do tempo é aproximada por um simples produto de uma função de onda eletrônica e uma função de onda nuclear, **ambas dependente do tempo**:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t) = \varphi(\mathbf{r}, t) \Omega(\mathbf{R}; t) e^{\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t E_r(t') dt'}$$

$\varphi(\mathbf{r}, t)$ e $\Omega(\mathbf{R}, t)$ são normalizadas para cada tempo t com respeito a integração sobre \mathbf{r} e \mathbf{R} , respectivamente.

$E_r(t)$ é um fator de fase inserido no ansatz para tornar as equações finais simples.

$\varphi(\mathbf{r}, t)$ não depende explicitamente de \mathbf{R} e pode evoluir temporalmente em uma mistura de estados (evolução não adiabática)

A ideia é substituir este ansatz na Eq. de Schrödinger:

$$\left[-\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \hat{V}_{rR}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t)$$

$$\begin{aligned}
& i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi(\mathbf{r}, t) \Omega(\mathbf{R}; t) e^{\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t E_r(t') dt'} \\
&= \left[-\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \hat{V}_{rR}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \varphi(\mathbf{r}, t) \Omega(\mathbf{R}; t) e^{\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t E_r(t') dt'}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& i\hbar \left[\frac{\partial \varphi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \Omega(\mathbf{R}; t) e^{\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t E_r(t') dt'} + \varphi(\mathbf{r}, t) \frac{\partial \Omega(\mathbf{R}; t)}{\partial t} e^{\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t E_r(t') dt'} \right. \\
& \quad \left. + \varphi(\mathbf{r}, t) \Omega(\mathbf{R}; t) \frac{i}{\hbar} E_r(t) e^{\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t E_r(t') dt'} \right] \\
&= -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 \varphi(\mathbf{r}, t) \Omega(\mathbf{R}; t) e^{\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t E_r(t') dt'} \\
& \quad + \left[-\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{R_{\alpha}}^2 + \hat{V}_{rR}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \varphi(\mathbf{r}, t) \Omega(\mathbf{R}; t) e^{\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t E_r(t') dt'}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& i\hbar \frac{\partial \varphi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \Omega(\mathbf{R}; t) + i\hbar \varphi(\mathbf{r}, t) \frac{\partial \Omega(\mathbf{R}; t)}{\partial t} - \varphi(\mathbf{r}, t) \Omega(\mathbf{R}; t) E_r(t) \\
& = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 \varphi(\mathbf{r}, t) \Omega(\mathbf{R}; t) + \left[-\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{R_{\alpha}}^2 + \hat{V}_{rR}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \varphi(\mathbf{r}, t) \Omega(\mathbf{R}; t)
\end{aligned}$$

(1)

Multiplicando (1) a esquerda por $\Omega^*(\mathbf{R},t)$ e integrando sobre \mathbf{R} , temos:

$$\begin{aligned}
 & i\hbar \frac{\partial \varphi(\mathbf{r},t)}{\partial t} + i\hbar \left[\int \Omega^*(\mathbf{R};t) \frac{\partial \Omega(\mathbf{R};t)}{\partial t} d\mathbf{R} \right] \varphi(\mathbf{r},t) - E_r(t) \varphi(\mathbf{r},t) \\
 & = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 \varphi(\mathbf{r},t) \\
 & + \left\{ \int \Omega^*(\mathbf{R};t) \left[- \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{R_{\alpha}}^2 + \hat{V}_{rR}(\mathbf{r},\mathbf{R}) \right] \Omega(\mathbf{R};t) d\mathbf{R} \right\} \varphi(\mathbf{r},t)
 \end{aligned}$$

Rearranjando os termos, temos:

$$\begin{aligned}
 & i\hbar \frac{\partial \varphi(\mathbf{r},t)}{\partial t} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 \varphi(\mathbf{r},t) \tag{2} \\
 & + \left\{ \int \Omega^*(\mathbf{R};t) \left[- \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{R_{\alpha}}^2 + \hat{V}_{rR}(\mathbf{r},\mathbf{R}) \right] \Omega(\mathbf{R};t) d\mathbf{R} \right\} \varphi(\mathbf{r},t) \\
 & - i\hbar \left[\int \Omega^*(\mathbf{R};t) \frac{\partial \Omega(\mathbf{R};t)}{\partial t} d\mathbf{R} \right] \varphi(\mathbf{r},t) + E_r(t) \varphi(\mathbf{r},t)
 \end{aligned}$$

A Equação (2) descreve o movimento eletrônico diabaticamente.

Multiplicando (1) à esquerda por $\varphi^*(\mathbf{r},t)$ e integrando sobre \mathbf{r} , temos:

$$\begin{aligned}
 i\hbar \frac{\partial \Omega(\mathbf{R};t)}{\partial t} = & -\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}}^2 \Omega(\mathbf{R};t) & (3) \\
 & -i\hbar \left[\int \varphi(\mathbf{r},t) \frac{\partial \varphi(\mathbf{r},t)}{\partial t} d\mathbf{r} \right] \Omega(\mathbf{R};t) + E_r(t) \Omega(\mathbf{R};t) \\
 & + \left\{ \int \varphi^*(\mathbf{r},t) \left[-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 + \hat{V}_{rR}(\mathbf{r},\mathbf{R}) \right] \varphi(\mathbf{r},t) d\mathbf{r} \right\} \Omega(\mathbf{R};t)
 \end{aligned}$$

A Equação (3) descreve o movimento nuclear diabaticamente.

Multiplicando (2) à esquerda por $\varphi^*(\mathbf{r},t)$ e integrando sobre \mathbf{r} , obtemos:

$$\begin{aligned}
 & i\hbar \int \varphi^*(\mathbf{r},t) \frac{\partial \varphi(\mathbf{r},t)}{\partial t} d\mathbf{r} + i\hbar \left[\int \Omega^*(\mathbf{R};t) \frac{\partial \Omega(\mathbf{R};t)}{\partial t} d\mathbf{R} \right] - E_r(t) \quad (4) \\
 & = \iint \varphi^*(\mathbf{r},t) \Omega^*(\mathbf{R};t) \underbrace{\left[-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 - \sum_\alpha \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_{R_\alpha}^2 + \hat{V}_{rR}(\mathbf{r},\mathbf{R}) \right]}_{\hat{H}} \varphi(\mathbf{r},t) \Omega(\mathbf{R};t) d\mathbf{r} d\mathbf{R} \\
 & = \iint \varphi^*(\mathbf{r},t) \Omega^*(\mathbf{R};t) \left| \hat{H}(\mathbf{r},\mathbf{R}) \right| \varphi(\mathbf{r},t) \Omega(\mathbf{R};t) d\mathbf{r} d\mathbf{R} = E
 \end{aligned}$$

A mesma equação pode ser obtida multiplicando (3) à esquerda por $\Omega^*(\mathbf{R},t)$ e integrando sobre \mathbf{R} .

A Equação (4) impõe uma restrição sobre os dois fatores derivados e a fase $E_r(t)$ para que a energia total E do sistema seja conservada.

O fator de fase pode ser especificado de modo arbitrário, desde de que satisfaça (4).

Seguindo B. Gerber*, vamos definir o fatores de fase como:

$$E_r(t) = \iint \varphi^*(\mathbf{r}, t) \Omega^*(\mathbf{R}; t) \hat{H}_r(t) \varphi(\mathbf{r}, t) \Omega(\mathbf{R}; t) d\mathbf{r} d\mathbf{R} \quad (5)$$

$$E = i\hbar \int \Omega^*(\mathbf{R}; t) \frac{\partial \Omega(\mathbf{R}; t)}{\partial t} d\mathbf{R}$$

$$E_r(t) = i\hbar \int \varphi^*(\mathbf{r}, t) \frac{\partial \varphi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} d\mathbf{r}$$

As definições (5) satisfazem (4).

*B. Gerber, V. Buch, and M. A. Ratner, *J. Chem. Phys.* 77, 3022 (1982)

Usando as definições (5) em (2), temos:

$$\begin{aligned}
 i\hbar \frac{\partial \varphi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = & - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 \varphi(\mathbf{r}, t) + \underbrace{\left\{ \int \Omega^*(\mathbf{R}; t) \left[- \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{R_{\alpha}}^2 \right] \Omega(\mathbf{R}; t) d\mathbf{R} \right\}}_{\text{energia cinética nuclear}} \varphi(\mathbf{r}, t) \\
 & + \left\{ \int \Omega^*(\mathbf{R}; t) \left[\hat{V}_{rR}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \Omega(\mathbf{R}; t) d\mathbf{R} \right\} \varphi(\mathbf{r}, t) \\
 & - i\hbar \underbrace{\left[\int \Omega^*(\mathbf{R}; t) \frac{\partial \Omega(\mathbf{R}; t)}{\partial t} d\mathbf{R} \right]}_E \varphi(\mathbf{r}, t) + \underbrace{E_r(t)}_{\text{Energia elet.}} \varphi(\mathbf{r}, t)
 \end{aligned}$$

$$\boxed{ i\hbar \frac{\partial \varphi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 \varphi(\mathbf{r}, t) + \left\{ \int \Omega^*(\mathbf{R}; t) \left[\hat{V}_{rR}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \Omega(\mathbf{R}; t) d\mathbf{R} \right\} \varphi(\mathbf{r}, t) } \quad (6)$$

A Equação (6) mostra que os elétrons movem em um campo médio formado pelos núcleos.

Usando as definições (5) em (3), obtemos:

$$\begin{aligned}
 i\hbar \frac{\partial \Omega(\mathbf{R};t)}{\partial t} = & - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}}^2 \Omega(\mathbf{R};t) \\
 & - i\hbar \underbrace{\left[\int \varphi(\mathbf{r},t) \frac{\partial \varphi(\mathbf{r},t)}{\partial t} d\mathbf{r} \right]}_{E_r(t)} \Omega(\mathbf{R};t) + E_r(t) \Omega(\mathbf{R};t) \\
 & + \left\{ \int \varphi^*(\mathbf{r},t) \underbrace{\left[- \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 + \hat{V}_{rR}(\mathbf{r},\mathbf{R}) \right]}_{\hat{H}_r(t)} \varphi(\mathbf{r},t) d\mathbf{r} \right\} \Omega(\mathbf{R};t)
 \end{aligned}$$

$$\boxed{ i\hbar \frac{\partial \Omega(\mathbf{R};t)}{\partial t} = - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}}^2 \Omega(\mathbf{R};t) + \left\{ \int \varphi^*(\mathbf{r},t) \hat{H}_r(\mathbf{r},\mathbf{R}) \varphi(\mathbf{r},t) d\mathbf{r} \right\} \Omega(\mathbf{R};t) }$$

(7)

A Equação (7) mostra que os núcleos movem em um campo médio formado pelos elétrons.

As equações (6) e (7),

$$i\hbar \frac{\partial \varphi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 \varphi(\mathbf{r}, t) + \left\{ \int \Omega^*(\mathbf{R}; t) [\hat{V}_{rR}(\mathbf{r}, \mathbf{R})] \Omega(\mathbf{R}; t) d\mathbf{R} \right\} \varphi(\mathbf{r}, t) \quad (6)$$

$$i\hbar \frac{\partial \Omega(\mathbf{R}; t)}{\partial t} = - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{R_{\alpha}}^2 \Omega(\mathbf{R}; t) + \left\{ \int \varphi^*(\mathbf{r}, t) |\hat{H}_r(\mathbf{r}, \mathbf{R})| \varphi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \right\} \Omega(\mathbf{R}; t) \quad (7)$$

*são as equações acopladas fundamentais do método **TDSCF**. Os elétrons movem-se em um campo médio formado pelos núcleos e os núcleos movem-se em um campo médio formado pelos elétrons. Estas equações são resolvidas autoconsistentemente. Trata-se, portanto de uma teoria de campo médio.*

Um das limitações da TDSCF é quando a função de onda é formada por duas ou mais configurações, isto é,

$$\Psi \approx \Phi_a \Omega_a + \Phi_b \Omega_b + \dots$$

Neste caso, o ansatz é obtido a partir do produto

$$\Psi \approx (\Phi_a + \Phi_b)(\Omega_a + \Omega_b) = \Phi_a \Omega_a + \Phi_b \Omega_b + \Phi_a \Omega_b + \Phi_b \Omega_a$$

*Os termos extras que aparecem do lado direito são chamados de “**problemas dos estados espúrios**”.*

DINÂMICA MOLECULAR DE EHRENFEST

A dinâmica molecular na aproximação **TDSCF** tem sido largamente aplicada com sucesso a processos não adiabáticos para sistemas contendo poucos átomos. No entanto, devido ao custo computacional, a aplicação da teoria TDSCF para sistemas grandes está fora de cogitação. Como foi feito para a dinâmica de Born-Oppenheimer, vamos tratar classicamente a movimentação nuclear e quanticamente a evolução temporal do elétrons. A função de onda nuclear é aproximada usando o ansatz

$$\Omega(\mathbf{R}, t) = A(\mathbf{R}, t) \exp \left[\frac{i}{\hbar} S(\mathbf{R}, t) \right],$$

onde $A(\mathbf{R}, t)$ e $S(\mathbf{R}, t)$ são funções com valores reais e representam a amplitude e o fator de fase, respectivamente.

