Molekülydynamik

Quellen: Thijssen, Kap. 7.1, 8

<u>Def:</u> Simulation der Dynamik eines Systems klassischer Teilchen

Physikalische Fragestellung

- N Teilchen mit Positionen $\vec{r}_i = \vec{r}_i(t) \in \mathbb{R}^3$
  Geschwindigkeiten $\vec{v}_i = \dot{\vec{r}}_i$
  Impulsen $\vec{p}_i = m_i \vec{v}_i$
  Massen m_i
  Ladungen q_i

  $i = 1, \dots, N$

- Die Bahn jedes Teilchens wird durch die

Newton - Gleichung bestimmt

$$m_i \ddot{\vec{r}}_i = \vec{F}_i$$

Summe aller Kräfte, die auf Teilchen i wirken

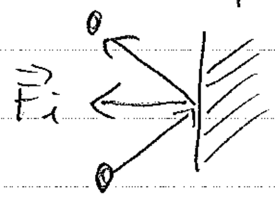
$$\vec{F}_i = \vec{F}_i(\{\vec{r}_j\}, \{\vec{v}_j\}, t) = \vec{F}_i^{(a)} + \vec{F}_i^{(w)}$$

- Äussere Kräfte (hängen nicht von der anderen Teilchen ab)

$$\vec{F}_i^{(a)} = \vec{F}_i(\vec{r}_i, \vec{v}_i, t)$$

Beispiele: - Schwerkraft $\vec{F}_i = -m_i \vec{g}$

- Lorentz-Kraft $\vec{F}_i = q_i [\vec{E}(\vec{r}_i, t) + \vec{v}_i \times \vec{B}(\vec{r}_i, t)]$
- Reibungskraft $\vec{F}_i = -\gamma f(|\vec{v}_i|)\, \vec{v}_i$
- Harte Wand



- Zwangskräfte
- Zufallskräfte (Langevin - Dynamik $\Rightarrow$ Brown'sche Bewegung)

• Wechselwirkungen

Übliche Annahmen

- Zweikörperkräfte $\vec{F}_i^{W} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N} \vec{F}_{ij}$

  $\vec{F}_{ij}$ = Kraft, die Teilchen j auf Teilchen i übt

  $$\overset{i}{\circ} \xrightarrow[\vec{F}_{ij}]{} \overset{j}{\circ}$$

  Aktio = Reaktio $\Rightarrow$ $\vec{F}_{ij} = -\vec{F}_{ji}$

- Unabhängig von Zeit und Geschwindigkeit

  $\Rightarrow \vec{F}_{ij} = \vec{F}_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$

- Zentrale Kräfte $\Rightarrow \vec{F}_{ij} \parallel \vec{r}_j - \vec{r}_i$

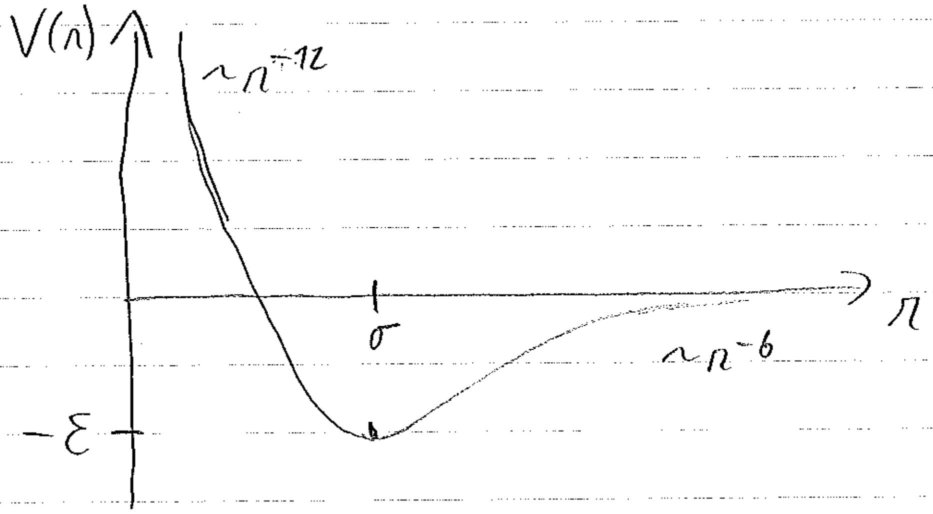
- Konservative Kräfte ;

  $\Rightarrow \vec{F}_{ij} = -\vec{\nabla}_i \, V_{ij}$

Beispiele:

- Lennard-Jones-Potential $V_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$

$$V(r) = \varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - 2\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right]$$



Potential zwischen neutralen Molekülen

→ Simulationen von Gasen, Flüssigkeiten und soliden Phasen

- Coulomb-Potential

$$V_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

Simulation von Plasma, Elektrolyten

- Gravitationskraft

$$V_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = -G \frac{m_i m_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

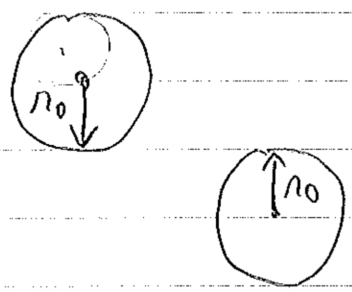
Simulationen von Planetensystemen und Galaxien in der Astrophysik

