

Ab-Initio Molekulardynamik

Christian Schelte

Seminar zur Theorie der Atome, Kerne und kondensierten
Materie



Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	2
2	Ab-Initio Molekulardynamik	2
3	Born-Oppenheimer-MD	3
4	Dichte-Funktional-Theorie	4
5	Car-Parrinello-MD	5
6	Parameter-Einstellung	6
7	Vergleich	7
8	Beispiel	8
9	Zusammenfassung	9

1 Einleitung

Mit Hilfe von Computersimulationen kann man die Dynamik von physikalischen Systemen berechnen. Einen spezieller Fall solcher Simulationen bilden die Molekulardynamiksimulationen. Damit lassen sich im Prinzip verschiedenste Systeme behandeln - von Gasen, über Flüssigkeiten und Lösungen, bis hin zu chemischen Reaktionen. Da hierbei aber zunehmend quantenmechanische elektronische Effekte eine entscheidende Rolle spielen, ist eine klassische Betrachtung, d.h. ohne die elektronische Schrödingergleichung näherungsweise zu lösen, nicht immer ausreichend. Einige Phänomene lassen sich klassisch behandeln, indem man spezielle Potentiale verwendet, die man empirisch ermitteln kann. Diese Potentiale haben aber keine universelle Gültigkeit. Die Zustandsgrößen eines zu berechnenden Systems müssen mit den Bedingungen übereinstimmen, unter denen das Potential bestimmt wurde. Nur dann verhält sich die Simulation realitätsgetreu.

Im folgenden werden die theoretischen Grundlagen der Ab-Initio Molekulardynamik kurz skizziert und die Vor- und Nachteile der verschiedenen Ansätze diskutiert. Für eine detaillierte Abhandlung sei auf die Literatur verwiesen [1, 2].

2 Ab-Initio Molekulardynamik

Da die Chemie auf quantenmechanischen Prozessen basiert, ist eine rein klassische Betrachtung nicht ausreichend, um sie in einer Simulation korrekt abzubilden.

Anstatt der klassischen Bewegungsgleichungen, muss also die Schrödingergleichung eines Systems gelöst werden:

$$\mathcal{H}\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t),$$

mit

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \mathcal{T}_e(\mathbf{r}) + \mathcal{T}_n(\mathbf{R}) + \mathcal{V}_{ee}(\mathbf{r}) + \mathcal{V}_{nn}(\mathbf{R}) + \mathcal{V}_{en}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

Die Bezeichnung Ab-Initio (lat. vom Ursprung her) Molekulardynamik ist ein Sammelbegriff für Molekulardynamik-Simulationen bei denen die Teilchenwechselwirkungen direkt aus der zeitunabhängigen Schrödingergleichung berechnet werden.

Diese Vorgehensweise macht die Simulation unabhängig von den semiempirischen Potentialen der klassischen MD. AI-MD Simulationen sind technisch

leicht übertragbar auf andere Systeme und Bedingungen, z.B. andere Temperaturen, Drücke und Teilchendichten.

3 Born-Oppenheimer-MD

Aus der Born-Oppenheimer Näherung ergibt sich die Born-Oppenheimer-MD. Hier wird angenommen, dass die Dynamik der Elektronen keinen direkten Einfluss auf die Kerne hat, was mit der sehr viel geringeren Masse begründet werden kann. Die Elektronen sind daher viel schneller als die Kerne, weshalb sie für die Berechnung des Potentials als stationär angesehen werden können.

$$\mathcal{H}_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\Psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_k(\mathbf{R})\Psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}),$$

mit

$$\mathcal{H}_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \mathcal{T}(\mathbf{r}) + \mathcal{V}_{ee}(\mathbf{r}) + \mathcal{V}_{ne}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \mathcal{V}_{nn}(\mathbf{R})$$

Mit dem erhaltenen Potential E_k wird dann die Kernbewegung klassisch integriert:

$$[\mathcal{T}(\mathbf{R}) + E_k(\mathbf{R})]\chi_k = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_k$$

Die Gesamtwellenfunktion ist dann das Produkt aus Kern- und Elektronenwellenfunktion im Zustand k :

$$\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \Psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R})\chi_k(\mathbf{R}, t)$$

