

OSA C

SCHRÖDINGERIN YHTÄLÖ

Schrödingerin yhtälö (S-yhtälö) määrää systeemin ominaisuudet ja sen dynamiikan, sekä antaa klassisille systeemeille rajatapauksena $\hbar \rightarrow 0$ klassisen liikeyhtälön. Schrödingerin yhtälö on **2. kertaluvun differentiaaliyhtälö**, esim.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r},t) + V(\mathbf{r},t) \psi(\mathbf{r},t) = i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r},t)$$

tai

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}),$$

jonka ratkaisuja, aaltofunktioita, vastaava spektri (ominaisarvot) voi olla jatkuva tai diskreetti. Vain harvoin S-yhtälö on analyttisesti ratkaistavissa ja käytännössä turvaututaan aina joko likimääräisratkaisuihin tai numeerisiin menetelmiin.

Ratkaisumenetelmät voidaan jakaa karkeasti kahteen luokkaan, joiden lähtökohtina ovat **differentiaaliyhtälön diskretisointi** erotusosamääräksi (finite difference) ja differentiaaliyhtälön **kirjoittaminen matriisiyhtälöksi** sopivien kantafunktioiden avulla. Mainitut kaksi erilaista menetelmää vastaavat eräällä tavalla kvanttimekaniikan kahta erilaista formalismia: *aaltomekaniikka* ja *matriisimekaniikka*.

Seuraavassa tarkastellaan molempia menetelmiä, ja vaikka tarkastelu tapahtuukin osin atomi- ja molekyyli­fysiikan kannalta, eli tarkastellaan elektronisysteemien S-yhtälöä, ovat menetelmät yleisiä ja likipitäen samanlaisina sovellettavissa myös muillakin fysiikan osa-alueilla.

1. DIFFERENTIAALIYHTÄLÖN DISKRETISOIMINEN

1.1. Derivaattojen erotusosamäärät

Derivaatat voidaan kirjoittaa erotusosamääräksi (finite difference) Taylorin sarjakehitelmien

$$f(x-\eta) = f(x) - \eta f'(x) + 1/2 \eta^2 f''(x) - 1/3! \eta^3 f'''(x) + \dots$$

$$f(x+\zeta) = f(x) + \zeta f'(x) + 1/2 \zeta^2 f''(x) + 1/3! \zeta^3 f'''(x) + \dots$$

avulla. Vähentämällä puolittain ja jättämällä pois 2. ja korkeampien kertalukujen termit, saadaan

$$f'(x) \approx \frac{f(x+\zeta) - f(x-\eta)}{\eta + \zeta}. \quad (1.1.1)$$

Kertomalla yhtälöt ζ :lla ja η :lla, laskemalla ne yhteen ja jättämällä pois 3. ja korkeammat kertaluvut, saadaan taas

$$f''(x) \approx \frac{2}{\zeta\eta^2 + \zeta^2\eta} [\zeta f(x-\eta) - (\eta+\zeta) f(x) + \eta f(x+\zeta)], \quad (1.1.2)$$

ja jos $\zeta = \eta = h$, niin

$$f''(x) \approx \frac{f(x-h) - 2f(x) + f(x+h)}{h^2}. \quad (1.1.3)$$

Niinpä Laplacen operaattori (1-, 2- tai 3-dimensiossa)

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (1.1.4)$$

voidaan diskretisoida muotoon

$$\begin{aligned} \nabla^2 f(x,y,z) = & \frac{f(x-h,y,z) - 2f(x,y,z) + f(x+h,y,z)}{h^2} + \\ & + \frac{f(x,y-h,z) - 2f(x,y,z) + f(x,y+h,z)}{h^2} + \\ & + \frac{f(x,y,z-h) - 2f(x,y,z) + f(x,y,z+h)}{h^2}. \end{aligned} \quad (1.1.5)$$

Siten esim. yhden hiukkasen ajasta riippuva S-yhtälö

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r},t) + V(\mathbf{r},t) \psi(\mathbf{r},t) = i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r},t) \quad (1.1.6)$$

ja stationääristen tilojen S-yhtälö

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}) = \varepsilon \varphi(\mathbf{r}) \quad (1.1.7)$$

voidaan diskretisoida kaikkien muuttujien suhteen numeerista ratkaisemista varten.

Diskretisoinnissa käytetty askelpituus (verkon silmäkoko) h määrää eräänä tekijänä saavutettavan numeerisen tarkkuuden ja toisaalta myös tarvittavan laskennallisen työmäärän.

Esim. Diskretisoi ja ratkaise vapaan hiukkasen ajasta riippumaton S-yhtälö yhdessä dimensiossa.

Käytännön sovellutuksia varten on olemassa lukuisia korkeamman kertaluvun ja eri tarkoituksiin sopivia menetelmiä (ks. esim. Numerical Recipes), joita löytyy valmiina tavallisimmista ohjelmakirjastoista, esim. NAG ja IMSL. (Vrt. myös Mathematica, Maple, MATLAB)

1.2. Alkuarvot ja reunaehdot

Ajasta riippuvan differentiaaliyhtälön *alkuarvoiksi* (initial value) sanotaan ratkaistavan funktion ja mahdollisesti sen derivaattojen tunnettuja arvoja jollakin ajanhetkellä. Esim. molekyyli-dynamiikan simuloinnin käynnistysvaiheessa on hiukkasten paikkavektoreille ja ainakin niiden ensimmäisille derivaatoille (nopeuksille) annettava alkuarvot.

Vastaavasti differentiaaliyhtälön *reunaehdoiksi* (boundary value) sanotaan ratkaistavan funktion ja mahdollisesti sen derivaattojen vakioarvoja jossakin osassa avaruutta, tavallisesti tarkastelualueen reunoilla. Sidottujen tilojen ($E < 0$) ajasta riippumaton S-yhtälö on tyypillinen reunaehtoprobleema. **Aaltofunktion fysikaaliset ominaisuudet (vaatimukset):** lokalisoituminen, jatkuvuus, derivoituvuus ja käyttäytyminen erikoispisteissä; asettavat reunaehdot, jotka johtavat ominaisarvotehtävään ja kvantittuneisiin tiloihin sen ratkaisuna.

Schrödingerin aaltoyhtälön suora integrointi määrättyssä integrointiverkossa tarvitseekin reunaehtoja, jotta differenssilausekkeiden laskeminen voidaan aloittaa. "Toisessa päässä" verkkoa taas reunaehtojen on toteuduttava, jos valittu (yrite)energia on ominisarvo. **Suora integrointi differenssimenetelmällä soveltuu parhaimmin silloin kun ratkaistavan systeemin symmetria on korkea**, esim. yksi-dimensioiset systeemit.

Matriisiyhtälöksi kirjoitettu S-yhtälö taas sisältää reunaehdot implisiittisesti kantafunktioiden symmetria- ja lokalisaatio-ominaisuuksissa. Monimutkaisen systeemin alhainen symmetria onkin helpommin sisällytettävissä kantafunktioiden ominaisuuksiin.

1.3. Poissonin yhtälö

Mikäli ratkaistaan elektronisysteemin S-yhtälöä *itsestään* (self-consistent field, SCF), on "silmukassa" ratkaistavana myös Poissonin yhtälö elektronien kollektiiviselle Coulombin potentiaalille. Poissonin yhtälön (A-4.2.1)

$$\nabla^2 V = \rho \quad (1.3.1)$$

ratkaiseminen on myös tavallisesti reunaehtotehtävä. (Poissonin yhtälö on erikoistapaus yleisemmästä Sturm–Liouville-operaattorin $L = -\nabla(p \nabla) + g$ määrittelemästä differentiaaliyhtälöstä $L V = 0$)

Esim. Osoita, että Poissonin yhtälön $\nabla^2 V = \rho$ (A-4.2.1) tai (1.3.1) diskretisointi 2-ulotteisessa neliöhilassa johtaa yhtälöön $V_0 = \sum_{k=1,4} W_k V_k + \mu \rho_0$ (A-4.2.2).