A ideia é usar este ansatz na Equação nuclear da dinâmica TDSCF para obter as Equações de Newton:

$$i\hbar \frac{\partial \Omega(\mathbf{R}; t)}{\partial t} = - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{R_{\alpha}}^2 \Omega(\mathbf{R}; t) + \left\{ \int \varphi^*(\mathbf{r}, t) \left| \hat{H}_r(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right| \varphi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \right\} \Omega(\mathbf{R}; t)$$

(7)

DINÂMICA MOLECULAR DE EHRENFEST

$$\begin{aligned}
 & i\hbar \frac{\partial A(\mathbf{R}, t)}{\partial t} e^{\frac{i}{\hbar} S(\mathbf{R}, t)} + i\hbar A(\mathbf{R}, t) \frac{i}{\hbar} \frac{\partial S(\mathbf{R}, t)}{\partial t} e^{\frac{i}{\hbar} S(\mathbf{R}, t)} \\
 &= - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \left[\left(\nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}}^2 A(\mathbf{R}, t) \right) e^{\frac{i}{\hbar} S(\mathbf{R}, t)} + 2 \left(\nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} A(\mathbf{R}, t) \right) \left(\nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} S(\mathbf{R}, t) \right) \frac{i}{\hbar} e^{\frac{i}{\hbar} S(\mathbf{R}, t)} \right. \\
 & \quad \left. + A(\mathbf{R}, t) \left(\nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}}^2 S(\mathbf{R}, t) \right) \frac{i}{\hbar} e^{\frac{i}{\hbar} S(\mathbf{R}, t)} - \frac{1}{\hbar^2} A(\mathbf{R}, t) \left(\nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} S(\mathbf{R}, t) \right)^2 e^{\frac{i}{\hbar} S(\mathbf{R}, t)} \right] \\
 & \quad + \left\{ \int \varphi^*(\mathbf{r}, t) \left| \hat{H}_r(t) \right| \varphi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \right\} A(\mathbf{R}, t) e^{\frac{i}{\hbar} S(\mathbf{R}, t)}
 \end{aligned}$$

Dividindo tudo por

$$e^{\frac{i}{\hbar} S(\mathbf{R}, t)}$$

obtemos

DINÂMICA MOLECULAR DE EHRENFEST

$$\begin{aligned}
 & i\hbar \frac{\partial A(\mathbf{R}, t)}{\partial t} - A(\mathbf{R}, t) \frac{\partial S(\mathbf{R}, t)}{\partial t} \\
 &= - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \left[(\nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}}^2 A(\mathbf{R}, t)) + 2 \frac{i}{\hbar} (\nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} A(\mathbf{R}, t)) (\nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} S(\mathbf{R}, t)) \right. \\
 & \quad \left. + \frac{i}{\hbar} A(\mathbf{R}, t) (\nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}}^2 S(\mathbf{R}, t)) - \frac{1}{\hbar^2} A(\mathbf{R}, t) (\nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} S(\mathbf{R}, t))^2 \right] \\
 & \quad + \left\{ \int \varphi^*(\mathbf{r}, t) \hat{H}_r(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \varphi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \right\} A(\mathbf{R}, t) \tag{8}
 \end{aligned}$$

Igualando a parte complexa da Equação (8), temos

$$\frac{\partial A(\mathbf{R}, t)}{\partial t} + \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} (\nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} A(\mathbf{R}, t)) (\nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} S(\mathbf{R}, t)) + \sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} A(\mathbf{R}, t) (\nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}}^2 S(\mathbf{R}, t)) = 0$$

DINÂMICA MOLECULAR DE EHRENFEST

Igualando a parte real da Equação (8), temos:

$$-A(\mathbf{R},t)\frac{\partial S(\mathbf{R},t)}{\partial t} = -\hbar^2 \sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} \left(\nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}}^2 A(\mathbf{R},t) \right) + \sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} A(\mathbf{R},t) \left(\nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} S(\mathbf{R},t) \right)^2 + \left\{ \int \varphi^*(\mathbf{r},t) \left| \hat{H}_r(\mathbf{r},\mathbf{R}) \right| \varphi(\mathbf{r},t) d\mathbf{r} \right\} A(\mathbf{R},t) \quad (9)$$

Rearranjando os termos da Equação (9) e dividindo-a por $-A(\mathbf{R},t)$, temos:

$$\frac{\partial S(\mathbf{R},t)}{\partial t} + \sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} \left(\nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} S(\mathbf{R},t) \right)^2 + \int \varphi^*(\mathbf{r},t) \left| \hat{H}_r(\mathbf{r},\mathbf{R}) \right| \varphi(\mathbf{r},t) d\mathbf{r} = -\hbar^2 \sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} \frac{\nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}}^2 A(\mathbf{R},t)}{A(\mathbf{R},t)} \quad (10)$$

No limite clássico, isto é, $\hbar \rightarrow 0$, temos:

$$\frac{\partial S(\mathbf{R},t)}{\partial t} + \sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} \left(\nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} S(\mathbf{R},t) \right)^2 + \int \varphi^*(\mathbf{r},t) \left| \hat{H}_r(\mathbf{r},\mathbf{R}) \right| \varphi(\mathbf{r},t) d\mathbf{r} = 0 \quad (11)$$

DINÂMICA MOLECULAR DE EHRENFEST

$$\frac{\partial S(\mathbf{R}, t)}{\partial t} + \underbrace{\sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} \left(\nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} S(\mathbf{R}, t) \right)^2}_{\text{Energia cinética}} + \underbrace{\int \varphi^*(\mathbf{r}, t) \left| \hat{H}_r(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right| \varphi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}}_{\text{Energia potencial}} = 0$$

E_{total}

$$\frac{\partial S(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = -E_{total} = const \quad (12)$$

Em (12) impomos a condição de que a energia total deve ser conservada.

$$H = \sum_{\alpha} \frac{\mathbf{P}^2}{2M_{\alpha}} + \int \varphi^*(\mathbf{r}, t) \left| \hat{H}_r(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right| \varphi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} + const \quad (13)$$

$$\dot{\mathbf{P}}_{\alpha} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{R}} = -\nabla_{\alpha} \left[\int \varphi^*(\mathbf{r}, t) \left| \hat{H}_r(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right| \varphi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \right] = \mathbf{F}_{\alpha}$$

$$\boxed{\mathbf{F}_{\alpha} = -\nabla_{\alpha} \left[\int \varphi^*(\mathbf{r}, t) \left| \hat{H}_r(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right| \varphi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \right]} \quad (14)$$

Em (13), identificamos $\mathbf{P}^2 \equiv \left(\nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} S(\mathbf{R}, t) \right)^2$ e H é o hamiltoniano clássico.

DINÂMICA MOLECULAR DE EHRENFEST

A Equação (14) descreve a evolução temporal dos núcleos classicamente.

No entanto, a Equação (6)

$$i\hbar \frac{\partial \varphi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 \varphi(\mathbf{r}, t) + \left\{ \int \Omega^*(\mathbf{R}; t) \left[\hat{V}_{rR}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \Omega(\mathbf{R}; t) d\mathbf{R} \right\} \varphi(\mathbf{r}, t) \quad (6)$$

que descreve a evolução dos elétrons quanticamente, ainda depende da função de onda nuclear $\Omega(\mathbf{R}, t)$. A redução clássica é obtida substituindo a densidade nuclear

$$|\Omega(\mathbf{R}; t)|^2$$

no limite clássico, isto é, $\hbar \rightarrow 0$, na Equação (6), por um produto de funções delta

$$\prod_{\alpha} \delta(\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\alpha}(t))$$

centradas nas posições nucleares instantâneas dadas pela Equação (14), ou seja,

$$\int \Omega^*(\mathbf{R}_{\alpha}, t) \mathbf{R}_{\alpha} \Omega(\mathbf{R}_{\alpha}, t) d\mathbf{R} \xrightarrow{\hbar \rightarrow 0} \mathbf{R}_{\alpha}(t)$$

A Equação (6) passa a ser escrita como

$$i\hbar \frac{\partial \varphi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 \varphi(\mathbf{r}, t) + \hat{V}_{rR}(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) \varphi(\mathbf{r}, t)$$

RESUMO DINÂMICA MOLECULAR DE EHERENFEST

Equações fundamentais da dinâmica de Eherenfest

$$\left\{ \begin{array}{l} i\hbar \frac{\partial \varphi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left[\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 + \hat{V}_{rR}(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) \right] \varphi(\mathbf{r}, t) = \hat{H}_r(\mathbf{r}, \mathbf{R}_\alpha(t)) \varphi(\mathbf{r}, t) \\ \mathbf{F}_\alpha = M_\alpha \ddot{\mathbf{R}}_\alpha(t) = -\nabla_\alpha \left[\int \varphi^*(\mathbf{r}, t) \left| \hat{H}_r(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right| \varphi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \right] = -\nabla_\alpha V_e^E(\mathbf{R}_\alpha(t)) \end{array} \right.$$

- *Tratamento clássico dos núcleos;*
- *A função de onda é minimizada inicialmente e depois, sem perturbação externa, é propagada dinamicamente, mantendo-se no estado fundamental;*
- *Evolução temporal da função de onda eletrônica;*
- *H_r é dependente do tempo via $R(t)$;*
- ***Como os elétrons são muito rápidos, o passo de integração deve ser bastante pequeno, ($\pm 0,1$ atu);***
- *Tem sido bastante usado nos estudos das colisões e espalhamento.*

RESUMO DA DINÂMICA MOLECULAR DE BORN-OPPENHEIMER

Equações fundamentais da dinâmica ab initio de Born-Oppenheimer

$$\begin{cases} \hat{H}_r \varphi_0(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_0 \varphi_0(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \\ \mathbf{F}_\alpha = -\nabla_\alpha V_r^{\text{BO}}(\mathbf{R}_\alpha(t)) = -\nabla_\alpha \min_{\varphi_0} \left\{ \left\langle \varphi_0 \left| \hat{H}_r \right| \varphi_0 \right\rangle \right\} \end{cases}$$

- *Resolve a equação de Schrödinger estacionária, isto é, para os núcleos fixos;*
- *Minimiza a função de onda eletrônica auto consistentemente a cada passo;*
- *Os núcleos são propagados classicamente;*
- *Pode-se usar um passo grande na propagação dos núcleos.*
- *Não há construção da superfície de energia potencial, pois as forças são obtidas “on the fly”;*

Limitações da Dinâmica Molecular Adiabática

A suposição de que o rápido movimento eletrônico possa ajustar instantaneamente ao lento movimento nuclear de tal maneira que o movimento nuclear possa ser totalmente governado por um única superfície de energia potencial adiabática falha na investigação de aspectos cruciais de certos processos químicos envolvendo transições eletrônicas, tais como:

- reações fotoquímicas;*
- reações induzidas por laser;*
- reações que envolvem a transferência de elétrons;*
- algumas reações em superfícies metálicas;*
- processos químicos em que envolvem a transferência de energia eletrônica;*
- transições não radiativas;*
- reações de íons com moléculas.*

No entanto, a dinâmica molecular adiabática tem se mostrado bastante eficiente no estudo vários processos químicos elementares, tais como:

- estudo das colisões de pequenas moléculas em fase gasosa;*
- estudo das reações em meio líquido; interação gás-superfície;*
- propriedades dos materiais; estudo da dinâmica das proteínas;*
- movimento do ponto zero e reações envolvendo tunelamento de hidrogênio (neste caso os núcleos devem ser movimentados quanticamente)*

DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-PARRINELLO

Princípio da ação mínima

O princípio da ação mínima, que é um postulado da mecânica clássica, afirma que a real trajetória seguida por um sistema físico é aquela que minimiza a ação S , ou seja, que a ação

$$S = \int_{t_1}^{t_2} L \left[R(t), \dot{R}(t); t \right] dt$$

seja estacionária. L representa a Lagrangeana definida por

$$L = T - V$$

onde T e V representam as energias cinética e potencial, respectivamente.

A condição de ponto estacionário é dada pela equação de Euler-Lagrange:

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

DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-PARRINELLO

LAGRANGIANA DE CAR-PARRINELLO

$$L_{CP} = \underbrace{\sum_{\alpha} \frac{1}{2} M_{\alpha} \dot{\mathbf{R}}_{\alpha}^2 + \sum_i \mu \langle \dot{\phi}_i(\mathbf{r}) | \dot{\phi}_i(\mathbf{r}) \rangle}_{\text{Energia cinética}} - \underbrace{\langle \Psi_0 | H_e | \Psi_0 \rangle}_{\text{Energia potencial}} + \underbrace{\text{restrição holonômica}}_{\text{Ortonormalidade}}$$

Construir o funcional da ação:

$$S = \int_{t_1}^{t_2} L_{CP} \left[\mathbf{R}(t), \dot{\mathbf{R}}(t), \varphi(\mathbf{r}), \dot{\varphi}(\mathbf{r}); t \right] dt$$

Minimizar o funcional da ação usando as equações de Euler-Lagrange:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L_{CP}}{\partial \dot{\mathbf{R}}} \right) = \frac{\partial L_{CP}}{\partial \mathbf{R}} \quad e \quad \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L_{CP}}{\partial \dot{\varphi}^*} \right) = \frac{\partial L_{CP}}{\partial \varphi^*}$$

DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-PARRINELLO

Seguindo esta linha de raciocínio e usando as equações de Euler-Lagrange, chegamos às equações gerais do movimento de Car-Parrinello:

$$M_\alpha \ddot{\mathbf{R}}_\alpha(t) = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \langle \Psi_0 | H_e | \Psi_0 \rangle + \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \{ \text{restrição sobre a posição} \}$$

$$\mu \ddot{\varphi}_i = -\frac{\delta}{\delta \varphi_i^*} \langle \Psi_0 | H_e | \Psi_0 \rangle + \frac{\delta}{\delta \varphi_i^*} \{ \text{restrição sobre os orbitais} \}$$

μ é chamado de *massa fictícia, adiabaticidade ou parâmetro de inércia* e por razões de dimensionalidade, tem dimensão de energia vez tempo ao quadrado.

$$\mu = 1 \text{ a.u.} = 1 \text{ hartree} \times \text{atu}^2$$

$$1 \text{ atu} = 2,42 \times 10^{-17} \text{ s}$$

DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-PARRINELLO

No formalismo de Kohn-Sham a lagrangiana é dada por

$$L_{CP} = \sum_{\alpha} \frac{1}{2} M_{\alpha} \dot{\mathbf{R}}_{\alpha}^2 + \sum_i \mu \langle \dot{\varphi}_i | \dot{\varphi}_i \rangle - \langle \Psi_0 | H_e | \Psi_0 \rangle + \sum_{i,j} \Lambda_{ij} (\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle - \delta_{ij}).$$

Usando as equações de Euler-Lagrange, obtemos as equações de movimento de Car-Parrinello dentro do contexto da DFT.

$$M_{\alpha} \ddot{\mathbf{R}}_{\alpha} (t) = - \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}} \langle \Psi_0 | H_e (\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \Psi_0 \rangle$$
$$\mu \ddot{\varphi}_i = - H_e | \varphi_i \rangle + \sum_j \Lambda_{ij} \varphi_j$$

Λ_{ij} representa os multiplicadores de Lagrange. No caso acima temos restrição apenas nos orbitais que devem ser ortonormais, mas em geral temos

$$\text{restrição} = \text{restrição} \left(\{ \varphi_i \}, \{ \mathbf{R}_{\alpha} \} \right)$$

O primeiro termo do lado direito da equação $\mu\dot{\varphi}_i = -H_e |\varphi_i\rangle + \sum_j \Lambda_{ij} \varphi_j$

