

Methoden zur Simulation der Moleküldynamik

Tobias Koch; t_koch08@uni-muenster.de

18.01.2012

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	2
2	Born-Oppenheimer-Näherung	2
2.1	Berechnung der Kerndynamik	4
3	Klassische Kraftfeld-Molekulardynamik	6
3.1	Intramolekulare Wechselwirkungen	6
3.2	Intermolekulare Wechselwirkungen (non bonded)	7
3.3	Beurteilung der klassischen Kraftfeld-Molekulardynamik	7
4	Ab initio Molekulardynamik	7
4.1	Born-Oppenheimer Molekulardynamik	8
4.2	Car-Parrinello Molekulardynamik	8
5	Verlet Algorithmus	13

1 Einleitung

Die zeitliche Entwicklung eines Quantensystems wird durch die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung beschrieben. Jedoch ist die Schrödinger-Gleichung für Vielteilchensysteme, wie Moleküle, nicht exakt analytisch lösbar, sodass für die Simulation der Moleküldynamik Näherungen nötig sind.

2 Born-Oppenheimer-Näherung

Hier soll der Weg zur Born-Oppenheimer-Näherung ausgehend von der zeitabhängigen, nicht-relativistischen Schrödinger-Gleichung skizziert werden. Die Gesamtwellenfunktion $\Psi(\vec{r}, \vec{R}; t)$ eines Systems aus N Atomkernen und n Elektronen ist gesucht.

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, \vec{R}; t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r}, \vec{R}; t) \quad (1)$$

Die Schrödinger-Gleichung liefert die zeitliche Entwicklung des Systems. Die Positionen der N Atomkerne sind durch die vektoriellen Größen

$$\vec{R} = (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_I, \dots, \vec{R}_N) \quad (2)$$

gegeben. Die Positionen der n Elektronen sind.

$$\vec{r} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_n) \quad (3)$$

Der Hamiltonoperator des Systems setzt sich aus fünf Termen zusammen.

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{T}_k(\vec{R}) + \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{k,k}(\vec{R}) + \hat{V}_{e,e}(\vec{r}) + \hat{V}_{k,e}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (4)$$

Dabei gibt $\hat{T}_k(\vec{R})$ die kinetische Energie der Atomkerne an. $\hat{T}_e(\vec{r})$ liefert die kinetische Energie der Elektronen, $\hat{V}_{k,k}(\vec{R})$ beschreibt die Abstoßung zweier Atomkerne, $\hat{V}_{e,e}(\vec{r})$ die Elektron-Elektron Abstoßung und $\hat{V}_{k,e}(\vec{r}, \vec{R})$ die attraktive Elektron-Atomkern Wechselwirkung.

$$\begin{aligned} \hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = & -\sum_{I=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \\ & + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\sum_{I=1}^{N-1} \sum_{J>I}^N \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{r}_I|} \right) \end{aligned} \quad (5)$$

Der gesamte Hamiltonoperator $\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})$ kann in einen elektronischen Hamiltonoperator $\hat{H}_{el}(\vec{r}, \vec{R})$ und einen Operator für die kinetische Energie der Kerne $\hat{T}_k(\vec{R})$ aufgespalten werden.

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{T}_k(\vec{R}) + \hat{H}_{el}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (6)$$

$$\hat{H}_{el}(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{k,k}(\vec{R}) + \hat{V}_{e,e}(\vec{r}) + \hat{V}_{k,e}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (7)$$

Man nimmt nun an, dass die Lösungen der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung bekannt sind, sodass für alle Positionen \vec{r} bei festen Kernpositionen \vec{R} die Energieeigenwerte $E_k(\vec{R})$ der Elektronen für eine entsprechende Elektronenwellenfunktion $\Phi_k(\vec{r}, \vec{R})$ vorgegeben sind.

$$\hat{H}_{el}(\vec{r}, \vec{R})\Phi_k(\vec{r}, \vec{R}) = E_k(\vec{R})\Phi_k(\vec{r}, \vec{R}) \quad (8)$$

Für die Elektronenwellenfunktionen $\Phi_k(\vec{r}, \vec{R})$ gilt die Orthogonalitätsrelation.

$$\langle \Phi_k | \Phi_l \rangle = \delta_{kl} \quad (9)$$

Für die Gesamtwellenfunktion $\Psi(\vec{r}, \vec{R}; t)$ wird ein Produktansatz mit den Elektronenwellenfunktionen $\Phi_l(\vec{r}, \vec{R})$ und den Kernwellenfunktionen $\chi_l(\vec{R}, t)$ aufgestellt.

