

Molekulardynamiksimulation



Alexander Fulst
Christian Schwermann

alexanderfulst@wwu.de
c.schwermann@wwu.de

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Bewegungsgleichungen der Kerne	1
2.1	Born-Oppenheimer-Näherung	1
2.2	Herleitung der klassischen Bewegungsgleichungen	4
3	Verlet-Algorithmus	7
3.1	Position-Verlet-Algorithmus	7
3.2	Velocity-Verlet-Algorithmus	9
4	Ab-Initio-Molekulardynamik	11
4.1	Dichtefunktionaltheorie	11
4.2	Car-Parinello-Molekulardynamik	15
5	Klassische Molekulardynamik	18
5.1	Wechselwirkungsterme	19
5.1.1	Harmonische Bindungsdehnung	20
5.1.2	Morse-Bindungsdehnung	20
5.1.3	Beugeschwingung	20
5.1.4	uneigentliche Diederwinkel	21
5.1.5	Torsionswinkel	21
5.1.6	van der Waals Wechselwirkungen	22
5.1.7	Wasserstoffbrückenbildung	23
5.1.8	Elektrostatische Wechselwirkung	23
5.2	Ewald-Summation	23
6	Vergleich von ab-initio und klassischer MD	25
6.1	ab-initio MD	25
6.2	klassische MD	25
7	Literatur	26

1 Einleitung

In Molekulardynamiksimulationen werden die Bewegungen von Atomen und Molekülen mit Computern berechnet, um das Verhalten dieser Moleküle unter bestimmten Bedingungen zu untersuchen. Sie werden in vielen Gebieten der Molekülphysik oder der Chemie verwendet um Moleküle, Festkörper und Flüssigkeiten zu untersuchen. Diese Ausarbeitung beschäftigt sich zunächst mit den grundlegenden Bewegungsgleichungen der Atomkerne, sowie einem numerischen Verfahren zur Lösung dieser Bewegungsgleichung. Anschließend werden zwei unterschiedliche Arten von Simulation (klassisch und ab-initio) vorgestellt und miteinander verglichen.

2 Bewegungsgleichungen der Kerne

2.1 Born-Oppenheimer-Näherung

Zur Untersuchung der Dynamik von Molekülen wird zunächst die Schrödingergleichung für ein System aus N Kernen und n Elektronen aufgestellt. Dabei werden die Koordinaten jeweils im Vektor $\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N)$ für die Kerne und $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$ für die Elektronen zusammengefasst.

Die zeitabhängige Schrödingergleichung sieht mit dieser Notation folgendermaßen aus:

$$H\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t). \quad (2.1)$$

Der Hamilton-Operator H setzt sich aus fünf Beiträgen zusammen:

$$H = T(\mathbf{R}) + T(\mathbf{r}) + V(\mathbf{R}) + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + V(\mathbf{r}).$$

Im Folgenden wird der Ableitungsoperator ∇_I sich auf die Koordinaten des I -ten Kerns beziehen, es ist also $\nabla_I = \left(\frac{\partial}{\partial X_I}, \frac{\partial}{\partial Y_I}, \frac{\partial}{\partial Z_I} \right)^T$; dies gilt analog für die Elektronen mit dem Index i .

Die fünf Teile des Hamilton-Operators sind nun

- Die kinetische Energie der Kerne:

$$T(\mathbf{R}) = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{I=1}^N \frac{\nabla_I^2}{M_I}$$

- Die kinetische Energie der Elektronen:

$$T(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2$$

- Die Abstoßung der Kerne voneinander:

$$V(\mathbf{R}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^{N-1} \sum_{J>I}^N \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}$$

- Die Anziehung zwischen Kernen und Elektronen:

$$V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}$$

- Und die Abstoßung der Elektronen untereinander:

$$V(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

Nun sind die Kerne bekanntermaßen wesentlich schwerer als die Elektronen. In der Born-Oppenheimer Näherung wird jetzt angenommen, dass die Kerne sich aufgrund ihrer vergleichsweise großen Masse wesentlich langsamer bewegen als die Elektronen, sodass sie für das elektronische Problem als stationär betrachtet werden können. Ist dies der Fall, so kann man den Elektronen-Hamilton-Operator separat betrachten:

$$H_{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = T(\mathbf{r}) + V(\mathbf{R}) + V(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + V(\mathbf{r}).$$

Anzumerken ist, dass \mathbf{R} hier nur noch ein Parameter ist.

Es werden zusätzlich die Annahmen getroffen, dass die Lösung der stationären Schrödinger-Gleichung für das elektronische Problem bekannt ist,

$$H_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_k(\mathbf{R}) \Psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.2)$$

und dass das erhaltene Spektrum diskret, sowie die Eigenvektoren orthonormal seien:

$$\langle \Psi_k | \Psi_l \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_k^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \Psi_l(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d\mathbf{r} = \delta_{kl}.$$

Inwiefern diese Annahme in der Praxis umgesetzt werden kann und zu welchen Problemen es dabei kommt, wird in Abschnitt 4 behandelt.

Zunächst wird jedoch durch Separation des elektronischen Problems aus der Schrödinger-Gleichung (2.1) eine Gleichung allein zur Beschreibung der Kerndynamik hergeleitet. Dazu nutzt man aus, dass die Elektroneneigenfunktionen $|\Psi_k\rangle$ eine vollständige Basis bilden, sodass man die Gesamtwellenfunktionen nach ihnen entwickeln kann:

$$\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \sum_l \Psi_l(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi_l(\mathbf{R}, t).$$

Dabei sind die χ_l jetzt nur noch von den Positionen der Kerne \mathbf{R} und der Zeit t abhängig, beschreiben also die Dynamik des Kernsystems. Setzt man diesen **Born-Oppenheimer-Ansatz** in die Schrödinger-Gleichung (2.1) ein, so ergibt durch Multiplizieren mit $\langle \Psi_k |$ von links

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

Dabei ist Kopplungsoperator C_{kl} so definiert:

$$C_{kl} = \langle \Psi_k | T(\mathbf{R}) | \Psi_l \rangle - \sum_I \frac{\hbar^2}{M_I} \langle \Psi_k | \nabla_I | \Psi_l \rangle \nabla_I$$

und ergibt sich aus der Produktregel $\nabla^2(\Psi \cdot \chi) = \Psi \nabla^2 \chi + 2(\nabla \Psi)(\nabla \chi) + \chi \nabla^2 \Psi$.

Wie schon zuvor erwähnt wurde, sind die Atomkerne schwer. Schwere Teilchen haben eine wesentlich schärfer lokalisierte Wellenfunktion, später im klassischen Grenzfall kann man die Kerne sogar als punktförmig betrachten. Diese scharfe Lokalisation bedingt einen großen Gradienten der Kernwellenfunktion. Anders verhält es sich jedoch mit den Elektronen. Diese sind wesentlich schwächer um die Kerne herum lokalisiert, weshalb der Gradient der Elektronenwellenfunktionen vergleichsweise klein ist.

Aus diesem Grunde wird bei der **Adiabatischen Näherung** lediglich der Diagonalterm $C_{kk} = \langle \Psi_k | T(\mathbf{R}) | \Psi_k \rangle$ betrachtet, während die übrigen Terme vernachlässigt werden. Dadurch entkoppeln die Differentialgleichungen und die Kerndynamik ist nur noch abhängig von einem elektronischen Zustand $|\Psi_k\rangle$, wohingegen zuvor über alle Zustände summiert

werden musste:

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

Es ist zudem zu erkennen, dass die Kernbewegung, wie zuvor angenommen, den Zustand des Elektronensystems nicht beeinflusst.

