A MOLEKULADINAMIKAI MÓDSZEREK SZISZTEMATIKUS TÁRGYALÁSA: KLASSZIKUS DINAMIKA A POSTERIORI KORREKCIÓJA

KLASSZIKUS DINAMIKA

Klasszikus magok mozognak egy előre elkészített potenciálfelületen.

Potenciálfelület készítése, alakja – máshol.

Mozgásegyenletek integrálása, numerikus algoritmusok – félév első fele

Hátrányai: kvantumos jellemzők (alagúteffektus, zérusponti mozgás) elhanyagolása

Példa

MOLECULAR PHYSICS, 1977, VOL. 33, NO. 6, 1757–1795

Thermodynamic and structural properties of liquids modelled by ' 2-Lennard-Jones centres ' pair potentials

by K. SINGER, A. TAYLOR† and J. V. L. SINGER
Chemistry Department, Royal Holloway College,
(University of London), Egham, Surrey TW20 0EX

(*Received* 5 *November* 1976)

Termodinamikai adatok: energia izochorok

The reduced quantities are defined as usual :

$$T^* = kT/\epsilon, \quad \rho^* = \rho N_0 \sigma^3, \quad E^* = E/N_0\epsilon, \quad \rho = 1/V,$$
$$p^* = p\sigma^3/\epsilon, \quad l^* = l/\sigma.$$

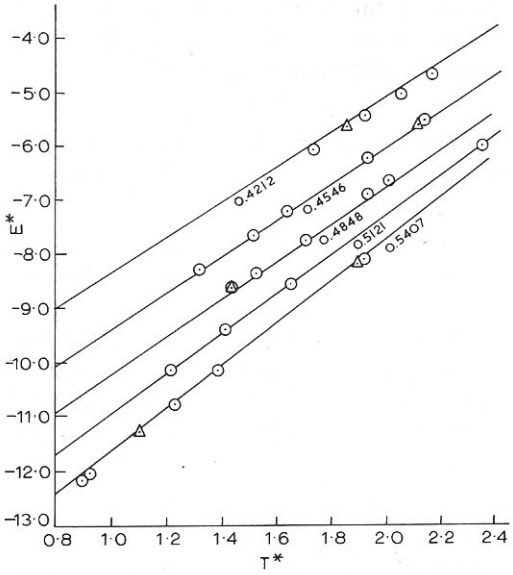

Figure 1. Energy isochores for $l^* = 0{\cdot}608$, ρ^* shown below each line. ⊙ : $N = 108$ △ : $N = 256$.

Termodinamikai adatok: nevezetes differenciálhányadosok

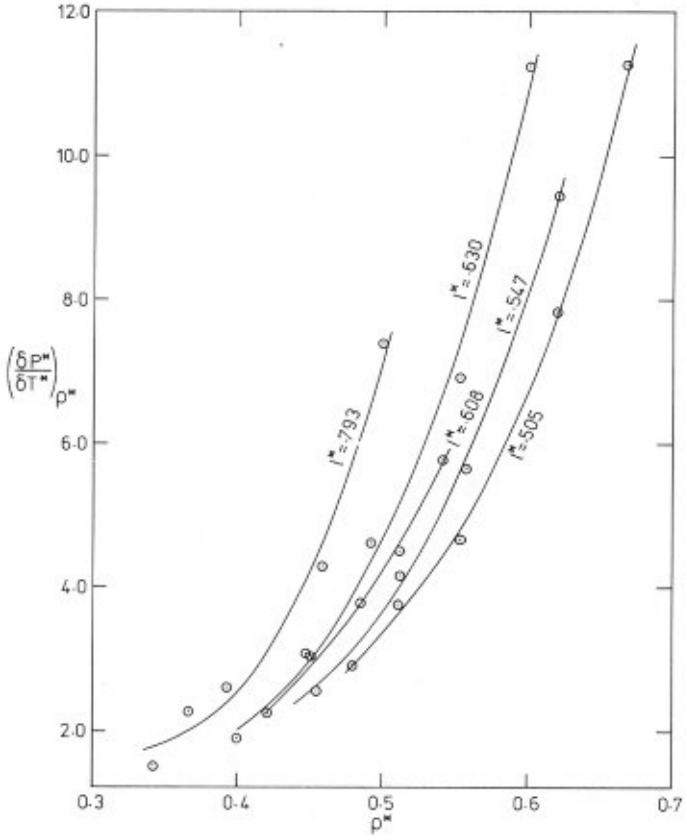

Figure 4 (*b*). The dependence of $(\partial p^*/\partial T^*)_{\rho^*}$ on ρ^* and l^*.

Termodinamikai adatok: összehasonlítás kísérlettel
(jól illusztrálja a modellalkotás folyamatát …)

Table 6 (*a*). Computed and experimental thermodynamic properties of liquid F_2 at $p=0$. MD simulation with $\epsilon/k=52{\cdot}8$ K, $\sigma=2{\cdot}825\times10^{-8}$ cm, $l/\sigma=0{\cdot}505$.

T/K	ρ/mol dm^{-3} MD	Exp	$-E$/kJ mol^{-1} MD	Exp	α_p/K$^{-1}\times10^{-3}$ MD	Exp	C_p/J mol^{-1} K^{-1} MD	Exp
54	44·90	44·80	6·005	6·001	3·93	3·61	59·5	55·1
							(59·3)	(54·9)
60	43·84	43·84	5·649	5·667	4·07	3·72	59·1	56·0
							(58·9)	(55·9)
80	40·19	40·44	4·480	4·541	4·61	4·40	57·8	56·5
							(57·7)	(56·8)
100	36·39	36·66	3·337	3·374	5·29	(5·86)†	56·5	—
							(56·4)	(60·3)
120	32·41	32·05	2·218	2·100	6·33	(7·61)†	55·3	—
							(55·1)	

( )† at $P=100$ atm. ( ) figures at $P=10$ atm. $\alpha_p=V^{-1}(\partial V/\partial T)_p$.

