ALKALMAZOTT SZÁMÍTÓGÉPES SZIMULÁCIÓK II: KVANTUMMECHANIKAI MÓDSZEREK

MODELLALKOTÁSI PROBLÉMÁK

Szimulációs módszerek alapvető célja: valóst megközelítő rendszerek viselkedésének vizsgálata, modellezése

Modell: olyan alkotás, mely képes az adott jelenség viselkedését, lefolyását szimulálni, majd a modell megfigyelése által a jelenségről új ismereteket közvetíteni.

Modellalkotás: tudományos gondolkodás alapvető célja, központi eleme a kísérlet.

A modellalkotás limitáló tényezői (matematikai modellek):

- a modell matematikai módszere
- modell mérete, a méret valósághoz való viszonya
- a vizsgált jelenség időtartama

Molekuláris modellek

Ideális eset: az összes szabadsági fok kvantumos kezelése

Probléma: az időfüggő Schrödinger egyenlet (SE) megoldása a legtöbb esetben kivitelezhetetlen.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Phi(\underline{r},\underline{R},t) = \hat{H}\Phi(\underline{r},\underline{R},t)$$

Dirac (1929): „The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble.”

További példa: biomolekuláris rendszerek

Dirac nem tudhatta … számítógép felfedezése

↓

Új tudományterület: „computational chemistry”

Fejlődés mozgatórugói:

a) számítógép és sebessége
b) új módszerek kidolgozása, a számítógépek létezésével kapcsolatban

Illusztráció: A Számítógépek sebességének növekedése.

G. Billing: The Quantum Classical Theory (1.1. ábra):

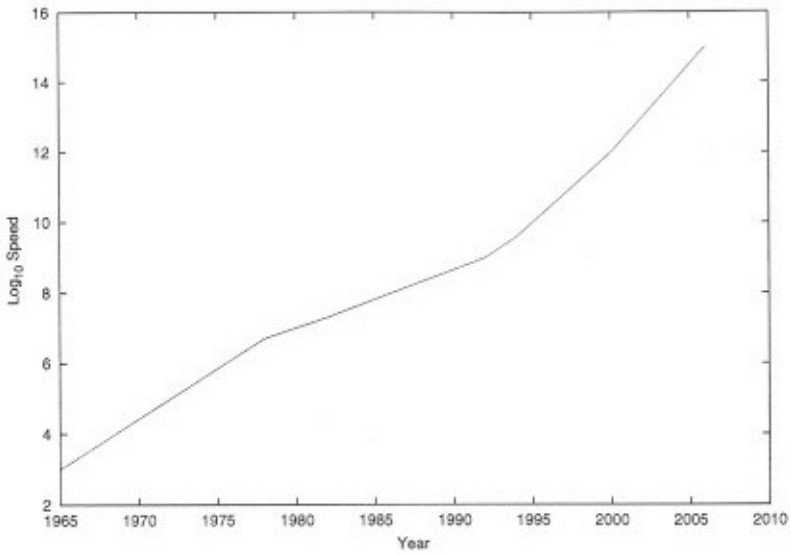

Fig. 1.1: Illustration of the increase in computer speed over the last 50 years.

Optimistább nézet

E. Clementi (1972): „We can calculate everything”

Közelítések alkalmazása azonban számos esetben nélkülözhetetlen a modellalkotásban. Ezek a redukált modellek.

Miért is nélkülözhetetlenek a közelítések?
A kvantummechanikai problémák ROSSZ skálázódása miatt!

Becslés: minden egyes új atommag (3 új szabadsági fok) bevezetése a vizsgált rendszer leírásába közelítőleg 3 nagyságrenddel növeli a számítógépes erőforrás-igényt.

Illusztráció: A hozzáférhető kvantumállapotok számának növekedése a rendszer energiájának és szabadsági fokainak függvényében.

