Molekuláris dinamika: közelítések

Csoportosítás (cél a szemléltetés)

Három fő irány:

→ Coupled-Channel módszerek
fizikusok! Mindenféle ütközésre:

- atom-elektron
- atom-neutron
- atom-atom (magfizika!)
- elektron-rácshiba

Kémikusok: inkább az időfüggő Schrödinger egyenletből származó módszerek!

→ „valós időt” szimuláló módszerek
→ „fiktív időt” szimuláló módszerek

Valós idejű módszerek

→ kiindulás a teljes időfüggő (magok + elektronok) Schrödinger egyenletből

↓

hfv. szeparálása magkoordinátáktól és elektronikus koordinátáktól függő részre

↓

TD-SCF egyenletek: csatolt diff. egy. rendszer a nukleáris és az elektronikus koordinátákra (egy-determináns és multikonfigurációs módszerek)

↓

atommagok hullámfüggvényeinek klasszikus közelítése: Ehrenfest MD vagy Q/C-TD-SCF (elektronokra vonatkozó időfüggő Schrödinger egyenlet megoldása a klasszikus magok terében)

↓

speciális esete: Born-Oppenheimer MD (ha alapállapotú potenciál felületen zajlik a nukleáris evolúció {ez mit is jelent} és a gerjesztett állapotok messze vannak: időfüggetlen Schrödinger-egyenlet megoldása a pillanatszerű (klasszikus) magkonfiguráció felett.

↓

Potenciálfelület előre megkonstruálható, s ezen mozgathatóak a klasszikus magok: klasszikus MD!

↓

Klasszikus MD eredményei korrigálhatóak:

→ szemiklasszikus MD (elektronikus potenciál felületen mozgó hullámcsomagok dinamikája)

→ klasszikus eredmények utólagos kvantálása

Fiktív idejű módszerek

→ Car-Parrinello MD

Fiktív Lagrange fv. definiálása, mely a kinetikus energia és a potenciális energia tagok mellett tartalmaz egy fiktív kinetikus energia tagot (pl. elektronikus hfv. lineáris koefficienseinek változási sebességéből), mely „lazán" csatolja az elektronikus és a magmozgást.

↓

Euler-Lagrange mozgásegyenletek származtathatók mindkét dinamikára, ideje valós idő, de a dinamika fiktív …

→ Útintegrál MD

A partíciós fv. Trotter faktorizációja után egy *N* atomos rendszer úgy képzelhető el, mint ami *N* db *P* atomból álló molekulából épül fel. Az atomok gyűrűs polimerré vannak összekötve egy harmonikus potenciál által. A rendszer fiktív dinamikájából termodinamikai tulajdonságok vezethetők le.

Fontos közelítések

Born-Oppenheimer közelítés

Emlékeztető:

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

A rendszer Hamilton-operátora:

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

$$V_{n-e}(\underline{r},\underline{R})=\sum_{i<j}\frac{e^2}{|r_i-r_j|}-\sum_{i,I}\frac{e^2Z_I}{|R_I-r_i|}+\sum_{I<J}\frac{e^2Z_IZ_J}{|R_I-R_J|}$$

A teljes hfv. kielégíti (stacionárius állapotra) az időfüggetlen Schrödinger-egyenletet:

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r},\mathbf{R})=E\psi(\mathbf{r},\mathbf{R})\qquad(1)$$

Fejtsük ki $\psi(\mathbf{r},\mathbf{R})$-t az elektronikus hullámfüggvények $\phi_k(\mathbf{r};\mathbf{R})$ bázisán.

$$\psi(\mathbf{r},\mathbf{R})=\sum_k\chi_k(\mathbf{R})\cdot\phi_k(\mathbf{r};\mathbf{R})$$

> $\phi_k(\mathbf{r};\mathbf{R})$: minden **R**-re van egy fv, ami csak **r**-tól függ, persze eltérő minden **R**-re.
> $\chi(\mathbf{R})$: csak **R**-től függ, lineáris koefficiensek

$\psi(\mathbf{r},\mathbf{R})$ sorfejtését a Schrödinger egyenletbe helyettesítve, majd $\phi_k^*(\mathbf{r};\mathbf{R})$-rel szorozva balról, majd az elektronikus koordináta szerint kiintegrálva:

$$\left\langle \phi_{k'}(\mathbf{r};\mathbf{R}) \middle| \hat{H} \middle| \sum_k \chi_k(\mathbf{R}) \cdot \phi_k(\mathbf{r};\mathbf{R}) \right\rangle =$$

$$\int \phi_{k'}(\mathbf{r};\mathbf{R}) \hat{H} \sum_k \chi_k(\mathbf{R}) \cdot \phi_k(\mathbf{r};\mathbf{R}) dr = ???$$

Tagonként:

(1)

$$\int \phi_{k'}(\mathbf{r};\mathbf{R}) \cdot \left(-\frac{\hbar^2}{2M_I} \right) \cdot \nabla^2_{R_I} \cdot \sum_k \chi_k(\mathbf{R}) \phi_k(\mathbf{r};\mathbf{R}) d\mathbf{r} =$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2M_I} \cdot \int \phi_{k'}(\mathbf{r};\mathbf{R}) \sum_k (\chi_k(\mathbf{R}) \nabla^2_{R_I} \phi_k(\mathbf{r};\mathbf{R})$$

$$+ 2\nabla_{R_I} \chi_k(\mathbf{R}) \nabla_{R_I} + \phi_k(\mathbf{r};\mathbf{R}) \nabla^2_{R_I} \chi_k(\mathbf{R})) d\mathbf{r}$$