Szerkezet: atom-atom párkorrelációs függvények

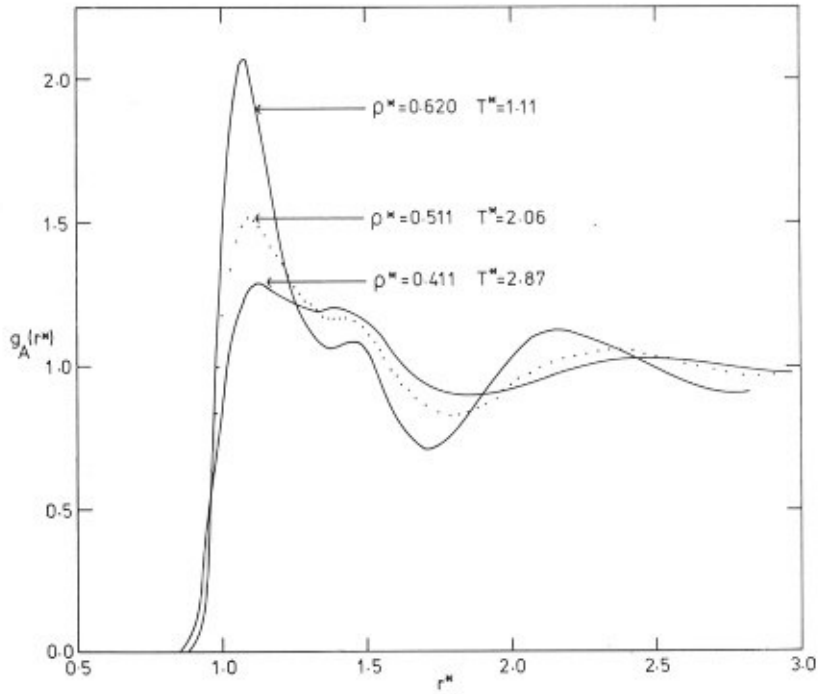

Figure 10. The variation of $g_A(r^*)$ for $l^* = 0{\cdot}505$ with temperature.

További lehetőségek:

Termodinamika: fluktuációk, újabb nevezetes differenciálhányadosok (izotermális kompresszibilitás, hőkapacitások)

Szerkezet: struktúrafaktorok

Dinamikai tulajdonságok: időkorrelációs függvények, s a belőlük származtatható transzport mennyiségek (diffúziós együttható, viszkozitás, hővezetési együttható), relaxációs idők,

Elektromos tulajdonságok: dielektromos állandó

A Comprehensive Liquid Simulation Study of Neat Formic Acid

Péter Mináry,[†] Pál Jedlovszky,[‡,§] Mihaly Mezei,[‡] and László Turi[*,†]

Department of Physical Chemistry, Eötvös Loránd University, Budapest 112, P.O.Box 32, Hungary, H-1518, and Department of Physiology and Biophysics, Mount Sinai School of Medicine, New York, New York 10029

Received: January 14, 2000; In Final Form: June 21, 2000

An extensive liquid simulation study combining Monte Carlo and molecular dynamics techniques was performed for liquid formic acid. We investigated thermodynamic, dynamic, and spectroscopic properties of the liquid. The examination of several dynamic properties leads to a detailed picture of the molecular contributions to the macroscopic properties of the liquid phase. Although the present model overestimates the diffusion constant by about 25%, the calculated spectral densities for the translational and rotational modes of the solvent in combination with ab initio calculated harmonic frequencies provide a valuable tool in the qualitative assignment of several important features of the low-frequency liquid phase Raman spectrum. The relaxation time scales also give reasonably good agreement with dielectric relaxation and NMR measurements. Hydrogen-bonding dynamics provide interesting additional information on the dynamical time scales. The average lifetime of the strongest types of hydrogen bonds is less than 0.5 ps. The relative population of the dimers with *two* hydrogen bonds undergoes a significant change relative to the gas phase population, the weight of the less stable dimers increasing substantially. Approximately 1% of the molecules participate in hydrogen-bonding patterns which dominate the crystalline phase of the formic acid. As an extension of the present work for the liquid phase, we have also performed calculations for the vapor−liquid equilibrium coexistence curve predicting the critical temperature with 5% error. The application of the thermodynamic integration method results in thermodynamic excess quantities as the excess free energy, entropy, and chemical potential.

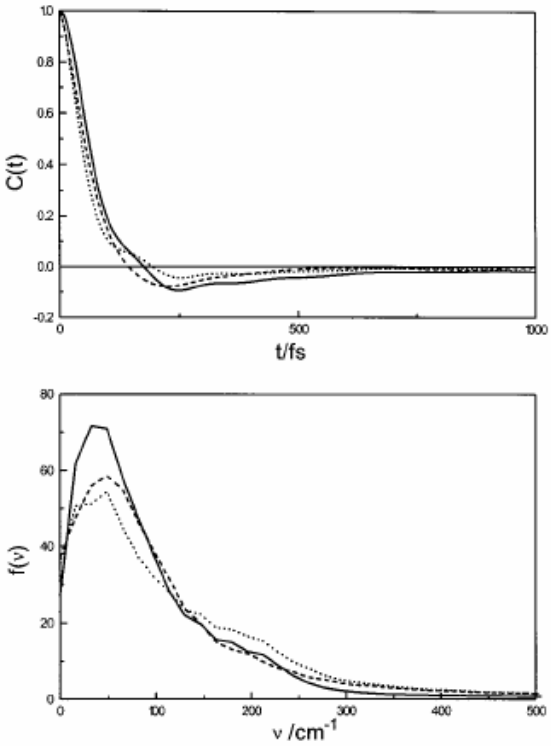

Figure 1. Translational velocity autocorrelation functions (upper) and the corresponding spectral densities (lower) for liquid formic acid. Spectral densities in arbitrary units. Solid line: total autocorrelation function and spectral density; dashed lines: the component perpendicular to the molecular plane; dotted lines: the planar component.