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}; t) = \sum_l \Phi_l(\vec{r}, \vec{R})\chi_l(\vec{R}, t) \quad (10)$$

Das Einsetzen des Ansatzes in die zeitabhängige Schrödingergleichung, die Multiplikation von links mit $\langle \Phi_k |$ und eine Integration über die Elektronenkoordinaten führen zu einem Satz von gekoppelten DGLn.

$$\left[\hat{T}(\vec{R}) + E_k(\vec{R}) \right] \chi_k + \sum_l \hat{C}_{kl} \chi_l = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_k \quad (11)$$

Hier ist der nichtadiabatische Kopplungsoperator \hat{C}_{kl} enthalten.

$$\hat{C}_{kl} = \left\langle \Phi_k \left| \hat{T}(\vec{R}) \right| \Phi_l \right\rangle - \sum_I \frac{\hbar^2}{M_I} \langle \Phi_k | \nabla_I | \Phi_l \rangle \nabla_I \quad (12)$$

1. Adiabatische Näherung: Es werden nur die diagonalen Terme \hat{C}_{kk} berücksichtigt. Die Diagonalelemente \hat{C}_{kk} liefern eine Korrektur zu den Eigenwerten E_k der Schrödinger-Gleichung. In der adiabatische Näherung wird durch die Vernachlässigung der Kopplungen zwischen den verschiedenen elektronischen Zuständen erreicht, dass die Kernbewegung ohne einen Wechsel des elektronischen Zustands stattfindet. Die Elektronen passen sich in dieser Näherung instantan den Kernpositionen an.

$$\left[\hat{T}(\vec{R}) + E_k(\vec{R}) + \hat{C}_{kk}(\vec{R}) \right] \chi_k = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_k \quad (13)$$

2. In der Born-Oppenheimer-Näherung werden auch die Diagonalterme vernachlässigt. Man erhält die Schrödinger-Gleichung für die Kernbewegung in einem einzigen elektronischen Zustand.

$$\left[\hat{T}(\vec{R}) + E_k(\vec{R}) \right] \chi_k = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_k \quad (14)$$

Für die Beschreibung der Bewegung von Elektronen wird die stationäre Schrödinger-Gleichung verwendet Gl.(8). Die Bewegung der Kerne wurde also von der Bewegung der Elektronen vollständig entkoppelt. Die Born-Oppenheimer-Näherung ist eine gute Näherung, wenn man annehmen kann, dass sich die Elektronenwellenfunktionen nur wenig mit den Kernkoordinaten ändern. Diese Situation ist für den elektronischen Grundzustand in der Nähe der Gleichgewichtsgeometrie gegeben. Bei chemischen Reaktionen mit Ladungstransfer oder bei Photoisomerisationen kann der Einfluss der Bewegungen der Kerne auf die Elektronenstruktur jedoch nicht vernachlässigt werden.

2.1 Berechnung der Kerndynamik

Im folgenden Abschnitt soll ausgehend von der Born-Oppenheimer-Näherung der Übergang zur Newtonschen Bewegungsgleichung für die Kernbewegung skizziert werden. Die Kerne sollen in dieser Näherung als klassische punktförmige Teilchen betrachtet werden. Man beginnt mit der Schrödinger-Gleichung der Kerne in Born-Oppenheimer-Näherung.

$$\left[\hat{T}(\vec{R}) + E_k(\vec{R}) \right] \chi_k = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_k \quad (15)$$

Für die Kernwellenfunktion $\chi_k(\vec{R}, t)$ wird der Ansatz einer ebenen Welle mit der Amplitude $A_k(\vec{R}, t)$ und der Phase $S_k(\vec{R}, t)$ verwendet.

$$\chi_k(\vec{R}, t) = A_k(\vec{R}, t) e^{i\hbar^{-1} S_k(\vec{R}, t)} \quad (16)$$

Der Ansatz wird in Gl.(15) eingesetzt und man erhält zwei Gleichungen für Realteil und Imaginärteil. Für den Realteil ergibt sich

$$\frac{\partial S_k}{\partial t} = \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \frac{\nabla_I^2 A_k}{A_k} - \sum_I \frac{(\nabla_I S_k)^2}{2M_I} - E_k \quad (17)$$

Für den Imaginärteil ergibt sich

$$\frac{\partial A_k}{\partial t} = - \sum_I \frac{(\nabla_I A_k)(\nabla_I S_k)}{M_I} - \sum_I \frac{A_k(\nabla_I^2 S_k)}{2M_I} \quad (18)$$

Die Multiplikation mit $2A_k$ von links ergibt:

$$\frac{\partial A_k^2}{\partial t} + \sum_I \frac{\nabla_I(A_k^2 \nabla_I S_k)}{M_I} = 0 \quad (19)$$

Diese Gleichung kann als eine Kontinuitätsgleichung Gl.(21) mit der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte ϱ und der Wahrscheinlichkeitsstromdichte \vec{j} aufgefasst werden.

$$\vec{j}_I = \frac{A_k^2(\nabla_I S_k)}{M_I} \quad \text{und} \quad \rho_I = A_k^2 \quad (20)$$

$$\frac{\partial \rho_I}{\partial t} + \nabla \vec{j}_I = 0 \quad (21)$$

Betrachtet man nun den Übergang zur klassischen Mechanik mit $\hbar \rightarrow 0$, so bleibt die Kontinuitätsgleichung unverändert. In der Gleichung für den Realteil Gl.(17) fällt ein Term weg.

$$\frac{\partial S_k}{\partial t} = - \sum_I \frac{(\nabla_I S_k)^2}{2M_I} - E_k \quad (22)$$

