

# Skizze eines Programms

92

## 1. Initialisierung

- Anfangskonfiguration hängt vom Problem ab
- wie für harte Scheiben

## 2. Simulation der Bewegung außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts bis dem Gleichgewicht erreicht wird

$\equiv$  Nichtgleichgewicht Moleküldynamik  
(nonequilibrium molecular dynamics = NEMD)

Relaxationszeit  $\tau_R$

$\tau_R / \Delta t$  Zeitschritte mit Verlet-Algorithmus, ...

- $\Rightarrow$  {
- Visualisierung der Bahnen
  - thermodynamische Variablen außerhalb des Gleichgewichts  $T(t), P(t), \dots$
  - statistische Verteilungen außerhalb des Gleichgewichts (Maxwell-Verteilung, Dichte)

Problem: Für attraktive Wechselwirkungen (z.B. Lennard-Jones-Potential) können verschiedene Phasen koexistieren (z.B. Wasser und Dampf)

$$\Rightarrow \tau_R \rightarrow \infty$$

### 3. Simulation der Bewegung im thermodynamischen Gleichgewicht

$\Rightarrow$  Ensemble-Merkungen im mikrokanonischen Ensemble (Zeitmittelung über ein Intervall  $[\tau_R, \tau_R + \tau_M]$ )

#### Anmerkungen

- Gespeicherte Daten: Konfiguration  $\{\vec{r}_i(t), \vec{v}_i(t)\}$  mit  $t' = t$  oder  $t \pm \Delta t/2$

$\Rightarrow$  Speicherbedarf  $\sim 6N$

- Rechenaufwand: Berechnung der Kräfte  $\vec{F}_{ij}$

$\Rightarrow$  Anzahl der Operationen  $\sim N^2$

#### Schwierigkeiten

- $\tau_R, \tau_M \rightarrow \infty$  bei Phasenübergängen und Phasenkoeexistenz  $\leftarrow$  physikalisch bedingt

- Geschlossenes System  $\rightarrow$  mikrokanonisches Ensemble

Andere Ensembles?

- Rechenaufwand  $\sim N^2 \cdot \frac{\tau_R + \tau_M}{\Delta t}$

Lineare Methode  $\sim N \cdot \frac{\tau_R + \tau_M}{\Delta t}$

# Ensemble - Merkungen

Simulation eines geschlossenen Systems

=> Energie  $E$ , Teilchenzahl  $N$ , Volumen  $V$   
sind vorgegeben und Konstante der Bewegung

=> mikrokanonisches Ensemble

a) Wie berechnet man andere thermodynamische Variablen?

Mit Hilfe verschiedener Sätze der Thermodynamik  
und der klassischen statistischen Physik, z.B.

Gleichverteilungssatz  $\frac{3}{2} k_B T N = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \vec{v}_i^2$

Virialsatz  $P V = N k_B T - \frac{1}{3} \sum_{i \neq j=1}^N \vec{r}_i \vec{F}_{ij}^{(w)}$

Anmerkungen:

- Die Sätze gelten nur im thermodynamischen Gleichgewicht
- Selbst im Gleichgewicht fluktuieren die Observablen  $T(t)$ ,  $P(t)$ , ... sehr schnell. Sie müssen über ein Zeitintervall gemittelt werden

$$\bar{A}_{t_m}(E) = \frac{1}{t_m} \int_E^{E+t_m} dt A(E')$$

- Im Gleichgewicht und für lange Zeiten  $t_m$  bleiben die gemittelten Werte  $\bar{T}(E)$ ,  $\bar{P}(E)$ , ... nur langsam variieren

- Für ortabhängige Größen wie  $T(\vec{r}, t)$  aber auch eine Dichte  $\rho(\vec{r}, t)$ , kann man das Volumen in Zellen aufteilen, die klein sind aber trotzdem viele Teilchen enthalten.

b) Experimentelle Messungen und andere theoretische Berechnungen werden in anderen Ensembles durchgeführt. z.B.

