

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH
Zentralinstitut für Angewandte Mathematik
D-52425 Jülich, Tel. (02461) 61-6402

Interner Bericht

**Integrationsverfahren für
molekulardynamische Simulationen:
Untersuchungen zur Effizienz und
Genauigkeit**

Thorsten Papke

FZJ-ZAM-IB-2006-10

Mai 2006

(letzte Änderung: 31.5.2006)

Fachhochschule Aachen, Abteilung Jülich
Fachbereich 3
Studiengang Technomathematik

Integrationsverfahren für molekulardynamische Simulationen: Untersuchungen zur Effizienz und Genauigkeit

Diplomarbeit von Thorsten Papke
Jülich, Mai 2006

Diese Arbeit ist von mir selbständig angefertigt und verfasst. Es sind keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt worden.

.....
Unterschrift

Diese Arbeit wurde betreut von:

Dr. Godehard Sutmann

Prof. Dr. Martin Reißel

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	6
2	Grundlagen der klassischen Molekulardynamik	9
2.1	Physikalische Grundlagen	9
2.2	Häufig verwendete System- und Teilchenmodelle	13
2.2.1	Periodische und nicht-periodische Systeme	13
2.2.2	Unterschiedliche Teilchen- und Kräftenmodelle	15
2.2.3	Statische und dynamische Parameter	19
2.2.4	Reduzierte Systemgrößen	21
2.3	Integration der klassischen Bewegungsgleichungen	21
2.3.1	Anforderungen an einen Integrator	23
2.3.2	Herleitung einiger Integratoren	24
2.4	Numerische Fehler durch FP-Arithmetik	30
2.5	Durchführung einer MD-Simulation	31
3	Untersuchung der Integratoren	33
3.1	Prüfung der Eigenschaften	33
3.2	Empfindlichkeit gegen Störungen	42
3.2.1	Ortsstörung um δx	43
3.2.2	Unterschiedliche Kräfte summation	44
3.2.3	Zeit reversibilität	46
3.3	Techniken zur Simulationsverbesserung	47
3.3.1	<i>compensated summation</i>	47
3.3.2	FP-Intervall-Arithmetik	49
3.3.3	Integer-Arithmetik	50
3.3.4	Ergebnisse	52
3.4	Geschwindigkeits-Korrelationen	55
4	Zusammenfassung und Ausblick	61
A		63
A.1	Überprüfung der Symplektizität des IT-Integrators	63
A.2	Ortsabweichung und Ortsverschiebungsquadrat	65

Abbildungsverzeichnis

2.1	Prinzip eines periodisch fortgesetzten Systems	14
2.2	Erläuterung der <i>minimum-image-convention</i> bei periodischen Systemen	14
2.3	Verschiedene Potentiale bei der Simulation weicher Kugeln	16
2.4	Potential- und Kraftverlauf beim LJ-Potential	17
2.5	Potential- und Kraftverlauf beim LJ-Potential mit <i>cut-off</i> -Radius	18
2.6	Potential- und Kraftverlauf beim LJ-shf-Potential mit <i>cut-off</i> -Radius	19
2.7	Darstellung des im fcc-Gitter verwendeten Einheitswürfels	31
3.1	Verlauf der totalen Energie beim EE- und IE-Integrator für das Beispiel aus [1]	34
3.2	Verlauf der totalen Energie bei den energierhaltenden Integratoren für das Beispiel aus [1]	35
3.3	Verlauf der Gesamtenergie während und nach der Equilibrierungsphase bei Verwendung des LJ-Potentials	36
3.4	Verlauf der Gesamtenergie während und nach der Equilibrierungsphase bei Verwendung des LJ-shf-Potentials	36
3.5	Verlauf der totalen Energie beim EE- und IE-Integrator für ein dreidimensionales System mit $N = 108$ Teilchen	37
3.6	Verlauf der totalen Energie bei einem Zeitschritt von $h = 1fs$ für ein dreidimensionales System mit $N = 108$ Teilchen	38
3.7	Verlauf der totalen Energie bei einem Zeitschritt von $h = 10fs$ für ein dreidimensionales System mit $N = 108$ Teilchen	39
3.8	Verlauf der totalen Energie bei einem Zeitschritt von $h = 50fs$ für ein dreidimensionales System mit $N = 108$ Teilchen	39
3.9	Verlauf der totalen Energie bei einem Zeitschritt von $h = 60fs$ für ein dreidimensionales System mit $N = 108$ Teilchen	39
3.10	Mittlere Gesamtenergie für alle Integratoren und unterschiedliche Schrittweiten in einem System mit $N = 108$ Teilchen	40
3.11	Varianz der Gesamtenergie für alle Integratoren und unterschiedliche Schrittweiten in einem System mit $N = 108$ Teilchen	40
3.12	Mittlere Anzahl Iterationen in einem System mit $N = 108$ Teilchen bei Verwendung des IT-Integrators mit Abbruchkriterium $\varepsilon = 10^{-8}$	40
3.13	Effizienz η des IT-Integrators bzgl. der anderen Integratoren	42
3.14	Güte θ der Energierhaltung des IT-Integrators gegenüber den anderen Integratoren	42
3.15	Mittlere quadratische Ortsabweichung $\langle \Delta^2 \rangle / 12$ in einem System mit $N = 108$ Teilchen bei anfänglich unterschiedlich starker Störung δx eines Teilchens	43

3.16	Mittlere quadratische Ortsabweichung $\langle \Delta^2 \rangle / 12$ in einem System mit $N = 108$ Teilchen bei unterschiedlicher Aufsummierung der Kräfte	45
3.17	Mittlere quadratische Ortsabweichung bei Verwendung der symmetrischen Integratoren zwischen einem zunächst hin- und danach zurückgerechneten System	46
3.18	Mittlere quadratische Ortsabweichung $\langle \Delta^2 \rangle / 12$ zwischen zwei Systemen bei unterschiedlicher Aufsummierung der Kräfte für die verschiedenen RRE-Methoden	52
3.19	Mittlere quadratische Ortsabweichung $\langle \Delta^2 \rangle / 12$ zwischen einem zunächst hin- und danach zurückgerechneten System für die verschiedenen RRE-Methoden	53
3.20	Potential- und Kraftverlauf beim LJ-shf-Potential mit einem <i>cut-off</i> -Radius von $r_{cut} = 2^{1/6}\sigma$	56
3.21	VACF bei Verwendung der 64Bit-FP-Arithmetik bei einem System von $N = 4000$ Teilchen [2]	57
3.22	VACF bei Verwendung der 64Bit-FP-Arithmetik und <i>FP_round_w_fc</i> -Methode bei einem System von $N = 4000$ Teilchen [2]	59
3.23	VACF bei Verwendung der 64Bit-FP-Arithmetik, sowie der <i>compensated summation</i> -Methode mit und ohne zusätzliche Implementierung in der Kraftroutine und der INT-Arithmetik bei einem System von $N = 4000$ Teilchen [2] . . .	60

Kapitel 1

Einleitung

Die Computersimulation hat auf dem Gebiet der Vielteilchenphysik in den letzten Jahren erheblich an Bedeutung gewonnen.

Mit Hilfe der Computersimulation ist es möglich geworden, physikalische Ergebnisse besser zu interpretieren und neuen Fragestellungen nachzugehen. Voraussetzung ist jedoch, dass ein zu simulierendes Teilchensystem physikalisch möglichst vollständig beschrieben ist, d.h. die Simulation ist nur insoweit korrekt, wie das in die Simulation einfließende physikalische Modell stimmt.

Ist die Voraussetzung eines vollständig beschriebenen Systems erfüllt, ist es beispielsweise möglich, durch Simulation die theoretischen Modelle viel genauer als durch bei Experimenten gewonnene Ergebnisse zu untersuchen. Dadurch können auch neue Fragestellungen behandelt werden, die bei rein experimenteller Betrachtung nicht aufgekommen wären. Außerdem ist es durch Simulation möglich, Experimente durchzuführen, die in der Realität gar nicht oder nur schwer durchgeführt werden könnten. Beispielsweise könnte es sein, dass in der Realität der zu untersuchende Stoff mit dem Container reagiert oder dass während des Experimentes extrem hohe Temperaturen auftreten. Es könnte auch sein, dass es zu teuer ist, die für die Durchführung eines bestimmten Experimentes passende Umgebung herzustellen.

Da es jedoch nicht möglich ist, sämtliche während eines Experimentes zusammenspielenden Faktoren in eine Simulation einfließen zu lassen, weil dadurch z.B. die Rechenzeit zu stark anwachsen würde oder einfach gewisse Faktoren noch nicht bekannt sind, kann die Simulation die Realität nur approximieren. Daher ist es unabdingbar, die aus einer Simulation gewonnenen Ergebnisse mit theoretischen und/oder experimentellen Ergebnissen zu vergleichen. Weicht das simulierte Ergebnis zu stark von der Realität ab, muss das Modell entsprechend verbessert bzw. besser angepasst werden. Außerdem müssen die für eine Simulation erforderlichen Eingangsdaten entweder aus theoretischen Erkenntnissen oder aus experimentellen Ergebnissen stammen.

Auf der anderen Seite ist es hilfreich, neue theoretische Erkenntnisse durch Simulationen zu untermauern.

Simulation und Theorie gehen also Hand in Hand, d.h. mit Hilfe der Simulation können nur solche Modelle untersucht werden, die durch den umgebenden theoretischen Rahmen abgedeckt werden.

Eine bestimmte Simulationsmethode, die geeignet ist für die Untersuchung der zeitlichen Entwicklung von Teilchensystemen und für die Betrachtung der verschiedenen physikalischen Größen bzw. Parameter solcher Systeme, wie beispielsweise Energie, Temperatur oder Druck, ist die sogenannte molekulardynamische Methode oder Molekulardynamik (kurz: MD), die sich weiter untergliedern lässt in die sogenannte Quantendynamik und die klassische Molekulardynamik.

Der Quantendynamik liegen quantenphysikalische Gesetze zugrunde, die berücksichtigen, dass ein Teilchen eigentlich aus mehreren Einheiten besteht, u.a. aus einem Atomkern mit Neutronen und Protonen und aus den Atomkern umkreisenden Elektronen.

In der klassischen Molekulardynamik hingegen werden die quantenphysikalischen Eigenschaften bei der Modellierung von Teilchensystemen nicht separat miteinbezogen. Daher kennt die klassische Molekulardynamik zur Beschreibung von Teilchen nur grobere Parameter wie z.B. Masse, Durchmesser oder Dipolmoment. Das eigentliche Wort "klassisch" gründet darauf, dass bei dieser Methode die Bewegungsgleichungen aus der klassischen Mechanik (siehe Gl.2.11 auf S.12) gelöst werden. Da diese für Drei- und Mehrteilchensysteme nicht mehr exakt lösbar sind, müssen sie durch geeignete numerische Verfahren angenähert werden (näheres siehe Kap. 2.3).

In der vorliegenden Arbeit wird als Simulationstechnik ausschließlich die klassische Molekulardynamik verwendet und im Folgenden oft auch einfach als molekulardynamische Methode oder Molekulardynamik (kurz: MD) bezeichnet.

Der zeitliche Aufwand einer molekulardynamischen Simulation hängt natürlich von der Geschwindigkeit der Rechenoperationen auf dem Rechner ab, auf dem die Simulation ausgeführt wird. Durch die unglaublich gewachsene Rechenleistung der Computer in den letzten Jahren können heute Systeme mit sehr viel mehr Teilchen als noch vor 40 bis 50 Jahren simuliert werden. In diesem Zeitraum sind die ersten molekulardynamischen Simulationen durchgeführt worden.

1957 simulierten Alder und Wainwright [3] ein System von harten Kugeln auf einer IBM-704. Bei einem System harter Kugeln kann die Simulationszeit in einem Schritt maximal bis zur nächsten stattfindenden Kollision zwischen zwei Teilchen fortschreiten (näheres siehe Kap. 2.2.2). Dabei konnten bei einer Gesamtzahl von 500 Teilchen auf diesem IBM-Rechner nur 500 Kollisionen pro Stunde gerechnet werden. Für einen sinnvollen Simulationslauf von $2 \cdot 10^5$ Kollisionen war der Rechner also mehr als zwei Wochen beschäftigt.

Im Jahre 1964 simulierte A. Rahman [3] als erster ein System auf einer CDC 3600, in dem die Teilchen durch ein kontinuierliches Potential miteinander wechselwirken. In einem solchen System kann die Simulationszeit jeweils um eine feste Schrittweite fortschreiten. Für einen sinnvollen Lauf von 50000 Zeitschritten brauchte die CDC 3600 mehr als drei Wochen. Es sei bemerkt, dass heutzutage ein Standard-PC (Taktrate: 2 GHz) für diese Rechnung höchstens eine Stunde braucht.

Durch die Entwicklung von schnelleren und größeren Rechnerarchitekturen, auch parallelen Architekturen, wuchs die simulierte Zeitspanne und die Systemgröße in der Simulation erheblich an. J. Roth [3] demonstrierte im Jahre 1999 auf der CRAY T3E-1200 im Forschungszentrum Jülich einen Simulationslauf von $5 \cdot 10^9$ Teilchen, die in einem Würfel mit Kantenlänge 1000 \AA mit einem kurzreichweitigen Modellpotential wechselwirkten.

Nichtsdestoweniger werden die Grenzen der molekulardynamischen Methode zur Simulation physikalischer Teilchensysteme dadurch deutlich, dass die von J. Roth durchgeführte Simulation für einen Produktionslauf von 10000 Zeitschritten ein Viertel Jahr angedauert hätte. Um die Laufzeit der Simulation zu beschleunigen musste man entweder auf schnellere Rechner warten oder die benutzten Algorithmen optimieren bzw. neue bessere Algorithmen herleiten. Durch das Programmieren neuer Algorithmen wurde in den letzten Jahren die Laufzeit mehr vermindert als durch die Entwicklung schnellerer Rechner. Dies bedeutet, dass zukünftig gesehen weiter an den Algorithmen geforscht werden muss, da die zunehmende Rechengeschwindigkeit der Computer dem wachsenden Rechenaufwand nicht alleine entgegenkommen kann, wenn in den kommenden Jahren MD-Simulationen immer größerer Teilchensysteme mit immer größerer Zeitspanne Realität werden sollen.

Heutzutage kommt die klassische Molekulardynamik in vielen Teilbereichen der Teilchenphysik zum Einsatz.

Durch molekulardynamische Methoden lassen sich nicht nur Eigenschaften von Festkörpern, Flüssigkeiten oder Gasen simulieren, sondern auch größere Molekülketten, die, wie z.B. Nucleinsäuren (DNA, RNA), Membranen oder Proteine, in der Biologie erforscht werden. Desweiteren werden sowohl bei der Untersuchung der Zug- oder Druckbelastbarkeit verschiedener Materialien als auch bei der Betrachtung der Oberflächenstrukturen der Materialien MD-Simulationen verwendet. Außerdem können Reibungsprozesse zweier Festkörper durch molekulardynamische Methoden simuliert werden.

In der vorliegenden Arbeit werden mehrere der für eine molekulardynamische Simulation erforderlichen numerischen Verfahren auf ihre Approximationsqualität in Bezug zur realen Physik und auf einige für eine erfolgreiche Simulation notwendigen mathematischen Eigenschaften untersucht.

Zunächst werden in Kap. 2 die notwendigen physikalischen Grundlagen, die bei Anwendung der MD als Simulationsmethode zum Einsatz kommen, vermittelt. Danach werden verschiedene häufig verwendete System- und Teilchenmodelle innerhalb der MD vorgestellt. Als nächstes werden einige numerische Verfahren, die zur MD-Simulation notwendig sind, hergeleitet und charakterisiert. Schließlich wird auf eventuelle Fehlerquellen bei einer MD-Simulation hingewiesen und ein Schema aufgestellt, wie eine MD-Simulation letztendlich abläuft.

In Kap. 3 werden dann die in Kap. 2 hergeleiteten numerischen Verfahren neben weiteren Merkmalen auf die in Kap. 2 erwähnten Eigenschaften hin untersucht. Ist für ein numerisches Verfahren eine Eigenschaft nicht erfüllt, werden Techniken zur Erlangung dieser Eigenschaft und damit Techniken zur Simulationsverbesserung vorgestellt. Schließlich wird anhand der Geschwindigkeitskorrelationsfunktion überprüft, inwieweit die angewandten Techniken das Ergebnis beim Bestimmen charakteristischer statistischer Größen innerhalb solcher Teilchensysteme verbessern.

Kapitel 2

Grundlagen der klassischen Molekulardynamik

In diesem Kapitel werden die Grundlagen vermittelt, die notwendig sind, um eine möglichst realitätsnahe Simulation eines physikalischen Teilchensystems mit Hilfe der klassischen Molekulardynamik durchzuführen. Dabei werden im ersten Unterkapitel zunächst die physikalischen Grundlagen erläutert, um die für das Verständnis einer MD-Simulation nötige physikalische Basis zu schaffen.

In Kap. 2.2 werden dann häufig verwendete System- und Teilchenmodelle innerhalb der MD vorgestellt.

Schließlich werden die numerischen Probleme bei einer MD-Simulation aufgezeigt, die dafür sorgen, dass die im Folgenden vorgestellten physikalischen Prinzipien bei einer Simulation im Rechner nur approximativ umsetzbar sind.

2.1 Physikalische Grundlagen

Die Grundlage für die Modellierung eines physikalischen Teilchensystems im Sinne der klassischen Molekulardynamik bilden die Hamilton'schen Bewegungsgleichungen, die aus der Hamilton'schen Mechanik stammen und die in physikalischen Systemen den Ort eines Teilchens mit dessen Impuls in Beziehung bringen¹ [4]:

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{x}}_i &= \nabla_{\mathbf{p}_i} \mathcal{H} \\ \dot{\mathbf{p}}_i &= -\nabla_{\mathbf{x}_i} \mathcal{H} \quad i = 1, \dots, N\end{aligned}\tag{2.1}$$

\mathbf{x}_i : Ort des Teilchens i

\mathbf{p}_i : Impuls des Teilchens i

N : Anzahl der Teilchen im System

Die Funktion \mathcal{H} ist der sogenannte Hamiltonian, der die Gesamtenergie (Totale Energie) E_{tot} des Teilchensystems beinhaltet.

¹In dieser Arbeit wird für die zeitliche Ableitung auch analog die Punktnotation verwendet: $\frac{dx}{dt} = \dot{x}$

Er hängt zu einem festen Zeitpunkt t von den Orten und Impulsen der Teilchen ab und ist gegeben durch

$$\mathcal{H}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)(t) := E_{kin}(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) + E_{pot}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) + E_{ext}(t) \quad (2.2)$$

E_{kin} : Kinetische Energie im System

E_{pot} : Potentielle Energie im System

E_{ext} : Von außen in das System zugeführte Energie

E_{ext} spielt eine Rolle, d.h. ist ungleich Null, wenn nichtabgeschlossene Teilchensysteme simuliert werden, z.B. wenn ein Aggregat simuliert wird, das während der Simulation langsam erhitzt oder abgekühlt werden soll. Im ersteren Fall würde E_{ext} langsam ansteigen, im zweiten Fall langsam absinken, d.h. E_{ext} wäre zeitabhängig.

In dieser Arbeit werden nur abgeschlossene Systeme betrachtet, d.h. $E_{ext} \equiv 0$. In solchen Systemen muss der Energie- und Impulserhaltungssatz aus der Physik gelten. Die Gesamtenergie E_{tot} und der Gesamtimpuls, im Folgenden \mathbf{P} , dürfen sich, um physikalisch sinnvolle Ergebnisse aus der Modellierung zu erhalten, während der Simulation also nicht ändern:

$$\mathcal{H} = E_{tot} = E_{kin} + E_{pot} = const \quad (2.3)$$

$$\mathbf{P} = \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i = \sum_{i=1}^N m_i \cdot \mathbf{v}_i = const \quad (2.4)$$

\mathbf{p}_i : Impuls des Teilchens i

m_i : Masse des Teilchens i

\mathbf{v}_i : Geschwindigkeit des Teilchens i

Aus Gleichung Gl.(2.4) ist zu erkennen, dass gilt:

$$\mathbf{p}_i = m_i \cdot \mathbf{v}_i \quad \text{für alle Teilchen } i \quad (2.5)$$

Wird ein ruhendes Gesamtsystem betrachtet, z.B. ein ruhender Wassertropfen, so verschwindet der Gesamtimpuls \mathbf{P} innerhalb des Systems. Mit anderen Worten: Der Schwerpunkt \mathbf{S} des Systems ruht, d.h.

$$\mathbf{P} = \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i = \sum_{i=1}^N m_i \cdot \mathbf{v}_i = 0 \quad (2.6)$$

bzw.

$$x_{\mathbf{S},\alpha} = \frac{\sum_{i=1}^N m_i \cdot x_{i,\alpha}}{\sum_{i=1}^N m_i} = const \quad (2.7)$$

für jede Schwerpunktskomponente $\alpha = x, y, z$.

Falls der Tropfen sich gleichförmig bewegt, kann stets die Translationsgeschwindigkeit abgezogen und somit das sich bewegende System in ein ruhendes System transformiert werden. In der vorliegenden Arbeit werden ausschließlich Teilchensysteme mit ruhendem Schwerpunkt simuliert.

Mit Gl.(2.5) und mit den Definitionen von E_{kin} und E_{pot} kann E_{tot} geschrieben werden als:

$$E_{tot}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_N) = \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i^2}_{=: E_{kin}(\mathbf{v})} + \underbrace{\sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N U_{ij}(r_{ij}) + \sum_{i=1}^{N-2} \sum_{j>i}^{N-1} \sum_{k>j}^N U_{ijk}(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk}) + \dots}_{=: E_{pot}(\mathbf{x})} \quad (2.8)$$

$r_{ij} : \|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j\|_2$ (Abstand zwischen Teilchen i und j)
 $U_{ij} :$ herrschendes Wechselwirkungspotential zwischen Teilchen i und j

Mit Hilfe des Wechselwirkungspotentials (kurz: Potential) U_{ij} lässt sich die Kraft \mathbf{F}_{ij} zwischen zwei Teilchen i und j des Systems bestimmen, die gegeben ist durch

$$\mathbf{F}_{ij} = -\nabla_{\mathbf{x}_i} U_{ij}(r_{ij}) \quad (2.9)$$

\mathbf{F}_{ij} ist also der negative Gradient des Potentials, ausgewertet am Ort \mathbf{x}_i .

Das Potential kann auch zwischen mehr als zwei Teilchen definiert werden, doch in dieser Arbeit werden ausschließlich paarweise Wechselwirkungen betrachtet und zwischen jedem Teilchenpaar dasselbe Potential definiert (also: $U_{ij} := U$), d.h.

$$E_{pot}(\mathbf{x}) := \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N U(r_{ij}) \quad (2.10)$$

In Kap. 2.2.2 wird näher auf das Potential eingegangen.

Eine andere Formulierung der klassischen Mechanik wird durch die Newton'schen Axiome gebildet:

- 1.Axiom: Verschwindet die Summe aller auf ein Teilchen einwirkenden Kräfte, so ruht es oder bewegt sich geradelinig mit gleichbleibender Geschwindigkeit.
- 2.Axiom: Die Beschleunigung \mathbf{a}_i eines Teilchens i ist proportional zu der Kraft \mathbf{F}_i , die auf das Teilchen einwirkt. Dabei ist die Masse m_i des Teilchens der Proportionalitätsfaktor:

$$\mathbf{F}_i = m_i \cdot \mathbf{a}_i$$

- 3.Axiom: Wirkt ein Teilchen i mit einer Kraft auf ein Teilchen j ein, so wirkt Teilchen j mit entgegengesetzt gleich großer Kraft auf Teilchen i ein:

$$\mathbf{F}_{ij} = -\mathbf{F}_{ji}$$

Auf das zweite und dritte Axiom wird im weiteren Verlauf Bezug genommen.

Mit Hilfe des zweiten Axioms und anderer im Folgenden gezeigten Zusammenhänge können die Hamilton'schen Bewegungsgleichungen Gl.(2.1) in die klassischen Bewegungsgleichungen umgeformt werden, die bereits in Kap. 1 kurz erwähnt wurden:

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{x}}_i &= \mathbf{v}_i \\ \dot{\mathbf{v}}_i &= \frac{\mathbf{F}_i}{m_i}\end{aligned}\quad (2.11)$$

\mathbf{F}_i : Kraft auf Teilchen i

Die Beziehung zwischen Gl.(2.1) und Gl.(2.11) sieht folgendermaßen aus:

Nach Newton gilt:

$$\dot{\mathbf{x}}_i = \mathbf{v}_i \quad \text{und} \quad \dot{\mathbf{v}}_i = \mathbf{a}_i, \quad (2.12)$$

wobei \mathbf{a}_i die Beschleunigung des Teilchens i ist.

