A MOLEKULADINAMIKAI MÓDSZEREK SZISZTEMATIKUS TÁRGYALÁSA: KLASSZIKUS DINAMIKA A PRIORI KORREKCIÓJA 2.

EHRENFEST MD (TD-SCF MÓDSZER): Q/C-TD-SCF MÓDSZER

Legegyszerűbb esete: klasszikus magok + kvantummechanikailag kezelt elektronok: Q/C-TD-SCF módszer

Emlékeztető: kiút a dimenzionalitási szűk kereszmetszet csapdájából, a Schrödinger egyenlet szimuláció közben történő „on-the-fly" megoldásával.

Mozgásegyenletek:

$$M_I \ddot{R}_I(t) = -\nabla_I \int d\underline{r} \psi^* \widehat{H}_e \psi = -\nabla_I \langle \psi | \widehat{H}_e | \psi \rangle = -\nabla_I \langle H_e \rangle = -\nabla_I V_e^{eff}$$

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{dt} = \left\{ -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{n-e}(\underline{r}, \underline{R}(t)) \right\} \psi = H_e \psi$$

- az időfüggő Schrödinger egyenletet kell megoldani!
- csatolt egyenletek a nukleáris és az elektronikus szabadsági fokokra
- SCF módon kell megoldani (időfüggő Schrödinger-egyenlet és Newton-egyenlet iterációjával)

Menete

- $\psi(t=0)$, $\mathbf{R}(t=0)$

- kezdeti $\mathbf{R}^{\circ}(0, t_1)$ trajektória a magokra a Newton-egyenletekből

- a trajektória megadja az elektronikus Hamilton-operátor időfüggésének becslését a $(0, t_1)$ intervallumon.

- A $(0, t_1)$ trajektóriát felbontjuk n db kisebb lépésre:

    - Lineáris feltételezéssel, az első kicsiny nukleáris trajektóriarész mellett megoldjuk az időfüggő Schrödinger-egyenletet a $(0, t_1/n)$ időintervallumra
    - A hullámfüggvény által a t_1/n időpillanatban generált erő a $(t_1/ n, 2t_1/n)$ intevallumra meghatározza a Newton erőt. Kiszámoljuk a nukleáris trajektóriát a $(t_1/ n, 2t_1/n)$ intervallumra.
    - Megoldjuk a Schrödinger-egyenletet $(t_1/ n, 2t_1/n)$ intevallumra.
    - …
    - Eljutunk a $((n-1)t_1/ n, t_1)$ intervallumhoz.
    - Összehasonlítjuk a kiindulási $\mathbf{R}^0(0, t_1)$ trajektóriát az így kapott $\mathbf{R}^1(0, t_1)$ trajektóriával.
    - SCF kell megoldani az időbeli propagációt a nukleáris trajektóriára.

- $\psi(t=t_1)$, $\mathbf{R}(t= t_1)$

Fontos tulajdonság: „mean-field”, azaz átlagtér-elmélet

Legyen

$$\psi(\underline{r},t)=\sum_{k=0}^{\infty}c_k(t)\psi_k(\underline{r};\underline{R}(t)),$$

azaz a rendszer hullámfüggvényét fejtsük sorba az adott időpillanatban a megfelelő $\underline{R}$ koordinátáknak megfelelő stacionárius hullámfüggvények lineáris kombinációjaként. Ezt az egyenletet beírva a fenti mozgásegyenletekbe a lineáris koefficiensek dinamikáját kapjuk.

Ezek szerint:

$$M_I\ddot{R}_I(t)=-\sum_k\left|c_k(t)\right|^2\nabla_I E_k-\sum_{k,l}c_k^*(t)c_l(t)\left(E_k-E_l\right)\cdot\left\langle\psi_k\middle|\nabla_I\middle|\psi_l\right\rangle$$
$$i\hbar\dot{c}_k(t)=c_k(t)E_k-i\hbar\sum_{I,l}c_l(t)\dot{\underline{R}}_I(t)\left\langle\psi_k\middle|\nabla_I\middle|\psi_l\right\rangle$$

Ha $c_k(t=0)=1$ feltételezéséből indulunk is ki (egy adott stacionárius elektronállapotból), mivel az elektronikus Hamilton-operátor időfüggő, a rendszer hullámfüggvénye előbb-utóbb a különböző stacionárius függvények keverékévé, lineáris kombinációjává válik.

↓

Ebben a formalizmusban c_k-k (pontosabban $\left|c_k\right|^2$) adják meg annak a valószínűségét, hogy az adott pillanatban történt-e elektronátmenet. Ez tehát nem-adiabatikus dinamika.

Az elektronátmenet valószínűségét a

$$T_{\beta\alpha}=\left\langle\beta\middle|\psi_\alpha(t_1)\right\rangle=\left|c_\beta\right|^2$$

átmeneti valószínűség adja meg.

(Figyelem: továbbra is a Born-Oppenheimer szeparáció által diktált képben vagyunk!)

↓

A mozgásegyenletekből látszik, hogy akkor történik elektronátmenet ha $\dot{\underline{R}}_I$, a molekulák sebessége és $\langle \psi_k | \nabla_I | \psi_l \rangle$, az ún. nem-adiabatikus csatolási vektor nagy!

$$\downarrow$$

Mivel $\langle \psi_k | \nabla_I | \psi_l \rangle \sim \frac{1}{E_k - E_l}$, ha a betöltött és a betöltetlen állapotok energiaszintjei közötti különbség kicsi, akkor nagy a nem-adiabatikus átmenet valószínűsége!

$$\downarrow$$

Vegyük észre: ha $E_k - E_l$ nagy, akkor a dinamika gyakorlatilag a Born-Oppenheimer dinamikává egyszerűsödik!