2. YKSI-DIMENSIOISIA S-YHTÄLÖITÄ

2.1. Vapaa hiukkanen (free particle)

Jos S-yhtälön potentiaalifunktio on ajasta riippumaton, on aaltofunktion aikariippuvuus yksinkertainen. Vapaan hiukkasen ajasta riippuva S-yhtälö

$$H(x,t) \psi(x,t) = i\hbar \partial/\partial t \psi(x,t), \quad (2.1.1)$$

missä

$$H(x,t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \quad (2.1.2)$$

separoituu yritteellä

$$\psi_\varepsilon(x,t) = e^{-i\varepsilon t/\hbar} \varphi_\varepsilon(x), \quad (2.1.3)$$

jossa aikariippuvuus on analyttisesti ratkaistuna. Jäljelle jäävä *stationäärinen yhtälö*

$$H(x) \varphi_\varepsilon(x) = \varepsilon \varphi_\varepsilon(x), \quad (2.1.4)$$

missä

$$H(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \quad (2.1.5)$$

ratkeaa kaikilla positiivisilla energian ominaisarvoilla ($\varepsilon > 0$). Numeerinen ratkaisuhan tehtiinkin jo esimerkissä 1.1.1. Hiukkasen ominaisarvojen spektri on siis jatkuva, ns. *jatkuva* eli *kontinuumi* (continuum). Tämä on vapaiden hiukkasten yleinen ominaisuus.

Vapaan hiukkasen ominaisfunktiot voidaan kirjoittaa muotoon

$$\psi_\varepsilon(x,t) = C e^{i(kx - \varepsilon t/\hbar)}, \quad (2.1.6)$$

missä $k = 2\pi/\lambda$ on ns. aaltovektori ja $\varepsilon = p^2/2m = (\hbar k)^2/2m = \hbar \omega$. Ominaisfunktiot ovat ortogonaalisia eli

$$\int \psi_{\varepsilon'}^* \psi_\varepsilon d\tau = \int \psi_{k'}^* \psi_k d\tau \propto \delta(k'-k). \quad (2.1.7)$$

Em. tulokset ovat yleistettävissä suoraan 3-dimensioiseen tapaukseen, jolloin $k \rightarrow \mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$ ja $kx \rightarrow \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$.

2.2. Hiukkanen laatikossa (particle in a box)

Määritellään äärettömän syvä d :n levyinen potentiaalikuoppa (laatikko)

$$V(x) = \begin{cases} 0 & ; -d/2 \leq x \leq d/2 \\ \infty & ; \text{muulloin.} \end{cases} \quad (2.2.1)$$

Tällöin stationääristen tilojen aaltoyhtälö

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \varphi_\varepsilon(x) + V(x) \varphi_\varepsilon(x) = \varepsilon \varphi_\varepsilon(x) \quad (2.2.2)$$

on ratkaistava vaatimalla (reunaehdoilla), että aaltofunktio on jatkuva eli häviää kuopan reunoilla. Derivaatan jatkuvuutta ei voi nyt vaatia.

Numeerisessa ratkaisemisessa olisi diskreetit energian ominaisarvot (2.2.3)

$$\varepsilon_n = 1/2m (\hbar \pi/d)^2 n^2 ; n = 1, 2, 3, \dots$$

etsittävä esim. kokeilemalla, siten, että reunaehdot toteutuvat.

Aaltofunktiot ovat

$$\begin{cases} \varphi_n(x) = \sqrt{(2/d)} \cos(n\pi x/d) ; n = 1, 3, 5, \dots \\ \varphi_n(x) = \sqrt{(2/d)} \sin(n\pi x/d) ; n = 2, 4, 6, \dots \end{cases} \quad (2.2.4)$$

2.3. Harmoninen oskillaattori

Jos potentiaalifunktio on muotoa

$$V(x) = k x^2 = 1/2 m \omega^2 x^2 \quad (2.3.1)$$

on kyseessä harmoninen oskillaattori.

Harmonisen oskillaattorin ominaisarvot ovat

$$\varepsilon_n = (n+1/2) \hbar \omega \quad (2.3.2)$$

ja ominaisfunktiot ovat

$$\varphi_n(x) = (\sqrt{\pi} 2^n n! \sigma_0)^{-1/2} H_n(x/\sigma_0) \exp(-x^2 / 2\sigma_0^2), \quad (2.3.3)$$

missä $\sigma_0 = \sqrt{\hbar / m\omega}$ on perustilan aaltofunktion "leveys" ja H_n ovat Hermiten polynomeja

$$H_0(x) = 1,$$

$$H_1(x) = 2x,$$

$$H_n(x) = 2xH_{n-1}(x) - 2(n-1)H_{n-2}(x),$$

$$\text{kun } n = 2, 3, \dots$$

2.4. Pallosymmetrinen potentiaali ja vetyatomi

Kolmiulotteisen, mutta pallosymmetrisen Hamiltonin operaattorin (potentiaalın) tapauksessa

$$H(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \quad (2.4.1)$$

voidaan aaltoyhtälö

$$H(\mathbf{r}) \varphi_\varepsilon(\mathbf{r}) = \varepsilon \varphi_\varepsilon(\mathbf{r}) \quad (2.4.2)$$

separoida yritteellä

$$\varphi_{\ell m}(\mathbf{r}) = R_{\ell m}(r) Y_{\ell m}(\theta, \phi) \quad (2.4.3)$$

yksiulotteiseksi radiaaliseksi yhtälöksi

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + V^{\text{eff}}(r) \right] R_{\ell m}(r) = \varepsilon R_{\ell m}(r) ; r > 0, \quad (2.4.4)$$

missä

$$V_{\ell}^{\text{eff}}(r) = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r), \quad (2.4.5)$$

ja "kulmaosan yhtälöksi"

$$\tilde{\ell}^2 Y_{lm}(\theta, \phi) = l(l+1) Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (2.4.6)$$

Tässä $R_{\ell l}(\mathbf{r})$ on ratkaistava radiaalinen aaltofunktio, $Y_{lm}(\theta, \phi)$ on (tunnettu) palloharmoninen funktio, sekä l ja m ovat impulssimomenttikvanttiluku ($l = 0, 1, 2, \dots$) ja magneettinen kvanttiluku ($m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$).

Sijoituksella

$$R_{\ell l}(\mathbf{r}) = u_{\ell l}(\mathbf{r}) / r \quad (2.4.7)$$

(tai $P_{\ell l}(\mathbf{r}) / r$) saadaan radiaalinen yhtälö muotoon

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + V_{\text{eff}}(r) \right] u_{\ell l}(r) = \varepsilon u_{\ell l}(r), \quad (2.4.8)$$

jonka diskretisointi on helposti tehtävissä. Reunaehdot riippuvat potentiaalifunktion yksityiskohdista, mm. lokalisaatiosta ja mahdollisten singulariteettien luonteesta.

Hamiltonin operaattori (2.4.1) ja S-yhtälö (2.4.2) kuvaavat **vetyatomin** tilaa, kun massana on elektronin ja protonin suhteellisen liikkeen redusoitu massa

$$m = \frac{m_e M_p}{m_e + M_p} \approx m_e, \quad (2.4.9)$$

missä m_e on elektronin massa ja M_p on protonin massa, sekä potentiaalifunktiona on elektronin ja protonin välisen Coulombin vuorovaikutuksen potentiaalienergia

$$V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \left(= -\frac{\hbar c \alpha}{r} \right), \quad (2.4.10)$$

missä $e = 1.602\,177 \cdot 10^{-19}$ As on alkeisvaraus (c on valonnopeus ja $\alpha = 1/137$ on hienorakennevakio).

Atomiorbitaalien (ja siis myös vetyatomin orbitaalien) sekä yleisesti Coulombin potentiaalista $-Z / 4\pi\epsilon_0 r$ siroavien varausten reunaehto (singulariteetin puoleisessa päässä yksikulotteista radiaaliavaruutta) on

$$u_l(r) \xrightarrow{r \rightarrow 0} \begin{cases} r - Z r^2, & \text{kun } l = 0 \\ r^{l+1}, & \text{kun } l > 0. \end{cases} \quad (2.4.11)$$

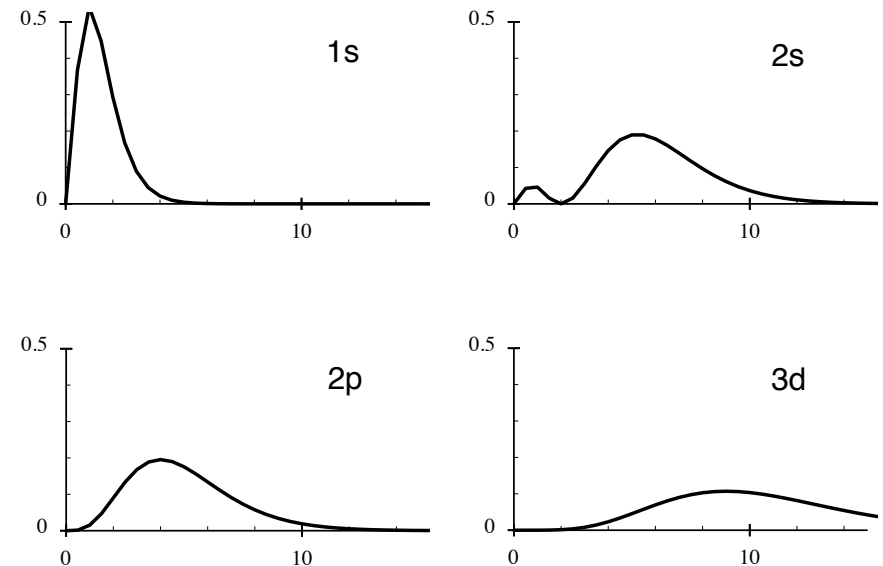
Toinen reunaehto ($r \rightarrow \infty$) riippuu elektronin energiasta ja sidotuille tiloille ($\varepsilon_i < 0$) se on

$$u_i(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} e^{-a_i r}, \quad (2.4.12)$$

missä $a_i = (-2m/\hbar^2 \varepsilon_i)^{-1/2}$ ja "siroaville tiloille" (kontinuumitiloille $\varepsilon_{kl} > 0$), esim. metallin johde-elektroneille, se on

$$u_{kl}(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} r j_l(kr + \delta_{kl}), \quad (2.4.13)$$

missä j_l on Besselin pallofunktio ja δ_{kl} on ns. sironnan vaihesiirto.



