

Kvantová molekulová dynamika

Pavel Jungwirth

*Ústav organické chemie a biochemie AV ČR a
Centrum pro komplexní molekulové systémy a
biomolekuly, Flemingovo nám. 2, 166 10 Praha 6*

tel.: 220 410 314

FAX: 220 410 320

e-mail: pavel.jungwirth@uochb.cas.cz

Kdy nestačí klasická mechanika?

Měřítkem "kvantovosti" objektu s hmotou m a kinetickou energií E je jeho de Broglieova vlnová délka:

$$\lambda = 2\pi\hbar/(2mE)^{1/2}$$

Je-li d charakteristický rozměr systému, pak:

$\lambda \ll d \longrightarrow$ klasická mechanika,

$\lambda \geq d \longrightarrow$ kvantová mechanika.

λ vybraných objektů

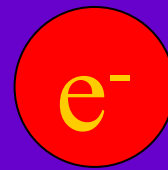
1. Posluchač dobíhající
na přednášku:



“klasik”

$$m = 70 \text{ kg}, v = 5 \text{ m/s} \longrightarrow \lambda \sim 10^{-36} \text{ m}$$

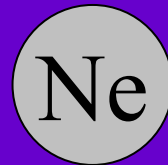
2. Valenční elektron:



kvantový

$$m = 9 \times 10^{-31} \text{ kg}, E = 1 \text{ eV} \longrightarrow \lambda \sim 10^{-9} \text{ m}$$

2. Vibrující atom neonu:

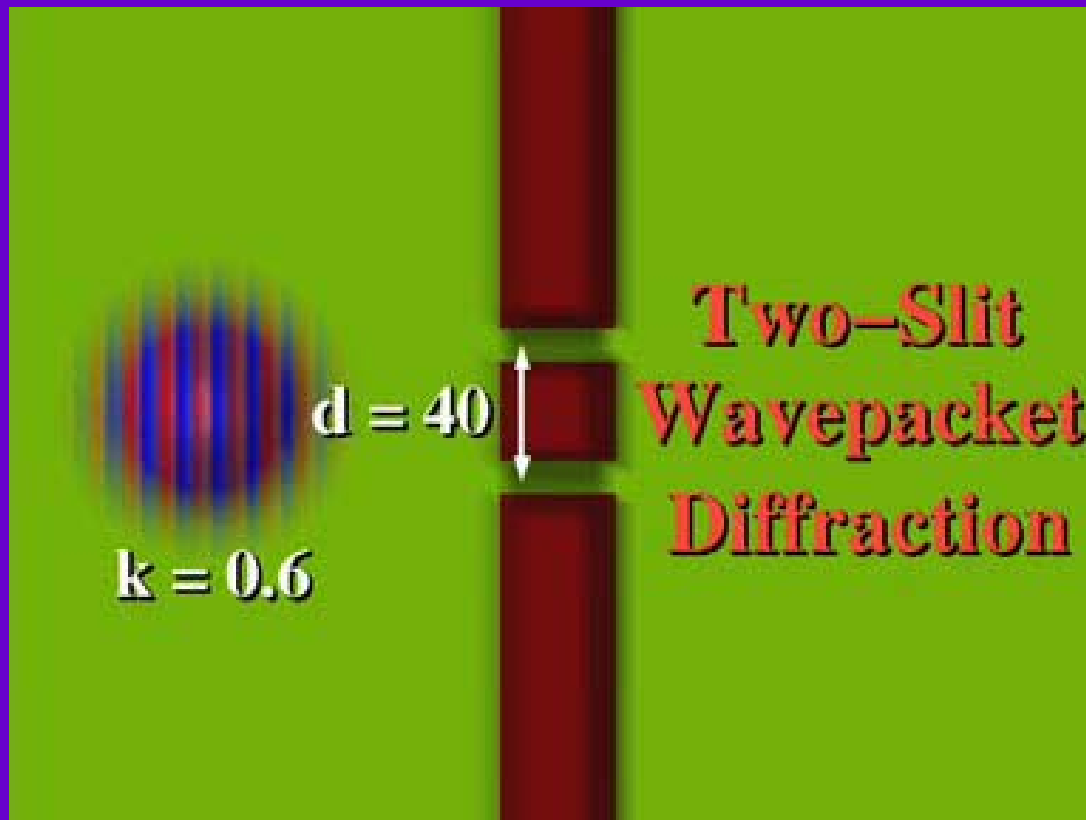


semi-kvantový

$$m = 2 \times 10^{-26} \text{ kg}, E = 0.01 \text{ eV} \longrightarrow \lambda \sim 10^{-10} \text{ m}$$