Tételezzük fel, hogy egy rövid ideig létrejönnek az elektronikus átmenet feltételei, majd megszűnnek. (A rendszer egy rövid ideig a csatolási régióban tartózkodik). Ha egy ideig közel vannak egymáshoz a betöltött és a betöltetlen állapotok, akkor bizonyos valószínűséggel lehetséges lesz az elektronikus átmenet. Ekkor viszont az effektív potenciál megváltozik:

$$V_e^{eff} = \langle \psi(r,t) | \hat{H}_e | \psi(r,t) \rangle ,$$

ugyanis $\psi(r,t)$ legalább két állapot keverékévé válik. Ezért:

$$V_e^{eff} = |c_1|^2 E_1 + |c_2|^2 E_2$$

Így az effektív potenciál átlagos potenciál, a két adiabatikus felület közötti átlagos (nem valós) potenciál lesz, még akkor is, ha már megszűnt a csatolás!

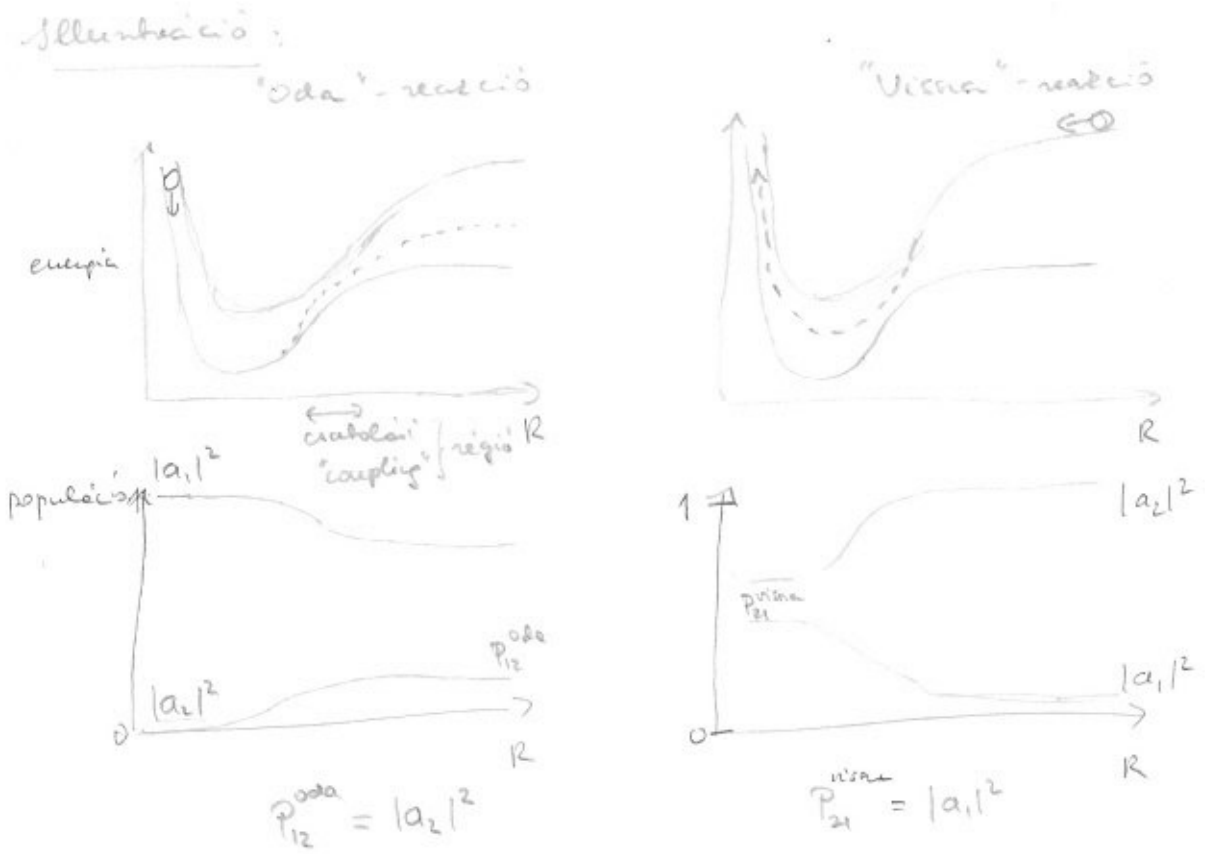
Ha a csatolás megszűnik, akkor ez az átlagos potenciál hajtja a rendszert (kvázi az adott állapotból megszűnik a további átmenet lehetősége).

Következmény: A tiszta *1* állapotból a *2* állapotba jutás valószínűsége, P_{12} nem lesz egyenlő a tiszta *2* állapotból az *1* állapotba jutás

valószínűségével P_{21}-gyel, ami a statisztikus mechanika egyik alapvetését, a mikroszkopikus reverzibilitás elvét sérti.

Egyébként a Born-Oppenheimer képpel is ellentmondásban van, mely szerint a rendszerünk vagy az egyik, vagy a másik állapotban propagálódik a csatolási régió után!