In der finalen Näherung wird nun auch dieser Kopplungsterm vernachlässigt, was in der **Born-Oppenheimer-Näherung** resultiert:

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

Es wurde also durch Vernachlässigen der Kopplungsterme eine Gleichung zur reinen Beschreibung der Kernbewegung hergeleitet. In den meisten physikalischen Situationen, zur alleinigen Beschreibung der Bewegung der Kerne, ist dies durchaus gerechtfertigt und führt zu guten Ergebnissen. Viele chemische Phänomene, wie zum Beispiel Ladungstransfer und Photoisomerisation beruhen jedoch eben auf der Inseparabilität des elektronischen von Kern-Problem, wodurch diese Prozesse in dieser Näherung nicht adäquat beschrieben werden können. Später lassen sie sich jedoch durch Korrekturterme wieder miteinbeziehen, was aber hier nicht weiter diskutiert werden soll. Ebenso wurde die Berry-Phase komplett vernachlässigt, doch auch dieses Problem wird an dieser Stelle nicht weiter thematisiert.

2.2 Herleitung der klassischen Bewegungsgleichungen

Die soeben hergeleitete Kerngleichung beschreibt zwar die Kerndynamik sehr gut, ist jedoch für die Anzahl der Kerne, die in der Molekulardynamik relevant ist, nicht exakt lösbar und auch die numerische Lösung ist schwierig und vor allem aufwendig. Um nun Rechenzeit zu sparen sollen im Folgenden aus der quantenmechanischen Gleichung für die Kerndynamik klassische Bewegungsgleichungen hergeleitet werden, zu deren Lösung ein guter, effizienter Algorithmus zur Verfügung steht.

Man wählt dazu für die Wellengleichung χ_k den Ansatz einer Welle mit Amplitude $A(\mathbf{R},t)$ und Phase $S(\mathbf{R},t)$:

$$\chi_k(\mathbf{R},t) = A_k(\mathbf{R},t)e^{\frac{i}{\hbar}S_k(\mathbf{R},t)}.$$

Einsetzen in die Schrödingergleichung ergibt unter Anwendung der Produktregel $\nabla^2(\Psi \cdot \chi) = \Psi \nabla^2 \chi + 2(\nabla \Psi)(\nabla \chi) + \chi \nabla^2 \Psi$:

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_I \frac{1}{M_I} \left[(\nabla_I^2 A_k) e^{\frac{i}{\hbar} S_k} + A_k (\nabla_I^2 e^{\frac{i}{\hbar} S_k}) + 2(\nabla_I A_k)(\nabla_I e^{\frac{i}{\hbar} S_k}) \right] + E_k A_k e^{\frac{i}{\hbar} S_k} = i\hbar \left[\frac{\partial A_k}{\partial t} e^{\frac{i}{\hbar} S_k} + A_k \frac{\partial}{\partial t} e^{\frac{i}{\hbar} S_k} \right].$$

Wendet man hierauf die Kettenregel an, um direkt die Phase $S(\mathbf{R}, t)$ abzuleiten und die Exponentialfunktion auf beiden Seiten der Gleichung wegzukürzen, erhält man

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_I \frac{1}{M_I} \left[(\nabla_I^2 A_k) + A_k \left\{ \frac{i}{\hbar} \nabla_I^2 S_k - \frac{1}{\hbar^2} (\nabla_I S_k)^2 \right\} + 2(\nabla_I A_k) \frac{i}{\hbar} (\nabla_I S_k) \right] + E_k A_k = i\hbar \frac{\partial A_k}{\partial t} - A_k \frac{\partial S_k}{\partial t}.$$

Hier ist zu erkennen, dass auf beiden Seiten einige Terme imaginär sind, während der Rest rein reell ist. Dies erlaubt es, die Gleichung in zwei Gleichungen aufzuteilen, einen Realteil

$$\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \frac{\nabla_I^2 A_k}{A_k} - \sum_I \frac{(\nabla_I S_k)^2}{2M_I} - E_k = \frac{\partial S_k}{\partial t} \quad (2.3)$$

und den Imaginärteil

$$-\sum_I \frac{(\nabla_I A_k)(\nabla_I S_k)}{M_I} - \sum_I \frac{A_k \nabla_I^2 S_k}{2M_I} = \frac{\partial A_k}{\partial t}. \quad (2.4)$$

Zunächst wird der Imaginärteil, also Gleichung (2.4) genauer betrachtet. Dazu multipliziert man die Gleichung mit $2A_k$:

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

An dieser Stelle wurde ausgenutzt, dass $\frac{dA_k^2}{dt} A_k = 2A_k \frac{dA_k}{dt}$ für die Ableitungen nach der Zeit und nach dem Ort gilt.

Nun definiert man folgende Variablen:

$$\begin{aligned} \text{Dichte} & P = A_k^2 \\ \text{Stromdichte} & \mathbf{J}_I = \frac{A_k^2 (\nabla_I S_k)}{M_I}, \end{aligned}$$

sodass obige Gleichung zur **Kontinuitätsgleichung** wird:

$$\frac{\partial}{\partial t} P + \sum_I \nabla_I \mathbf{J}_I = 0.$$

Dies ist schon eine gute Erkenntnis, da diese Gleichung im behandelten System gelten sollte. Zudem zeigt es, dass die Definition von Dichte und Stromdichte durchaus angemessen ist.

Jetzt wird Gleichung (2.3) weiter untersucht. Dazu wird jedoch direkt der quasiklassische Grenzfall $\hbar \rightarrow 0$ betrachtet, das heißt, von nun an sind die Atomkerne Punktteilchen und ein Term aus Gleichung (2.3) fällt weg:

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

Bedenkt man, dass für Punktteilchen $\dot{\mathbf{R}}_I = \frac{\mathbf{J}_I}{P} = \frac{\nabla_I S_k}{M_I}$ gilt, so kann man die Geschwindigkeit einsetzen und erhält

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_k}{\partial t} &= - \sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - E_k \\ &= -(T_k + E_k) = -E^{tot} \\ &= \text{const.} \end{aligned}$$

Dies entspricht den **Hamilton-Jacobi-Gleichungen** mit einer Wirkung S_k .

Auf diese Gleichung kann man nun den Gradienten anwenden, wobei $-\nabla_I \sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 = 0$ ist, da \mathbf{R} hier nicht explizit auftaucht. Damit bleibt übrig:

$$\nabla_I \frac{\partial S_k}{\partial t} = -\nabla_I E_k$$

$$\Leftrightarrow \frac{\partial}{\partial t} \nabla_I S_k = -\nabla_I E_k$$

Da die Ableitungen nach Ort und Zeit vertauschen, setzt man an dieser Stelle die Geschwindigkeit $\dot{\mathbf{R}}_I = \frac{\mathbf{J}_I}{P} = \frac{\nabla_I S_k}{M_I}$ ein und erhält

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

die **Newton'schen Bewegungsgleichungen**.

3 Verlet-Algorithmus

Nachdem die klassischen Bewegungsgleichungen nun hergeleitet wurden, soll ein Verfahren zu ihrer numerischen Lösung vorgestellt werden.