Kuva 2.4.1. vetyatomin orbitaalien radiaaliosista laskettuja tiheyksiä $(u_{nl}(r))^2$. Vaaka-akselin yksikkönä on ns. "Bohrin radan säde" $a_0 = 0.5292 \text{ \AA}$.

2.5. Monielektroniset atomit

Vetyatomia raskaampien, monielektronisten atomien yksielektronitilat eli -tasot (tai elektronien radat eli orbitaalit) ratkaistaan tavallisesti samoin kuin vetyatomin orbitaalit edellä. Tällöin kutakin orbitaalia ratkaistaessa otetaan elektronien keskinäinen vuorovaikutus huomioon **aluksi pallosymmetriseksi keskimääräistettynä**, jolloin koko systeemi on pallosymmetrinen ja ratkaistavana on yksi-dimensioinen radiaaliyhtälö kullekin orbitaalille, analyttisesti tunnettujen kulmaosien lisäksi.

Monielektronisessa atomissa **elektronien kokema hetkellinen potentiaali ei kuitenkaan ole tarkasti pallosymmetrinen** ja ydin-keskeinen, mistä aiheutuvia korjauksia sanotaan **monen kappaleen** (many-body) **effekteiksi** tai **korrelaatioilmiöiksi** (correlation). Numeerisessa ratkaisemisessa ne voidaan ottaa huomioon ns. **konfiguraatiovuorovaikutus-** (configuration interaction, CI) tai **multikonfiguraatio-** (multiconfiguration) menetelmillä.

Kvanttimekaaninen **identtisten hiukkasten** ns. **vaihtovuorovaikutus** (exchange interaction) taas otetaan huomioon yksinkertaisesti **antisymmetrisoimalla koko systeemin aaltofunktio** identtisten hiukkasten vaihdon suhteen. Se voidaan tehdä esim. **Slaterin determinanti-formalismilla**.

Numeerisesti ratkaistavat yhtälöt kirjoitetaan tavallisesti **variatioperiaatetta** käyttäen. Kun varioitavana funktiona on yksielektronifunktioiden muodostama antisymmetrinen monen elektronin aaltofunktio, on kyseessä ns. **Hartree–Fock- eli aaltofunktioformalismi** (HF). Ns. **tiheysfunktionaali-formalismissa** (density functional formalism, DF) varioitavana funktiona on periaatteessa koko systeemin elektronitiheys.

Monen elektronin systeemin aaltofunktion tulee olla **itseytyvä**. Elektronien kokema potentiaali (S-yhtälössä) riippuu elektronien jakautumasta eli aaltoyhtälön ratkaisusta. Sen vuoksi aaltoyhtälön ratkaisemisen jälkeen on potentiaalifunktiota korjattava ja ratkaistava aaltoyhtälö uudelleen. Potentiaali ratkaistaan Poissonin yhtälöstä, johon varausjakautuma saadaan elektronien aaltofunktioista. Kun tätä toistetaan eli **iteroidaan** niin kauan, ettei elektronisysteemin potentiaalienttä enää muutu, sanotaan sitä **itseytyneeksi** (**self-consistent field, SCF**).

3. KANTAFUNKTIOMENETELMÄT

3.1. Schrödingerin yhtälön matriisimuoto ja variaatioperiaate

Pallosymmetriaa oleellisesti alemman symmetrian tapauksessa (esim. molekyylit) on "suoran" differenssimenetelmän soveltaminen aaltoyhtälön ratkaisemiseen vaikeaa ja käytännössä jopa mahdotonta tarvittavien suurten integrointiverkkojen vuoksi. Tällöin voidaan ratkaiseminen tehdä yleensä helpommin sopivien kantafunktioiden avulla.

Yrite (stationäärisen tilan) molekyyliorbitaaliksi voidaan kirjoittaa muodossa

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_i c_i \varphi_i(\mathbf{r}),$$

missä φ_i voivat olla esim. atomiorbitaaleja tai joitakin muita sopivat reunaehdot (ja mahdollisesti myös symmetriaominaisuudet) täyttäviä funktioita. Sijoittamalla tämä yhden elektronin S-yhtälöön

$$H \psi = \varepsilon \psi$$

seuraa

$$\sum_i c_i H \varphi_i = \varepsilon \sum_i c_i \varphi_i,$$

josta edelleen kertomalla φ_k^* :llä puolittain ja integroimalla yli koko avaruuden saadaan

$$\sum_i c_i \int \varphi_k^* H \varphi_i d\tau = \varepsilon \sum_i c_i \int \varphi_k^* \varphi_i d\tau$$

eli

$$\sum_i c_i H_{ki} = \varepsilon \sum_i c_i S_{ki}.$$

Tämä voidaan kirjoittaa matriisiyhtälönä

$$H \mathbf{c} = \varepsilon \mathbf{S} \mathbf{c},$$

missä

$$H = \begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} & \dots \\ H_{21} & H_{22} & \dots \\ \vdots & & \dots \end{bmatrix}, \quad S = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & \dots \\ S_{21} & S_{22} & \dots \\ \vdots & & \dots \end{bmatrix} \text{ ja } \mathbf{c} = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{bmatrix}. \quad (3.1.7)$$

Yhtälö (3.1.6) on itse asiassa kvanttimekaniikan perusyhtälö (S-yhtälö) matriisimekaniikan formalismissa.

Matriisiyhtälö (3.1.6) saadaan myös variaatioperiaatteella (Rayleigh–Ritz -variaatioteoria), ks. esim. Molekyylien kvanttiteorian luennot tai Atkins–Friedman, kappale 6.10.

Matriisiyhtälö (3.1.6) voidaan kirjoittaa muotoon

$$(H - \varepsilon S) \mathbf{c} = 0 \quad (3.1.8)$$

ja sen ratkaisut, ominaisarvot ε_i , ovat kerroindeterminantin nollakohdat

$$\det(H - \varepsilon S) = 0. \quad (3.1.9)$$

(Matriisien ominaisarvojen ratkaisemista on käsitelty yksityiskohtaisesti esim. "Numerical Recipes"-kirjassa). Ratkaisusta saadaan yhtä monta juurta kuin kantafunktioitakin on ja alin niistä, ε_0 , on variaatioperiaatteen mukaan niin lähellä perustilan ominaisenergiaa kuin kantafunktiot kykenevät kuvaamaan perustilan aaltofunktiota. Mitä korkeammalle spektrissä nousee, sitä huonommin juuret kuvaavat esim. systeemin "viritystiloja".

Esim. 3.1.1. Ratkaise vetymolekyylionin H_2^+ perustilan aaltofunktio käyttäen kantafunktioina vetyatomien 1s-orbitaaleja.

3.2. Konfiguraatiovuorovaikutus- ja multikonfiguraatiomenetelmä

Kuten kappaleessa 2.5. todettiin, **elektronien keskinäiset vuorovaikutukset rikkovat atomin pallosymmetrian**. Siitä seuraa, etteivät vetyatomin orbitaalien **pallosymmetriaan perustuvat kvanttiluvut** (n, l, m_l, m_s) ole itse asiassa aivan täsmälliset suureet muiden atomien orbitaalien luokitteluun (ja nimeämiseen). Myöskään tällaisista pallosymmetrisistä miehityistä orbitaaleista eli yksi-elektroniaaltofunktioista koottu antisymmetrinen kokonisaaltofunktio, ns. *konfiguraatio* (joka voi tarkoittaa myös vain elektronitasojen miehityslukuja), **ei ota huomioon elektronien välisiä monen hiukkasen korrelaatiovuorovaikutuksia**.