G. Billing: The Quantum Classical Theory (1.2. ábra):

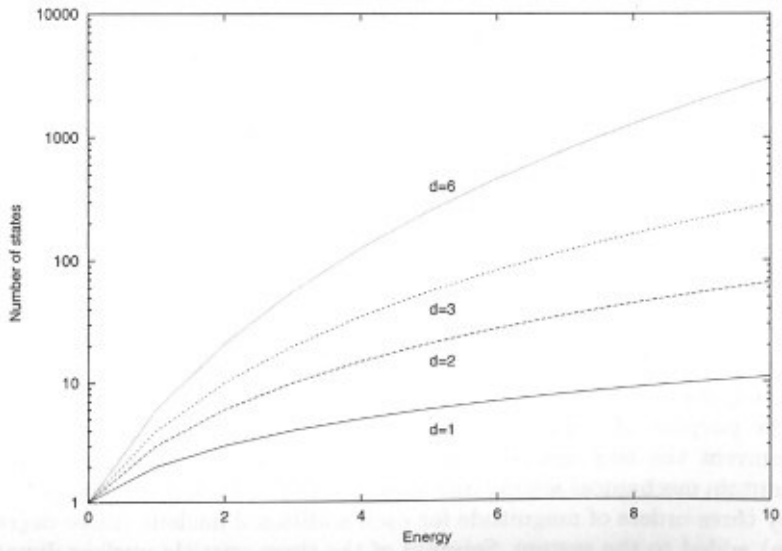

Fig. 1.2: Illustration of the increase in the number of quantum states with dimension and energy of the system.

A redukált modellekhez megfelelő numerikus algoritmusokra is szükség van.

↓

a többszörös tér és időskála kezelésére

Szoros összefüggés: a modell választása meghatározza az alkalmazható algoritmusok körét!

A redukált modellek csoportosításának alapelvei

1. Az időfüggő SE közvetlen megoldása – csak néhány szabadsági fokra oldható meg. Valamely fizikai tulajdonság időfüggését a megfelelő hermitikus operátor várható értéke adja az időfüggő hullámfüggvénnyel kifejezve.

2. Nagyobb rendszer – néhány szabadsági fok kiválasztása, s azok függetlenül kezelése egzaktul.

   Probléma: rendszer↔környezet kapcsolat általában nem elhanyagolható.
   Ha a környezet kicsi (pl. egy kétatomos molekula egy kicsiny molekuláris klaszterben), a környezet szabadsági fokai bevihetőek az egzakt kezelésbe …

3. Ha környe zet makroszkopikus nagyságú?

   Nagyon gyakran: rendszer (S) + hőtartály (R) hőmérsékleti egyensúlyban …

   ↓

   csak statisztikus módszerekkel kezelhető

   Fontos: energiacsere (és elnevezései) S és R között

May-Kühn: Charge and Energy Transfer Dynamics (3.1. ábra)