Dualismus částice - vlna

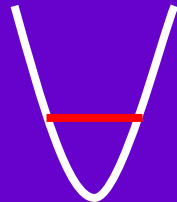
Vlnový charakter kvantových objektů:
průchod přes dvojštěrbinu



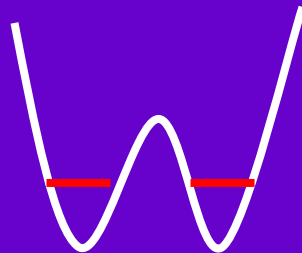
R. Kosloff et al., HU Jerusalem

Kvantový pohyb atomů a molekul

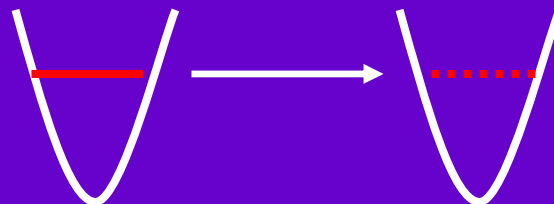
1. Nulové kmity - energii nelze snížit pod $\hbar\omega/2$



2. Tunelování - průchod pod bariérou potenciálu s dvěma minimy

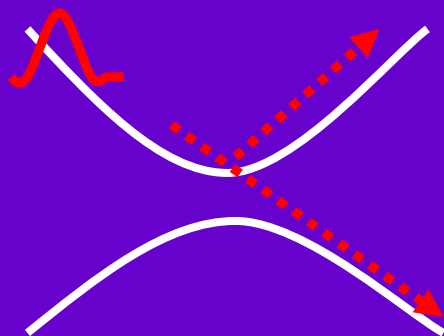


3. Přenos energie přes kvantové rezonance, interference

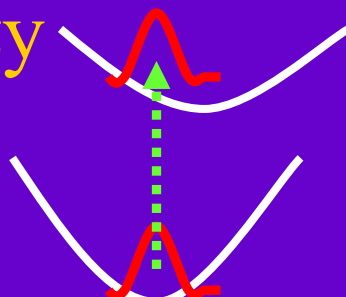


Kvantové interakce

1. S elektrony: Neadiabatické interakce - vyhnutá křížení, konické intersekce

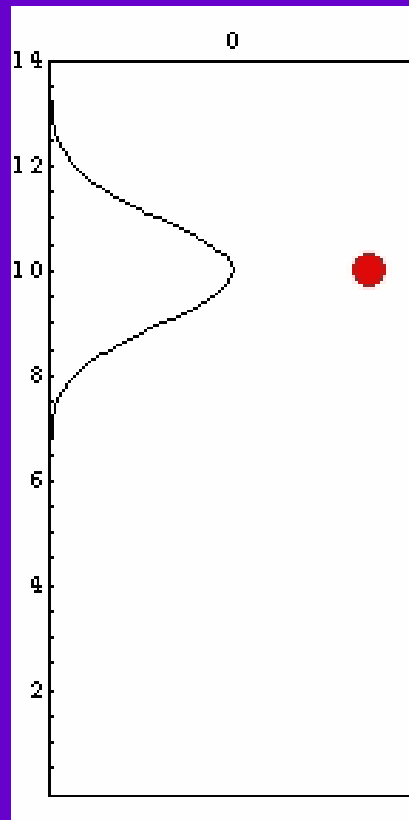


2. S fotony: elektronické/vibrační/rotační fotoexcitace - spektroskopie, řízení reakcí optickými pulzy



Kvantová vs. klasická mechanika

Srovnání “kvantový míček” a “klasický míček”
pružné kmity (elastický odraz od podložky)