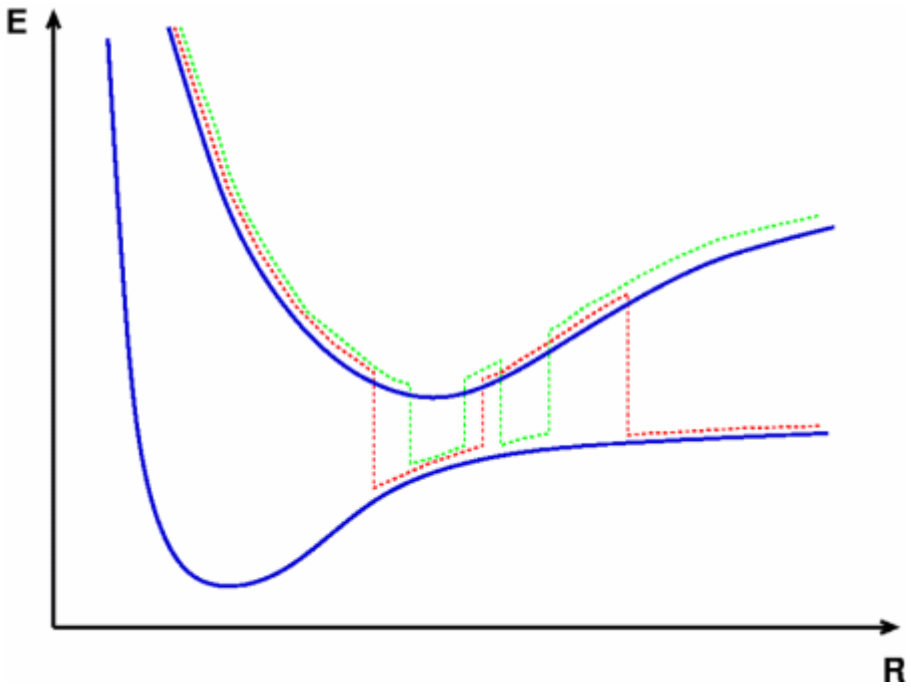
ÁBRÁK:



$$\psi(t_0) \rightarrow \psi(t_1)$$
$$\psi_2$$
$$P_{12} = |\langle \psi_2(t_1) | \psi(t_1) \rangle|^2$$

A Q/C-TD-SCF átlagtér jellegének korrekciója: felületugrási módszerek

A sztochasztikus felületugrási módszerek (surface-hopping) lényege: a csatolási régió után sztochasztikus algoritmusokkal el kell dönteni, hogy a trajektória melyik felületen haladjon tovább (Monte Carlo-típusú módszer).



→ a $|c_k|^2$ koefficienseket minden lépésben össze kell hasonlítani egy [0, 1] intervallumba eső random számmal.

→ az összehasonlítás alapján el kell dönteni, melyik adiabatikus felületen haladjon a rendszer.

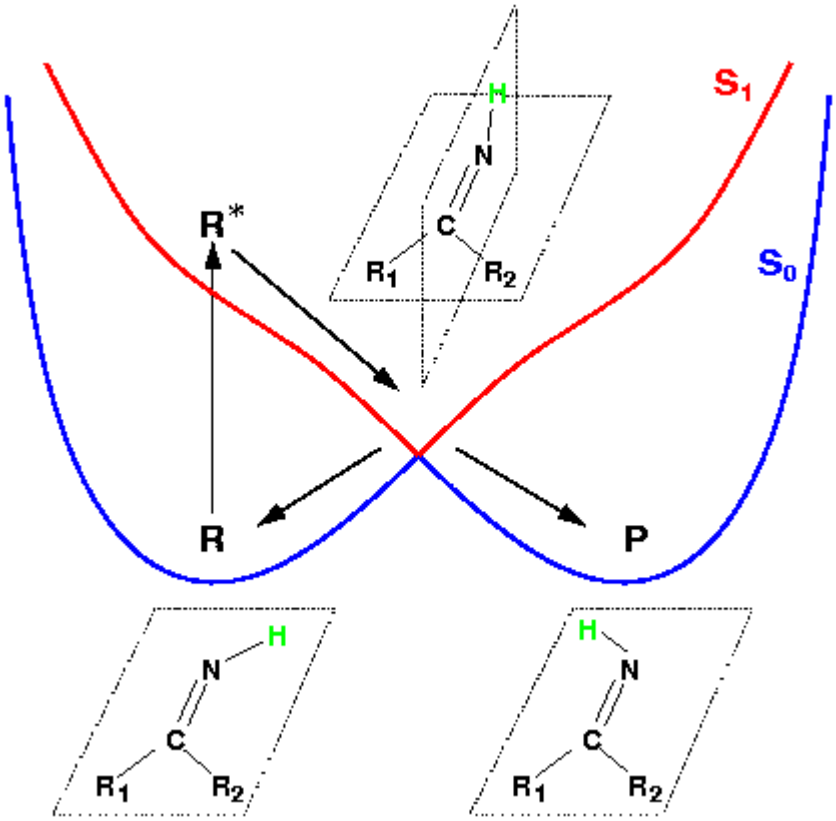
→ nagy számú trajektória kiszámítása szükséges, az átlag statisztikailag korrekt (?) lesz.

→ Problémák:
#1: az ugrás csak az erős csatolás régiójában szükséges, előtte és utána be, illetve ki kell kapcsolni az algoritmust.
Megoldás: Tully „fewest switches”.
#2: ugrás után az energiát el kell osztani a mozgási módusok között (egyébként sérül az energiamegmaradás). Megoldás (?): magok sebességének skálázásával.
#3: dekoherencia probléma

Fontos kihívás:
fáziskoherens, energia-megmaradást biztosító, reális Born-Oppenheimer potenciálfelületeken propagálódó QMD megalkotása.