- für feste Temperatur  $T \Rightarrow$  kanonisches Ensemble  
freie Energie  $F(T)$

- für festes chemisches Potential  $\mu$   
 $\Rightarrow$  großkanonisches Ensemble und  
Potential  $\Omega$

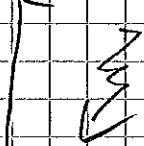
- für einen festen Druck  $P$   
 $\Rightarrow$

1) Wie berechnet man die entsprechenden thermodynamischen Potentiale  $F, \Omega, \dots$

2) oder wie simuliert man diese Ensembles?

zu 1) Legendre-Transformationen

z.B.  $F(T, V, N) = E - T(E, V, N) S$

[  Wie berechnet man die Entropie  $S$  ? ]

Zu 2) Direkte Simulation eines Ensembles  
mit eingeschränkten Bewegungsgleichungen

Z.B. für feste Temperatur

Es gibt ähnliche  
üble Tricks für  
 $M, P, \dots$

Methode 1 Reskalierung

Sei einer Konfiguration  $\{\vec{v}_i(t)\}$  so dass

$$\frac{3}{2} k_B T N = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \vec{v}_i^2$$

Sei  $\hat{T}$  die gewünschte Temperatur

$$\Rightarrow \text{Reskalierung } \vec{v}_i(t) \rightarrow \vec{v}_i(t) \sqrt{\frac{\hat{T}}{T}}$$

Methode 2 Reibungskräfte

$$\vec{F}_i^{(a)} = - \xi(t) \vec{v}_i(t)$$

$$\text{mit } \dot{\xi}(t) = \left( \frac{1}{2} \sum_i m_i \vec{v}_i^2(t) - \frac{3}{2} N k_B T \right) / Q$$

N.B.  $\xi(t) > 0 \Rightarrow \text{Abkühlung (Teilchen wird gebremst)}$   
 $\xi(t) < 0 \Rightarrow \text{Aufwärmung (Teilchen wird beschleunigt)}$

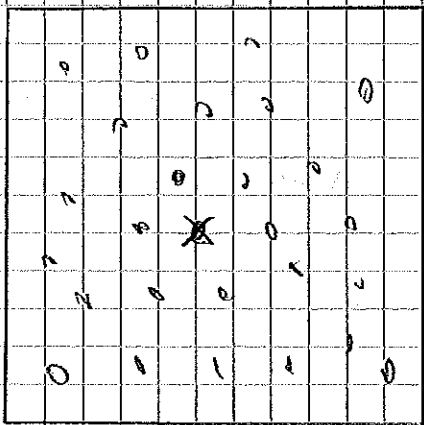
Praktisches Problem: Wert von  $Q$ ?

[  $Q$  ist ein sogenannter Schummelfaktor (fudge factor) ]

$\Rightarrow$  Nosé - Hoover - Thermostat

# Optimierung

(17)



$$\frac{N(N-1)}{2} \quad \text{Kräfte} \quad \vec{F}_{ij}$$

$\Rightarrow \sim N^2$  Operationen pro Zeitschritt

Wie kann man die Anzahl der Operationen verringern?

$\rightarrow$  Es gibt keinen mathematischen Algorithmus, nur Methoden, die auf physikalische Intuition basieren.

Wir müssen zwischen kurzreichweitigen und langreichweitigen Wechselwirkungen unterscheiden.

## A) Kurzreichweitige Wechselwirkungen

Das Volumen wird in  $N$  Zellen unterteilt.

Wir nehmen an, dass jedes Teilchen nur mit Teilchen in der eigenen Zelle und in benachbarten Zellen wechselwirkt.

In einem homogenen System befinden sich  $\frac{N}{M}$  Teilchen in jeder Zelle im Durchschnitt.

$\Rightarrow$  Wir müssen nur  $\sim \frac{N}{M}$  Kräfte  $\vec{F}_{ij}$  für ein gegebenes Teilchen berechnen.

## Umsetzung

Wir führen eine Liste der Teilchen in jeder Zelle

→ Zusätzlicher Speicherbedarf  $\sim N$

Die Liste muss laufend aktualisiert werden, da ein Teilchen von einer Zelle zu einer benachbarten Zelle wechseln kann