é obtido derivando o funcional da energia de Kohn-Sham em relação ao orbital φ_i^*

$$E[\rho] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

$$E[\rho] = \sum_i^N \int \varphi_i^* \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \varphi_i d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

$$E[\varphi] = \sum_i^N \int \varphi_i^*(\mathbf{r}_1) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \varphi_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int \varphi_i^*(\mathbf{r}_1) \varphi_i(\mathbf{r}_1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_j^*(\mathbf{r}_2) \varphi_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

$$+ \sum_i^N \int \varphi_i^*(\mathbf{r}_1) v_{xc}(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + \sum_i^N \int \varphi_i^*(\mathbf{r}_1) v(\mathbf{r}_1) \varphi_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1$$

$$\text{ou } E = \sum_i^N \langle i|h|i\rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \langle ij|ij\rangle + \sum_i^N \langle i|v_{xc}|i\rangle + \sum_i^N \langle i|v|i\rangle$$

$$\frac{\delta E}{\delta \varphi_i^*} = h|i\rangle + \frac{1}{2} \sum_j^N \left(\langle j|ij\rangle + v_{xc}|i\rangle + v_{xc}|i\rangle \right) = \left(h + \frac{1}{2} \sum_j^N \left\langle j \left| \frac{1}{r_{12}} \right| j \right\rangle + v_{xc} + v_{xc} \right) |i\rangle$$

$$\frac{\delta E}{\delta \varphi_i^*} = H_e^{KS} |\varphi_i\rangle$$

ENERGIAS NA DINÂMICA DE CAR-PARRINELLO

$$L_{CP} = \sum_{\alpha} \frac{1}{2} M_{\alpha} \dot{\mathbf{R}}_{\alpha}^2 + \sum_i \mu \langle \dot{\phi}_i | \dot{\phi}_i \rangle - \langle \Psi_0 | H_e | \Psi_0 \rangle + \sum_{i,j} \Lambda_{ij} (\langle \phi_i | \phi_i \rangle - \delta_{ij})$$

$$E_{cons} = \sum_i \mu \langle \dot{\phi}_i | \dot{\phi}_i \rangle + \sum_{\alpha} \frac{1}{2} M_{\alpha} \dot{\mathbf{R}}_{\alpha}^2 + \langle \Psi_0 | H_e | \Psi_0 \rangle$$

$$E_{phy} = \sum_{\alpha} \frac{1}{2} M_{\alpha} \dot{\mathbf{R}}_{\alpha}^2 + \langle \Psi_0 | H_e | \Psi_0 \rangle = E_{cons} - T_e$$

$$V_e = \langle \Psi_0 | H_e | \Psi_0 \rangle$$

$$T_e = \sum_i \mu \langle \dot{\phi}_i | \dot{\phi}_i \rangle$$

E_{cons} deve ser conservada de acordo com a dinâmica clássica;

T_e é uma medida do desvio em relação a exata superfície de Born-Oppenheimer e deve ter uma pequena oscilação entorno do equilíbrio;

OUTPUT DO QUANTUM ESPRESSO

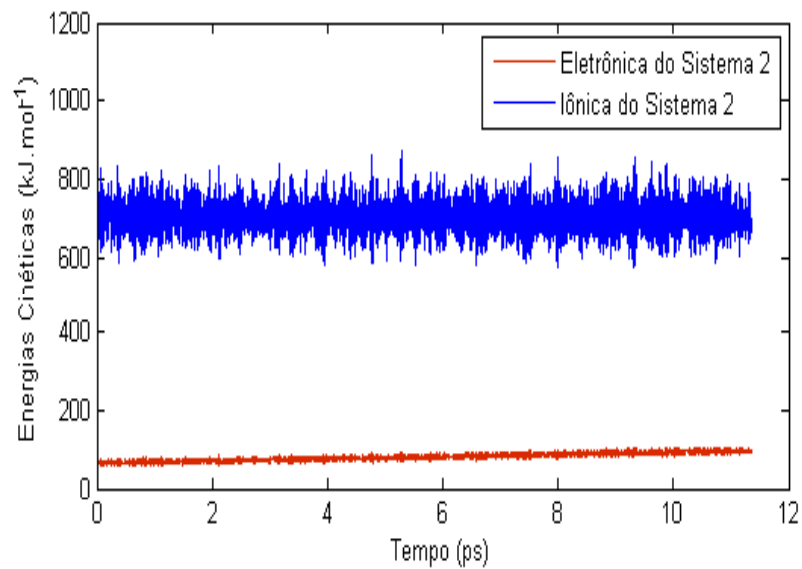
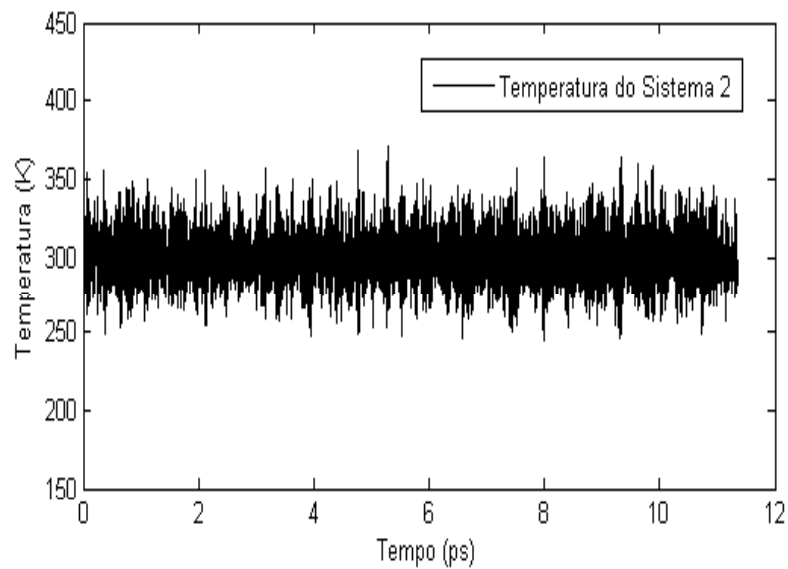
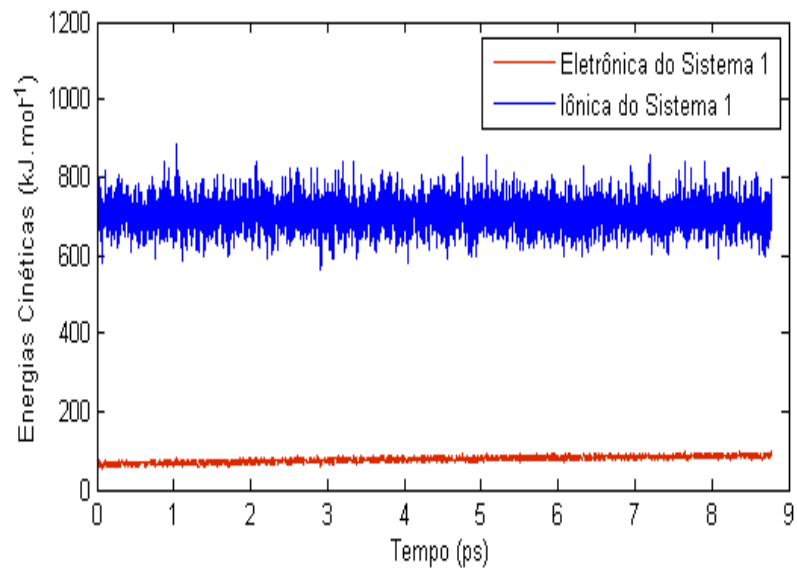
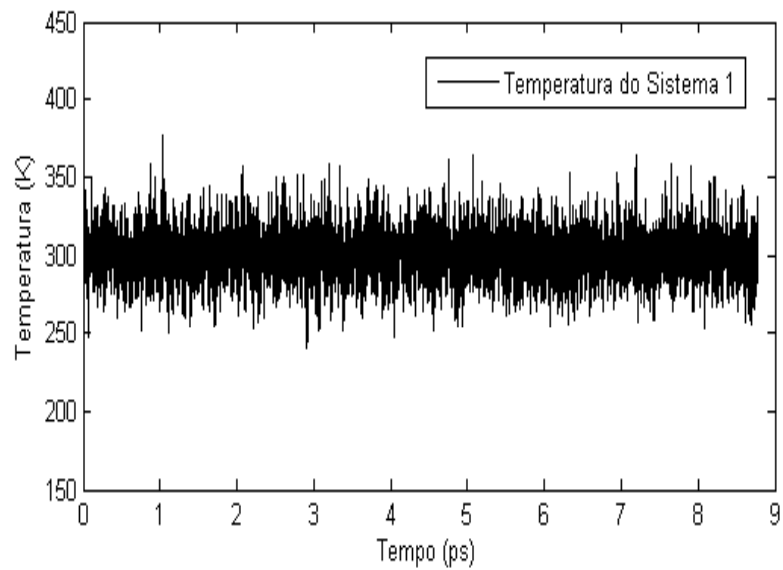
NFI [int] - step index
 EKINC [HARTREE A.U.] - kinetic energy of the fictitious electronic dynamics
 TEMPH [K] - Temperature of the fictitious cell dynamics
 TEMP [K] - Ionic temperature
 ETOT [HARTREE A.U.] - Scf total energy (Kohn-Sham hamiltonian)
 ENTHAL [HARTREE A.U.] - Enthalpy (ETOT + P * V)
 ECONS [HARTREE A.U.] - Enthalpy + kinetic energy of ions and cell
 ECONT [HARTREE A.U.] - Constant of motion for the CP lagrangian

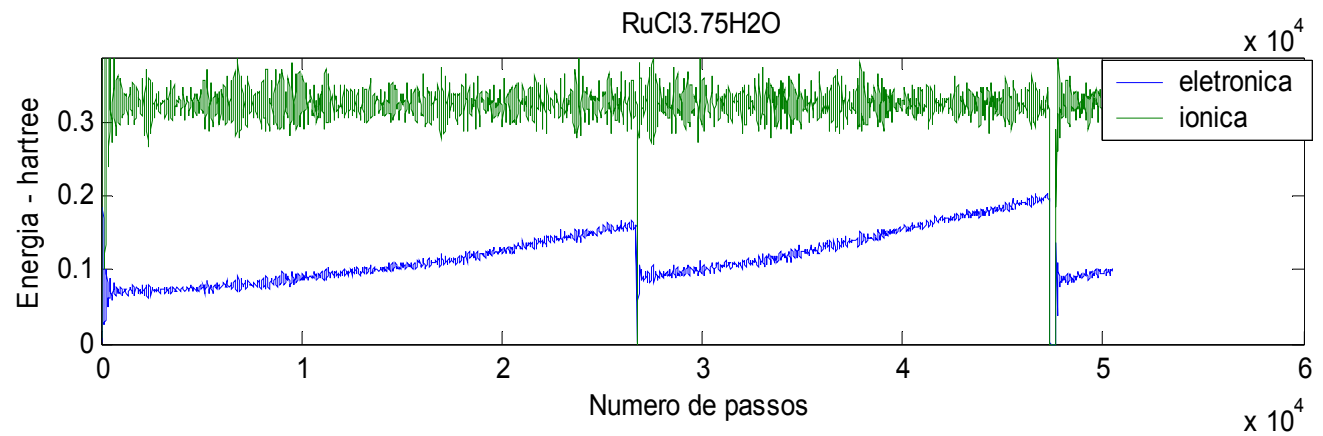
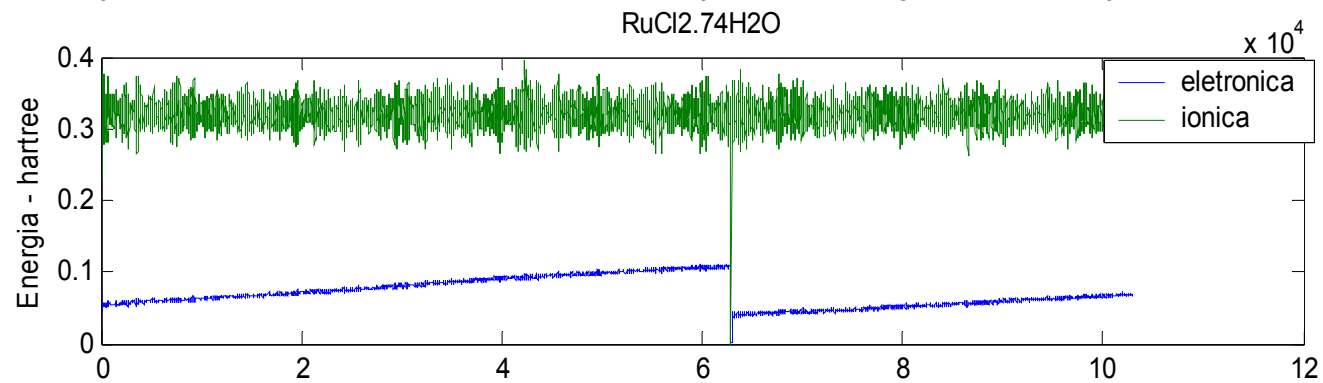
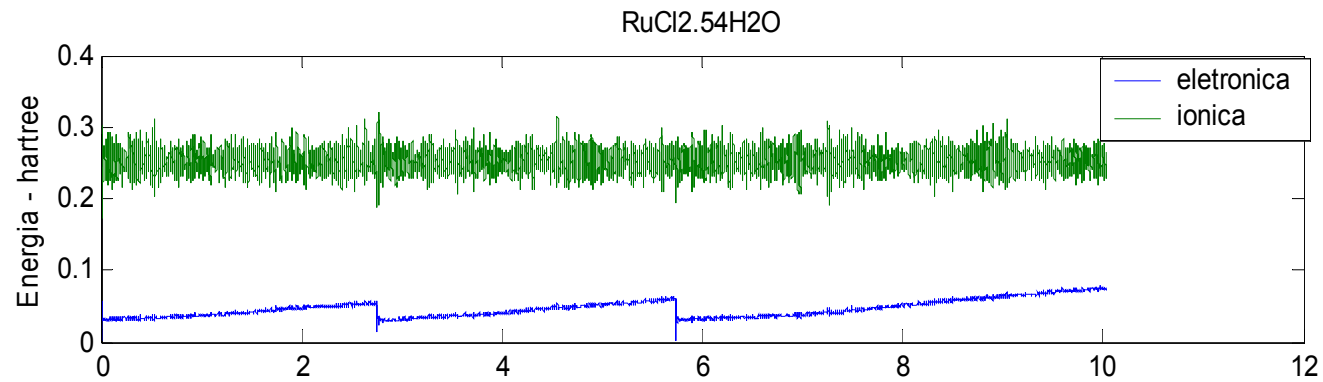
nfi	ekinc	mph	tempp	etot	enthal	econs	econt	vnhh	xnhh0	vnhp	xnhp0
26803	0.00136	0.0	300.5	-1363.81928	-1363.81928	-1363.49239	-1358.84994	0.0000	0.0000	0.0001	7.1107
26804	0.00455	0.0	286.8	-1363.80718	-1363.80718	-1363.49516	-1358.84928	0.0000	0.0000	0.0001	7.1111
26805	0.01182	0.0	269.6	-1363.79550	-1363.79550	-1363.50222	-1358.84888	0.0000	0.0000	0.0001	7.1114
26806	0.02459	0.0	250.6	-1363.78732	-1363.78732	-1363.51467	-1358.84842	0.0000	0.0000	0.0000	7.1117
26807	0.04323	0.0	231.6	-1363.78527	-1363.78527	-1363.53337	-1358.84840	0.0000	0.0000	0.0000	7.1118
26808	0.06670	0.0	213.8	-1363.78950	-1363.78950	-1363.55692	-1358.84851	0.0000	0.0000	0.0000	7.1118
26809	0.09254	0.0	198.5	-1363.79883	-1363.79883	-1363.58295	-1358.84878	0.0000	0.0000	-0.0001	7.1115
26810	0.11742	0.0	186.3	-1363.81062	-1363.81062	-1363.60796	-1358.84912	0.0000	0.0000	-0.0001	7.1111
26811	0.13784	0.0	177.8	-1363.82173	-1363.82173	-1363.62837	-1358.84941	0.0000	0.0000	-0.0002	7.1103

$$econt = \underbrace{\sum_i \mu \langle \dot{\phi}_i | \dot{\phi}_i \rangle}_{ekinc} + \underbrace{\sum_{\alpha} \frac{1}{2} M_{\alpha} \dot{\mathbf{R}}_{\alpha}^2}_{econs-enthal} + \underbrace{\langle \Psi_0 | H_e | \Psi_0 \rangle}_{etot}$$

econt nos dá uma ideia da eficiência da integração numérica.