Példa

Formaldimin izomerizációja fotogerjesztés után
N. L. Doltsinis and D. Marx,
Nonadiabatic Car-Parrinello Molecular Dynamics,
Phys. Rev. Lett. **88**, 166402 (2002).



TDH, MC-TD-SCF

Kézenfekvő megoldás: **mindent** kvantumosan kell kezelni!

1. Visszatérés a TD-SCF egyenletekhez.
2. Mind a nukleáris, mind az elektronikus szabadsági fokot kvantummechanikailag, azaz hullámfüggvénnyel írjuk le.
3. Ezen a ponton vezethetőek be közelítések:

   i) írjuk fel a nukleáris hullámfüggvényt egyrészecske függvények egyszerű szorzataként: TDH-módszer (time-dependent Hartree), vagy TD-SCF módszer

   ii) írjuk fel a nukleáris hullámfüggvényt egyrészecske függvények szorzatainak lineáris kombinációjaként: MC-TDH, vagy MC-TD-SCF

   iii) Az elektronikus szabadsági fok kezelésére is két mód kínálkozik:

   - a nukleáris dinamika egy egyszerű Born-Oppenheimer potenciálfelületen történik
   - a nukleáris dinamika lejátszódása közben lehetőség van elektronikus átmenetekre is, több elektronikus potenciálfelület is részt vesz a dinamikában!

Alkalmazás:

– ütközések dinamikája
– intramolekuláris dinamika
– elektronspekrum számítása
– molekulák disszociációja

TDHF GYAKORLATI MEGVALÓSÍTÁSA

Öt alapvető lépés (kérdés):

1. reprezentáció
2. iniciálás
3. Hamilton-operátor felépítése és hatása
4. időbeli propagáció
5. eredmények analízise

Reprezentáció

– Két dolgot kell reprezentálni:
  1. a rendszer állapota
  2. operátorok, amelyek a rendszer fizikai mennyiségeinek felelnek meg

  – Klasszikus rendszerek:
    1. a fázistér egy pontja reprezentálja a rendszert
    2. az ebből a pontból induló trajektória leírja a rendszer időbeli viselkedését
    3. ez egy lokális pont-reprezentáció

  – Kvantumos rendszerek:
    1. a minimális térfogat, amelybe a fizikai rendszer lokalizálható h^D, ahol D a szabadsági fokok száma. Ez a Heisenberg-féle határozatlansági elvből következik. Ez diszkretizációt sugall!
    2. a térfogatelem felső határát nem lehet definiálni
    3. nem lokális rendszerek

Reprezentáció elmélet: a nem-lokális rendszer reprezentációjának elmélete, ami egy olyan algoritmust biztosít, amely lehetővé teszi a rendszerre jellemző fizikai mennyiségek kinyerését.

A hullámfüggvény és az operátorok reprezentációja az ún. kollokációs módszerrel történik (alternatív elnevezése diszkrét változó reprezentáció, DVR)

Kollokációs séma fő jellemzői

→ közelítsük ψ(x)-et:

$$\psi(x) = \sum_{n=0}^{N-1} a_n g_n(x)$$

alakban, sorba fejtve, ahol $g_n(x)$ analitikus függvények.

→ hogyan határozzuk meg a_n-eket?

↓

N db gridponthoz illesztve

$$\psi(x_j) \equiv \sum_{n=0}^{N-1} a_n g_n(x_j)$$

j=0,..N-1 gridpontok, rácspontok vagy kollokációs pontok

Másképpen:

$$\underline{\psi} = \underline{\underline{G}}\,\underline{a}$$

Ez egy csatolt lineáris egyenletrendszerrel ekvivalens.
Ha az egyenletek lineárisan függetlenek:

$$\underline{a} = \underline{\underline{G}}^{-1}\underline{\psi}$$

→ két függvény skaláris szorzata:

$$\psi(x) = \sum_{n=0}^{N-1} a_n g_n(x) \quad \text{és} \quad \varphi(x) = \sum_{m=0}^{N-1} b_m g_m(x)$$

akkor

$\langle \psi(x) | \varphi(x) \rangle = \sum_{n,m} a_n b_m S_{nm}$, ahol $S_{nm} = \int g_n(x) g_m(x) dx$,

vagy a rácspontokon

$\langle \psi(x_j) | \varphi(x_j) \rangle = \sum_{n,m} a_n b_m S_{nm}$, ahol $S_{nm} = \sum_j g_n(x_j) g_m(x_j)$

→ operátorok: $-i\hbar \dfrac{\partial}{\partial x}$

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\psi(x) \approx -i\hbar\sum_{n=0}^{N-1} a_n \frac{\partial}{\partial x} g_n(x)$$

$$\downarrow$$

gridpontokon, használva az illesztett függvényt

$$\downarrow$$

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\psi(x_j) = -i\hbar\sum_{n=0}^{N-1} a_n \frac{\partial}{\partial x} g_n(x_j)$$

→ két fő tulajdonság:

→ rácspontokon vett értékekekkel reprezentálódik a függvény
→ másrészt a függvényrendszer globális jellemzést ad

→ legegyszerűbb eset:

$$g_n(x) = A\exp(-(x - x_n)^2 / 2\sigma^2)$$

elosztott Gauss-függvények módszere

Ortogonális kollokációs sémák

→ A módszer egyszerűsödik az ortogonális kollokációs sémában:

$$\sum_n g_n(x_i) g_n(x_j) = \delta_{ij}$$

$$\downarrow$$

ez lehetővé teszi a közvetlen inverziót

$$\downarrow$$

$$a_n = \sum_j \psi(x_j) g_n(x_j)$$

→ Speciális esete a Fourier módszer:

$$g_n(x) = \exp(i2\pi kx / L)$$

Előnye: numerikusan könnyű kezelni!