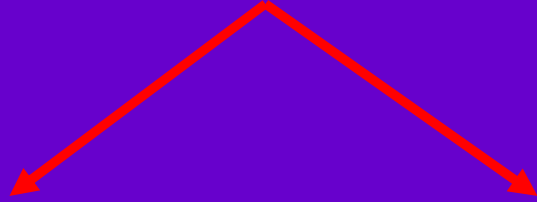


M. Reed, Yale University

Časová vs. bezčasová mechanika

Klasická mechanika: časová (dynamické Newtonovy rovnice)

Kvantová mechanika:



bezčasová: $H\Psi = E\Psi$
stacionární vázané a rozptylové stavy Ψ_j , E_j ; bezčasový Hamiltonián

časová: $i\hbar\partial\Psi/\partial t = H\Psi$
dynamický vývoj, nestacionární odezva $\Psi(t)$; i pro časově závislý Hamiltonián

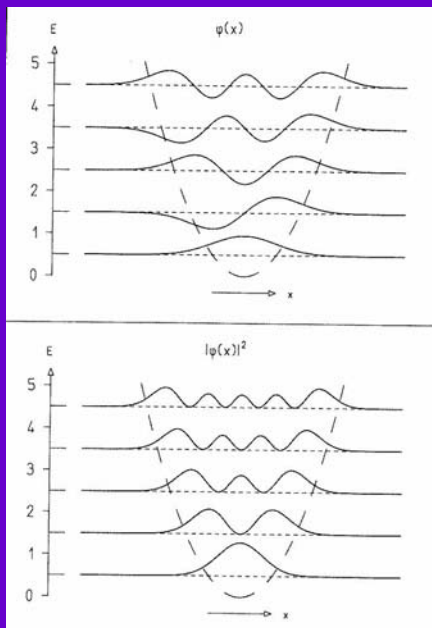
Pro bezčasový Hamiltonián (v principu) ekvivalentní:

$$\Psi(t) = \sum_j \Psi_j \exp[(-i/\hbar)E_j t]$$

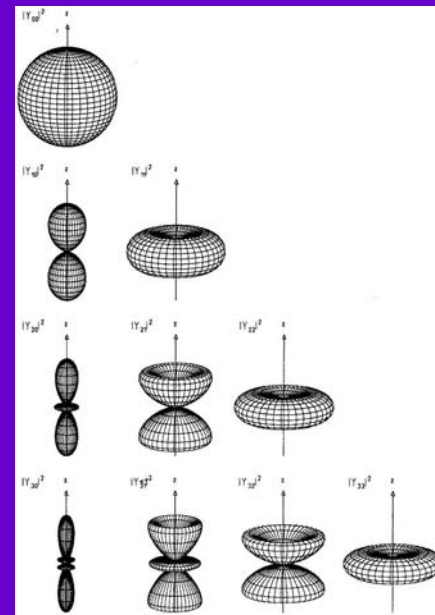
Časová Schrödingerova rovnice: numericky přesné řešení

1. Diskretizace vlnové funkce:

- rozvoj do báze (orthogonální polynomy)

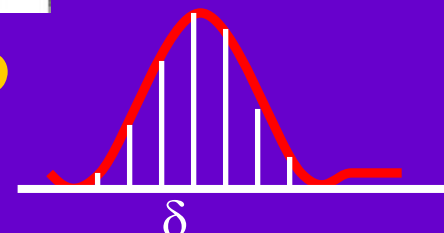


*vibrace:
vlastní
funkce
harmonického
oscilátoru*



*rotace:
kulové
funkce
(sférické
harmoniky)*

- rozvoj na mřížce (ekvidistantní nebo neekvidistantní), n bodů, $k_{\max} = \pi h / \delta$



