Molekulardynamik

Ziel: Berechnung von Zeitmittelwerten

$$\langle A \rangle = \lim_{\tau \to \infty} \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0+\tau} dt\, A(p_1(t), \dots, p_N(t); q_1(t), \dots, q_N(t))$$

durch Lösung der Newtonschen BWGL

(hier: N-Teilchensystem, ohne innere Freiheitsgrade)

$$m_i \ddot{\underline{r}}_i(t) = \underline{F}_i(t) = \sum_{j \neq i}^{N} \left(-\nabla_{ij} U(r_{ij})\right)$$

generelle Vorgehensweise:

a) Wähle Anfangsbed. $\underline{r}_1(0), \dots, \underline{r}_N(0)$

z.B. zufällig, oder Gitterplätze (fcc)

und $\dot{\underline{r}}_1(0), \dots, \dot{\underline{r}}_N(0)$

→ typische Geschwindigkeitsanfangsverteilung:

– Maxwell-Boltzmann (d.h. „richtige" Verteilung f. d. kanonische Ensemble)
(normiert)

$$g(v_{i,\alpha}) = \sqrt{\frac{m_i}{2\pi k_B T}}\, e^{-\beta m_i v_{i,\alpha}^2}$$

$\alpha = x, y, z$

$$\langle v_{i,\alpha} \rangle = 0$$

$$\langle v_{i,\alpha}^2 \rangle = \frac{k_B T}{m_i}$$ → konsistent mit dem Äquipartitions-Theorem!

– z.B. Geschw. zufällig

→ $g(\underline{v})$ entwickelt sich in eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung

b) Integriere numerisch die Newtonschen BWGL
(s. nächsten Abschnitt)

c) <u>Nach</u> Equilibrierungsphase, beginne mit Berechnung von Zeitmittelwerten generelle Vorschrift:

$$\langle A \rangle = \underbrace{\frac{1}{M_0}\sum_{k=1}^{M_0}}_{\text{Mittelung über* verschiedene „Nullpunkte" in der Zeit (nach der Equilibrierungsphase!)}}\underbrace{\frac{1}{M_\tau}\sum_{i=1}^{M_\tau}}A(t_k+\tau_i)$$

Mittelung über* verschiedene „Nullpunkte" in der Zeit (nach der Equilibrierungsphase!)

*) Mittelung über ein bestimmtes Zeitintervall mit M_τ Zeitschritten

Bemerkung: Die einfachste Form von MD-Simulation läuft im mikrokanonischen Ensemble, also NVE

(Grund: Newtonsche BWGL $\Leftrightarrow$ Hamilton'sche BWGL

$\Rightarrow$ für konservative Systeme ist die Gesamtenergie konst.!

(Für translationsinvariante Systeme ist zusätzlich: $\bar{p} = \underline{L} = 0$)

Die Temperatur kann mittels der kinetischen Energie berechnet werden:

(Äquipartitionstheorem: $\left\langle \frac{p_{i,\alpha}^2}{2m_i} \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T$

$$\Leftrightarrow E_{kin} = \sum_{i=1}^{N} \sum_{\alpha=1}^{3} \left\langle \frac{p_{i,\alpha}^2}{2m_i} \right\rangle = \frac{3}{2} N k_B T$$

$$\longrightarrow T = \frac{2}{3N} k_B^{-1} E_{kin}$$

Temperatur sollte einigermaßen konst. bleiben!

IV 3.1. Integrationsalgorithmen (Beispiele)

1) Verlet-Algorithmus:

Ausgangspunkt: Taylor-Entwicklung von $r_i(t)$ um Zeitpunkt t. (Index „i" hier weglassen)

$$r(t+\Delta t) = r(t) + \dot{r}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\ddot{r}(t)\Delta t^2 + \frac{1}{6}\dddot{r}(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4)$$

$$r(t-\Delta t) = r(t) - \dot{r}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\ddot{r}(t)\Delta t^2 - \frac{1}{3}\dddot{r}(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4)$$

$$r(t+\Delta t) + r(t-\Delta t) = 2r(t) + \ddot{r}(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4)$$

$$\hookrightarrow \quad r_i(t+\Delta t) \approx 2\, r_i(t) - r_i(t-\Delta t) + \frac{F_i(t)}{m_i}\Delta t^2 \quad \forall i$$

Man sieht:

Für jeden Zeitschritt $t+\Delta t$ braucht man alle Teilchen-positionen bei t, alle Positionen bei $t-\Delta t$ und alle Kräfte zur Zeit t!

Aber nicht die Geschwindigkeit $v_i(t)$!

Die Geschwindigkeit

$$r_i(t+\Delta t) - r_i(t-\Delta t) = 2\cdot\dot{r}_i(t)\Delta t + \frac{2}{3}\dddot{r}_i(t)\Delta t^3$$

$\Delta t \to 0$: (bzw. Δt ausreichend klein)

$$\dot{r}_i(t) = v_i(t) \approx \frac{1}{2\Delta t}\left(r_i(t+\Delta t) - r_i(t-\Delta t)\right)$$

konvergiert bis auf Konstanten
$\mathcal{O}(\Delta t^2)$!

$\uparrow$

Nachteil!