Mit diesem Zusammenhang und mit Gl.(2.5) lässt sich Gl.(2.1) schreiben als:

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{x}}_i &= \mathbf{v}_i \\ m_i \cdot \dot{\mathbf{v}}_i &= -\nabla_{\mathbf{x}_i} \mathcal{H}\end{aligned}\quad (2.13)$$

Das zweite Newton'sche Axiom sagt nun, dass $m_i \cdot \dot{\mathbf{v}}_i$ eine Kraft \mathbf{F}_i darstellt. Es gilt also:

$$m_i \cdot \dot{\mathbf{v}}_i = \mathbf{F}_i \quad (2.14)$$

Abschließendes Dividieren der unteren Gleichung in Gl.(2.13) durch m_i liefert Gl.(2.11).

Aus den vorigen Überlegungen und Gl.(2.2) folgt:

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_{\mathbf{x}_i} \mathcal{H} = -\nabla_{\mathbf{x}_i} E_{pot}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (2.15)$$

Die Gesamtkraft, die auf Teilchen i wirkt, ist also der negative Gradient der potentiellen Energie im System, ausgewertet an der Stelle \mathbf{x}_i .

Außerdem entspricht diese der Summe der Einzelkräfte \mathbf{F}_{ij} aller anderen Teilchen j auf Teilchen i , d.h.

$$\mathbf{F}_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \mathbf{F}_{ij} \quad (2.16)$$

Aus der Definition von E_{pot} in Gl.(2.10) und aus Gl.(2.16) folgt daher (vergl. Gl.(2.9)):

$$\mathbf{F}_{ij} = -\nabla_{\mathbf{x}_i} U(r_{ij})$$

Aus dem dritten Newton'schen Axiom lässt sich folgern, dass die Gesamtkraft \mathbf{F} im System verschwinden muss:

$$\mathbf{F} = \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i = \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \mathbf{F}_{ij} = 0 \quad (2.17)$$

Um nun ein physikalisches System mit Hilfe der klassischen Molekulardynamik modellieren zu können, müssen die klassischen Bewegungsgleichungen Gl.(2.11) gelöst werden. Diese sind jedoch für ein System von drei und mehr Teilchen nicht mehr exakt lösbar, sodass die Lösung zu festen Zeitpunkten t durch geeignete numerische Verfahren, sogenannte Integratoren, angenähert werden muss (siehe Kap. 2.3).

2.2 Häufig verwendete System- und Teilchenmodelle

In der klassischen MD gibt es eine Vielzahl verschiedener Teilchenmodelle, die unterschiedlich gut für die realitätsnahe Modellierung von verschiedenen Aggregaten geeignet sind. Dabei haben manche Techniken untereinander insofern eine Beziehung, als dass die Verwendung der einen Technik nur bei Verwendung der anderen sinnvoll ist. In den folgenden zwei Unterkapiteln werden einige dieser Techniken, die für die Untersuchungen in dieser Arbeit wichtig sind, vorgestellt. Dabei werden nach und nach bereits einige bei der MD-Simulation notwendigen Simulationsparameter genannt, die im letzten Unterkapitel noch einmal, neben der Erklärung bisher noch nicht genannter Größen, näher erläutert werden. Insgesamt werden dabei aus der Vielzahl der in der MD vorhandenen Simulationsgrößen diejenigen erläutert, die für die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit eine Rolle spielen.

2.2.1 Periodische und nicht-periodische Systeme

In MD-Simulationen werden Teilchensysteme entweder periodisch fortgesetzt oder als begrenztes System simuliert, wobei die Systemgrenze auch das Vakuum sein kann. In dem Fall spricht man von einem offenen System.

Es sind jedoch Mischformen möglich, bei denen Systeme z.B. in eine Koordinatenrichtung periodisch fortgesetzt und in die anderen beiden Richtungen begrenzt werden.

Abb. 2.1 auf S.14 verdeutlicht das Prinzip periodisch fortgesetzter Systeme.

Periodische Fortsetzung bedeutet dabei, dass die Simulation innerhalb einer Originalbox stattfindet, die bei der dreidimensionalen Modellierung von 26 bzw. bei der zweidimensionalen Modellierung von acht Nachbarboxen, auch Bildboxen genannt, umgeben ist (siehe Abb. 2.1).

Die Originalbox wird im Folgenden auch einfach als Box bezeichnet. In dieser Arbeit werden nur quadratische Boxen simuliert, sodass sich alle folgenden Erläuterungen nur auf quadratische Boxen beziehen.

Der Inhalt jeder Nachbarbox ist die exakte Kopie der Originalbox, d.h. die Geschwindigkeiten der Teilchen in den Bildboxen sind identisch mit den Geschwindigkeiten der Teilchen in der Originalbox und die Ortskoordinaten der Teilchen in den Nachbarboxen entsprechen den Ortskoordinaten der Teilchen in der Originalbox bis auf Periodizität. Dies soll heißen, dass die Orte der Bildbox-Teilchen in die jeweilige Koordinatenrichtung um die Länge der Kante der Originalbox, die im Folgenden mit L bezeichnet wird, verschoben sind. Wandert ein Teilchen während der Simulation aus der Box heraus, erscheint auf der anderen Seite der Box sofort dessen Bildteilchen. Dadurch ist auch die Konstanz der Gesamtanzahl N der Teilchen in der Zentralbox gewährleistet.

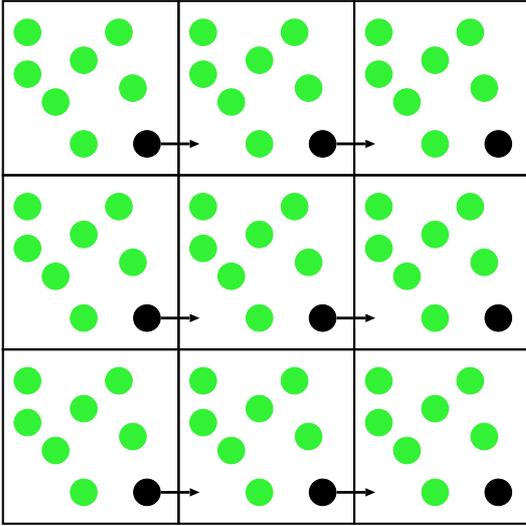


Abbildung 2.1: Prinzip eines periodisch fortgesetzten Systems. Im Zentrum befindet sich die Originalbox, umgeben von 8 Nachbarboxen, deren Inhalt mit dem der Originalbox identisch ist. Das eine Teilchen ist im Begriff, rechts die Box zu verlassen. Dadurch taucht auf der linken Seite der Box sofort dessen Bildteilchen auf.

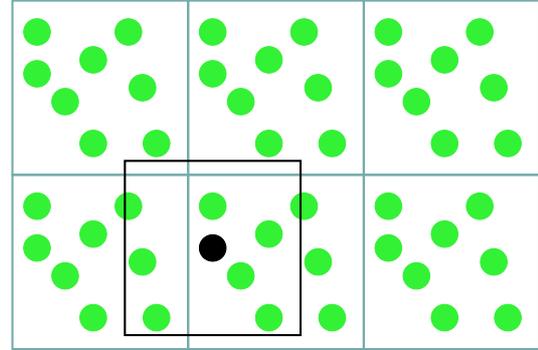


Abbildung 2.2: Erläuterung der *minimum-image-convention* bei periodischen Systemen. Zur Kraftberechnung auf ein Teilchen wird eine gedachte Box mit der Kantenlänge der Simulationsbox um das Teilchen gezogen. Nun lässt man alle anderen Teilchen innerhalb dieser Box mit diesem Teilchen wechselwirken.

Die Länge L der Kanten lässt sich durch $L = (N/\rho)^{1/3}$ ermitteln. Dabei ist ρ die Dichte des Systems. Sie wird gemessen in Anzahl Teilchen pro Volumeneinheit und vor Beginn einer Simulation vorgegeben.

Bei einem periodisch fortgesetzten System können für die Berechnung der Kräfte zwischen zwei Teilchen i und j aus der Originalbox pro Ortskomponente α zwei unterschiedliche Situationen auftreten:

$$|x_{i,\alpha} - x_{j,\alpha}| \leq L/2 \quad \text{oder} \quad |x_{i,\alpha} - x_{j,\alpha}| > L/2$$

Im linken Fall befindet sich Teilchen i aus der Originalbox, in Koordinatenrichtung α gesehen, näher an Teilchen j aus der Originalbox als an Teilchen j' aus der Bildbox. Daher lässt man in diesem Fall bei der Kraftberechnung Teilchen i und j miteinander wechselwirken.

Im rechten Fall befindet sich jedoch Teilchen i näher an dem Bildbox-Partnerteilchen j' in Bezug auf die Koordinatenrichtung α , sodass hierbei Teilchen i mit j' und nicht mit j wechselwirkt.

Diese Bedingung wird auch als *minimum-image-convention* bezeichnet und noch einmal in Abb. 2.2 verdeutlicht.

Ein Beispiel für die periodische Simulation ist die Modellierung eines Festkörpers. Wie aus der Physik bekannt ist, besteht ein Festkörper aus ca. 10^{23} Molekülen pro Kubikzentimeter. Die größte bisher durchgeführte MD-Simulation beinhaltete eine Teilchenanzahl in der Größenordnung 10^9 - 10^{10} . Es ist heutzutage also gerade möglich, einen Kubikmikrometer eines Festkörpers zu simulieren, d.h. bei 10^{23} Teilchen wirkt der Körper bei einer Simulation von

10^9 Teilchen unendlich groß in seiner Ausdehnung. Diese Unendlichkeit wird durch ein periodisch fortgesetztes System nachgeahmt. Außerdem werden durch die Periodizität sogenannte Randeffekte verhindert. Teilchen am Rand eines simulierten Volumens verhalten sich anders wie Teilchen weiter innerhalb des Volumens (z.B. Oberflächenspannung bei Flüssigkeiten). Das Problem ist, dass sich solche Randeffekte ins Volumen fortsetzen, d.h. es müsste ein viel größeres System modelliert werden, um noch brauchbare Ergebnisse zu erhalten. Es werden in der MD auch Simulationen durchgeführt, bei denen die Modellierung der Randeffekte erwünscht ist. Bei der Simulation eines kontinuierlichen Volumens, wie hier in dieser Arbeit, sollten diese jedoch vermieden werden.

Die Simulation einer Substanz in einer Röhre mit quadratischem Querschnitt wäre ein Beispiel für ein Teilchensystem, das in eine Koordinatenrichtung periodisch fortgesetzt und in die anderen beiden Richtungen begrenzt modelliert wird.

2.2.2 Unterschiedliche Teilchen- und Kräfteemodelle

In der MD gibt es, je nach Art der Teilchen und der zwischen diesen herrschenden Kräfte, unterschiedliche Methoden, dies zu modellieren. Eine Technik wurde bereits in Kap. 1 ganz kurz erwähnt, die Modellierung von harten Kugeln. Dabei wird das Wechselwirkungspotential (siehe Gl.(2.8) auf S.11) zwischen den Teilchen so definiert, dass die Teilchen sich gegenseitig nur beeinflussen, wenn sie in Kontakt sind, ansonsten spüren sie nichts voneinander, d.h. das Potential hat die Form:

$$U_{HK}(r) := \begin{cases} \infty & \text{für } r \leq \sigma \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

r : Abstand zwischen zwei Teilchen

σ : Durchmesser eines Teilchens

Bei dieser Modellierungstechnik wird keine feste Zeitschrittweite als Grundlage genommen, sondern die Dauer bis zur nächsten Kollision zwischen zwei Teilchen bestimmt den aktuellen Zeitschritt, d.h. die Zeit schreitet pro Simulationsschritt nur soweit fort, wie keine Kollision stattfindet. In einer sogenannten Kollisionstabelle werden dabei die verschiedenen Kollisionszeiten in jedem Simulationsschritt aktualisiert. Weil die Teilchen nichts voneinander spüren und sich nur nach dem Billardkugelprinzip stoßen und weiterfliegen, braucht bei der Simulation harter Kugeln auch kein explizites Wechselwirkungspotential programmiert zu werden. Die Teilchenbewegung ist rein durch kinematische Gesetze bestimmt [5].

Eine weitere Modellierungstechnik ist die Simulation weicher Kugeln. Dies bedeutet, die Distanz zu einem Teilchen i , ab der ein sich i näherndes Teilchen j beginnt, sich von i wieder wegzubewegen, weil es "in i hineingelaufen ist", ist unterschiedlich. Je größer die Geschwindigkeit von Teilchen j ist, umso mehr dringt es in i ein und umso größer ist seine Geschwindigkeit beim Rückstoß. Bei der Simulation weicher Kugeln kann man sich Schaumstoffbälle vorstellen, die sich bei einer Kollision nicht sofort wieder abstoßen, sondern sich gegenseitig erst etwas eindrücken. Wegen der von der Distanz zwischen Teilchen i und Teilchen j abhängenden Kraft

wird bei dieser Modellierungstechnik ein kontinuierliches Potential im Rechner implementiert, das sich verhält wie

$$U = \frac{1}{r^n} \quad (2.18)$$

Je größer n ist, umso steiler wird das Potential am linken Rand, d.h. umso "härter" werden die Kugeln (siehe Abb. 2.3).

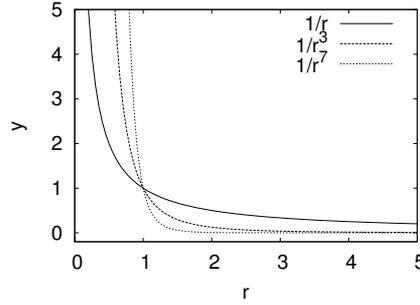


Abbildung 2.3: Verschiedene Potentiale bei der Simulation weicher Kugeln

In dieser Arbeit ist das sogenannte Lennard-Jones-Potential (kurz: LJ-Potential) gezeigt (siehe Abb. 2.4 auf S.17), das die typischen Merkmale eines Systems sich gegenseitig beeinflussender Teilchen widerspiegelt und häufig zur Simulation von ungeladenen Teilchen in der Gas- und Flüssigphase verwendet wird. Es ist ein kontinuierliches Potential und definiert als:

$$U_{LJ}(r_{ij}) := 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right)$$

$r_{ij} : \|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j\|_2 =$ Abstand zwischen Teilchen i und j

σ : Durchmesser eines Teilchens

ε : Stärke der Abstoßung bzw. Tiefe der Potentialmulde

Für die Simulation von Argon z.B. wird $\sigma = 3.41[\text{Å}]$ und $\varepsilon = 119.8K \cdot k_B[J]$ gewählt, wobei k_B die sogenannte Boltzmann-Konstante ist:

$$k_B = 1.380658 \cdot 10^{-23}[J/K]$$

Für den Kraftverlauf \mathbf{F}_{ij}^{LJ} folgt wegen Gl.(2.9):

$$\mathbf{F}_{ij}^{LJ} = \mathbf{F}^{LJ}(r_{ij}) = 24\varepsilon \left(2 \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right) \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2} \quad (2.19)$$

\mathbf{F}_{ij}^{LJ} wird im Folgenden auch als Lennard-Jones-Kraft (kurz: LJ-Kraft) bezeichnet.

In Abb. 2.4 befindet sich das Zentrum des Teilchens bei $r = 0$. Der Radius des Teilchens ist $\sigma = 1$ und die Tiefe der Potentialmulde ist $\varepsilon = 1$. Im Gegensatz zu den beiden anderen vorgestellten Potentialen, besitzt das Lennard-Jones-Potential neben einem abstoßenden kurzreichweitigen Anteil einen anziehenden langreichweitigen. Das bedeutet, bei dieser Simulationsmethode stoßen sich die Teilchen zwar gegenseitig ab, aber es existiert auch eine gewisse

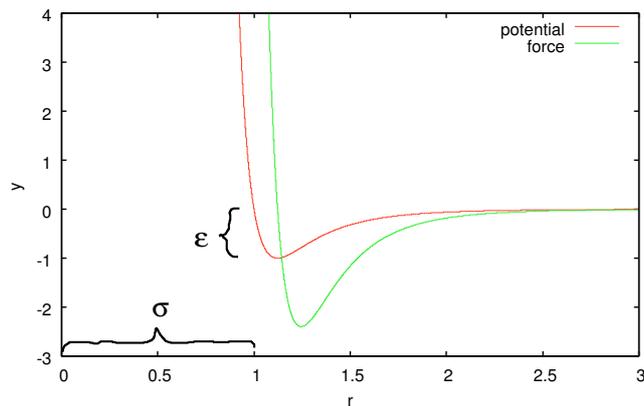


Abbildung 2.4: Potential- und Kraftverlauf beim LJ-Potential $U_{LJ}(r)$ für $\sigma = \varepsilon = 1$, wobei r der radiale Abstand vom Teilchen ist

Anziehungskraft zwischen den Teilchen, die jedoch deutlich geringer ist. Das Minimum des Potentials und damit die Grundzustandskonfiguration zweier Teilchen bei einer Temperatur (siehe Kap. 2.2.3) von $T = 0$ befindet sich bei $r = 2^{1/6}\sigma$ (siehe Abb. 2.4).

Wie bereits erwähnt ist der abstoßende Teil des Potentials sehr viel stärker als der anziehende. Der anziehende Teil verdeutlicht die sogenannten van-der-Waals-Kräfte, die zwischen den Teilchen eine anziehende Wirkung haben und die bei ausreichender Distanz der Teilchen dominieren. Der abstoßende Teil hingegen simuliert die repulsiven Kräfte, die zwischen den Elektronenwolken zweier Teilchen auftreten, wenn sich die Teilchen zu nahe kommen. Diese repulsiven atomaren Kräfte sind wesentlich stärker als die anziehenden van-der-Waals-Kräfte.

Das Lennard-Jones-Potential gehört zu den kurzreichweitigen Potentialen. Ein kurzreichweites Potential ist dadurch charakterisiert, dass es mit steigendem Abstand r zwischen zwei Teilchen mit mehr als $1/r^d$ abnimmt, wobei d die Dimension des Systems ist. Das Lennard-Jones-Potential fällt wie $1/r^6$ ab und ist damit kurzreichweitig.

Der wesentliche Unterschied zwischen kurz- und langreichweitigen Potentialen ist, dass kurzreichweite Potentiale bzw. Kräfte sich mit zunehmendem Abstand r sehr schnell Null nähern, also sehr schnell schwächer werden. D.h. solche Potentiale bzw. Kräfte können nach einem gewissen Abstand abgeschnitten und somit gleich Null gesetzt werden. Dies ist bei Potentialen bzw. Kräften dieser Art sinnvoll, da in der Regel ca. 95% der benötigten Laufzeit einer MD-Simulation auf die Kräfteberechnung entfallen. Durch das Abschneiden wird also erheblich Rechenzeit gespart.

Langreichweitige Potentiale hingegen dürfen nicht abgeschnitten werden, da sie auch auf große Entfernung noch erhebliche Wirkung besitzen. Beispiele für langreichweitige Potentiale bzw. Kräfte sind z.B. das Gravitations- oder das Coulomb-Potential, die wie $1/r$ abfallen.

Das Nullsetzen des kurzreichweitigen Potentials ab einer bestimmten Entfernung ist synonym mit der Einführung eines sogenannten *cut-off*-Radius r_{cut} . Dabei wird bei der Berechnung der Kräfte auf ein Teilchen i eine gedachte Kugel mit dem Radius r_{cut} , im Folgenden auch *cut-off*-Kugel genannt, um das Teilchen herumgelegt. Zur Berechnung der Kraft auf Teilchen

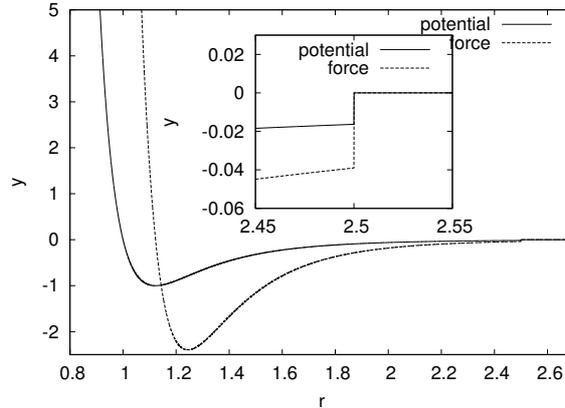


Abbildung 2.5: Potential- und Kraftverlauf beim LJ-Potential $U_{LJ}(r)$ für $\sigma = \varepsilon = 1$ und einen *cut-off*-Radius von $r_{cut} = 2.5\sigma$. r ist der radiale Abstand vom Teilchen

i werden nur diejenigen Teilchen verwendet, die sich innerhalb der Cut-Off-Kugel befinden. Alle anderen Teilchen liefern keinen Beitrag.

Bei der Modellierung periodisch fortgesetzter Teilchensysteme (siehe Kap. 2.2.1) ist zu beachten, dass r_{cut} nicht größer sein darf als $L/2$ (L : Kantenlänge der Originalbox), da sonst bei der Kraftberechnung auf Teilchen i nicht jedes sich in der Cut-Off-Kugel befindliche Teilchen j miteinbezogen würde. Da jedes Teilchen j bei der Rechnung nur einmal berücksichtigt wird, würde sein Bildteilchen aus der Nachbarbox vernachlässigt. Ist $r_{cut} \leq L/2$ kann es nicht passieren, dass für ein in der *cut-off*-Kugel liegendes Teilchen j auch dessen Bildteilchen berücksichtigt werden muss.

Soll $r_{cut} > L/2$ sein, so ist dies zwar zu realisieren, jedoch muss von der *minimum-image-convention* Abstand genommen und bei der Kräfteberechnung über alle 27 Boxen im Dreidimensionalen bzw. 9 Boxen im Zweidimensionalen (Originalbox + Bildboxen) gelaufen werden, um festzustellen, ob sich ein Teilchen j innerhalb der *cut-off*-Kugel von Teilchen i befindet. Damit würde die Simulation sehr viel länger dauern, da ca. 95% der benötigten Laufzeit einer MD-Simulation auf die Kräfteberechnung entfallen.

Für das Lennard-Jones-Potential bedeutet die Einführung des *cut-off*-Radius:

$$U_{LJ}(r_{ij}) := \begin{cases} 4 \cdot \varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right) & \text{für } r_{ij} \leq r_{cut} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.20)$$

Abb. 2.5 verdeutlicht ein Problem bei der Einführung des *cut-off*-Radius bzw. beim Abschneiden des Potentials bzw. der Kraft.

Bei $r = r_{cut}$ entsteht durch das Abschneiden eine Unstetigkeit in den beiden Funktionen. Dieser Potential- bzw. Kraft- "Sprung" kann bei der Modellierung physikalisch unsinnige Effekte haben, wie z.B. sprunghaftes Ansteigen der potentiellen Energie oder Anstieg der mittleren Temperatur, wobei letzteres ungewollt ist, solange nicht Energie von außen in das System

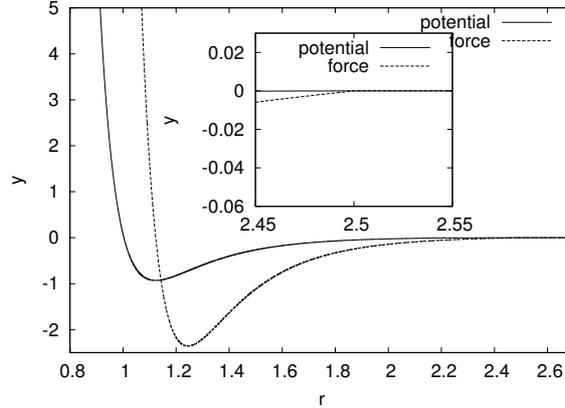


Abbildung 2.6: Potential- und Kraftverlauf beim LJ-shf-Potential $U_{LJ}(r)$ für $\sigma = \varepsilon = 1$ und einen *cut-off*-Radius von $r_{cut} = 2.5\sigma$. r ist der radiale Abstand vom Teilchen

gegeben wird. Diese Effekte können dann auftreten, wenn sich ein Teilchen j im aktuellen Simulationsschritt gerade noch außerhalb der *cut-off*-Kugel von Teilchen i befindet, also die Kraft zwischen beiden Teilchen als Null definiert ist. Im nächsten Zeitschritt befindet sich j am Rand innerhalb der *cut-off*-Kugel von i , d.h. es wirkt sofort eine gewisse von Null verschiedene Kraft zwischen i und j . Da dieser störende Effekt zu künstlichen Erscheinungen führt, muss er beseitigt werden.

Um die Unstetigkeitsstelle im Potential bzw. in der Kraft zu beseitigen, wird ein sogenanntes shifted-force-potential eingeführt:

$$U_{shf}(r_{ij}) := \begin{cases} U(r_{ij}) - U(r_{cut}) - \frac{du}{dr}(r_{cut}) \cdot (r_{cut} - r_{ij}) & \text{für } r_{ij} \leq r_{cut} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.21)$$

$U(r_{ij})$ ist dabei das ursprüngliche Lennard-Jones-Potential.

Im Folgenden wird U_{shf} auch als LJ-shf-Potential bezeichnet.

Abb. 2.6 zeigt, dass durch Einführung des LJ-shf-Potentials die Unstetigkeitsstelle sowohl im LJ-Potential als auch in der LJ-Kraft beseitigt ist.

2.2.3 Statische und dynamische Parameter

In diesem Unterkapitel werden die in den vorangegangenen Unterkapiteln bereits kurz eingeführten Parameter noch einmal näher erläutert. Dabei werden insgesamt nur diejenigen Parameter aus der Vielzahl der in der klassischen MD vorhandenen Größen herausgegriffen, die für die durchgeführten Simulationen in dieser Arbeit wichtig sind.