2. Rozvoj evolučního operátoru U:

$$i\hbar\partial\Psi(t)/\partial t = H\Psi(t) \longrightarrow \Psi(t+\Delta t) = U \Psi(t) = e^{-iH \Delta t/\hbar} \Psi(t)$$

i) *Metoda diferencí 2. řádu (SOD) - Taylorův rozvoj U*

~~$$U = 1 - iH\Delta t/\hbar + \dots \longrightarrow \Psi(t+\Delta t) = \Psi(t) - i\Delta t H \Psi(t)/\hbar$$~~

numericky nestabilní - nutná symetrizace (rozvoj +/-Δt)

$$\Psi(t+\Delta t) = \Psi(t-\Delta t) - 2i\Delta t H \Psi(t)/\hbar$$

podmíněně stabilní: pro $\Delta t < \hbar/E_{max}$

chyba SOD metody: $O(\Delta t^3)$

SOD: Lokální (malé Δt), jednoduchá, nepříliš přesná metoda, použitelná i pro časově závislé Hamiltoniány.

ii) *Metoda rozděleného Hamiltoniánu (S-O):*

~~$U \approx e^{-i\mathbf{T} \Delta t/\hbar} \cdot e^{-i\mathbf{V} \Delta t/\hbar}$...operátory T a V nekomutují!~~

$U \approx e^{-i\mathbf{T} \Delta t/(2\hbar)} \cdot e^{-i\mathbf{V} \Delta t/(2\hbar)} \cdot e^{-i\mathbf{V} \Delta t/(2\hbar)} \cdot e^{-i\mathbf{T} \Delta t/(2\hbar)}$ nebo

$U \approx e^{-i\mathbf{V} \Delta t/(2\hbar)} \cdot e^{-i\mathbf{T} \Delta t/(2\hbar)} \cdot e^{-i\mathbf{T} \Delta t/(2\hbar)} \cdot e^{-i\mathbf{V} \Delta t/(2\hbar)}$ (ekvival.)

chyba S-O metody: $O(\Delta t^3)$, ale menší prefaktor než SO

S-O: Lokální (malé Δt), přesnější než SO metoda, použitelná i pro časově závislé Hamiltoniány.

iii) *Čebyševova metoda:*

$U = \sum a_n P_n(-iHt/\hbar)$...rozvoj do orthogonálních polynomů

$P_n = \cos [n \arccos(x)]$... n -tý Čebyševův polynom

$a_n = 2 J_n[(E_{max}-E_{min})t/(2\hbar)]$...Besselovy funkce

chyba Čebyševovy metody $\sim e^{-N}$

Čebyšev: Globální (velký krok), přesná (exponenciálně konvergující), použitelná jen pro časově nezávislé Hamiltoniány.

iii) *Další globální metody:*

Lanzošova metoda orthogonální polynomy opakovaným působením Hamiltoniánu na vlnovou funkci

Metoda tt' pomocná časová proměnná t' , i pro $H(t)$

3. Operace Hamiltoniánu H na vlnovou funkci Ψ :

$H = T + V$...operátory kinetické a potenciální energie

V souřadnicové reprezentaci: $\Psi = \Psi(x,t)$, $V = V(x)$

$V(x)\Psi(x,t)$...lokální násobení bod po bodu na mřížce

$T = (-i\hbar/2m)\Delta$..nelok. Laplaceův diferenciální operátor

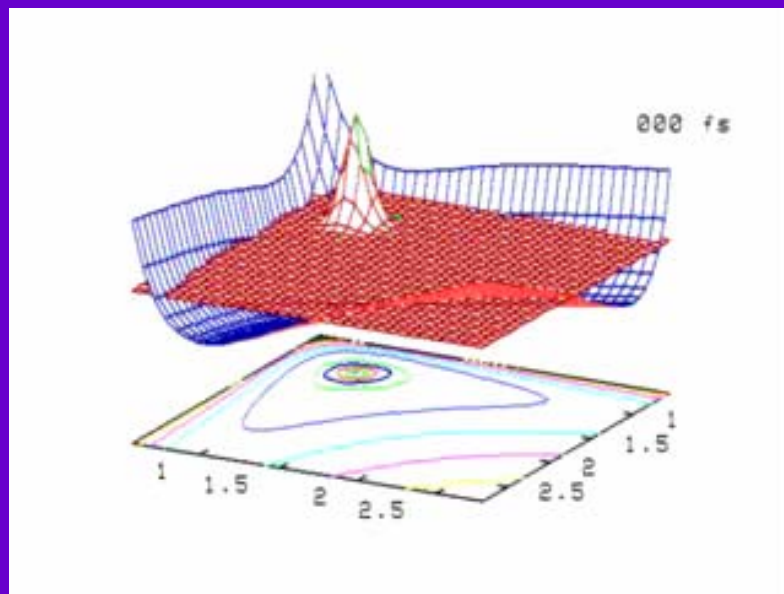
$$\Delta \Psi(x_i,t) = (\Psi(x_{i+1},t) + \Psi(x_{i-1},t) - 2\Psi(x_i,t))/\delta x^2$$