Ziel des Lösungsverfahrens ist es, die Trajektorien für die einzelnen Atome zu erhalten, um daraus auf das Verhalten des gesamten Moleküls schließen zu können. Dabei muss auf numerische Verfahren zurückgegriffen werden, da es sich bei der Moleküldynamik um Mehrkörperprobleme handelt, welche nicht exakt lösbar sind.

Zunächst wird die Näherung der Finite-Differenzen-Methode eingeführt, um die Integration der Bewegungsgleichung in einzelne Zeitschritte δt herunterzubrechen. Man nimmt an, dass während eines Zeitschritts δt die auf die Atomkerne wirkende Kräfte konstant sind, sodass sich für jedes Teilchen eine Beschleunigung berechnen lässt. Diese wird in Verbindung mit den Positionen der Kerne $\mathbf{R}(t)$ und deren Geschwindigkeiten $\mathbf{V}(t)$ verwendet, um die neuen Positionen $\mathbf{R}(t + \delta t)$ zu bestimmen. Anschließend wiederholt man diese Schritte und erhält sukzessive die Bahnkurve der Atomkerne.

3.1 Position-Verlet-Algorithmus

Ein häufig verwendeter Algorithmus zur Lösung der Bewegungsgleichungen ist der **Verlet-Algorithmus**, welcher hier hergeleitet werden soll.

Die Position des I -ten Atomkerns zum Zeitpunkt $t + \delta t$ lässt sich durch eine Taylorentwicklung erhalten:

$$\mathbf{R}_I(t + \delta t) = \mathbf{R}_I(t) + \delta t \dot{\mathbf{R}}_I(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \ddot{\mathbf{R}}_I(t) + \frac{1}{6} \delta t^3 \dddot{\mathbf{R}}_I(t) + \mathcal{O}(4) \quad (3.1)$$

Führt man die selbe Entwicklung für die Koordinaten des I -ten Atoms zum Zeitpunkt $t - \delta t$ durch, ergibt sich:

$$\mathbf{R}_I(t - \delta t) = \mathbf{R}_I(t) - \delta t \dot{\mathbf{R}}_I(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \ddot{\mathbf{R}}_I(t) - \frac{1}{6} \delta t^3 \dddot{\mathbf{R}}_I(t) + \mathcal{O}(4) \quad (3.2)$$

Addiert man nun die Gleichungen (3.1) und (3.2) auf und stellt das Ergebnis nach $\mathbf{R}_I(t + \delta t)$ um, lässt sich die Gleichung

$$\mathbf{R}_I(t + \delta t) = 2\mathbf{R}_I(t) - \mathbf{R}_I(t - \delta t) + \delta t^2 \ddot{\mathbf{R}}_I(t) + \mathcal{O}(4) \quad (3.3)$$

finden.

Das Aufaddieren hat den Vorteil, dass sich die Terme dritter Ordnung herausfallen und man bei Vernachlässigung von Termen vierter und höherer Ordnung ein Ergebnis erhält, welches zwar bis zur dritten Ordnung genau ist, jedoch nur Terme bis zur zweiten Ordnung enthält. Dies vereinfacht die Gleichung, ohne jedoch die Genauigkeit allzu stark zu verringern.

Die für die Positionsbestimmung benötigten Geschwindigkeiten treten in Gleichung (3.3) nicht explizit auf, da sie sich ebenfalls beim Aufaddieren herausgehoben haben. Sie lassen sich jedoch über

$$\mathbf{V}(t) = \frac{\mathbf{R}(t + \delta t) - \mathbf{R}(t - \delta t)}{2\delta t} \quad (3.4)$$

berechnen.

Diese Form des Verlet-Algorithmus kann zwar bereits zur Lösung der Bewegungsgleichungen verwendet werden, jedoch weist sie einige Nachteile auf. Zunächst benötigt man für die Bestimmung von $\mathbf{R}_I(t + \delta t)$ den Vektor $\mathbf{R}_I(t - \delta t)$ (siehe Gleichung (3.3)). Für den Zeitpunkt $t = 0$ ist dieser Vektor jedoch nicht bekannt, weshalb diese Form des Verlet-Algorithmus als *nicht selbststartend* bezeichnet wird. Das Problem lässt sich durch eine erneute Taylorentwicklung umgehen:

$$\mathbf{R}(-\delta t) = \mathbf{R}(0) - \delta t \mathbf{V}(0) + \frac{1}{2} \delta t^2 \mathbf{A}(0) + \dots$$

Weiterhin sind die Geschwindigkeiten (siehe Gleichung (3.4)) zum Zeitpunkt t erst einen Zeitschritt später, also bei $t + \delta t$ bekannt. Dies ist nachteilig, wenn man die beispielsweise die kinetische Energie bestimmen möchte, um das simulierte System auf Energieerhaltung zu untersuchen.

Ein weiterer gravierender Nachteil sind die großen Fehler, die sich ergeben, da in Gleichung (3.3) eine Differenz von zwei großen Termen auftaucht. Dies führt nach Fehlerfortpflanzung zu einem großen relativen Fehler, welcher natürlich die Genauigkeit der Simulation beeinflusst.

3.2 Velocity-Verlet-Algorithmus

Der bisher betrachtete Position-Verlet-Algorithmus lässt sich jedoch auf einfache Art und Weise verbessern, sodass die eben genannten Nachteile eliminiert werden.

Dafür setzt man in Gleichung (3.2) $t + \delta t$ für t ein. Es ergibt sich also:

$$\mathbf{R}_I(t) = \mathbf{R}_I(t + \delta t) - \delta t \dot{\mathbf{R}}_I(t + \delta t) + \delta t^2 \ddot{\mathbf{R}}_I(t + \delta t) \quad (3.5)$$

Addiert man diese neue Gleichung nun zu Gleichung (3.1), folgt daraus für die Geschwindigkeit des I -ten Atomkerns:

$$\mathbf{V}_I(t + \delta t) = \mathbf{V}_I(t) + \frac{\delta t}{2} [\mathbf{A}_I(t) + \mathbf{A}_I(t + \delta t)] \quad (3.6)$$

Da man mit dieser Art des Algorithmus zunächst die Geschwindigkeiten erhält, wird er auch als Velocity-Verlet-Algorithmus bezeichnet. Die Positionen ergeben sich schließlich durch

$$\mathbf{R}(t + \delta t) = \mathbf{R}(t) + \delta t \mathbf{V}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \mathbf{A}(t) \quad (3.7)$$

Diese Variante des Verlet-Algorithmus beseitigt alle erwähnten Nachteile des Position-Verlet-Algorithmus und wird deswegen und aufgrund des niedrigen Rechenaufwandes sehr häufig verwendet.

Beispiel für die Berechnung eines CO-Moleküls mittels Verlet-Algorithmus:

Zur Veranschaulichung soll hier ein kurzes Beispiel zum Verlet-Algorithmus gegeben werden. Dabei wird die Beschleunigung $\mathbf{A}(t)$ aus der Kraft \mathbf{F} berechnet, welche wiederum aus einem Morse-Potential $V(R) = D(1 - e^{-a(R-R_0)})^2$ erhalten wird. Die Parameter für dieses Potential sind $D = 0,493$ Hartree, $a = 2,057 \text{ \AA}^{-1}$ und $R_0 = 1,2 \text{ \AA}$ und wurden mittels ab-initio-Berechnungen bestimmt, auf welche später in Abschnitt 4 noch eingegangen wird.