Die Parameter werden unterschieden in statische und dynamische Parameter. Statische Parameter sollten sich während der Simulation eines Systems im Gegensatz zu dynamischen nicht ändern.

Zunächst ist die Anzahl der Teilchen im System, im Folgenden N , zu nennen. Sie ist eine statische Größe, d.h. N sollte während der gesamten Simulation konstant bleiben, da sonst eine Änderung in der Gesamtenergie E_{tot} des Systems auftreten würde, was bei abgeschlossenen Systemen nicht auftreten sollte.

Ein weiterer statischer Parameter ist die mittlere Dichte ρ des Systems. Sie gibt an, wieviele Teilchen pro Volumeneinheit sich im System befinden.

Wie bereits gesehen, ist auch die Gesamtenergie E_{tot} des Systems ebenfalls ein statischer Parameter, denn sie sollte erhalten bleiben. Die Energie wird in Joule ($[J]$) gemessen.

Als erste dynamische Größe eines Teilchensystems ist die kinetische Energie E_{kin} zu erwähnen. Sie hängt von der Geschwindigkeit und der Masse der Teilchen im System ab und ist definiert als

$$E_{kin} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \cdot \mathbf{v}_i^2.$$

Sie wird, da es sich um eine Energie handelt, in $[J]$ gemessen.

Proportional zu dieser Größe ist die Temperatur T des Systems.

Der allgemeine physikalische Zusammenhang zwischen E_{kin} und T ist gegeben durch [5]:

$$E_{kin} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \cdot \mathbf{v}_i^2 = \frac{f}{2} k_B T \quad (2.22)$$

Das bedeutet:

$$T = \frac{1}{fk_B} \sum_{i=1}^N m_i \cdot \mathbf{v}_i^2 \quad (2.23)$$

Dabei ist f die Anzahl der Freiheitsgrade in Gl.(2.22).

Je nachdem, welches System simuliert wird, besitzt E_{kin} eine andere Form und damit ist die Anzahl der Freiheitsgrade nicht für jedes System gleich.

Beispielsweise besitzt ein starres nichtlineares Modell (z.B. SPC/E Wasser [6]) drei Translations- und drei Rotationsfreiheitsgrade.

Im Rahmen der in dieser Arbeit durchgeführten Modellierungen ist $f = dN$ bei einem System der Dimension d , denn es existieren in Gl.(2.22) dN Freiheitsgrade für die Geschwindigkeiten der Teilchen. D.h.

$$T = \frac{1}{dNk_B} \sum_{i=1}^N m_i \cdot \mathbf{v}_i^2 \quad (2.24)$$

Der nächste dynamische Parameter ist die potentielle Energie E_{pot} , die von den Positionen der Teilchen abhängt. Sie wird bei Systemen, in denen nur paarweise Wechselwirkungen modelliert werden, folgendermaßen ermittelt (siehe auch Gl.(2.10) auf S. 11):

$$E_{pot} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N U(r_{ij})$$

Auch die Ortskoordinaten \mathbf{x}_i und Geschwindigkeiten \mathbf{v}_i der Teilchen $i = 1, \dots, N$, sowie die auf sie wirkenden Kräfte \mathbf{F}_i sind dynamische Parameter eines physikalischen Systems. Die Kraft auf ein Teilchen i wird nach Gl.(2.9) definiert als:

$$\mathbf{F}_{ij} = -\nabla_{\mathbf{x}_i} U(r_{ij})$$

Bei Benutzung des Lennard-Jones-Potentials ist also (vergl. Gl.(2.19)):

$$\mathbf{F}_{ij} = 24\varepsilon \left(2 \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right) \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2}$$

2.2.4 Reduzierte Systemgrößen

Die in einer MD-Simulation auftretenden Systemgrößen besitzen die Eigenschaft, dass sie in sogenannte reduzierte Größen umskaliert werden können [7].

Der Vorteil eines in reduzierten Größen gerechneten Systems ist, dass damit allgemeinere Ergebnisse erzielt werden können, die unabhängig von der Masse m und dem Durchmesser σ der Teilchen, sowie von der Stärke ε der gegenseitigen Abstoßung der Teilchen sind. Die konkrete Wahl von m, σ und ε bedeutet die Simulation eines konkreten Stoffes, z.B. einer konkreten Flüssigkeit. Bei reduziert gerechneten Größen gelten die Ergebnisse in Bezug auf dieses Beispiel allgemein für mehrere Flüssigkeiten und müssen zur Konkretisierung nur entsprechend skaliert werden.

Wie die einzelnen Größen (z.B. Orte, Temperatur, Potential, usw.) skaliert werden, ist aus [7] zu entnehmen.

2.3 Integration der klassischen Bewegungsgleichungen

Wie bereits in Kap. 1 kurz erwähnt wurde, ist es für eine MD-Simulation notwendig, die Lösung der klassischen Bewegungsgleichungen Gl.(2.11) mittels geeigneter numerischer Verfahren anzunähern, da Gl.(2.11) für Drei- und Mehrteilchensysteme nicht mehr exakt lösbar ist. Diese numerischen Verfahren werden auch Integratoren genannt.

Ein Integrator ist ein numerisches, auf dem Rechner implementierbares Verfahren, das Systeme von Differentialgleichungen näherungsweise lösen kann.

In der Molekulardynamik wird ein Integrator² verwendet, um aus dem gegebenen Ort $\mathbf{x}(t)$, der gegebenen Geschwindigkeit $\mathbf{v}(t)$ eines Teilchens und aus der auf das Teilchen einwirkenden

²In diesem Kapitel werden die Begriffe Integrator, Algorithmus und Verfahren synonym verwendet.

Kraft $\mathbf{F}(t)$ zum Zeitpunkt t dessen Ort $\mathbf{x}(t+h)$ und Geschwindigkeit $\mathbf{v}(t+h)$ zum nächsten Zeitpunkt $t+h$ zu bestimmen. h ist dabei eine fest gewählte Schrittweite. Gl.(2.11) stellt die zu lösende Differentialgleichung dar.

Es gibt explizite und implizite Integratoren. Explizite Integratoren sind von der Form

$$\begin{aligned}\mathbf{x}(t+h) &= \mathbf{x}(t) + h \cdot f(\mathbf{x}(t), \mathbf{v}(t)) \\ \mathbf{v}(t+h) &= \mathbf{v}(t) + h \cdot g(\mathbf{x}(t), \mathbf{v}(t))\end{aligned}\tag{2.25}$$

während implizite von der Form

$$\begin{aligned}\mathbf{x}(t+h) &= \mathbf{x}(t) + h \cdot f(\mathbf{x}(t+h), \mathbf{v}(t+h)) \\ \mathbf{v}(t+h) &= \mathbf{v}(t) + h \cdot g(\mathbf{x}(t+h), \mathbf{v}(t+h))\end{aligned}\tag{2.26}$$

sind.

Da bei impliziten Integratoren die rechte Seite der Gleichung vom Ort und/oder Geschwindigkeit des noch zu bestimmenden Zeitpunktes abhängt, können die Daten für den neuen Zeitpunkt nicht direkt bestimmt werden.

Eventuell lassen sich solche Integratoren aber iterativ lösen, wenn sie den Banach'schen Fixpunktsatz erfüllen. Iteratives Lösen bedeutet, dass die neuen Ortskoordinaten bzw. die neuen Geschwindigkeiten der Teilchen zum Zeitpunkt $t+h$ schrittweise angenähert werden, d.h. im i -ten Iterationsschritt wird für Gleichung Gl.(2.26) folgendes ausgeführt:

$$\begin{aligned}\mathbf{x}_{i+1}(t+h) &= \mathbf{x}(t) + h \cdot f(\mathbf{x}_i(t+h), \mathbf{v}_i(t+h)) \\ \mathbf{v}_{i+1}(t+h) &= \mathbf{v}(t) + h \cdot g(\mathbf{x}_i(t+h), \mathbf{v}_i(t+h))\end{aligned}\tag{2.27}$$

Dabei werden Orte und Geschwindigkeiten so lange iteriert, bis ein Abbruchkriterium mit folgender Definition erfüllt ist:

$$\|\mathbf{x}_{i+1}(t+h) - \mathbf{x}_i(t+h)\|_2 < \varepsilon \quad \text{und} \quad \|\mathbf{v}_{i+1}(t+h) - \mathbf{v}_i(t+h)\|_2 < \varepsilon\tag{2.28}$$

Je kleiner ε , desto genauer werden Orte und Geschwindigkeiten zum neuen Zeitpunkt bestimmt, allerdings werden auch mehr Iterationen benötigt, womit sich die Laufzeit der Simulation erhöht.

Um eine Modellierung nahe der physikalischen Realität zu gewährleisten, sollte ein Integrator möglichst alle mathematischen und physikalischen Eigenschaften der exakten Lösung der klassischen Bewegungsgleichungen Gl.(2.11) beinhalten, d.h. er sollte symplektisch, zeitreversibel, sowie energie- und impulserhaltend sein. Außerdem sollte er numerische Merkmale wie gute Genauigkeit und Stabilität aufweisen. Im folgenden Unterkapitel werden diese Eigenschaften genauer erklärt.

Schließlich sollte ein Propagationsschritt mit Hilfe des Integrators möglichst schnell auf dem Rechner durchzuführen sein. Der Grund hierfür wird ebenfalls im folgenden Unterkapitel genannt.

2.3.1 Anforderungen an einen Integrator

Um die erste Eigenschaft, die sogenannte Symplektizität, zu verstehen, werden hier zunächst der Phasenraum und die Phasenraumdichte eingeführt.

Phasenraum

Der Phasenraum Γ ist ein $2 \cdot N \cdot d$ -dimensionaler Raum (d : Dimension des Teilchensystems), der von den Orten und Impulsen bzw. Geschwindigkeiten der einzelnen Teilchen im System aufgespannt wird:

$$\Gamma = \Gamma(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \Gamma(\mathbf{p}, \mathbf{x})$$

Phasenraumdichte

Die Phasenraumdichte $\rho(\mathbf{p}, \mathbf{x})$ gibt ein Gewicht (eine Wahrscheinlichkeit) dafür an, dass ein Teilchensystem an einen Punkt (\mathbf{p}, \mathbf{x}) im Phasenraum gelangt.

Die erste Anforderung an einen Integrator ist, dass er symplektisch ist, d.h., dass die zeitliche Ableitung der Phasenraumdichte verschwinden muss:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{x}} \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial t} + \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{p}} \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial t} = \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{x}} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}} - \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{p}} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{x}} = 0 \quad (2.29)$$

Wie man überprüft, ob ein Integrator symplektisch ist, wird beispielhaft im Anhang A.1 erläutert.

Zweitens sollte der Integrator eine ausreichend gute Genauigkeit haben, d.h. der Fehler, der in jedem Integrationsschritt von einem Zeitpunkt t zum nächsten Zeitpunkt $t + h$ durch die Approximation der exakten Lösung von Gl.(2.11) gemacht wird, muss klein genug sein. Anders gesagt heißt das, die Konsistenzordnung des Integrators muss möglichst groß sein.

Eine gute Stabilität ist für die Anwendbarkeit eines Integrators ebenfalls notwendig. Wird einmal mit genauen Eingangsdaten und ein zweites Mal mit denselben Daten, jedoch leicht gestört, gerechnet, sollte die Abweichung zwischen den beiden Lösungen bei etwas stärkerer Störung der Eingangsdaten, nicht sprunghaft ansteigen.

Mathematisch gesprochen heißt das, die Lösung des Integrators sollte stetig von den Eingangsdaten abhängen.

Außerdem müssen für eine physikalisch korrekte Simulation der Energie- und Impulserhaltungssatz eingehalten werden, d.h. durch die Integration dürfen sich die Gesamtenergie E_{tot} und der Gesamtimpuls \mathbf{P} in einem Teilchensystem nicht ändern.

Desweiteren sollte ein Integrator zeitreversibel sein, da die klassische Mechanik (Gl.(2.11)) diese Eigenschaft besitzt. Zeitreversibilität bedeutet, dass beim Rechnen in die Zukunft und anschließend Zurückrechnen in die Vergangenheit zu jedem Zeitpunkt des Rückwärtsrechnens dieselben Teilchenposition und -geschwindigkeiten vorherrschen sollten, die bei der Hinrechnung zu diesem Zeitpunkt auftraten.

Mathematisch gesprochen heißt das, wenn eine Simulation mit $\mathbf{x}(0)$ und $\mathbf{v}(0)$ startet, $2n_t$ Zeitschritte läuft und ab der Hälfte der Zeit, also ab dem n_t -ten Zeitpunkt wieder zurückgerechnet wird, dann muss gelten:

$$\begin{aligned} \mathbf{x}(n_t - k) &= \mathbf{x}(n_t + k) \\ \mathbf{v}(n_t - k) &= \mathbf{v}(n_t + k) \end{aligned} \quad \text{für } k = 1, \dots, n_t \quad (2.30)$$

Als weitere Eigenschaft eines geeigneten Integrators ist die Stabilität für möglichst große Zeitschritte zu nennen. Diese sollte erfüllt sein, damit die simulierte Zeitspanne so groß wie möglich gezogen werden kann und das Phasenraumvolumen möglichst groß abgetastet werden kann.

Zu große Zeitschritte führen jedoch dazu, dass die Simulation physikalisch unbrauchbare Ergebnisse liefert, weil es bei einer Propagation des Systems um ein zu großes h passieren könnte, dass im jetzigen Zeitschritt sich zwei Teilchen sehr nahe sind, aufeinander zu bewegen und sich eigentlich physikalisch nicht mehr sehr viel näher kommen können, weil sie sich dann gegenseitig abstoßen. Durch den zu großen Zeitschritt wird aber das eine Teilchen noch viel näher an das andere bewegt. Daraus resultiert im nächsten Zeitschritt eine sehr große Kraft, die auf beide Teilchen wirkt und die Teilchen erhalten eine sehr hohe Geschwindigkeit, mit der sie auseinanderfliegen. Dabei stoßen sie sich eventuell mit anderen Teilchen, ebenfalls wieder aus zu geringer Distanz, und die nächsten Teilchen fangen an, sich sehr schnell zu bewegen. Dies setzt sich kettenreaktionsartig auf alle anderen Teilchen fort. Irgendwann fliegen alle Teilchen mit ungeheuer großen Geschwindigkeiten auseinander und das System “explodiert”.

Schließlich sollte der Rechenaufwand für den Propagationsschritt minimal sein. Die Berechnung der Kraft \mathbf{F} zum aktuellen Zeitpunkt, die für den Integrator benötigt wird (siehe Gl.(2.11)), nimmt oftmals 95% der gesamten Simulationslaufzeit in Anspruch (vergl. Kap. 2.2.2).

Im folgenden Unterkapitel werden verschiedene Integratoren hergeleitet. In Kap. 3 wird gezeigt, dass diese nicht alle physikalischen und mathematischen Eigenschaften eines guten Integrators erfüllen. Es werden jedoch verschiedene Techniken vorgestellt, wie die Integratoren verändert werden können, damit sie diese Eigenschaften erfüllen.

2.3.2 Herleitung einiger Integratoren

In diesem Unterkapitel werden einige Integratoren eingeführt und deren mathematische Herleitung skizziert. Einige dieser Integratoren werden dann in Kap. 3.1 näher auf die in Kap. 2.3.1 genannten mathematischen und physikalischen Eigenschaften untersucht.

Die erste Aufgabe besteht darin, die Fkt. $f(t) := \begin{pmatrix} x(t) \\ v(t) \end{pmatrix}$ zu finden, die die Differentialgleichung Gl.(2.11) erfüllt.

$f(t)$ ist dann die exakte Lösung von Gl.(2.11).

Es ist jedoch so, dass $f(t)$ für Drei- und Mehrteilchensysteme nicht mehr exakt bestimmt werden kann und so versucht man, $f(t)$ numerisch an diskreten Stellen $t = 0$, $t = h$, $t = 2h$, usw. zu bestimmen, wobei die Anfangswerte $f(0) = \begin{pmatrix} x(0) \\ v(0) \end{pmatrix}$ vorgegeben sind. h ist dabei die gewählte Schrittweite.

Die intuitivste Methode, f an der Stelle $t+h$ näherungsweise auszuwerten, wenn $f(t)$ gegeben ist, ist die Taylor-Entwicklung:

$$f(t+h) = f(t) + h \cdot \dot{f}(t) + \frac{h^2}{2} \cdot \ddot{f}(t) + \frac{h^3}{6} \cdot \dddot{f}(t) + \dots \quad (2.31)$$

Wird die Entwicklung nach dem linearen Glied abgebrochen, folgt daraus:

$$\dot{f}(t) = \frac{f(t+h) - f(t)}{h} + \mathcal{O}(h) \quad (2.32)$$

Wird diese diskrete Approximation der ersten Ableitung jeweils auf die Orts- und die Geschwindigkeitsableitung $\dot{\mathbf{x}}$ bzw. $\dot{\mathbf{v}}$ in Gl.(2.11) angewandt, so folgt:

$$\begin{aligned} \mathbf{x}(t+h) &= \mathbf{x}(t) + h \cdot \mathbf{v}(t) \\ \mathbf{v}(t+h) &= \mathbf{v}(t) + h \cdot \frac{\mathbf{F}(t)}{m} \end{aligned} \quad (2.33)$$

Gl.(2.33) ist der sogenannte explizite Euler-Integrator (kurz: EE-Integrator). Aus der Taylor-Entwicklung folgt, dass er Konsistenzordnung 1 hat.

Wird die rechte Seite von Gl.(2.33) statt an der bekannten Stelle t an der noch unbekannt Stelle $t+h$ ausgewertet, folgt daraus der implizite Euler-Integrator (kurz: IE-Integrator), ebenfalls mit Konsistenzordnung 1:

$$\begin{aligned} \mathbf{x}(t+h) &= \mathbf{x}(t) + h \cdot \mathbf{v}(t+h) \\ \mathbf{v}(t+h) &= \mathbf{v}(t) + h \cdot \frac{\mathbf{F}(t+h)}{m} \end{aligned} \quad (2.34)$$

Durch eine lineare Stabilitätsanalyse [1] kann gezeigt werden, dass diese beiden Verfahren instabil sind, d.h. im Zusammenhang mit der MD, dass sie die totale Energie nicht erhalten, was noch einmal an zwei Beispielen in Kap. 3.1 verdeutlicht wird.

Da es sich bei Gl.(2.11) um ein Differentialgleichungssystem mit zwei Gleichungen handelt, existieren noch zwei weitere Möglichkeiten zur Konstruktion eines Integrators 1.Ordnung. Wenn jeweils eine Gleichung implizit und die andere explizit gerechnet wird, folgen daraus der sogenannte symplektische ortsimplicite Euler-Integrator (kurz: PSE-Integrator):

$$\begin{aligned} \mathbf{x}(t+h) &= \mathbf{x}(t) + h \cdot \mathbf{v}(t) \\ \mathbf{v}(t+h) &= \mathbf{v}(t) + h \cdot \frac{\mathbf{F}(t+h)}{m} \end{aligned} \quad (2.35)$$

bzw. der symplektische geschwindigkeitsimplizite Euler-Integrator (kurz: VSE-Integrator):

$$\begin{aligned}\mathbf{x}(t+h) &= \mathbf{x}(t) + h \cdot \mathbf{v}(t+h) \\ \mathbf{v}(t+h) &= \mathbf{v}(t) + h \cdot \frac{\mathbf{F}(t)}{m}\end{aligned}\tag{2.36}$$

Verfahrenstechnisch wird der VSE-Integrator so implementiert, dass die Geschwindigkeit $\mathbf{v}(t+h)$ zum neuen Zeitpunkt vor der neuen Position $\mathbf{x}(t+h)$ ausgewertet wird, um das Verfahren explizit lösen zu können.

Im Folgenden soll gezeigt werden, wie Verfahren höherer Konsistenzordnung erzeugt werden können.

Eine Methode dafür ist, adjungierte Verfahren miteinander zu kombinieren. Bezeichnet man mit Φ_h die Abbildung

$$\Phi_h(\mathbf{x}(t)) = \mathbf{x}(t+h)\tag{2.37}$$

so ist das adjungierte Verfahren definiert durch

$$\Phi_h \rightarrow \Phi_{-h}^{-1}\tag{2.38}$$

d.h. es wird die inverse Abbildung mit umgekehrter Zeitrichtung ausgeführt.

Am Beispiel des EE-Integrators bedeutet dies,

$$\begin{aligned}\Phi_h(\mathbf{x}(t)) = \mathbf{x}(t+h) &= \mathbf{x}(t) + h \cdot \mathbf{v}(t) \\ \Phi_h(\mathbf{v}(t)) = \mathbf{v}(t+h) &= \mathbf{v}(t) + h \cdot \frac{\mathbf{F}(t)}{m}\end{aligned}$$

wird zu

$$\begin{aligned}\Phi_{-h}^{-1}(\mathbf{x}(t+h)) = \mathbf{x}(t) &= \mathbf{x}(t+h) + h \cdot \mathbf{v}(t) \\ \Phi_{-h}^{-1}(\mathbf{v}(t+h)) = \mathbf{v}(t) &= \mathbf{v}(t+h) + h \cdot \frac{\mathbf{F}(t)}{m}\end{aligned}\tag{2.39}$$

Gl.(2.39) ist aber gerade der IE-Integrator, d.h. das adjungierte Verfahren des EE-Integrators ist der IE-Integrator und umgekehrt.

Diese Tatsache begründet auch die Nichtzeitreversibilität der beiden Integratoren. Wären sie zeitreversibel, müsste bei Umkehrung der Bewegungsrichtung wieder exakt derselbe Algorithmus resultieren, d.h. für Zeitreversibilität gilt:

$$\Phi_h = \Phi_{-h}^{-1}\tag{2.40}$$

Auf ähnliche Weise wie eben lässt sich feststellen, dass der PSE- und der VSE-Integrator adjungiert zueinander sind, d.h. sie sind ebenfalls nicht zeitreversibel.

Mit den bereits eingeführten Integratoren erhält man nun aus der Verknüpfung der jeweils zueinander adjungierten Verfahren folgende Kombinationen:

$$\begin{aligned}
\Phi_{h/2}^{EE} \circ \Phi_{h/2}^{IE} &= \Phi_h^{IM} \\
\Phi_{h/2}^{IE} \circ \Phi_{h/2}^{EE} &= \Phi_h^{IT} \\
\Phi_{h/2}^{PSE} \circ \Phi_{h/2}^{VSE} &= \Phi_h^{VV} \\
\Phi_{h/2}^{VSE} \circ \Phi_{h/2}^{PSE} &= \Phi_h^{PV}
\end{aligned} \tag{2.41}$$

Dabei werden die zueinander adjungierten Verfahren jeweils einen Halbschritt $h/2$ angewandt, um bei den resultierenden Verfahren einen ganzen Zeitschritt h fortzuschreiten.

Wie bereits oben erwähnt haben die damit abgeleiteten Integratoren eine höhere Konsistenzordnung, nämlich 2.Ordnung. Zudem sind diese Verfahren symmetrisch, d.h. das jeweils adjungierte Verfahren zu einem Integrator ist der Integrator selbst. Damit erfüllen diese Integratoren Gleichung Gl.(2.40) und sind somit zeitreversibel. Allerdings bleibt diese Zeitreversibilität bei Implementierung im Rechner nicht erhalten (siehe dazu Kap. 3.2.3).

Der IM-Integrator ist nach der sogenannten impliziten Mittelpunktsregel und der IT-Integrator nach der sogenannten impliziten Trapezregel benannt. Die beiden letzten Integratoren sind explizit und werden nach dem Physiker Loup Verlet benannt: Velocity-Verlet-Integrator (kurz: VV-Integrator) und Position-Verlet-Integrator. In der Literatur findet man für den VV-Integrator auch die Bezeichnungen Leapfrog- oder Störmer-Verfahren [1].

Zur Herleitung des IM-Integrators lauten die Halbschrittformulierungen des IE- und EE-Integrators:

$$\begin{aligned}
\mathbf{x}(t+h/2) &= \mathbf{x}(t) + \frac{h}{2} \cdot \mathbf{v}(t+h/2) \\
\mathbf{v}(t+h/2) &= \mathbf{v}(t) + \frac{h}{2} \cdot \frac{\mathbf{F}(t+h/2)}{m}
\end{aligned} \tag{2.42}$$

bzw.

$$\begin{aligned}
\mathbf{x}(t+h) &= \mathbf{x}(t+h/2) + \frac{h}{2} \cdot \mathbf{v}(t+h/2) \\
\mathbf{v}(t+h) &= \mathbf{v}(t+h/2) + \frac{h}{2} \cdot \frac{\mathbf{F}(t+h/2)}{m}
\end{aligned} \tag{2.43}$$

Nun werden die Ausdrücke $x(t+h/2)$ und $v(t+h/2)$ in Gl.(2.43) bis auf $v(t+h/2)$ in der oberen Gleichung von Gl.(2.43) durch die entsprechenden rechten Seiten von Gl.(2.42) ersetzt. Zuletzt werden Kraft und Geschwindigkeit zum Halbschritt durch

$$\mathbf{F}(t+h/2) \approx \mathbf{F}\left(\frac{\mathbf{x}(t+h) + \mathbf{x}(t)}{2}\right) \quad \text{bzw.} \quad \mathbf{v}(t+h/2) \approx \frac{\mathbf{v}(t+h) + \mathbf{v}(t)}{2} \tag{2.44}$$

angenähert.