semilokální aproximace - porušuje relace neurčitosti

Fourierova transformace $\Psi(x,t) \longrightarrow \Phi(k,t)$, násobení k^2
zpětná Fourierova transformace, rychlé - FFT

Propagace vlnového balíku v 2D

Disociace C-H vazeb v acetylénu sledem intenzivních ultrakrátkých infračervených pulzů:



J. T. Muckerman, Brookhaven National Laboratory

Výpočetní náročnost



*M bodů na mřížce (nebo funkcí
báze) pro každý stupeň volnosti*

M^N (exponenciální) škálování

Srovnej...



Klasická trajektorie (1-dimenzionální objekt)

Časová Schrödingerova rovnice: aproximativní přesné řešení

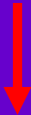
Numericky přesně <4 atomy (do 6 stupňů volnosti)

Větší systémy: APROXIMATIVNĚ

- přístupy založené na metodě self-konzistentního pole,
- semiklasické a kvaziklasické metody

Metoda self-konzistentního pole

Separabilní aproximace: $\Psi(q_1, \dots, q_N, t) = e^{i\gamma(t)} \prod_i \psi_i(q_i, t)$


$$i\hbar \partial \psi_i(q_i, t) / \partial t = h_i(t) \psi_i(q_i, t)$$

“separátní” Schrödingerova rovnice pro každý mód

$$h_i(t) = T_i + V_i(q_i, t)$$

$$V_i(q_i, t) = \langle \psi_1 \dots \psi_{i-1} \psi_{i+1} \dots \psi_N | V(q_1, \dots, q_N) | \psi_1 \dots \psi_{i-1} \psi_{i+1} \dots \psi_N \rangle$$

*vazba mezi módy v přiblížení self-konzistentního pole -
časová závislost efektivních jednočásticových Hamiltoniánů
variačně nejlepší jednomódové přiblížení*

Klasické separabilní potenciály

místo:

$$V_i(q_i, t) = \langle \psi_{1\dots\psi_{i-1}\psi_{i+1}\dots\psi_N} | V(q_1, \dots, q_N) | \psi_{1\dots\psi_{i-1}\psi_{i+1}\dots\psi_N} \rangle$$

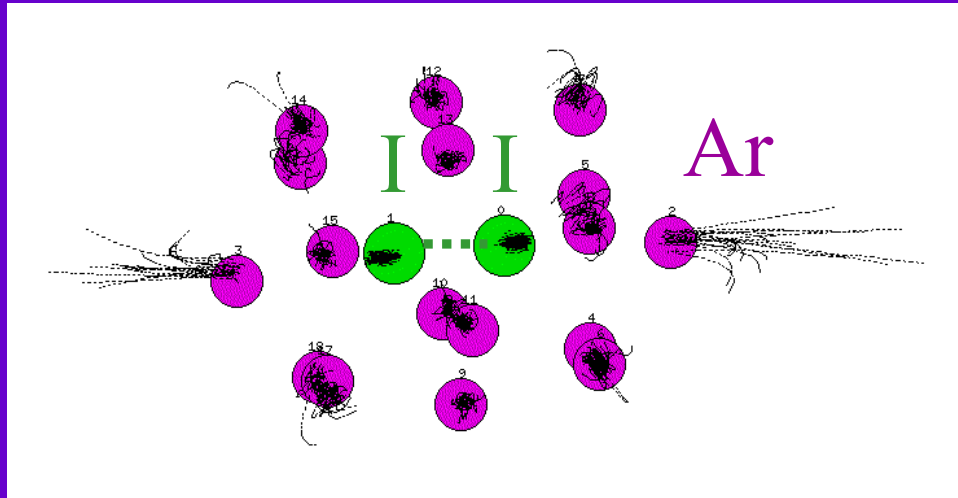
středování přes pomocné klasické trajektorie:

$$V_i^{\text{CSP}}(q_i, t) = \sum_j V(q_1^j, \dots, q_{i-1}^j, q_i, q_{i+1}^j, \dots, q_N^j) \omega^j$$