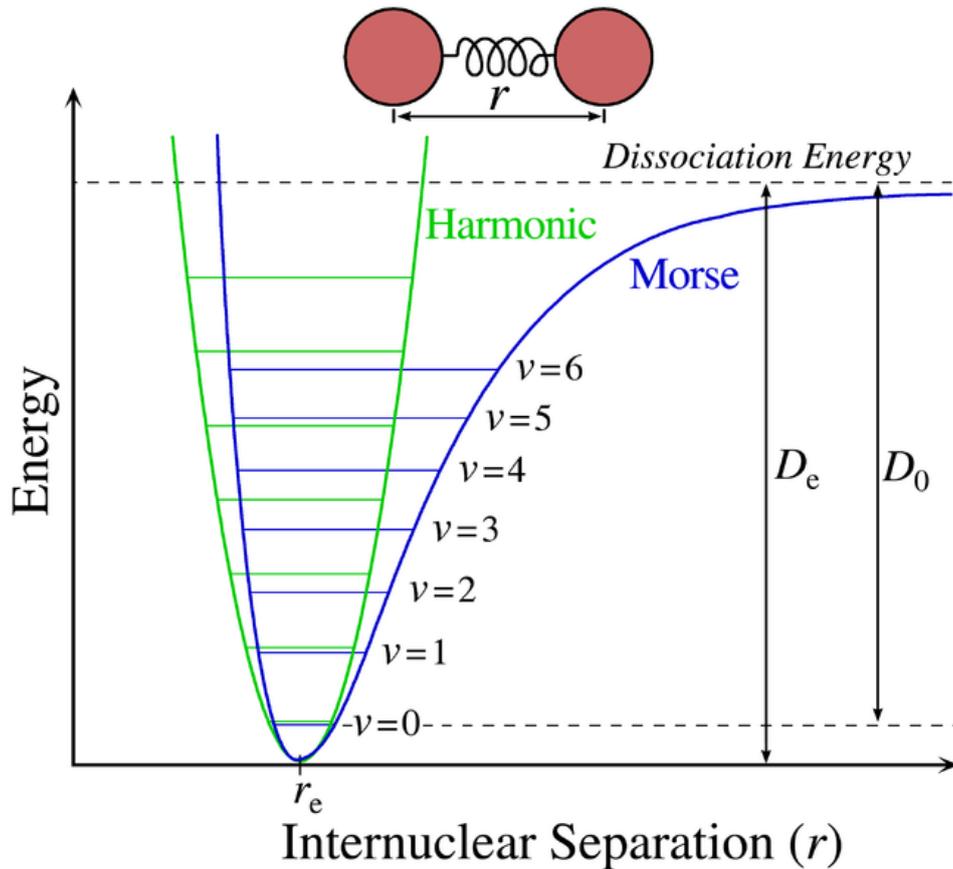


Abbildung 1 – Gegenüberstellung von Morse- und harmonischem Potential

In Abbildung 1 erkennt man, dass das Morse-Potential für niedrige Energien annähernd mit dem harmonischen übereinstimmt, für höhere Energien jedoch Anharmonizitäten aufweist, welche der Realität näher kommen als ein rein harmonisches Potential. Der Parameter D (in der Abbildung D_e) gibt in diesem Potential die Dissoziationsenergie an, ab welcher die Bindung des Moleküls gebrochen wird und die Atome frei werden. Der Abstand R_0 (in der Abbildung r_e) steht für den Abstand, bei welchem sich das Molekül im Gleichgewicht befindet.

Ein Video der entstandenen Simulation ist unter <http://youtu.be/oWukra346Es> zu finden.

4 Ab-Initio-Molekulardynamik

Anstatt klassische Potentiale zur Beschreibung der Moleküldynamik zu verwenden, was genauer im Abschnitt 5 erläutert wird, wird das Potential, in dem die Atomkerne sich bewegen in der **Ab-Initio-Molekulardynamik** quantenmechanisch bestimmt. Dazu müsste nun die Elektronen-Schrödingergleichung (2.2) für n Elektronen gelöst werden. Dies ist jedoch nicht bloß rechenintensiv, sondern für Systeme mit mehreren Elektronen, wie Moleküle, nicht analytisch möglich. Eine oft verwendete Methode zur näherungsweisen Bestimmung des Potentials ist die **Dichtefunktionaltheorie**.

4.1 Dichtefunktionaltheorie

Die Dichtefunktionaltheorie beruht auf dem **Hohenberg-Kohn-Theorem**. Es besagt, dass der Grundzustand eines Systems aus n Elektronen eine eindeutige ortsabhängige Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ besitzt.

Die Implikationen dieses Theorems beinhalten, dass der Grundzustand eines Elektronensystems eindeutig durch seine Elektronendichte beschrieben werden kann. Dabei werden alle übrigen Messgrößen, wie zum Beispiel die Grundzustandsenergie selbst, durch von der Dichte abhängige Funktionale beschrieben.

In der Kohn-Sham-Dichtefunktionaltheorie, die im folgenden grob umrissen wird, wird als Ansatz für die Wellenfunktion eine Slater-Determinante verwendet, um sie gemäß dem Pauli-Prinzip total antisymmetrisch zu halten:

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

Bevor nun das genaue Verfahren zur Bestimmung der Grundzustandsenergie vorgestellt wird, werden zur Vereinfachung der Gleichungen atomare Einheiten eingeführt, die auch in der Molekülphysik durchaus üblich sind:

Tabelle 1 – Atomare Einheiten

	a.u.	SI
Länge	Bohr	$a_0 = 5,29 \cdot 10^{-11} \text{ m}$
Masse	Elektronenmasse	$m_e = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Ladung	Elementarladung	$e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Energie	Hartree	$E_h = m_e e^4 / (4h^2 \epsilon_0^2) = 4,36 \cdot 10^{-18} \text{ J}$
Zeit	a.t.u.	$\hbar / E_h = 2,418 \cdot 10^{-17} \text{ s}$

In der Kohn-Sham-Dichtefunktionaltheorie lässt sich jetzt zeigen, dass die Grundzustandsenergie sich folgendermaßen berechnen lässt:

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

Die einzelnen Terme dieser Kohn-Sham-Energie sind

- die kinetische Energie nichtwechselwirkender Elektronen

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

wobei f_i die Anzahl der Elektronen im jeweiligen Zustand ψ_i ist,

- das externe Potential, das den Einfluss der Kerne auf die Elektronen beschreibt

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

- das Hartree-Potential, das die Abstoßung der Elektronen untereinander beschreibt

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

- das sogenannte Austauschkorrelationspotential E_{xc} , das für eine korrekte Behandlung des Vielelektronensystems sorgt

- und die Elektronendichte, die sich aus den einzelnen Dichten der Einelektronenwellenfunktionen mit der Besetzungszahl f_i

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n f_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2.$$

Durch Anwendung des Variationsverfahren lassen sich nun aus Gleichung (4.1) die **Kohn-Sham-Gleichungen** herleiten, die die Orbitale ψ_i bestimmen, die die Gesamtenergie minimieren:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}).$$

Da aber weder die Eigenfunktionen ψ_i noch die Eigenwerte ϵ_i bekannt sind, lassen sich diese Gleichungen nur selbstkonsistent lösen, ebenso wie zum Beispiel die Hartree-Fock-Gleichung bei der gleichnamigen Methode.