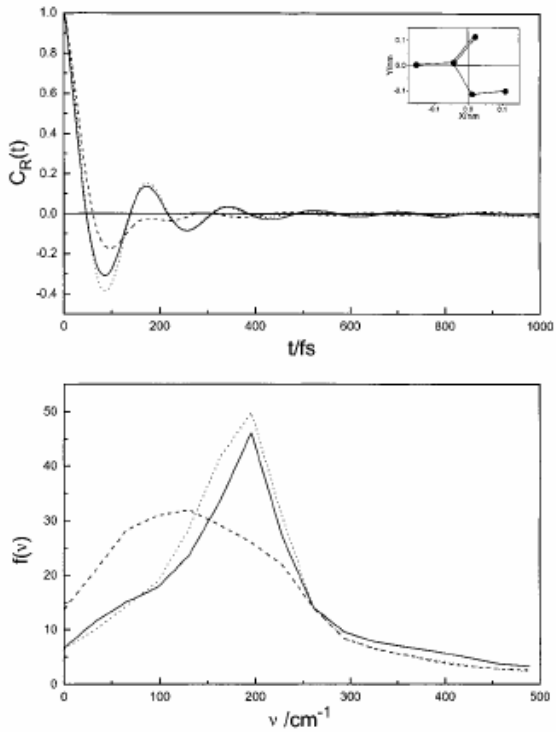

Figure 2. Rotational velocity autocorrelation functions (upper) and the corresponding spectral densities (lower) for liquid formic acid. The inset shows the orientation and the three principal axes of the formic acid molecule. Spectral densities in arbitrary units. Solid line: rotation around the *x* axis; dotted line: rotation around the *y* axis; dashed line: rotation around the *z* axis.

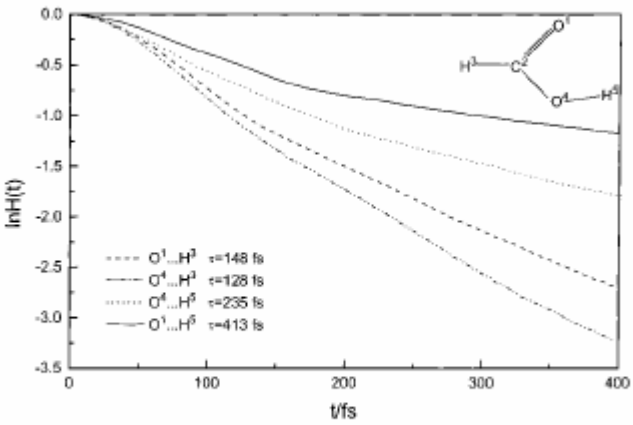

Figure 5. Decay functions for the four different types of hydrogen-bonding interactions in liquid formic acid. The inset shows the numbering of the atoms of the formic acid molecule.

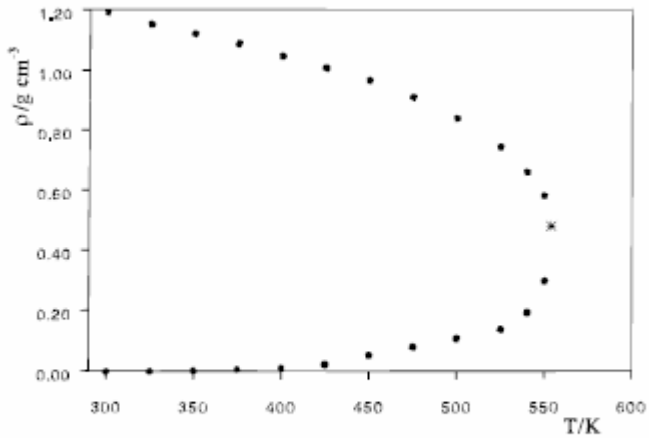

Figure 7. Vapor−liquid equilibrium densities of formic acid as a function of the temperature, as resulted from Gibbs ensemble Monte Carlo simulations with the present model. The asterisk is the estimated critical point of the model.

KLASSZIKUS MD (VAGY MC) KVANTUMOS KORREKCIÓJA

Követelmények a közelítő módszerekkel szemben

1. Kisebb vagy alacsonyabb dimenziójú rendszereken végzett egzakt „benchmark” számítások eredményeit a lehető legjobban reprodukálják.
2. Nagyobb vagy magasabb dimenziójú rendszerekre is alkalmazhatóak legyenek
3. Képesek legyenek rugalmatlan ütközések ÉS reaktív ütközések kezelésére is
4. Kiterjeszthetőek legyenek több potenciálfelületet is magába foglaló problémák kezelésére
5. Könnyebben kivitelezhetőek legyenek az egzakt kvantum számításoknál
6. A növekvő számítógép-sebességét effektíven használják ki

Klasszikus partíciós függvények kvantálása

→ Klasszikus szimulációk (MD vagy MC) végrehajtása

→ Klasszikus partíciós függvények számítása (a rendszer összes termodinamikai tulajdonsága kinyerhető a partíciós függvényből!)

→ Klasszikus partíciós függvények kvantumos korrekciója

Lényege: az egzakt kvantummechanikai partíciós függvényből a klasszikus limit képzése:

$$Q = \sum_j \exp\left[-\beta E_j\right] \xrightarrow{\hbar \to 0} \frac{1}{N! h^{3N}} \int \ldots \int \exp\left[-\beta H\right] dp_1 \ldots dp_n dq_1 \ldots dq_n \tag{2/1}$$

Megmutatható, hogy

$$Q = \sum_j \left\langle \phi_j^* \middle| \exp\left[-\beta \hat{H}\right] \phi_j \right\rangle = \ldots = \frac{1}{h^{3N}} \int \ldots \int \exp\left[-\beta H\right] w(\underline{p}_1 \ldots \underline{r}_N, \beta) d\,\underline{p}_1 \ldots d\,\underline{r}_N \tag{2/2}$$

ahol

$$w(\underline{p}_1 ... \underline{r}_N, \beta) = \sum_{l=0}^{\infty} \hbar^l w_l (\underline{p}_1 ... \underline{r}_N, \beta) \qquad (2/3)$$

Ez egy sorfejtés $\hbar$-ban, melynek első néhány tagja kifejezhető!

Néhány kvantum korrekció:

1. N atomos rendszer kanonikus partíciós függvénye

$$Q_{NVT} = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int d\underline{r} \left(1 - \frac{\beta \hbar^2}{24m} \sum_{i=1}^{N} \left[\nabla_{\underline{r}_i} \beta V(\underline{r}) \right]^2 \right) \exp[-\beta V(\underline{r})] \qquad (2/4)$$

2. Korrekció a Helmholtz-féle szabadenergiában (N atomos rendszerre a teljes korrekció, míg N molekulából álló rendszerre a transzlációs korrekció)

$$A^{qu} - A^{cl} = \Delta A_{trans} = \frac{1}{24} N \hbar^2 \beta^2 \left\langle f_i^2 \right\rangle / m \qquad (2/5)$$

ahol $\left\langle f_i^2 \right\rangle$ az egy atomra ható erő négyzetének átlaga a szimulációból.