Die Stromdichte ist im Falle einer Flüssigkeit durch das Produkt aus der Massendichte am jeweiligen Ort und der Geschwindigkeit der Flüssigkeit an diesem Ort gegeben. $\vec{j} = \rho \vec{v}$ Analog kann die Geschwindigkeit der Kerne $\dot{\vec{R}}_I$ über die Wahrscheinlichkeitsstromdichte \vec{j}_I , also auch über die örtlichen Änderungen der Phasen S_k ausgedrückt werden.

$$\dot{\vec{R}}_I = \frac{\vec{j}_I}{\rho} = \frac{\nabla_I S_k}{M_I} \quad (23)$$

Einsetzen von $\dot{\vec{R}}_I$ in Gleichung Gl.(22) führt auf die Hamilton-Jacobi-Gleichung.

$$\frac{\partial S_k}{\partial t} = - \sum_I \frac{(\nabla_I S_k)^2}{2M_I} - E_k = - \left(\sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{\vec{R}}_I^2 + E_k \right) = - (T_k + E_k) = - E_{ges} = \text{const} \quad (24)$$

Dabei steht T_k für die klassische kinetische Energie der Kerne und E_{ges} ist die Gesamtenergie des Systems. Da die Gesamtenergie des Systems E_{ges} zeitlich konstant ist, muss die totale Ableitung der Gesamtenergie nach der Zeit t verschwinden.

$$\frac{d}{dt} E_{ges} = \sum_I M_I \dot{\vec{R}}_I \ddot{\vec{R}}_I + \frac{d\vec{R}_I}{dt} \frac{dE_k}{d\vec{R}_I} = 0 \quad (25)$$

Dies führt nach der Division durch $\dot{\vec{R}}_I$ auf die Newtonsche Bewegungsgleichung, die für die Kerndynamik in vielen Simulationen der Moleküldynamik verwendet wird.

$$M_I \ddot{\vec{R}}_I = - \nabla_I E_k \quad (26)$$

3 Klassische Kraftfeld-Molekulardynamik

In Simulationen mit klassischer Kraftfeld-Molekulardynamik werden Kerne und Elektronen als punktförmige Objekte, die durch Potentiale wechselwirken, behandelt. Für die Potentiale werden dabei Funktionen verwendet, deren Parameter vor dem Beginn einer Simulation festgelegt werden müssen. Es wird also keine Berechnung einer komplexen Elektronendynamik durchgeführt. Eigenschaften wie z.B. die harten Kerne der Teilchen, das Auftreten von elektrischen Multipolen oder innere Freiheitsgrade in der Bewegung der Moleküle werden durch bestimmte Parameter und Funktionen beschrieben, die von der jeweiligen Teilchenposition abhängig sind.

Eine Potentialfläche im Grundzustand $E_0(\vec{R})$ lässt sich nach Termen entwickeln, die abhängig sind von der Anzahl der wechselwirkenden Teilchen.

$$U = E_0(\vec{R}) = \sum_i u^{(1)}(\vec{R}_i) + \sum_i \sum_{j>i} u^{(2)}(\vec{R}_i, \vec{R}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} u^{(3)}(\vec{R}_i, \vec{R}_j, \vec{R}_k) + \dots \quad (27)$$

In der Entwicklung ist der Term $u^{(1)}$ konstant, wenn kein äußeres Feld anliegt. Der Term $u^{(2)}$ beschreibt 2-Körperwechselwirkungen und $u^{(3)}$ steht für 3-Körperwechselwirkungen. Terme mit höheren Ordnungen sind zu aufwändig und werden in den meisten Simulationen nicht verwendet. Man unterscheidet zwischen intramolekularen Wechselwirkungen in einem gebundenen System und intermolekularen Wechselwirkungen.

3.1 Intramolekulare Wechselwirkungen

Für die Simulation einer kovalenten Bindung in einem Molekül wird häufig ein harmonisches Potential verwendet.

$$u(r_{ij}) = \frac{1}{2} k_{ij} (r_{ij} - r_0)^2 \quad (28)$$

Der Parameter k_{ij} ist die Federkonstante, r_0 die Bindungslänge im Gleichgewicht und $r_{ij} = |r_i - r_j|$ gibt den momentanen Abstand zweier Atomkerne an.

Bindungswinkel: Zwischen drei gebundenen Atomen kann ein Bindungswinkel θ_{ijk} angegeben werden. Dieser Winkel kann wie bei einem harmonischen Oszillator um einen Winkel der Ruhelage θ_0 oszillieren.

$$u(\theta_{ijk}) = \frac{1}{2} k_{ijk} (\theta_{ijk} - \theta_0)^2 \quad (29)$$

Auch im Potential für die oszillierenden Bindungswinkel muss eine Federkonstante k_{ijk} vorgegeben werden.

Diederwinkel: Wenn vier Atome miteinander kovalent in einer Kette gebunden sind, so spannen diese zwei Flächen (ijk) und (jkl), die in einem Winkel ϕ_{ijkl} zueinander stehen, auf. Zwischen den Flächen kann eine Torsionsschwingung entstehen.

$$u(\phi_{ijkl}) = k_\phi (1 + \cos(n\phi_{ijkl} - \phi_0)) \quad (30)$$

Dabei ist n eine positive ganze Zahl, die die Anzahl gleicher Potentialminima bei einer Drehung um 360° angibt.