Prinzipiell ist dieses Verfahren sogar exakt, das heißt die Kohn-Sham-Energie E^{KS} entspricht der Grundzustandsenergie E_0 , wenn denn das Austauschkorrelationspotential E_{xc} gegeben ist. Dies ist jedoch leider im Allgemeinen nicht der Fall - und das wird vermutlich auch so bleiben. Aus diesem Grund werden in der Praxis semiempirische Näherungen angesetzt, von denen einige bekannte im Folgenden aufgeführt werden.

Der erste Ansatz zur Näherung der Austauschkorrelationsenergie ist die **lokale Dichtenäherung (LDA)**, bei der zunächst angenommen wird, dass ein homogenes Elektronengas vorliegt. In diesem Fall ist E_{xc} ein reines Funktional der Dichte und kann in einen Austauschterm E_x und einen Korrelationsterm E_c aufgespalten werden. Dabei wurde der Austauschterm exakt von Dirac angegeben:

$$E_x^{LDA}[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_x^{LDA}(\rho)$$

mit

$$\epsilon_x^{LDA}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}}$$

Der Korrelationsterm jedoch kann nur genähert werden:

$$E_c^{LDA}[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_c^{LDA}(\rho)$$

$$\text{mit } \epsilon_c^{LDA}(\rho) = A \left\{ \ln \left(\frac{x^2}{X} \right) + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \left(\frac{Q}{2x+b} \right) - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left[\ln \left(\frac{(x-x_0)^2}{X} \right) + \frac{2(b2x_0)}{Q} \tan^{-1} \left(\frac{Q}{2x+b} \right) \right] \right\}$$

mit $X = x^2 + bx + c$, $x = \sqrt{r_s}$, $r_s = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi\rho(\mathbf{r})}}$, $Q = \sqrt{4c - b^2}$ und $x_0 = -0,104098$, $A = 0,0310907$, $b = 3,72744$, $c = 12,9352$. Wie schon erwähnt funktioniert diese Näherung gut für Stoffe mit annähernd homogener Elektronendichte, also zum Beispiel Metalle. Es zeigt sich jedoch, dass diese Näherung auch bei anderen Materialien zu guten Ergebnissen führt. Lediglich für chemische Probleme ist die lokale Dichtenäherung zu ungenau, da sie tendenziell zu hohe Bindungsenergien und zu niedrige Grundzustandsenergien liefert.

Aus diesem Grund können diverse Verbesserungen angestellt werden. Eine dieser Verbesserungen ist die **generalisierte Gradientennäherung**, bei der die Funktionale neben der Dichte ρ auch vom Gradienten $\nabla\rho$ abhängen:

$$E_x^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_x^{GGA}(\rho, \nabla\rho)$$

$$E_c^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_c^{GGA}(\rho, \nabla\rho)$$

Die genauen Ausdrücke sollen hier nun nicht aufgeführt werden, da sie noch komplizierter und länger als bei der LDA sind. Es sollen nur bekannte Namen für diese Funktionale aufgeführt werden: BLYP, BP, BPW91. Insbesondere wurde das BLYP-Funktional für die Simulation in Abschnitt 4.2 verwendet.

Zuletzt ist noch eine weitere Verbesserung durch Kombination von GGA-Funktionalen mit Hartree-Fock-Austausch zu erwähnen, die sogenannten **Hybrid-Funktionale**. Als Beispiel sei hier das B3LYP-Funktional erwähnt, das sich folgendermaßen zusammensetzt:

$$E_{xc}^{B3LYP} = aE_x^{LDA} + (1-a)E_x^{HF} + b\Delta E_x^B + (1-c)E_c^{LDA} + cE_c^{LYP}$$

mit $a = 0,80$, $b = 0,72$ und $c = 0,81$.

4.2 Car-Parinello-Molekulardynamik

Mithilfe der Dichtefunktionaltheorie kann nun also das Elektronenproblem näherungsweise gelöst werden, was erste Molekulardynamiksimulationen erlaubt. In der Praxis werden solche Simulationen in der Tat durchgeführt und als **Born-Oppenheimer-Molekulardynamiksimulationen** bezeichnet. Jedoch sind die Zeiten und Systemgrößen, die so erreicht werden können durch den noch immer recht hohen Rechenaufwand stark beschränkt. Insbesondere die Optimierung der Elektronen-Orbitale mithilfe der Kohn-Sham-Gleichungen bei jedem Zeitschritt ist überaus aufwendig. Um den Aufwand zu reduzieren wurde die **Car-Parinello-Molekulardynamik** entwickelt.

Während die Kerne sich wie zuvor im Potential des Elektronensystems bewegen, werden die Elektronen-Orbitale klassisch mit den Kernen mitpropagiert, statt die Kohn-Sham-Gleichungen lösen zu müssen:

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

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

Die Bewegungsgleichungen entsprechen den Euler-Lagrange-Gleichungen

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

für die Car-Parrinello-Lagrange-Funktion

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

Dazu muss die fiktive Elektronenmasse μ eingeführt werden, die ein zusätzlicher Parameter für die Simulation ist und die Ergebnisse maßgeblich beeinflusst.

Die Elektronen-Orbitale werden nun, vor allem in der Festkörpertheorie, als Linearkombination ebener Wellen dargestellt:

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

Liegen periodische Gitterstrukturen vor, ist dieser Ansatz durchaus gerechtfertigt, da dort das Bloch-Theorem gilt:

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{T}}\psi(\mathbf{r}).$$

Dabei ist \mathbf{k} ein Wellenvektor aus der ersten Brillouin-Zone und $\mathbf{T} = N_1\mathbf{a}_1 + N_2\mathbf{a}_2 + N_3\mathbf{a}_3$ ein beliebiger Gittervektor. Die \mathbf{a}_i spannen die periodisch fortgesetzte Simulationsbox auf, wobei diese Periodizität zur Verringerung des Rechenaufwands bei der Simulation von Festkörpern ausgenutzt wird. So muss nämlich nur eine Box simuliert werden anstatt ein ganzes Gitter berechnen zu müssen.

Theoretisch müsste die Linearkombination nun eine unendliche Summe über alle Gittervektoren \mathbf{G} , die $\mathbf{G} \cdot \mathbf{T} = 2\pi n$, $n \in \mathbb{N}$ erfüllen, sein. Dies ist jedoch nicht möglich, weshalb in der Praxis bei

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

abgebrochen wird. Diese Abbruchenergie E_{cut} stellt nun einen weiteren einzustellenden Parameter bei der Simulation dar.

Zusätzlich dazu muss beachtet werden, dass Adiabaticität, die ja schon bei der Herleitung der klassischen Bewegungsgleichungen vorausgesetzt wurde, nur gegeben ist, wenn der Energieaustausch zwischen Elektronensystem und Kernen höchstens sehr langsam vonstatten geht. Dazu dürfen sich die Schwingungsspektren nicht überlagern; die maximale Schwingungsfrequenz der Kerne ω_n^{max} muss also wesentlich kleiner sein als die minimale Schwingungsfrequenz der Elektronen ω_e^{min} . Nun lässt sich zeigen, dass $\omega_e^{min} \propto \left(\frac{E_{gap}}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}}$ ist, also für die adiabatische Separation möglichst kleine fiktive Elektronenmassen μ gewählt werden sollten. Jedoch stellt sich heraus, dass $\omega_e^{max} \propto \left(\frac{E_{cut}}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}}$ ist. Dies führt

zu Problemen, weil $\Delta t^{max} \propto \frac{1}{\omega_e^{max}}$ gilt und somit der maximale Zeitschritt proportional zu μ ist. So führen zu kleine fiktive Massen zu kleinen Zeitschritten, wodurch für die gleiche Simulationszeit mehr Schritte gemacht werden müssen, was natürlich den Rechenaufwand erhöht. In der Praxis muss nun hier ein Kompromiss gefunden werden, der üblicherweise Werte im Bereich $\mu = 500 - 1500$ a.u. und $\Delta t = 5 - 10$ a.t.u. bedeutet.