Eri tavoin miehityt, ja siten tavallaan viritetyt, **konfiguraatiot** $\Psi_k(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$ muodostavat kuitenkin täydellisen ja symmetriaominaisuuksiltaan sopivan kantajoukon ns. "korreloituneen" kokonisaaltofunktion muodostamiseksi. Yritefunktioiksi ($n:n$

elektronin systeemille) voidaan kirjoittaa siten

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \sum_{k=0, N} C_k \psi_k(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n), \quad (3.2.1)$$

missä N on valittujen konfiguraatioiden lukumäärä. Ψ konvergoi kohti tarkkaa monen elektronin aaltofunktiota, kun $N \rightarrow \infty$. Kertoimet C_k ratkaistaan matriisin ominaisvektoreina täsmälleen samoin kuin kertoimet c_i yritteelle (3.1.1) edellisessä kappaleessa.

Mikäli "kantana" käytetään itseytyneitä yksi-elektronikonfiguraatioita, on ratkaistuista kertoimista C_k joku, esim. C_0 , likimain yksi ja muut hyvin pieniä. Tällöin dominoivan konfiguraation ψ_0 miehitystä $\{n_i, l_i, m_{l_i}, m_{s_i}\}_{i=1, N}$ voidaan käyttää kuvaamaan kyseisen atomin miehitystä. Näiden miehityslukujen mukaan muodostetaan esim. alkuaineiden jaksollinen järjestelmä.

Molekyylien elektronikorrelaatiot huomioon ottavan kokonisaaltofunktion ratkaiseminen tapahtuu samoin. Molekyylin symmetrian mukaisista, yksi-elektroniorbitaaleista koottuja, antisymmetrisiä ja eri tavoin miehitettyjä konfiguraatioita voidaan käyttää kantajoukkona molekyylin korreloituneen elektronisen kokonisaaltofunktion ratkaisemiseen. Samaa menetelmää käytetään myös mm. ytimien aaltofunktioiden ratkaisemiseen nukleonien yksi-hiukkasfunktioiden avulla.

3.3. Semiempiiriset menetelmät

Edellä kuvatut menetelmät elektronisten tilojen ratkaisemiseksi ovat ns. *first-principles* eli *ab initio* -menetelmiä. Niissä käytetään vain minimaalisia lähtötietoja ja kvanttimekaniikan peruseriaatteita, mutta ei mitään kokeellisia tietoja. Usein on kuitenkin tarkoituksenmukaista sovittaa laskumenetelmien parametrejä joihinkin kokeellisiin havaintoihin muiden kokeellisten tulosten ennustamiseksi. Tällaisia parametrejä voisivat olla esim. Hamiltonin matriisin (3.1.7) matriiselementit. Tällaisia menetelmiä sanotaan *semiempiirisiksi*, esim. Hückelin mene-

4. AB INITIO -MOLEKYYLIDYNAMIIKKA

4.1. Johdanto

Atomaaristen systeemien (molekyylien, kiinteän aineen, tms.) simuloimisen **suurin ongelma on** atomien välisten voimien, eli systeemin **potentiaalifunktion löytäminen**. Tavallisesti käytetään joitakin analyttisiä potentiaalifunktioita: Lennard–Jones-, Morse-, jne., joiden pätevyysalueet ovat kuitenkin hyvin rajoituneita, ks. kappale A-5.3. **Atomien klassinen dynamiikka (kvanttodynamiikan sijaan) on kyllä yleensä riittävän hyvä approksimaatio fysiikan ja kemian perusilmiöiden selittämiseksi.**

Atomien väliset voimat ovat peräisin atomien elektroniverhojen (valenssielektronien) välisistä vuorovaikutuksista ja sen vuoksi potentiaalienergia on usein luonteeltaan monimutkainen monen kappaleen funktio (A-5.3.1). **Oikea potentiaali-funktio atomien klassillista dynamiikkaa varten olisi koko systeemin elektronien kokonaisenergia lisättyä siitä puuttuvalla ytimien Coulombin potentiaalienergialla.**

Kun systeemissä on N atomia (ydintä) ja n elektronia, on sen Hamiltonin operaattori

$$H_{\text{FULL}} = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i=1}^{n;N} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{-Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \sum_{i<j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{I<J}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + \sum_{I=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \right), \quad (4.1.1)$$

missä pienet kirjaimet (symbolit) viittaavat elektroneihin ja suuret ytimiin.

Kun tarkastellaan **ytimien (eli atomien) klassista dynamiikkaa**, jätetään viimeinen termi eli ytimien liike kvanttimekaanisesta tarkastelusta pois ja tarkastellaan elektronien kannalta kiinteitä ydinkonfiguraatioita $\{\mathbf{R}_I\}$ sekä vain elektronien stationäärisen tilan aaltofunktioita $\psi_i(\mathbf{r}_i)$. Tällöin tarkastelu tehdään **Born–Oppenheimer-approksimaation** hengessä.

Born–Oppenheimer-approksimaatiossa ja atomiyksiköissä ($\hbar = m = e = 4\pi\epsilon_0 = 1$) Hamiltonin operaattori voidaan kirjoittaa muotoon

$$H = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i=1}^{n;N} \frac{-Z_I}{r_{iI}} + \sum_{i<j}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{I<J}^N \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}}, \quad (4.1.2)$$

missä $r_{iI} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|$ ja $R_{IJ} = |\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|$. Tämän operaattorin viimeinen termi (Coulombin potentiaalienergia $V_C(\{\mathbf{R}_I\})$) on vakio (ei elektronien koordinaatteja) elektronista aaltofunktiota

$$\Psi_e(\{\mathbf{r}_i\}) = |\psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \psi_n(\mathbf{r}_n)| \quad (4.1.3)$$

ratkaistaessa. Ratkaisusta saatava ominaisarvo

$$E_e(\{\mathbf{R}_I\}) = \int \Psi_e^*(\{\mathbf{r}_i\}) H(\{\mathbf{r}_i, \{\mathbf{R}_I\}) \Psi_e(\{\mathbf{r}_i\}) d\{\mathbf{r}_i\} \quad (4.1.4)$$

lisättyä ytimien Coulombin potentiaalienergialla $V_C(\{\mathbf{R}_I\})$, siis $E(\{\mathbf{R}_I\}) = E_e(\{\mathbf{R}_I\}) + V_C(\{\mathbf{R}_I\})$, on atomien klassillisen dynamiikan potentiaalifunktio, ns. **potentiaalienergiahyperpinta** (potential energy hypersurface, PES). Koska se on ratkaistu elektronien S-yhtälöstä, siitä käytetään myös nimityksiä **Born–Oppenheimer-pinta** tai **ab initio -potentiaali**.

Periaatteessa tästä saadaan sitten kaikkien atomien liikeyhtälöt

$$M_I \frac{d^2 \mathbf{R}_I}{dt^2} = -\nabla_I E(\{\mathbf{R}_I\}), \quad (4.1.5)$$

mutta käytännössä on mahdotonta ratkaista S-yhtälöä tavanomaisin keinoin simuloimisen jokaisella aika-askeleella.

4.2. Car–Parrinello -menetelmä

R. Car ja M. Parrinello esittivät menetelmän (Phys.Rev.Lett. **55**, 2471 (1985)), jolla voidaan tehdä **molekyyldynamiikan simulointi käyttäen tavallaan likimääräistä ab initio -potentiaalia**. Tämä on mahdollista siten, ettei elektronien S-yhtälöä ratkaista tarkasti jokaisella aika-askeleella, vaan elektronien kokonaisenergia minimoidaan likimain, sopivaa dynamiikkaa käyttäen.

Sijoittamalla (4.1.2) → (4.1.4) saadaan

$$E(\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) = \sum_{k=1,n} \int \Psi_e^* (-1/2 \nabla_k^2) \Psi_e d\{\mathbf{r}_i\} + U(\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) \quad (4.2.1)$$

missä

$$U(\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) = \sum_{k=1,n} \int \Psi_e^* [\sum_{I=1,N} (-Z_I/r_{kI}) + \sum_{j>k} 1/r_{jk}] \Psi_e d\{\mathbf{r}_i\} + \sum_{I<J} (Z_I Z_J / R_{IJ}) \quad (4.2.2)$$

ja

$$\Psi_e(\{\mathbf{r}_i\}) = |\psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \psi_n(\mathbf{r}_n)| \quad (4.2.3)$$

tarkoittaa sitä, että elektronien kokonaisaaltofunktio kirjoitetaan yhden konfiguraation miehitettyjen yksi-elektroni-aaltofunktioiden avulla (yksi-elektronikuva).