$$econs = \sum_{\alpha} \frac{1}{2} M_{\alpha} \dot{\mathbf{R}}_{\alpha}^2 + \langle \Psi_0 | H_e | \Psi_0 \rangle$$





OUTPUT DO QUANTUM ESPRESSO

These quantities are written for each iprint step and the first line is to define the time. Atomic units are used.

prefix.vel - velocities on x,y,z for each atom

prefix.pos - positions on x,y,z for each atom

prefix.for - forces on x,y,z for each atom

prefix.cel - cell vectors

prefix.eig - eigenvalues

prefix.evp - energies and temperature as a function of time

❖ **nfi** → time in ps

❖ **ekinc** → electron kinetic energy [Ha],

❖ **temph** → cell temperature [k],

❖ **tempp** → ion temperature [k],

❖ **etot** → potential energy [Ha],

❖ **enthal** → enthalpy [Ha],

❖ **econs** → enthalpy + kinetic energy of ions and cell [Ha],

❖ **econt** → CP-lagrangian [Ha],

❖ **volume** of the cell [bohr³],

❖ **out pressure** [Gpa],

❖ **cpu time**

Exemplo do arquivo *.evp

nfi	ekinc	temph	tempp	etot	enthal	econs	econt	volume	pressure	cpu time
10	0.00241	0.0	7.0	-1362.96880	-1362.96880	-1362.96117	-1358.64023	14886.94	-129.74	0.00121
20	0.00332	0.0	16.2	-1362.97961	-1362.97961	-1362.96197	-1358.64020	14886.94	-129.75	0.00242
30	0.00516	0.0	31.7	-1362.99460	-1362.99460	-1362.96015	-1358.64023	14886.94	-129.80	0.00363
40	0.01210	0.0	54.6	-1363.01444	-1363.01444	-1362.95502	-1358.64018	14886.94	-129.77	0.00484
50	0.01657	0.0	103.4	-1363.03961	-1363.03961	-1362.92715	-1358.64015	14886.94	-129.80	0.00605
60	0.03523	0.0	181.5	-1363.07147	-1363.07147	-1362.87399	-1358.64014	14886.94	-129.79	0.00726
70	0.05855	0.0	326.3	-1363.11010	-1363.11010	-1362.75516	-1358.64013	14886.94	-129.80	0.00847
80	0.10073	0.0	545.3	-1363.15233	-1363.15233	-1362.55912	-1358.64002	14886.94	-129.90	0.00968
90	0.15502	0.0	789.1	-1363.18989	-1363.18989	-1362.33155	-1358.63965	14886.94	-130.16	0.01088

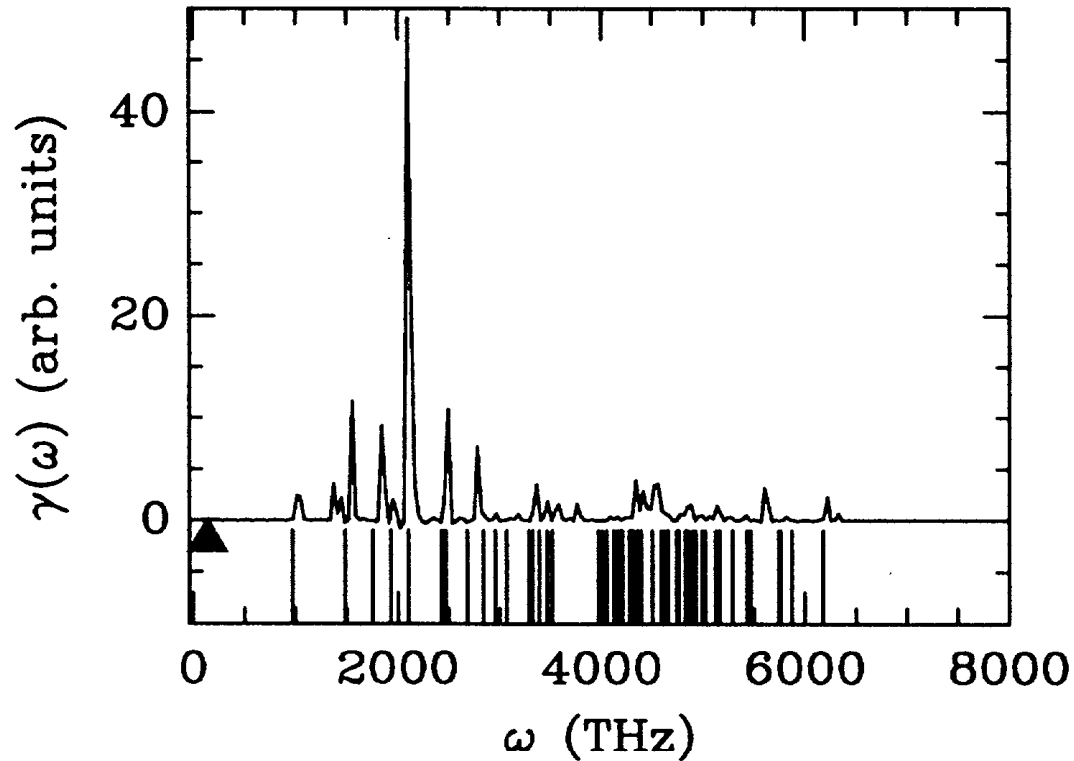


FIG. 6. Vibrational spectrum of the normal modes of the electronic degrees of freedom (continuous curve) for the same system as Fig. 1. The solid triangle indicates the position of the highest ionic frequency. The vertical bars below the spectrum represent the frequencies obtained from Eq. (25).

$$f(\omega) = \int_0^\infty \cos(\omega t) \sum_i \langle \dot{\phi}_i(\mathbf{r}); t | \dot{\phi}_i(\mathbf{r}); 0 \rangle dt$$

A **frequência mínima** de vibração da densidade de estado (VDOS) é

$$\omega_e^{min} \propto \left(\frac{E_{gap}}{\mu} \right)^{1/2}$$

onde $E_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ e ω_e^{min} é a frequência mínima VDOS

A **frequência máxima** é diretamente proporcional a energia de corte E_{cut} ,

$$\omega_e^{max} \propto \left(\frac{E_{cut}}{\mu} \right)^{1/2} \quad \text{com} \quad \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{cut}$$

E_{cut} é a energia de corte que determina o número de ondas planas usadas na expansão dos orbitais.

O tamanho do passo é inversamente proporcional à frequência máxima:

$$\Delta t \propto \frac{1}{\omega_e^{max}} \propto \left(\frac{\mu}{E_{cut}} \right)^{1/2}$$

Na prática, ajustamos μ de modo a ter um Δt grande e uma diferença $\omega_e^{min} - \omega_n^{max}$ razoável, garantindo, assim, a adiabaticidade do sistema.

Como garantir a separação adiabática entre os subsistemas eletrônico e nuclear?

- *Diminuindo a massa fictícia, aumentamos a frequência mínima e, portanto, aumentamos a adiabaticidade. No entanto, diminuindo a massa fictícia diminuimos também o Δt que podemos usar.*

$$\omega_e^{min} \propto \left(\frac{E_{gap}}{\mu} \right)^{1/2} ; \quad \Delta t \propto \left(\frac{\mu}{E_{cut}} \right)^{1/2}$$

- *Valores típicos da massa fictícia situa-se entre 350 e 1000 a.u. para um Δt situado entre 5 e 10 atu;*
- *Usar deutério no lugar de hidrogênio. Isto diminuí a frequência máxima de phonon, o que ajuda a separação adiabática;*
- *Usar um termostato no movimento dos graus de liberdade do movimento eletrônico (**procedimento recomendado**);*
- *Reotimizar a função de onda eletrônica com os núcleos parados. Este procedimento não tem fundamentação teórica e as propriedades calculadas a partir da trajetória não pertence a nenhum ensemble estatístico mecânico bem definido por causa da descontinuidade da trajetória.*

EFEITO DE μ SOBRE A MASSA IÔNICA E NA FORÇA

Fazendo $\phi_i(t) = \phi_i^0(t) + \delta\phi_i(t)$ nas equações

$$M_\alpha \ddot{\mathbf{R}}_\alpha(t) = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \langle \Psi_0 | H_e | \Psi_0 \rangle$$

$$\mu \ddot{\phi}_i = -H_e | \ddot{\phi}_i \rangle + \sum_j \Lambda_{ij} \phi_j$$

e mantendo apenas os termos lineares, obtemos uma fórmula que relaciona F^{CP} e F^{BO} .*

$$F_{I,\alpha}^{CP}(t) = F_{I,\alpha}^{BO}(t) + \sum_i \mu \left\{ \left\langle \ddot{\phi}_i \left| \frac{\partial | \phi_i^0 \rangle}{\partial \mathbf{R}_{I,\alpha}} + \frac{\partial \langle \phi_i^0 |}{\partial \mathbf{R}_{I,\alpha}} \right| \ddot{\phi}_i \right\rangle \right\} + O(\delta\phi_i^2)$$

A massa fictícia torna os átomos mais pesados. Pois, o movimento dos átomos arrasta junto os orbitais (ou elétrons)

*D. Marx, J. Hutter. *Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods*, Cambridge, 2009.

ESTIMATIVA GROSSEIRA DA RENORMALIZAÇÃO DA MASSA ATÔMICA

*Núcleos tem que arrastar os orbitais (elétrons), isso faz com que os núcleos pareçam mais pesados do que realmente são. A correção desse aumento virtual da massa iônica é dado por**

$$\Delta_{\mu}M_I = \frac{2}{3} \frac{m_e}{\hbar^2} \sum_j \mu \langle \phi_j^I | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_j^2 | \phi_j^I \rangle > 0$$

Os ϕ_j representam os orbitais de valência.

Como esperado, a massa fictícia torna as massas nucleares mais pesadas:

$$M'_I = M_I + \Delta_{\mu}M_I$$

onde M'_I é a massa atômica renormalizada. Propriedades que não dependem das massas nucleares, como propriedades termodinâmicas, função de distribuição radial, não são afetadas pela massa fictícia. Propriedades como velocidade, dipolo, espectro de infravermelho são afetados pela massa fictícia.

Os átomos de H são os mais afetados.

**D. Marx, J. Hutter. Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods, Cambridge, 2009.*

POSSÍVEIS CORREÇÕES

1. *Fazer vários cálculos com várias massas fictícias e depois fazer extrapolação para $\mu \rightarrow 0$;*
2. *Fazer a dinâmica usando as massa atômicas renormalizadas*

$$M'_I = M_I + \Delta_\mu M_I$$

3. *Os espectros das frequências harmônicas de fônons podem ser reescaladas a posteriori:*

$$\frac{\omega^{BO}}{\omega^{CP}} = \frac{\sqrt{\frac{k}{M}}}{\sqrt{\frac{k}{M + \Delta_\mu M}}} = \sqrt{1 + \frac{\Delta_\mu M}{M}}$$

$$\omega^{BO} = \omega^{CP} \sqrt{1 + \frac{\Delta_\mu M}{M}}$$

POSSÍVEIS CORREÇÕES

4. *A massa fictícia também afeta a temperatura iônica calculada de acordo com o teorema da equipartição da energia:*

$$(3N - N_c) \frac{k_B T}{2} = \left\langle \sum_{I=1}^N \frac{1}{2} (M_I + \Delta_\mu M_I) \dot{\mathbf{R}}_I^2 \right\rangle = \left\langle \sum_{I=1}^N \frac{1}{2} M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 \right\rangle + \left\langle \sum_{I=1}^N \frac{1}{2} \Delta_\mu M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 \right\rangle$$

5. *Demonstra-se que o excesso de energia cinética nuclear é igual à energia cinética fictícia que são obtidas durante os cálculos:*

$$\left\langle \sum_{I=1}^N \frac{1}{2} \Delta_\mu M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 \right\rangle = \sum_i \mu \langle \dot{\phi}_i | \dot{\phi}_i \rangle = T_e$$

Portanto, é bastante fácil calcular a temperatura na dinâmica de Car-Parrinello.

CÁLCULO DAS FORÇAS SOBRE OS ÁTOMOS

Teorema de Hellman-Feymann

Se a função de onda for uma autofunção exata de um determinado hamiltoniano, ou uma função estacionária obtida variacionalmente (HF, DFT), então a força sobre o átomo I é

$$\begin{aligned} F_I &= -\nabla_I \langle \Psi_0 | H_e | \Psi_0 \rangle \\ &= -\langle \nabla_I \Psi_0 | H_e | \Psi_0 \rangle - \langle \Psi_0 | \nabla_I H_e | \Psi_0 \rangle - \langle \Psi_0 | H_e | \nabla_I \Psi_0 \rangle \end{aligned}$$

$$F_I = -\langle \Psi_0 | \nabla_I H_e | \Psi_0 \rangle$$

Os orbitais ϕ_i são expandidos em termos de funções de bases: $\phi_i = \sum_{\nu} c_{i\nu} f_{\nu}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$

Portanto, as funções de bases podem ter uma dependência explícita sobre as posições nucleares, como é o caso das bases centradas nos átomos. Os coeficientes de expansão, implicitamente, carregam uma dependência sobre as posições nucleares, ou seja,

$$\nabla_I \phi_i = \sum_{\nu} (\nabla_I c_{i\nu}) f_{\nu}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \sum_{\nu} c_{i\nu} (\nabla_I f_{\nu}(\mathbf{r}, \mathbf{R}))$$

Isto leva ao aparecimento de duas forças extras:

$$\mathbf{F}_I^{IBS} = \sum_{i\nu\mu} \left(\langle \nabla_I f_{\nu} | H_e^{NSC} - \varepsilon_i | f_{\mu} \rangle + \langle f_{\nu} | H_e^{NSC} - \varepsilon_i | \nabla_I f_{\mu} \rangle \right)$$

$$\mathbf{F}_I^{NSC} = - \int d\mathbf{r} (\nabla_I n(\mathbf{r})) (V^{SCF} - V^{NSC})$$

A primeira é chamada de **força de PULAY** ou **força da função de onda** e surge porque usamos um conjunto incompleto de funções de base. Se usarmos um conjunto completo essa força desaparece.