3. Rotációs korrekció N darab I tehetetlenségi nyomatékkal rendelkező lineáris molekula esetén

$$A^{qu} - A^{cl} = \Delta A_{rot} = \frac{1}{24} N \hbar^2 \beta^2 \left\langle \tau_i^2 \right\rangle / I - N \hbar^2 / 6I \qquad (2/6)$$

ahol $\left\langle \tau_i^2 \right\rangle$ az egy molekulára ható forgatónyomaték négyzetének átlaga a szimulációból.

Példák 1.

PHYSICAL REVIEW VOLUME 188, NUMBER 1 5 DECEMBER 1969

Quantum Corrections to the Coexistence Curve of Neon near the Triple Point

Jean-Pierre Hansen and Jean-Jacques Weis*
Laboratoire de Physique Théorique et Hautes Energies, Faculté des Sciences,† Orsay, France

Quantum corrections to the free energy of a classical Lennard-Jones system are calculated, using the well-known Wigner expansion in powers of $\hbar$. In the vicinity of the triple point of neon, the $\hbar^4$ term turns out to be about 40 times smaller than the $\hbar^2$ term, which justifies truncation of the series after the first correction term. The resulting changes in the densities and pressures of melting and condensation transitions give rise to a phase diagram which is in good agreement with experimental neon results.

↓

II. EXPANSION IN POWERS OF ħ

Wigner[8] has given a well-known expansion of the free energy in powers of $\hbar$:

$$F = F_{c1} + (\hbar^2/\beta)\langle\chi_2\rangle + (\hbar^4/\beta)(\langle\chi_4\rangle - \tfrac{1}{2}\langle\chi_2\rangle^2) + \cdots , \tag{2}$$

where χ_2, $\chi_4 \cdots$ are certain derivatives of the potential part U of the Hamiltonian

$$U = \sum_{i<j} v(r_{ij}) ,$$

and the parentheses denote averages over the classical ensemble. F_{c1} stands for the classical free energy.

↓

To second order in $\hbar$, the free energy is given by

$$F = F_{c1} + (\hbar^2/\beta)\langle\chi_2\rangle = F_{c1} + (\lambda^2/48\pi)\sum_i \langle\nabla_i^2 U\rangle . \tag{3}$$

Using reduced units, the expression for the free energy per atom is easily transformed into

$$F/N = F_{c1}/N + [\Lambda^{*2}/24(2\pi)^2 T^*]\, 4\pi\rho^* I^* , \tag{4}$$

where

$$I^* = \int_0^\infty g_{c1}(r)[v''(r) + (2/r)v'(r)]\, r^2 dr . \tag{5}$$

In this last expression, $g_{c1}(r)$ is the classical radial-distribution function, ρ^* is the reduced number density (atoms/σ^3), and Λ^{*2} is the dimensionless parameter,

$$\Lambda^{*2} = \hbar^2/\sigma^2 m\epsilon ,$$

(for neon, $\Lambda^{*2} = 0.354$, and for argon, $\Lambda^{*2} = 0.0345$).

↓

TABLE I. Quantum corrections to the free energy (in reduced units), at reduced temperature $T^* = 0.65$ and reduced density $\rho^* = 0.83$. The classical value was extrapolated from the results of Ref. 1.

$F_{\text{classical}}$	$\hbar^2$ correction	$\hbar^4$ correction			
	$(\hbar^2/\beta)\langle\chi_2\rangle$	$(\hbar^4/\beta)(\langle\chi_4^{(1)}\rangle - \frac{1}{2}\langle\chi_2\rangle^2)$	$(\hbar^4/\beta)\langle\chi_4^{(2)}\rangle$	$(\hbar^4/\beta)\langle\chi_4^{(3)}\rangle$	Sum of 3 terms
-4.47	0.43	-0.89×10^{-2}	0.54×10^{-1}	-0.34×10^{-1}	0.11×10^{-1}

TABLE II. Condensation densities and pressure for the classical LJ system, for the LJ system including quantum corrections, and for neon. All quantities are expressed in reduced units.

	T^*	ρ^*_{gas}	ρ^*_{liquid}	P^*
Classical LJ system		0.0035	0.825	0.0025
LJ system with quantum correction	0.75	0.0059	0.772	0.0042
Neon experimental		0.0068	0.773	
Classical LJ system		0.073	0.606	0.059
LJ system with quantum correction	1.15	0.089	0.548	0.071
Neon experimental		0.134	0.511	

TABLE III. Solid-fluid transition densities and pressure for the classical LJ system, for the LJ system including quantum corrections, and for neon.

	T^*	ρ^*_{fluid}	ρ^*_{solid}	P^*
Classical LJ system		0.875	0.973	0.96
LJ system with quantum corrections	0.75	0.843	0.935	0.94
Neon experimental				0.878
Classical LJ system		0.935	1.024	5.68
LJ system with quantum corrections	1.15	0.909	1.000	5.91
Neon experimental				6.083
Classical LJ system		0.964	1.057	9.00
LJ system with quantum corrections	1.35	0.933	1.026	9.09
Neon experimental				9.155

↓

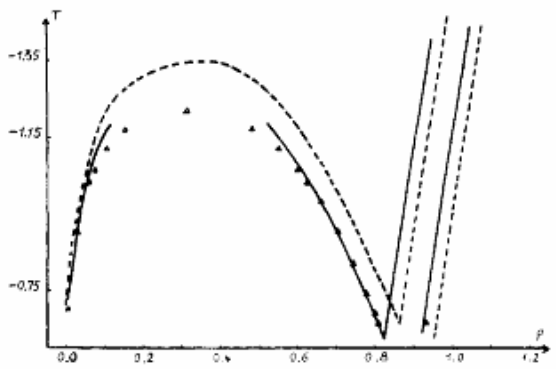

FIG. 1. Coexistence curve for LJ system in reduced units, as defined in the text. The dashed curve corresponds to the classical case (Ref. 1); the full curve is obtained when the quantum correction is added. The triangles are experimental neon condensation data (ref. 12).