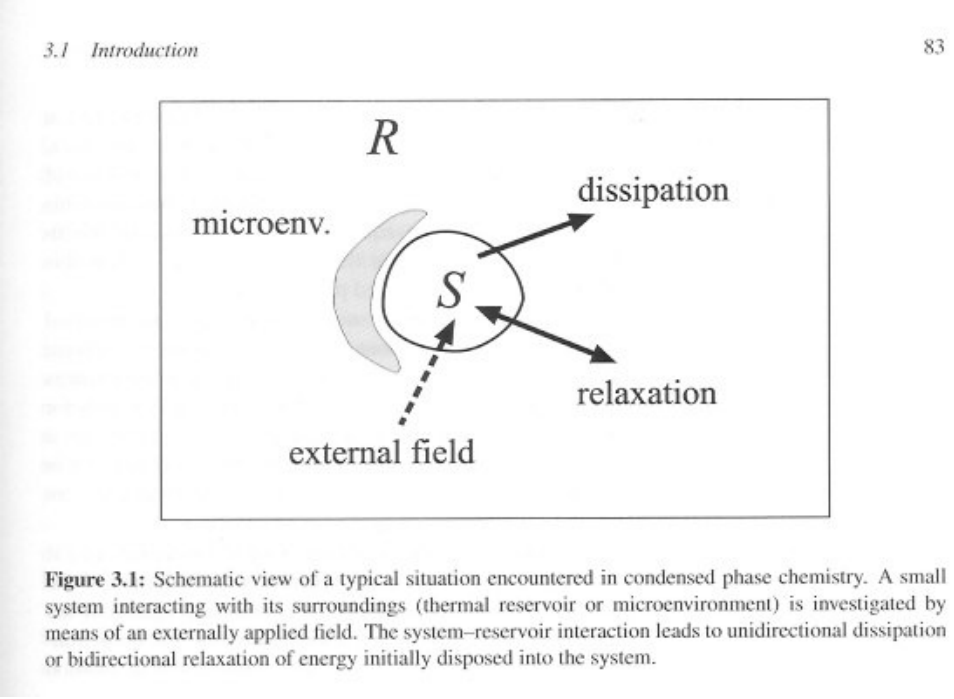

Figure 3.1: Schematic view of a typical situation encountered in condensed phase chemistry. A small system interacting with its surroundings (thermal reservoir or microenvironment) is investigated by means of an externally applied field. The system–reservoir interaction leads to unidirectional dissipation or bidirectional relaxation of energy initially disposed into the system.

MÓDSZEREK CSOPORTOSÍTÁSA

(Redukált és nem-redukált modellek)

Nem csak folyadék szimuláció, hanem ütközések, elemi reakciók szimulálása is.

Molekuladinamika (MD)	Monte-Carlo (MC) módszerek
klasszikus trajektória módszer	klasszikus MC (CMC)
Klasszikus módszerek utólagos korrekciója	variációs MC (VMC)
szemiklasszikus módszerek	diffúzió MC (DMC)
Kevert kvantumos-klasszikus módszerek	
Kvantum-időfüggő módszerek (egzakt!)	
TD-SCF módszerek (Ehrenfest)	
Előbbi egyszerűbb változata: Born-Oppenheimer (BO) vagy adiabatikus dinamika	
Speciális módszerek:	
Car-Parrinello módszer (fiktív MD)	
Útintegrál (path integral, PI) MD (fiktív MD)	Útintegrál MC (PIMC)
Coupled Channel módszerek	

MOLEKULADINAMIKAI MÓDSZEREK

A MÓDSZEREK KAPCSOLATA

Kiindulási pontunk az időfüggő Schrödinger-egyenlet (6. posztulátum)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Phi(\underline{r},\underline{R},t) = \hat{H}\Phi(\underline{r},\underline{R},t) \qquad (1/1)$$

ahol $\Phi = \Phi(\underline{r},\underline{R},t)$ a rendszer hullámfüggvénye.

A Hamilton-operátor:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{H}_e = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I}\nabla_I^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2 + V_{n-e}(\underline{r},\underline{R}) \qquad (1/2)$$

ahol a potenciális energia operátora:

$$V_{n-e}(\underline{r},\underline{R}) = \sum_{i<j}\frac{e^2}{|\underline{r}_i - \underline{r}_j|} - \sum_{i,I}\frac{e^2 Z_I}{|\underline{R}_I - \underline{r}_i|} + \sum_{I<J}\frac{e^2 Z_I Z_J}{|\underline{R}_I - \underline{R}_J|} \qquad (1/3)$$

Első lépés

Válasszuk szét az elektronok és az atommagok koordinátáit szorzat formájában. Ez a szeparálás már egy közelítés!

Ha a szeparált függvény egy egyszerű szorzat, és a szorzat forma megmarad a dinamika alatt: (– ez egy fontos feltételezés, analóg az elektronhullámfüggvény egyelektronos függvények szorzat formában történő felírásával)

Neve: egy-determináns közelítés (szemben a több-determináns közelítéssel)

$$\Phi = \Phi(\underline{r}, \underline{R}, t) = \psi(\underline{r}; t)\chi(\underline{R}; t)\exp\left[\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} dt' E_e(t')\right] \tag{1/4}$$

ahol χ, ψ normáltak és

$$E_e(t) = \int d\underline{r} d\underline{R} \psi^*(\underline{r}; t)\chi^*(\underline{R}; t)\hat{H}_e \psi(\underline{r}; t)\chi(\underline{R}; t) \tag{1/5}$$

Az exponenciális egy fázisfaktor, gondoskodik arról, hogy az eredmény jól interpretálható legyen.