→ A Fourier módszerben tehát:

$$\psi(x_j) = \sum_{k=(-N/2-1)}^{N/2} a_k \exp(i2\pi kx_j / L)$$

L a vizsgált intervallum hossza, x_j pedig a rácspont koordinátája

→ A Fourier módszer periódikus megoldásokat szolgáltat.

→ Diszkrét Fourier-sorfejtés, a_k pedig a sorfejtés koefficiense, megoldható FFT-vel!

$$a_k = \sum_{j=0}^{N-1} \psi(x_j) \exp(-i2\pi kx_j / L)$$

Vegyük észre, hogy a_k reprezentálja a hullámfüggvényt a p vagy k-térben.

Operátorok hatása

→ Legfontosabb a Hamilton operátor!

$$\hat{H}\psi(x_j) = \hat{T}\psi(x_j) + \hat{V}\psi(x_j)$$

→ $\hat{V}\psi(x_j) = V(x_j)\psi(x_j)$ lokális operátor a koordináta térben

→ $\hat{T}\psi(x_j) = ?$ nem-lokális operátor a koordináta térben, általában nem írható fel $\hat{T}\psi(x_j) = T(x_j)\psi(x_j)$ alakban. Ez ekvivalens azzal a kijelentéssel, hogy a kinetikus energia operátora nem diagonális a koordináta-térben!

→ a kinetikus energia operátor lokális az impulzustérben, ami azt jelenti, hogy szorzóoperátor!

→ Operátorokkal történő műveleteket abban a térben végezzük el, ahol az operátor lokális!

Ezért:

$$\hat{H}\psi(x_j) = T^{-1}\frac{\hbar^2 k^2}{2m}T\psi(x_j) + \hat{V}\psi(x_j),$$

ahol T a Fourier-transzformációt jelenti!
Így $T\psi(x_j)$ az a_k koefficienseket eredményezi, s ezen koefficienseket szorozzuk az impulzus-térben, majd az eredményt inverz Fourier-transzformáljuk a valós térbe.

→ $\hat{H}\psi(x_j)$ már alkalmas a számításokra, hiszen ez a tag szerepel az időfüggő Schrödinger egyenlet egyik oldalán!

Időbeli propagálás: az időfüggő Schrödinger-egyenlet integrálása

A propagáció módszerei:

- Másodrendű differencia módszer (SOD módszer)
- Felbontott operátor (SO, split operator) módszer
- Lánczos-propagáció
- Csebisev-propagáció

Másodrendű differencia módszer (SOD módszer)

$$\frac{\partial \psi^n}{dt}(\underline{r}) = \frac{\psi^{n+1}(\underline{r}) - \psi^{n-1}(\underline{r})}{2\Delta t}$$

ψ^0-ból ψ^1 : ez az első lépés. Egy olyan módszer segítségével történik, ami csak egyetlen kiindulási pontot igényel (pl. az Euler-módszer vagy a másodrendű Runge-Kutta módszer).

Bonyolultabb módszereknél szükség van a kvantum propagátorra.

$$\frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar}\hat{H}|\psi(t)\rangle$$

$|\psi(t)\rangle$ -t kifejtjük a stacionárius megoldás függvények bázisán:

$$\hat{H}|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle$$

φ_n-ek bázist alkotnak, kielégítik a teljességi relációt és ortonormálisak:

$$\sum_n |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n| = 1 \qquad \text{és} \qquad \langle\varphi_n|\varphi_{n'}\rangle = \delta_{nn'}$$

$$|\varphi(t)\rangle = \sum_n |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|\psi(t)\rangle$$

ezt helyettesítsük be az időfüggő Schrödinger-egyenletbe és balról szorozzuk $\langle\varphi_n|$ -nel:

$$\frac{d}{dt}\langle\varphi_n|\psi(t)\rangle = -\frac{i}{\hbar}E_n\langle\varphi_n|\psi(t)\rangle$$

Megoldásai:

$$\langle\varphi_n|\psi(t)\rangle = \exp\left[-\frac{i}{\hbar}E_n\left(t-t_0\right)\right]\langle\varphi_n|\psi(t_0)\rangle\ ,$$

vagy

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n \exp\left[-\frac{i}{\hbar}E_n\left(t-t_0\right)\right]|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|\psi(t_0)\rangle\ .$$

Definiáljuk a kvantum propagátort a következő módon:

$$|\psi(t)\rangle \equiv U(t,t_0)|\psi(t_0)\rangle\ ,$$

ahol

$$U\left(t,t_0\right) = \sum_n |\varphi_n\rangle \exp\left[-\frac{i}{\hbar}E_n\left(t-t_0\right)\right]\langle\varphi_n|$$

Ez az $U(t, t_0)$ a stacionárius megoldás függvények bázisán felírt propagátor.