TABLE IV. Triple-point densities and temperature for the classical LJ system, for the LJ system including quantum corrections, for argon and for neon.

	T^*	ρ^*_{liquid}	ρ^*_{solid}
Classical LJ system	0.66	0.862	0.96
LJ system with quantum corrections	0.62	0.826	0.92
Argon experimental	0.70	0.841	0.968
Neon experimental	0.668	0.813	0.933

Példák 2.

MOLECULAR PHYSICS, 1979, VOL. 38, NO. 6, 1875–1892

Quantum corrections and the computer simulation of molecular fluids

by J. G. POWLES and G. RICKAYZEN
The Physics Laboratories, The University,
Canterbury, England

(*Received* 19 *May* 1979)

The quantum corrections to the free energy, to order $\hbar^2$, are obtained for a fluid of rigid interacting molecules in a form suitable for use in computer simulation. The result involves only the mean squared force on a molecule and the components of the mean squared torque about the principal molecular axes which are, or ought to be, routinely evaluated in simulations. The corrections are found to be small, but not insignificant, especially for molecules with one or more low principal moments of inertia. It is suggested that such corrections should be routinely included in reports of computer simulations of rigid-molecule fluids. The corrections are illustrated for liquid nitrogen, fluorine, chlorine, hydrogen chloride and methane.

7.2. *Liquid fluoride*

We use data given by Singer *et al.* [27] in their table 13. The relevant extracts are given in table 2.

Table 2.

ρ^*	T^*	$\langle F^2\rangle/10^{-20}$ N^2	$\langle \Gamma^2\rangle/10^{-40}$ J^2	$(\langle \Gamma^2\rangle/I)/(\langle F^2\rangle/M)$	$(A-A_{Cl})$/(J/g mole)
0·4547	2·06	1·87	0·633	0·65	22·1
0·5457	1·65	2·00	0·618	0·60	35·6
0·6080	1·06	1·47	0·480	0·63	69·7
0·6200	0·98	1·38	0·463	0·65	79·2
0·6200	1·24	1·92	0·628	0·63	66·5
0·6200	1·25	2·60	0·828	0·61	59·0

$\rho^* = \rho\sigma^3$ and $T^* = kT/\epsilon$, $\sigma = 2{\cdot}809$ Å and $\epsilon/k = 60{\cdot}39$ K.

7.5. *Methane*

A recent simulation of fluid methane [20] gives values of mean squared force and torque over a sufficient range of temperature and density that, with moderate interpolation and extrapolation, the quantum corrections can be estimated using equation (6.8). We find the results given in table 3 for three densities at a temperature of 207 K. In the table MD is the classical molecular dynamics result from [20] and MD + QC is the result including our quantum correction.

Table 3.

Density / mole l^{-1}	$\Delta U/NkT$	$\frac{\Delta U}{U_C} \times 100$	$\frac{\Delta U_{rot}}{\Delta U_{trans}}$	$\frac{\Delta PV}{NkT}$	$\frac{\Delta P}{P} \times 100$	$\frac{\Delta P_{rot}}{\Delta P_{trans}}$	PV/NkT MD	PV/NkT Expt.	PV/NkT MD + QC
10·0	−0·016	1·10	5·9	0·032	7·0	2·75	0·46	0·39	0·49
18·5	−0·020	0·76	2·8	0·082	16·4	2·61	0·50	0·59	0·58
24·9	−0·043	0·70	1·8	0·164	8·6	2·19	1·91	1·99	2·07

The corrections for the orthobaric liquid may be expected to be similar to those for the last row of table 3. These results show that the fit of the simulation to experiment is only marginally changed and the quantum corrections are rather small even for this low mass, low moment of inertia, molecular liquid.

Korrelációs függvények kvantálása

→ Klasszikus (esetleg kevert kvantumos-klasszikus) szimulációk végrehajtása

→ Klasszikus korrelációs függvények számítása (pl. transzport koefficiensek, fényelnyelés, fényelhajlás, fényszórás, dielektromos relaxáció számítható a korrelációs függvények segítségével)

→ Klasszikus korrelációs függvények kvantumos korrekciója

Autokorrelációs függvény $A(t)$-re:

$$C(t) = \langle A(0)A(t) \rangle = \int \ldots \int dpdqA(p,q,0)A(p,q,t)f(p,q) \qquad (2/7)$$

Példa: sebesség autokorrelációs függvény:

$$C(t) = \langle \mathbf{v}_i(t)\mathbf{v}_i(0) \rangle \qquad (2/8)$$

Kiszámítása: az MD trajektória mentén átlagolással

Kvantum korrekció alapja: autokorrelációs függvények kifejtése olyan korrelációs függvények szerint, melyek kvantum korrelációs függvénye ismert! Ilyen a harmónikus oszcillátor.

A szimulált rendszer bármely korrelációs függvényét felírhatjuk harmonikus oszcillátor korrelációs függvényeinek lineáris kombinációjaként. Ez azt jelenti, hogy feltételezzük, hogy a rendszerben a részecskék harmonikus oszcillátorokként viselkednek.

Hogyan kapjuk a lineáris kombinációt? Fourier transzformációval! Ez nem más, mint a spektrum számítása!

$$C_a(t) = \sum_{\alpha=0}^{\infty} c_\alpha \cos(\omega_\alpha t) \qquad (2/9)$$

Átalakítással:

$$C_a(t) = \sum_{\alpha=0}^{\infty} c_\alpha \cos(\omega_\alpha t) = \sum_{\alpha=0}^{\infty} c_\alpha \frac{m_\alpha \omega_\alpha^2}{kT} \frac{kT}{m_\alpha \omega_\alpha^2} \cos(\omega_\alpha t) = \sum_{\alpha=0}^{\infty} c_\alpha \frac{m_\alpha \omega_\alpha^2}{kT} \langle q(0)q(t) \rangle_{cl,\alpha}$$

$$= \sum_{\alpha=0}^{\infty} c_\alpha \frac{m_\alpha \omega_\alpha^2}{kT} \left[\frac{1}{2} \frac{\hbar}{m_\alpha \omega_\alpha} \coth\left(\frac{\hbar \omega_\alpha}{2kT} \right) \right] \left[\cos(\omega_\alpha t) + \frac{i}{2} \frac{\hbar}{m_\alpha \omega_\alpha} \sin(\omega_\alpha t) \right] \qquad (2/10)$$

Az így kapott korrelációs függvény már kvantumosan korrigált!