Daraus resultiert:

$$\begin{aligned}\mathbf{x}(t+h) &= \mathbf{x}(t) + \frac{h}{2} \cdot (\mathbf{v}(t+h) + \mathbf{v}(t)) \\ \mathbf{v}(t+h) &= \mathbf{v}(t) + \frac{h}{m} \cdot \mathbf{F}\left(\frac{\mathbf{x}(t+h) + \mathbf{x}(t)}{2}\right)\end{aligned}\quad (2.45)$$

Dies ist der IM-Integrator.

Zur Herleitung des IT-Integrators lauten die Halbschrittformulierungen für den EE- bzw. IE-Integrator:

$$\begin{aligned}\mathbf{x}(t+h/2) &= \mathbf{x}(t) + \frac{h}{2} \cdot \mathbf{v}(t) \\ \mathbf{v}(t+h/2) &= \mathbf{v}(t) + \frac{h}{2} \cdot \frac{\mathbf{F}(t)}{m}\end{aligned}\quad (2.46)$$

bzw.

$$\begin{aligned}\mathbf{x}(t+h) &= \mathbf{x}(t+h/2) + \frac{h}{2} \cdot \mathbf{v}(t+h) \\ \mathbf{v}(t+h) &= \mathbf{v}(t+h/2) + \frac{h}{2} \cdot \frac{\mathbf{F}(t+h)}{m}\end{aligned}\quad (2.47)$$

Ersetzt man die Ausdrücke $\mathbf{x}(t+h/2)$ und $\mathbf{v}(t+h/2)$ in Gl.(2.47) durch die entsprechenden rechten Seiten von Gl.(2.46) erhält man den IT-Integrator:

$$\begin{aligned}\mathbf{x}(t+h) &= \mathbf{x}(t) + \frac{h}{2} \cdot (\mathbf{v}(t+h) + \mathbf{v}(t)) \\ \mathbf{v}(t+h) &= \mathbf{v}(t) + \frac{h}{2m} \cdot (\mathbf{F}(t+h) + \mathbf{F}(t))\end{aligned}\quad (2.48)$$

Die Herleitung des VV-Integrators verläuft ähnlich.

Die Halbschrittformulierungen des VSE- bzw. PSE-Integrators lauten:

$$\begin{aligned}\mathbf{v}(t+h/2) &= \mathbf{v}(t) + \frac{h}{2} \cdot \frac{\mathbf{F}(t)}{m} \\ \mathbf{x}(t+h/2) &= \mathbf{x}(t) + \frac{h}{2} \cdot \mathbf{v}(t+h/2)\end{aligned}\quad (2.49)$$

bzw.

$$\begin{aligned}\mathbf{x}(t+h) &= \mathbf{x}(t+h/2) + \frac{h}{2} \cdot \mathbf{v}(t+h/2) \\ \mathbf{v}(t+h) &= \mathbf{v}(t+h/2) + \frac{h}{2} \cdot \frac{\mathbf{F}(t+h)}{m}\end{aligned}\quad (2.50)$$

Durch Kombination von beiden Verfahren erhält man den VV-Integrator, der aus drei Gleichungen besteht, die explizit gelöst werden können:

$$\begin{aligned}
\mathbf{v}(t + h/2) &= \mathbf{v}(t) + \frac{h}{2m} \cdot \mathbf{F}(t) \\
\mathbf{x}(t + h) &= \mathbf{x}(t) + h \cdot \mathbf{v}(t + h/2) \\
\mathbf{v}(t + h) &= \mathbf{v}(t + h/2) + \frac{h}{2m} \cdot \mathbf{F}(t + h)
\end{aligned}
\tag{2.51}$$

Die bisherigen vorgestellten Verfahren sind sogenannte Einschrittverfahren, da zur Bestimmung von $f(t + h)$ immer nur der direkt vorherige Wert $f(t)$ benötigt wird.

Als letztes wird hier der sogenannte Verlet-2-Step-Integrator (kurz: V2-Integrator) hergeleitet. Er zählt zu den sogenannten Mehrschrittverfahren, wobei für die Bestimmung von $f(t + h)$ $f(t)$ und $f(t - h)$ notwendig sind.

Ausgangspunkt ist die Taylor-Entwicklung der Ortskoordinate vorwärts und rückwärts in der Zeit, die jeweils nach dem quadratischen Term abgebrochen wird:

$$\begin{aligned}
\mathbf{x}(t + h) &= \mathbf{x}(t) + h \cdot \dot{\mathbf{x}}(t) + \frac{h^2}{2} \cdot \ddot{\mathbf{x}}(t) + \mathcal{O}(h^3) \\
\mathbf{x}(t - h) &= \mathbf{x}(t) - h \cdot \dot{\mathbf{x}}(t) + \frac{h^2}{2} \cdot \ddot{\mathbf{x}}(t) + \mathcal{O}(h^3)
\end{aligned}
\tag{2.52}$$

Beide Gleichungen addiert ergibt:

$$\Rightarrow \mathbf{x}(t + h) = 2\mathbf{x}(t) - \mathbf{x}(t - h) + h^2 \ddot{\mathbf{x}}(t) + \mathcal{O}(h^3)$$

Die Geschwindigkeiten zum Zeitpunkt t werden wegen Gl.(2.12) angenähert durch den zentralen Differenzenquotienten

$$\mathbf{v}(t) \approx \frac{\mathbf{x}(t + h) - \mathbf{x}(t - h)}{2h} \tag{2.53}$$

Mit dem 2. Newton'schen Axiom folgt dann der V2-Integrator:

$$\begin{aligned}
\mathbf{x}(t + h) &= 2\mathbf{x}(t) - \mathbf{x}(t - h) + h^2 \cdot \frac{\mathbf{F}(t)}{m} \\
\mathbf{v}(t) &= \frac{\mathbf{x}(t + h) - \mathbf{x}(t - h)}{2h}
\end{aligned}
\tag{2.54}$$

Dieses Verfahren ist explizit und hat Konsistenzordnung 2. Die Orte und die Geschwindigkeiten der Teilchen werden versetzt bestimmt und zur Bestimmung des nächsten Ortes $\mathbf{x}(t + h)$ sind die Geschwindigkeiten nicht mehr notwendig, d.h. mit Hilfe dieses Algorithmus könnte die Simulation auch ohne die Geschwindigkeitsberechnung ablaufen.

Der erste Schritt muss gesondert betrachtet werden, da zur Bestimmung von $\mathbf{x}(h)$ $\mathbf{x}(0)$ und $\mathbf{x}(-h)$ benötigt würden, $\mathbf{x}(-h)$ aber nicht existiert.

Setzt man in Gl.(2.54) $t = 0$, löst die untere Gleichung nach $\mathbf{x}(-h)$ auf und setzt den resultierenden Ausdruck für $\mathbf{x}(-h)$ in die obere Gleichung ein, so erhält man als ersten Schritt:

$$\mathbf{x}(h) = \mathbf{x}(0) + h \cdot \mathbf{v}(0) + \frac{h^2}{2m} \cdot \mathbf{F}(0) \quad (2.55)$$

Von den hier hergeleiteten symmetrischen Verfahren werden in dieser Arbeit der IT-, der VV-, und der V2-Integrator näher untersucht.

2.4 Numerische Fehler durch FP-Arithmetik

In Kap. 2.1 wurde erwähnt, dass einige physikalischen Größen eines Teilchensystems, wie z.B. die Gesamtenergie, der Gesamtimpuls oder die Gesamtkraft, während der gesamten Simulation konstant bzw. Null sein müssen. Dies ist jedoch bei der Simulation mit Floating-Point-Arithmetik (kurz: FP-Arithmetik) nur approximativ zu realisieren.

Zwar kann z.B. der Energiewert insgesamt erhalten werden, doch unterliegt er kleinen Schwankungen um einen Mittelwert.

Die Ursache hierfür liegt in der endlichen Darstellungsweise von Gleitkommazahlen (FP-Zahlen) im Rechner. Bei der FP-Arithmetik gehen bei Ausführung einer Rechenoperation auf zwei FP-Zahlen die letzten Stellen der Mantisse der Ergebniszahl verloren, d.h. es treten Rundungsfehler (*round-off-error*) und dadurch Fehler in der Gesamtrechnung auf. Dadurch sind Addition und Multiplikation nicht mehr kommutativ.

Auch beispielsweise die Gesamtkraft und der Gesamtimpuls bei Modellierung eines ruhenden Gesamtsystems sind nicht exakt Null, sondern schwanken um diesen Wert.

Da diese Rundungsfehler die physikalischen Eigenschaften einer Simulation (siehe Kap. 3.2.2 und 3.2.3) verfälschen, werden in Kap. 3.3 verschiedene Techniken zur Reduzierung des *round-off-errors* untersucht, um eine bessere Modellierung eines Teilchensystems zu erhalten.

Ein weiterer zu beachtender Punkt ist, dass eine Simulation in der Regel erst eine gewisse Anzahl Schritte laufen sollte, bevor physikalische Eigenschaften des Systems wie z.B. Geschwindigkeitskorrelationen (siehe Kap. 3.4) oder die mittlere Temperatur des Systems untersucht werden. Da zu Beginn einer Simulation die Teilchen oftmals auf einem regelmäßigen Gitter liegen (siehe Kap. 2.5), befindet sich das System am Anfang noch nicht in seiner "natürlichen" Konfiguration. Physikalisch ausgedrückt heißt das, es befindet sich noch nicht in seinem thermischen Gleichgewicht.

Die Gesamtanzahl der Teilchen im System muss während der Simulation konstant bleiben, da es sonst zu einem Gesamtenergieverlust bzw. Gesamtenergiegewinn käme.

Bei periodischen Randbedingungen wird dies dadurch gewährleistet, dass, wenn ein Teilchen an der einen Seite aus der Simulationsbox herausläuft, direkt dessen Bildteilchen auf der gegenüberliegenden Seite der Box erscheint (siehe Kap. 2.2.1).

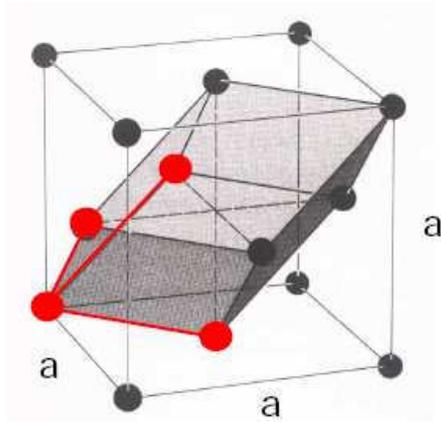


Abbildung 2.7: Darstellung des aus vier Teilchen bestehenden Einheitswürfels innerhalb eines *face-centered-cube*-Gitters. Koordinaten der Teilchen: $x_1 = (0, 0, 0)$, $x_2 = (0, a/2, a/2)$, $x_3 = (a/2, 0, a/2)$, $x_4 = (a/2, a/2, 0)$; $a = (4/\rho)^{1/3}$: Kantenlänge des Würfels

2.5 Durchführung einer MD-Simulation

In diesem Unterkapitel wird der Ablauf einer MD-Simulation schematisch aufgezeigt, nachdem zuvor noch einmal die für eine MD-Simulation notwendigen Eingangsdaten zusammengefasst und häufig verwendete Startkonfigurationen für die Teilchen aufgezeigt werden.

Die zur Simulation erforderlichen Parameter lassen sich in physikalische und simulationstechnische Parameter unterteilen.

Physikalische Informationen sind zunächst die Anzahl N aller Teilchen in der Simulationsbox, die Dimension d und die mittlere Dichte ρ des zu modellierenden Systems. Die Masse, die Anfangsorte und die Anfangsgeschwindigkeiten aller Teilchen, sowie eventuelle weitere Angaben wie Ladung oder aktuelle Ausrichtung der Teilchen bei Modellierung von Molekülen, sind weitere vorher festzulegende physikalische Parameter. Mit anderen Worten, alle im System auftretenden Freiheitsgrade müssen durch die Eingabeparameter beseitigt werden.

Die Geschwindigkeiten der Teilchen werden z.B. per gleichverteilter Zufallszahlen erzeugt. Um dabei zu gewährleisten, dass der Gesamtimpuls des Systems verschwindet, wird von jeder Geschwindigkeit eines Teilchens die mittlere Geschwindigkeit im System abgezogen. Die mittlere Geschwindigkeit ist der Mittelwert aller Teilchengeschwindigkeiten.

Häufig werden die Teilchen zu Beginn einer Simulation, sofern keine experimentellen Eingabedaten vorhanden sind, in einem regelmäßigen Gitter angeordnet, z.B. in einem Rechteckgitter oder in einem sogenannten *face-centered-cube*-Gitter (kurz: fcc-Gitter).

Mit Hilfe dieses Gitters können besonders dichte Systeme (also Flüssigkeiten) gut modelliert werden, da durch dieses Gitter die dichteste Kugelpackung erzeugt wird.

Das Gitter ist dreidimensional und wird folgendermaßen konstruiert:

- Erstellen eines Einheitswürfels mit vier Teilchen, deren Koordinaten $x_1 = (0, 0, 0)$, $x_2 = (0, a/2, a/2)$, $x_3 = (a/2, 0, a/2)$ und $x_4 = (a/2, a/2, 0)$ sind (siehe Abb. 2.7 auf S.31).
 - Verschieben des Einheitswürfels um $\mathbf{n}a$, wobei $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$ und $n_\alpha \in [0, (\frac{N}{4})^{1/3}]$. Hierdurch wird die Simulationsbox vollständig durch ein regelmäßiges Gitter aufgebaut.
- $a = (4/\rho)^{1/3}$: Kantenlänge des Einheitswürfels

Zu den simulationstechnischen Angaben zählen der zu verwendende Integrator, die zu simulierende Zeitschrittweite h , die Anzahl n_t durchzuführender Zeitschritte, bei impliziten Integratoren die Güte ε des Abbruchkriteriums (siehe Kap. 2.3), sowie bei statistisch zu ermittelnden Größen wie z.B. Abweichungen zwischen zwei Systemen (siehe Kap. 3.2) oder Geschwindigkeitskorrelationen (siehe Kap. 3.4) die zur Mittelung der Daten benötigte Anzahl durchzuführender Simulationsläufe.

Mit diesen Startinformationen, dem vordefinierten Wechselwirkungspotential (siehe Kap. 2.2.2) und einem Integrator (siehe Kap. 2.3) kann nun die Simulation gestartet werden. Dabei wird die nun vorgestellte Vorgehensweise in jedem Simulationsschritt wiederholt.

Zunächst werden mit Hilfe der momentanen Teilchenpositionen die zugehörigen Kräfte auf die einzelnen Teilchen, die Gesamtkraft und die potentielle Energie im System ermittelt. Für die Berechnung der Einzelkräfte auf die Teilchen muss dabei jedes feste Teilchen i einmal mit allen anderen Teilchen j aus dem System wechselwirken, sofern sich diese innerhalb der *cut-off*-Kugel von Teilchen i befinden, d.h. theoretisch müsste eine äußere Schleife über alle Teilchen $i = 1, \dots, N$ und eine innere über alle Teilchen $j = 1, \dots, N$ laufen, wobei die Fälle $j = i$ übersprungen würden und in jedem Simulationsschritt abgefragt werden müsste, ob Teilchen j in der *cut-off*-Kugel von Teilchen i liegt. Da aber die Kraftberechnung i.d.R. ca. 95% der Gesamtlaufzeit einer MD-Simulation einnimmt (siehe Kap. 2.2.2), wird versucht, so wenig Rechenaufwand wie möglich in die Kräftebestimmung zu investieren. Das dritte Newton'sche Axiom kann dabei helfen, ganze 50% der Kräfte-Rechenzeit zu sparen. Nach diesem Gesetz gilt, dass die Kraft zwischen zwei Teilchen i und j betragsmäßig gleich der Kraft zwischen

j und i ist, wobei der Kraftvektor in die entgegengesetzte Richtung zeigt (siehe Kap. 2.1). Daher reicht es, die äußere Schleife über $i = 1, \dots, N - 1$ und die innere Schleife über $j = i + 1, \dots, N$ laufen zu lassen und in jedem Iterationsschritt die Kraftbeiträge der Teilchen i und j zu dem jeweils anderen hinzu zu addieren. In jedem Schritt muss allerdings weiterhin abgefragt werden, ob Teilchen j im Wechselwirkungsbereich von Teilchen i liegt. Nur wenn dies der Fall ist, wird der Kraftbeitrag von Teilchen j zu dem bis dahin bestimmten Anteil der Gesamtkraft auf Teilchen i und der Kraftbeitrag von Teilchen i zu dem bis dahin bestimmten Anteil der Gesamtkraft auf Teilchen j mit umgekehrtem Vorzeichen addiert. Außerdem wird das herrschende Potential zwischen den beiden Teilchen zur bis dahin ermittelten potentiellen Energie des Systems hinzu addiert.

Nachdem die momentane potentielle Energie des Systems, sowie die Einzelkräfte auf die Teilchen bestimmt wurden, dienen die letzteren Daten und die vorgegebenen Teilchengeschwindigkeiten als Input für den Integrator. Dieser liefert dann als Ergebnis die Teilchengeschwindigkeiten und -positionen zum nächsten Zeitpunkt.

Kapitel 3

Untersuchung der Integratoren

In diesem Kapitel werden die in Kap. 2.3.2 genannten Integratoren auf die in Kap. 2.3.1 erwähnten Eigenschaften Genauigkeit, Energie- und Impulserhaltung, Stabilität für große Zeitschritte und Zeitreversibilität hin untersucht. Manche dieser Eigenschaften wie z.B. Zeitreversibilität sind bei den Integratoren noch nicht erfüllt, wie in Kap. 3 und 3.2 gezeigt wird. Anschließend werden in Kap. 3.3 Überlegungen angestellt, wie die Integratoren auch die fehlenden Eigenschaften erlangen können.

3.1 Prüfung der Eigenschaften

In einer ersten Beispielsimulation wird das Beispiel aus [1] aufgegriffen, das aus einem nicht-periodischen zweidimensionalen Teilchensystem mit sieben Teilchen besteht. Das Wechselwirkungspotential ist das LJ-Potential und der verwendete Zeitschritt ist $h = 1[fs]$. Es werden $n_t = 10000$ Zeitschritte gerechnet. Die Startkonfiguration ist bei diesem Beispiel so konzipiert, dass sich das System direkt zu Beginn in seinem thermischen Gleichgewicht befindet[1]. Zur Simulation wird eine 64Bit-FP-Arithmetik verwendet.

Startgeschwindigkeiten und -positionen der Teilchen

Teilchen-Nr.	1	2	3	4	5	6	7
Position $x_0[nm]$	0.00	0.02	0.34	0.36	-0.02	-0.35	-0.31
	0.00	0.39	0.17	-0.21	-0.40	-0.16	0.21
Geschw. $v_0[nm/ns]$	-30	50	-70	90	80	-40	-80
	-20	-90	-60	40	90	100	-60

Die mittlere Gesamtenergie $E_{tot} = -1260.2K \cdot k_B[J]$ sollte erhalten bleiben.

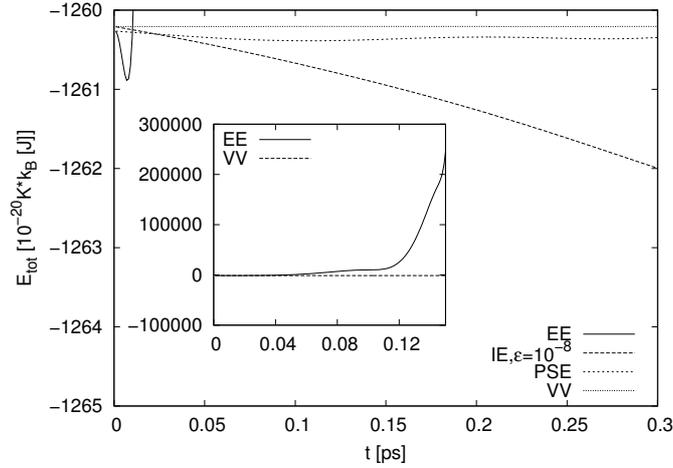


Abbildung 3.1: Verlauf der totalen Energie für unterschiedliche Integratoren bei einem Zeitschritt von $h = 1[fs]$ für das zweidimensionale Beispielsystem von sieben Teilchen aus [1]. Abbruchkriterium des IE-Integrators (siehe Gl.(2.28) auf S.22): $\varepsilon = 10^{-8}$. Außenbild: Kurzzeitverhalten des EE- und IE-Integrators. Innenbild: Langzeitverhalten des EE-Integrators.

Abb. 3.1 zeigt, dass die totale Energie E_{tot} sowohl beim expliziten EE-Integrator als auch beim IE-Integrator nicht erhalten bleibt. Beim EE-Integrator steigt sie stark an und beim IE-Integrator sinkt sie ab, wobei das Ansteigen beim expliziten Integrator deutlich schneller ist als das Absinken beim impliziten Integrator.

In Abb. 3.2 auf S.35 ist zu erkennen, dass bei Verwendung der anderen genannten Integratoren E_{tot} im Mittel erhalten bleibt. Damit erfüllen diese eine Grundvoraussetzung für eine physikalisch korrekte Simulation. Exakt kann E_{tot} nicht erhalten bleiben wegen der FP-Arithmetik im Rechner (siehe Kap. 2.4).

Im Gegensatz zum IE- und EE-Integrator sind also die symplektischen Euler-Integratoren (PSE- und VSE-Integrator) energierhaltend.

Weiter ist zu sehen, dass die Schwankungen um den Mittelwert, je nachdem welcher Integrator verwendet wird, unterschiedlich groß sind.

Dies ist nur ein erstes einfaches Beispiel für eine molekulardynamische Simulation. Oftmals werden aber periodische Systeme im dreidimensionalen Raum mit sehr viel mehr Teilchen untersucht ($N > 10^5$). Deswegen und um zu verdeutlichen, dass die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse auch für größere Teilchensysteme eine Rolle spielen, werden die weiteren Untersuchungen anhand größerer periodischer Teilchensysteme durchgeführt.

Da sich qualitativ jedoch kein Unterschied zu sehr großen Systemen zeigt, soll im Folgenden ein noch überschaubares periodisches System mit $N = 108$ Teilchen im dreidimensionalen Raum betrachtet werden. Dabei ist die mittlere Dichte $\rho = 0.01/\text{\AA}^3$. Die Anfangskonfiguration besteht aus einem fcc-Gitter und es werden $n_t = 10000$ Zeitschritte simuliert, nachdem zuvor 2500 Schritte durchgeführt wurden, damit sich das System equilibrieren kann.

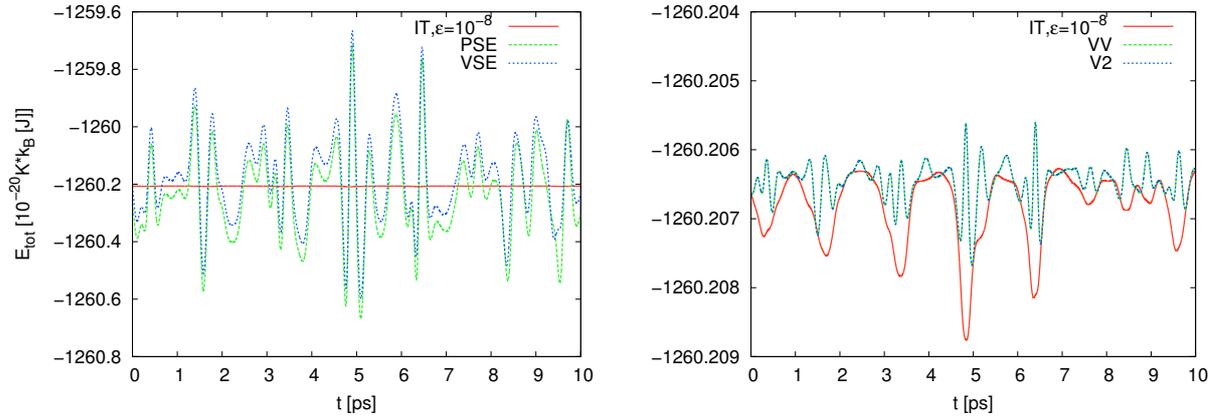


Abbildung 3.2: Verlauf der totalen Energie für alle Integratoren außer dem EE- und IE-Integrator bei einem Zeitschritt von $h = 1[fs]$ für das zweidimensionale Beispielsystem von sieben Teilchen aus [1]. Abbruchkriterium des IT-Integrators: $\varepsilon = 10^{-8}$. Linkes Bild: Verhalten des PSE- und VSE-Integrators. Rechtes Bild: Verhalten der übrigen Integratoren (Vergrößerung des linken Bildes)

Als Potential wird wieder das LJ-Potential verwendet und die Simulation wird mit dem VV-Integrator durchgeführt. Zur Simulation wird wieder die 64Bit-FP-Arithmetik verwendet. Da hier ein periodisches System simuliert wird, wird ein *cut-off*-Radius von $r_{cut} = 2.5\sigma$ eingeführt und die *minimum-image-convention* berücksichtigt.