(wenn relativistische Effekte vernachlässigbar sind)

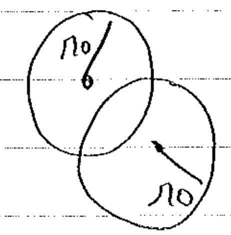
- Kugel mit einem harten Kern (hard-core particles)

$\boxed{\text{1. MD-Simulation überhaupt (1957)}}$

$$V(r) = \begin{cases} \infty & r < 2r_0 \\ 0 & r > 2r_0 \end{cases}$$



$V = 0$



$V = \infty$

$\Rightarrow$ Elastischer Stoss bei $|\vec{r}_i - \vec{r}_j| = 2r_0$

– Harmonisches Potential

$$V_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \frac{1}{2} K_{ij} (\vec{r}_i - \vec{r}_j)^2$$

mit Federkonstanten $K_{ij} = K_{ji}$

Simulationen von Schwingungen in Molekülen, Festkörpern, Maschinen, Gebäuden, Fahrzeugen, Erdkugel (→ Erdbeben)

Grundidee: System von gekoppelten Oszillatoren

+ äussere (periodische) Kräfte

+ Reibungskräfte

$$\text{Frage: } \begin{cases} \text{Dämpfung} \equiv \text{Stabilität} \\ \text{oder} \\ \text{Resonanz} \equiv \text{Zerstörung} \end{cases}$$

Sehr wichtig in der Praxis (Industrie, Medizin, ...)

- Ziele

I) Visualisierung

- der Bahnen $\vec{r}_i(t)$ für kurze Zeit und kleine Teilchenzahl, z.B. Brownsche Bewegung

- der Observablen $A(t) = A(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{v}_i\}, t)$ wie kinetische Energie, potentielle Energie

- der statistischen Verteilungen wie Ortsverteilung (Dichte) oder Geschwindigkeitsverteilung

II) Zeitmittelung der Observablen und Verteilungen

$$\bar{A} = \frac{1}{T} \int_0^T A(t)\, dt$$

- im thermodynamischen Gleichgewicht z.B. Druck, Temperatur
  $\Rightarrow$ Zustandsgleichungen

Ensemble-Simulation

- Ausserhalb des Gleichgewichts

  z.B. Transport (Wärmestrom, ...)

  oder Streben ins Gleichgewicht
  (Dämpfung, Relaxation, Entropiezunahme, ...)

Mathematische Aufgabe

3N-dimensionale gewöhnliche Differentialgleichung
2. Ordnung

$\Updownarrow$

6N-dim. GDG 1. Ordnung

$$m_i \dot{\vec{v}}_i = \vec{F}_i(\{\vec{r}_j\}, \vec{v}_i, t)$$

$$\dot{\vec{r}}_i = \vec{v}_i$$

+ Berechnungen der Observablen und stat. Verteilungen

Allgemeine Anmerkungen

1) Praktisches Problem: Visualisierung der Dynamik auf dem Computer

2) Randbedingungen: Simulation eines endlichen Volumen

- Geschlossenes System (z.B. Gas im Behälter)
  - harte Wand
  - elastische Wand
  - periodische Randbedingungen

- Offenes System
  - schwaches harmonisches Potential
  - Schwerpunktbezugssystem

3) Initialisierung ($\equiv$ Anfangsbedingungen)

$$\vec{r}_i(t=0)\ ,\ \vec{v}_i(t=0) = ? \quad \forall i = 1..N$$

Die optimalen Anfangsbedingungen hängen vom Problem ab:

- deterministische Berechnungen
- Ensemble-Berechnungen

    z.B. Zufällige Positionen und Geschwindigkeiten gem. Maxwell-Boltzmann-Verteilung

4) Teilchenzahl

Ein Kubikzentimeter Materie enthält $\sim 10^{22}$ Moleküle

Grösste Simulationen (1997) $N \sim 10^9 << 10^{22}$

Folgerungen:

- Fluktuationen $\sim \frac{1}{\sqrt{N}}$ in Ensemble-Berechnungen sind vernachlässigbar für $N = 10^{22}$ aber nicht für $N = 10^9$
- "Finite-size scaling" ist erforderlich

    (Berechnung für mehrere N und Extrapolation für $N \to \infty$)

5) Rechenaufwand

Warum nur $N \lesssim 10^9$?

Rechenaufwand für einen Zeitschritt $\sim N^2$
(Berechnung aller Kräfte $\vec{F}_{ij}$)

Im Fokus der Forschung: Entwicklung linearer Methoden (Rechenaufwand $\sim N$)

6) Zeitdiskretisierung

Zeitskala der molekularen Bewegung $\approx$ ps $\approx 10^{-12}$ s

Zeitschritt $\Delta t << 10^{-12}$ s, z.B. 10^{-14} s

Zeitskala eines physikalischen Prozesses $T \geq \mu s$

$$\Rightarrow \frac{T}{\Delta t} \approx 10^8 \text{ Zeitschritte}$$

In anderen Gebieten (z.B. Astrophysik) herrschen andere Zeitskalen aber ähnliche Probleme treten auf.