Huomaa, että tässä formuloinnissa **yksi-elektroni-aaltofunktiot on merkitty muuttujiksi atomien potentiaalienergiafunktion E**, yht. (4.2.1). S-yhtälön ratkaisu $\{\psi_i\}$ antaisi tietysti minimin elektronien kokonaisenergialle ja siten funktionaalille E funktioiden $\{\psi_i\}$ suhteen. Funktionaalien E minimi muuttujien $\{\mathbf{R}_I\}$ suhteen vastaisi taas systeemin, esim. molekyylin, tasapainogeometriaa eli -konformaatiota.

Tarkastellaan nyt dynamiikkaa sellaisessa kuvitteellisessa systeemissä, jossa dynaamisina muuttujina ovat ytimien koordinaatit $\{\mathbf{R}_I\}$ ja yksi-elektroni-funktiot $\{\psi_i\}$. Systeemin kineettinen energia on

$$T(\{\dot{\psi}_i\}, \{\dot{\mathbf{R}}_I\}) = \sum_{i=1}^n (\frac{1}{2} \mu |\dot{\psi}_i|^2) + \sum_{I=1}^N (\frac{1}{2} M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2), \quad (4.2.4)$$

missä $\{M_I\}$ ovat koordinaattien $\{\mathbf{R}_I\}$ (eli atomien) dynamiikkaan liittyvät massat ja μ on "koordinaattien $\{\psi_i\}$ dynamiikkaan liittyvä massa", jonka fysikaaliseen merkitykseen palataan myöhemmin.

Ytimien koordinaatit $\{\mathbf{R}_I\}$ ovat vapaita seuraamaan liikeyhtälöiden määräämää dynamiikkaa, mutta **dynaamisia muuttujia $\{\psi_i\}$ rajoittavat ehdot**

$$\int \psi_i^* \psi_j d\tau = \delta_{ij}, \quad (4.2.5)$$

eli yksi-elektroni-aaltofunktioiden ortogonaalisuus. Tällaisia ehtoja sanotaan **holonomisiksi** (holonomic constraints).

Jos systeemin dynamiikalla on rajoituksia, ja erityisesti holonomisia ehtoja, on sen liikeyhtälöt käteväntä kirjoittaa käyttäen Lagrangen formalismia. Yleisesti, Lagrangen funktion

$$L(\{q\}, \{\dot{q}\}) = T(\{q\}, \{\dot{q}\}) - V(\{q\}, \{\dot{q}\}) + \sum_i \lambda_i g_i(\{q\}) \quad (4.2.6)$$

avulla, missä T ja V ovat systeemin kineettinen ja potentiaalienergia, q on systeemin kaikki koordinaatit ja yhtälöt $g_i(\{q\}) = 0$ ovat holonomisia ehtoja, voidaan liikeyhtälöt kirjoittaa muodossa

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \right) - \frac{\partial L}{\partial q} = 0 \quad (4.2.7)$$

ja

$$\frac{\partial L}{\partial \lambda_i} = 0. \quad (4.2.8)$$

Nyt tarkasteltavana olevan systeemin Lagrangen funktio on yhtälöiden (4.2.1) – (4.2.5) perusteella

$$L = \frac{1}{2} \mu \sum_{i=1}^n |\dot{\psi}_i|^2 + \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 + E(\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) + \sum_{i>j} \Lambda_{ij} \left(\int \psi_i^* \psi_j d\tau - \delta_{ij} \right), \quad (4.2.9)$$

josta seuraa yhtälön (4.2.7) mukaan liikeyhtälöt

$$\mu \ddot{\psi}_i = - \frac{\delta E}{\delta \psi_i^*} + \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j \quad (4.2.10)$$

ja

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = - \nabla_I E. \quad (4.2.11)$$

sekä **ortonormalisuusehto**

$$\frac{\partial L}{\partial \Lambda_{ij}} = 0. \quad (4.2.12)$$

Jälkimmäinen liikeyhtälöistä, yhtälö (4.2.11), on sama kuin yhtälö (4.1.5) eli (klassisen) molekyyldynamiikan liikeyhtälö silloin, kun $E(\{\mathbf{R}_I\})$ on eksplisiittisesti tunnettu. Tässä tapauksessa potentiaalifunktio $E(\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\})$ riippuu kuitenkin myös dynaamisista muuttujista $\{\psi_i\}$ yhtälöiden (4.2.1) ja (4.2.2) mukaan.

Yksinkertaisin tapaus seuraa, jos ψ_i -funktiot eivät riipu koordinaateista $\{\mathbf{R}_I\}$ eli yksi-elektroni-funktioissa ei esiinny ytimien koordinaatteja eksplisiittisesti. Tällöin ytimien potentiaalienergian gradienttia $-\nabla_I E$ yhtälöistä (4.2.1) ja (4.2.2) laskettaessa saadaan vain kaksi termiä: **Hellman–Feynman -voimat operaattorista** $(-Z_I/r_{kI})$ ja **Coulombin voimat termistä** $(Z_I Z_J/R_{IJ})$.

Edellinen liikeyhtälöistä, yhtälö (4.2.10), kuvaa μ -massaisten yksi-elektronifunktioiden $\{\psi_i\}$ dynamiikkaa. Dynamiikalla sinänsä ei ole fysikaalista merkitystä. Ainoastaan **minimienergiakonfiguraatio**, joka täyttää ehdon

$$\mu \ddot{\psi}_i = 0, \quad \forall i, \quad (4.2.13)$$

kiinnostaa, koska se **vastaa elektronisysteemin yksi-hiukkas-aaltofunktioita**. Se vastaa diagonaalista $\{\Lambda_{ij}\}$ -matriisia ja

$$\frac{\delta E}{\delta \psi_i^*} = \Lambda_{ij} \psi_j \quad (4.2.14)$$

vastaa yksi-elektroni S-yhtälöitä.

Huomaa, että variaatioperiaatteen mukaan

$$\frac{\delta E}{\delta \psi_i^*} = H \psi_i$$

ja

$$H \psi_i = \varepsilon_i \psi_i,$$

joten

$$\Lambda_{ij} = \varepsilon_i \delta_{ij}$$

eli **diagonaaliset Lagrangen kertoimet ovat yksi-elektroni-ominaisarvoja**.

Siten **yhtälön (4.2.10) määräämää dynamiikkaa voidaan käyttää *ab initio*-probleeman ratkaisemiseen**, eli elektronien energian minimoivien yksi-hiukkas-aaltofunktioiden määräämiseen. Parametri μ sekä mahdollinen vaimennustermi ("liikkeen" pysäyttämiseksi energiaminimiin) on valittava siten, että "ratkaisu (4.2.13)" löydetään mahdollisimman tehokkaasti. Tällä tavoin siis vaimennettua klassista dynamiikkaa käytetään minimointialgoritmina. Mikä tahansa muu, riittävän yleinen, minimointitekniikka soveltuu tietysti myös.

Variaatiolausekkeiden $\delta E / \delta \psi_i$ laskeminen riippuu yksi-elektronifunktioiden ψ_i funktionaalisesta muodosta eli kantafunktioista. Useimmin kantafunktioina on käytetty **tasoaaltoja**, jotka soveltuvat erittäin hyvin esim. kiteisten, yms. (lähes) jaksollisten rakenteiden kuvaamiseen. Molekyylien, harvojen tai epäjärjestyneiden systeemien tarkastelussa koko avaruuden täyttävien tasoaaltojen käyttö ei kuitenkaan ole tehokasta. Silloin tehokkaampia olisivat atomeihin lokalisoituneet kantafunktiot, esim. **atomaariset orbitaalit**. Tällaisissa funktioissa tulisi kuitenkin voida välttää eksplisiittiset viittaukset ytimien koordinaatteihin, jolloin niitä voitaisiin kutsua **kelluviksi** (floating).

Ortonormaalisuusehdon (4.2.12) ratkaisumenetelmä riippuu kantafunktioista ja siihen on olemassa yllensä useita vaihtoehtoja.

5. AJASTA RIIPPUVAN SCHRÖDINGERIN YHTÄLÖN NUMEERINEN RATKAISEMINEN

Ajasta riippuvan Schrödingerin yhtälön

$$H \psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (5.1)$$

suora (eksplisiittinen) **numeerinen ratkaiseminen edellyttää yhtälön diskretisointia sekä aika- että paikkamuuttujien suhteen**. Alkuarvoista lähtien ratkaistaan sitten aika-askelittain edeten aaltofunktio (reaali- ja imaginääriosat) koko avaruudessa.