(2) előző egyenlet utolsó tagja:

$$\int \phi_{k'}(\mathbf{r};\mathbf{R}) \cdot \sum_k \phi_k(\mathbf{r};\mathbf{R}) \widehat{T}_N \chi_k(\mathbf{R}) d\mathbf{r} = \widehat{T}_N \chi_k(\mathbf{R})$$

(3)

$$\int \phi_{k'}(\mathbf{r};\mathbf{R}) \cdot \hat{H}_{el} \cdot \sum_k \chi_k(\mathbf{R}) \phi_k(\mathbf{r};\mathbf{R}) d\mathbf{r} = \sum_k \chi_k(\mathbf{R}) E_{kk'}$$

$E_{kk'} = \int \phi_{k'} \hat{H}_e \phi_k$ (Hamilton operátor mátrix reprezentációjának 1 eleme)

(4) A teljes egyenlet átalakítása (1)-(3) szerint

$$\int \phi_{k'}(\mathbf{r};\mathbf{R}) \cdot \sum_k \phi_k(\mathbf{r};\mathbf{R}) \hat{K}_R \chi_k(\mathbf{R}) d\mathbf{r} - \frac{\hbar^2}{2M_I} \int \phi_{k'}(\mathbf{r};\mathbf{R}) \sum_k \nabla_{R_I} \chi_k(\mathbf{R}) \nabla_{R_I} \phi_k(\mathbf{r};\mathbf{R}) d\mathbf{r}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2M_I} \cdot \int \phi_{k'}(\mathbf{r};\mathbf{R}) \sum_k \chi_k(\mathbf{R}) \nabla^2_{R_I} \phi_k(\mathbf{r};\mathbf{R}) d\mathbf{r} + \sum_R \chi_k(\mathbf{R}) E_{kk'} = \int \phi_{k'} \cdot E \sum_k \chi_k(\mathbf{R}) \phi_k(\mathbf{r};\mathbf{R}) d\mathbf{r}$$

(5) Előző egyenlet 2. tagja:

$$-\frac{\hbar^2}{2M_I}\int \phi_{k'}(\mathbf{r};\mathbf{R})\sum_k \nabla_{R_I}\chi_k(\mathbf{R})\nabla_{R_I}\phi_k(\mathbf{r};\mathbf{R})d\mathbf{r} = -\frac{\hbar^2}{2M_I}\cdot\sum_k \langle \phi_{k'}(\mathbf{r};\mathbf{R})|\nabla_{R_I}|\phi_{k'}(\mathbf{r},\mathbf{R})\rangle\cdot\nabla_{R_I}\chi_k(\mathbf{R})$$

(6) A (4) egyenlet harmadik tagja:

$$-\frac{\hbar^2}{2M_I}\int \phi_{k'}(\mathbf{r};\mathbf{R})\sum_k \chi_k(\mathbf{R})\nabla^2_{R_I}\phi_k(\mathbf{r};\mathbf{R})d\mathbf{r} = -\frac{\hbar^2}{2M_I}\cdot\sum_k \langle \phi_{k'}(\mathbf{r};\mathbf{R})|\nabla^2_{R_I}|\phi_k(\mathbf{r};\mathbf{R})\rangle\chi_k(\mathbf{R})$$

(7)

$$\int \phi_{k'}(\mathbf{r};\mathbf{R})E\phi_k(\mathbf{r};\mathbf{R})\chi_k(\mathbf{R}) = E_{kk'}(\mathbf{R})\chi_k(\mathbf{R})$$

Az eredmény (4) átalakításával:

$$(E-\widehat{T}_N)\chi_{k'}(\mathbf{R}) = \sum_k (E_{kk'} + C_{kk'})\cdot\chi_k(\mathbf{R})$$

→ Ha $\phi_k(\mathbf{r};\mathbf{R})$ az elektronikus Schrödinger egyenlet stacionárius megoldása:

$$(E-\widehat{T}_N)\chi_k(\mathbf{R}) = E_k\chi_k(\mathbf{R}) + \sum_{k'} C_{kk'}\chi_{k'}(\mathbf{R})$$, ahol

$$C_{kk'} = \sum_{I=1}^{N}\left\{-\frac{\hbar^2}{2M_I}\langle\phi_k|\nabla^2_{R_I}|\phi_{k'}\rangle - \frac{\hbar^2}{2M_I}\langle\phi_k|\nabla_{R_I}|\phi_{k'}\rangle\nabla_{R_I}\right\}$$

→ ezen egyenlet tartalmazza $\phi_k(\mathbf{r};\mathbf{R})$ fv. **R** szerinti differenciálhányadosait.

→ minden E_k-hoz tartozik egy egyenlet, ezek egy egyenletrendszert alkotnak, melynek megoldásai E és a hozzátartozó $\chi_k(\mathbf{R})$ fv-ek.

→ $C_{kk'}$ nemadiabatikus csatolási operátor

→ $C_{kk'}$ kifejezése

→ Ha $C_{kk'}$ elhanyagolható:

$$(E-\hat{T}_N)\chi_{k'} = E_{k'}\chi_{k'}$$

→ minden egyes E_k-hoz egy $\chi_k(\mathbf{R})$ van csatolva! Szétcsatolódás!

→ Ez az egyenlet a magok időfüggetlen Schrödinger egyenlete E(**R**) potenciális energia mellett! A magok potenciális energiája, az elektronikus Schrödinger egyenlet sajátértéke adott **R**-re.

→ A teljes adiabatikus hullámfüggvény:

$$\psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) = \chi_k(\mathbf{R})\cdot\phi_k(\mathbf{r};\mathbf{R})$$

→ E(**R**) (esetleg a diagonális nemadiabatikus korrekcióval kiegészítve) adja a potenciálfelületet – PES

→ PES használata Born-Oppenheimer MD-ben és klasszikus MD-ben a fenti módszerek közül.

→ Nem-adiabatikus reakciók: több PES-t használ, később …