Die Bewegungsgleichung der Kerne geht nach klassischer Näherung in die Newton'sche Bewegungsgleichung über:

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = -\nabla_I E_k$$

Bei diesem Verfahren muss also an jedem Simulationsschritt die Wellenfunktion für das stationäre Elektronenproblem approximiert werden, was zu einem hohen Rechenaufwand führt. Aufgrund der adiabatischen Näherung bleibt das System immer im gleichen Zustand k . Wegen der daraus resultierenden Entkopplung von Kernen und Elektronen, ist es in der Born-Oppenheimer-MD nicht möglich nichtadiabatischen Prozesse, wie z.B. photochemische Reaktionen, zu behandeln.

4 Dichte-Funktional-Theorie

Um das Elektronenproblem zu nähern, bedient man sich üblicherweise der Kohn-Sham-DFT. Darin wird die Grundzustandsenergie aus mehreren Teiltermen berechnet:

$$E_0 \approx E^{KS}[\rho] = T_s[\rho] + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} V_H(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + E_{xc},$$

mit der Kinetischen Energie

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^n f_i \int d\mathbf{r} \psi_i(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}),$$

dem externen Potential, welches die Anziehung der Elektronen an die Kernen und die Abstoßung der Kerne untereinander beschreibt

$$V_{ext}(\mathbf{r}) = \sum_{I=1}^{N-1} \sum_{J>I}^N \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|},$$

dem Hartree-Potential, welches die Wechselwirkung der Elektronen untereinander beschreibt

$$V_H(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|},$$

der Elektronendichte

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^n f_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2$$

und der sog. Austauschkorrelationsenergie E_{xc} , für die es verschiedene Ansätze gibt.

Als Ansatz für die Wellenfunktion dient die Slater-Determinante:

$$\Psi^{KS} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{x}_1) & \psi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \psi_n(\mathbf{x}_1) \\ \psi_1(\mathbf{x}_2) & \psi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \psi_n(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{x}_n) & \psi_2(\mathbf{x}_n) & \cdots & \psi_n(\mathbf{x}_n) \end{vmatrix}$$

5 Car-Parrinello-MD

In der Car-Parrinello-MD werden die Elektronenorbitale als ausgedehnte Teilchen mit einer fiktiven Masse μ behandelt. Effektiv werden sie also klassisch propagiert:

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = -\nabla_I \langle \Psi_k | \mathcal{H}_{el} | \Psi_k \rangle,$$

$$\mu_i \ddot{\psi}_i = -\frac{\delta}{\delta \psi_i^*} \langle \Psi_k | \mathcal{H}_{el} | \Psi_k \rangle + \sum_j \lambda_{ij} \psi_j$$

Formal entspricht das den Euler-Lagrange Gleichungen

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q}, \quad (q = \mathbf{R}_i, \varphi_i^*),$$

mit der Lagrangefunktion

$$\mathcal{L} = \sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 + \sum_i \frac{1}{2} \mu_i \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle - \langle \Psi_k | \mathcal{H}_{el} | \Psi_k \rangle + \sum_{ij} \lambda_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}).$$

Gegenüber der Born-Oppenheimer-MD müssen die Wellenfunktionen der Orbitale nicht zu jedem Simulationsschritt optimiert werden. Sie wird stattdessen mit propagiert und durch Lagrange-Multiplikatoren orthogonal gehalten. Zur Darstellung der Valenz-Orbitale werden ebene Wellen verwendet:

$$\psi_{\mathbf{k},j}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k},j} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}}$$

Die inneren Elektronen werden zusammen mit dem Kern als gemeinsames Pseudopotential beschrieben, um den Rechenaufwand zu minimieren. Die chemische Aussagekraft der Simulation bleibt dabei erhalten.