Tavalliset diskretisoinnit alimpien kertalukujen erotusosamääriä käyttäen johtavat epästabiileihin ratkaisualgoritmeihin, ja sen lisäksi, aaltofunktion normituskaan ei säily. Implisiittiset menetelmät, joissa em. ongelmat vältetään, vaativat taas jokaisella aika-askeleella **lineaarisen yhtälöryhmän ratkaisemisen**, missä yhtälöiden lukumäärä on jopa sama kuin paikka-avaruuteen viritetyin integrointiverkon koko.

Seuraavassa johdetaan toisen kertaluvun eksplisiittinen "ajan suhteen lomitettu" algoritmi, jossa edellä mainitut vaikeudet vältetään.

Tarkastellaan yksinkertaisuuden vuoksi yhtä m -massaista hiukkasta yksiulotteisessa avaruudessa (x -akselilla). Tällöin Schrödingerin yhtälö on muotoa

$$H(x,t) \psi(x,t) = i\hbar \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t}, \quad (5.2)$$

missä

$$H(x,t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x,t). \quad (5.3)$$

Seuraavassa voidaan jättää paikkakoordinaatteja tai aika-muuttuja merkitsemättä lausekkeisiin eksplisiittisesti, mikäli ne eivät ole oleellisia.

Tehdään ensin diskretisointi paikkakoordinaatin suhteen. Toisen kertaluvun erotusosamäärä on

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = \frac{\psi(x+\Delta x, t) - 2\psi(x, t) + \psi(x-\Delta x, t)}{\Delta x^2}, \quad (5.4)$$

missä Δx on askelväli. Tämän avulla $H(x,t) \psi(x,t)$ voidaan kirjoittaa jokaisella ajanhetkellä t , kunhan aaltofunktion reunaehdot tunnetaan.

Tekemällä seuraavaksi diskretisointi ajan suhteen käyttäen alimman kertaluvun erotusosamäärää voidaan jo periaatteessa edetä ajassa, kunhan aaltofunktion "alkuarvo" $\psi(x,0)$ tunnetaan.

Esim. Kirjoita 1. kertaluvun lauseke aaltofunktiolle $\psi(x, t+\Delta t)$ (joka vastaa tavallaan Eulerin menetelmää molekyyliidynamiikassa).

(5.5)

Johdetaan **ajan suhteen lomitettu algoritmi** kirjoittamalla aaltofunktio reaali- ja imaginääriosiensa avulla

$$\psi(x, t) = R(x, t) + i I(x, t). \quad (5.6)$$

Sijoittamalla tämä yhtälöön (5.1) ja erottamalla reaali- ja imaginääriosat saadaan

$$H R = -\hbar \frac{\partial I}{\partial t} \quad (5.7)$$

ja

$$H I = \hbar \frac{\partial R}{\partial t}. \quad (5.8)$$

Toisen kertaluvun diskretisointi aikaderivaatoille voidaan kirjoittaa helposti, jos tarkastellaan aaltofunktion reaaliosaa aika-askelilla $0, \Delta t, 2\Delta t, 3\Delta t, \dots = \{k \Delta t\}$ ja imaginääriosaa taas aika-askelilla $1/2\Delta t, 3/2\Delta t, 5/2\Delta t, \dots = \{(k+1/2) \Delta t\}$, kun k on kokonaisluku. Tällä tavoin lomitetussa aika-askelverkossa saadaan alimman kertaluvun erotusosamääriä käyttäen yhtälöt

$$H R(t) = -\hbar \frac{I(t+1/2\Delta t) - I(t-1/2\Delta t)}{\Delta t} \quad (5.9)$$

ja

$$H I(t+1/2\Delta t) = \hbar \frac{R(t+\Delta t) - R(t)}{\Delta t}, \quad (5.10)$$

joiden tarkkuus on kuitenkin **toista kertalukua**. Toisen kertaluvun tarkkuus tulee siitä, että erotusosamäärät on kirjoitettu kolmen ajanhetken avulla, $t-1/2\Delta t, t$ ja $t+1/2\Delta t$ yhtälössä (5.9) ja $t, t+1/2\Delta t$ ja $t+\Delta t$ yhtälössä (5.10).

Yhtälöistä (5.9) ja (5.10) voidaan ratkaista algoritmi

$$I(x, t+1/2\Delta t) = I(x, t-1/2\Delta t) - \Delta t/\hbar H(x, t) R(x, t) \quad (5.11)$$

ja

$$R(x, t+\Delta t) = R(x, t) + \Delta t/\hbar H(x, t+1/2\Delta t) I(x, t+1/2\Delta t), \quad (5.12)$$

missä yhtälöitä (5.3) ja (5.4) vastaten

$$H(x, t) R(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{R(x+\Delta x, t) - 2R(x, t) + R(x-\Delta x, t)}{\Delta x^2} + V(x, t) R(x, t). \quad (5.13)$$

Samoin

$$H(x, t+1/2\Delta t) I(x, t+1/2\Delta t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{I(x+\Delta x, t+1/2\Delta t) - 2I(x, t+1/2\Delta t) + I(x-\Delta x, t+1/2\Delta t)}{\Delta x^2} + V(x, t+1/2\Delta t) I(x, t+1/2\Delta t). \quad (5.14)$$

Alkuarvoiksi tarvitaan nyt $R(x, 0)$ ja $I(x, t-1/2\Delta t)$.

Hiukkasen **todennäköisyys** on yleisesti yksiulotteisessa tapauksessa

$$P(x, t) = |\psi(x, t)|^2 = R^2(x, t) + I^2(x, t), \quad (5.15)$$

jota ei voi nyt suoraan soveltaa. Sen sijaan lausekkeet

$$P(x, t) = R^2(x, t) + I(x, t-1/2\Delta t) I(x, t+1/2\Delta t) \quad (5.16)$$

ja

$$P(x, t+1/2\Delta t) = R(x, t) R(x, t+\Delta t) + I^2(x, t+1/2\Delta t) \quad (5.17)$$

ovat varsin käyttökelpoisia, sillä ne säilyttävät aaltofunktion $\psi(x, t)$ normituksen

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(x, t) dx = 1 \quad (5.18)$$

kaikilla ajanhetkillä t .

Aaltofunktion **reunaehdot** on tavallisesti pääteltävissä potentiaalifunktiosta $V(x, t)$ ja siten ne **voivat olla ajasta riippuvia**. Aaltofunktion **"alkuarvo"** $\psi(x, 0)$ taas **riippuu** lähinnä tarkasteltavan hiukkasen **dynaamisista parametreistä alkuhetkellä**. "Paremmen puutteessa" voi käyttää esim. **aaltopakettia**

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{x-x_0}{\sigma}\right)^2} e^{ikx}, \quad (5.18)$$

jonka liikemäärä on $p = \hbar k$ ja joka on normitettu yhtälön (A-1.5.4) mukaan. Huomaa, että $e^{ikx} = \cos(kx) + i \sin(kx)$ ja $k = mv / \hbar$.

6. KVANTTISIMULOINTI

Tässä luvussa tarkastellaan kvanttisysteemien perustilan ja dynamiikan ratkaisemista Monte Carlo- ja simulointimenetelmin. *Diffuusio Monte Carlo* (Diffusion Monte Carlo, DMC) on menetelmä, jolla voidaan etsiä kvanttisysteemin perustilan aaltofunktio **ilman kantafunktioiden, integrointiverkkojen tai funktionaalisten muotojen asettamia rajoituksia**. Tässä esitettävässä perusmuodossa se soveltuu kuitenkin vain bosonisysteemien ja eräiden muiden yksinkertaisten tapausten tarkasteluun. *Polkuintegraali Monte Carlo* (Path Integral Monte Carlo, PIMC) on kvanttistatistiikan menetelmä, **jossa äärellinen lämpötila otetaan huomioon**. Siten se tavallaan vastaa klassillista perustilan NVT-simulointia, jossa otos noudattaa Boltzmannin jakautumaa.

Kvanttidynamiikkaa simuloitaessa ratkaistaan periaatteessa ajasta riippuvaa Schrödingerin aaltoyhtälöä. Sen tekemiseksi hän jo edellisessä luvussa esitettiin suora numeerinen lähestymistapa. Tässä luvussa tarkastellaan *aaltopaketin dynamiikkaa* (Wave Packet Dynamics, WPD) varten sopivaa aaltopaketin muotoa, **jolle liikeyhtälöt voidaan ratkaista**. Simuloitaessa hiukkasia aaltopaketeilla niiden kokemat voimakentät eli vuorovaikutuspotentiaalit oletetaan tunnetuiksi. Luvussa 4 esitettyä *ab initio*-molekyylidynamiikkaa kutsutaan myös joskus (virheellisesti) kvanttidynamiikan simulointimenetelmäksi.

