Samenvatting

Om op moleculair niveau de reactie A + BC $\rightarrow$ AB + C te begrijpen, moet quantummechanisch het probleem van de reactieve botsing van A met BC bestudeerd worden. De quantummechanica geeft (in principe) de waarschijnlijkheid dat de reactie plaats vindt, als functie van de relatieve kinetische energie van A en BC en de toestand van BC. Om deze waarschijnlijkheid echt uit te rekenen zijn zeer geavanceerde computermethodes vereist. Het computerprogramma DYNA[1] is in Nijmegen voor dit doel ontwikkeld. Dit hoofdvakverslag beschrijft een tweetal optimalisaties van een stukje van DYNA. Dit werk werd uitgevoerd op de afdeling Theoretische Chemie van de katholieke universiteit van Nijmegen, in het kader van een hoofdvakstage Informatische Chemie.

De tijdsonafhankelijke Schrödingervergelijking wordt omgeschreven naar een matrix vergelijking, de gekoppelde-kanalenvergelijking. Gekoppelde kanalen kunnen gebruikt worden om inelastische verstrooiïngsproblemen op te lossen, of om distorted waves (verstoorde golven) te construeren. Distorted waves kunnen als basisfunctie gebruikt worden in een variationele reactieve verstrooiïngsberekening. Ze worden dan gebruikt om de golffunctie in de zogenaamde buitengebieden van de coordinaatruimte te beschrijven. De buitengebieden zijn die stukken van de coordinaatruimte waarin geen reactieve interactie op kan treden tussen de twee deeltjes. In deze gebieden kan het probleem dus met inelastische verstrooiïngstheorie beschreven worden. Het uitrekenen van de distorted waves gebeurt door de gekoppelde-kanalenvergelijking op te lossen.

De optimalisatie bestaat uit twee stappen. De eerste stap is numeriek wiskundig van aard. De gekoppelde-kanalenvergelijking is een tweede orde differentiaalvergelijking in de afstand R tussen A en BC, die met bepaalde probleemafhankelijke randvoorwaarden opgelost moet worden. Deze vergelijking wordt opgelost door propagatie van de oplossing van de ene rand van het interval naar de andere. Daartoe wordt de differentiaal vergelijking omgeschreven naar een serie beginvoorwaardenproblemen over aangrenzende stukken van het totale propagatie interval. Deze beginvoorwaardenproblemen worden dan opgelost met behulp van een standaard routine uit de NAG software bibliotheek. De oplossingen van deze beginvoorwaardenproblemen worden dan omgeschreven naar de oplossingen van de randvoorwaarden-

problemen over de betreffende stukken van het totale propagatie interval. Deze oplossingen worden dan aan elkaar geplakt, wat resulteert in de totale oplossing van het oorspronkelijke randvoorwaardenprobleem.

De eerste stap bestaat uit het optimaliseren van het gebruik van deze bibliotheek routine. De routine heeft een aantal parameters om de fout in het antwoord te controleren. Er zijn tests uitgevoerd aan het model probleem $y'' = k^2 y$. Uit de resultaten van deze tests kunnen twee formules afgeleid worden, waarmee de optimale parameter keuzes voor ons type problemen berekend kunnen worden.

Uit test berekeningen aan de inelastische botsing van H met H2 blijkt dat deze optimalisatie de berkeningen circa 30 mogelijk om de gekoppelde-kanalenvergelijking met een vooraf bepaalde nauwkeurigheid op te lossen.

De tweede optimalisatie is van theoretisch chemische aard. Er is een nieuwe methode ontwikkeld om de gekoppelde-kanalenvergelijking op te lossen. Deze nieuwe methode werkt voor willekeurige randvoorwaarden, dus zowel voor inelastische problemen als voor de buitengebieden van een reactief probleem. Vanuit de literatuur zijn er twee typen methoden bekend om de gekoppelde-kanalenvergelijking met inelastische randvoorwaarden op te lossen. De twee typen verschillen in het soort basisfuncties dat gebruikt wordt, welke benaderingen er gemaakt worden om de vergelijking op te lossen, en hoeveel verschillende sets basisfuncties er gebruikt worden.