Helyettesítsük be $\Phi = \Phi(\underline{r}, \underline{R}, t)$-t az egy-determináns alakjában az időfüggő Schrödinger egyenletbe, majd szorozzuk az egyenletet balról $\langle\psi|$ -vel, aztán $\langle\chi|$-vel.

Az eredmény: **TD-SCF egyenletek**

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2\psi + \left\{\int d\underline{R}\chi^*(\underline{R}; t)V_{n-e}(\underline{r}; \underline{R})\chi(\underline{R}; t)\right\}\psi \tag{1/6}$$

$$i\hbar\frac{\partial\chi}{\partial t} = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I}\nabla_I^2\chi + \left\{\int d\underline{r}\psi^*(\underline{r}; t)\hat{H}_e(\underline{r}; \underline{R})\psi(\underline{r}; t)\right\}\chi \tag{1/7}$$

Vegyük észre a második egyenletből:

$$\left\{\int d\underline{r}\psi^*(\underline{r};t)\hat{H}_e(\underline{r};\underline{R})\psi(\underline{r};t)\right\}=\langle H_e\rangle \qquad (1/8)$$

(1/6) és (1/7) csatolt differenciálegyenletek, melyek leírják hogyan mozognak a magok és az elektronok egymás időfüggő effektív potenciálterében (Dirac, 1930).

SCF: a két egyenlet szimultán megoldása SCF típusú egyenletekhez vezet.

Ha több-determináns írja le a teljes hullámfüggvényt, a módszer neve: multikonfigurációs, időfüggő, önkonzisztens (**MC-TD-SCF**) módszer. Ekkor:

$$\Phi = \Phi(\underline{r},\underline{R},t) = \sum_i \psi_i(\underline{r};t)\chi_i(\underline{R};t)\exp\left[\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} dt'\, E_{e,i}(t')\right] \qquad (1/9)$$

Hogyan lépjünk tovább?

Elmozdulunk az egzakt kvantummechanikától → klasszikus mechanikai koncepciók bevezetése a formalizmusba → nyilván a magmozgásra

Teljes klasszikus leírás?

Problémái:

Alagúteffektus
Klasszikusan tiltott események
Zéró-ponti energia
Elektronok és atomok mozgásának csatolása
Nem-adiabatikus átmenetek
Spin-pálya csatolás

Azonban a változatos kvantum szabadsági fokok többé-kevésbé kezelhetők klasszikusan.

Szabadsági fokok kvázi-csoportosítása

Szabadsági fok	Viselkedés
transzláció	klasszikus
rotáció	Többnyire klasszikus
vibráció	Többnyire kvantumos
Elektron szabadsági fokok	kvantumos

Kísértés: keverjük a klasszikus mechanikát és kvantummechanikát!

Problémák:

Kvantum világ	Klasszikus világ
Valószínűségi elmélet	Determinisztikus
Csak koordináták *vagy* impulzusok szerepelnek az egyenletekben	Koordináták *és* impulzusok szerepelnek az egyenletekben
Az idő az időfüggetlen Hamilton-operátorban csak paraméter	Az idő explicite megjelenik
Heisenberg bizonytalansági reláció	Nincs megkötés …

Megoldás?

Közelítés az időfüggő SE irányából.

Második lépés 1.

Közelítsük az atommagok hullámfüggvényét Bohm javaslata alapján a következő egyenlettel:

$$\chi(\underline{R},t) = A(\underline{R},t)\exp\left[iS(\underline{R},t)/\hbar\right] \qquad (1/10)$$

ahol A: amplitúdó faktor, S: fázis faktor.

Fontos észrevétel:
Azonos alakú a WKB-módszerben (rövid-hullám aszimptota közelítés) javasolt egyenlettel.

[Mi az a WKB módszer?
Közelítő módszer a Schrödinger egyenlet megoldására. Tulajdonképpen a hullámfüggvény egy sorfejtése $\hbar$-ban, melynek során a négyzetes, és magasabb rendű tagokat elhagyjuk. Származása 1920-as évekből: Wentzel, Kramers, Brillouin]

Helyettesítsük be (1/10)-et a TD-SCF "magegyenletébe" (1/7)-be, majd a valós részre és az imaginárius részre vonatkozó egyenletet külön felírva:

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \sum_I \frac{1}{2M_I}(\nabla_I S)^2 + \int d\underline{r}\psi^* \hat{H}_e \psi = \hbar^2 \sum_I \frac{1}{2M_I}\frac{\nabla_I^2 A}{A} \qquad (1/11)$$

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \sum_I \frac{1}{M_I}(\nabla_I A)(\nabla_I S) + \sum_I \frac{1}{2M_I} A\left(\nabla_I^2 S\right) = 0 \qquad (1/12)$$

Megjegyzés: (1/12) egy kontinuitási egyenlet!