A segunda força surge quando o cálculo não é autoconsistente (NSC). Se o cálculo for autoconsistente essa força também desaparece.

Em resumo, temos

$$\mathbf{F}_I = \mathbf{F}_I^{HFT} + \mathbf{F}_I^{IBS} + \mathbf{F}_I^{NSC}$$

O termo \mathbf{F}_I^{IBS} desaparece quando:

- *Usamos um conjunto de base completo. Isso nunca acontece na prática.*
- *Usamos um conjunto de base independente de \mathbf{R} , i.e., sem origem. Mas, isto não vale no caso de cálculos a pressão constante. Neste caso, o tamanho da célula muda durante o cálculo. Como a E_{cut} depende do volume da célula, então o número de funções de base varia.*
- *Outra vantagem das funções de bases sem origem é que não temos BSSE.*

O termo \mathbf{F}_I^{NSC} desaparece quando:

- *Ψ for uma autofunção exata do hamiltoniano*
- *A função de onda expandida em termos de funções de bases for totalmente convergida, o que dificilmente conseguimos;*
- *Na dinâmica de Car-Parrinello e Ehrenfest não requer a minimização da função de onda durante a dinâmica, portanto, essa força é desprezível.*

Forças na dinâmica molecular

AIMD	Base localizada	Base deslocalizada
BOMD	$\mathbf{F}_I^{HFT} + \mathbf{F}_I^{IBS} + \mathbf{F}_I^{NSC}$	$\mathbf{F}_I^{HFT} + \mathbf{F}_I^{NSC}$
CPMD	$\mathbf{F}_I^{HFT} + \mathbf{F}_I^{IBS}$	\mathbf{F}_I^{HFT}
EMD	$\mathbf{F}_I^{HFT} + \mathbf{F}_I^{IBS}$	\mathbf{F}_I^{HFT}

BOMD	$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) = -\nabla_I \min_{\{\phi_i\}} \left\{ \langle \Psi_0 H_e \Psi_0 \rangle \right\}$	$0 = -H_e \phi_i + \sum_j \Lambda_{ij} \phi_j$
CPMD	$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) = -\nabla_I \langle \Psi_0 H_e \Psi_0 \rangle$	$\mu \ddot{\phi}_i(t) = -H_e \phi_i + \sum_j \Lambda_{ij} \phi_j$
EMD	$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) = -\nabla_I \langle \Psi_0 H_e \Psi_0 \rangle$	$i\hbar \dot{\Psi}_0(t) = H_e \Psi_0$

Theory of *ab initio* molecular-dynamics calculations

G. Pastore* and E. Smargiassi†

Scuola Internazionale Superiore di Studi Avanzati, Via Beirut 4, 34014 Trieste, Italy

F. Buda

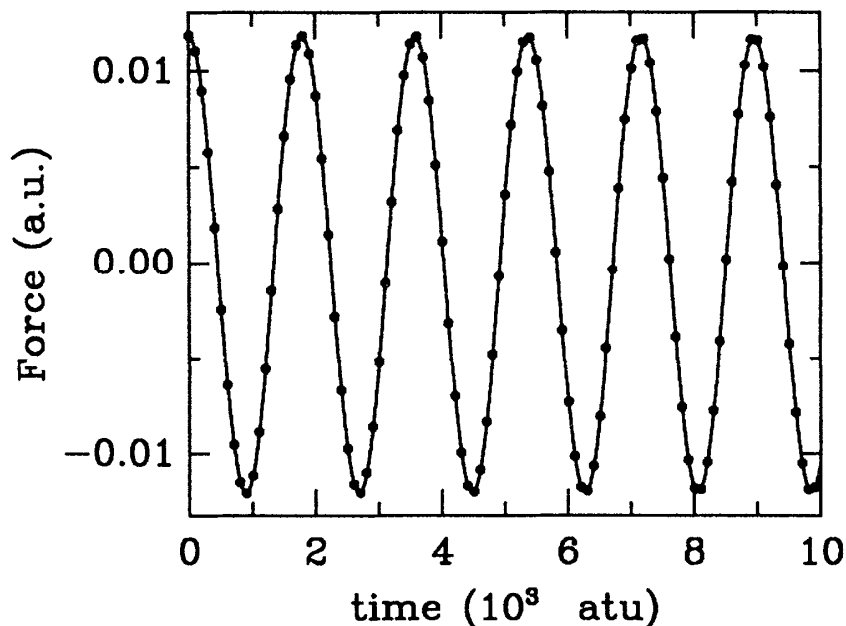
Department of Physics, The Ohio State University, 174 West 18th Avenue, Columbus, Ohio 43210

FIG. 7. Component x of the force on one silicon atom of the system of Fig. 1 as a function of time. Solid line: force from CP dynamics (F_{CP}). Dots: force from a well-converged electronic minimization performed at each ionic step (F_{BO}). Not all the data for F_{BO} were plotted.

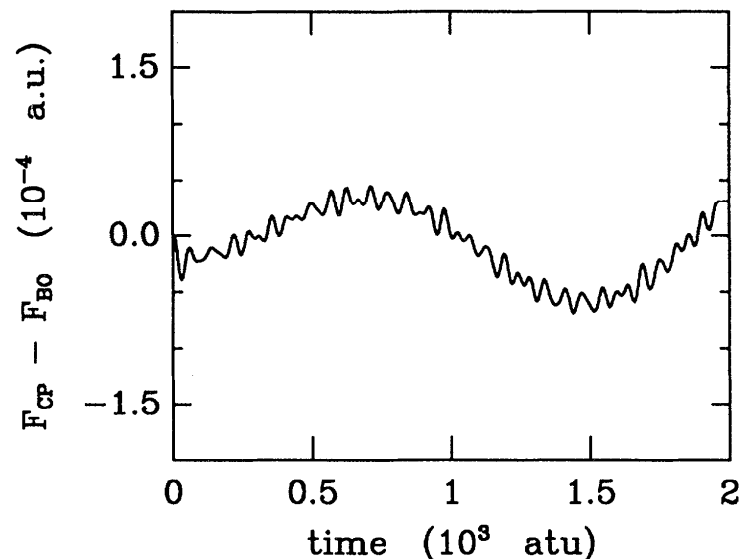


FIG. 8. Difference between F_{CP} and F_{BO} from Fig. 7 on an enlarged scale.

EXPANSÃO EM ONDAS PLANAS

O potencial de Kohn-Sham de um sistema periódico exibe a mesma periodicidade da rede direta:

$$V^{KS}(\mathbf{r}) = V^{KS}(\mathbf{r} + \mathbf{L})$$

Os orbitais de Kohn-Sham podem ser expandidos de forma geral usando o teorema de Bloch:

$$\phi_j(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}] u_j(\mathbf{r}, \mathbf{k})$$

$$u_j(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = u_j(\mathbf{r} + \mathbf{L}, \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_j(\mathbf{G}, \mathbf{k}) \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}]$$

$$\phi_j(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_j(\mathbf{G}, \mathbf{k}) \exp[i(\mathbf{G} + \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}]$$

onde $c_j(\mathbf{G}, \mathbf{k})$ são coeficientes complexos.

Com esta expansão a densidade de carga também pode ser expandida em termos de ondas planas:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} n(\mathbf{G}) \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}]$$

CUTOFF

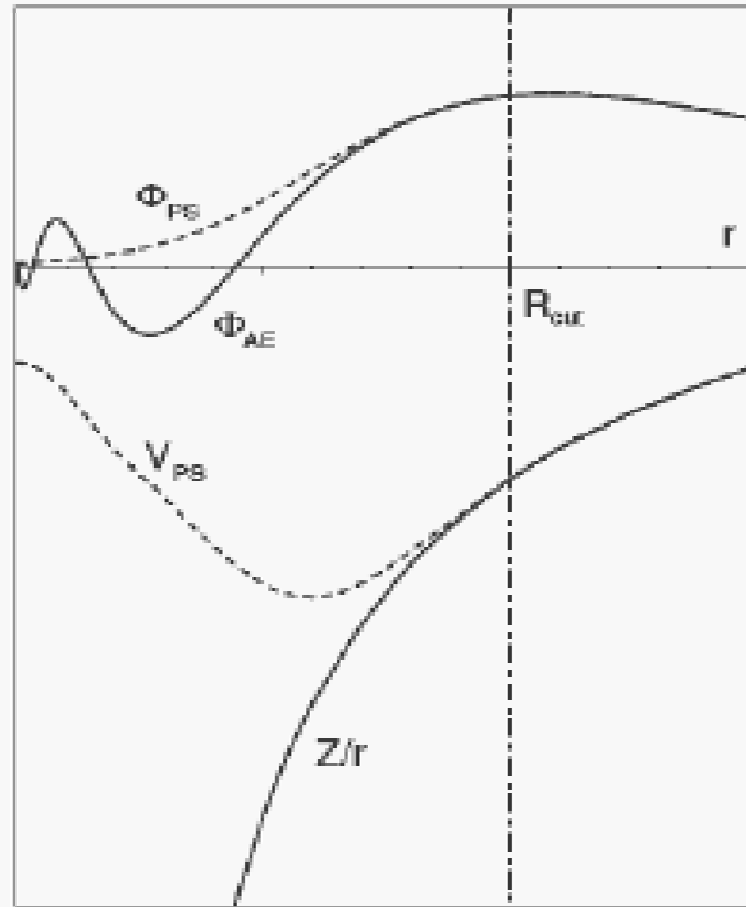
Na prática, para cada \mathbf{k} -point, somente os vetores \mathbf{G} com energia cinética menor do que um certo valor de corte são incluídos na expansão dos orbitais, ou seja,

$$\frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{cut}$$

O número de ondas planas depende do cutoff, da célula unitária e do \mathbf{k} -point. Uma estimativa do tamanho da base no centro da zona de Brillouin é dada pela fórmula

$$NPW = \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}^{3/2}$$

PSEUDOPOTENCIAIS



PSEUDOPOTENTIALS

Ready-to-use pseudopotentials are available for elements marked with a link in the periodic table below. Click on the element entry and follow the link to access these pseudopotentials and a minimal description of their characteristics.

If you do not find here the pseudopotentials you need, please have a look at the [PSlibrary](#) project on QE-forge: it contains input data for generating many more pseudopotentials (generated files can be found [here](#)). More information about [pseudopotential generation](#), the [naming convention](#) adopted for pseudopotential files and the [Unified Pseudopotential Format](#) can be found in the linked pages.

Important Note: although most of these PPs were published or used with satisfactory results in published work, we cannot give any warranty whatsoever that they fit your actual needs.

ALL FUNCTIONALS ALL TYPES OTHER OPTIONS

1 H																2 He		
3 Li	4 Be										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne		
11 Na	12 Mg										13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar		
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
55 Cs	56 Ba	57-70 *	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn

INTEGRAÇÃO DAS EQUAÇÕES DE MOVIMENTO

Algoritmo de Verlet: propagação das posições iônicas

$$+ \begin{cases} \mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{\mathbf{a}(t)}{2}(\delta t)^2 + \frac{\dot{\mathbf{a}}(t)}{3!}(\delta t)^3 + O((\delta t)^4) \\ \mathbf{r}(t - \delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{\mathbf{a}(t)}{2}(\delta t)^2 - \frac{\dot{\mathbf{a}}(t)}{3!}(\delta t)^3 + O((\delta t)^4) \end{cases}$$

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \delta t) + \frac{\mathbf{a}(t)}{2}(\delta t)^2 + O((\delta t)^4)$$

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \delta t) + \frac{\mathbf{F}}{2m}(\delta t)^2 + O((\delta t)^4)$$

INTEGRAÇÃO DAS EQUAÇÕES DE MOVIMENTO

Algoritmo de Verlet: obtenção das velocidades

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{\mathbf{a}(t)}{2}(\delta t)^2 + O((\delta t)^3) \\ \mathbf{r}(t - \delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{\mathbf{a}(t)}{2}(\delta t)^2 + O((\delta t)^3) \end{array} \right.$$

$$\mathbf{r}(t + \delta t) - \mathbf{r}(t - \delta t) = 2\mathbf{v}(t)\delta t + O((\delta t)^3)$$

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \delta t) - \mathbf{r}(t - \delta t)}{2\delta t} + O((\delta t)^3)$$

CPMD

[Home](#)[The Code](#)[Download](#)[Docs](#)[Tutorial](#)[News](#)[Events](#)[Log in](#)

NAVIGATION

[The Code](#)[Download](#)[Docs](#)[Tutorial](#)[News](#)[Events](#)

LOG IN

Welcome to CPMD.org

The CPMD Consortium page.

What is CPMD?

The CPMD code is a parallelized **plane wave / pseudopotential** implementation of Density Functional Theory, particularly designed for ab-initio molecular dynamics.