A propagátor reprezentáció-független, általános formulája:

$$U\left(t,t_0\right) = \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\widehat{H}\left(t-t_0\right)\right]$$

Időfüggő Hamilton-operátor esetén a kép sokkal bonyolultabb, ugyanis szükség van az ún. időrendező operátorra is!

Időfüggetlen Hamilton-operátor esetén az „időrendező” operátor elhagyható.

SO módszer

A propagátor, mint operátor reprezentációját végzi el, egy szimmetrikus dekompozíció felhasználásával:

$$U(t,t_0) = \exp\left[-i\widehat{H}\Delta t/\hbar\right]$$
$$= \exp\left[-i\frac{\widehat{p^2}}{2m}\Delta t/2\hbar\right]\exp\left[-i\widehat{V}\Delta t/2\hbar\right]\exp\left[-i\widehat{V}\Delta t/2\hbar\right]\exp\left[-i\frac{\widehat{p^2}}{2m}\Delta t/2\hbar\right]$$

Mindegyik operátort a maga lokális reprezentációjában hajtjuk végre.

Összehasonlítás CP-MD és BO-MD-vel:

- EMD, CP: nem a minimális várható érték szolgáltatja az erőt, nem stacionárius felületen vagyunk
- B-O minimalizálás minden lépésben, azonban a H-F nem igaz, és az energiamegmaradás veszélyben van

EMD: propagálás felel az időbeli fejlődésért, a pályák ortonormáltak maradnak
CP: az ortonormáltságot extra kényszer formájában vezetjük be (enélkül a hullámfüggvény nem őrizné meg a normáltságát)

Időskálák: EMD: 10^{-16} s CP: 10^{-15} s

ÚT-INTEGRÁL MÓDSZER (PIMD, PIMC)

Kvantum statisztikus mechanika

Legfontosabb alapfogalma a sűrűség mátrix operátor (ρ):

$$\rho = \sum_{\alpha} |\alpha\rangle p_{\alpha} \langle\alpha|$$

ahol $|\alpha\rangle$ az állapot, p_α pedig az állapot megvalósulásának valószínűsége. A sűrűség mátrix operátor egy statisztikus operátor.

Bevezetésének indoka: makroszopikus test nem kezelhető egzakt kvantummechanikával (ahogy klasszikussal mechanikával sem), statisztikai kezelés szükséges (gondoljunk a sokaságokra!).

Néhány tulajdonsága:

1. $\mathrm{Tr}\rho = 1$

2. K dinamikus változó várható értéke egy sokaságban (melyet makroszkopikus állapotjelzőkkel jellemzünk):

$$\langle K \rangle = \mathrm{Tr}\rho \cdot K$$

3. Időfüggés: $i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\left[\hat{\rho}, \hat{H}\right]$

4. Formája kanonikus sokaságon:

$$\rho = \frac{1}{Q} \exp[-\beta H] \quad ,$$

és mivel $\mathrm{Tr}\rho = 1$

$$Q = \mathrm{Tr}\left(\exp(-\beta H)\right)$$

5. Normalizáció az $|\mathbf{r}\rangle$ bázisán:

$$\mathrm{Tr}\left(\rho'(\underline{r},\underline{r}';\beta)\right) = \int d\underline{r}\rho'(\underline{r},\underline{r};\beta) = \int d\underline{r} \langle \underline{r} | \exp(-\beta H) | \underline{r} \rangle$$

Ez a kvantum partíciós függvény (állapotösszeg).

6. ρ kielégíti a Bloch-egyenletet, amely szerint:

$$\frac{\partial \rho}{\partial \beta} = -\hat{H}\rho$$

$$\downarrow$$

Hasonlítsuk ezt az időfüggő Schrödinger-egyenlethez!

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{dt} = \widehat{H}\psi$$

$$\downarrow$$

Megoldások izomorf egyenletekhez vezetnek:

$$\rho = \exp\left(-\beta \hat{H}\right) \qquad U(t) = \exp\left(-i\widehat{H}t/\hbar\right) = \exp\left(-\tau \widehat{H}\right)$$

ahol $\tau = \frac{it}{\hbar}$

Analógia ρ és $U(t)$, a kvantum-propagátor között!

A $\beta \leftrightarrow \tau = \frac{it}{\hbar}$ áttérés „váltja át” az izomorf egyenleteket!

Az út-integrál módszer formalizmusa

Induljunk ki az egyrészecske partíciós függvényből, és osszuk fel az exponenciálist P szeletre (egyetlen részecskével dolgozunk):

$$Q_{NVT}(\beta)=\int d\underline{r}\langle\underline{r}|\exp(-\beta H)|\underline{r}\rangle=\int d\underline{r}_1\langle\underline{r}_1|\exp(-\beta H/P)...\exp(-\beta H/P)...|\underline{r}_1\rangle$$

Az egységfelbontás ($1=\int d\underline{r}_i|\underline{r}_i\rangle\langle\underline{r}_i|$) beillesztésével:

$$Q_{NVT}(\beta)=\int d\underline{r}_1 d\underline{r}_2...d\underline{r}_P\langle\underline{r}_1|\exp(-\beta H/P)|\underline{r}_2\rangle\langle\underline{r}_2|\exp(-\beta H/P)|\underline{r}_3\rangle...\langle\underline{r}_P|\exp(-\beta H/P)|\underline{r}_1\rangle=$$
$$=\int d\underline{r}_1 d\underline{r}_2...d\underline{r}_P\rho(\underline{r}_1,\underline{r}_2;\beta/P)\rho(\underline{r}_2,\underline{r}_3;\beta/P)...\rho(\underline{r}_P,\underline{r}_1;\beta/P)$$

Az egyenletünk bonyolultabb alakú lett, hiszen többszörös integrált kaptunk!