6.1. Diffuusio Monte Carlo menetelmä (DMC)

Yhden m -massaisen hiukkasen ajasta riippuvan Schrödingerin yhtälön

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = H \psi(\mathbf{r}, t) \quad (6.1.1)$$

Hamiltonin operaattori voidaan kirjoittaa muotoon

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + [U(\mathbf{r}) - E_T], \quad (6.1.2)$$

missä E_T on (toistaiseksi) vapaa parametri. Tämä parametri vaikuttaa vain kompleksisen aaltofunktion vaiheeseen, jota ei voida havaita (kokeellisesti), mutta ei sen itseisarvoon. Ottamalla käyttöön merkintä

$$s = i/\hbar t \quad (6.1.3)$$

(tavallaan **imaginäärinen aika**) voidaan Schrödingerin yhtälö kirjoittaa muotoon

$$\frac{\partial \psi(\mathbf{r}, s)}{\partial s} = D \nabla^2 \psi(\mathbf{r}, s) - [U(\mathbf{r}) - E_T] \psi(\mathbf{r}, s), \quad (6.1.4)$$

missä

$$D = \hbar^2 / 2m. \quad (6.1.5)$$

Tämä yhtälö kuvaa aaltofunktion aikaevoluutiota paikassa \mathbf{r} . Sen oikean puolen termeistä ensimmäinen

$$\frac{\partial \psi_D(\mathbf{r}, s)}{\partial s} = D \nabla^2 \psi_D(\mathbf{r}, s) \quad (6.1.6)$$

kuvaa tavallaan diffuusiota, diffuusiovakiona D , ja toinen

$$\frac{\partial \psi_A(\mathbf{r}, s)}{\partial s} = [E_T - U(\mathbf{r})] \psi_A(\mathbf{r}, s) \quad (6.1.7)$$

on taas potentiaalista riippuva **"autokatalyyttinen" lähdetermi**.

Tällaisten tulkintojen edellytyksenä on se, että ψ on kaikkialla ei-negatiivinen. Hyvänä analogiana yhtälön (6.1.4) aikaevoluutiolle on bakteeripopulaation kehitys.

Tarkastellaan aaltofunktion $\psi(\mathbf{r}, s)$ aikakehitystä (ajassa s) ajasta riippumattomassa potentiaalisessa $U(\mathbf{r})$ kirjoittamalla se ominaistilojen $\psi(\mathbf{r}) \exp(i\omega_k t) = \psi(\mathbf{r}) \exp(E_k s)$ lineaarikombinaationa. Koska yhtälön (6.1.2) mukaan

$$\begin{aligned} H \psi_k &= E_k \psi_k - E_T \psi_k \\ &= (E_k - E_T) \psi(\mathbf{r}) e^{E_k s}, \end{aligned}$$

seuraa funktiolle ψ stationäärinen muoto, kun $s \rightarrow \infty$, vain jos $E_T = E_0$ eli perustilan energia. Tehtävänä on siis etsiä "diffuusioyhtälön" (6.1.4) stationäärinen ratkaisu $\psi_0(\mathbf{r})$ eli perustilan aaltofunktio ja samalla sitä vastaava ominaisarvo E_0 .

Diffuusioyhtälö (6.1.6) voidaan ratkaista esim. satunnaispolkumenetelmällä (random walk) ilman erikseen sitä varten viritettyä verkkoa seuraavasti. Tarkastellaan N "hiukkasta", joiden dynamiikka kuvaa diffuusiota ja joiden paikallinen tiheys on verrannollinen "jakautumafunktioon" $\psi(\mathbf{r}, s)$. Sopiva Brownin dynamiikka on esim.

$$\mathbf{r}_i(s+\Delta s) = \mathbf{r}_i(s) + \Delta \mathbf{r}_i(s); \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (6.1.8)$$

missä vektorin $\Delta \mathbf{r}_i(s)$ komponentit ovat normaalijakautuneita satunnaislukuja jakautumasta, jossa $\sigma^2 = 2D\Delta s$.

Yhtälön (6.1.7) muodollinen ratkaisu on

$$\psi_A(\mathbf{r}, s) = \psi_A(\mathbf{r}, 0) \exp([E_T - U(\mathbf{r})] s) \quad (6.1.9)$$

ja sen stokastinen (Monte Carlo) ratkaiseminen voidaan tehdä seuraavasti. Tarkastellaan M :n systeemin otosta (ensemble), joissa kussakin on N hiukkasta. Tästä otoksesta poistetaan ja siihen lisätään systeemejä siten, että ψ_A muuttuu yhtälön (6.1.7) mukaisesti, seuraavalla tavalla. Kullekin otoksen systeemille lasketaan ensin luku

$$K_l = \exp\{\sum_{i=1}^N [E_T - U(\mathbf{r}_i)] \Delta s\}; \quad \begin{array}{l} i = 1, 2, \dots, N \\ l = 1, 2, \dots, M \end{array} \quad (6.1.10)$$

ja kyseinen systeemi l monistetaan sitten K_l kertaiseksi jokaisella aika-askeleella s .

On huomattava, että K_l voi olla suurempi tai pienempi kuin yksi. Jos se on pienempi kuin yksi, niin systeemi l säilytetään todennäköisyydellä K_l ja myös monistettaessa desimaalilukuinen K_l tulkitaan samalla tavalla todennäköisyyksien avulla.

Tällaisen prosessin seurauksena voi otoksen koko M kasvaa tai pienentyä. Otoksen koko saadaan stationääriseksi muuttamalla yrite-energiaa E_T siten, että M :n kasvaessa sitä pienennetään ja päinvastoin. **Stationäärisessä tilanteessa $E_T = E_0$.**

Yhtälön (6.1.4) ratkaisu saadaan nyt yhdistämällä em. algoritmit yhtälöiden (6.1.6) ja (6.1.7) ratkaisemiseksi. Siten saadaan tarkasteltavan systeemin perustilan energia E_0 sekä aaltofunktio

$$\psi_0(\mathbf{r}) = \langle \delta(\mathbf{r}_{i,l} - \mathbf{r}) \rangle, \quad (6.1.11)$$

joka voidaan määrittää esim. histogrammina.

Koska DMC-menetelmä voi löytää **vain sellaisia aaltofunktioita, joiden amplitudi on kaikkialla ei-negatiivinen**, sopii se erityisesti bosonisysteemien tarkasteluun. DMC:stä on tosin kehitetty versioita, jotka soveltuvat myös yleisempiinkin tapauksiin.

6.2. Polkuintegraali Monte Carlo menetelmä (PIMC)

Kun tarkasteltava systeemi on osa laajempaa kokonaisuutta äärellisessä lämpötilassa, tarvitaan statistisen mekaniikan menetelmiä kvanttisysteemeille sopivassa muodossa. **Feynmanin polkuintegraaliformalismi** (path integral formalism) on tähän sopiva.

Kun systeemi on vuorovaikutuksessa ympäristönsä kanssa, kuten esim. "lämpökylvyssä", se ei ole silloin missään ominaistilassaan ψ_n , jolle

$$H \psi_n = E_n \psi_n, \quad (6.2.1)$$

vaan ns. **sekatilassa** tai **sekoittuneessa tilassa** (mixed state).

Sekatila ei ole lineaarikombinaatio ominaistiloista

$$\psi_{\text{mix}} \neq \sum_n c_n \psi_n, \quad (6.2.2)$$

vaan statistinen yhdistelmä niistä. Klassillisen Boltzmannin jakautuman kvanttianalogia on *tiheysmatriisi* (density matrix)

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; kT) = \sum_n \psi_n^*(\mathbf{r}) e^{-H/kT} \psi_n(\mathbf{r}') \quad (6.2.3)$$

$$= \sum_n \psi_n^*(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r}') e^{-E_n/kT}. \quad (6.2.4)$$

Merkitsemällä

$$\beta = 1/kT, \quad (6.2.5)$$

voidaan fysikaalisen suureen A odotusarvo kirjoittaa muotoon

$$\langle A \rangle = \frac{\int A(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \beta) d\mathbf{r}}{\int \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \beta) d\mathbf{r}} = \frac{\text{Tr}(A\rho)}{\text{Tr}(\rho)}, \quad (6.2.6)$$

missä Tr on *matriisin jälki* (trace, spur) eli diagonaalelementtien summa (tai integraali). *Tiheysmatriisin jälki vastaa ilmeisesti kvanttistatistiikan partitiofunktiota* NVT- eli kanoniselle systeemille.

Esim. Vapaan hiukkasen tiheysmatriisi ρ_0 yksidimensioisessa tapauksessa.