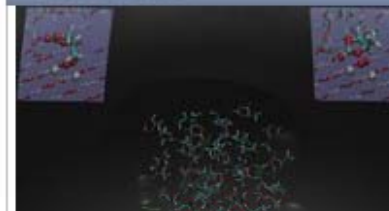
About Us

The CPMD consortium has been established in 2001 in order to coordinate the development and distribution of the CPMD code. It is a virtual organization that comprises all the users and developers of the CPMD code around the world. This organization is coordinated by Dr. Alexander G. Cingolani (Messina, Computational Sciences, IBM

« MAY 2012 »

Mo	Tu	We	Th	Fr	Sa	Su
	1	2	3	4	5	6
7	8	9	10	11	12	13
14	15	16	17	18	19	20
21	22	23	24	25	26	27
28	29	30	31			

HIGHLIGHT



SEARCH



News

1.05.2012

New QE web site is online

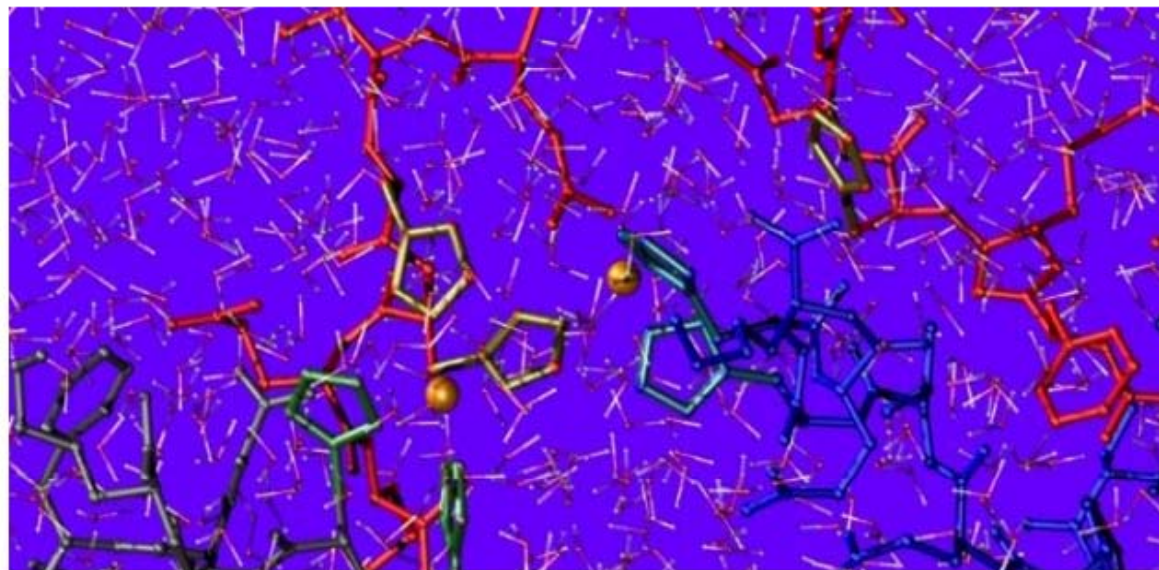
Old site is still reachable at the following address: testwp.qe-forge.it

15.02.2012

Quantum ESPRESSO Events 2012

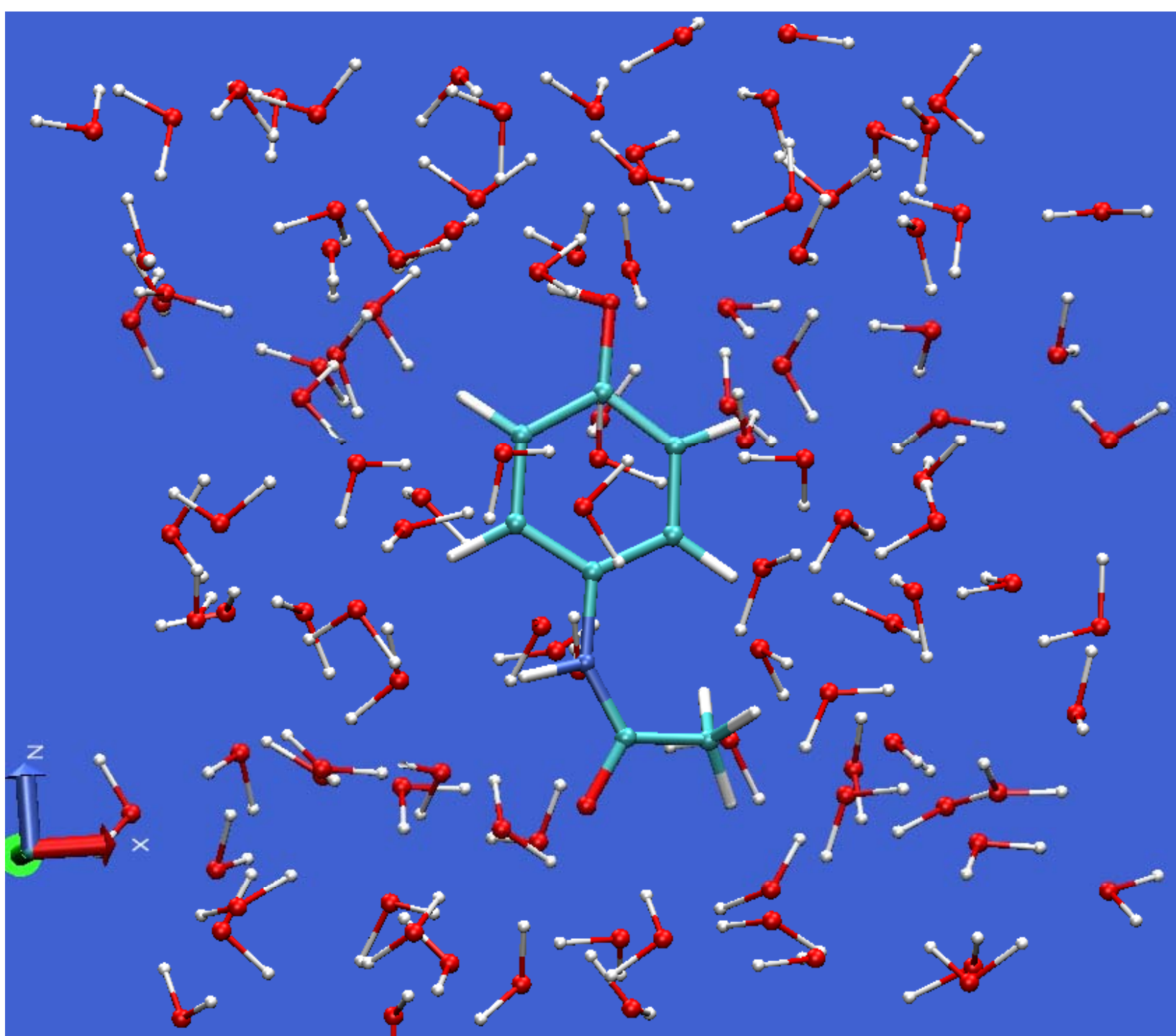
2nd African School on 'Electronic Structure Methods and Applications' (ASESMA 2012)
Eldoret, Kenya, May 28 – June 8

Quantum ESPRESSO Workshop, Pennsylvania



Zn induced structural aggregation patterns of β -amyloid peptides. Metallomics, 2012 Courtesy of G. La Penna.

Quantum ESPRESSO is an integrated suite of Open-Source computer codes for electronic-structure calculations and materials modeling at the nanoscale. It is based on density-functional theory, plane waves, and pseudopotentials.



INPUT CP.X

```
&CONTROL
  ...
/
&SYSTEM
  ...
/
&ELECTRONS
  ...
/
[ &IONS
  ...
/ ]
[ &CELL
  ...
/ ]
ATOMIC_SPECIES
  X  Mass_X  PseudoPot_X
  Y  Mass_Y  PseudoPot_Y
  Z  Mass_Z  PseudoPot_Z
ATOMIC_POSITIONS { alat | bohr | crystal | angstrom }
X 0.0  0.0  0.0  {if_pos(1) if_pos(2) if_pos(3)}
Y 0.5  0.0  0.0
Z 0.0  0.2  0.2
```

INPUT: **pctmol_108H2O_15A.in**

```
&control
  title = 'caixa de 15A com 108H2O e pctmol',
  calculation = 'cp',
  restart_mode = 'restart',
  ndr = 51,
  ndw = 51,
  nstep = 100000,
  iprint = 10,
  isave = 100,
  tstress = .TRUE.,
  tprnfor = .TRUE.,
  dt = 5.0d0,
  !etot_conv_thr = 1.0d-4,
  !ekin_conv_thr = 1.0d-6,
  !forc_conv_thr = 1.0d-3,
  !max_seconds = 1.0d+8,
  prefix = 'pctmol_108H2O_15A',
  pseudo_dir = './',
  outdir = './',
```

/

INPUT: **pctmol_108H2O_15A.in**

```
&system  
 ibrav = 14,  
 celldm(1) = 28.4,  
 celldm(2) = 1.0,  
 celldm(3) = 1.0,  
 celldm(4) = 0.0,  
 celldm(5) = 0.0,  
 celldm(6) = 0.0,  
 nat = 344,  
 ntyp = 4,  
 ecutwfc = 25,  
 ecutrho = 200,  
 nr1b = 10, nr2b = 10, nr3b = 10,  
 tot_charge = 0,  
/  

```

INPUT: **pctmol_108H2O_15A.in**

&electrons

```
electron_dynamics = 'verlet',  
!electron_damping = 0.2,  
emass = 450.0d0,  
emass_cutoff = 2.5d0,  
!orthogonalization = 'ortho',  
!ortho_eps = 1.d-8  
!ortho_max = 20,
```

/

&ions

```
ion_dynamics = 'verlet',  
!ion_damping = 0.2,  
!ion_radius(1) = 0.5d0,  
!ion_radius(2) = 0.5d0,  
!ion_radius(3) = 0.5d0,  
!ion_positions = 'default',  
!ion_velocities = 'zero',  
!ion_nstepe = 10,  
ion_temperature = 'nose',  
tempw = 300.0d0,  
fnosep = 50.0,
```

/

INPUT: **pctmol_108H2O_15A.in**

```
&cell
  cell_dynamics = 'none',
  !press = 0.101325,
/
ATOMIC_SPECIES
  O 16.0 O.pbe-van_ak.UPF,
  C 12.0 C.pbe-van_ak.UPF,
  N 14.0 N.pbe-van_ak.UPF,
  H  1.0 H.pbe-van_ak.UPF,
ATOMIC_POSITIONS { angstrom }
O    0.615   -0.000    3.571
C    0.269   -0.000    2.246
C    1.328   -0.000    1.330
C   -1.058   -0.000    1.799
C    1.056    0.000   -0.030
C   -1.320   -0.000    0.438
C   -0.266    0.000   -0.493
N   -0.626    0.000   -1.879
C    0.199   -0.000   -3.028
```

Arquivos gerados pelo cp.x

C.pbe-van_ak.UPF

O.pbe-van_ak.UPF

H.pbe-van_ak.UPF

N.pbe-van_ak.UPF

pctmol_108H2O_15A.eig

pctmol_108H2O_15A.nos

pctmol_108H2O_15A.pos

pctmol_108H2O_15A.the

pctmol_108H2O_15A_51.save

pctmol_108H2O_15A.evp

pctmol_108H2O_15A.out

pctmol_108H2O_15A.spr

pctmol_108H2O_15A.vel

pctmol_108H2O_15A.cel

pctmol_108H2O_15A.for

pctmol_108H2O_15A.str

pctmol_108H2O_15A.wfc

pctmol_108H2O_15A.con

pctmol_108H2O_15A.in

pctmol_108H2O_15A.pol

Output: **pctmol_108H2O_15A.for**

```
10  0.00120944
    0.496808E-02 -0.217179E-03 -0.939235E-03
    -0.242821E-02 -0.225414E-02 -0.323760E-01
    -0.854690E-02  0.806769E-02 -0.740685E-02
    -0.929359E-02 -0.965306E-02 -0.740215E-02
    0.294272E-02 -0.466949E-02  0.128593E-01
    -0.132118E-01  0.853574E-02  0.463219E-02
    -0.628053E-02  0.420339E-02  0.144584E-01
    0.121055E-01  0.198073E-02  0.127665E-02
    0.616114E-02 -0.125634E-01 -0.176422E-02
    -0.393380E-02  0.130309E-02 -0.153232E-01
    0.135107E-02 -0.201686E-02 -0.134982E-01
    -0.559486E-02 -0.361271E-02  0.109163E-01
    -0.791129E-02  0.601299E-02  0.209811E-02
    -0.943593E-02 -0.675697E-02 -0.155412E-02
    -0.141031E-01  0.348750E-02  0.724722E-03
    -0.496055E-02  0.993232E-02  0.130627E-01
    -0.121317E-01  0.815830E-02  0.747642E-02
    0.965209E-03 -0.157463E-01 -0.172464E-02
    0.576029E-02 -0.651438E-02 -0.146176E-01
    -0.370931E-02  0.149404E-01  0.727129E-02
    0.250627E-02  0.271044E-02  0.110484E-01
    -0.444795E-02 -0.132692E-01 -0.793537E-02
    0.806554E-02 -0.831730E-02 -0.129683E-01
    0.166056E-01 -0.782541E-02  0.309508E-03
    0.716376E-02 -0.812594E-02  0.946398E-02
    0.761779E-02 -0.383709E-02 -0.136819E-01
```

Output: `pctmol_108H2O_15A.evp`

These quantities are written for each iprint step and the first line is to define the time. Atomic units are used.