Die Parameter σ und ε werden hier und im Verlauf der weiteren Arbeit beispielhaft für Argon gewählt:

$$\sigma = 3.41[\text{\AA}] \text{ und } \varepsilon = 119.8K \cdot k_B[J]$$

Abb. 3.3 auf S.36 zeigt ein anfängliches Absinken der Gesamtenergie E_{tot} im System während der Equilibrierungsphase, was physikalisch nicht richtig sein kann.

E_{tot} sollte von Anfang an konstant sein, da während der Simulation weder Energie von außen in das System hinein noch von innen aus dem System hinaus geführt wird.

Außerdem ist zu erkennen, dass E_{tot} auch nach der Equilibrierung abgesehen von numerischen Fluktuationen starke Schwankungen um den Mittelwert aufweist. Dasselbe Ergebnis wie bei Verwendung des VV-Integrators liefern auch die anderen symmetrischen Integratoren.

Die Ursache für diesen Effekt liegt in der Sprungstelle des LJ-Potentials bei $r = r_{cut} = 2.5\sigma$ (siehe Abb. 2.5 in Kap. 2.2.2).

Jedes Teilchen hat zu Beginn aufgrund der Gitterstruktur, der Dichte ρ und des gewählten r_{cut} 18 Nachbarn. Durch die anfängliche Lage besitzen die Teilchen eine anziehende Kraft auf ihre nächsten Nachbarn und werden beschleunigt. Dabei gelangen für ein festes Teilchen i andere umliegende Teilchen in dessen *cut-off*-Kugel, d.h. die Anzahl der Nachbarn wächst in den ersten Zeitschritten an. Befindet sich nun ein Teilchen j beim Übergang in die *cut-off*-Kugel von i , hat es eine gewisse Geschwindigkeit, die zur kinetischen Energie des Systems

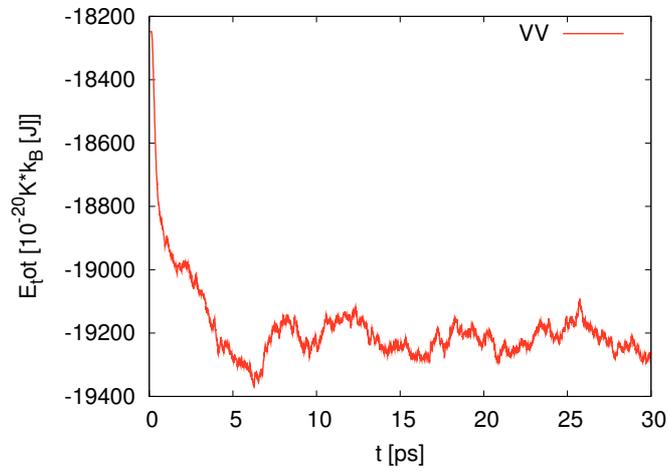


Abbildung 3.3: Verlauf der Gesamtenergie in einem dreidimensionalen periodischen System mit $N = 108$ Teilchen und mittlerer Dichte $\rho = 0.01/\text{\AA}^3$ beim VV-Integrator während und nach der Equilibrierungsphase bei Verwendung des LJ-Potentials. Zeitschritt: $h = 10[fs]$

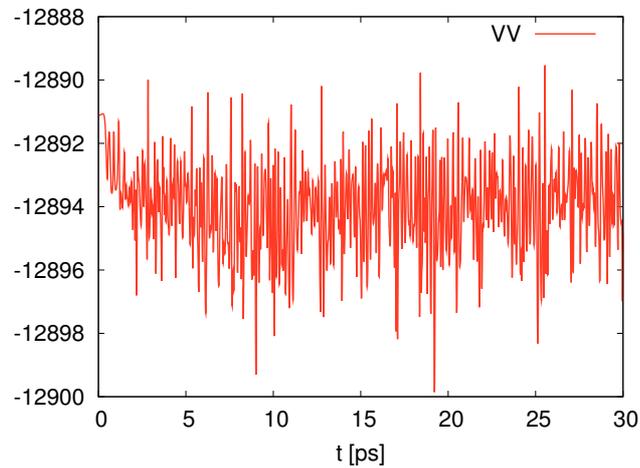


Abbildung 3.4: Verlauf der Gesamtenergie in einem dreidimensionalen periodischen System mit $N = 108$ Teilchen und mittlerer Dichte $\rho = 0.01/\text{\AA}^3$ beim VV-Integrator während und nach der Equilibrierungsphase bei Verwendung des LJ-shf-Potentials. Zeitschritt: $h = 10[fs]$

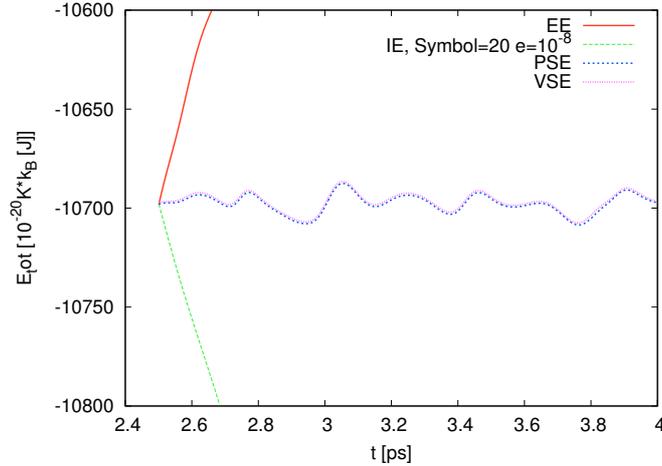


Abbildung 3.5: Verlauf der Gesamtenergie in einem dreidimensionalen periodischen System mit $N = 108$ Teilchen und mittlerer Dichte $\rho = 0.01/\text{\AA}^3$ beim EE- und IE-Integrator bei Verwendung des LJ-shf-Potentials. Zeitschritt: $h = 1[\text{fs}]$

beiträgt. Das Potential und damit der Beitrag zur potentiellen Energie des Systems ist Null. Im nächsten Schritt ist die Geschwindigkeit nicht sehr viel größer geworden, aber durch den “Sprung” im Potential herrscht nun ein merklich von Null verschiedenes Potential zwischen i und j . Dieser Sprung kann sozusagen in diesem einen Schritt nicht direkt dadurch kompensiert werden, dass die kinetische Energie des Systems angepasst wird.

Weil aber $E_{tot} = E_{pot} + E_{kin}$ gilt (siehe Gl.(2.3) auf S.10), fällt dadurch die Gesamtenergie des Systems ab.

Wird anstatt des einfachen LJ-Potentials das LJ-shf-potential (siehe Abb. 2.6 auf S.19) verwendet, ist dieser Fehler behoben, was in Abb. 3.4 auf S.36 gezeigt wird.

Dabei unterscheidet sich, wie aus den beiden Abbildungen zu entnehmen ist, die totale Energie im System. Die Ursache dafür ist, dass die potentielle Energie im System abhängig vom Potential bestimmt wird (siehe Gl.(2.10) auf S.11) und die totale Energie wiederum von der potentiellen Energie abhängt (siehe Gl.(2.3) auf S.10).

Weil bei Benutzung des LJ-shf-Potential der oben beschriebene Effekt beseitigt wird, wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit nur noch das LJ-shf-Potential als Wechselwirkung zwischen den Teilchen verwendet.

Im Folgenden werden nun sämtliche Integrotoren an dem oben beschriebenen System getestet, wobei wie erwähnt im weiteren Verlauf das LJ-shf-Potential verwendet wird.

Um sicher zu stellen, dass mit allen Integrotoren dasselbe physikalische System simuliert wird, wird die Temperatur im System während der Equilibrierungsphase durch einen Thermostaten auf den gleichen Wert $T = 110[\text{K}]$ eingestellt.

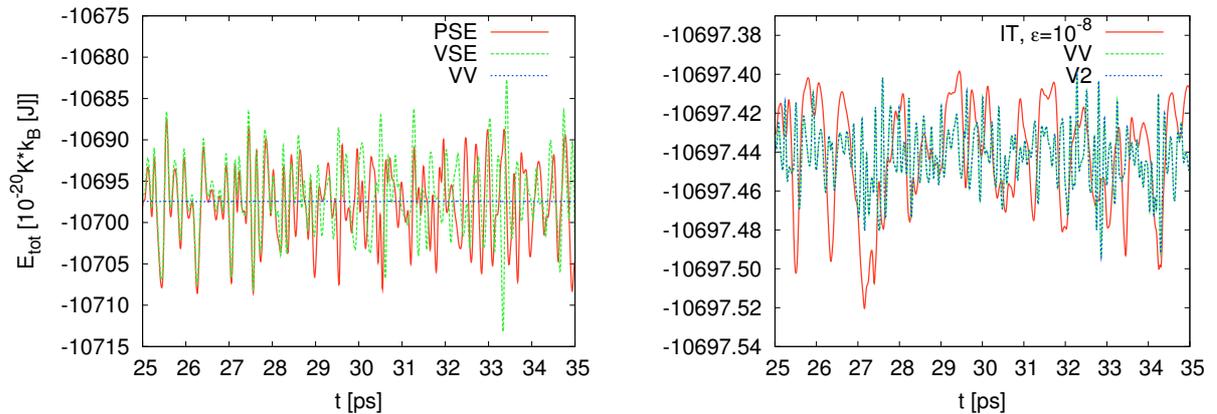


Abbildung 3.6: Verlauf der totalen Energie in einem dreidimensionalen periodischen System mit $N = 108$ Teilchen und mittlerer Dichte $\rho = 0.01/\text{\AA}^3$ für alle Integratoren bei einem Zeitschritt von $h = 1[\text{fs}]$. Abbruchkriterium des IT-Integrators: $\varepsilon = 10^{-8}$. Linkes Bild: Verhalten des PSE- und VSE-Integrators. Rechtes Bild: Verhalten der übrigen Integratoren (Vergrößerung des linken Bildes)

Abb. 3.5 auf S.37 zeigt, dass der IE- und der EE-Integrator aufgrund der Instabilität der beiden Integratoren (siehe Kap. 2.3.2) auch bei diesem System die Gesamtenergie nicht erhalten. Diese Integratoren sind also für molekulardynamische Simulationen ungeeignet ¹.

In Abb. 3.6 sind noch einmal in Anlehnung an das Eingangsbeispiel die unterschiedlich starken Schwankungen der Gesamtenergie E_{tot} um den Mittelwert bei den verschiedenen Integratoren dargestellt.

Geht man zu größeren Schrittweiten über, verstärken sich die Energieschwankungen, doch die Energie bleibt im Mittel weiter erhalten (siehe Abb. 3.7 auf S.39).

Aus Abb. 3.8 auf S.39 ist ersichtlich, dass die expliziten Integratoren bei einer Schrittweite von $h = 10[\text{fs}]$ und $h = 50[\text{fs}]$ anfangen, instabil zu werden, während der IT-Integrator die totale Energie noch gut erhält.

Bei noch größeren Zeitschritten fängt dann auch der IT-Integrator an, instabil zu werden (siehe Abb. 3.9 auf S.39).

Aus Abb. 3.10 auf S.40 ist der mittlere totale Energiewert bei verschiedenen gewählten Schrittweiten abzulesen.

¹Ab hier werden der EE- und der IE-Integrator nicht mehr erwähnt werden, und die Phrase “alle Integratoren” bezieht sich nur noch auf alle hier behandelten Integratoren außer diesen beiden.

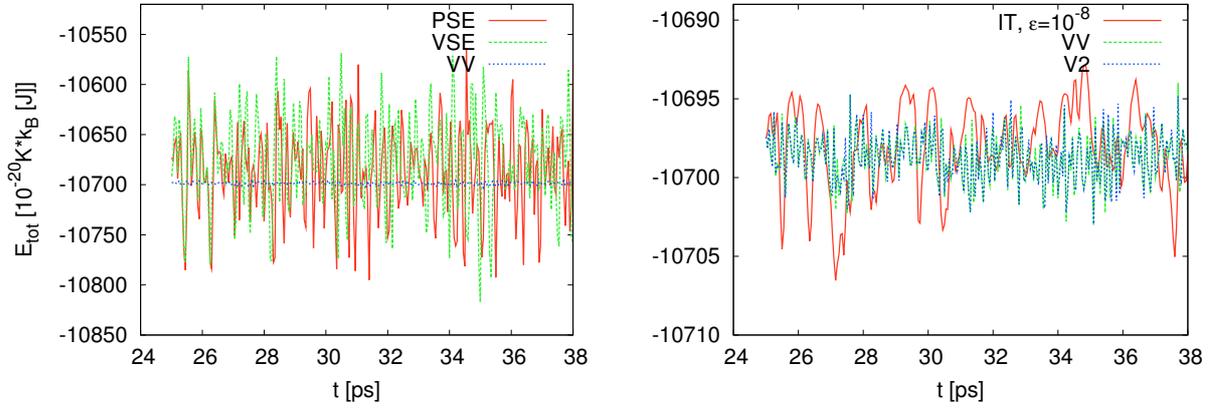


Abbildung 3.7: Verlauf der totalen Energie in einem dreidimensionalen periodischen System mit $N = 108$ Teilchen und mittlerer Dichte $\rho = 0.01/\text{\AA}^3$ für alle Integratoren bei einem Zeitschritt von $h = 10[\text{fs}]$. Abbruchkriterium des IT-Integrators: $\epsilon = 10^{-8}$. Linkes Bild: Verhalten des PSE- und VSE-Integrators. Rechtes Bild: Verhalten der übrigen Integratoren (Vergrößerung des linken Bildes)

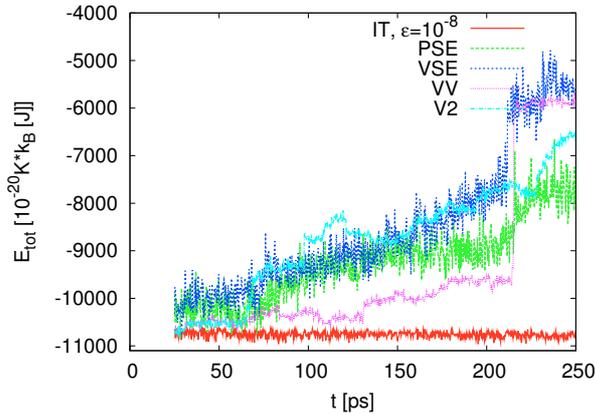


Abbildung 3.8: Verlauf der totalen Energie in einem dreidimensionalen periodischen System mit $N = 108$ Teilchen und mittlerer Dichte $\rho = 0.01/\text{\AA}^3$ für alle Integratoren bei einem Zeitschritt von $h = 50[\text{fs}]$. Abbruchkriterium des IT-Integrators: $\epsilon = 10^{-8}$.

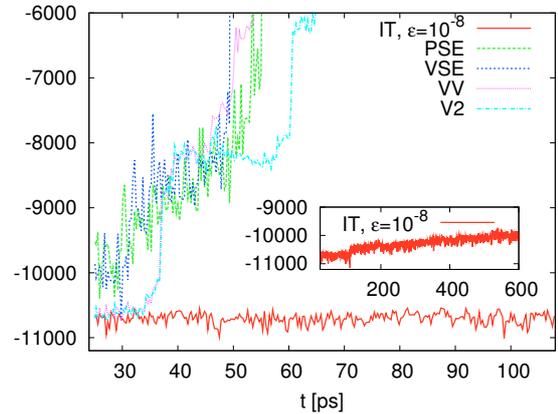


Abbildung 3.9: Verlauf der totalen Energie in einem dreidimensionalen periodischen System mit $N = 108$ Teilchen und mittlerer Dichte $\rho = 0.01/\text{\AA}^3$ für alle Integratoren bei einem Zeitschritt von $h = 60[\text{fs}]$. Abbruchkriterium des IT-Integrators: $\epsilon = 10^{-8}$.

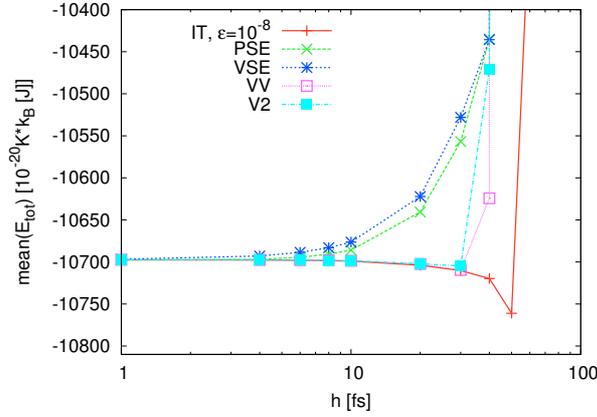


Abbildung 3.10: Mittlere Gesamtenergie in einem dreidimensionalen periodischen System mit $N = 108$ Teilchen und mittlerer Dichte $\rho = 0.01/\text{\AA}^3$ für alle Integratoren und unterschiedliche Zeitschrittweiten. Abbruchkriterium des IT-Integrators: $\varepsilon = 10^{-8}$.

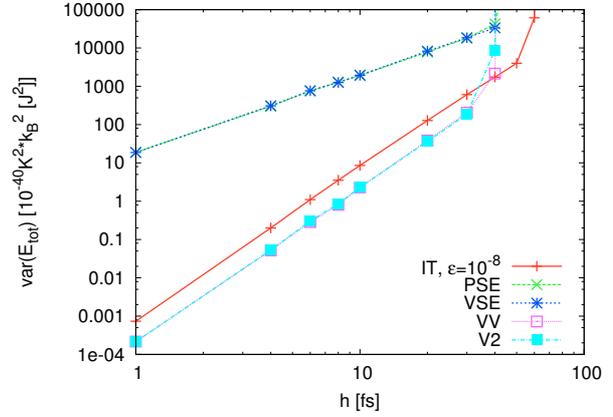


Abbildung 3.11: Varianz der Gesamtenergie in einem dreidimensionalen periodischen System mit $N = 108$ Teilchen und mittlerer Dichte $\rho = 0.01/\text{\AA}^3$ für alle Integratoren und unterschiedliche Zeitschrittweiten. Abbruchkriterium des IT-Integrators: $\varepsilon = 10^{-8}$.

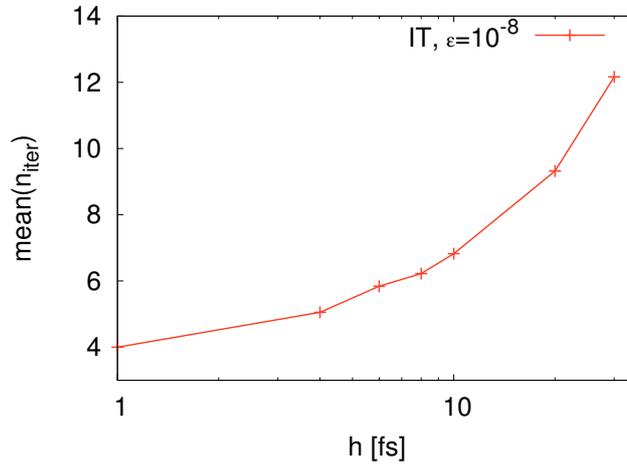


Abbildung 3.12: Mittlere Anzahl Iterationen in einem dreidimensionalen periodischen System mit $N = 108$ Teilchen und mittlerer Dichte $\rho = 0.01/\text{\AA}^3$ bei unterschiedlichen Zeitschrittweiten bei Verwendung des IT-Integrators und einem Iterationsabbruchkriterium von $\varepsilon = 10^{-8}$.

Auch hier sieht man wieder, dass bei Wahl der Schrittweite zwischen $h = 10[fs]$ und $h = 100[fs]$ der mittlere Wert der totalen Energie anfängt, von dem wirklichen abzuweichen, wobei die Integratoren mit Konsistenzordnung 2 E_{tot} bei größeren Zeitschritten noch besser erhalten als die Integratoren mit Konsistenzordnung 1.

In Abb. 3.11 auf S.40 werden die Varianzen der totalen Energie bei den in Abb. 3.10 gewählten Schrittweiten betrachtet.

Zu sehen ist, dass der IT-Integrator bei gleicher Schrittweite im Gegensatz zum PSE- und VSE-Integrator eine geringere Varianz aufweist. Im Vergleich zu den beiden Verlet-Integratoren ist er allerdings etwas schlechter.

Beim IT-Integrator lassen sich also größere Zeitschritte bei geringeren Varianzen als beim PSE- oder VSE-Integrator rechnen. Dafür werden aber in jedem Zeitschritt unter Umständen mehrere Iterationsschritte gebraucht, um die Daten zum nächsten Zeitschritt zu ermitteln, während die expliziten Integratoren den nächsten Zeitschritt in einem Durchlauf ausrechnen.

Aus Abb. 3.12 auf S.40 ist die mittlere Anzahl Iterationen bei Verwendung des IT-Integrators zu den in den vorigen Abbildungen gewählten Zeitschritten bei einem Iterationsabbruchkriterium von $\varepsilon = 10^{-8}$ zu entnehmen.

Es interessiert nun die Frage: Wie effizient ist der IT-Integrator und wie gut simuliert er die Energieerhaltung im Gegensatz zu den anderen Integratoren?

Es interessiert also auf der einen Seite die Effizienz η mit

$$\eta = \frac{\delta t_{IT}}{\delta t_{ref} \cdot n_{iter}} \quad (3.1)$$

η wird dabei bzgl. der Varianz ermittelt.

Wenn δt_{ref} den Zeitschritt des Vergleichsintegrators darstellt, bei dessen Simulation die Gesamtenergie mit einer bestimmten Varianz Var_{ref} bestimmt wird, dann wird δt_{ref} mit dem Zeitschritt δt_{IT} des IT-Integrators verglichen, bei dessen Simulation der IT-Integrator dieselbe Varianz Var_{ref} in der Gesamtenergie aufweist. Da der IT-Integrator jedoch im Mittel n_{iter} Iterationen bei Simulation des Zeitschrittes δt_{IT} benötigt, wird η zusätzlich durch diesen Faktor geteilt.

Mit anderen Worten, η ist ein Maß dafür, wieviel größer oder kleiner die Schrittweite beim IT-Integrator gegenüber den anderen Integratoren gewählt werden kann, um eine gleich große Fluktuation in der Gesamtenergie zu erhalten und wieviele Iterationen der IT-Integrator bei dieser Schrittweite im Mittel benötigt.

Auf der anderen Seite interessiert die Güte θ der Energieerhaltung, d.h. wieviel genauer der IT-Integrator die Gesamtenergie im Gegensatz zu den anderen bei einem festen Zeitschritt erhält und wieviele Iterationen er bei diesem Zeitschritt benötigt. θ ist also für einen festen Zeitschritt definiert als:

$$\theta = \frac{Var_{ref}}{Var_{IT} \cdot n_{iter}} \quad (3.2)$$

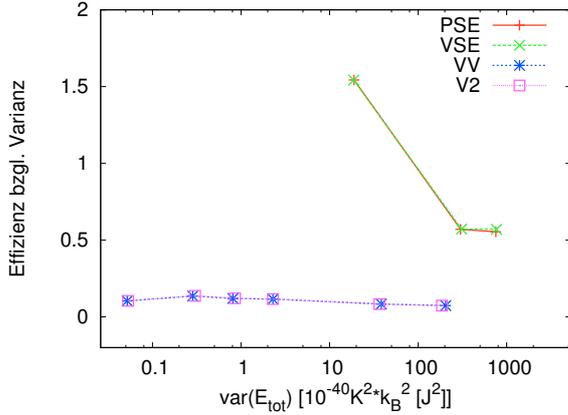


Abbildung 3.13: Effizienz η des IT-Integrators bzgl. der anderen Integratoren (näheres siehe Gl.(3.1) auf S.41)

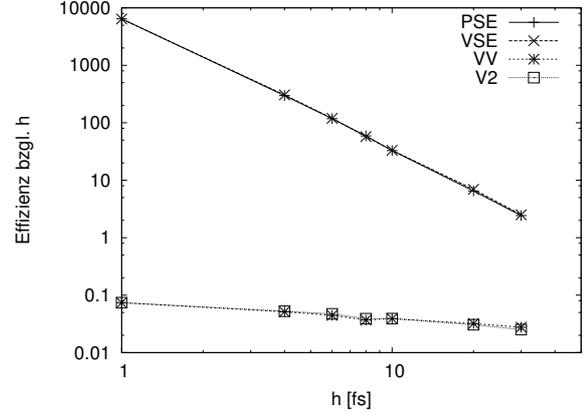


Abbildung 3.14: Güte θ der Energieerhaltung des IT-Integrators gegenüber den anderen Integratoren (näheres siehe Gl.(3.2) auf S.41)

Aus Abb. 3.13 ist ersichtlich, dass der IT-Integrator nur bei einer Varianz $var \approx 7.5 \cdot 10^{-39} K^2 \cdot k_B^2 [J^2]$ oder kleiner effizienter ist als der PSE- oder VSE-Integrator. Bei einer Varianz $var \approx 2.5 \cdot 10^{-39} K^2 \cdot k_B^2 [J^2]$ ist der IT-Integrator um einen Faktor 1.55 besser als die beiden Verfahren. Dieser Varianzwert entspricht bei diesen einem Zeitschritt von $h = 1 [fs]$ und beim IT-Integrator von $h \approx 12 [fs]$ (siehe Abb. 3.11 auf S.40). Bei gleich hoher Varianz propagiert also der IT-Integrator das Teilchensystem um einen Faktor 12 schneller.