Nézzük (1/11)-t a klasszikus limitben, vagyis ha $\hbar$ elhanyagolhatóan kicsi lesz az egyenlet további tagjaihoz képest. Közkeletű jelöléssel: $\hbar \to 0$. Azért ne feledjük mit jelent!

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \sum_I \frac{1}{2M_I}(\nabla_I S)^2 + \int d\underline{r}\psi^* \hat{H}_e \psi = 0 \qquad (1/13)$$

Mozgásegyenletek a Hamilton-Jacobi klasszikus képben:

$$\frac{\partial S}{\partial t} + H(\underline{R}, \nabla_I S) = 0 \qquad (1/14)$$

ahol S a Hamilton-féle principális vagy főfüggvény és

$$H(\underline{R},\underline{P}) = T(\underline{P}) + V(\underline{R}) \qquad (\underline{P} = \nabla_I S) \qquad (1/15)$$

Használva az előző transzformációs egyenletet:

$$\frac{\partial S}{\partial t} + T(\underline{P}) + V(\underline{R}) = 0 \qquad (1/16)$$

A (1/16) klasszikus egyenlet izomorf a (1/13) kvantumos egyenlettel!

Az izomorfizmus alapján a klasszikus $\dot{\underline{P}} = -\nabla V(\underline{R})$ egyenletnek a kvantumos

$$\frac{d\underline{P}_I}{dt} = -\nabla_I \int d\underline{r}\psi^* \hat{H}_e \psi \qquad (1/17)$$

vagy

$$M_I \ddot{\underline{R}}_I = -\nabla_I \int d\underline{r}\psi^* \hat{H}_e \psi \qquad (1/18)$$

egyenletek felelnek meg.

Jelentése: az atommagok a klasszikus mechanika törvényeinek megfelelően mozognak egy elektronoktól származó effektív potenciáltérben, ahol

$$V_e^{eff}\left(\underline{R}(t)\right) = \int d\underline{r}\psi^* \hat{H}_e \psi \qquad (1/19)$$

Vegyük észre: $V_e^{eff}(\underline{R}(t))$ csak $\underline{R}$-től függ egy adott t időpillanatban.

A TD-SCF egyenlet az elektron hullámfüggvényére még mindig tartalmazza a maghullámfüggvényt. Ha konzisztensek akarunk lenni a magok egyenletének klasszikus kezelésével, a maghullámfüggvényt ki kell cserélni a pozíciókra!

Megjegyzés:

Ha a magokra vonatkozó $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Phi(\underline{R},t) = (\hat{T} + \hat{V})\Phi(\underline{R},t)$ egyenletbe írjuk be a Bohm-kifejezést, akkor az (1.11) egyenlet elhanyagolás nélkül a Bohm-féle mechanika alapegyenlete lesz:

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \sum_I \frac{1}{2M_I}(\nabla_I S)^2 + V - \hbar^2 \sum_I \frac{1}{2M_I}\frac{\nabla_I^2 A}{A} = 0 \ ,$$

ami megfelel a Hamilton-Jacobi egyenletnek, ha

$$V_{tot} = V + V_q = V - \hbar^2 \sum_I \frac{1}{2M_I}\frac{\nabla_I^2 A}{A} \ .$$

Ekkor a dinamika megoldását olyan trajektóriák adják, melyekre a mozgásegyenlet

$$M_I \frac{d^2 x_I}{dt^2} = -\nabla_I (V - \hbar^2 \sum_I \frac{1}{2M_I}\frac{\nabla_I^2 A}{A}) \ .$$

Olyan dinamika, melynek során a rendszer már rendelkezik nem-klasszikus tulajdonságokkal is!