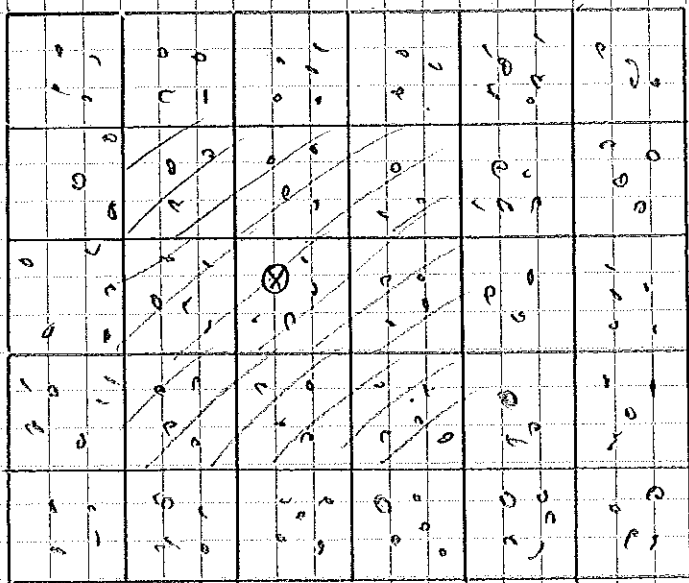
→  $\sim N$  zusätzliche Operationen pro Zeitschritt

## Rechenaufwand

Die Berechnung der Kräfte erfordert  $\sim N \cdot \frac{N}{M}$  Operationen

Wir halten die Zahl  $\frac{N}{M}$  der Teilchen konstant, wenn wir das System vergrößern  $\Rightarrow$  Anzahl  $M$  der Zellen nimmt proportional zu  $N$  zu

$\Rightarrow$  Gesamtrechenaufwand  $\sim N$



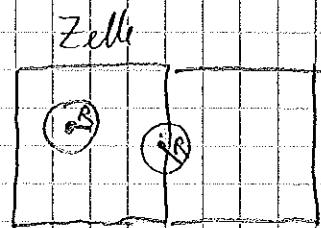
⊗ Teilchen  $i$

/// Zellen mit Teilchen, die mit Teilchen  $i$  wechselwirken



## Anmerkungen

- Die Methode ist machbar erst dann wenn die Kräfte eine endliche Reichweite haben, d.h.  $\vec{F}_{ij} = 0$  wenn  $|\vec{r}_i - \vec{r}_j| > R$  und eine Kugel mit Radius  $R$  in einer Zelle eingeschlossen werden kann



- Die Methode auch anwendbar wenn Kräfte kurzreichweitig sind. Angenommen  $\vec{F}_{ij} \sim \vec{r}_{ij} / r_{ij}^\alpha$  und eine homogene Verteilung der Teilchen. Die Gesamtkraft, die Teilchen außerhalb einer Kugel mit Radius  $R$  um Teilchen  $i$  auf dieses Teilchen  $i$  üben, ist

$$|\vec{F}| \leq \sum_{\substack{j \\ |\vec{r}_i - \vec{r}_j| > R}} |\vec{F}_{ij}| \approx 4\pi \int_R^\infty r^2 dr \frac{1}{r^{\alpha-1}} \xrightarrow{R \rightarrow \infty} 0 \quad \text{für } \alpha \geq 5$$

- Diese Methode ist sehr gut parallelisierbar, z.B. mit einem Prozessor pro Zelle. Eine gute Skalierung wird auch mit  $\sim 10^5$  Prozessorkernen erreicht.



## B) Langreichweitige Wechselwirkungen

(20)

Beispiel : Coulomb-Kraft, Gravitationskraft

$$\vec{F}_{ij} \sim \frac{\vec{r}_i - \vec{r}_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|^\alpha}$$

Grundidee : • Kräfte zwischen Teilchen in einer Zelle oder in benachbarten Zellen werden explizit berechnet, genau wie für kurzreichweitige Kräfte

⇒ Rechenaufwand  $\sim N$

• Die Wirkung der Teilchen in entfernten Zellen wird durch ein (effektives) Feld gemäht.

⇒ Rechenaufwand  $\sim N$   
(wie für eine äußere Kraft)

Problem : Das effektive Feld muss bei jedem Zeitschritt berechnet werden.

Verfahren :

1) Diskrete Dichte  $\rho(\vec{r}_m, t) = \frac{\text{Ladung / Masse in Zelle um } \vec{r}_m}{\text{Volumen der Zelle}}$   
 $m = 1, \dots, M$  [Speicherbedarf  $\sim M \sim N$ ]

2) Poisson - Gl.  $\Delta V(\vec{r}, t) = -C \rho(\vec{r}, t)$

(Annahme : Keine Retardierungseffekte)

oder 
$$V(\vec{r}, t) = \frac{c}{4\pi} \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (27)$$

$$V(\vec{r}_m, t) \approx \frac{c}{4\pi} \Delta V \sum_{\substack{n'=1 \\ n' \neq m \\ \text{und Nachbarn}}}^{n_{\text{max}}} \frac{\rho(\vec{r}_{n'}, t)}{|\vec{r}_m - \vec{r}_{n'}|} ; m = 1, \dots, M$$

↑  
Volumen einer Zelle

$\Rightarrow$  Rechenaufwand  $\sim M^2 \sim N^2$  Zu aufwendig!