Insgesamt stellt sich also heraus, dass der implizite Integrator effektiver als der PSE- oder VSE-Integrator, aber weniger effektiv als die Verlet-Integratoren ist.

3.2 Empfindlichkeit gegen Störungen

In diesem Unterkapitel soll verdeutlicht werden, wie sich eine Störung physikalischer oder numerischer Art auf die Propagation eines periodischen Teilchensystems auswirkt.

Dazu werden zwei periodische Teilchensysteme mit 64Bit-FP-Arithmetik propagiert, wobei deren Startkonfigurationen sich bis auf die zu betrachtende Störung entsprechen. Während der Propagation wird zu jedem Zeitschritt die mittlere quadratische Ortsabweichung $\langle \Delta^2 \rangle$ beider Systeme ermittelt:

$$\langle \Delta^2(t) \rangle := \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\mathbf{x}_i(t) - \tilde{\mathbf{x}}_i(t))^2 \quad (3.3)$$

$\mathbf{x}_i(t)$ entspricht dabei dem Ort des Teilchens i zum Zeitpunkt t im Originalsystem und $\tilde{\mathbf{x}}_i(t)$ demselben Parameter im gestörten System.

Die Anzahl der Teilchen im Originalsystem ist $N = 108$, das System ist periodisch, dreidimensional und es wird ein Cutoff-Radius $r_{cut} = 2.5\sigma$ verwendet. Die Teilchen starten von

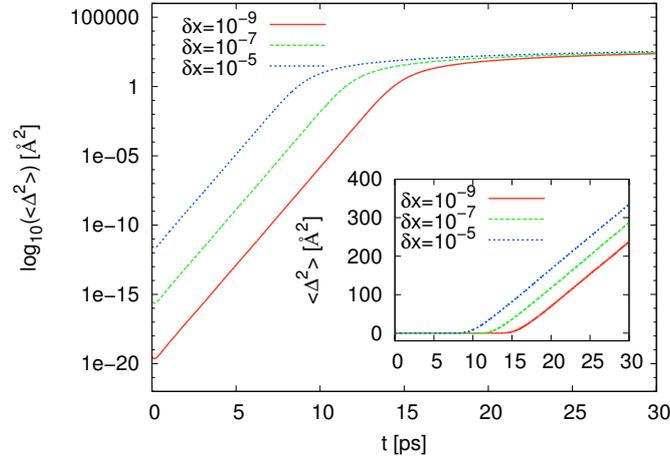


Abbildung 3.15: Mittlere quadratische Ortsabweichung $\langle \Delta^2 \rangle / 12$ in einem dreidimensionalen periodischen System mit $N = 108$ Teilchen und mittlerer Dichte $\rho = 0.01/\text{\AA}^3$ bei Verwendung des VV-Integrators und bei anfänglich unterschiedlich starker Störung δx eines Teilchens. Zeitschritt: $h = 10[\text{fs}]$. Verwendete Arithmetik: 64Bit-FP. Außenbild: Logarithmische Grafik, aus der der Lyapunov-Exponent $\lambda \approx 3.177/\text{ps}$ ablesbar ist. Innenbild: Nichtlogarithmische Grafik, aus der der Diffusionskoeffizient $D = [\text{\AA}^2/\text{ps}]$ ersichtlich ist. (näheres siehe Text)

einem fcc-Gitter mit einer mittleren Dichte von $\rho = 0.01/\text{\AA}^3$. Als Wechselwirkungspotential dient das LJ-shf-Potential und als Integrator wird der VV-Integrator verwendet. Die einzelnen Abweichungskurven werden 20-fach gemittelt und der verwendete Zeitschritt ist $h = 10[\text{fs}]$.

3.2.1 Ortsstörung um δx

Hier wird im abweichenden System zu Beginn ein Teilchen leicht um unterschiedliche Werte $\Delta_0^2 := \delta x$ in jede Koordinatenrichtung gestört.

In Abb. 3.15 ist zu erkennen, dass $\langle \Delta^2 \rangle$ zunächst exponentiell und zum Schluss linear ansteigt. Der langfristig lineare Anstieg ist charakteristisch und physikalisch korrekt (siehe Abb. 3.15 Innenbild). Er ist unabhängig von der anfänglich induzierten Störung und begründet sich in den sogenannten verallgemeinerten Einstein-Relationen [5]. Diese besagen, dass für das mittlere Ortsverschiebungsquadrat γ_x in einem dreidimensionalen Teilchensystem gilt:

$$\gamma_x(t) = \langle (\mathbf{x}(t) - \mathbf{x}(0))^2 \rangle \xrightarrow[t \rightarrow \infty]{} 6Dt$$

und da gilt: $\langle \Delta^2 \rangle = 2\gamma_x$ (siehe Anhang A.2)

folgt daraus:

$$\langle \Delta^2(t) \rangle \xrightarrow[t \rightarrow \infty]{} 12Dt$$

D ist dabei der sogenannte Diffusionskoeffizient.

Um ihn direkt aus dem Innenbild in Abb. 3.15 ermitteln zu können, wurde in der gesamten Grafik $\langle \Delta^2 \rangle$ durch 12 dividiert.

Auch der kurzfristige exponentielle Anstieg ist physikalisch charakteristisch und ebenfalls unabhängig von der Anfangsstörung (siehe Abb. 3.15 Außenbild).

Der Anstieg ist charakterisiert durch den sogenannten Lyapunov-Exponenten λ , der gegeben ist als:

$$\lambda = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \ln \left(\frac{\langle \Delta^2(t) \rangle}{\Delta_0^2} \right)$$

Programmiertechnisch wird λ bestimmt durch:

$$\lambda \approx \lambda(t_{lim}) = \frac{1}{t_{lim}} \ln \left(\frac{\langle \Delta^2(t_{lim}) \rangle}{\Delta_0^2} \right)$$

wobei t_{lim} den Zeitpunkt darstellt, zu dem das exponentielle Abweichungsverhalten anfängt, schwächer zu werden. Bei den hier gewählten Systemparametern ist

$$\lambda \approx 3.177/ps.$$

Das stetige Abschwächen der exponentiellen Steigung ab dem Zeitpunkt t_{lim} verdeutlicht, dass ab diesem Zeitpunkt die Korreliertheit beider Systeme immer mehr abnimmt, d.h. die beiden Systeme entwickeln sich immer mehr unabhängig voneinander. Sobald die Abweichung nur noch linear wächst ist der Zeitpunkt erreicht, ab dem die beiden Systeme völlig unkorreliert zueinander sind, d.h. ab diesem Zeitpunkt entwickeln sich beide Systeme völlig unabhängig voneinander.

3.2.2 Unterschiedliche Kräftesummation

Der hier vorgestellte Effekt ist im Gegensatz zu dem im vorigen Unterkapitel rein numerischer Natur und verfälscht die physikalischen Eigenschaften molekulardynamischer Systeme. Er verdeutlicht das Ergebnis von Rundungsfehlern beim Aufsummieren von FP-Zahlen (Kräfte, Orte, Geschwindigkeiten).

Die Startkonfigurationen beider Teilchensysteme sind komplett identisch. Es werden lediglich beim abweichenden System bei der Propagation die Kräfte auf die Teilchen in umgekehrter Reihenfolge aufsummiert.

In Abb. 3.16 auf S.45 ist zu sehen, dass durch die unterschiedliche Aufsummierung der Kräfte eine Ortsstörung induziert wird, die einer Anfangsortsstörung eines Teilchens um $\delta x \approx 5 \cdot 10^{-17} [\text{Å}]$ in jede Koordinatenrichtung entspricht. Da die beiden Systeme physikalisch vollkommen identisch sind, ist dies die kleinste zu induzierende Störung auf ein Teilchensystem, d.h. die hier verwendete 64Bit-FP-Arithmetik arbeitet auf 16 Nachkommastellen genau.

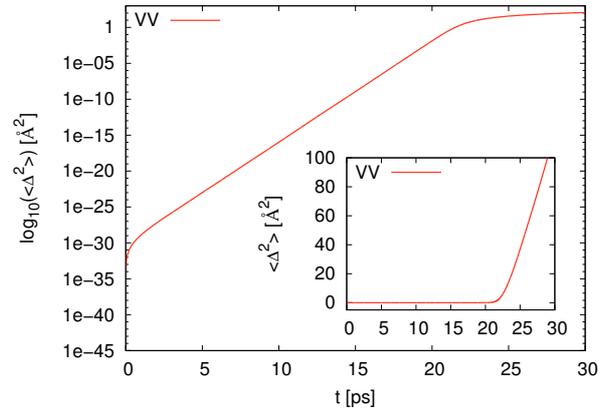


Abbildung 3.16: Mittlere quadratische Ortsabweichung $\langle \Delta^2 \rangle / 12$ in einem dreidimensionalen periodischen System mit $N = 108$ Teilchen und mittlerer Dichte $\rho = 0.01/\text{\AA}^3$ bei Verwendung des VV-Integrators und bei unterschiedlicher Aufsummierung der Kräfte. Zeitschritt: $h = 10[\text{fs}]$. Verwendete Arithmetik: 64Bit-FP. Außenbild und Innenbild sollen das analoge Verhalten zu einer expliziten anfänglichen Ortsstörung verdeutlichen (siehe Abb. 3.15 auf S.43).

Durch das Analogverhalten zu einer expliziten Anfangsstörung im Ort (vergl. Abb. 3.15 auf S.43) zeigt sich auch hier dasselbe Kurz- und Langzeitverhalten wie bei der im vorigen Unterkapitel untersuchten Störung.

Weitere in dieser Arbeit in Abbildungen gezeigten mittleren quadratischen Ortsabweichungen zwischen zwei Systemen, die aufgrund von Störungen induziert werden, werden immer das analoge Verhalten zu einer expliziten anfänglichen Ortsstörung zeigen. Daher werden in diesen Abbildungen auch weiter sowohl eine logarithmische Grafik im Außen- als auch eine nichtlogarithmische Grafik im Innenbild gezeigt.

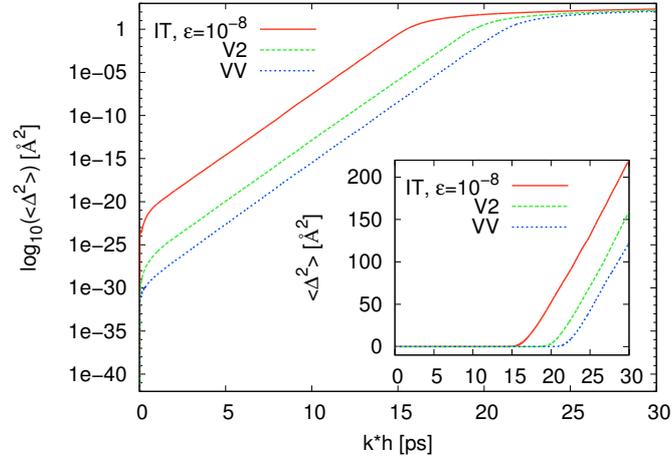


Abbildung 3.17: Mittlere quadratische Ortsabweichung bei Verwendung der symmetrischen Integratoren zwischen einem zunächst $k = 3000$ Zeitschritte hin- und danach zurückgerechneten System. System- und Simulationsparameter: dreidimensional, periodisch, $N = 108$ Teilchen, mittlere Dichte $\rho = 0.01/\text{\AA}^3$, $k = 3000$ Zeitschritte, Schrittweite $h = 10[\text{fs}]$. Verwendete Arithmetik: 64Bit-FP.

3.2.3 Zeitreversibilität

Aus Kap. 2.3.1 ist bekannt, dass ein brauchbarer Integrator zeitreversibel sein sollte. In Kap. 2.3.2 wurde erwähnt, dass die dort hergeleiteten symmetrischen Integratoren mit Konsistenzordnung 2, also u.a. der IT-Integrator und die beiden Verlet-Integratoren (VV-Integrator und V2-Integrator) analytisch betrachtet zeitreversibel sind.

Aus Abb. 3.17 ist jedoch ersichtlich, dass bei Implementierung der Integratoren im Rechner bei Verwendung von FP-Arithmetik diese Eigenschaft verloren geht. In dieser Grafik ist für jeden der vier Integratoren die mittlere quadratische Ortsabweichung zwischen den Teilchenpositionen zu den Zeitpunkten $n_t - k$ und $n_t + k$ mit $k = 1, \dots, n_t - 1$ aufgetragen, wobei $n_t = 3000$ die Anzahl der Zeitschritte der Vorwärts-Simulation ist, bevor wieder zurückgerechnet wird. Die gesamte Simulation läuft also $2n_t = 6000$ Zeitschritte.

Da Addition und Multiplikation innerhalb der FP-Arithmetik nicht kommutativ sind (siehe auch Kap. 2.4), werden bei Rückrechnung während der Simulation andere Orte und Geschwindigkeiten ausgerechnet als bei Hinrechnung.

Bei korrekter Zeitreversibilität wären die Abweichungen im Gegensatz zum Ergebnis in Abb. 3.17 überall identisch Null.

3.3 Techniken zur Simulationsverbesserung

In diesem Unterkapitel werden verschiedene Techniken untersucht, den *round-off-error* bei der FP-Arithmetik, der, wie in den Kap. 3.2.2 und 3.2.3 gezeigt, die physikalischen Eigenschaften der Teilchensysteme verfälscht, zu reduzieren².

Dabei werden zunächst die verschiedenen Techniken vorgestellt und anschließend die mit diesen Techniken gewonnenen Simulationsergebnisse dargelegt und diskutiert.

3.3.1 *compensated summation*

Diese Methode stammt von Kahan und Möller [1], die sie im Jahre 1965 entwickelten. Sie ist bestimmt für das mehrfache Aufsummieren von FP-Zahlen, d.h.

$$y = y + \delta y_i \quad ; \quad i = 1, \dots, p$$

wobei p die Anzahl der Summanden ist.

Sie funktioniert folgendermaßen

(Fortran-Code):

```
1:      e = 0.0
2:      do i=1,p
3:          a = y
4:          e = e + dy_i
5:          y = a + e
6:          e = e + (a - y) ← wegen Rundungsfehlern ist e ≠ 0
7:      end do
8:      y = y + e
```

Alle verwendeten Variablen bis auf die Index-Variablen sind FP-Variablen.

e ist die Variable, auf der der *round-off-error* in jedem Schritt gespeichert wird und wird am Anfang auf 0 initialisiert. y wird mit einem bestimmten Wert in diese Prozedur übergeben. Für das Beispiel einer Kraftberechnung wäre $y = 0$ vorinitialisiert. Bei genauerer Betrachtung des Algorithmus wird klar, dass in Zeile 4 jeweils der Rundungsfehler aus dem vorherigen Schritt $i - 1$ zusätzlich zum neuen Beitrag dy_i auf e gespeichert wird. Dadurch wird in Zeile 5 auf y nicht nur der alte Wert von y plus dem neuen Beitrag gespeichert, sondern zusätzlich wird der Rundungsfehler aus Schritt $i - 1$ auf y addiert. Damit wird quasi der Rundungsfehler aus Schritt $i - 1$ eliminiert. Natürlich passieren bei sämtlichen Operationen innerhalb des Algorithmus wieder Rundungsfehler, aber diese sind wesentlich kleiner. In Zeile 6 wird dann in Schritt i der neue Rundungsfehler aus dem aktuellen Schritt auf e gespeichert. Der gesamte Prozess wird p -mal wiederholt. Zum Schluss wird dann noch einmal in Zeile 8 der im letzten Schritt gemachte Rundungsfehler zum Endergebnis hinzuaddiert.

²Die Techniken werden im Folgenden auch kurz RRE-Techniken (RRE = *reduce round-off-error*) genannt.

Im hier vorliegenden Kontext kann diese Methode auf den Integrator angewandt werden, d.h. sowohl die Bestimmung der Teilchenorte als auch die Bestimmung der Teilchengeschwindigkeiten kann durch *compensated summation*³ stattfinden, denn in jedem Zeitschritt werden zu den aktuellen Orten und Geschwindigkeiten jeweils kleine Beiträge (die Differenz zwischen neuem Ort und altem Ort bzw. neuer Geschwindigkeit und alter Geschwindigkeit) hinzuaddiert oder abgezogen. Dabei wird die Methode also einmal während der gesamten Simulation abgearbeitet.

Die Methode wird nun auf den VV-Integrator angewandt:

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_{n+1/2} &= \mathbf{v}_n + \frac{h}{2m} \mathbf{F}(\mathbf{x}_n) \\ \mathbf{x}_{n+1} &= \mathbf{x}_n + \underbrace{h \cdot \mathbf{v}_{n+1/2}}_{=:\delta x_n} \\ \mathbf{v}_{n+1} &= \mathbf{v}_{n+1/2} + \underbrace{\frac{h}{2m} \mathbf{F}(\mathbf{x}_{n+1})}_{=:\delta v_n} \end{aligned}$$

p entspricht dabei also der Gesamtanzahl n_t simulierter Zeitschritte.

Desweiteren kann das Verfahren zusätzlich in die Kraftberechnungsroutine integriert werden⁴, denn auch hier werden pro Zeitschritt die Kräfte auf jeweils ein festes Teilchen Schritt für Schritt durch die Beiträge der Kräfte seiner Nachbarpartikel bestimmt. Die gesamte Prozedur wird auf einen gegebenen Zeitschritt angewandt, d.h. hierbei wird die *compensated summation*-Technik pro Zeitschritt neu durchgeführt.

Allerdings muss bei der Programmierung von der Doppelschleifentechnik, die das dritte Newton'sche Axiom ausnützt, Abstand genommen werden, sofern nicht für jedes Teilchen der bei der schrittweisen Berechnung der Kraft auf das Teilchen auftretende *round-off-error* in einer eigenen Variable abgespeichert wird, was jedoch bei dem zur Verfügung stehenden Speicherplatz heutzutage keine Rolle spielen sollte.

³Im Folgenden wird diese Variante der hier vorgestellten Technik auch mit *FP_rre* bezeichnet.

⁴Diese Variante der *compensated summation*-Methode wird im Folgenden auch *FP_rre_fc* genannt.

3.3.2 FP-Intervall-Arithmetik

Die nächste Idee, den *round-off-error* zu verringern, geht auf Skeel zurück [8].

Angenommen, für die während einer Simulationsrechnung auftretenden Vektorgrößen der Orte \mathbf{x}_i und Geschwindigkeiten \mathbf{v}_i der Teilchen $i = 1, \dots, N$ gilt:

$$\|\mathbf{x}_i\|_2 \leq x_{max} \quad \text{und} \quad \|\mathbf{v}_i\|_2 \leq v_{max} \quad ; \quad i = 1, \dots, N \quad , \quad (3.4)$$

wobei x_{max}, v_{max} unabhängig von der Zeit und x_{max}, v_{max} Potenzen zur Basis 2 sind.

Dann wird jede FP-Zahl a gerundet zu $round_{\Gamma}(a)$ mit

$$round_{\Gamma}(a) := \begin{cases} (a - sign(a) * \Gamma_{max}) + sign(a) * \Gamma_{max} & \text{für } \mu = \nu \\ (a + sign(a) * \Gamma_{max}) - sign(a) * \Gamma_{max} & \text{für } \mu = \nu - 1 \\ (a + (0.75 \cdot 2^{\nu-\mu} \cdot \Gamma_{max})) - (0.75 \cdot 2^{\nu-\mu} \cdot \Gamma_{max}) & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.5)$$

ν = Maximale Bitgenauigkeit des gewählten FP-Typs

μ = Gewünschte Bitgenauigkeit der gerundeten FP-Zahl

$\Gamma_{max} = x_{max}, v_{max}$

$a = x_{\alpha}, v_{\alpha}$

für jede Dimensionskomponente α

Mit Hilfe dieser Methode⁵ werden die Orte bzw. Geschwindigkeiten der Teilchen in jeder Koordinate mit einer Genauigkeit (einer Intervallbreite) von $\delta x = 2^{-\mu} x_{max}$ bzw. $\delta v = 2^{-\mu} v_{max}$ aufgelöst.

Diese Methode wird bei Skeel in den VV-Integrator eingebaut, d.h.

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_{n+1/2} &= \mathbf{v}_n + round_{\mathbf{v}}\left(\frac{h}{2m} \mathbf{F}(\mathbf{x}_n)\right) \\ \mathbf{x}_{n+1} &= \mathbf{x}_n + round_{\mathbf{x}}(h \cdot \mathbf{v}_{n+1/2}) \\ \mathbf{F}(\mathbf{x}_{n+1}) &\approx \mathbf{F}(\mathbf{x}_{n+1} + \zeta h^2 \mathbf{F}(\mathbf{x}_{n+1})) \\ \mathbf{v}_{n+1} &= \mathbf{v}_{n+1/2} + round_{\mathbf{v}}\left(\frac{h}{2m} \mathbf{F}(\mathbf{x}_{n+1})\right) \end{aligned}$$

Dabei werden die Kräfte $\mathbf{F}(\mathbf{x}_{n+1})$ zum neuen Zeitpunkt implizit bestimmt, d.h. iterativ angenähert. Je nach Wahl von ζ erhält man ein anderes numerisches implizites Verfahren. $\zeta = 1/12$ entspricht dabei dem sogenannten Cowell-Numerov-Verfahren mit Konsistenzordnung 4, das hier verwendet wird. Als Abbruchkriterium wird $\varepsilon = 10^{-8}[fN]$ verwendet.

⁵Die FP-Intervall-Arithmetik wird im Folgenden auch mit *FP-round* μ bezeichnet, wobei μ die gewählte Bitgenauigkeit ist.

3.3.3 Integer-Arithmetik

Diese von Levesque und Verlet eingeführte Methode zur Vermeidung von Rundungsfehlern funktioniert folgendermaßen [9]:

Zunächst werden alle statischen und dynamischen Variablen ξ des Systems in reduzierte Größen $\hat{\xi}$ ($\xi =$ Platzhalter für z.B. $\mathbf{x}, \mathbf{v}, \mathbf{F}$) (siehe Kap. 2.2.4) umgerechnet. Jetzt werden sämtliche Größen bis auf die Kräfte und die potentielle Energie in Integerzahlen umgerechnet. Dabei wird als erstes festgelegt, wie genau die Ortsauflösung δx_{INT} innerhalb der Simulationsbox in jeder Richtung in Integer sein soll, d.h. δx_{INT} entspricht der Anzahl der möglichen Ortskoordinaten eines Teilchens innerhalb der Box in jede Richtung. Daraus resultiert der Ortsskalierungsfaktor s_x :

$$s_x = \hat{L} / \delta x_{INT}$$

mit L : Kantenlänge der Simulationsbox

Als nächstes wird aus Effizienzgründen die Zeitschrittweite auf Eins skaliert:

$$s_h = \hat{h} / 1$$

Hieraus ergibt sich sofort der Geschwindigkeitsskalierungsfaktor s_v mit

$$s_v = s_x / s_h$$

Nur die Kräfte und die potentielle Energie werden weiterhin in FP-Arithmetik ermittelt. Dazu werden in jedem Zeitschritt vor der Kraftberechnung die Integer-Teilchenkoordinaten in FP-Zahlen umgerechnet und die zugehörigen Kräfte bestimmt. Dann werden die Kräfte auf die Teilchen für die Ausgabe jeweils wieder in Integer umgerechnet.

Zugleich wird der Vorfaktor, der im Integrator vor der Kraft auftaucht, miteingerechnet, damit jede FP-Arithmetik innerhalb des Integrators in Integer-Arithmetik und somit der gesamte Integrator integer-verträglich gemacht werden kann.

Die Integer-Arithmetik⁶ auf den VV-Integrator angewandt ergibt folgendes:

⁶im Folgenden auch kurz INT-Arithmetik genannt

Der Integrator, geschrieben in reduzierter Form,

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{v}}_{n+1/2} &= \hat{\mathbf{v}}_n + \frac{\hat{h}}{2} \hat{\mathbf{F}}(\mathbf{x}_n) \\ \hat{\mathbf{x}}_{n+1} &= \hat{\mathbf{x}}_n + \hat{h} \cdot \hat{\mathbf{v}}_{n+1/2} \\ \hat{\mathbf{v}}_{n+1} &= \hat{\mathbf{v}}_{n+1/2} + \frac{\hat{h}}{2} \hat{\mathbf{F}}(\mathbf{x}_{n+1})\end{aligned}$$

vereinfacht sich zu:

$$\begin{aligned}\mathbf{v}_{n+1/2}^{int} &= \mathbf{v}_n^{int} + \mathbf{F}^{int}(\mathbf{x}_n) \\ \mathbf{x}_{n+1}^{int} &= \mathbf{x}_n^{int} + \mathbf{v}_{n+1/2}^{int} \\ \mathbf{v}_{n+1}^{int} &= \mathbf{v}_{n+1/2}^{int} + \mathbf{F}^{int}(\mathbf{x}_{n+1})\end{aligned}$$

wobei in \mathbf{F}^{int} wie oben erwähnt die Kraft und der Vorfaktor $\hat{h}/2$, der im Integrator auftaucht, miteingerechnet sind.