Vegyük észre azonban, hogy β/P magasabb hőmérsékletet jelent (vagy τ/P rövidebb időt a propagátorban). A magas hőmérsékletű határesetben megmutatható, hogy a sűrűségmátrix alakja a koordináta-reprezentációban:

$$\rho(\underline{r}_a,\underline{r}_b;\beta/P)\approx\left(\frac{Pm}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{3/2}\exp\left\{-\frac{Pm}{2\beta\hbar^2}r_{ab}^2\right\}\exp\left(-(\beta/2P)\left[V_{cl}(\underline{r}_a)+V_{cl}(\underline{r}_b)\right]\right)$$
$$=\rho_{free}\exp\left(-(\beta/2P)\left[V_{cl}(\underline{r}_a)+V_{cl}(\underline{r}_b)\right]\right)$$

ahol m a részecske (molekula) tömege, ρ_{free} a szabad részecske sűrűségmátrixa, $V_{\text{cl}}(\underline{r}_{\text{a}})$ és $V_{\text{cl}}(\underline{r}_{\text{b}})$ a molekula klasszikus potenciálja az $\underline{r}_{\text{a}}$ illetve $\underline{r}_{\text{b}}$ helyen.

Ebből az egyrészecske partíciós függvény:

$$Q_{NVT}(\beta)=\left(\frac{Pm}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{3P/2}\int d\underline{r}_1...d\underline{r}_P\exp\left\{-\frac{Pm}{2\beta\hbar^2}\left(r_{12}^2+r_{23}^2+...+r_{P1}^2\right)\right\}\exp\left\{-\frac{\beta}{P}\left(V_{cl}(\underline{r}_1)+...V_{cl}(\underline{r}_P)\right)\right\}$$

Megjegyzések:

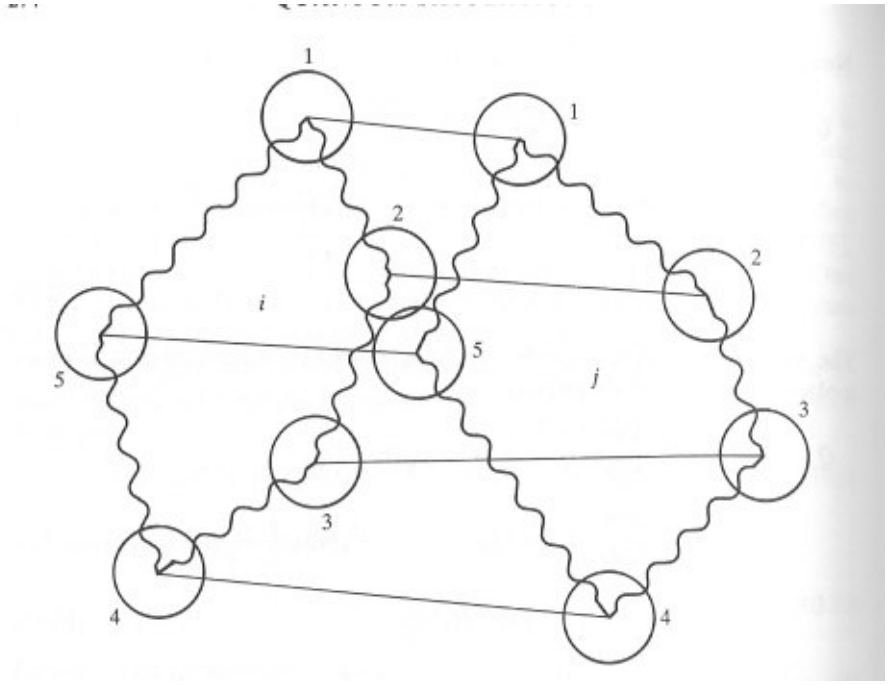
→ N atomos esetben $\frac{1}{(NP)!}\left(\frac{Pm}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{2NP/2}$ szorzótényező kell. Ekkor $\underline{r}_i$ $3N$ koordinátát jelent.

→ A rendszereket $\underline{r}_i$-vel jellemezhetjük, s az egymást követő indexű rendszerek csak kicsit különböznek egymástól. Az eltérő rendszerek potenciális energiája hozzájárul a Boltzmann-faktorhoz, de P-vel leosztva, átlagolva!

→ A rendszerek „kölcsönhatnak” az első exponenciális tagon keresztül:

Pl.: $\underline{r}_{12}^2$ az *1*-es rendszer távolságnégyzete a *2*-es rendszertől, ahol $\underline{r}_{12}^2 = \sum_{i=1}^{N} \left|\underline{r}_{i1} - \underline{r}_{i2}\right|^2$. A kölcsönhatás tehát harmonikus.