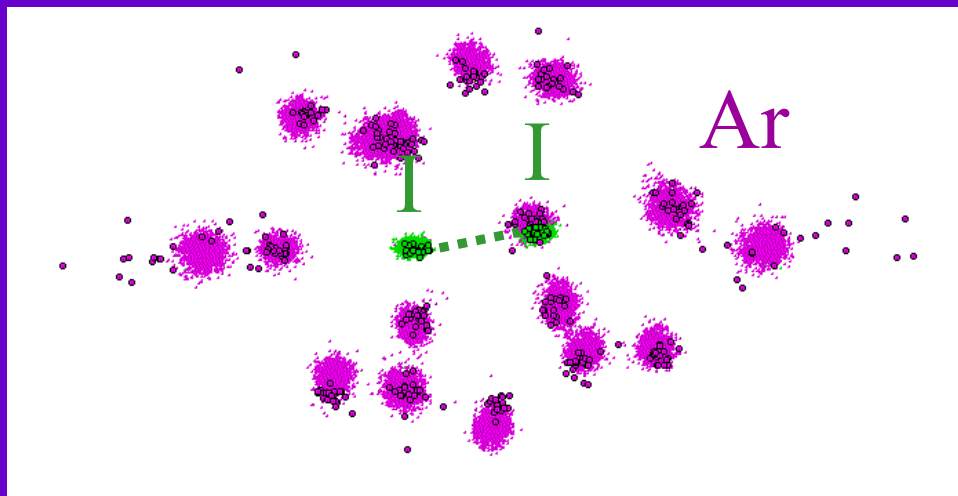
Nahrazení (N-1)dimenzionální integrace sčítáním přes sadu (100-1000) trajektorií - výpočetně mnohem efektivnější:

místo ~10 až ~1000 atomů

Pikosekundová dynamika po fotoexcitaci I₂ v argonovém klastru



klasická dynamika



kvantová (CSP) dynamika

Konfigurační interakce a multikonfigurační metody

Vlnová funkce ve tvaru součtu produktů:

$$\Psi(q_1, \dots, q_N, t) = \sum_j c_j(t) \prod_i \psi_{ji}(q_i, t)$$

Aplikace časově závislého variačního principu

Konfigurační interakce: variace pouze koeficientů $c_j(t)$

Multikonfigurační metody: variace $c_j(t)$ i $\psi_{ji}(q_i, t)$

Semiklasické metody

Rozvoj evolučního operátoru $U=e^{-i\mathbf{H} \Delta t/\hbar}$ podle \hbar první “kvantový” člen (obsahující Planckovu konstantu) je úměrný $\partial^3 V/\partial x^3$



Dynamika na konstantním, lineárním a kvadratickém potenciálu je “klasická”

Nejzajímavější je kvadratický potenciál: harmonický oscilátor
Řešení - obecný Gaussián:

$$\Psi(x,t) = \exp \left\{ (i/\hbar) [a_t(x-x_t)^2 + p_t(x-x_t) + c_t] \right\}$$

Pohybové rovnice pro Gaussián

$$dx_t/dt = p_t/m$$

$$dp_t/dt = -dV(x_t)/dx$$

Klasické Newtonovy rovnice pro časový vývoj střední polohy Gaussiánu a jeho střední hybnosti