In Kap. 3.3.4 wird $\delta x_{INT} = 2^{60}$ gewählt. Damit ergibt sich eine Ortsauflösung von $\delta x = L/\delta x_{INT} = 1.9172 \cdot 10^{-17}[\text{\AA}]$, wobei L die Kantenlänge der Simulationsbox ist. Damit ist die Ortsauflösung feiner als bei der in Kap. 3.3.2 vorgestellten FP-Intervall-Arithmetik, denn mit der dort maximal zu wählenden Bitgenauigkeit $\mu = 53$ erreicht man lediglich eine Ortsauflösung von $\delta x = 2^{-\mu} x_{max} = 7.1054 \cdot 10^{-15}[\text{\AA}]$ für $x_{max} = 2^6$. Für $x_{max} = 1$ entspricht die Ortsauflösung mit $\delta x = 1.1102 \cdot 10^{-16}[\text{\AA}]$ der 64Bit-FP-Arithmetik, aber sie ist immer noch etwas geringer im Vergleich zur Auflösung bei Benutzung der Integer-Arithmetik.

Mit der simulierten Schrittweite $h = 10[fs]$ folgt sofort die Geschwindigkeitsauflösung $\delta v = \frac{\delta x}{h}$. Daraus ergeben sich dann alle weiteren Auflösungswerte wie z.B. Beschleunigungsauflösung oder Kraftauflösung.

Für die Kraftberechnung wird bei der INT-Arithmetik wieder das LJ-shf-Potential verwendet.

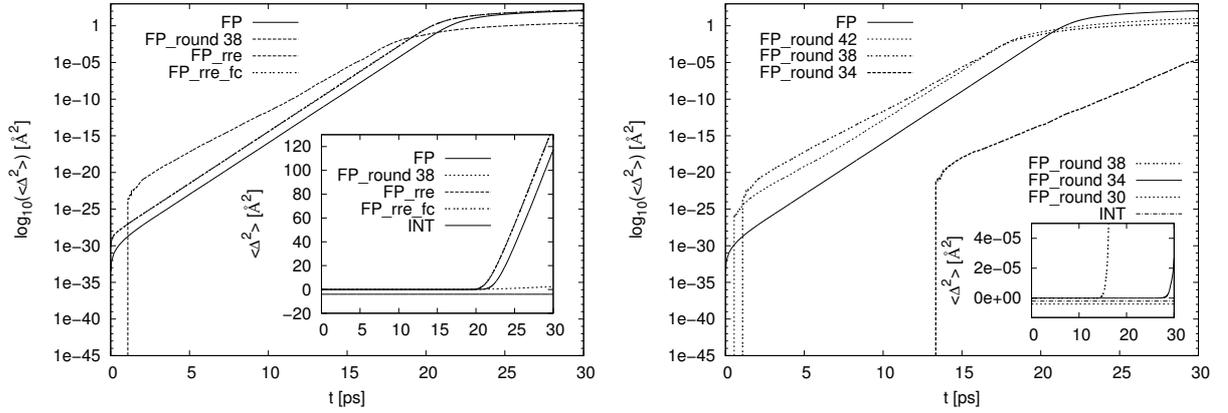


Abbildung 3.18: Mittlere quadratische Ortsabweichung $\langle \Delta^2 \rangle / 12$ zwischen zwei dreidimensionalen periodischen Systemen mit $N = 108$ Teilchen und mittlerer Dichte $\rho = 0.01/\text{\AA}^3$ bei Verwendung des VV-Integrators und bei unterschiedlicher Aufsummierung der Kräfte für die verschiedenen RRE-Methoden. Zeitschritt: $h = 10[\text{fs}]$. Linke Abb.: Ergebnisse bei Verwendung der 64Bit-FP-Arithmetik, *FP_rre*- und *FP_rre_fc*-Methode, *FP_round*-Methode mit Bitgenauigkeit $\mu = 38$ und INT-Arithmetik (anzeigetechnisch nach unten verschoben). Rechte Abb.: Außenbild: Ergebnisse bei Verwendung der 64Bit-FP-Arithmetik und *FP_round*-Methode mit $\mu = 38$ und $\mu = 34$; Innenbild: *FP_round*-Methode mit $\mu = 38$ und $\mu = 34$, außerdem dasselbe Verfahren mit $\mu = 30$ (anzeigetechnisch nach ganz unten verschoben), sowie INT-Arithmetik (ebenfalls leicht nach unten verschoben). Die letzteren beiden Verfahren liegen eigentlich auf $\langle \Delta^2 \rangle = 0$.

3.3.4 Ergebnisse

Einfluss auf Reihenfolge der Kräftesummation

Aus der rechten Grafik in Abb. 3.18 ist ersichtlich, dass mit der INT-Arithmetik die Simulationsergebnisse unempfindlich gegen unterschiedliche Aufsummation der Kräfte geworden sind.

Für die FP-Intervall-Arithmetik (*FP_round*) gilt dies nur, sofern die Bitgenauigkeit μ klein genug gewählt ist. Zu erkennen ist, dass bei Verwendung von $\mu = 38$ nur die ersten $1.5[\text{ps}]$ zweier Simulationen mit unterschiedlicher Aufsummierung der Kräfte vollkommen identisch sind, während dies bei Wahl von $\mu = 34$ bereits für $13.5[\text{ps}]$ gilt, wobei die Zeitangaben für einen Zeitschritt von $h = 10[\text{fs}]$ gelten. Für $\mu = 30$ kann ein System mehr als $30[\text{ps}]$ modelliert werden.

Der unterschiedliche Lyapunov-Exponent, d.h. die unterschiedliche exponentielle Steigung in den Abweichungskurven (siehe auch Kap. 3.2.1) basiert darauf, dass sich bei Verwendung der FP-Intervall-Arithmetik mit $T \approx 80[\text{K}]$ eine geringere mittlere Temperatur im System einstellt als $T \approx 100[\text{K}]$ bei Benutzung der anderen Verfahren.

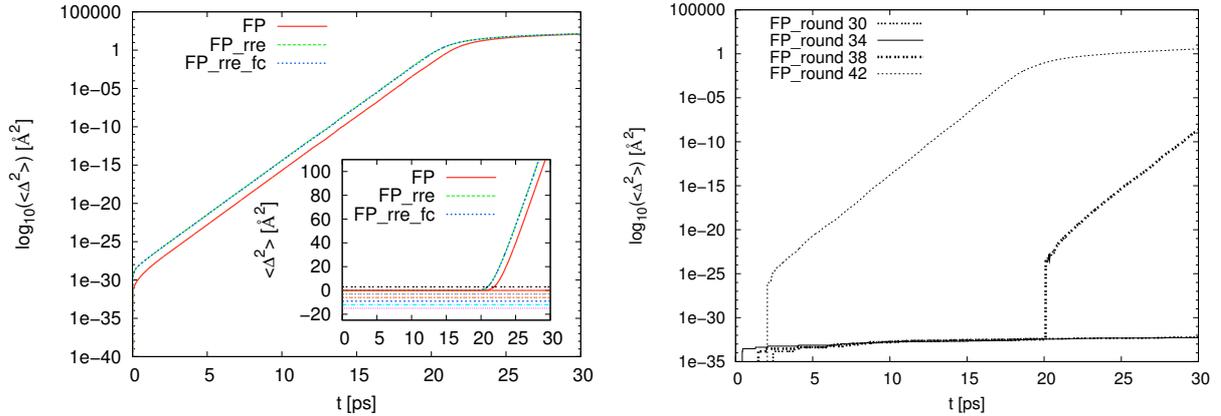


Abbildung 3.19: Mittlere quadratische Ortsabweichung $\langle \Delta^2 \rangle / 12$ zwischen einem zunächst hin- und danach zurückgerechneten dreidimensionalen periodischen System (vergl. Kap. 3.2.3) mit $N = 108$ Teilchen und mittlerer Dichte $\rho = 0.01/\text{\AA}^3$ bei Verwendung des VV-Integrators für die verschiedenen RRE-Methoden. Zeitschritt: $h = 10[\text{fs}]$. Linke Abb.: Ergebnisse bei Verwendung der 64Bit-FP-Arithmetik, *FP_rre*- und *FP_rre_fc*-Methode, *FP_round*-Methode mit Bitgenauigkeit $\mu = 38$ und INT-Arithmetik (anzeigetechnisch nach unten verschoben). Für die INT-Arithmetik gilt eigentlich $\langle \Delta^2 \rangle = 0$. Rechte Abb.: Ergebnisse bei Verwendung der *FP_round*-Methode mit verschiedenen Bitgenauigkeiten.

Die *compensated summation*-Methode wird nicht mehr weiter untersucht, da bei Benutzung dieser RRE-Technik ein Integrator nicht unempfindlich gegen unterschiedliche Aufsummierung der Kräfte ist und ebenfalls nicht zeitreversibel, wie im folgenden Unterkapitel zu sehen ist.

Einfluss auf Zeitreversibilität

Abb. 3.19 zeigt die Ergebnisse in Bezug darauf, die Simulation bei Verwendung des VV-Integrators zeitreversibel zu machen.

Aus der linken Graphik geht hervor, dass bei Verwendung der Integer-Arithmetik ein Teilchensystem exakt zeitreversibel gerechnet werden kann.

Bei Verwendung der FP-Intervall-Arithmetik bleibt der Integrator annähernd zeitreversibel. Genauer gesagt ergeben sich Abweichungen, die umso schneller anwachsen, je feiner die Bitgenauigkeit μ gewählt wird. Zeitreversibilität geht bei dieser Methode also ebenfalls wie Unempfindlichkeit gegen unterschiedliche Aufsummierung der Kräfte (siehe voriger Abschnitt) auf Kosten der Genauigkeit. Zu erkennen ist, dass bei einer Bitgenauigkeit von $\mu \leq 34$ und einem Zeitschritt $h = 10[\text{fs}]$ ein Integrator fast exakt zeitreversibel bleibt. Die quadratischen Abweichungen sind mit ungefähr $10^{-33}[\text{\AA}^2]$ gerade an der Grenze zur 64Bit-Genauigkeit. Bei Steigerung der Feinheit der Auflösung $\mu > 34$ wird das zeitreversibel zu simulierende Zeitintervall immer kleiner.

Fazit

	INT $\delta x_{INT} = 2^{60}$	FP-Int. $\mu = 30$	FP-Int. $\mu = 34$	64Bit-Arith.
Ortsauflösung [\AA]	$1.9172 \cdot 10^{-17}$	$5.9605 \cdot 10^{-8}$	$3.7253 \cdot 10^{-9}$	$1.1102 \cdot 10^{-16}$
Laufzeit [ms]	1873.86	1524.44	1526.49	1551.35

Die obige Tabelle fasst noch einmal die Ergebnisse bzgl. der Ortsauflösung bei Verwendung eines symmetrischen Verfahrens am Beispiel des VV-Integrators inklusive verschiedener RRE-Methoden sowie normaler 64Bit-FP-Arithmetik zusammen. Außerdem werden die Ergebnisse von Untersuchungen zur Laufzeit der Verfahren angegeben.

Für die Laufzeitanalyse wurde ein dreidimensionales periodisches System mit $N = 4000$ Teilchen und einer mittleren Dichte $\rho = 0.01135/\text{\AA}^3$ 500 Zeitschritte propagiert und die Laufzeit des Integrators inklusive Kraftroutine bei Verwendung verschiedener RRE-Methoden in jedem Zeitschritt über alle Zeitschritte gemittelt.

Es wurde ein Rechner mit zwei AMD-Opteron-Prozessoren, 2GHz Taktfrequenz, einer Cache-Größe von 1MB und einem Arbeitsspeicher von 355MB verwendet⁷.

Es werden nur die Methoden aufgelistet, bei deren Verwendung ein symmetrischer Integrator bei Implementierung im Rechner sowohl zeitreversibel als auch unempfindlich gegen unterschiedliche Aufsummierung der Kräfte innerhalb der Kraftroutine ist, d.h. die INT-Arithmetik und die FP-Intervall-Arithmetik (in der Tabelle mit FP-Int. abgekürzt) bei geeigneter Wahl der Bitgenauigkeit $\mu = 30$ und $\mu = 34$. Die 64Bit-FP-Arithmetik dient als Vergleichswert.

Die Ortsauflösung ist bei der FP-Intervall-Arithmetik für $x_{max} = 2^6$ (siehe Kap. 3.3.2) angegeben und die Laufzeit wurde auf eine Iteration umgerechnet, indem die Laufzeit durch die Anzahl \hat{n}_{iter} der mittleren Iterationen pro Zeitschritt geteilt wurde. Für $\mu = 30$ ist $\hat{n}_{iter} = 7.724$ und für $\mu = 34$ hat \hat{n}_{iter} den Wert $\hat{n}_{iter} = 7.728$.

Die INT-Arithmetik muss im Allgemeinen Genauigkeitseinbußen hinnehmen, die von der Orts- und der Geschwindigkeitsauflösung durch Integerzahlen abhängig ist. Allerdings ist die Ortsauflösung δx_{INT} bereits bei einer Wahl von $\delta x_{INT} = 2^{60}$ um einen Faktor 5.8 feiner als bei Verwendung einfacher 64Bit-FP-Arithmetik. Die mit $\delta x_{INT} = 2^{60}$ gewählte Intervallbreite entspricht also einer Genauigkeit zwischen 2^{55} und 2^{56} Bits. Allerdings ist die INT-Arithmetik um einen Faktor 1.21 langsamer als die 64Bit-FP-Arithmetik.

Trotzdem ist die INT-Arithmetik von den hier betrachteten Verfahren die von der Laufzeit her schnellste Methode, um eine Simulation durchzuführen, in der ein symmetrischer Integrator sowohl zeitreversibel als auch unempfindlich gegen unterschiedliche Aufsummierung der Kräfte ist. Bei Verwendung der FP-Intervall-Technik erreicht man zwar auch dieses Ergebnis, aber da sie ein iteratives Verfahren ist, nimmt sie mehr Laufzeit in Anspruch als die INT-Arithmetik, abhängig von der gewählten Zahl der Iterationen in jedem Zeitschritt.

⁷Dieser wurde mir freundlicherweise zur Verfügung gestellt (siehe Acknowledgement)

3.4 Geschwindigkeits-Korrelationen

In diesem Kapitel wird untersucht, inwieweit statistische Größen eines Teilchensystems durch die oben genannten Methoden, die den *round-off-error* reduzieren, beeinflusst werden.

Als Beispielgröße wird die Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion (VACF = Velocity auto-correlation function) $\Psi(t)$ betrachtet mit:

$$\Psi(t) = \frac{1}{d} \sum_{\alpha=1}^d \Psi_{\alpha}(t) \quad (3.6)$$

$$\Psi_{\alpha}(t) := \frac{\langle v_{\alpha}(t)v_{\alpha}(0) \rangle}{\langle v_{\alpha}(0)^2 \rangle} = \frac{\frac{1}{NN_{\tau}} \sum_{n=1}^{N_{\tau}} \sum_{i=1}^N v_{i,\alpha}(\delta\tau \cdot n + t)v_{i,\alpha}(\delta\tau \cdot n)}{\frac{1}{NN_{\tau}} \sum_{n=1}^{N_{\tau}} \sum_{i=1}^N v_{i,\alpha}(\delta\tau \cdot n)^2} \quad (3.7)$$

für jede Dimensionskomponente α .

$\Psi(t)$ ist dabei definiert für $t \in [1; t_e]$, wobei t_e die Länge der Korrelationsfunktion in Anzahl Zeitschritten ist.

d ist die Dimension des Systems

Da Ψ bzw. Ψ_{α} statistische Größen sind, ist Ψ_{α} das Ergebnis mehrerer gemittelter Korrelationsfunktionen (auch Korrelationsfenster genannt), die jeweils zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Simulation begonnen werden und jeweils t_e Zeitschritte lang sind. $\delta\tau$ ist die Zeitspanne, die vom Beginn des einen Fensters bis zum Beginn des nächsten vergeht, wobei zum Zeitpunkt $\delta\tau \cdot n$ das n -te Fenster begonnen wird.

Ein Korrelationsfenster ist also für ein festes n definiert als

$$\Psi_{\alpha}(t) \quad \text{mit} \quad t \in [n \cdot \delta\tau; (n + t_e) \cdot \delta\tau], \quad (3.8)$$

N_{τ} ist die Gesamtzahl der gemittelten Korrelationsfenster.

Die VACF⁸ gibt an, wie stark die Geschwindigkeit $\mathbf{v}(t)$ eines Teilchens zu einem beliebigen, aber festen Zeitpunkt t mit dessen Anfangsgeschwindigkeit $\mathbf{v}(0)$ im Mittel korreliert ist, d.h. inwieweit die Geschwindigkeit zum Zeitpunkt t im Mittel noch eine ‘Erinnerung’ an den Zeitpunkt $t = 0$ besitzt.

Im Folgenden wird überprüft, ob bei Verwendung der verschiedenen RRE-Methoden das charakteristische Langzeitverhalten der VACF erhalten bleibt, das sich in einem zeitlichen Abklingen der Funktion proportional zu $t^{-3/2}$ äußert (vgl. Abb. 3.21, rechtes Bild auf S.57).

Dazu ist es notwendig, ein periodisches System mit ausreichend hoher Teilchenzahl bzw. ausreichend großem Volumen zu simulieren, da bei zu geringer Teilchenzahl bzw. zu geringem Volumen der Effekt der Schallgeschwindigkeit die Ergebnisse nachhaltig beeinflusst, sodass das Langzeitverhalten nicht mehr beobachtbar ist.

Veranschaulichen kann man sich diesen Effekt am besten, wenn man sich ein ruhendes System vorstellt, in dem sich alle Teilchen in ihrem Potentialminimum befinden. Wird nun ein Teilchen angestoßen, d.h. mit einer Geschwindigkeit versehen, sorgt die Bewegung des Teilchens

⁸Die Vorsilbe ‘auto-’ bedeutet, dass die Geschwindigkeit desselben Teilchens zu unterschiedlichen Zeitpunkten, also dass die gleichen statistischen Größen, miteinander in Bezug gebracht werden.

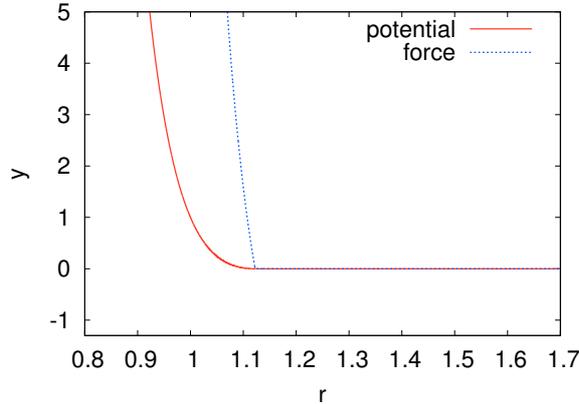


Abbildung 3.20: Potential- und Kraftverlauf beim LJ-shf-Potential $U_{shf}(r)$ für $\sigma = \varepsilon = 1$ für einen *cut-off*-Radius von $r_{cut} = 2^{1/6}\sigma$. r ist der radiale Abstand vom Teilchen

dafür, dass sich seine nächsten Nachbarpartikel anfangen, zu bewegen, d.h. es breitet sich eine Schallwelle ausgehend vom ersten Teilchen aus. Diese Welle setzt sich bis an den Rand des simulierten Volumens fort, sodass sich nach einer gewissen Zeit alle Teilchen im System bewegen. Durch die periodischen Randbedingungen erreicht diese Welle nach einer Zeit t_0 wieder das erste Teilchen, d.h. das Teilchen “spürt” seinen eigenen Impuls gekoppelt mit den Impulsen der anderen Teilchen wieder und erhält dadurch einen erneuten “Stoß”. Dies ist aber physikalisch nicht korrekt, in der Realität kehren einmal ausgesendete Schallwellen nicht wieder zu ihrem Ursprungsort zurück. Dieser Effekt zerstört dann die Beobachtung des Langzeitverhaltens der VACF. Das große Volumen bzw. die große Teilchenzahl ist also notwendig, um den Zeitpunkt t_0 so weit nach hinten zu versetzen, dass das Langzeitverhalten beobachtet werden kann.

Daher wird im Folgenden nach der Simulation von Levesque und Ashurst [2] ein dreidimensionales periodisches System mit $N = 4000$ Teilchen modelliert, wobei die Teilchen zu Beginn in einem fcc-Gitter angeordnet sind, dessen mittlere Dichte $\rho = 0.01135/\text{\AA}^3$ ist. Als Wechselwirkungspotential wird das LJ-shf-Potential mit *cut-off*-Radius $r_{cut} = 2^{1/6}\sigma$ verwendet. Da r_{cut} genau dem Minimum des LJ-Potentials entspricht und damit die Kraft automatisch verschwindet, entspricht dieses Potential einem einfachen “shifted-potential”. Das Potential besitzt dabei nur einen abstoßenden Teil, da der anziehende Teil unberücksichtigt bleibt (siehe Abb. 3.20).

$$U_{shf}(r_{ij}) := \begin{cases} U(r_{ij}) - U(r_{cut}) & \text{für } r_{ij} \leq r_{cut} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.9)$$

Als Integrator wird der VV-Integrator verwendet. Insgesamt werden 9000 Zeitschritte mit einer Länge von $h = 9.9747[\text{fs}]$ gerechnet, wobei die ersten 2000 Zeitschritte zur Equilibrierung des Systems benutzt werden. Ein Thermostat stellt die Temperatur auf $T = 259.966[\text{K}]$ ein [2].

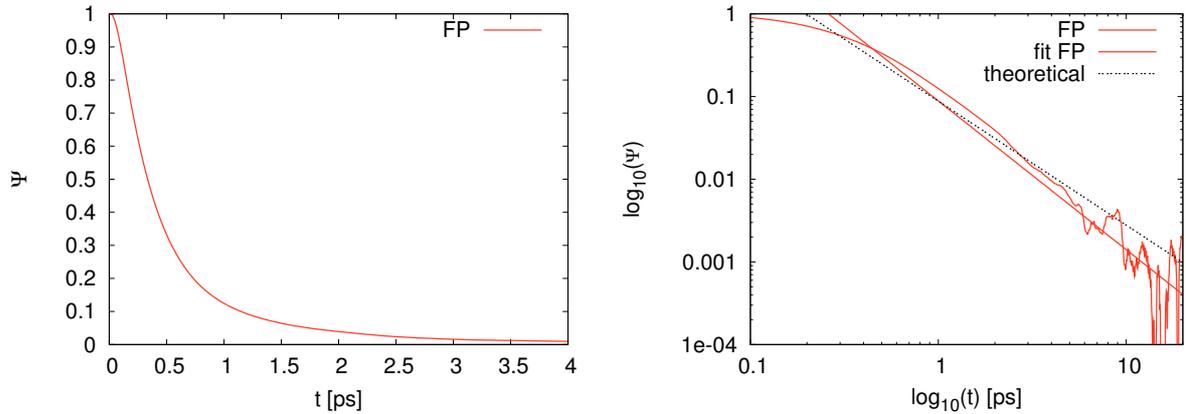


Abbildung 3.21: Linkes Bild: Zeitlicher Verlauf der VACF für ein periodisches System von $N = 4000$ Teilchen mit mittlerer Dichte $\rho = 0.01135/\text{\AA}^3$ [2] bei Verwendung der 64Bit-FP-Arithmetik. Rechtes Bild: Doppeltlogarithmische Grafik des linken Bildes mit zusätzlicher Darstellung einer potentiellen Ausgleichsfunktion $f(t) = a \cdot t^b$ für die Funktion des linken Bildes und Darstellung des theoretisches Ergebnisses. Parameter $a \pm \delta a$, $b \pm \delta b$ mit Fehler δa , δb der Ausgleichsfunktion $f(t) = a \cdot t^b$: $a = 0.1234 \pm 1.15 \cdot 10^{-4}$, $b = -1.5968 \pm 3.49 \cdot 10^{-3}$, angepasst für $t \in [0.7; 2][ps]$ [10]

Das Korrelationsfenster wird jeweils um 20 Zeitschritte verschoben, d.h. insgesamt werden im Gegensatz zu Levesque und Ashurst $N_\tau = 250$ Korrelationsfenster gemittelt.

Abb. 3.21 zeigt links den charakteristischen Verlauf der VACF in Teilchensystemen anhand des oben gewählten Systems bei Rechnung mit 64Bit-FP-Arithmetik. Die VACF ist auf Eins normiert, da die Anfangsgeschwindigkeit $\mathbf{v}(0)$ eines Teilchens mit sich selber in natürlicher Weise hundertprozentig korreliert ist. Würde das Teilchen im Verlauf der Simulation ungestört im freien Flug mit seiner Ursprungsgeschwindigkeit weiterfliegen, d.h. $\mathbf{v}(t) = \mathbf{v}(0)$, bliebe die VACF auf dem Wert Eins, denn die Geschwindigkeit zu einem späteren Zeitpunkt würde direkt deterministisch von der Anfangsgeschwindigkeit abhängen.

