

Моделирование молекулы водорода методом молекулярной динамики с волновыми пакетами

И.А. Валуев², Н.А. Казеев^{1,2} and И.В. Морозов^{1,2}

¹Московский физико-технический институт

²Объединенный институт высоких температур РАН

Метод классической молекулярной динамики (МД) широко используется для моделирования неидеальной плазмы [1]. Однако, применимость МД ограничена невырожденной и полностью ионизированной плазмой в состоянии, близком к равновесию, что плохо подходит для описания реальных экспериментальных условий. Один из возможных способов улучшения метода без существенной потери производительности - рассмотрение электронов как волновых пакетов [2]. При этом отпадает необходимость в построении квазиклассического потенциала электрон-ионного взаимодействия, увеличивается точность моделирования столкновений частиц, процессов ионизации и рекомбинации. Этот метод получил название Молекулярной динамики с волновыми пакетами (МДВП). Более того, антисимметризация волновых пакетов позволяет учесть обменное взаимодействие между электронами в рамках приближения Хартри-Фока [3].

Отдельного внимания заслуживает метод МДВП с расщепленными волновыми пакетами, в котором волновая функция каждого электрона представляется в базисе нескольких гауссианов [4]. Как показали расчеты, этот подход позволяет воспроизвести энергию основного состояния водорода и гелия с точностью не хуже 1% всего для трех гауссовских пакетов на электрон. Существенным преимуществом является также возможность моделировать квантовые эффекты, связанные с расщеплением волновой функции, например, при прохождении через потенциальный барьер.

Приближение волновой функции для k -го электрона:

$$\phi_k(\mathbf{x}) = n_k^{-1/2} \sum_{\alpha=1}^{M_k} c_{k\alpha} \varphi_{k\alpha}(\mathbf{x}), \quad (1)$$

$$\varphi_{k\alpha}(\mathbf{x}) = \left(\frac{3}{2\pi s_{k\alpha}^2} \right)^{3/4} e^{-\left(\frac{3}{4s_{k\alpha}^2} - \frac{ip_{k\alpha}}{2\hbar s_{k\alpha}} \right) (\mathbf{x} - \mathbf{r}_{k\alpha})^2 + \frac{i}{\hbar} \mathbf{p}_{k\alpha} (\mathbf{x} - \mathbf{r}_{k\alpha})}, \quad (2)$$

где $n_k = \sum_{\alpha,\beta} c_{k\alpha}^* c_{k\beta} \int \varphi_{k\alpha}^* \varphi_{k\beta} d^3x$ - нормализующий коэффициент для ϕ_k , являющихся обычным Гауссовыми пакетами. $c_{k\alpha}(t)$, $\mathbf{r}_{k\alpha}(t)$, $\mathbf{p}_{k\alpha}(t)$, $s_{k\alpha}(t)$, $p_{s_{k\alpha}}(t)$ - динамические параметры для k -го электрона (по 10 действительных величин на пакет).

Следующим шагом в разработке метода является проверка применимости модели для многоатомных молекул. В данной работе описаны результаты расчётов основного молекулы водорода методом МДВП. Фактически эта задача сводится к многопараметрической оптимизации для значения полной энергии системы. Расчёт проводился по следующей методике: для последовательности значений межйонного

расстояния бралась конфигурация оптимизированная для предыдущего числа пакетов, в центр добавлялся пакет с маленьким коэффициентом s , для полученной системы искался минимум энергии как функция конфигурации (положения, ширины, коэффициенты s_α пакетов) электронов, с учётом зеркальной симметрии относительно центра молекулы. На этапе оптимизации волновой функции для электронов ионы были зафиксированы.

После того, как минимальная энергия была найдена, энергия связи определялась как полная энергия за вычетом предварительно рассчитанной удвоенной энергии изолированного атома водорода с данным числом пакетов. Полученная зависимость энергии связи от расстояния позволяет найти параметры основного состояния и колебательный спектр молекулы.

Для минимизации использовалась библиотека с открытым исходным кодом NLopt [5]. Мы протестировали два алгоритма: StoGO [6] и MLST LDS [7][8]. Первый показал себя плохо: при использовании 300 тысяч итераций, он не смог добиться улучшения для 6 пакетов по сравнению с 5-ю и профиль имел зубчатую форму – скорее всего, он не всюду находил глобальные минимумы. Второй позволил получить результат всего за 30 тысяч итераций, при этом точность возрастала с увлечением числа пакетов.

Результаты расчётов представлены на рис. 1 На рис. 2 показаны характерные волновые функции, полученные расчётом для 12-ти волновых пакетов на электрон.