Mikor jó a harmónikus közelítés? Folyadékokra akkor, ha az alacsony frekvenciájú mozgások hozzájárulása kicsi a vizsgált effektushoz!

További lépések: a korrigált korrelációs függvény már alkalmazható TD-i mennyiségek, időfüggő tulajdonságok kiszámítására.

Példa: JCP, 103, 2642, 1995.

Molecular dynamics simulation of an excess charge in water using mobile Gaussian orbitals

Arnulf Staib and Daniel Borgis
Laboratoire de Physique Théorique des Liquides, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France

(Received 18 January 1995; accepted 9 May 1995)

For mixed quantum-classical molecular dynamics simulations of solvated excess charges a novel and efficient method to expand the solute electronic wave function in a distributed Gaussian basis with a shell structure is presented. The aggregate of Gaussian orbitals is capable of mimicking the shape fluctuation of the excess charge distribution and its diffusion through the solvent. This approach also offers an easy pathway to treat the solvent electronic polarization in an explicit and self-consistent fashion. As applications, the results of adiabatic molecular dynamics simulations for the hydrated electron and the aqueous chloride are reported. For e^-/H_2O the computed ground state absorption spectrum is discussed. Adiabatic relaxation as well as nonadiabatic transition rates are evaluated—the latter by means of an original Golden Rule formula—and compared to experimental results. In the case of Cl^-/H_2O the charge transfer to solvent spectra are analyzed. The ability of the mobile basis set method to describe the photodetachment dynamics of an electron from aqueous chloride is also demonstrated. © *1995 American Institute of Physics.*

Cél: gerjesztett állapotú elektron alapállapotba történő relaxációja sebességének kiszámítása

A sebesség klasszikus képlete:

Neria *et al.* have calculated population relaxation times for the hydrated electron evaluating a Golden Rule expression by means of adiabatic MD combined with a semiclassical Gaussian wave packet representation of the solvent nuclei.[26] Their results are comparable to those quoted above and in good agreement with the experimentally found values which range from 240 fs[6] to 550 fs.[7,8] In a similar spirit we have exploited an adiabatic Golden Rule formula, derived in the Appendix, for the transition rate from an upper (m) to a lower electronic state (n)

$$\tau_{mn}^{-1}=\frac{1}{\hbar^2}\int_{-\infty}^{+\infty}dt\left\langle \hat{T}_{mn}^{(m)}(t)\exp_{(+)}\left[\frac{i}{\hbar}\int_0^t \Delta H_{mn}^{(m)}(\tau)d\tau\right]\right.$$
$$\left.\times\hat{T}_{nm}^{(m)}(0)\right\rangle_S, \qquad (23)$$

where $\exp_{(+)}[\cdots]$ denotes the positive time-ordered exponential. Further, $\hat{T}_{mn}^{(m)}(t)$ and $\Delta H_{mn}^{(m)}(t)$ are the nonadiabatic transition operator and energy splitting operator, respectively, in the Heisenberg representation; see the Appendix. As the su-

A kvantumos korrekció

jectory. The quantum character of the formula (23) can be retained by taking the semiclassical limit[47] such that the correlation function is symmetric in time and the rate obeys detailed balance

$$\tau_{mn}^{-1}=\frac{2}{1+\exp(-\beta\hbar\langle\Omega_{mn}\rangle_S)}\,\hat{C}(\langle\Omega_{mn}\rangle_S), \qquad (24)$$

where $\hat{C}(\langle\Omega_{mn}\rangle_S)$ is the Fourier transform of the nonadiabatic transition correlation function

$$C(t)=\left\langle \cos\left[\int_0^t \delta\Omega_{mn}(\tau)d\tau\right]T_{mn}(t)T_{mn}(0)\right\rangle_S, \qquad (25)$$

taken at the frequency $\langle\Omega_{mn}\rangle_S$. The superscript has been dropped for notational convenience. The nonadiabatic transi-

Az eredmény

lower surface involved in the transition. Note that, although the correlation function in Eq. (25) is defined in terms of the trajectories of a purely classical solvent, the quantization of the fast solvent modes—namely the librations—are included in the final formula (24) for the rate by means of a semiclassical symmetrization factor. In the quantum limit $\beta\hbar\langle\Omega_{mn}\rangle_S \gg 1$, this amounts to a correction by a factor of 2 with respect to a careless application of a classical limit directly in Eq. (23).[47]

Szemiklasszikus MD módszerek

A magok, melyeket közelítő módon kvantumosan reprezentálunk egy potenciálfelületen mozognak.

Legegyszerűbb módszer Heller nevéhez fűződik. Neve szemiklasszikus vagy hullámcsomag módszer. A módszerben a magok egy klasszikus potenciálfelületen mozognak (az elektronikus szabadsági fok nincs beépítve).

A módszer neve kvantum trajektória módszer, ha az elektronikus szabadsági fok is be van építve.

A Heller-féle hullámcsomag-módszer

Célja: klasszikus leírás hibáinak korrekciója, amellett, hogy a klasszikus mechanika egyszerű implementációját megtartja. *Alapelve:* mivel a magok nehezek, a kvantumeffektusokat ezért alapvetően a klasszikus mozgás korrekciójaként kezeljük.

Alapötlet: Heller nevéhez fűződik. Gauss-hullámcsomagok használatával sikeresen számolt fotoabszorpciós spektrumot két Born-Oppenheimer felület között.

A módszer általánosítása MD szimulációkra (Singer, 1982):

A teljes hullámfüggvény szorzat alakú:

$$\psi(\underline{r},t) = \prod_{i=1}^{N} \phi_i(\underline{r}_i,t) \qquad (2/11)$$

ahol az egyes részecskékre:

$$\phi_i(\underline{r},t) = \exp\left\{ \frac{i}{\hbar} a_i(t) \left|\underline{r}_i - \underline{r}_i(t)\right|^2 + \underline{p}_i(t) \left|\underline{r}_i - \underline{r}_i(t)\right| + b_i(t) \right\} \qquad (2/12)$$

ahol $a_i(t)$, $b_i(t)$, $\underline{r}_i(t)$, $\underline{p}_i(t)$ paraméterek.

