

Mixed quantum–classical
dynamics:
A unified approach to
mathematical modelling
and numerical simulation

Vom Fachbereich Mathematik und Informatik
der Freien Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom–Physiker Peter Nettesheim

Berlin, 2000

To
Anja and David

Betreuer: Prof. Dr. Peter Deuffhard
Konrad-Zuse-Zentrum Berlin
Takustraße 7,
14195 Berlin

Gutachter: Prof. Dr. Peter Deuffhard
Prof. Dr. Christian Lubich (Tübingen)

Datum der Disputation: 16. Februar 2000

Contents

1	Introduction	1
A. MODELLING		5
2	The quantum–classical molecular dynamics model	8
§1	Full quantum dynamics	8
§2	QCMD	8
§3	Appropriate scaling	10
§4	Spatial discretization	10
§5	Application problems	11
3	Mathematical Derivation of QCMD	16
§1	First Approximation Step: Separation	16
§2	Second Approximation Step: Short Wave Asymptotics	18
§3	Discussion and Examples	21
§4	Concluding Remarks	23
4	Adiabatic limits	27
§1	Three methods to compute the adiabatic limit	27
§2	Adiabatic limit of QD	38
§3	Adiabatic limit of QCMD	39
§4	Multivalued adiabatic limit: Takens chaos	41
5	Non–Adiabatic dynamics	43
§1	Non–Adiabaticity in QD	43
§2	An Avoided Crossing Example	44
§3	Non–Adiabaticity in QCMD	46
§4	QCMD-based Surface Hopping	49
§5	Quantum–classical Liouville equation	52
B. NUMERICAL ALGORITHMS		57
6	Structure Conserving Integration Schemes	60
§1	The structure of QCMD	60
§2	Liouville formalism	61
§3	Symplectic Integrators	62
§4	Symmetric Integration Schemes	64
7	Exponential Integrators	66
§1	Evaluating the matrix exponential	66
§2	Exponential schemes for QCMD	67
§3	Adaptive Methods	70

8	Algorithms for almost adiabatic dynamics	73
§1	Approximating highly oscillatory phases	73
§2	Inheriting asymptotic dynamics	75
9	Averaging integrators for classical dynamics	77
§1	Pointwise and averaging force evaluation	77
§2	The highly oscillatory perturbed Hamiltonian test system	79
§3	Novel construction technique for averaging methods	96
C.	APPENDIX	100
10	Weak convergence	100
	Bibliography	102
	Zusammenfassung	109
	Lebenslauf	110

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit hat die mathematische Untersuchung sogenannter gemischt quanten-klassischer Simulationsmethoden zum Thema. Gemischt quanten-klassische Simulationen werden in der Biophysik und der physikalischen Chemie aktuell stark diskutiert und gehören zu den wenigen heute verfügbaren Methoden, mit denen für die dynamischen Eigenschaften wesentliche Quanteneffekte in der Beschreibung größerer molekularer Systeme berücksichtigt werden können.

Den verschiedenen quanten-klassischen Simulationsmethoden ergeben sich aus der voll quantenmechanischen Beschreibung durch zwei Schritte: 1. Herleitung von sogenannten quanten-klassischen Modellen, in denen ein Teil des molekularen Systems durch klassische statt quantenmechanische Bewegungsgleichungen beschrieben wird; und 2. numerische Integration der so entstandenen quanten-klassischen Bewegungsgleichungen mittels als geeignet erachteter Integratoren. Die systematische theoretische Untersuchung der Approximationsqualität dieser Simulationen wurde in den Anwendungswissenschaften bisher allerdings vernachlässigt, sowohl in Bezug auf den Modellfehler als auch aus numerischer Sicht. Der Autor der vorliegenden Arbeit hat sich in den letzten Jahren zusammen mit einer Reihe von Mitstreitern aus der Sicht der (numerischen) Mathematik mit diesen Problemen auseinandergesetzt. In der bisherigen Diskussion wurden die zwei oben besprochenen Teilaspekte allerdings immer getrennt betrachtet.

In der vorliegenden Dissertationsschrift sind die Beiträge des Autors zu dieser Diskussion mit dem Ziel zusammengetragen, erstmalig die Gemeinsamkeiten des Vorgehens in Modellierung und Numerik herauszuarbeiten.

Es stellt sich heraus, daß dieses Vorgehen vor allem für die numerischen Fragen von erheblicher Bedeutung ist: die derzeit für hochoszillatorische Probleme angeregt diskutierten sogenannten "mittelnden Integratoren" lassen sich mitsamt ihren Approximationseigenschaften über die in der Untersuchung des asymptotischen Verhaltens der Modelle verwendeten Techniken verstehen. Das führt zu einem systematischen Konstruktionsprinzip für Integratoren dieser Art.

Lebenslauf

Name: Nettesheim
Vorname: Hans Peter

Geburtstag /-ort: 29.12.1967 in Böblingen

Familienstand: verheirated, 1 Kind
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung: 6/1987 Erlangung der Hochschulreife

Berufsausbildung: 1987-89 Industriekaufmannsausbildung
(Stammhauslehre) bei der Siemens AG
9/1989 Abschluß zum Industriekaufmann

1991-96 Studium der Physik,
Freie Universität Berlin
8/1996 Diplom Physik, FU Berlin

Berufstätigkeit: 1989-90 Industriekaufmann bei
Siemens Automotive Limited, Kanada

1990 Kostenrechnungsanalysen für
Facit-Unternehmensberatung, Berlin

1990 Elektrotechnik-Praktikum bei der
Siemens AG, Berlin

1990 Grafik-Praktikum bei
Werbegrafik Handrych, Stuttgart

1990 Volontariat bei
WEGRA Verlagsgesellschaft, Stuttgart

1991-93 Werkstudent bei der Siemens AG,
Gasturbinenwerk Berlin

1994-96 Studentische Hilfskraft am
Konrad-Zuse-Zentrum, Berlin

Seit 1996 Wissenschaftlicher Angestellter am
Konrad-Zuse-Zentrum, Berlin