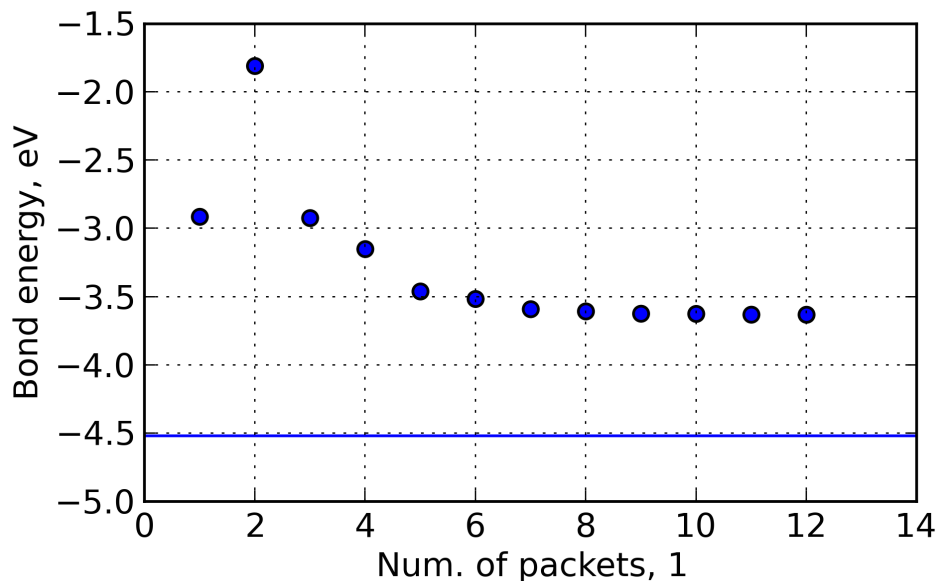


Рис. 1: Зависимость минимальной энергии связи от числа пакетов на электрон. Сплошная линия — экспериментальное значение.

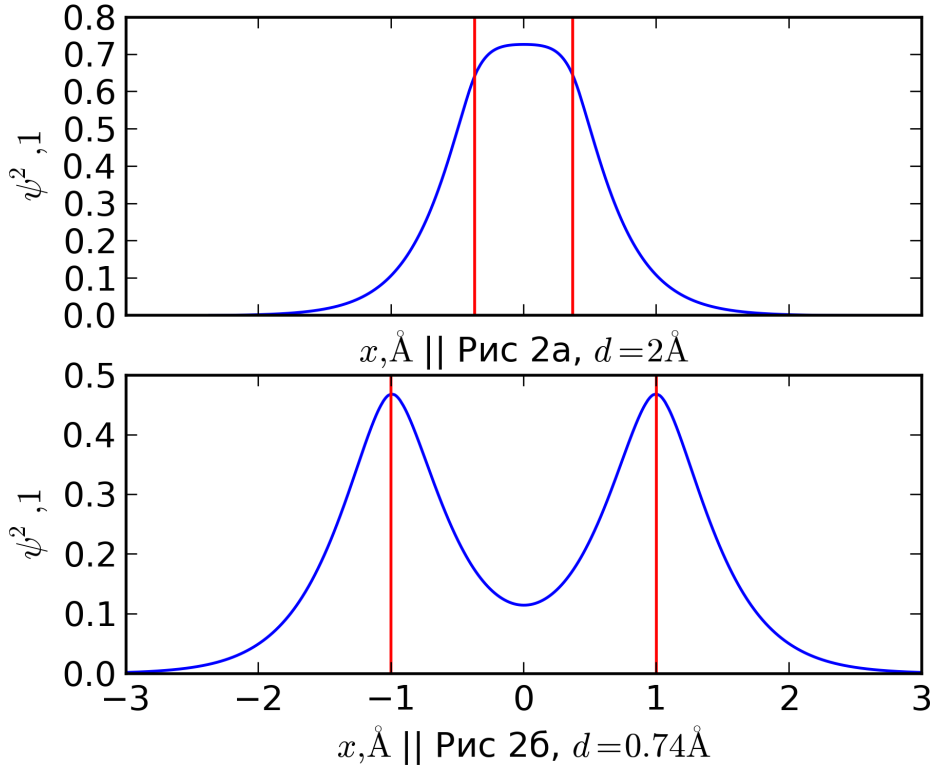


Рис. 2: Квадрат волновой функции электронов для различного межионного расстояния d : (а) $d = 2.0\text{\AA}$ — слабое перекрытие электронных оболочек; (б) $d = 0.74\text{\AA}$ — расстояние между ионами равно оптимальному, формирование молекулы; Вертикальные линии показывают положение ионов.

Список литературы

- [1] *Morozov I. V., Norman G.E.* – J. Exp. Theor. Phys. – 2005. – V. 100. N 2. – P. 370-384.
- [2] *Klakow D., Toepffer C., Reinhard P.G.* – J. Chem. Phys. – 1994. – V. 101. – P. 10766.
- [3] *Jakob B., Reinhard P.G., Toepffer C., Zwicknagel G.* – J. Phys. A. – 2009. – V. 42. – P. 214055.
- [4] *Morozov I. V., Valuev I. A.* – Contrib. Plasma Phys. – 2012. – V. 52. – P. 140-144.
- [5] *Johnson S.G.* The NLOpt nonlinear-optimization package – <http://ab-initio.mit.edu/nlopt>
- [6] *Zertchaninov S., Madsen K.* A C++ Programme for Global Optimization – IMM-REP-1998-04 – Lyngby, Denmark – Department of Mathematical Modelling, Technical University of Denmark – DK-2800 – 1998.
- [7] *Rinnooy Kan A.H.G., Timmer G.T.* Stochastic global optimization methods – Mathematical Programming – 1987 – vol. 39 – p. 27-78
- [8] *Kucherenko Sergei, Sytsko Yury* – Computational Optimization and Applications – 2005 – vol. 30 – p. 297-318.