Dieser Basissatz ist in zweierlei Hinsicht günstig. Er ermöglicht Simulationen mit periodischen Randbedingungen, da das Bloch Theorem erfüllt ist:

$$V(x) = V(x + x_0),$$

$$\psi_k(x) = e^{ikx} u_k(x),$$

$$u_k(x) = u_k(x + x_0)$$

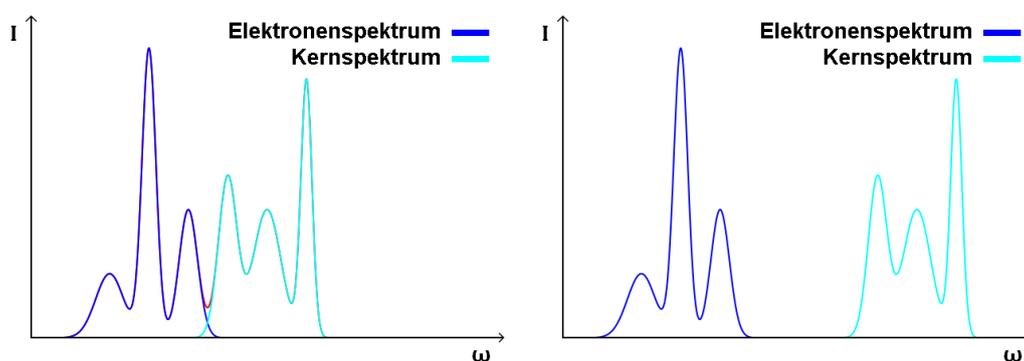
Zudem sind Genauigkeit und Aufwand der Simulation über die sog. 'Cut-Off-Energy' einstellbar:

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{cut}$$

6 Parameter-Einstellung

Für Born-Oppenheimer-MD genügt es den Zeitschritt klein gegenüber der Schwingungsperioden der Kerne zu wählen, um das System korrekt abzubilden.

In der Car-Parrinello-MD spielt hierbei auch die Wahl der fiktiven Orbitalmasse μ eine Rolle. Sie beeinflusst die Schwingungsspektren der Elektronen und muss klein genug gewählt, damit kein Überlapp mit den Kernspektren entsteht, was zu unphysikalischen Wechselwirkungen führt.



(a) Spektren überlappen - unphysikalisch!

(b) kein Überlapp

Abbildung 1: schematische Darstellung der Kern- und Elektronenspektren bei einer CPMD-Simulation

Die minimale Elektronenfrequenz beträgt

$$\omega_{el}^{min} = \sqrt{\frac{2(\epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO})}{\mu}}.$$

Dabei sind ϵ_{LUMO} und ϵ_{HOMO} die Bindungsenergien des **L**owest **U**noccupied **M**olecular **O**rbital bzw. des **H**ighest **O**ccupied **M**olecular **O**rbital. Ihre Differenz ist also der Bandlücke des behandelten Stoffes.

Die maximale Elektronenfrequenz beträgt

$$\omega_{el}^{max} \approx \sqrt{\frac{2E_{cut}}{\mu}}.$$

Abhängig von μ lässt sich ein maximaler Zeitschritt berechnen:

$$\Delta t^{max} \propto \sqrt{\frac{\mu}{E_{cut}}}$$

Beispiel H₂O:

Die Bandlücke beträgt ca. 5.7 eV. Für $\mu = 400$ a.u. erhält man $\omega_{el}^{min} \approx 6900 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_{el}^{min} - \omega_n^{max} \approx 3500 \text{ cm}^{-1}$. Mit $E_{cut} = 70 \text{ Ry}$ (35 a.u.) ist $\omega_{el}^{max} \approx 92000 \text{ cm}^{-1}$. Der theoretisch maximale Zeitschritt beträgt dann $\Delta t^{max} \approx 15$ a.u.. Praktisch muss er etwas kleiner gewählt werden. In diesem Fall ist $\Delta t = 4$ a.u. gut geeignet.

Mit $\mu = 1000$ a.u. könnte man $\Delta t = 6$ a.u. setzen, dann wäre aber $\omega_{el}^{min} \approx 4500 \text{ cm}^{-1}$ und damit zu nah an ω_n^{max} .

7 Vergleich

Der Vorteil der CPMD gegenüber der BOMD ist natürlich das Wegfallen der Wellenfunktionsoptimierung. Die Propagation der Orbitale ist im Vergleich wesentlich einfacher zu berechnen. Dafür muss der Zeitschritt kleiner gewählt werden, um die Schwingungsfrequenzen der Elektronen abbilden zu können. Insgesamt ist die CPMD in der Regel deutlich schneller als die BOMD, aber komplizierter, da es dem Anwender obliegt die Simulationsparameter einzustellen. Dabei darf deren Einfluss auf das Simulationsergebnis nicht außer Acht gelassen werden.