In der hier durchgeführten Simulation eines CO-Moleküls mit den Parametern $\mu = 500$ a.u., $E_{cut} = 70$ Ry, $T = 100$ K und dem Funktional BLYP, ergab sich folgende Schwingung:

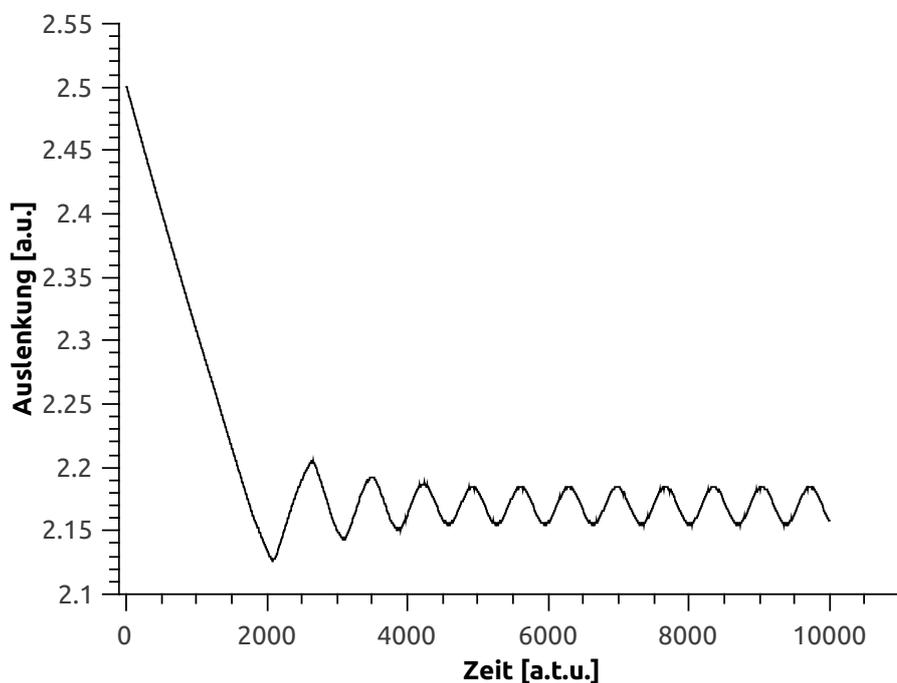


Abbildung 2 – Schwingung des CO-Moleküls mit $\mu = 500$ a.u. nach CPMD

Ein entsprechendes Video der Visualisation mit VMD findet sich unter <http://youtu.be/1RvSrYmvCWM>.

Es ist hier schon zu erkennen, dass nicht nur die Frequenz mit $2024,210\text{ cm}^{-1}$ der von der klassischen Simulation ähnelt, sondern zusätzlich die Bindungslänge optimiert wird, sich das Molekül also zuerst einschwingt.

Man kann außerdem die Abhängigkeit der Ergebnisse von der fiktiven Masse μ erkennen (siehe Tabelle 2):

Tabelle 2 – Schwingungsfrequenz des CO-Moleküls in Abhängigkeit von der fiktiven Elektronenmasse

μ [a.u.]	Δt [a.t.u.]	ω [cm ⁻¹]
400	2,5	1982,646
500	5	2024,210
600	5	2011,559
700	5	1990,821
800	5	1982,646
1500	8	1897,697

Bei $\mu = 400$ a.u. musste dabei ein kleinerer Zeitschritt gewählt werden, damit das Molekül nicht direkt dissoziierte. Ab $\mu = 1500$ a.u. konnte der Zeitschritt vergrößert werden, jedoch zeigt sich, dass auch hier nicht zwangsläufig bessere Ergebnisse erzielt werden. Natürlich ist hier nicht zu erwarten, dass der experimentelle Wert $\omega = 2169,756$ cm⁻¹ erreicht wird, da für eine realistische Darstellung in jeder Situation je ein passendes Funktional und ein angemessener Basissatz gewählt werden müssten.

5 Klassische Molekulardynamik

Neben der quantenmechanischen ab-initio Molekulardynamiksimulation gibt es noch die Kraftfeld-Molekulardynamik, welche auch klassische Molekulardynamik genannt wird. Dabei wird die Berechnung der Trajektorien für Atome durchgeführt, indem die gesamten Wechselwirkungen zwischen den Atomen in ein Wechselwirkungspotential zusammengefasst werden. Theoretisch kann dies aus der Lösung der stationären Schrödingergleichung kommen, was sich in der Praxis jedoch als schwierig oder gar unmöglich gestaltet, da hier wieder ein Mehrkörpersystem vorliegt. Die Potentiale gewinnt man deshalb aus ab-initio Elektronenstrukturrechnung oder aus Experimenten.

Bei Festkörpern (insbesondere Metallen) lässt sich die Wechselwirkung zwischen den Atomen aufteilen in 1-Körper-, 2-Körper-, 3-Körper- und höhere Terme:

$$U = E_0(\mathbf{R}) = \sum_i u^1(\mathbf{R}_i) + \sum_i \sum_{j>i} u^2(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j)$$

$$+ \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} u^3(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j, \mathbf{R}_k) \\ + \dots$$

Für eine effiziente Berechnung berücksichtigt man dann in der Regel nur die 2-Körper-Terme. Im folgenden soll jedoch hauptsächlich auf die Molekulardynamik eingegangen werden, bei der es verschiedene Arten von Wechselwirkungstermen gibt.

5.1 Wechselwirkungsterme

Grundsätzlich lässt sich die Wechselwirkung in zwei Gruppen unterteilen, die der kurzreichweitigen Wechselwirkung und die der langreichweitigen. Die kurzreichweitigen Wechselwirkungen können weiterhin in die intramolekularen und die intermolekularen Terme aufgeteilt werden, wovon zunächst die intramolekularen Terme betrachtet werden sollen.

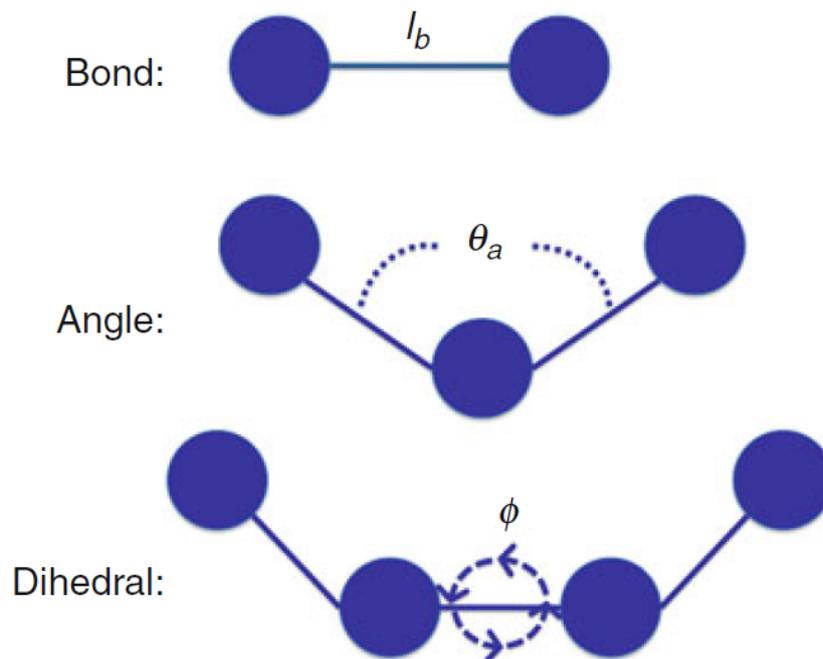


Abbildung 3 – Mögliche Wechselwirkungen innerhalb eines Moleküls

Abbildung 3 zeigt die verschiedenen Arten der Wechselwirkung. Die Bindungslänge wurde dabei bereits oben in der CO-Simulation betrachtet und beschrieben, trotzdem soll aus Gründen der Vollständigkeit noch einmal darauf eingegangen werden.