Morse Potential: Das Morsepotential kann die Dissoziation des Moleküls für große Energien beschreiben.

$$u(R_{ij}) = D_{ij} \left(1 - e^{-a(r_{ij}-r_0)}\right)^2 \quad (31)$$

Dabei ist D_{ij} Dissoziationsenergie, $\mu = \frac{m_i m_j}{m_i + m_j}$ die reduzierte Masse und $a = \sqrt{\frac{\mu}{2D_{ij}}}\omega$ eine Konstante.

3.2 Intermolekulare Wechselwirkungen (non bonded)

Lennard-Jones Potential: Für die Beschreibung der van-der-Waals Wechselwirkung, also eine induzierte Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen zwei ungeladenen Molekülen, kann ein Lennard-Jones Potential verwendet werden.

$$u(R_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}}\right)^6 \right) \quad (32)$$

Im Lennard-Jones Potential ist die maximale Potentialtiefe durch ε_{ij} gegeben. Der Parameter σ_{ij} beschreibt den jeweiligen Atomdurchmesser. Die Kraft, die auf die Atome wirkt, hängt vom Abstand der Atome R_{ij} ab. Ist $R_{ij} < \sigma_{ij}$, so ist die Wechselwirkung abstoßend ($\propto R^{-12}$). Ist $R_{ij} > \sigma_{ij}$ so ergibt sich eine anziehende Wechselwirkung ($\propto R^{-6}$).

3.3 Beurteilung der klassischen Kraftfeld-Molekulardynamik

Die Simulationen der Molekulardynamik mit der Kraftfeldmethode sind nicht sehr rechenintensiv. Es können relativ große Systemgrößen bis zur Größenordnung von einigen nm erreicht werden. Die Simulationsdauer kann zwischen ns und μ s betragen. Jedoch sind die verwendeten Parameter nicht allgemein übertragbar.

Parameter, die für ein spezielles System unter bestimmten Bedingungen gefunden werden, können im Allgemeinen nicht auf andere System mit unterschiedlichen Bedingungen angewendet werden. Da Vielteilchenpotentiale für verschiedene chemische Elemente nicht akkurat beschrieben werden können, finden hauptsächlich 2-Teilchen Potentiale Verwendung und Vielteilchenwechselwirkungen werden nicht genügend berücksichtigt. Der größte Nachteil der klassischen Kraftfeld Molekulardynamik besteht darin, dass keine chemischen Reaktionen während der Simulation beschrieben werden können, da die vor Beginn der Simulation festgelegten Potentiale keine Bindungsbildung und Bindungsauflösung zulassen. Diese Nachteile können z.T. mit der Verwendung von Ab initio Molekulardynamik-Simulationen umgangen werden.

4 Ab initio Molekulardynamik

In Ab initio Molekulardynamik Simulationen basiert die Molekülbewegung auf Lösungen der Schrödinger-Gleichung, die approximativ berechnet werden müssen. In den „on the fly“

Simulationen werden in jedem Zeitschritt die potentiellen Energien und Kräfte für jedes Teilchen neu aus der stationären Schrödinger-Gleichung berechnet. Die Teilchentrajektorien ergeben sich also nicht aus im Voraus berechneten Potentialen wie in der klassischen Kraftfeld-Molekulardynamik.

4.1 Born-Oppenheimer Molekulardynamik

Ausgehend von der Born-Oppenheimer-Näherung werden bei der Born-Oppenheimer Molekulardynamik die Kerne in jedem Zeitschritt festgehalten, sodass ein statisches Elektronenproblem und damit die zeitunabhängigen Schrödingergleichung zu lösen ist.

$$H_e^{KS}\Psi_0 = E_0^{KS}\Psi_0 \quad (33)$$

Die Berechnung für die Elektronen im Grundzustand Ψ_0 erfolgt unter der Verwendung der Kohn-Sham (KS) Dichtefunktionaltheorie. Für die Bewegung der Kerne wird die klassische Molekulardynamik verwendet.

$$M_I \ddot{\vec{R}}_I = -\nabla_I \langle \Psi_0 | \hat{H}^{KS} | \Psi_0 \rangle = -\nabla_I \min_{\{\tilde{\psi}_i\}} E^{KS}[\varrho(\{\tilde{\psi}_i\})] \quad (34)$$

Dabei ist \hat{H}^{KS} der Kohn-Sham Hamiltonoperator für alle Elektronen und Ψ_0 die Grundzustandswellenfunktion. Die Kohn-Sham Energie E^{KS} muss für jede Elektronenkonfiguration minimiert werden. Diese Minimierung ist sehr rechenintensiv, da die Kohn-Sham Energie E^{KS} abhängig von der Elektronendichte ϱ ist, die für einen Satz von Ein-Elektron Kohn-Sham Orbitalen $\{\tilde{\psi}_i\}$ berechnet werden muss. Die Kohn-Sham Orbitale $\{\tilde{\psi}_i\}$ müssen iterativ bis zur Selbstkonsistenz berechnet werden.