Zur Veranschaulichung sind in Tab. 1 Ergebnisse verschiedener Simulationen des CO-Moleküls mit unterschiedlichen Parametern, aufgetragen.

Tabelle 1: Schwingungsfrequenzen einer CO-Simulation mit verschiedenen Parametern

μ [a.u.]	Δt [a.u.]	Frequenz [cm^{-1}]
400	5	2024
400	8	Dissoziation
800	5	1969
800	8	2017
1200	8	1983

8 Beispiel

Die Aminosäure Glycin kommt in der Natur in zwei verschiedenen Konfigurationen vor - eine zwitterionische und eine neutrale. Dies ist zum Beispiel bei der Löslichkeit relevant. In polarisierten Lösungsmitteln wie Wasser ist die zwitterionische Konfiguration vorzufinden. Diffundiert ein Glycinmolekül aus einer Wasserlösung in Luft, so geht es spontan in die neutrale Konfiguration über, da diese, außerhalb des polaren Mediums, energetisch günstiger ist. Abbildung 2 zeigt die chemische Struktur dieser Moleküle.

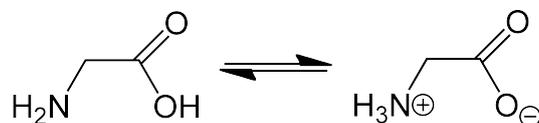


Abbildung 2: Glycin-Zustände

Die folgenden Abbildungen zeigen Ausschnitte einer CPMD-Simulation eines einzelnen Moleküls der partial geladenen Konfiguration, in der der Übergang zur neutralen Konfiguration sichtbar wird.

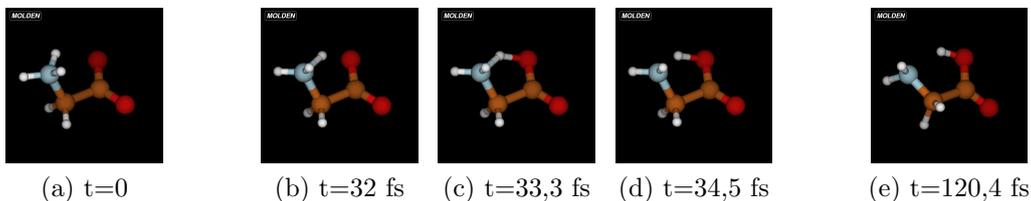


Abbildung 3: CPMD-Simulation des Übergangs der zwitterionischen in die neutrale Konfiguration von Glycin

In der Simulation wurden die Wasserstoffatome durch Deuterium ersetzt. Dies hat chemisch keinen relevanten Einfluss, ermöglicht aber eine deutlich größere Orbitalmasse, da sich die Masse der leichtesten Kerne verdoppelt. Dadurch kann der Zeitschritt vergrößert werden, was wiederum die Rechenzeit reduziert. Gerechnet wurde mit $\mu = 800$ a.u., $\Delta t = 5$ a.u., $T = 300$ K und $E_{cut} = 25$ a.u.

9 Zusammenfassung

Die Ab-Initio Molekulardynamiksimulationen sind tatsächlich in der Lage chemische Prozesse universell zu behandeln. Dies geht aber mit einem deutlich höheren Rechenaufwand, gegenüber einer klassischen Simulation, einher. Die Zahl von berechenbaren Teilchen im System sinkt von $\sim 10^6$ auf $\sim 10^2$, die Simulationszeit von $\sim 10^{-6}$ s auf $\sim 10^{-12}$ s.

Literatur

- [1] C. Lorenz and N. L. Doltsinis. Molecular dynamics simulation: from 'ab initio' to 'coarse grained'. In J. Leszczynski, editor, *Handbook of Computational Chemistry*. Springer, 2012.
- [2] D. Marx and J. Hutter. Ab initio molecular dynamics: Theory and implementation. In J. Grotendorst, editor, *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*. NIC, Jülich, 2000.