$\Psi(t)$ klingt aber mit zunehmender Zeit t aufgrund der Wechselwirkungen mit den anderen Teilchen des Systems mit dem bereits erwähnten charakteristischen Abklingverhalten $\Psi(t) \propto t^{-3/2}$ auf Null ab (siehe rechtes Bild). $\Psi(t) = 0$ bedeutet, dass zu diesem Zeitpunkt $\mathbf{v}(t)$ im Mittel überhaupt nicht mehr mit $\mathbf{v}(0)$ zusammenhängt.

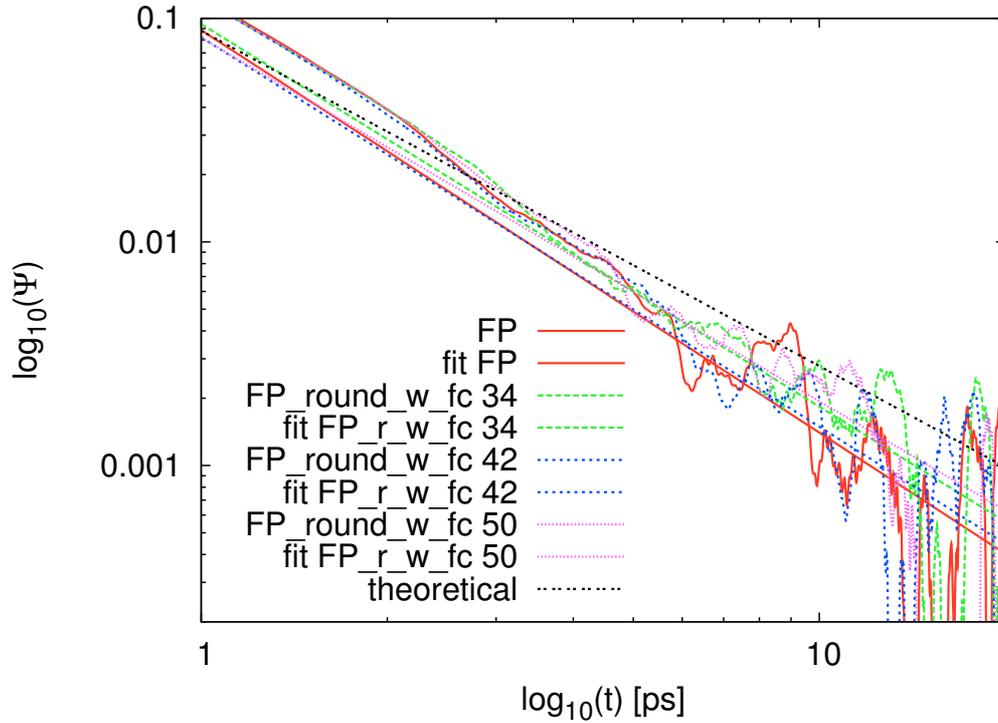
Rechts in Abb. 3.21 ist eine doppeltlogarithmische Darstellung der linken Graphik dargestellt, mit deren Hilfe sich das theoretisch zu erwartende Ergebnis mit dem Ergebnis der Simulation gut vergleichen lässt. An die Simulationsfunktion wurde eine potentielle Ausgleichsfunktion angepasst. Dabei zeigt sich im Gegensatz zum theoretischen Ergebnis ein etwas stärkeres Abklingverhalten, $\Psi(t) \propto t^{-1.8}$.

Insgesamt ist aus den zwei Abb. 3.22 und 3.23 auf den folgenden zwei Seiten ersichtlich, dass die Motivation von Levesque und Ashurst, zur Bestimmung der VACF die Integer-Arithmetik zu benutzen, um während der Simulation weniger Rundungsfehler zu machen, unbegründet ist, da das Langzeitverhalten der VACF bei Benutzung jeder der behandelten RRE-Methoden beobachtbar ist.

Hierbei wird allerdings eine andere Variante der FP-Intervall-Arithmetik implementiert. Dabei werden die Einzelkräfte auf die Teilchen in jedem Zeitschritt explizit statt implizit ausgerechnet und ebenfalls mit der FP-Intervall-Technik gerundet⁹. Bei dieser Variante werden auch bei Wahl von größeren μ gute Ergebnisse erzielt.

Genauere Aussagen über die Güte der Verfahren untereinander können hier nicht getroffen werden, da dazu das numerische Rauschen in den Ergebnissen erstmal durch eine sehr viel größere Anzahl gemittelter Korrelationsfenster verringert werden müsste.

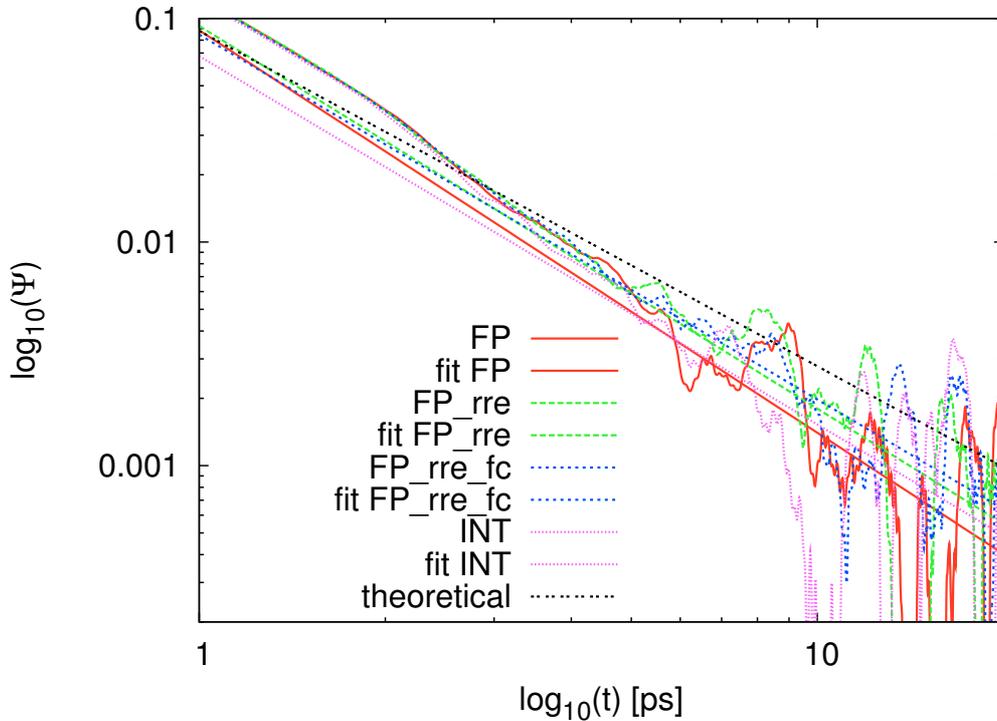
⁹Diese Methode wird verkürzt *FP_round_w_fc* μ genannt. μ ist die gewählte Bitgenauigkeit.



	a	b
FP_round_w_fc 50	$0.1221 \pm 1.06 \cdot 10^{-4}$	$-1.6143 \pm 3.27 \cdot 10^{-3}$
FP_round_w_fc 52	$0.1222 \pm 9.4 \cdot 10^{-5}$	$-1.5975 \pm 2.87 \cdot 10^{-3}$
FP_round_w_fc 53	$0.1217 \pm 1.06 \cdot 10^{-4}$	$-1.6111 \pm 3.27 \cdot 10^{-3}$

Abbildung 3.22: Doppeltlogarithmische Grafik. VACF für ein periodisches System von $N = 4000$ Teilchen mit mittlerer Dichte $\rho = 0.01135/\text{\AA}^3$ [2] bei Verwendung der 64Bit-FP-Arithmetik und *FP_round_w_fc*-Methode für verschiedene Bitgenauigkeiten μ . Zu jeder Funktion jeweils potentielle Ausgleichsfunktion und außerdem Darstellung des theoretisches Ergebnisses.

Tabelle: Parameter a , b und Fehler δa , δb der Ausgleichsfunktion $f(t) = a \cdot t^b$ für $t \in [0.7; 2][ps]$ [10] und für die verschiedenen RRE-Methoden



	a	b
FP_rre	$0.1232 \pm 1.18 \cdot 10^{-4}$	$-1.5874 \pm 3.56 \cdot 10^{-3}$
FP_rre_fc	$0.1229 \pm 9.1 \cdot 10^{-5}$	$-1.6132 \pm 2.79 \cdot 10^{-3}$
INT	$0.1210 \pm 8.9 \cdot 10^{-5}$	$-1.6196 \pm 2.77 \cdot 10^{-3}$

Abbildung 3.23: Doppeltlogarithmische Grafik. VACF für ein periodisches System von $N = 4000$ Teilchen mit mittlerer Dichte $\rho = 0.01135/\text{\AA}^3$ [2] bei Verwendung der 64Bit-FP-Arithmetik, sowie der *compensated summation*-Methode mit und ohne zusätzliche Implementierung in der Kraftroutine und der INT-Arithmetik. Zu jeder Funktion jeweils potentielle Ausgleichsfunktion und außerdem Darstellung des theoretischen Ergebnisses. Tabelle: Parameter a , b und Fehler δa , δb der Ausgleichsfunktion $f(t) = a \cdot t^b$ für $t \in [0.7; 2][ps]$ [10] und für die verschiedenen RRE-Methoden

Kapitel 4

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden verschiedene numerische Verfahren (genannt: Integratoren) getestet, die bei der Simulation von physikalischen Teilchensystemen mit Hilfe der klassischen Molekulardynamik (kurz: MD) benötigt werden, um die klassischen Bewegungsgleichungen bei der Modellierung von Drei- und Mehrteilchensystemen anzunähern.

Dazu wurde zunächst in die für eine MD-Simulation notwendigen physikalischen Grundlagen eingeführt und es wurden verschiedene häufig bei der Simulation verwendete Systemmodelle, Teilchenmodelle und Wechselwirkungspotentiale, die die Kraft zwischen den Teilchen definieren, vorgestellt.

Dann wurde der Begriff des Integrators eingeführt. Integratoren werden bei der MD-Simulation benötigt, um die klassischen Bewegungsgleichungen approximativ zu lösen, da diese für Drei- und Mehrteilchensysteme nicht mehr exakt zu lösen sind.

Es wurden sowohl numerische Eigenschaften als auch physikalische Eigenschaften der klassischen Mechanik aufgezeigt, die ein guter Integrator erfüllen sollte. Wichtige physikalische Eigenschaften sind dabei die Energie- und Impulserhaltung, sowie die Zeitreversibilität und als numerische Eigenschaft die Genauigkeit.

Außerdem wurden einige Integratoren eingeführt und deren Herleitung skizziert. Dabei interessierten vor allem die symmetrischen Integratoren (Implizite-Trapezregel-Integrator, Velocity-Verlet- und Verlet-2-Step-Integrator (kurz: IT-, VV- und V2-Integrator)), da sie aufgrund der Symmetrie analytisch betrachtet zeitreversibel sind.

In Kap. 3 wurden die Integratoren auf die in Kap. 2.3.1 erwähnten verschiedenen Eigenschaften untersucht, u.a. Symplektizität, Zeitreversibilität und Energieerhaltung. Dabei wurde festgestellt, dass der explizite und der implizite Euler-Integrator die Energie nicht erhalten und damit für MD-Simulationen ungeeignet sind. Desweiteren wurde gezeigt, dass symmetrische Verfahren, wie z.B. der Implizite-Trapezregel-Integrator oder die Verlet-Integratoren, die analytisch betrachtet zeitreversibel sind, bei der Verwendung zur MD-Simulation im Rechner ohne weiteres nicht zeitreversibel und außerdem bei der in jedem Zeitschritt der Simulation stattfindenden Kraftberechnung empfindlich gegen unterschiedliches Aufsummieren der Kräfte auf die Teilchen sind. Ursache für diese beiden Aspekte ist die Verwendung der Floating-Point-Arithmetik (kurz: FP-Arithmetik) bei der Simulation, die Rundungsfehlerbehaftet ist.

Aufgrund dessen wurden verschiedene Techniken zur Reduzierung der Rundungsfehler (kurz: RRE-Methoden) auf ihre Auswirkung im Zusammenhang mit MD-Simulationen untersucht. Es wurden die FP-Intervall-Arithmetik von Skeel [8], die *compensated-summation*-Methode von Kahan und Möller [1], sowie die Integer-Arithmetik von Levesque und Verlet [9] getestet und festgestellt, dass bei Implementierung der Integer-Arithmetik eine Simulation mit symmetrischem Integrator sowohl zeitreversibel als auch unempfindlich gegen unterschiedliche Kräftesummation geworden ist. Bei Verwendung der FP-Intervall-Arithmetik gilt dies nur, wenn die Bitgenauigkeit, also die Feinheit der Auflösung des FP-Gitters nicht zu groß gewählt wird. Allerdings ist diese Technik ein iteratives Verfahren und benötigt daher mehr Laufzeit als die Integer-Arithmetik.

Damit ist die Integer-Arithmetik von den hier untersuchten RRE-Techniken die von der Laufzeit her schnellste Methode, um eine Simulation zeitreversibel und unempfindlich gegen unterschiedliche Kräftesummation zu bekommen.

In dieser Arbeit wurde der IT-Integrator auf die Effizienz bzgl. des wählbaren Zeitschrittes gegenüber den anderen Verfahren bei gleicher Varianz in der Gesamtenergie untersucht. Es wäre interessant, Untersuchungen bezüglich der Laufzeit des Algorithmus durchzuführen und dabei auch andere Integratoren als Referenzverfahren zu benutzen.

Die Untersuchungen an den in dieser Arbeit untersuchten RRE-Methoden in Bezug auf die Approximationsqualität bei der Ermittlung statistischer Größen, wie sie in Kap. 3.4 anhand der VACF durchgeführt wurden, sind noch ausbaufähig. Die Simulationen sollten nochmal mit einer viel höheren Anzahl gemittelter Korrelationsfenster durchgeführt werden, um das numerische Rauschen in den Ergebnissen so weit herauszufiltern, dass Aussagen über die Approximationsqualität der einzelnen RRE-Methoden getroffen werden können.

Anhang A

A.1 Überprüfung der Symplektizität des IT-Integrators

Um nichtlineare Abbildungen auf Symplektizität zu prüfen, muss für deren Jacobi-Matrix M_{Jac} gelten:

$$M_{Jac}^T J M_{Jac} = J \quad \text{mit} \quad J = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$$

Der IT-Integrator ist eine nichtlineare Abbildung.
Die Hamilton'sche Formulierung lautet:

$$\begin{aligned} \mathbf{q}_{n+1} &= \mathbf{q}_n + \frac{h}{2} \cdot (\partial_{\mathbf{p}} \mathcal{H}(\mathbf{q}_n, \mathbf{p}_n) + \partial_{\mathbf{p}} \mathcal{H}(\mathbf{q}_n, \mathbf{p}_{n+1})) \\ \mathbf{p}_{n+1} &= \mathbf{p}_n - \frac{h}{2} \cdot (\partial_{\mathbf{q}} \mathcal{H}(\mathbf{q}_n, \mathbf{p}_n) + \partial_{\mathbf{q}} \mathcal{H}(\mathbf{q}_{n+1}, \mathbf{p}_n)) \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

wobei \mathbf{q}_n und \mathbf{p}_n sogenannte generalisierte Koordinaten für die Teilchenorte bzw. -impulse sind.

Die Jacobi-Matrix dieser Abb. lautet:

$$M_{jac}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial \mathbf{p}_{n+1}}{\partial \mathbf{p}_n} & \frac{\partial \mathbf{p}_{n+1}}{\partial \mathbf{q}_n} \\ \frac{\partial \mathbf{q}_{n+1}}{\partial \mathbf{p}_n} & \frac{\partial \mathbf{q}_{n+1}}{\partial \mathbf{q}_n} \end{pmatrix}$$

Um diese zu bestimmen, wird nun Gl.(A.1) in zwei implizite Funktionen F und G umgeformt

$$\begin{aligned} G(\mathbf{q}_n, \mathbf{q}_{n+1}, \mathbf{p}_n, \mathbf{p}_{n+1}) &= \mathbf{q}_{n+1} - \mathbf{q}_n - \frac{h}{2} (\partial_{\mathbf{p}} \mathcal{H}(\mathbf{q}_n, \mathbf{p}_n) + \partial_{\mathbf{p}} \mathcal{H}(\mathbf{q}_n, \mathbf{p}_{n+1})) = 0 \\ F(\mathbf{p}_n, \mathbf{p}_{n+1}, \mathbf{q}_n, \mathbf{q}_{n+1}) &= \mathbf{p}_{n+1} - \mathbf{p}_n + \frac{h}{2} (\partial_{\mathbf{q}} \mathcal{H}(\mathbf{q}_n, \mathbf{p}_n) + \partial_{\mathbf{q}} \mathcal{H}(\mathbf{q}_{n+1}, \mathbf{p}_n)) = 0 \end{aligned}$$

und deren partielle Ableitungen gleich Null gesetzt:

$$\frac{dF}{d\mathbf{q}_n} = 0, \quad \frac{dF}{d\mathbf{p}_n} = 0, \quad \frac{dG}{d\mathbf{q}_n} = 0, \quad \frac{dG}{d\mathbf{p}_n} = 0$$

$$\Rightarrow \begin{pmatrix} \frac{\partial F}{\partial \mathbf{p}_{n+1}} & \frac{\partial F}{\partial \mathbf{q}_{n+1}} \\ \frac{\partial G}{\partial \mathbf{p}_{n+1}} & \frac{\partial G}{\partial \mathbf{q}_{n+1}} \end{pmatrix} \underbrace{\begin{pmatrix} \frac{\partial \mathbf{p}_{n+1}}{\partial \mathbf{p}_n} & \frac{\partial \mathbf{p}_{n+1}}{\partial \mathbf{q}_n} \\ \frac{\partial \mathbf{q}_{n+1}}{\partial \mathbf{p}_n} & \frac{\partial \mathbf{q}_{n+1}}{\partial \mathbf{q}_n} \end{pmatrix}}_{=M_{Jac}(\mathbf{p}, \mathbf{q})} = \begin{pmatrix} -\frac{\partial F}{\partial \mathbf{p}_n} & -\frac{\partial F}{\partial \mathbf{q}_n} \\ -\frac{\partial G}{\partial \mathbf{p}_n} & -\frac{\partial G}{\partial \mathbf{q}_n} \end{pmatrix}$$

$$\Leftrightarrow \begin{pmatrix} 1 & \frac{\hbar}{2} \partial_{\mathbf{q}\mathbf{q}} \mathcal{H}(\mathbf{q}_{n+1}, \mathbf{p}_n) \\ -\frac{\hbar}{2} \partial_{\mathbf{p}\mathbf{p}} \mathcal{H}(\mathbf{q}_n, \mathbf{p}_{n+1}) & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial \mathbf{p}_{n+1}}{\partial \mathbf{p}_n} & \frac{\partial \mathbf{p}_{n+1}}{\partial \mathbf{q}_n} \\ \frac{\partial \mathbf{q}_{n+1}}{\partial \mathbf{p}_n} & \frac{\partial \mathbf{q}_{n+1}}{\partial \mathbf{q}_n} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -\frac{\hbar}{2} \partial_{\mathbf{q}\mathbf{q}} \mathcal{H}(\mathbf{q}_n, \mathbf{p}_n) \\ \frac{\hbar}{2} \partial_{\mathbf{p}\mathbf{p}} \mathcal{H}(\mathbf{q}_n, \mathbf{p}_n) & 1 \end{pmatrix}$$

Mit gebräuchlichen Matrixoperationen folgt:

$$M_{Jac}^T J M_{Jac} = \begin{pmatrix} 0 & (-2ha-2hc)(-2hd-2hb)+(4-h^2bc)(-h^2ad+4) \\ (h^2ad-4)(4-h^2bc)+(-2hd-2hb)(2ha+2hc) & 0 \end{pmatrix}$$

mit

$$\begin{aligned} a &= \partial_{\mathbf{p}\mathbf{p}} \mathcal{H}(\mathbf{q}_n, \mathbf{p}_{n+1}) \\ b &= \partial_{\mathbf{q}\mathbf{q}} \mathcal{H}(\mathbf{q}_{n+1}, \mathbf{p}_n) \\ c &= \partial_{\mathbf{p}\mathbf{p}} \mathcal{H}(\mathbf{q}_n, \mathbf{p}_n) \\ d &= \partial_{\mathbf{q}\mathbf{q}} \mathcal{H}(\mathbf{q}_n, \mathbf{p}_n) \end{aligned}$$

$$\neq \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} = J$$

Damit ist gezeigt, dass der IT-Integrator nicht symplektisch ist. Dies zeigt auch, dass aus Energieerhaltung keine Symplektizität gefolgert werden kann, da der IT-Integrator energieerhaltend ist.

A.2 Ortsabweichung und Ortsverschiebungsquadrat

In diesem Abschnitt soll der Zusammenhang

$$\langle \Delta^2(t) \rangle \xrightarrow{t \rightarrow \infty} 2\gamma_x(t)$$

zwischen der mittleren quadratischen Ortsabweichung $\langle \Delta^2 \rangle$ zweier Systeme und des mittleren Ortsverschiebungsquadrats γ_x erläutert werden.

$$\begin{aligned} \langle \Delta^2(t) \rangle &= \langle (\mathbf{x}(t) - \tilde{\mathbf{x}}(t))^2 \rangle = \langle (\mathbf{x}(t) - \mathbf{x}(0) - \tilde{\mathbf{x}}(t) + \mathbf{x}(0))^2 \rangle \\ &= \underbrace{\langle (\mathbf{x}(t) - \mathbf{x}(0))^2 \rangle + \langle (\tilde{\mathbf{x}}(t) - \mathbf{x}(0))^2 \rangle}_{=2\gamma_x(t)} \\ &\quad - 2 \langle \mathbf{x}(t)\tilde{\mathbf{x}}(t) \rangle + 2 \langle \mathbf{x}(0)\tilde{\mathbf{x}}(t) \rangle + 2 \langle \mathbf{x}(t)\mathbf{x}(0) \rangle - 2 \langle \mathbf{x}(0)^2 \rangle \end{aligned}$$

Die ersten beiden Terme aus der zweiten Gleichungszeile entsprechen dem doppelten mittleren Ortsverschiebungsquadrat ($\mathbf{x}(0) = \tilde{\mathbf{x}}(0)$). Der nächste Term ist ein Maß dafür, wie stark die Orte des einen Systems mit den Orten des anderen Systems korreliert sind. Da sich auf lange Zeit gesehen die beiden Systeme völlig unabh. entwickeln (siehe Kap. 3.2.1), wird dieser Term zu Null für lange Zeiten.

Die nächsten beiden Terme sind Ortsautokorrelationen in den beiden Systemen. Durch die Wechselwirkung mit anderen Teilchen wird der Ort zu einem bestimmten Zeitpunkt t_Δ überhaupt nicht mehr mit dem Anfangsort $\mathbf{x}(0)$ korreliert sein. Auf lange Sicht verschwinden also auch diese beiden Terme.

Der letzte Term hängt überhaupt nicht von t ab und spielt für das Langzeitverhalten keine Rolle.

$$\Rightarrow \langle \Delta^2(t) \rangle \xrightarrow{t \rightarrow \infty} 2\gamma_x(t)$$

Literaturverzeichnis

- [1] E. Hairer, Ch. Lubich, and G. Wanner. Geometric Numerical Integration. Structure-Preserving Algorithms for Ordinary Differential Equations. Springer, Heidelberg, 2002.
- [2] D. Levesque and W. T. Ashurst. Long time behavior of the velocity autocorrelation function for a fluid of soft repulsive particles. Phys. Rev. Lett., 33:277–280, 1974.
- [3] G. Sutmann. Classical molecular dynamics. In J. Grotendorst, D. Marx, and A. Muramatsu, editors, Quantum simulations of many-body systems: from theory to algorithms, volume 10, pages 211–254, Jülich, 2001. John von Neumann Institute for Computing.
- [4] M. Griebel, S. Knapek, G. Zumbusch, and A. Caglar. Numerische Simulationen in der Moleküldynamik. Springer, Berlin, 2004.
- [5] J. M. Haile. Molecular Dynamics Simulation. Wiley, New York, 1997.
- [6] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, and T. P. Straatsma. The missing term in effective pair potentials. J. Phys. Chem., 91:6269, 1987.
- [7] M. P. Allen and D. J. Tildesley. Computer simulation of liquids. Oxford Science Publications, Oxford, 1987.
- [8] R. D. Skeel. Symplectic integration with floating-point arithmetic and other approximations. Appl. Numer. Math., 29:3–18, 1999.
- [9] D. Levesque and L. Verlet. Molecular dynamics and time reversibility. J. Stat. Phys., 72:519–537, 1993.
- [10] SAS Institute Inc. SAS, mathematical software. Cary, NC, USA, 2002.

Acknowledgement

Hiermit möchte ich den Kollegen vom Institut für Chemie und Dynamik der Stratosphäre (ICG-I) im Forschungszentrum Jülich recht herzlich danken für die Unterstützung bei meiner Arbeit durch Freigabe von Rechenkapazitäten auf ihrem Institutsrechner.