Het eerste type methoden heet "adiabatisch", waar "langzaam veranderend" mee bedoeld wordt. Bij dit type methoden wordt aangenomen dat de interactie potentiaal tussen de twee botsende deeltjes langzaam verandert met de afstand tussen de deeltjes. Dit houdt in dat er verondersteld wordt dat deze interactie potentiaal constant is over een klein stukje van het propagatie interval. Nu wordt de potentiaal matrix gediagonaliseerd. Dit geeft een basis van locale eigenfuncties van de Hamiltoniaan. De gekoppelde-kanalenvergelijking is voor een probleem met een constante diagonale potentiaal exact oplosbaar. De benaderde oplossing over het kleine stukje van het propagatie interval wordt nu gegeven door de exacte oplossing voor de benaderde constante potentiaal. Dit wordt herhaald, tot over het hele interval oplossingen bekend zijn. Deze stukjes oplossing worden dan aan elkaar geplakt tot de totale oplossing.

Het tweede type methoden heet "diabatisch", het tegenovergestelde van adiabatisch. Hier wordt niet de aanname gemaakt dat de potentiaal constant verondersteld kan worden over een klein stukje interval. De gekoppelde-kanalenvergelijking wordt numeriek opgelost, de potentiaal wordt niet benaderd. Als basisset worden de eigenfuncties gebruikt voor het systeem waarin de botsende deeltjes zich zeer ver van elkaar af bevinden, en dus geen interactie meer hebben.

Beide methoden hebben voor- en nadelen. Het nadeel van het eerste type methoden is, dat het stukje waarover de potentiaal constant verondersteld kan worden, erg klein is. Dit houdt in dat de potentiaal matrix erg vaak gediagonaliseerd moet worden, wat veel computertijd kost. Het voordeel is dat er gewerkt wordt in een basis van eigenfuncties, die het systeem goed beschrijven. Er zijn dus maar weinig basisfuncties nodig, waardoor de dimensie van de matrices niet erg groot wordt. Het nadeel van het tweede type methoden is, dat de basisfuncties geen eigenfuncties van het systeem zijn, er zelfs helemaal niet op lijken. Daarom zijn er veel basisfuncties nodig om het systeem te beschrijven. Het voordeel is, dat er maar een basis gebruikt wordt, en dat er dus niet getransformeerd hoeft te worden.

De nieuwe methode probeert de voordelen van de beide methoden te behouden, en de nadelen te vermijden. Het idee is om het totale propagatie interval in een aantal stukken te verdelen, waarin dan een locaal optimale basis berekend wordt. De gekoppelde-kanalenvergelijking wordt dan numeriek opgelost in deze locale basis. Dit heeft als voordeel, dat de basisfuncties het systeem goed beschrijven, er zijn dus minder basisfuncties nodig dan bij een diabatische methode. Omdat de gekoppelde-kanalenvergelijking wel numeriek gepropageerd wordt, kan het interval waarover de locale basis gebruikt wordt, veel groter zijn dan bij de adiabatische methoden. Er zijn dus veel minder basistransformaties nodig. Omdat de methode een combinatie is van de oorspronkelijke twee typen, wordt hij "quasi-adiabatisch" genoemd. Verder heeft de quasi-adiabatische methode als voordeel dat van te voren opgegeven kan worden hoe nauwkeurig ht eindresultaat moet zijn. Hiervoor is slechts een minimaal aantal parameters nodig, die zoveel mogelijk een fysische betekenis hebben. Alle overige parameters worden automatisch berekend. Dit maakt het mogelijk dat de routine als een blackbox achtige routine geimplementeerd kan worden, wat ook gedaan is in het computerprogramma pakket DYNA.

Uit test berekeningen aan het reactieve systeem H + O_2, blijkt dat de quasi-adiabatische methode die in dit werk ontwikkeld is vooral erg efficient is, als er resultaten met een hoge nauwkeurigheid vereist zijn. Dan is de methode ongeveer twee keer zo snel als de oude, diabatische methode. Samen met de eerste stap van de optimalisatie geeft dit een computerprogramma dat ongeveer een factor drie sneller is dan tevoren.