5.1.1 Harmonische Bindungsdehnung

Die Wechselwirkung der Atome untereinander in Abhängigkeit der Bindungslänge lässt sich folgendermaßen beschreiben, wenn man ein harmonisches Potential ansetzt:

$$u(R_{ij}) = \frac{1}{2}k_{ij}(R_{ij} - R_{ij}^{eq})^2$$

Dabei ist $R_{ij} = |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$ der Atomabstand, R_{ij}^{eq} der Gleichgewichtsabstand und k_{ij} die Federkonstante zwischen den Atomen.

5.1.2 Morse-Bindungsdehnung

Verwendet man statt des harmonischen Potentials ein Morse-Potential, ergibt sich analog

$$u(R_{ij}) = D_{ij} \left[1 - e^{-a(R_{ij} - R_{ij}^{eq})} \right]^2$$

mit der Dissoziationsenergie D_{ij} und $a = \sqrt{\left(\frac{\mu}{2D_{ij}}\right)\omega}$, wobei μ die reduzierte Masse und ω die harmonische Schwingungsfrequenz angeben. Obwohl das Morse-Potential genauere Ergebnisse liefert und auch die Dissoziation beschreiben kann, wird in der Praxis meistens das harmonische Potential verwendet, da es weniger Rechenaufwand benötigt.

5.1.3 Beugeschwingung

Besteht ein Molekül aus drei oder mehr Atomen, lässt sich ein Winkel Θ_{ijk} zwischen 3 Atomen definieren. Es tritt ein weiterer Wechselwirkungsterm in Abhängigkeit dieses Winkels auf, welcher wieder durch ein harmonisches Potenzial beschrieben werden kann:

$$u(\Theta_{ijk}) = \frac{1}{2}k_{ijk}(\Theta_{ijk} - \Theta_{ijk}^{eq})^2$$

5.1.4 uneigentliche Diederwinkel

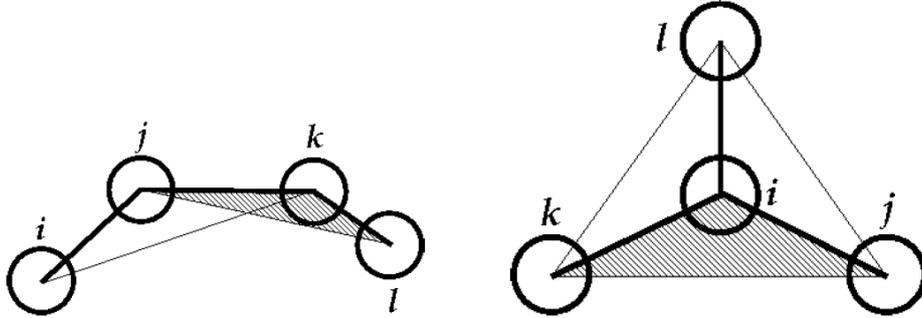


Abbildung 4 – Torsionswinkel und uneigentliche Diederwinkel

Der Term

$$u(\Phi_{ijkl}) = \frac{1}{2}k_{ijkl}(\Phi_{ijkl} - \Phi_{ijkl}^{eq})^2$$

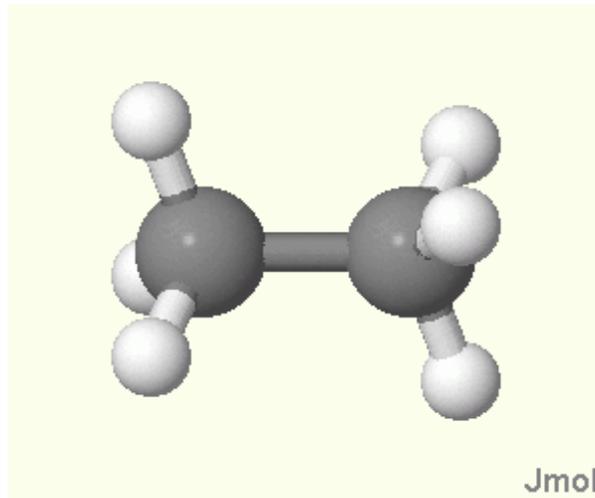
für die uneigentlichen Diederwinkel wird verwendet, um Moleküle wie beispielsweise Benzol planar zu halten. Die Winkelbezeichnung Φ_{ijkl} beschreibt dabei den Winkel zwischen der Ebene der Atome ijk der Ebene der Atome jkl , wie auch in Abbildung 4 zu erkennen ist.

5.1.5 Torsionswinkel

Da Molekülgruppen um eine Bindung rotieren können, wird abschließend noch ein Wechselwirkungsterm benötigt, welcher diese Verdrehung berücksichtigt:

$$u(\phi_{ijkl}) = \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\phi_{ijkl} - \phi_{ijkl}^{eq})]$$

Dabei steht V_n für die Höhe der Torsionsbarriere und n für die Anzahl der Potentialminima unter einer Rotation von 360°

**Abbildung 5** – Ethanmolekül

Hier erkennt man leicht, dass sich bei einer 120° Drehung einer CH_3 -Gruppe die gleiche Anordnung des Moleküls ergibt. Unter einer Drehung von 360° weist Ethan also $n = 3$ Potentialminima auf.

Nach diesen Beispielen für die intramolekularen Wechselwirkungen soll jetzt kurz auf die intermolekularen Wechselwirkungen eingegangen werden. Die wichtigsten Vertreter sind dabei die van der Waals Wechselwirkungen und die Wasserstoffbrückenbindung, welche sich beide durch ein Lennard-Jones-Potential beschreiben lassen.

5.1.6 van der Waals Wechselwirkungen

Die Wechselwirkung zwischen den Atomen unterschiedlicher Moleküle wird als van der Waals Wechselwirkung bezeichnet und kann durch das folgende Potential modelliert werden:

$$u(R_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}} \right)^6 \right]$$

ϵ_{ij} ist hier die maximale Potentialtiefe bei R_{ij}^{eq} und σ_{ij} gibt den Wirkungsquerschnitt an.

5.1.7 Wasserstoffbrückenbildung

Die Wasserstoffbrückenbindung lässt sich gut mit einem Lennard-Jones 12-10 Potential beschreiben, welches analog zu dem obigen

$$u(R_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}} \right)^{10} \right]$$

lautet.