`prefix.vel` - velocities on x,y,z for each atom

`prefix.pos` - positions on x,y,z for each atom

`prefix.for` - forces on x,y,z for each atom

`prefix.cel` - cell vectors

`prefix.eig` - eigenvalues

`prefix.evp` - energies and temperature as a function of time

❖ `nfi` → time in ps

❖ `ekinc` → electron kinetic energy [Ha],

❖ `temph` → cell temperature [k],

❖ `tempp` → ion temperature [k],

❖ `etot` → potential energy [Ha],

❖ `enthal` → enthalpy [Ha],

❖ `econs` → enthalpy + kinetic energy of ions and cell [Ha],

❖ `econt` → CP-lagrangian [Ha],

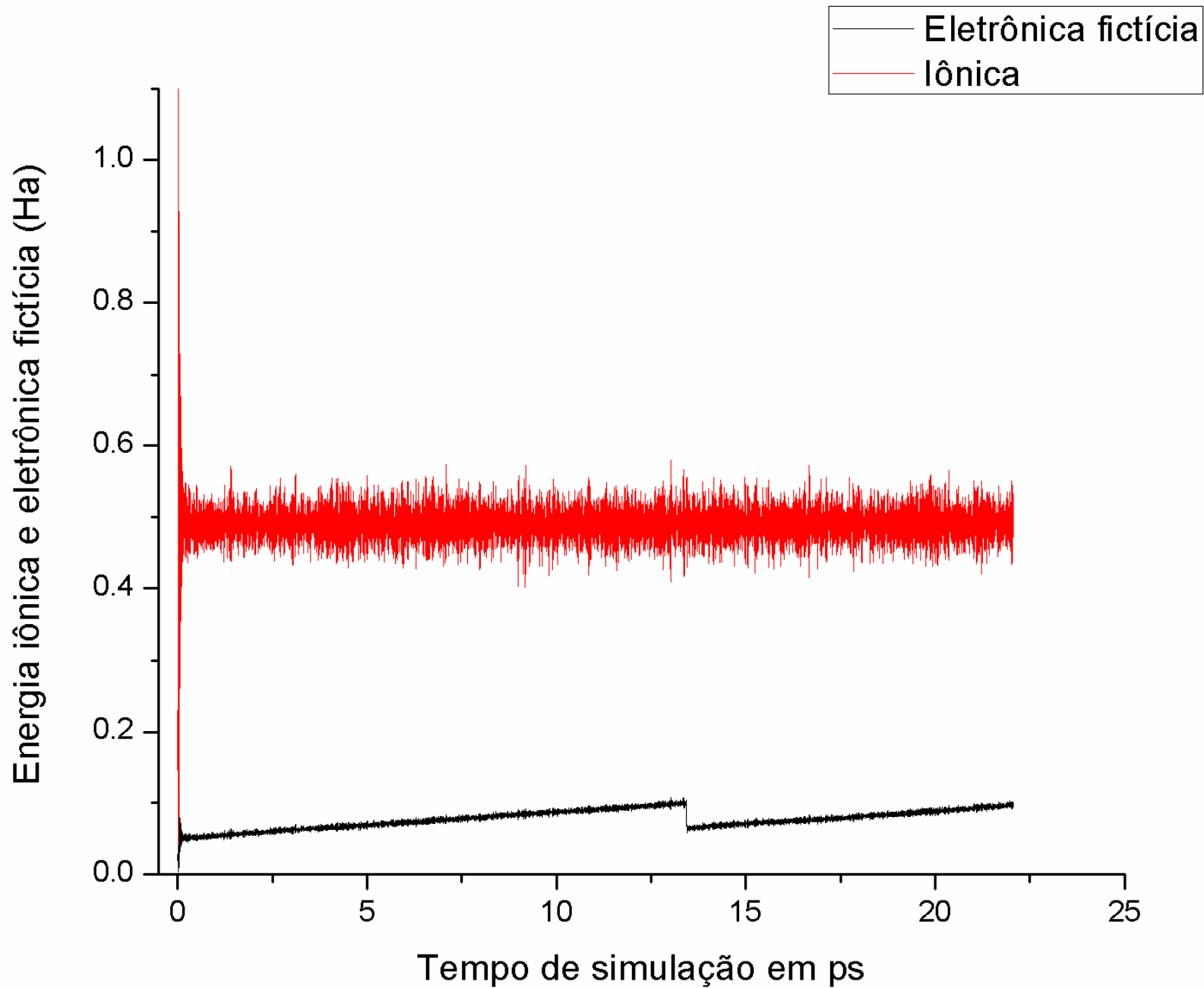
❖ `volume` of the cell [bohr³],

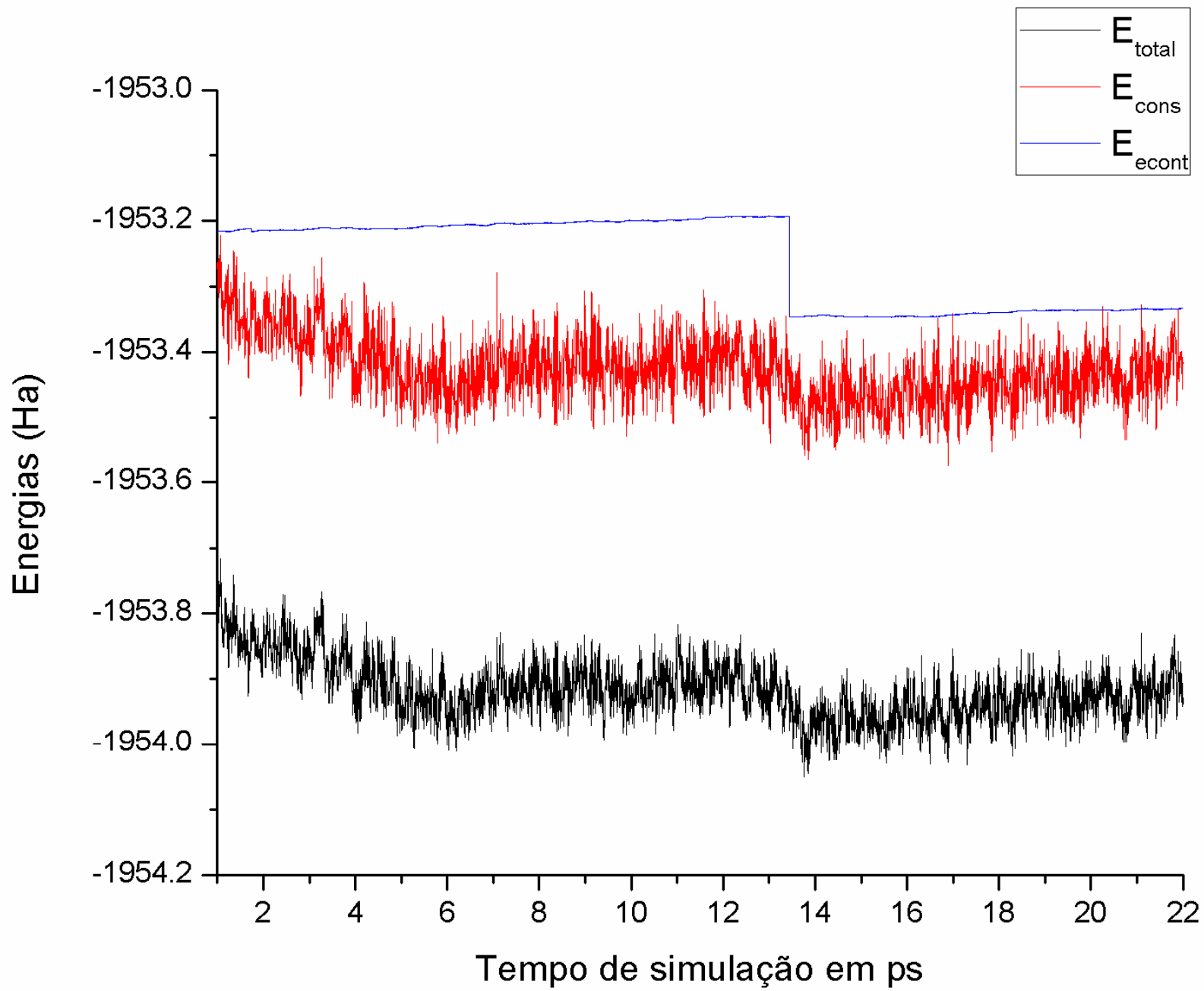
❖ `out pressure` [Gpa],

❖ `cpu time`

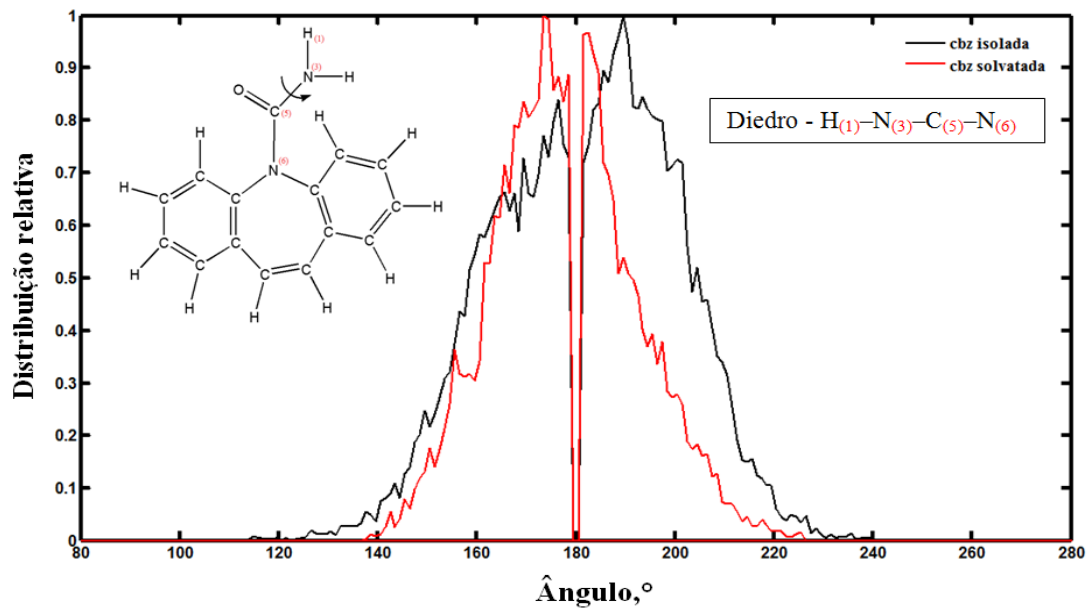
Exemplo do arquivo *.evp

<code>nfi</code>	<code>ekinc</code>	<code>temph</code>	<code>tempp</code>	<code>etot</code>	<code>enthal</code>	<code>econs</code>	<code>econt</code>	<code>volume</code>	<code>pressure</code>	<code>cpu time</code>
10	0.00241	0.0	7.0	-1362.96880	-1362.96880	-1362.96117	-1358.64023	14886.94	-129.74	0.00121
20	0.00332	0.0	16.2	-1362.97961	-1362.97961	-1362.96197	-1358.64020	14886.94	-129.75	0.00242
30	0.00516	0.0	31.7	-1362.99460	-1362.99460	-1362.96015	-1358.64023	14886.94	-129.80	0.00363
40	0.01210	0.0	54.6	-1363.01444	-1363.01444	-1362.95502	-1358.64018	14886.94	-129.77	0.00484
50	0.01657	0.0	103.4	-1363.03961	-1363.03961	-1362.92715	-1358.64015	14886.94	-129.80	0.00605
60	0.03523	0.0	181.5	-1363.07147	-1363.07147	-1362.87399	-1358.64014	14886.94	-129.79	0.00726
70	0.05855	0.0	326.3	-1363.11010	-1363.11010	-1362.75516	-1358.64013	14886.94	-129.80	0.00847
80	0.10073	0.0	545.3	-1363.15233	-1363.15233	-1362.55912	-1358.64002	14886.94	-129.90	0.00968
90	0.15502	0.0	789.1	-1363.18989	-1363.18989	-1362.33155	-1358.63965	14886.94	-130.16	0.01088

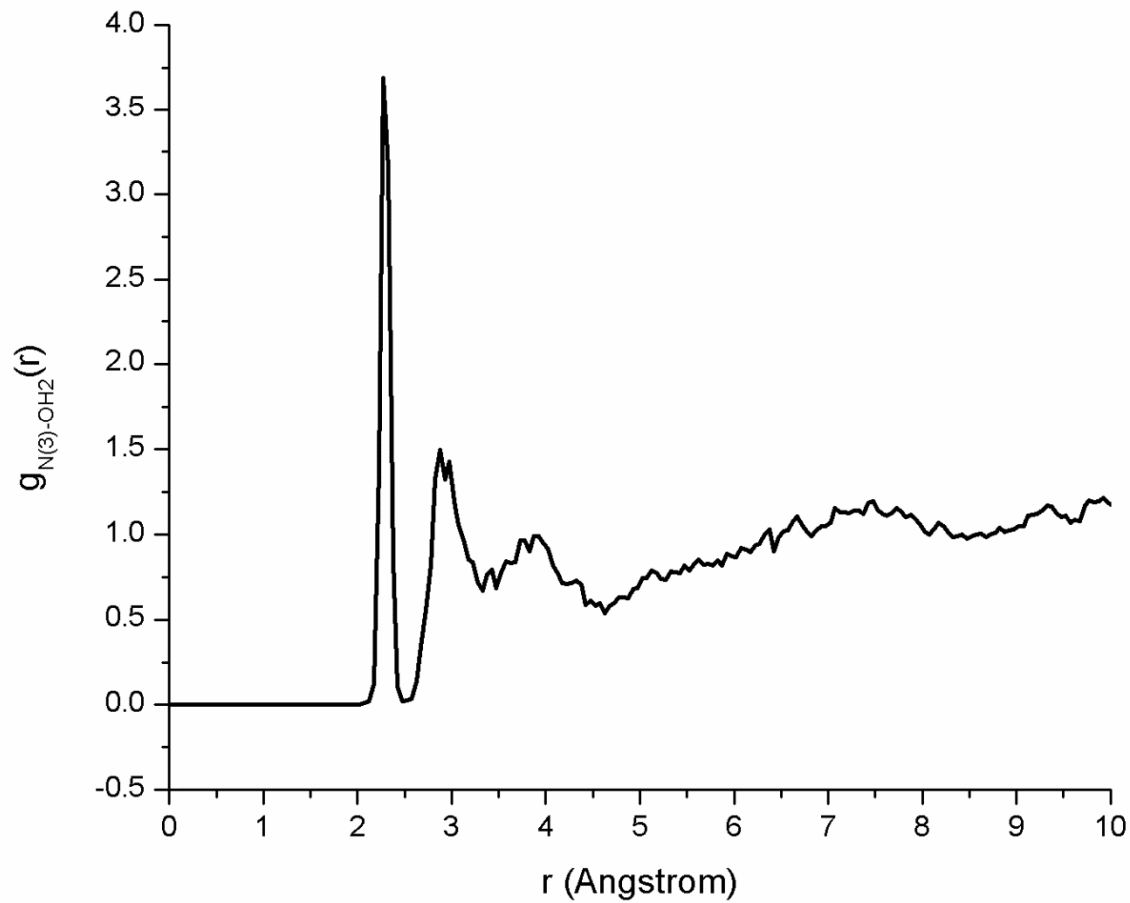




Distâncias interatômicas, ângulos interatômicos, ângulos diedrais.



Função de Distribuição Radial de pares (FDR)