$\underline{r}_i(t)$ a hullámcsomag közepét (várható értékét) jelenti, hasonlóan a $\underline{p}_i(t)$ pedig a hullámcsomag impulzusának várható értékét:

$$\underline{r}_i(t) = \langle \phi_i(\underline{r}_i,t) | \underline{r}_i | \phi_i(\underline{r}_i,t) \rangle \tag{2/13}$$

és

$$\underline{p}_i(t) = \langle \phi_i(\underline{r}_i,t) | \frac{\hbar}{i} \nabla_{\underline{r}_i} | \phi_i(\underline{r}_i,t) \rangle \tag{2/14}$$

$a_i(t)$ és $b_i(t)$ komplex számok, amelyek időbeli fejlődését az időfüggő Schrödinger-egyenlet szabja meg.

Időbeli evolúció:

Bevezetünk egy egytest potenciált (feltételezve valamilyen formájú additív kéttest potenciál létezését)

$$v_i(\underline{r}_i,t) = \sum_j \langle \phi_j(\underline{r}_j,t) | v(\underline{r}_i - \underline{r}_j) | \phi_j(\underline{r}_j,t) \rangle \tag{2/15}$$

Az egytest potenciál bevezetésének oka: így szeparálhatóvá válnak az egyrészecske Schrödinger egyenletek!

A hullámfüggvény minden Gauss-csomagjára fenn kell állnia az időfüggő Schrödinger-egyenletnek:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi_i(\underline{r}_i,t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \phi_i(\underline{r}_i,t) + v_i(\underline{r}_i,t)\phi_i(\underline{r}_i,t) = H_i \phi_i(\underline{r}_i,t) \tag{2/16}$$

Az időfüggő Schrödinger egyenlet variációs elv szerinti felírása (Dirac-Frenkel-McLachlan egyenlet):

A $\int d\underline{r} \left| i\hbar \dot{\psi} - H\psi \right|^2$ funkcionál minimumát keressük a $\dot{\psi}$ variációiban, azaz a paraméterek időszerinti deriváltjainak megfelelően.

A variációszámítás a $a_i(t)$, $b_i(t)$, $\underline{r}_i(t)$, $\underline{p}_i(t)$ paraméterek időbeli fejlődéséhez vezet (mozgásegyenlet).

$$\dot{\underline{r}}_i(t) = \underline{p}_i(t)/m \tag{2/17}$$

$$\dot{\underline{p}}_i(t) = -\langle \phi_i(\underline{r}_i,t) | \nabla_{\underline{r}_i} \underline{v}_i(\underline{r}_i,t) | \phi_i(\underline{r}_i,t) \rangle \tag{2/18}$$

$$a_i(t) = \ldots$$

$$b_i(t) = \ldots$$

Előny: a hullámcsomagok a klasszikus trajektória mentén haladnak, de a trajektória Dirac δ-függvény jellege megszűnik, így nem sérti a Heisenberg-féle határozatlansági relációt.

Eredeti feltételezése: a Gauss-csomagok nem változtatják a szélességüket – ez a feltételezése beépíthető az általános formalizmusba is (FGA, Frozen Gaussian Approximation).

A potenciál (pl. Ne-Ne párpotenciál):

$$v_i(\underline{r}_i,t) = \sum_l \int v_{il}(\underline{r}_i - \underline{r}_l)\varphi_l^*(\underline{r}_l)\varphi_l(\underline{r}_l)d\underline{r}_l \tag{2/19}$$

Megjegyzés:
(2/19)-ben realisztikus párpotenciál (pl. Lennard-Jones potenciál) szerepel. Ez azonban – szinguláris viselkedése miatt – nem jó az integrálban, ezért Gauss-függvények lineáris kombinációjával közelítik, ami viszont már jól integrálgató.

$$v_{il}^G |\underline{r}_i - \underline{r}_l| = \sum_{n=1}^{m} c_n \exp(-d_n |\underline{r}_i - \underline{r}_l|^2) \tag{2/20}$$

Példa: Mol. Phys. 57, 761, 1986.

Semiclassical many-particle dynamics with gaussian wave packets

by K. SINGER

Bourne Laboratory, Royal Holloway and Bedford New College, Egham, Surrey, TW20 0EX, England

and W. SMITH

S.E.R.C. Daresbury Laboratory, Daresbury, Warrington WA4 4AD, England

(*Received 7 May 1985 ; accepted 30 September 1985*)

A semiclassical molecular dynamics method based on the approximate variational solution of the time-dependent Schrödinger equation with gaussian wave packets [1–3] has been applied to the simulation of liquid, solid and gaseous neon. The technique is computationally stable: the wave packets do not spread and the conservation of energy is excellent. With a suitable choice of the pair potential fairly satisfactory agreement with the experimental energy and pressure is obtained. The radial distribution functions exaggerate the quantum–mechanical broadening effect. Diffusion constants are in fair agreement with experiment and lower than those of the classical Lennard-Jones liquid.

A potenciál:

Table 1. Comparison of the Lennard-Jones (12-6) potential for neon with a three-te gaussian approximation. $V(r)$, Lennard-Jones potential given in table 1; $W(r)$, three-term gaussian approximation (equation (22)).

r/σ	$N_A V(r)/J$	$N_A W(r)/J$	r/σ	$N_A V(r)/J$	$N_A W(r)/J$
0·92	1310	1304	1·75	−41·1	−41·2
0·95	599·9	604·7	1·80	−34·9	−34·9
1·00	0·0000	−0·020	1·85	−29·8	−29·7
1·05	−231·7	−235·9	1·90	−25·5	−25·4
1·10	−300·8	−302·1	1·95	−21·9	−21·8
1·15	−300·3	−298·5	2·00	−18·8	−18·8
1·20	−272·6	−269·5	2·05	−16·3	−16·3
1·25	−236·7	−234·0	2·10	−14·1	−14·2
1·30	−201·0	−199·5	2·15	−12·3	−12·5
1·35	−168·7	−168·4	2·20	−10·7	−10·9
1·40	−140·9	−141·4	2·25	−9·4	−9·6
1·45	−117·5	−118·5	2·30	−8·2	−8·5
1·50	−98·0	−99·1	2·35	−7·2	−7·5
1·55	−81·9	−82·8	2·40	−6·4	−6·6
1·60	−68·6	−69·3	2·45	−5·6	−5·9
1·65	−57·6	−56·1	2·50	−5·0	−5·2
1·70	−48·6	−48·8			

N_A = Avogadro's number.

