

توسعه رابط کاربری پایتون با هدف استخراج هامیلتونین جفت‌شدگی ویبرونیک خطی

محمد شمس احمدسرائی^۱، زهرا جمشیدی^{۲*}

۱- کارشناس ارشد (پژوهشگر مهمان)، شیمی محاسباتی و طیف‌سنجی، دانشکده شیمی، دانشگاه شریف mohammadshams@ut.ac.ir

۲- دانشیار، شیمی محاسباتی و طیف‌سنجی، دانشکده شیمی، دانشگاه شریف njamshidi@sharif.edu

واژگان کلیدی: رابط کاربری پایتون، مدل جفت‌شدگی ویبرونیک خطی (LVC)، دینامیک کوانتومی

۱- مقدمه

مدل خطی جفت‌شدگی ویبرونیک (Linear Vibronic Coupling - LVC) یک چارچوب نظری است که برای توصیف تعامل بین حالت‌های الکترونی و ارتعاشی در سیستم‌های مولکولی استفاده می‌شود. در این مدل، جفت‌شدگی ویبرونیک با استفاده از یک تقریب خطی مورد بررسی قرار می‌گیرد، به طوری که مختصات ارتعاشی به صورت خطی با حالت‌های الکترونی تعامل دارند. مدل LVC در مطالعه برهمکنش‌هایی که شامل حالت‌های الکترونی نزدیک به هم هستند و جایی که نظریه اختلال ممکن است در توصیف دقیق جفت‌شدگی آن‌ها ناکام بماند، برتری ویژه‌ای دارد. در این روش، معمولاً مودهای ارتعاشی خمشی در نظر گرفته می‌شوند و جفت‌شدگی‌های مرتبه بالاتر برای ساده‌سازی توصیف هامیلتونین نادیده گرفته می‌شوند. این رویکرد در به تصویر کشیدن ویژگی‌های مهم برهمکنش‌های ویبرونیک مؤثر بوده و می‌تواند فرآیندهای انتقال انرژی شامل چندین حالت الکترونی و پدیده‌هایی نظیر تعاملات نور و ماده در حفره‌های نانوپلاسمونیک را توضیح دهد.^{۱,۲}

تمامی پارامترهای مدل LVC مقادیر ثابت یا خطی هستند که نشان می‌دهد می‌توان آن‌ها را با انجام یک محاسبه آغازین یا محاسبه تعدادی مشتق اول به دست آورد. تبدیل نتایج محاسبات آغازین به پارامترهای LVC به شکل سنتی برای سیستم‌های بزرگ، اگر امکان نپذیر نباشد، بسیار زمان‌گیر و پیچیده است. در این کار پژوهشی ما با توسعه رابط کاربری پایتون، تبدیل نتایج محاسبات آغازین به پارامترهای LVC را خودکار کرده‌ایم. با استفاده از این رابط کاربری، محقق می‌تواند به راحتی با استفاده از چند خط کد ساده پایتون، پارامترهای مدل LVC را برای سیستم خود محاسبه کند.

۲- روش

هامیلتونین الکترونی دیاباتیک ($\hat{W}_{n,m}$) را می‌توان به صورت یک بسط سری تیلور از پتانسیل دیاباتیک حول موقعیت هسته‌ای دلخواه، بر حسب مختصات بدون بعد نرمال (Q)، و مجموعه پایه‌ای از حالت‌های الکترونی $\{|n\rangle\}$ بیان کرد:

$$\hat{W}_{n,m} = \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{\omega_i}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \hat{Q}_i^2 \right) \mathbf{1} + E_n |n\rangle \langle n| + \sum_{i=1}^{3N-6} \kappa_i^{(n)} Q_i |n\rangle \langle n| + \sum_{i=1}^{3N-6} \lambda_i^{(n,m)} Q_i |n\rangle \langle m| \quad (1)$$

با بسط حول موقعیت تعادلی حالت پایه یا همان Q_0 ، اولین جمله هامیلتونین مرتبه صفر مرجع در تقریب نوسانگر هماهنگ به دست می‌آید. در اینجا ω_i فرکانس i -ام حالت نوسانی Q_i و $\mathbf{1}$ نشان‌دهنده ماتریس واحد در فضای حالت‌های الکترونی است. جمله دوم، تغییرات انرژی را بیان می‌کند که در آن E_n انرژی برانگیختگی عمودی از حالت پایه $n = 0$ تا حالت الکترونی برانگیخته n -ام است. در نهایت، $\kappa_i^{(n)}$ جفت‌شدگی‌های درون‌حالتی و $\lambda_i^{(n,m)}$ جفت‌شدگی‌های بین‌حالتی غیرآدیاباتیک هستند.