A rendszer úgy is illusztrálható, hogy NP atomból áll (N db molekula, ami egyébként P db atomból áll, és ezek az atomok egy gyűrűs polimerré vannak összekötve)



Az integrált átírjuk klasszikus konfigurációs integrál alakba:

$$Z_{NVT} = \int \exp\left(-\beta V(\underline{r})\right) d\underline{r}_{11} \ldots d\underline{r}_{NP}$$

ahol

$$V(\underline{r}) = V^{cl}(\underline{r}) + V^{qu}(\underline{r})$$

és

$$V^{cl}(\underline{r}) = \frac{1}{P}\left(V^{cl}(\underline{r}_1) + \ldots + V^{cl}(\underline{r}_P)\right) = \frac{1}{P}\sum_{a=1}^{P}\sum_{i<j}^{N} v^{cl}\left(\underline{r}_{ia} - \underline{r}_{ja}\right)$$

(kéttest kölcsönhatások feltételezésével).

$$V^{qu}(\underline{r}) = \left(\frac{Pm}{2\beta^2\hbar^2}\right)\left(\underline{r}_{12}^2 + \ldots + \underline{r}_{P1}^2\right) = \left(\frac{Pm}{2\beta^2\hbar^2}\right) \to \sum_{a=1}^{P}\sum_{i=1}^{N}\left|\underline{r}_{ia} - \underline{r}_{i(a+1)}\right|^2$$

A kinetikus hozzájárulás (az integrál előtti rész tekinthető annak), $Pm = M$ választással:

$$K = \frac{1}{2}\sum_{ia}(Pm)\left|\underline{v}_{ia}\right|^2 = \frac{1}{2}\sum_{ia}\left(\frac{\left|\underline{p}_{ia}\right|^2}{Pm}\right) = \frac{1}{2}\sum_{ia}\left(\frac{\left|\underline{p}_{ia}\right|^2}{M}\right).$$

Így:

$$Q_{NVT}(\beta) = \frac{1}{(NP)!}\left(\frac{M}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3NP}{2}} \int d\underline{r} \exp\left\{-\beta\left(V^{cl} + V^{qu}\right)\right\}$$

Emlékezzünk a klasszikus partíciós függvényre:

$$Q_{NVT}(\beta) = \frac{1}{N!}\frac{1}{h^{3N}}\int d\underline{p} \exp\left(-\beta K\right)\int d\underline{q} \exp\left(-\beta V\right)$$

$$= Q_{NVT}^{id} Q_{NVT}^{exc} = \frac{V^N}{N!}\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3N}{2}} V^{-N}\int d\underline{r} \exp\left(-\beta V\right)$$

ahol

$$\int d\underline{r} \exp\left(-\beta V\right) \equiv Z \qquad \text{és} \qquad Q_{NVT}^{id} = \frac{V^N}{N!}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3N}{2}}.$$

Gyakorlati kivitelezés

Klasszikus szimulációkra vezet.

Van N db P atomból álló polimerünk:

MC: $V(\underline{r}) = V^{cl}(\underline{r}) + V^{qu}(\underline{r})$ számítása kell az MC léptetéshez.
MD: $H = K + V$ számítható, és így MD-mozgásegyenletek generálhatók.

Tehát MC és MD mód is nyitva áll a sokaság generálásához!

Klasszikus részecskék hozzáadása szinte triviális (klasszikus atomok=polimerek egy pontba zsugorítva!), csak V^{cl} számítása szükséges.

MD: fiktív dinamika, így időfüggő tulajdonságok kinyerése nem lehetséges
A módszer $P \to \infty$ esetén a Feynman-útintegrálba megy át, ami viszont egzakt!

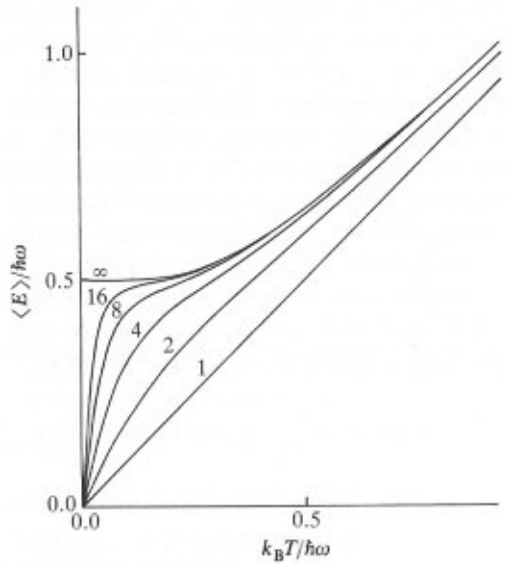


Fig. 10.2 The average energy of the path-integral approximation to the quantum harmonic oscillator of frequency ω as a function of temperature. We give the results for various values of P, the number of 'atoms' in the ring polymer. $P = 1$ is the classical result, and $P \to \infty$ is the quantum mechanical limit.

Hátrány: szemiklasszikus módszer, így csak a magas hőmérsékletű limitben ad korrekt eredményt

KVANTUM MC MÓDSZEREK

1. Diffúzió MC

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi$$

$s = \frac{it}{\hbar}$ bevezetésével: $$-\frac{\partial \psi(\underline{r}, s)}{\partial s} = \left(-D\nabla_r^2 + V(\underline{r}) - E_T\right)\psi(\underline{r}, s)$$

ahol $D = -\frac{\hbar^2}{2m}$, E_T az energia zéruspontja (konstans)

A diffúziós egyenlet megoldása Green-függvény módszerrel történik, klasszikus diffúziós folyamat szimulálásával.

2. Variációs MC

az energia várható értékének számításán alapszik

$$\langle E \rangle = \frac{\langle \psi_\alpha | \widehat{H} | \psi_\alpha \rangle}{\langle \psi_\alpha | \psi_\alpha \rangle}$$

α variációs elv szerinti optimalizálása történik MC módszerrel