Die Zeitschrittwahl in der Born-Oppenheimer Molekulardynamik wird durch die höchste Schwingungsfrequenz des Systems festgelegt. Dies ist normalerweise eine Schwingung mit einem H-Atom. Damit diese Schwingung aufgelöst werden kann muss der Zeitschritt δt kleiner sein, als die Periodendauer T der Schwingung. Bei einer OH-Schwingung mit $\nu = 3500 \text{ cm}^{-1}$, was einer Periodendauer von $\approx 10 \text{ fs}$ entspricht, wäre ein typischer Zeitschritt 1 fs lang.

4.2 Car-Parrinello Molekulardynamik

Car-Parrinello Molekulardynamik (CPMD) wurde 1985 von Michele Parrinello und Roberto Car entwickelt. Für ihre Ab initio Simulationsmethode erhielten sie 2009 die Dirac Medaille. Mit der CPMD kann die rechenintensive Optimierung der Wellenfunktion in jedem Zeitschritt umgangen werden, indem die Berechnung der Elektronenstruktur durch eine Kombination aus Dichtefunktionaltheorie und klassischer, Newtonscher Kernbewegung ersetzt wird.

Als Näherung wird ein elektronischer Freiheitsgrad als eine fiktive, dynamische Variable für die Elektronendynamik eingeführt. Es wird ausgenutzt, dass die elektronische Energie $\langle \Psi_0 | \hat{H}^{KS} | \Psi_0 \rangle$ eine Funktion ist, die von der jeweiligen Position der Kerne \vec{R}_I abhängig ist, aber auch ein Funktional der Wellenfunktion Ψ_0 ist.

$$L_{CP} = \sum_{I=1}^{\text{Kerne}} \frac{1}{2} M_I \dot{\vec{R}}_I^2 + \sum_{i=1}^{\text{Orbitale}} \frac{1}{2} \mu_i \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle - \langle \Psi_0 | \hat{H}^{KS} | \Psi_0 \rangle + \sum_{ij} \Lambda_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (35)$$

In der Car-Parrinello-Lagrange-Funktion steht der erste Term für die kinetische Energie der Kerne. Der zweite Term gibt die kinetische Energie der fiktiven elektronischen Freiheitsgrade an. Dabei sind μ_i die fiktiven Massen und die ψ_i die Ein-Elektron-Kohn-Sham Orbitale. Die Wellenfunktion für den Grundzustand Ψ_0 besteht aus einem Satz von Ein-Elektron Orbitalen $\{\psi_i\}$. Dies kann z.B. $\Psi_0 = \det \{\psi_i\}$ eine Slater-Determinante sein. Die Matrix mit Lagrangemultiplikatoren Λ_{ij} sorgt für die Orthonormierung der Orbitale. Ausgehend von der Lagrange-Funktion liefern die Euler-Lagrange-Gleichungen die Bewegungsgleichungen für die CPMD.

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{\vec{R}}_I} = \frac{\partial L}{\partial \vec{R}_I} \quad (36)$$

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \langle \dot{\psi}_i |} = \frac{\partial L}{\partial \langle \psi_i |} \quad (37)$$

Die Bewegungsgleichungen für die Kerne

$$M_I \ddot{\vec{R}}_I = -\nabla_I \langle \Psi_0 | \hat{H}^{KS} | \Psi_0 \rangle \quad (38)$$

und die Orbitale sind gekoppelte Differentialgleichungen.

$$\mu_i \ddot{\psi}_i = -\frac{\partial}{\partial \langle \psi_i |} \langle \Psi_0 | \hat{H}^{KS} | \Psi_0 \rangle + \sum_j \Lambda_{ij} |\psi_j\rangle \quad (39)$$

Daher müssen Kerne und Orbitale immer gleichzeitig propagieren. Zu Beginn einer CPMD Rechnung ist eine Minimierung der Elektronenkonfiguration wie in der BOMD nötig. Die Dynamik der fiktiven Masse μ lässt die Elektronen während der Simulation im Grundzustand.

Die Wahl einer kleinen fiktiven Masse μ (300-800 a.u.) ist wichtig, um große Energieübertragungen von den Kernen auf die Elektronen zu vermeiden. Man kann den Kernen und den „fiktiven“ elektronischen Freiheitsgraden jeweils eine Temperatur zuordnen. Die Temperatur der Elektronen soll dabei möglichst gering sein, sodass die Energie des Elektronensystems nahe am Grundzustand, also der minimalen Born-Oppenheimer Potentialfläche bleibt.