2) „Leapfrog"-Algorithmus:

betrachte zunächst die Geschwindigkeit:

$$\underline{v}\left(t+\frac{\Delta t}{2}\right) = \underline{v}(t) + \frac{\Delta t}{2}\dot{\underline{v}}(t) + \frac{1}{2}\left(\frac{\Delta t}{2}\right)^2 \ddot{\underline{v}}(t) + \dots$$

$$\underline{v}\left(t-\frac{\Delta t}{2}\right) = \underline{v}(t) - \frac{\Delta t}{2}\dot{\underline{v}}(t) + \frac{1}{2}\left(\frac{\Delta t}{2}\right)^2 \ddot{\underline{v}}(t) - \dots$$

$$\hookrightarrow \boxed{\underline{v}\left(t+\frac{\Delta t}{2}\right) \approx \underline{v}\left(t-\frac{\Delta t}{2}\right) + \Delta t\, \underbrace{\dot{\underline{v}}(t)}_{\frac{\underline{F}(t)}{m}} + \mathcal{O}(\Delta t^3)} \qquad \text{I}$$

Damit: Definition der Geschwindigkeit bei $t+\frac{\Delta t}{2}$

(Annahme: $\underline{v}\left(t-\frac{\Delta t}{2}\right)$ bekannt)

Positionen:

$$\underline{r}(t+\Delta t) = \underline{r}(t) + \underline{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\dot{\underline{v}}(t)\Delta t^2 + \dots$$

$$\approx \underline{r}(t) + \Delta t\left(\underline{v}(t) + \dot{\underline{v}}(t)\frac{\Delta t}{2}\right)$$

$\underline{v}\left(t+\frac{\Delta t}{2}\right)$

$$\boxed{\Rightarrow \quad r(t+\Delta t) = r(t) + \Delta t \, v\left(t+\frac{\Delta t}{2}\right)} \quad \mathrm{II}$$

$\Rightarrow$ Zu speichern:

$r_i(t)$, $F_i(t)$, $v_i\left(t-\frac{\Delta t}{2}\right)$

implementiert: erst I, dann II

Beachte: Es gibt viele weitere Algorithmen

Für alle gilt:

Genauigkeit wird umso besser, je kleiner der Zeitschritt Δt!

$\rightarrow$ mittels z.B. an der Gesamtenergie

$H = E^{kin} + E^{pot}$

$\rightarrow$ die muss erhalten bleiben!!

außerdem: Temperatur sollte näherungsweise konst. sein!

Typische Werte f. Δt: $\Delta t \sim 10^{-3}$ in reduzierten Einheiten!

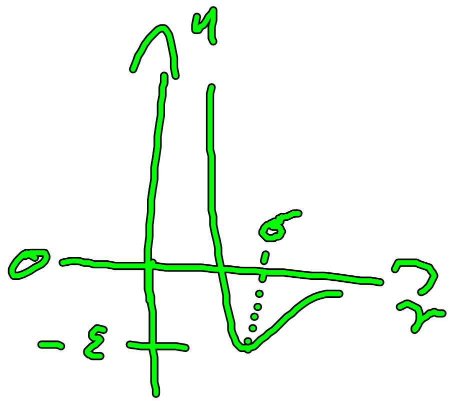
IV 3.7. Benutzung „reduzierte" Einheiten

dimensionslos;

→ bequemer als Benutzen echter Einheiten

z.B. Lennard-Jones-Potential

$$U(r_{ij}) = 4\varepsilon\left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{6}\right)$$



→ Energieskala definiert durch ε:

$$T^* = \frac{k_B T}{\varepsilon} \; ; \; U^* = \frac{U}{\varepsilon}$$

Ort: $\underline{r}_i^* = \underline{r}_i \, \sigma^{-1}$ → Partikeldurchmesser als Längeneinheit

Kräfte: $\underline{F}_i^* = \underline{F}_i \cdot \frac{\sigma}{\varepsilon}$

Geschwindigkeit:

$$\underline{v}_i^* = \underline{v}_i \sqrt{\frac{m}{\varepsilon}}$$

Zeit: $\quad t^* = t \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon}{m\sigma^2}}$

Masse: $\quad m^* = 1$

Zeigen wir, dass die Newtonsche BwGl komplett in reduzierten Einheiten geschrieben werden kann:

$$m \dot{\underline{v}}_i = \underline{F}_i \qquad (\text{Annahme: } m_i = m \; \forall i)$$

$$m \, d\underline{v}_i = \underline{F}_i \, dt \qquad \Big| \cdot \sqrt{\frac{m}{\varepsilon}}$$

$$m \sqrt{\frac{m}{\varepsilon}} \, d\underline{v}_i = \underline{F}_i \sqrt{\frac{m}{\varepsilon}} \, dt$$

$$d\underline{v}_i^* = \underline{F}_i \, m^{-1} \sqrt{\frac{m}{\varepsilon}} \, dt$$

$$= \frac{\sigma}{\varepsilon} \underline{F}_i \, m^{-1} \frac{\varepsilon}{\sigma} \sqrt{\frac{m}{\varepsilon}} \, dt$$

$$= \underline{F}_i^* \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon}{\sigma^2 m}} \, dt = \underline{F}_i^* \, dt^*$$

(Bemerkung: $m^* = 1$!)

$$\underline{\underline{m^* \dot{\underline{v}}_i^* = \underline{F}_i^*}}$$

<u>Alle</u> anderen Gleichungen analog!

<u>Bem</u>: typisch: $\Delta t^* = 10^{-3} \ldots 10^{-2}$

$$\hookrightarrow \Delta t = \underbrace{\sqrt{\frac{m\sigma^2}{\varepsilon}}}_{\text{typisch wie Piko-Sekunde;}} \left(10^{-3} \ldots 10^{-2}\right)$$