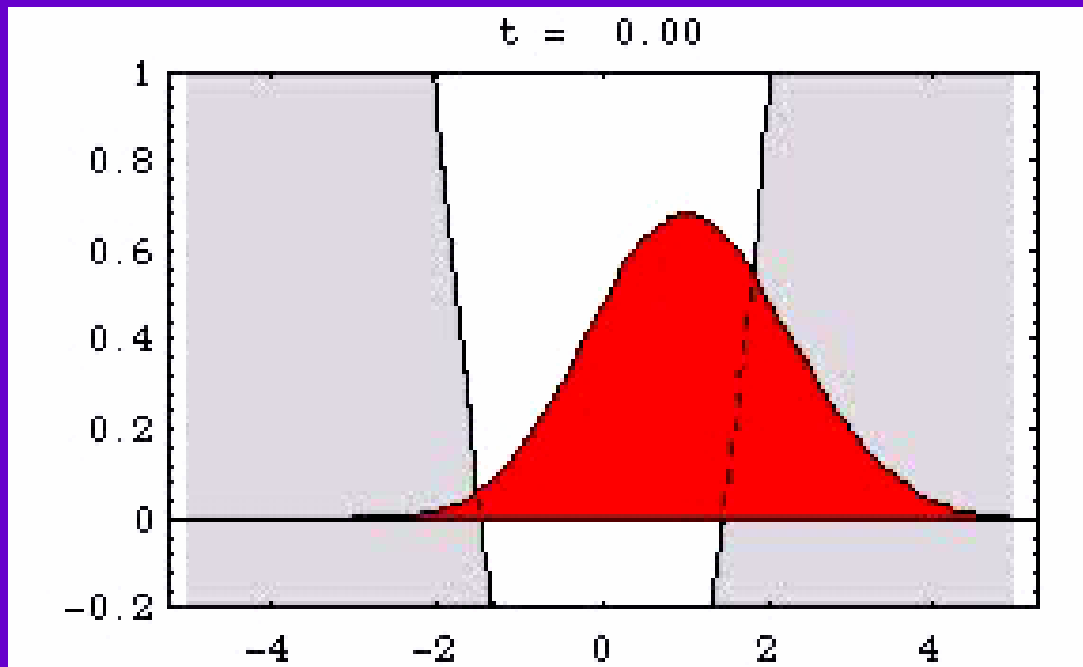
$$da_t/dt = -2a_t^2/m - d^2V(x_t)/dx^2/2$$

$$dc_t/dt = i\hbar a_t/m + p_t^2/2m - V(x_t)$$

“Neklasické” rovnice pro časový vývoj šířky Gaussiánu a jeho fázového faktoru

V kvadratickém potenciálu Gaussián zůstává Gaussiánem

*V čase se ale mění poloha, hybnost,
šířka i fáze Gaussiánu:*



B. Thaller, University of Graz

Kvaziklasické metody

Wignerova transformace:

$$F(q,p,t) = (1/\pi\hbar) \int dx e^{-2ipx/\hbar} \Psi^*(q-x,t) \Psi(q+x,t)$$

Klasické fázové proměnné q, p

Pohybová rovnice:

$$\partial F/\partial t = -p/m \times \partial F/\partial q + \partial V/\partial q \times \partial F/\partial p + O[\hbar^2 \partial^3 V/\partial q^3 \times \partial^3 F/\partial p^3]$$

Klasické pohybové rovnice

1. “Wignerovské” mapování počáteční vlnové funkce na distribuci klasických počátečních podmínek q_i, p_i .
2. Propagace sady klasických trajektorií.

Analýza vlnových balíčků

-“*Okometrická analýza*” - amplituda a fáze.

-*Výpočet autokorelační funkce:*

$$C(t) = \langle \Psi(0) | \Psi(t) \rangle$$

Přímá souvislost se spektroskopií, např.:

$$I(\omega) \sim \omega \times 2 \operatorname{Re} \int_0^{\infty} C(t) e^{i(E + \hbar\omega)t} dt$$

Absorpční spektrum jako Fourierova transformace autokorelační funkce.

Kvantová Dynamika: Závěr

Kde?

- kvantové jevy nejen u elektronů, ale i jader
- nízké teploty, lehké atomy (H, He, ...)

Co?

- nulové kmity, tunelování, rezonanční přenos energie
- neadiabatické interakce s elektrony
- spektroskopie

Jak?

- časový vs. bezčasový přístup k řešení Schr. rovnice
- numericky přesné řešení pro malé systémy
- aproximativní metody pro velké systémy

Studijní materiály k letní škole:

www.molecular.cz

ve výstavbě...