(6.2.7)

Mikäli systeemin tiheysmatriisi tunnetaan, on fysikaalisten suureiden odotusarvojen laskeminen suoraviivaista. PIMC-menetelmän ideana on pyrkiä kirjoittamaan tarkasteltavan systeemin tiheysmatriisi vapaiden hiukkasten tiheysmatriisien avulla.

Tarkastellaan nyt edelleen yhden hiukkasen yksiulotteista tapausta, jolle

$$\begin{aligned} \rho(x, x'; \beta) &= \sum_n \psi_n^*(x) e^{-\beta H} \psi_n(x') \\ &= \sum_n \psi_n^*(x) e^{-\beta H/2} e^{-\beta H/2} \psi_n(x') \\ &= \sum_n \psi_n^*(x) e^{-\beta H/2} \int \delta(x'-x'') e^{-\beta H/2} \psi_n(x'') dx'' \\ &= \sum_n \psi_n^*(x) e^{-\beta H/2} \int \sum_m \psi_m^*(x') \psi_m(x'') e^{-\beta H/2} \psi_n(x'') dx'' \\ &= \int \left[\sum_n \psi_n^*(x) e^{-\beta H/2} \psi_n(x'') \right] \left[\sum_m \psi_m^*(x') e^{-\beta H/2} \psi_m(x'') \right] dx''. \end{aligned}$$

Siten siis

$$\rho(x, x'; \beta) = \int \rho(x, x''; \frac{\beta}{2}) \rho(x'', x'; \frac{\beta}{2}) dx'', \quad (6.2.8)$$

missä yhtälön oikea puoli on ns. *Feynmanin polkuintegraali* (Feynman path integral). Tällä tavoin voidaan tiheysmatriisi kirjoittaa kahden muun tiheysmatriisi avulla kaksinkertaisessa lämpötilassa. Korkeammassa lämpötilassa potentiaalin vaikutus hiukkaseen on vähäisempää ja hiukkanen on siten "vapampi" lämpötilan kohotessa.

Näin voidaan jatkaa kirjoittamalla

$$\rho(x_0, x_P; \beta) = \int \dots \int \rho(x_0, x_1; \frac{\beta}{P}) \dots \rho(x_{P-1}, x_P; \frac{\beta}{P}) dx_1 \dots dx_{P-1}, \quad (6.2.9)$$

missä lukua P sanotaan *Trotterin luvuksi* (Trotter number).

Kun Trotterin luku on suuri voidaan approksimoida seuraavasti

$$\begin{aligned} \rho(x_j, x_{j+1}; \frac{\beta}{P}) &= \sum_n \psi_n^*(x_j) e^{-(\beta/P)(H_0+U(x))} \psi_n(x_{j+1}) \\ &\approx \sum_n \psi_n^*(x_j) e^{-(\beta/P)H_0} \psi_n(x_{j+1}) e^{-(\beta/P)(U(x_j)+U(x_{j+1}))/2} \\ &= \rho_0(x_j, x_{j+1}; \frac{\beta}{P}) e^{-(\beta/2P)(U(x_j)+U(x_{j+1}))}, \end{aligned} \quad (6.2.10)$$

missä H_0 ja ρ_0 ovat vapaan hiukkasen Hamiltonin operaattori ja tiheysmatriisi. Diagonaalelementeiksi, joita itse asiassa vain tarvitaan, tulee asettamalla $x_P = x_0$ sekä yhtälöiden (6.2.7), (6.2.9) ja (6.2.10) avulla

$$\rho(x_0, x_0; \beta) = A^{P/2} \int \dots \int e^{-\beta(U_{\text{int}}+U_{\text{ext}})} dx_1 \dots dx_{P-1}, \quad (6.2.11a)$$

missä

$$A = mP / 2\pi\beta h^2, \quad (6.2.12)$$

$$U_{\text{ext}} = \sum_{j=0}^{P-1} U(x_j)/P \quad (6.2.13a)$$

$$\text{ja} \quad U_{\text{int}} = (A\pi / \beta) \sum_{j=0}^{P-1} (x_j - x_{j+1})^2. \quad (6.2.14a)$$

Kolmiulotteisessa tapauksessa vastaavasti

$$\rho(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0; \beta) = A^{3P/2} \int \dots \int e^{-\beta(U_{\text{int}}+U_{\text{ext}})} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_{P-1}, \quad (6.2.11b)$$

missä

$$A = mP / 2\pi\beta h^2, \quad (6.2.12)$$

$$U_{\text{ext}} = \sum_{j=0}^{P-1} U(\mathbf{r}_j)/P \quad (6.2.13b)$$

$$\text{ja} \quad U_{\text{int}} = (A\pi / \beta) \sum_{j=0}^{P-1} |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j+1}|^2. \quad (6.2.14b)$$

Saatu diagonaalinen tiheysmatriisi on itse asiassa myös erään klassillisen systeemin Boltzmannin tekijä. Kyseessä on P :n hiukkasen muodostama systeemi $\{\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{P-1}, \mathbf{r}_P = \mathbf{r}_0\}$, joista kukin hiukkanen j kokee ulkoisen potentiaalin $U(\mathbf{r}_j)/P$ ja kahden muun hiukkasen $j-1$ ja $j+1$ aiheuttamat harmoniset voimat potentiaalista $(A\pi / \beta) [|\mathbf{r}_{j-1} - \mathbf{r}_j|^2 + |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j+1}|^2]$.

Siten simuloimalla tällä tavoin "helminauhaksi" kytkettyä klassillista systeemiä esim. Metropolis-algoritilla saadaan yhden m -massaisen kانونista kvanttistatistiikkaa noudattavan hiukkasen jakautuma (tiheysmatriisi), jonka avulla fysikaalisten suureiden odotusarvoja voidaan edelleen laskea.

Yleistys usean hiukkasen systeemiin on suoraviivainen, jos hiukkasten i ja i' välillä vaikuttaa paripotentiaali

$$u(\mathbf{r}) = u(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|). \quad (6.2.15)$$

Tällöin jokainen hiukkanen i kuvataan helminauhalla $j = 0, 1, \dots, P-1$, jonka solmut kokevat ulkoisen potentiaalin $U(\mathbf{r}_{i,j})/P$ ja ainoastaan saman indeksin j solmut kokevat em. keskinäisen paripotentiaalin vaikutuksen: $u(\mathbf{r}) = \delta(j, j') u(|\mathbf{r}_{i,j} - \mathbf{r}_{i',j'}|)$.

6.3. Aaltopaketin dynamiikka (WPD)

Kun klassillinen dynamiikka ei ole "riittävä" kuvaamaan hiukkasten aikaevoluutiota, voidaan kvanttidynamiikan piirteitä ottaa huomioon korvaamalla hiukkanen i *aaltopaketilla*

$$\phi_i(\mathbf{r}, t) = \exp(i/\hbar Q_i(\mathbf{r}, t)), \quad (6.3.1)$$

missä (6.3.2)

$$Q_i(\mathbf{r}, t) = [\mathbf{r} - \mathbf{R}_i(t)]^T \cdot \mathcal{A}_i(t) \cdot [\mathbf{r} - \mathbf{R}_i(t)] + \mathbf{P}_i(t) \cdot [\mathbf{r} - \mathbf{R}_i(t)] + D_i(t).$$

Aaltopaketin keskimääräinen paikka on $\mathbf{R}_i(t)$ ja matriisi $\mathcal{A}_i(t)$ kuvaa aaltopaketin hetkellistä muotoa. Jos $\mathcal{A}_i(t)$ on skalaari, on aaltopaketti pallosymmetrinen, mutta yleisemmässä muodossaan esim. ellipsoidi. Skalaari $D_i(t)$ on vaihetekijä, jolla voidaan huolehtia aaltopaketin normitus. $\mathcal{A}_i(t)$ ja $D_i(t)$ voivat olla kompleksisia, mutta $\mathbf{P}_i(t)$ on reaalinen. Tällöin $\mathbf{P}_i(t)$ on aaltopaketin liikemäärä.

Esim. Kirjoita 1-ulotteisen aaltopaketin muoto yhtälöitä (6.3.1) ja (6.3.2) vastaavasti sekä määrää sen paikan ja liikemäärän odotusarvot.

Sijoittamalla aaltopaketti (6.3.1) ajasta riippuvaan Schrödingerin yhtälöön voidaan variaatioperiaatetta käyttäen johtaa liikeyhtälöt aaltopaketin parametreille $\mathcal{A}_i(t)$, $\mathbf{P}_i(t)$ ja $D_i(t)$.

Monen hiukkasen systeemissä voidaan kokonaisaaltofunktiota approksimoida pelkällä tulolla

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_i \phi_i(\mathbf{r}, t), \quad (6.3.3)$$

mikäli vaihtovuorovaikutus on vähäistä.