

Анотація

На дипломну роботу студента 6 курсу, групи ОФ-61м, ФМФ, КПІ

Терещука Володимира Валерійовича

на тему: «**Метод усереднення в напівкласичній моделі Монте-Карло в неадіабатичній молекулярній динаміці**»

Актуальність: Моделювання неадіабатичної динаміки в великих молекулярних системах і твердих матеріалах є наступною границею застосування чисельних методів в квантовій хімії. Необхідно, щоб нові числові алгоритми могли працювати лише з кількома величинами (які можна отримати з допомогою існуючих методів експериментальної квантової хімії), забезпечували контрольоване наближення (яке можна систематично вдосконалювати) та вловлювати основні ефекти, такі як детальний баланс і еволюція електронної когерентності. Створення чисельних методів, які б задовольняли вище вказані вимоги дозволить більш ефективно передбачати фізичні та хімічні властивості нових сполук, а також їх взаємодію з іншими молекулами.

Постановка проблеми: неможливість застосування апроксимації Борна-Оппенгеймера, у випадку коли сусідні поверхні потенціальної енергії (ППЕ) молекули розташовані близько одна до одної; врахувати вплив потенціалу на еволюцію ширини пакету; перевірити роботу представленого SCMC методу для тестових потенціалів;

Шляхи вирішення проблеми: покласти в основу методу апроксимацію Вентзеля-Крамера-Брілюена, яка буде працювати навіть для випадків, коли енергія колювання ядер такого ж порядку як і різниця енергій між сусідніми енергетичними рівнями електронів. Вплив потенціалу на еволюцію пакета врахувати за допомогою рівнянь Хеллера.

Результати: Було створено новий чисельний метод для моделювання неадіабатичної динаміки молекул. Ефективність роботи методу досліджена для тестових потенціалів, форма поверхонь потенціальної енергії відповідає, в ряді випадків, формі енергетичних рівнів електронів.

Висновок: Таким чином, було запропоновано новий чисельний метод для моделювання неадіабатичної динаміки, що базується на одночасному використанні квазікласичної апроксимації і методу «стрибків» між різними потенціальними поверхнями. Оскільки результати численних тестів вказують на високу ефективність методу, очікується, що запропонований алгоритм стане стандартним інструментом, який буде використовуватися для вирішення існуючих проблем в неадіабатичній молекулярній динаміці.

Abstract

Of the diploma work, of the student of the 6th course, of the group OF-61m, department of physics and mathematics, KPI,

Tereshchuk Volodymyr Valeriyovych

topic: " An averaging method in the semiclassical Monte-Carlo approach for modelling nonadiabatic dynamics in extended molecules"

Relevance of the topic: Modeling of nonadiabatic dynamics in large molecular systems and solids is the next step in usage of numerical methods in quantum chemistry. It is necessary that new numerical algorithms can work with only a few parameters (which can be obtained using existing experimental methods of quantum chemistry), provide a controlled approximation (which can be systematically improved) and capture key effects such as a detailed balance and the evolution of electronic coherence. The creation of numerical methods that would satisfy the above requirements will let us predict more efficiently the physical and chemical properties of the new compounds, as well as their interaction with other molecules.

Problem statement: the impossibility of applying the Born-Oppenheimer approximation, in the case where the adjacent surfaces of the potential energy (PES) of the molecule are located close to each other; take into an account the influence of the potential on the width of the wave packet; check the effectiveness of the presented SCMC method on test potentials;

Ways of solving the problem: to use in the method Wentzel–Kramers–Brillouin approximation, which will work even in cases when the energy of the oscillations of the nuclei will be of the same magnitude as the energy difference between the neighboring energy levels of the electrons. The influence of the potential on the evolution of a wave packet is taken into an account with the help of Heller equations.

Results: A new numerical method was created for modeling the nonadiabatic dynamics of molecules. The efficiency of the method is tested on trial potentials, which shape of potential energy surfaces, corresponds to the form of energy levels of the electrons.

Summary: a new computational paradigm to model non-adiabatic dynamics based on a hybrid of semiclassical approximation and surface hopping method invoking Monte-Carlo sampling of multidimensional integrals was presented. Taking into an account that findings and results of the numerical tests are very encouraging, we expect, that the proposed method to become a standard tool that will be used to address a variety of problems in photoinduced molecular dynamics (such as coherent excited state dynamics) and will complement the existing approaches (for example, Ehrenfest and FSSH).