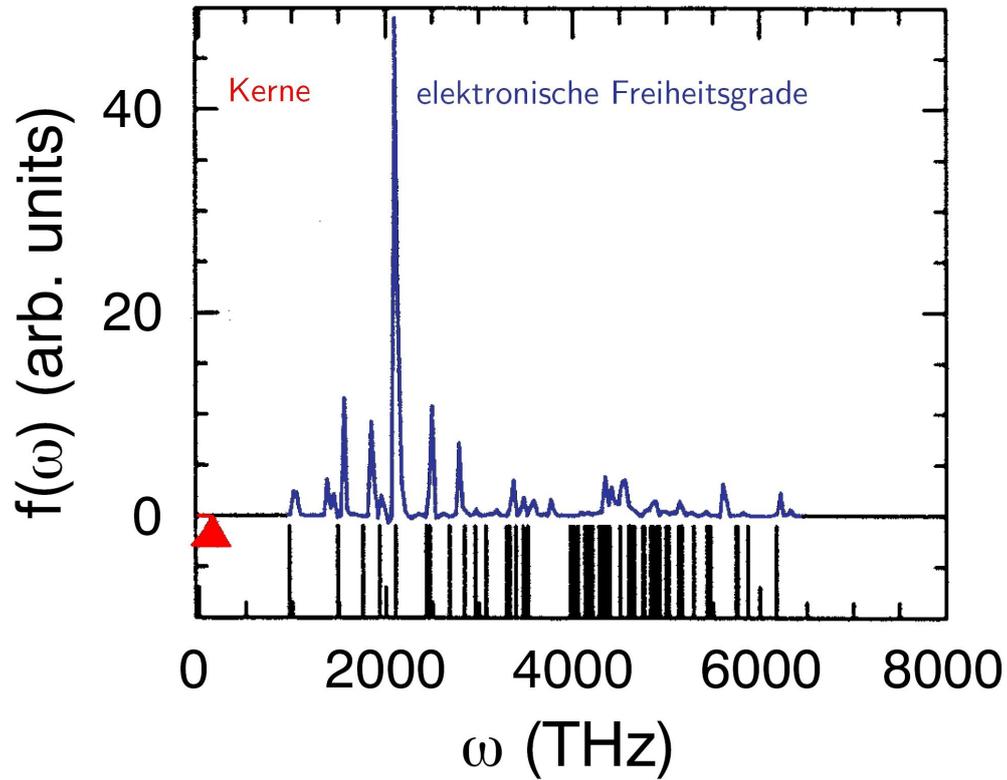


Abbildung 1: Spektrum der elektronischen Freiheitsgrade und der höchsten Phononenmode (Dreieck) für eine CPMD-Simulation mit einem Si-Kristall aus 8 Atomen (vgl. [7]).

Anhand einer Simulation eines Modellsystems aus acht Siliziumatomen in einer Diamantstruktur soll der Einfluss der Wahl von μ und der Zeitschritt t veranschaulicht werden (Abb. 1). Für diese Simulation wurde der Zeitschritt auf 0.3 fs bei einer fiktiven Masse $\mu=300$ a.u. gewählt. Die Simulationsdauer betrug 20000 Zeitschritte oder 6.3 ps. Aus den Spektren ist zu erkennen, dass die Kerne und das Elektronensystem dynamisch getrennt sind, sich also die Spektren nicht überlappen und so keine Energieübertragung von den heißen Kernen auf die kalten Elektronen möglich ist.

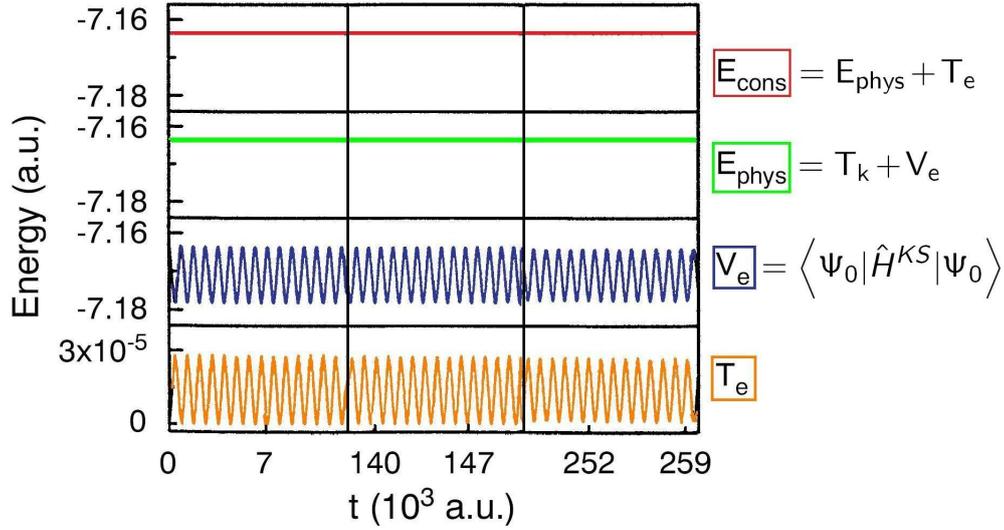


Abbildung 2: Vergleich des Energieverlaufes für ein CPMD Modellsystem für $t \approx 300$ fs (Links), $t \approx 3,4$ ps (Mitte) und $t \approx 6,3$ ps (Rechts) (vgl. [6])

Dieser Aspekt kann auch verdeutlicht werden, wenn man sich den zeitlichen Verlauf der erhaltenen Energie E_{cons} , der gesamten physikalischen Energie E_{phys} , der elektronischen Energie V_e und der fiktiven kinetischen Energie T_e anschaut.

$$V_e = \langle \Psi_0 | \hat{H}^{KS} | \Psi_0 \rangle \quad \text{und} \quad E_{\text{cons}} = E_{\text{phys}} + T_e$$