Tempo médio de residência na primeira esfera de solvatação

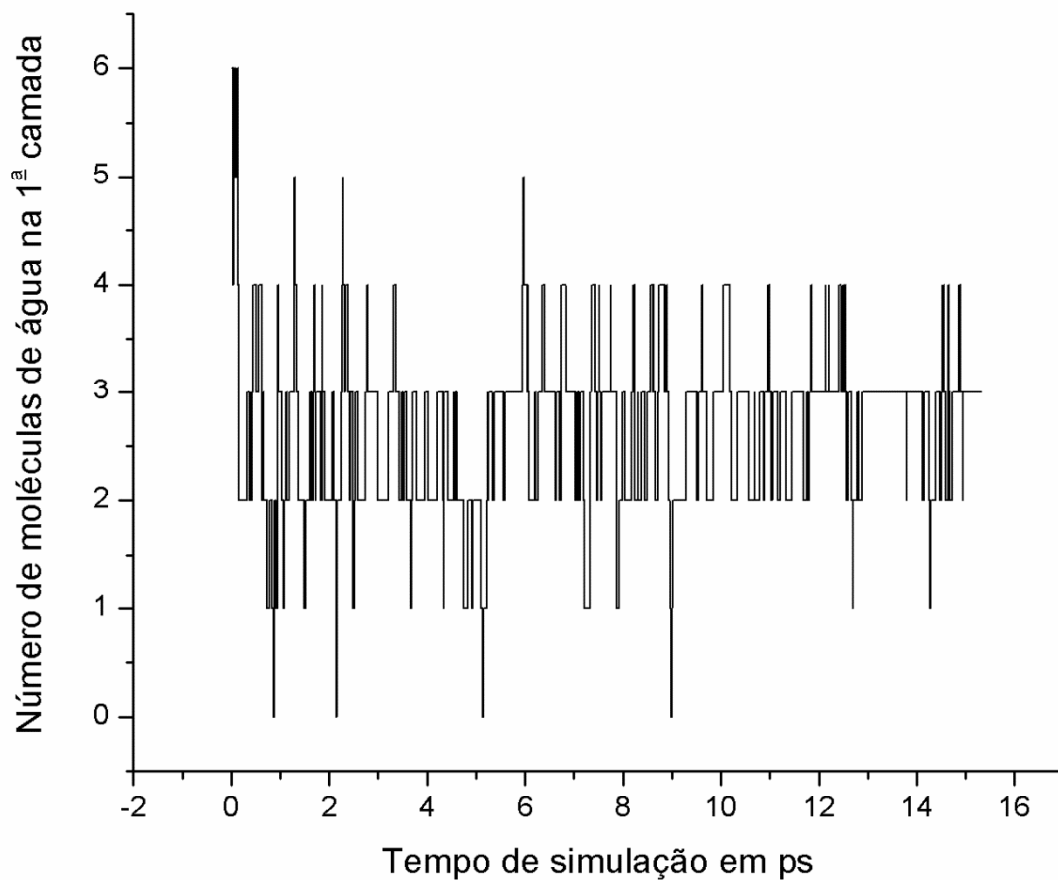
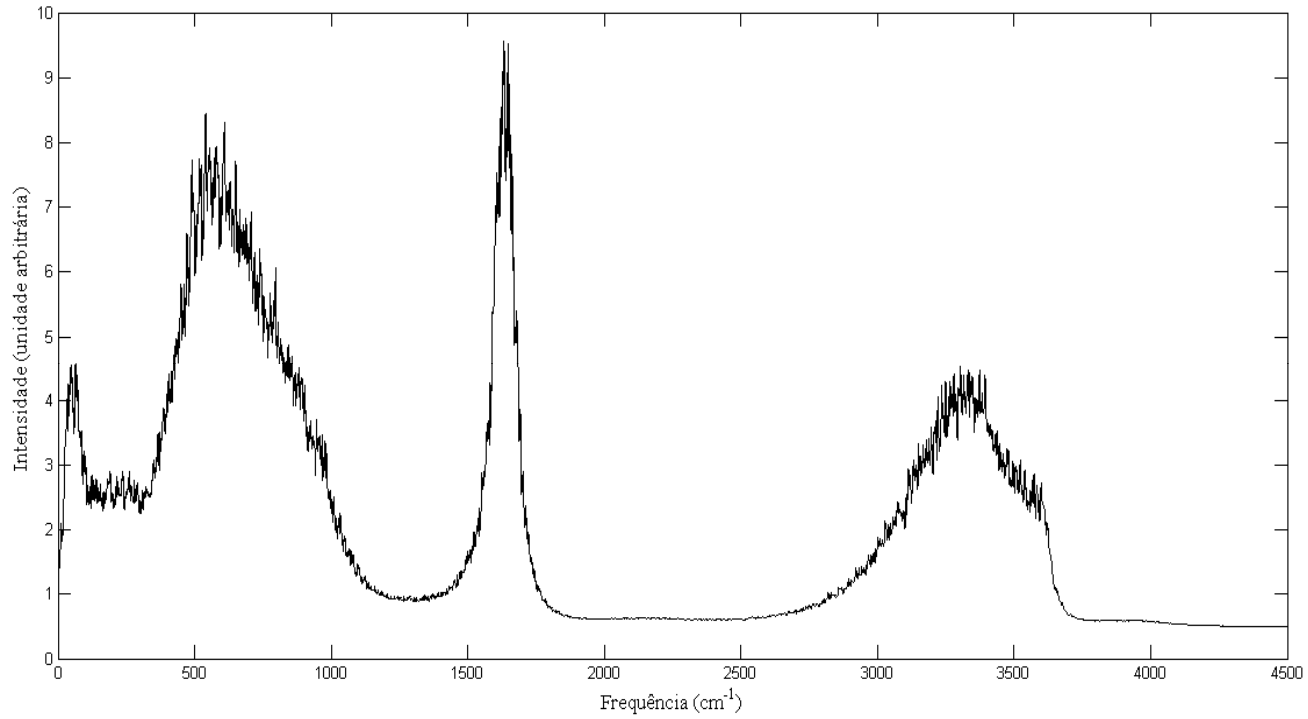
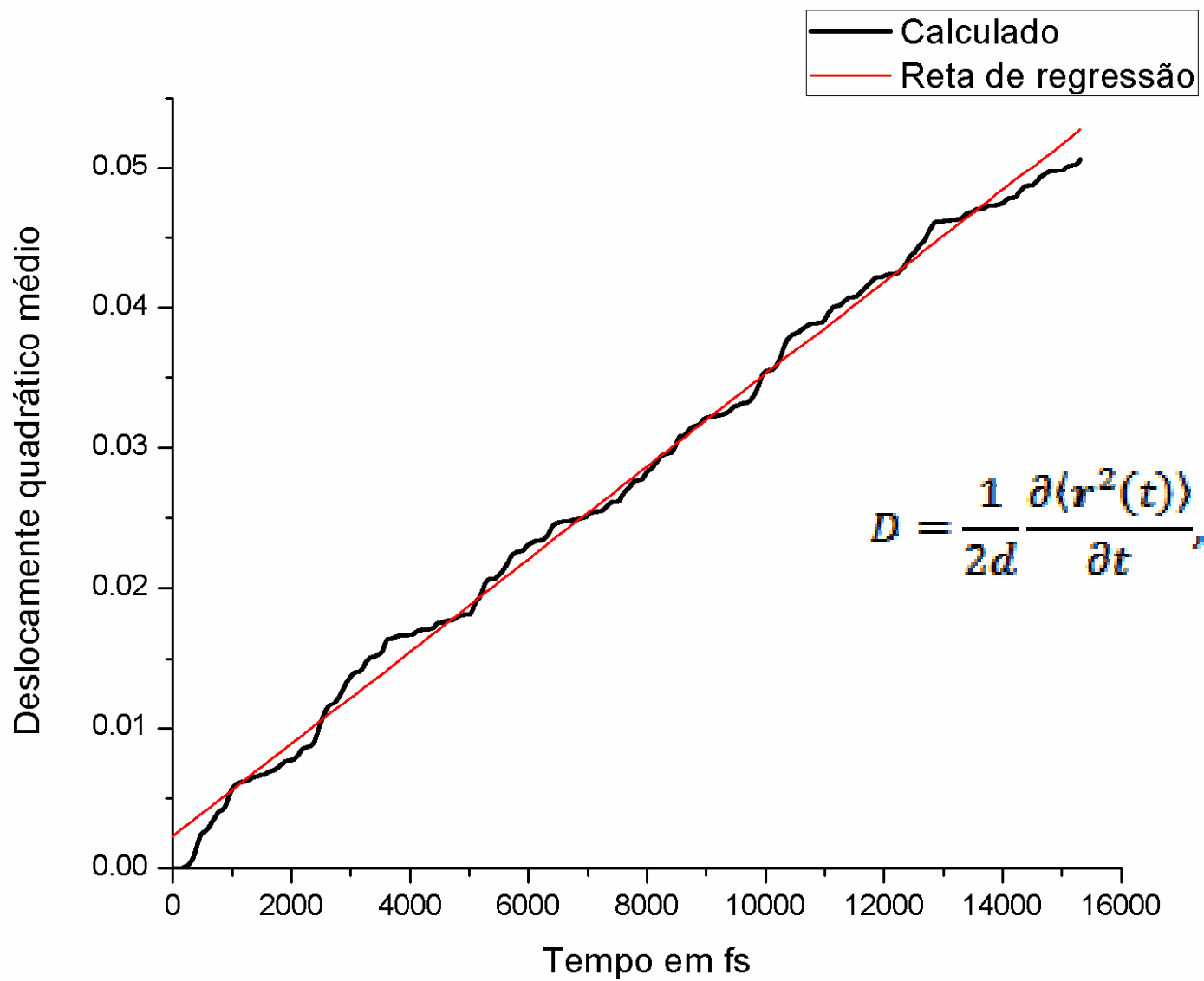


Figura 27. Gráfico mostrando a variação do número de moléculas de água na primeira esfera de solvatação para o sítio $N_{(3)}$.

Espectro vibracional usando a função de autocorrelação da velocidade



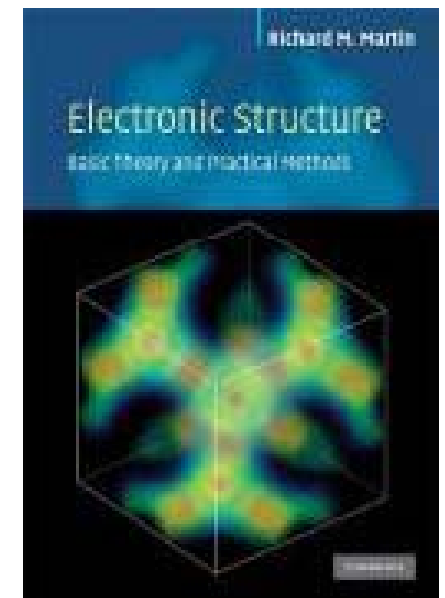
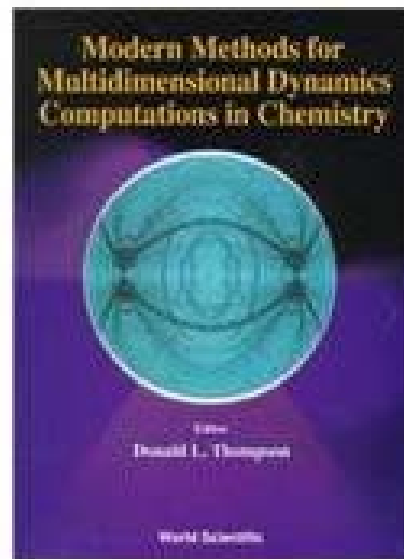
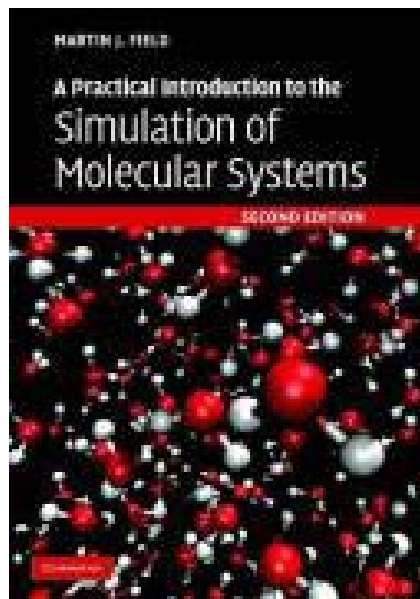
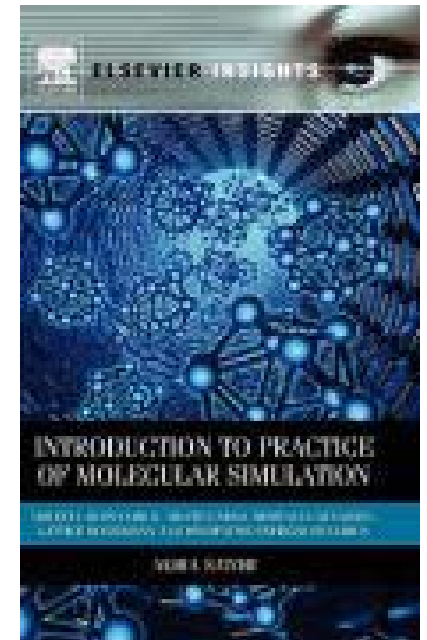
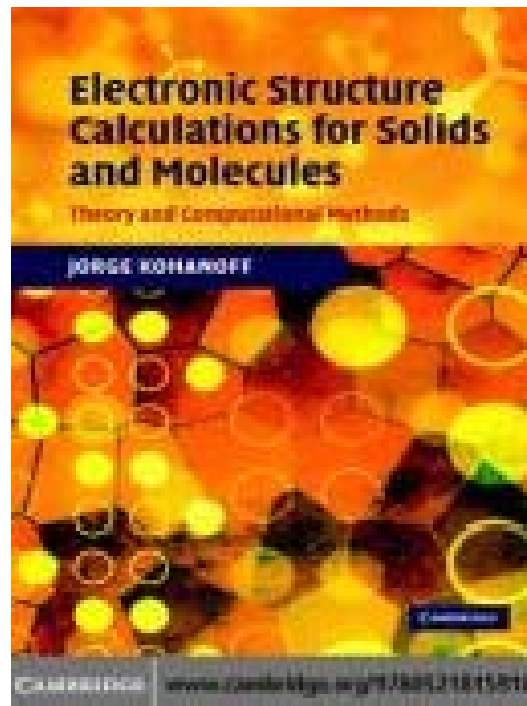
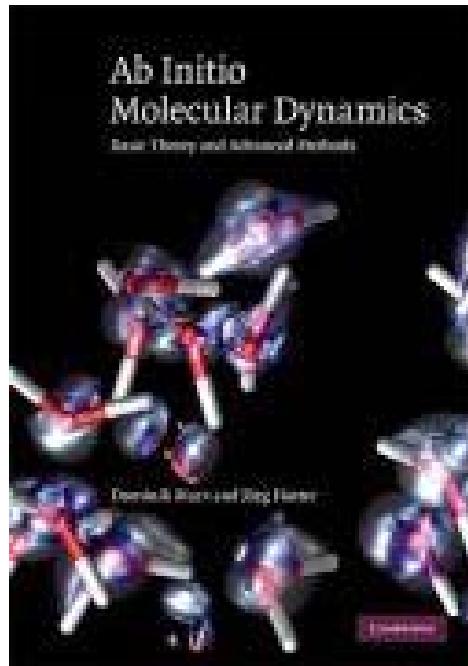
Coeficiente de difusão



Objetivos do grupo QTEA

1. *Simulação de sistemas moleculares com mais de 1000 átomos usando ondas planas e pseudopotenciais. Nosso recorde é de 434 átomos (tese de dissertação do Wesley a ser defendida no dia 18/05/2012).*
2. *Simulações com funções de bases diferentes das ondas planas. Difícil determinar as forças.*
3. *Dinâmica molecular de sistemas fortemente correlacionados: melhores funcionais da DFT são necessários. Elétrons d e f são melhores descritos com funções de bases locais. Nesse caso, a determinação das forças pode complicar a simulação.*

Quem quiser saber mais.....



Quem quiser saber mais.....

Ciências Moleculares

ORGANIZAÇÃO:
Solemar Silva Oliveira

Ademir João Camargo
Antônio Carlos Severo Menezes
Antônio Sérgio Nakao Aguiar
Caroline Rego Rodrigues
Cinara Carla Pereira
Flavio Marques Lopes
Gilberto Lúcio Benedito de Aquino
Hamilton Barbosa Napolitano
Kátia Flávia Fernandes
Marcos Antonio Pereira Júnior
Maria Inês Homs-Brandeburgo
Mirian Machado Mendes
Roberto do Nascimento Silva
Samantha Salomão Caramori
Solemar Silva Oliveira
Valdirene Neves Monteiro
Valter Henrique Carvalho Silva
Wellington Rosa de Lima Junior