مختصات نرمال بدون بعد به صورت جابه‌جایی از مختصات مرجع کارتزینی $\mathbf{r}$ به صورت زیر بیان می‌شوند:

$$Q_i = \sqrt{\frac{\omega_i}{\hbar}} \sum_{\alpha} T_{\alpha i} M_{\alpha}^{1/2} r_{\alpha} \quad (2)$$

در اینجا، $\mathbf{T}_i$ بردار حالت نرمال $\hat{t}$ -آم در مختصات کارتزینی وزن دار شده جرمی و $\mathbf{M}$ ماتریس قطری جرم‌های اتمی است. جفت‌شدگی‌های مرتبه اول درون‌حالتی، تغییر مکان کمینه‌ها در سطوح انرژی پتانسیل حالت برانگیخته را نسبت به حالت پایه در نقطه فرانک-کاندون توصیف می‌کنند. در حالی که جفت‌شدگی‌های بین‌حالتی تعامل بین حالت‌های الکترونی n -آم و m -آم را تحت جابه‌جایی‌های مرتبه اول از حالت Q_i تعیین می‌کنند:

$$\kappa_i^{(n)} = \sqrt{\frac{\hbar}{\omega_i}} \sum_{\alpha} \frac{\partial E_n}{\partial r_{\alpha}} \frac{T_{\alpha i}}{\sqrt{M_{\alpha}}} = \left. \frac{\partial E_n}{\partial Q_i} \right|_{Q=Q_0} \quad (3)$$

$$\lambda_i^{(n,m)} = \sqrt{\frac{\hbar}{\omega_i}} \sum_{\alpha} \frac{\langle \Psi_n | \hat{H} | \Psi_m \rangle}{\partial r_{\alpha}} \frac{T_{\alpha i}}{\sqrt{M_{\alpha}}} = \left. \frac{\partial \langle \Psi_n | \hat{H} | \Psi_m \rangle}{\partial Q_i} \right|_{Q=Q_0} \quad (4)$$

رابط کاربری توسعه‌یافته در این پژوهش به‌گونه‌ای طراحی شده است که در مرحله اول قابلیت اتصال به نرم‌افزارهای محاسبات ساختار الکترونی نظیر ORCA، AMS و Q-Chem را دارد تا محاسبات آغازین سیستم مورد مطالعه را انجام دهد. پس از اتمام این محاسبات، کد توسعه‌یافته به‌طور خودکار داده‌های لازم برای محاسبه پارامترهای مدل LVC را از خروجی این نرم‌افزارها استخراج می‌کند. سپس، با تلفیق و پردازش تمامی اطلاعات به‌دست‌آمده، رابط کاربری فایل اپراتور مورد نیاز برای اجرای محاسبات دینامیک کوانتومی با استفاده از نرم‌افزار MCTDH را ایجاد و آماده‌سازی می‌کند. این فرآیند به شکلی خودکار انجام می‌شود تا ضمن کاهش خطاهای دستی، کارایی و سرعت محاسبات بهبود یابد.

۳- بحث

کد توسعه‌یافته در این پژوهش قادر به استخراج پارامترهای LVC از نتایج محاسبات اولیه است. با این حال، انجام این محاسبات برای سیستم‌های بزرگ، هم زمان‌بر و هم پرهزینه است؛ مسئله‌ای که لزوم بهینه‌سازی این فرآیند را برای سیستم‌های بزرگ نمایان می‌سازد. استفاده از روش‌های نیمه‌تجربی به جای روش‌های آغازین، بسته به نوع سیستم تعریف‌شده، می‌تواند راهگشا باشد. هدف ما در آینده، به‌کارگیری روش‌های آماری پیشرفته و تکنیک‌های یادگیری ماشین برای پیش‌بینی سریع‌تر و دقیق پارامترهای LVC است. گسترش رابط کاربری این ابزار می‌تواند امکان استفاده از داده‌های حاصل از این روش‌ها را برای توسعه مدل‌های یادگیری ماشینی فراهم کند و به کاهش هزینه‌های محاسباتی و افزایش کارایی در تحلیل سیستم‌های بزرگ کمک نماید.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، کد توسعه‌یافته قادر است پارامترهای هامیلتونین LVC را به‌طور کارآمد و بدون وابستگی به اندازه سیستم، در زمان بسیار کوتاهی استخراج کند. رابط کاربری پیشرفته این کد امکاناتی برای تحلیل دقیق‌تر درجات آزادی با استفاده از روش‌های آماری فراهم می‌کند. فراهم کردن امکان تمرکز بر جنبه شیمی-فیزیکی مسئله و صرفه جویی در زمان و انرژی، این ابزار را به رویکردی کاربردی برای بررسی سیستم‌های بزرگ و پیچیده با استفاده از مدل LVC تبدیل کرده است.

منابع و مراجع

- (1) Köuppel, H.; Domcke, W.; Cederbaum, L. S. Multimode Molecular Dynamics beyond the Born-Oppenheimer Approximation. In *Advances in Chemical Physics*; Advances in chemical physics; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2007; pp 59–246.
- (2) Jamshidi, Z.; Kargar, K.; Mendive-Tapia, D.; Vendrell, O. Coupling Molecular Systems with Plasmonic Nanocavities: A Quantum Dynamics Approach. *J. Phys. Chem. Lett.* **2023**, *14* (50), 11367–11375.