Die hamiltonsche Gesamtenergie E_{cons} ist erhalten. Die elektronische Energie V_e oszilliert aufgrund der Oszillationen in den Phononenmoden. V_e kann auch als potentielle Energie der Kerne angesehen werden kann. Die physikalisch relevanten Oszillationen von V_e werden durch die hochfrequenten Fluktuationen mit kleiner Amplitude der fiktiven Elektrodynamik T_e überlagert. Die Fluktuationen von T_e sind ca. drei Größenordnungen kleiner, als die von V_e . Es ist wichtig, dass die fiktive kinetischen Energie T_e eine Oszillation um einen konstanten Wert vollzieht, sodass sich die Elektronen nicht während dem Simulationsverlauf aufheizen. Da die Fluktuationen von T_e gering sind, verhält sich die physikalische Energie E_{phys} wie die hamiltonsche Gesamtenergie E_{cons} auf der betrachteten Zeitskala.

Diese CP-Simulation liefert also mit der adiabatischen Trennung von Kernen und Elektronen eine stabile zeitliche Propagation für Kerne und Elektronen.

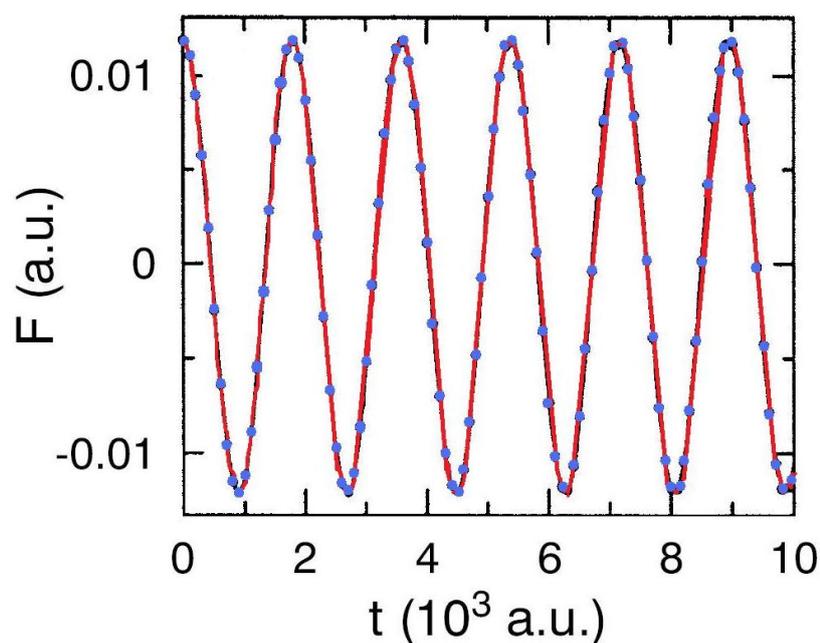


Abbildung 3: Vergleich der Differenz der Kräfte während eines Simulationsverlaufes: CPMD (rot) und BOMD (blau) (vgl. [6]).

Vergleicht man die x -Komponenten auf ein Siliziumatom aus den Modellsimulationen mit CPMD und BOMD (Abb. 3), so erkennt man, dass diese sehr eng zusammenliegen. Der Zeitschritt in CPMD ist etwa eine halbe bis eine Größenordnung kleiner als bei BOMD.

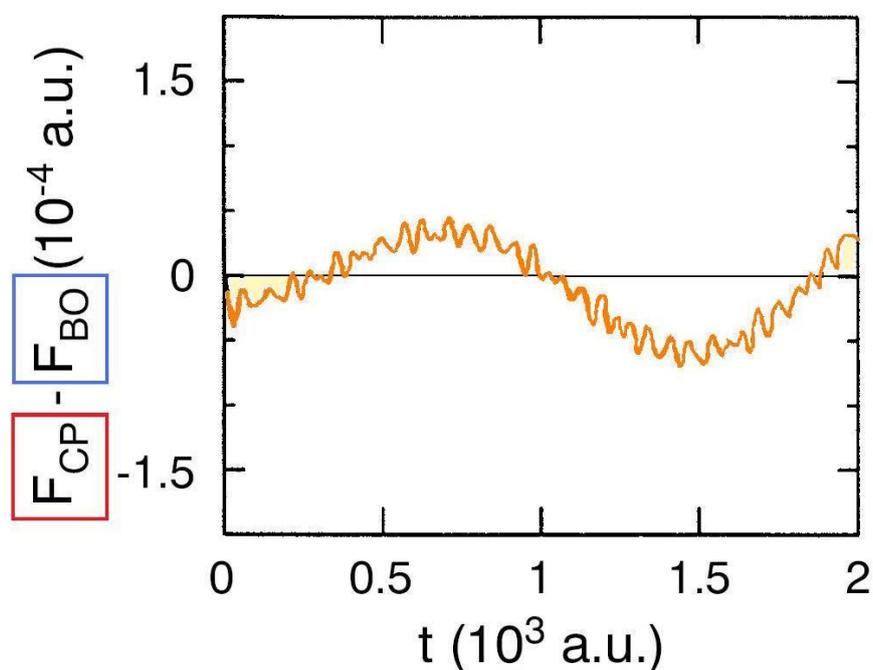


Abbildung 4: Vergleich der Abweichungen der Kräfte auf ein Si-Atom mit CPMD und BOMD (vgl. [6]).