Schnelleres Verfahren mit FFT

1) Berechnung von  $\rho(\vec{r}_m, t)$

Rechenaufwand  
 $\sim M$

2) FFT liefert  $\tilde{\rho}(\vec{k}, t)$

$\sim \ln M$

3) Lösung der Poisson-Gl.

$\sim M$

$$\tilde{V}(\vec{k}, t) = \frac{c \tilde{\rho}(\vec{k}, t)}{k^2}$$

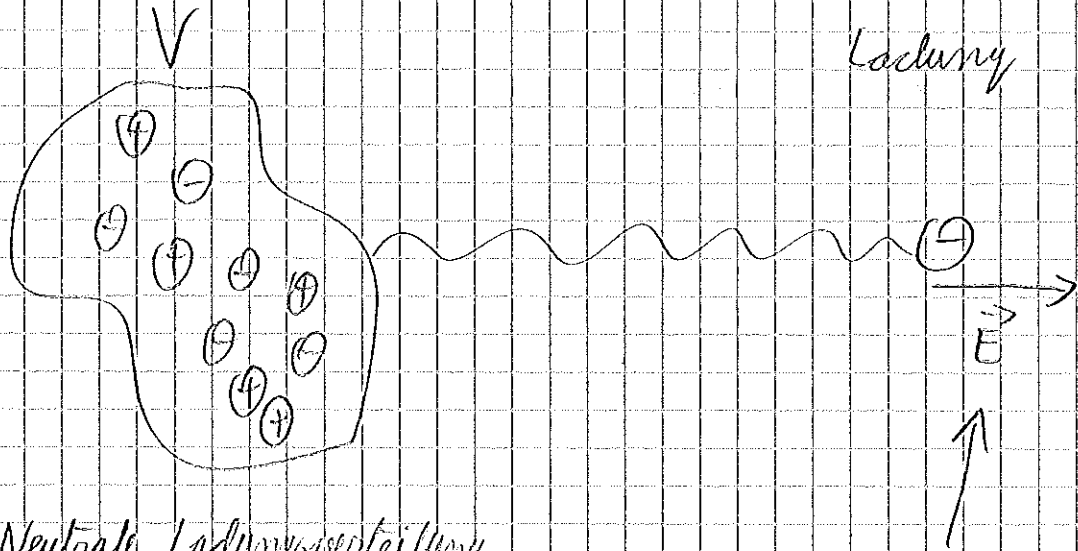
4) FFT liefert  $V(\vec{r}_m, t)$

$\sim M \ln M$

$\Rightarrow$  Die Berechnung des effektiven Potentials erfordert  
 $\sim M \ln M$  Operationen

$\Rightarrow$  Der Gesamtrechenaufwand skaliert wie  $\sim N \ln N$

N.B. Für  $N \sim 10^3 - 10^{12}$  das ist viel besser als  
die direkte Methode mit Rechenaufwand  $\sim N^2$

Beispiel

Neutrale Ladungsverteilung

$\rho(\vec{r}) \neq 0$  aber

$$\int_V d^3r \rho(\vec{r}) = 0$$

Effektives dipolares,  
oder quadrupolares, ...

Feld  $\sim \frac{1}{r^n}$  mit  $n \geq 3$

## Zusammenfassung Moleküldynamik

- Klassisches Vielteilchensystem (Newton - Bewegungsgl.)
- Untersuchung von Systemen
  - außerhalb des Gleichgewichts (Relaxation, Thermalisierung, ...)
  - im thermodynamischen Gleichgewicht (kanonisches Ensemble, ...)
- Gewöhnliche Differentialgleichung
- Einfache Algorithmen (Verlet, Leapfrog, ...)
- Einfache Programme (ohne Optimierung)  
aber Rechenaufwand  $\sim N^2$
- Bessere Algorithmen mit linearer Skalierung in  $N$   
aber kompliziertere Umsetzung im Computercode  
und Anwendung