Példa (egy dimezióban):

$$V(x) = V_0 / \cosh(ax)^2$$

Átalakítás után:

$$V_q(x) = 2(E - V(x)) - \frac{\hbar^2}{m}(\nabla\Psi^*(x)\nabla\Psi(x))/(\Psi^*(x)\Psi(x))$$

A potenciálok:

G. Billing: The Quantum Classical Theory (2.6. ábra)

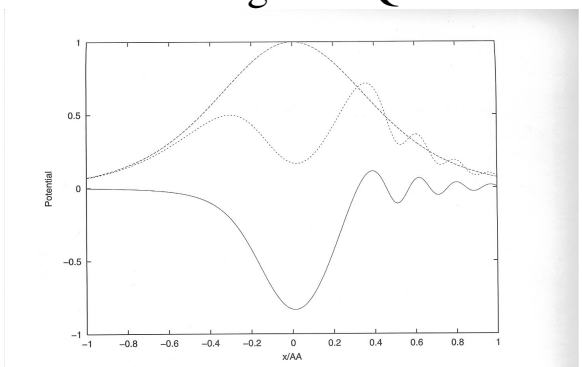

Fig. 2.6a.

Fig. 2.6(a–c): The quantum potential for three values of the energy 80, 100, 120 kJ/mol for a particle with mass 1.0 amu in an Eckart potential with barrierheight 100 kJ/mol and $a = 2\,\text{Å}^{-1}$. The quantum potential is given by the full line, the Eckart potential by the dashed line and the total potential by the dash-dotted line.

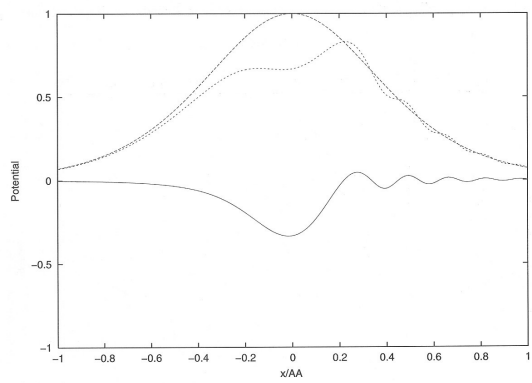

Fig. 2.6b.

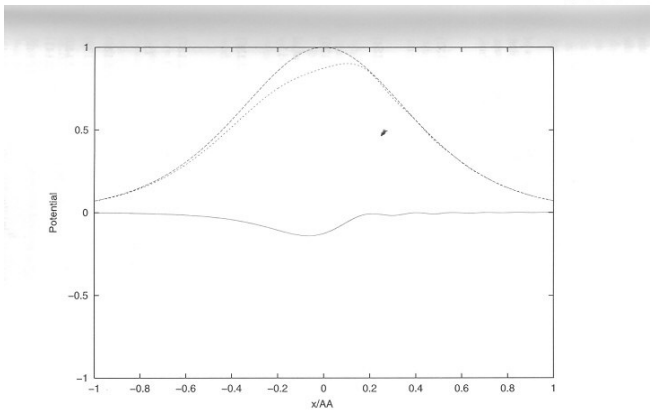

Fig. 2.6c.

Második lépés 2.

Klasszikus redukció:

$$\left|\chi(\underline{R}\ ,t)\right|^2 \to \Pi_I \delta(\underline{R}_I - \underline{R}_I(t)) \qquad (1/20)$$

Következménye:

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2\psi + V_{n-e}(\underline{r},\underline{R}(t))\psi = H_e(\underline{r},\underline{R}(t))\psi(\underline{r};\underline{R}(t)) \qquad (1/21)$$

Vegyük észre: ψ hullámfüggvény t-függése paraméteresen jelenik meg a klasszikus $\underline{R}$ trajektórián keresztül, a potenciális energia tagból!

Az időbeli propagációnak önkonzisztensnek kell lennie, azaz a magoknak oda kell jutnia, ahol kielégítik az elektronhullámfüggvény időbeli változását leíró egyenletet.
A csatolást H_e, és ebből következően ψ paraméteres t-függése hordozza.