Termodinamika:

Table 3. Thermodynamic properties.

	V_m ml mol^{-1}	$\langle T \rangle$ K	$\langle$PE$\rangle$ kJ mol^{-1}	$\langle$KE$\rangle$ kJ mol^{-1}	$\langle E \rangle$ kJ mol^{-1}	$\langle p \rangle$ Mpa	$\langle x^2 \rangle$ 10^{-22} m^2
WAL1	16·20	25·2	−1·79	0·64	−1·15	−10·8	2·2
CLJ	16·20	25·2	−1·80	0·31	−1·49	−13·5	—
EXP	16·20	25·2	—	—	−1·26	1·7	—
WAL2	18·0	34·3	−1·56	0·74	−0·82	−0·2	2·4
CLJ	18·0	34·3	−1·57	0·43	−1·14	−1·4	—
EXP	18·0	34·3	—	—	−0·97	6·6	—
WAS1	13·0	20·8	−2·35	0·65	−1·69	2·1	2·0
EXP	13·7	20·8	—	—	−1·76	0·0	—
WAG1	721·0	28·6	−0·09	0·42	0·33	0·3	13·4
CLJ	721·0	28·6	−0·06	0·36	0·29	0·3	—
WUAL1	16·16	24·8	−1·81	0·74	−1·06	−29·8	3·2
CLJ	16·16	24·8	−1·80	0·31	−1·49	−13·2	—
EXP	16·16	24·8	—	—	−1·28	0·9	—
WBL1	16·16	24·8	−1·98	0·67	−1·31	−3·6	2·1
CLJ	16·16	24·8	−1·80	0·31	−1·49	−13·2	—
EXP	16·16	24·8	—	—	−1·28	0·9	—
WBL2	18·0	33·0	−1·72	0·75	−0·98	−0·2	2·2
CLS	18·0	33·0	−1·59	0·41	−1·18	−4·4	—
EXP	18·0	33·0	—	—	−0·99	3·8	—
WBS1	13·7	20·1	−2·45	0·66	−1·79	6·2	1·8
EXP	13·7	20·1	—	—	−1·78	0·0	—

WA . ., WB . .: GWP-simulations with potentials determined according to method (**A**) and (**B**) respectively.
L = liquid, S = solid, G = gas.
Columns 4–8: potential energy, kinetic energy, total energy, pressure, WP-width.
The pair potentials in the (**A**)-simulations correspond to these widths.

Szerkezet:

Semiclassical dynamics 771

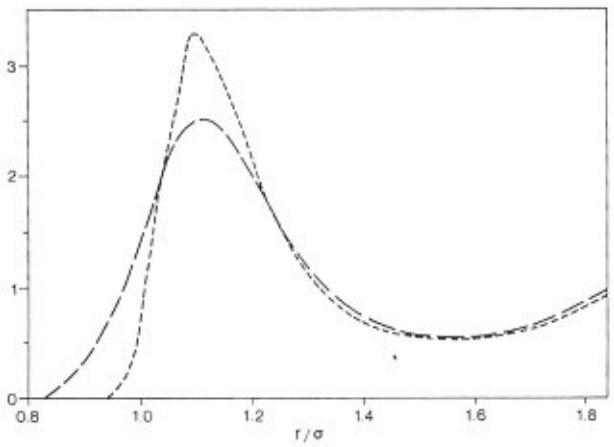

Figure 2. Radial distribution functions: ----, centre–centre; ———, WP–WP for WBL1 (V_m = 16·16 ml, T = 24·8 K). Abscissae in figures 2–5: r/σ.

Transzport tulajdonságok: diffúziós együttható

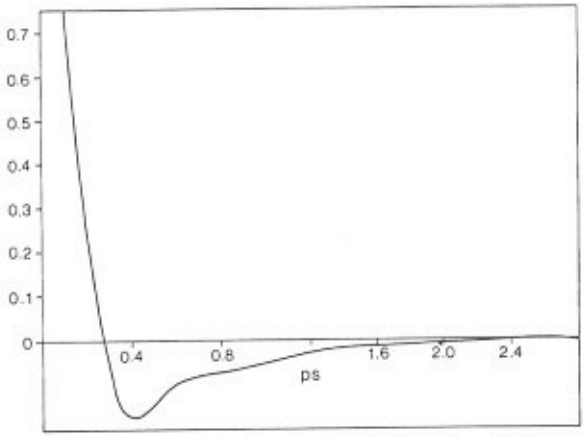

Figure 6. Velocity autocorrelation function for WBL1 ($V_m = 16{\cdot}16$, $T = 24{\cdot}8$ K).

by integration of the centre of mass velocity autocorrelation function

$$D = \lim_{t \to \infty} \frac{1}{3} \int_0^t \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(t')\, dt'.$$

In table 4, these D-values are compared with self diffusion constants derived from the experimental data of Bewilogua *et al.* [19] and with those for the classical L–J liquid obtained from the interpolation formula of Heyes [20]. The classically and semiclassically simulated values are respectively higher and lower than the experimental ones (with one exception). In view of the margins of error a detailed comparison does not seem justified. It is nevertheless probable that the diffusion constants obtained with the (**B**) potential are too low.

Table 4. Self diffusion constants.

	V_m ml/mol	T K	D_{WP} 10^{-9} m²/s	D_{CLJ} 10^{-9} m²/s	D_{EXP} 10^{-9} m²/s
WAL1	16·20	25·2	1·16	1·31	0·93 ± 0·1
WAL2	18·0	34·3	2·60	3·01	2·77 ± 0·2
WAG1	721·0	28·6	182·0	216·0	—
WBL1	16·16	24·8	0·62	0·86	0·83 ± 0·1
WBL2	18·0	33·0	2·08	2·64	2·35 ± 0·2