分子建模与模拟导论

王延颋

2012 年 11 月 10 日

6. 第一性计算的应用

这里只简要介绍三个比较简单的应用。

6.1. 构型优化

给定一个体系的构型，当用第一性计算求解得到核子和电子的波函数后，就可以根据相应的势能求得每个原子核上所受的合力。对力进行优化求解可以得到优化构型（局部最优，并非全局最优）。后面的章节会介绍求解局部最优的优化算法。优化构型对应于体系在绝对零度时的平衡构型（最稳定或亚稳定构型）。

6.2. 求解部分电荷

在原子层面上知道每个原子上所带的有效电荷对于研究体系的微观性质具有很重要的作用。其中一个重要的应用是在做全原子分子模拟时，为了在没有电子自由度的情况下依然尽量准确地反映原子间的静电相互作用，需要在每个原子上给定一个有效的部分电荷电量，从而可以在模拟中利用点电荷相互作用的库仑定理$V\left(r\right)=\frac{Kq_1q_2}{r}$等效地计算出原子间的静电作用。

为了求解每个原子上所带的部分电荷，需要先对给定分子构型进行优化，然后把分子附近的空间离散成格点，根据第一性计算得到每个格点位置上的电势。然后用优化求解算法求得能够准确重现第一性计算所得电势的每个原子上最优的部分电荷电量。

6.3. 化学反应过渡态（Transition State）

过渡态理论（Tranistion State Theory, TST）：假设沿反应坐标的所有点都处在热力学平衡态，因而系统处在某一状态的几率服从玻尔兹曼分布。

反应势能面（Potential Energy Surface, PES）：除反应坐标之外的其它自由度上系统都处在最低能量态。

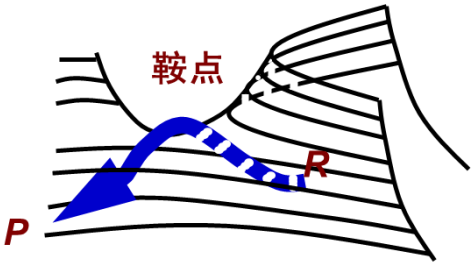
鞍点（Saddle Point）：即 Transition State 沿反应坐标的极大值点。该点是反应坐标的极

大值点，同时是所有其它维坐标的极小值点。

根据 Arrhenius Law，宏观化学反应速率可以写为

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\neq}}{RT} \right) \tag{6.1}$$

其中 $\Delta G^{\neq}$ 是 TS 和反应物之间的吉布斯自由能差值，h 是 Planck 常数，k_B 是 Boltzmann 常数，R 是气体常数，T 是温度。而化学反应平衡常数

$$K_{eq} = \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{RT} \right) \tag{6.2}$$

其中 ΔG_0 是反应物和生成物之间的吉布斯自由能差值。