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = H_e(\underline{r},\underline{R}(t))\psi(\underline{r};\underline{R}(t)) \qquad (1/22)$$

$$M_I\ddot{\underline{R}}_I(t) = -\nabla_I\int d\underline{r}\psi^*\hat{H}_e\psi \qquad (1/23)$$

Ez a két egyenlet az alapja az Ehrenfest-féle molekuláris dinamikának, vagy kevert kvantumos-klasszikus molekuladinamikának (Q/C-TD-SCF).

Harmadik lépés

ψ-ről eddig még nem mondtunk semmit!

Általános esetben egy sorfejtés formájában írható fel, pl. a Born-Oppenheimer szeparáció után az adiabatikus állapotok szuperpozíciójaként:

Fontos egyszerűsítés:
legyen $\psi = \psi_0$ az alapállapotú elektronhullámfüggvény

Ekkor:

$$V_e^E = \int d\underline{r}\psi_0^* \hat{H}_e \psi_0 \qquad (1/24)$$

Azaz a magok egy egyszerű potenciális energia felületen mozognak, amely az időtől független Schrödinger egyenlet alapállapotú megoldása:

$$\hat{H}_e \psi_0 = E_0 \psi_0 \qquad (1/25)$$

Még tömörebben:

$$V_e^E = E_0\left(\underline{R}(t)\right) \qquad (1/26)$$

Az Ehrenfest-potenciál így a Born-Oppenheimer potenciállá egyszerűsödik!

Mi történik az időfüggő elektron Schrödinger egyenlettel (1/22)? Az időtől független Schrödinger egyenletté egyszerűsödik!

Feltétele: $(E_0 - E_i) >> kT$ (azaz az alapállapot energiája kellően távol legyen a gerjesztett állapotok energiájától, és a klasszikus molekulák sebessége kicsi legyen ehhez a különbséghez képest) – ez a csatolási mátrixelemek elhanyagolhatóságát jelenti.

Neve: alapállapotú Ehrenfest MD, vagy Born-Oppenheimer MD.

Az alapállapotú Ehrenfest MD egyenletei lehetőséget adnak a magdinamika és az elektronhullámfüggvény evolúciójának szétválasztására. Az eljárás SCF jellege megszűnik, azonban a potenciált a számolás során számítjuk!

↓

Még jobb lenne, ha ez a potenciál már a rendelkezésünkre állna!

Negyedik lépés

Készítsük el a teljes Born-Oppenheimer alapállapotú potenciálfelületet!

A hipotetikus eljárás lépései:

1. E_0 számítások rengeteg magkonfigurációra
2. analitikus függvény illesztése→globális potenciális energia felület
3. A Newton-féle mozgásegyenletek megoldása különböző kezdeti állapotból.

Ez lenne a klasszikus trajektória módszer, de a potenciálfelületen a maghullámfüggvény időbeli viselkedését is lehetne tanulmányozni!

Mi akkor a probléma?
A potenciálfelület modellezése az eljárás problematikus pontja: dimenzionalitási szűk keresztmetszet (dimensionality bottleneck). Ha ugyanis 10 rácspontot feltételezünk a rendszer minden szabadsági fokára, akkor 10^{3N-6} darab molekulaszerkezet számítást kell elvégezni!

A probléma hagyományos megoldása a globális potenciális energia felület egyszerűsítése:

$$V_e^E \approx V_e^{approx}(\underline{R}) \equiv \sum_{I=1}^{N} v_1(\underline{R}_I) + \sum_{I<J}^{N} v_2(\underline{R}_I, \underline{R}_J) + \sum_{I<J<K}^{N} v_3(\underline{R}_I, \underline{R}_J, \underline{R}_K) + \ldots, \qquad (1/27)$$

a fenti egy-, két-, háromtest potenciális energia tagokat tartalmazó sorfejtés véges számú tag után történő levágásával. Ez általában a kéttest tagok után történik meg!

Így, az elektron szabadsági fokot a $\{v_n\}$ kölcsönhatási potenciál helyettesíti, és így tisztán klasszikus molekuláris dinamikához jutunk.

$$M_I \ddot{\underline{R}}_I(t) = -\nabla_I V_e^{approx}\left(\underline{R}\right) \qquad (1/28)$$