Die oben genannten kurzreichweitigen Wechselwirkung sind deshalb so leicht zu beschreiben, da immer nur wenige Atome berücksichtigt werden müssen. Betrachtet man jedoch langreichweitige Wechselwirkungen, so kann kein Grenzradius mehr gezogen werden, bei dem nur die Atome im Inneren dieses Radius berücksichtigt werden müssen. Vielmehr muss man alle Atompaaire in dem gesamten zu simulierenden System berücksichtigen. Für ein System mit periodischen Randbedingungen heißt das, dass über unendlich viele periodische Bilder einer Einheitszelle summiert wird. Dies ist im Allgemeinen schwierig und erfordert einen hohen Rechenaufwand.

5.1.8 Elektrostatische Wechselwirkung

Zur Veranschaulichung soll hier das Coulomb-Potential $u(R_{ij}) = \frac{q_i q_j}{R_{ij}}$ beschrieben werden. Das gesamte Wechselwirkungspotential lässt sich folgendermaßen darstellen:

$$U^{Coulomb}(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}}' \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{|R_{ij} + \mathbf{n}L|}$$

wobei L die Länge der Einheitszelle ist und $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$. Die Notation \sum' bedeutet, dass der Term $i = j$ für $\mathbf{n} = 0$ vernachlässigt werden soll. Dieser Ausdruck für das Coulomb-Potential ist nur bedingt konvergent und man greift deshalb auf die sogenannte Ewald-Summation zurück.

5.2 Ewald-Summation

Das Prinzip der Ewald-Summation ist es, einen langreichweitigen Potentialterm bei periodischen Randbedingungen so aufzuspalten, dass sich ein kurzreichweitiger Teil und ein langreichweitiger ergibt. Der kurzreichweitige Teil ist dann leicht zu berechnen und

der langreichweitige Teil lässt sich im Fourier-Raum aufsummieren. Für das vorliegende Coulomb-Potential wird eine zusätzliche Gaußsche Ladungsverteilung eingeführt, welche um die Punktladungen herum zentriert ist und genau das entgegengesetzte Vorzeichen trägt. Diese zusätzliche Ladungsverteilung muss natürlich durch eine entsprechend entgegengesetzte Ladungsverteilung wieder aufgehoben werden um das System nicht zu verändern.

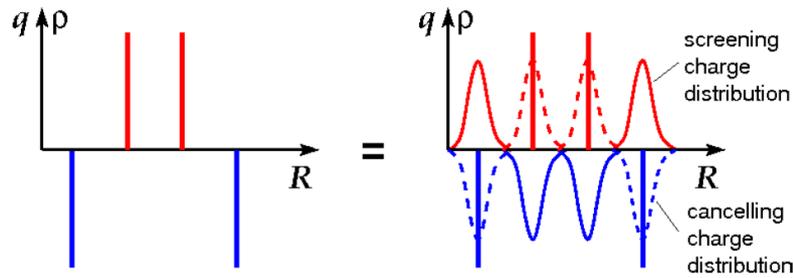


Abbildung 6 – Veranschaulichung der Gaußschen Ladungsverteilung

Die eingeführte Ladungsverteilung sorgt dafür, dass die Punktladungen abgeschirmt werden und somit die Wechselwirkung zwischen den Punktladungen nur kurzreichweitig ist.

Wählt man die Ladungsdichte zu

$$\rho^{Gau\beta}(r) = -q_i \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha r^2}$$

und passt die Breite $\sqrt{\frac{2}{\alpha}}$ so an, dass die Konvergenz optimiert wird, so ergibt sich der kurzreichweitige Teil der Coulomb-Wechselwirkung zu

$$U^{kurz} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}}' \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{|R_{ij} + \mathbf{n}L|} \operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha} |R_{ij} + \mathbf{n}L|)$$

mit der komplementären error-function *erfc*.

Summiert man im Fourierraum über die aufhebende Ladungsverteilung, erhält man den Ausdruck

$$U^{lang} = \frac{2\pi}{L^3} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha} + i\mathbf{k}R_{ij}}$$

welcher jedoch noch die Wechselwirkung bei $i = j$ enthält. Diese Wechselwirkung berechnet sich zu

$$U^{i=j} = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2$$

und muss abgezogen werden, um auf das richtige Ergebnis zu kommen.

Insgesamt lautet der Ausdruck für das Coulomb-Wechselwirkungspotential dann:

$$U^{Coulomb} = U^{kurz} + U^{lang} - U^{i=j}$$

6 Vergleich von ab-initio und klassischer MD

6.1 ab-initio MD

Die Vorteile der ab-initio MD liegen in der hohen Genauigkeit der Simulation. So können beispielsweise elektronische Eigenschaften eines Systems berücksichtigt werden und es können Austauschprozesse simuliert werden. Somit ist es möglich auch chemische Reaktionen zu simulieren. Ein weiterer Vorteil ist, dass man keine Parametrisierung vorgeben muss, sich also keine Gedanken über die benötigten Wechselwirkungsterme machen muss, da sämtliche Wechselwirkungen automatisch korrekt berechnet werden.

Nachteilig wirkt sich hier lediglich der hohe Rechenaufwand aus, welcher dazu führt, dass sich simulierte Systeme typischerweise in der Größenordnung von 10 Å und einer Zeitdauer von 1 ps bewegen. Natürlich sind bei entsprechend höheren Rechnerleistungen auch größere Systeme über einen längeren Zeitraum simulierbar, jedoch soll hier nur ein Eindruck der Größenordnung gegeben werden um einen Vergleich zu ermöglichen.

6.2 klassische MD

Die klassische MD hat gegenüber der ab-initio MD den Vorteil, dass der Rechenaufwand sehr viel geringer ist. Betrachtet man nur 2-Körper-Wechselwirkungen, so ist der Rechenaufwand $\propto N^2$. Typischerweise lassen sich mit der klassischen MD Systeme einer Größe von 100 Å über einen Zeitraum von 1 ns berechnen.

Dabei bedingt der geringere Aufwand natürlich ein entsprechend ungenaueres Ergebnis, da keine Mehrkörpereffekte berücksichtigt werden. Außerdem sind keine chemischen Reaktionen simulierbar und es lassen sich keine Aussagen über die elektronischen Eigen-

schaften eines Systems treffen. Die Notwendigkeit der Parametrisierung führt zusätzlich zu einem Mehraufwand, da die Parameter aus ab-initio Elektronenstrukturrechnung oder Experimenten gewonnen werden müssen. Da dies aber immer nur unter bestimmten Bedingungen geschieht, können sich große Fehler ergeben wenn man die Parameter für eine Simulation unter gänzlich anderen Bedingungen benutzt (beispielsweise erhält man die Parameter für ein Molekül bei niedrigen Temperaturen und möchte ein Molekül bei hohen Temperaturen simulieren).

7 Literatur

- Lorenz, Chris/ Doltsinis, Nikos L.: Molecular Dynamics Simulation: From “Ab Initio“ to “Coarse Grained“. In: Leszczynski, Jerzy (Ed.): Handbook of Computational Chemistry. Dordrecht, Heidelberg 2012, S.195-213.
- Marx, Dominik/ Doltsinis, Nikos L.: First Principles Molecular Dynamics involving Excited States and Nonadiabatic Transitions. In: Journal of Theoretical and Computational Chemistry, Vol. 1, No. 2 (2002), S. 319-349.
- Doltsinis, Nikos L.: Bio- and Nanomaterials in the Virtual Lab. London: King’s College, 2013
- Marx, Dominik/ Hutter, Jürg: Ab initio molecular dynamics: Theory and Implementation. In: Grotendorst, J. (Ed.): Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry, Jülich 2000, S. 301-449.