Die Abweichungen der Kräfte (Abb. 4) sind oszillatorisch um die Abszisse und um ca. vier Größenordnungen kleiner als die physikalisch relevanten Oszillationen (Abb. 3). Diese Oszillationen sind auch von hochfrequenten Fluktuationen mit kleiner Amplitude wie T_e überlagert, die jedoch auf einer physikalisch relevanten Zeitskala keinen Einfluss haben. Die Kräfte der CPMD-Simulation weichen also meistens geringfügig von denen der BOMD ab. Dies hat aber keinen Einfluss auf die physikalische Dynamik, da die Abweichungen gering sind und bei einer Betrachtung über mehrere Zeitschritte weggemittelt werden.

5 Verlet Algorithmus

Der Verlet Algorithmus wurde 1967 vom französischen Physiker Loup Verlet veröffentlicht und gehört zu den am häufigsten verwendeten numerischen Methoden zur Integration der Newtonschen Bewegungsgleichungen in Simulationen der Moleküldynamik. Er dient zur Bestimmung der Trajektorien der Teilchen. Zur Herleitung des Verletalgorithmus wird die Taylorentwicklung der Position des i -ten Teilchens zur Zeit $t + \Delta t$ betrachtet.

$$\vec{R}_i(t + \Delta t) = \vec{R}_i(t) + \dot{\vec{R}}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\ddot{\vec{R}}_i(t)\Delta t^2 + \frac{1}{6}\dddot{\vec{R}}_i(t)\Delta t^3 + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (40)$$

Die Taylorentwicklung der Position zur Zeit $t - \Delta t$ ist:

$$\vec{R}_i(t - \Delta t) = \vec{R}_i(t) - \dot{\vec{R}}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\ddot{\vec{R}}_i(t)\Delta t^2 - \frac{1}{6}\dddot{\vec{R}}_i(t)\Delta t^3 + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (41)$$

Nach der Addition von Gl.(40) und Gl.(41) ergibt sich die neue Position zur Zeit $t + \Delta t$

$$\vec{R}_i(t + \Delta t) = 2\vec{R}_i(t) - \vec{R}_i(t - \Delta t) + \ddot{\vec{R}}_i(t)\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (42)$$

Man kann Newtons Bewegungsgleichung $\vec{F} = m\vec{a} = m\ddot{\vec{R}}$ in der Gleichung (42) ersetzen und erhält den Position Verlet Algorithmus.

$$\vec{R}_i(t + \Delta t) = 2\vec{R}_i(t) - \vec{R}_i(t - \Delta t) + \frac{\vec{F}_i(t)}{M_i}\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^4)$$

Die Geschwindigkeit erhält man durch Subtraktion von Gl.(40) und Gl.(41).

$$\vec{v}_i(t) = \frac{\vec{R}_i(t + \Delta t) - \vec{R}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t^3) \quad (43)$$

Der Nachteil der Position Verlet Algorithmus ist, dass die Berechnung der Geschwindigkeit immer einen Schritt nach der Berechnung der Teilchenpositionen erfolgt. Dies wird durch den Velocity Verlet Algorithmus verbessert.

Literatur

- [1] N. Doltsinis, „Bio- and Nanomaterials in the Virtual Lab“, University of London, S. 2-44 (2011)

- [2] N. Doltsinis, „Molecular Dynamics Beyond the Born-Oppenheimer Approximation: Mixed Quantum-Classical Approaches“, Computational Nanoscience: Do It Yourself!, J. Grotendorst, S. Blügel, D. Marx (Eds.), John von Neumann Institute for Computing, Jülich, NIC Series, Vol. 31, ISBN 3-00-017350-1, S. 389-409 (2006)
- [3] N. Doltsinis and D. Marx, „First Principles Molecular Dynamics involving excited states and nonadiabatic transitions“, Journal of Theoretical and Computational Chemistry, Vol. 1, No. 2 S.319-328 (2002)
- [4] B. Hartke, Universität Kiel, S.1-5 <http://ravel.phc.uni-kiel.de/scripts/TC.I/herleitungen.pdf>
- [5] Holger Heßke, „Car-Parrinello Moleküldynamik-Simulationen zur Hydratisierung und Protonierung von Aminen“, TU Dresden, S.10-26 (2007)
- [6] D. Marx and J. Hutter, „Ab Initio Molecular Dynamics: Theory and Implementation“, Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry, Proceedings, Second Edition, J. Grotendorst (Ed.), John von Neumann Institute for Computing, Jülich, NIC Series, Vol. 3, S. 329-477 (2000)
- [7] G. Pastore, E. Smargiassi, and F. Buda, Phys. Rev. A 44, 6334 (1991).
- [8] G. Sutmann, „Classical Molecular Dynamics“, Quantum Simulations of Complex Many-Body Systems: From Theory to Algorithms, Lecture Notes, J. Grotendorst, D. Marx, A. Muramatsu (Eds.), John von Neumann Institute for Computing, Jülich, NIC Series, Vol. 10, ISBN 3-00-009057-6, pp. 215-220, (2002)