

Simulationsmethoden in der Physik 2

Jörg Main

Skript erstellt von Bernhard Grotz und Sebastian Macke

Teil 3: Molekulardynamik und Programmiertricks

Inhaltsverzeichnis

1.	Molekulardynamik	3
2.	Programmiertricks	6
3.	Referenzen	8

1. Molekulardynamik (MD)

Die Molekulardynamik stellt eine numerische Lösung (oder besser Simulation) von Vielteilchensystemen dar.

Sie wird beispielsweise verwendet bei

- realen Gasen (z.B. Argon), wo bereits mit ca. 30 Atomen Aussagen über die thermodynamische Zustandsgrößen gemacht werden können.
- Molekülen, wobei auch komplexe Moleküle (z.B. Proteine, Polymerketten) berechnet werden können.
- granularen Materialien, wie z.B. Sand.

Die MD liefert Aussagen zur Strukturbildung und ist im Gegensatz zu Monte-Carlo-Simulationen deterministisch bis auf die Erzeugung des Anfangszustandes.

Ein N-Teilchensystem entwickelt sich nach den Gesetzen der Newtonschen Mechanik:

$$\left. \begin{array}{l} \underline{q}_i = (q_i^1, \dots, q_i^\alpha) \\ \underline{P}_i = (P_i^1, \dots, P_i^\alpha) \end{array} \right\} \text{generalisierte Koordinaten und Impulse}$$

Die Hamiltonfunktion $H(P, Q)$ wird mit $Q = (\underline{q}_1, \dots, \underline{q}_N) \in \mathbb{R}^{\alpha N}$ und $P = (\underline{P}_1, \dots, \underline{P}_N) \in \mathbb{R}^{\alpha N}$ in der typische Form geschrieben

$$H(P, Q) = \sum_{i=1}^N \sum_{\kappa=1}^{\alpha} \frac{(p_i^\kappa)^2}{2m_i} + V(Q).$$

Das Potential wird in 1-, 2-, 3-, ... Teilchenwechselwirkungsterme zerlegt, also

$$V(Q) = \sum_i v_1(\underline{q}_i) + \sum_i \sum_{j>i} v_2(\underline{q}_i, \underline{q}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{\kappa>j} v_3(\underline{q}_i, \underline{q}_j, \underline{q}_\kappa) + \dots$$

In der Praxis kommen häufig nur Einteilchen- und (effektive) Zweiteilchenwechselwirkungssysteme vor, also

$$v_2^{eff} \left(r_{ij} = (\underline{q}_i - \underline{q}_j) \right).$$

Die Qualität der Simulation ist abhängig von der Wahl eines geeigneten Potentials, z.B.

- abstossende Potentiale (hard-core, soft-core, elastisch)
- attraktive Potentiale
- abstossende Potentiale mit attraktivem Anteil

Beispiel: van-der-Waals-Kräfte

Van-der-Waals-Kräfte werden gut beschrieben durch das Lennard-Jones-Potential

$$V(r) = 4\varepsilon \underbrace{\left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]}_{\text{Dipol-Fluktuationen}}.$$

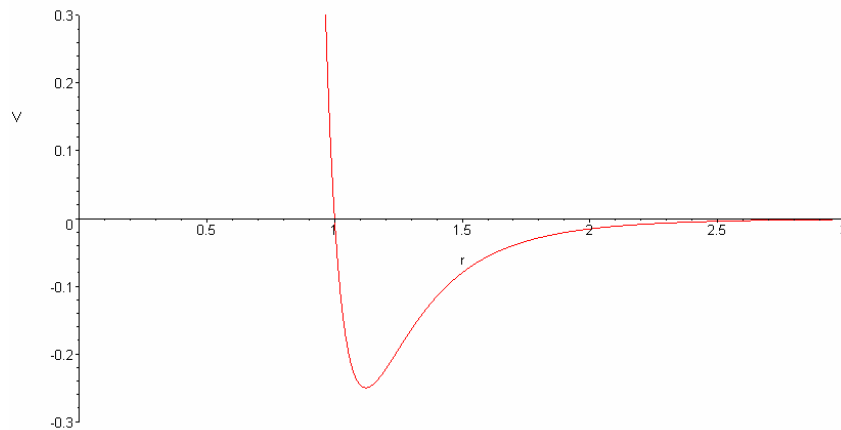


Abbildung 1: Lennard-Jones-Potential

Die Bewegungsgleichung ist eine gewöhnliche Differentialgleichung erster oder zweiter Ordnung in t mit einer *Gesamtenergie*, falls \hat{H} nicht explizit zeitabhängig ist, einem *Gesamtimpuls*, falls das System keine Wände hat (z.B. periodische Randbedingungen), einem Gesamtdrehimpuls, falls die Bewegung in einem kugelförmigen Behälter stattfindet. Außerdem gilt die Zeitumkehrinvarianz.

Die Integration der Bewegungsgleichungen erfolgt über Finite-Differenzen-Verfahren

- **Runge-Kutta-Verfahren** (4. Ordnung) bei einer Differentialgleichung 1. Ordnung. Dabei ist allerdings die Zeitumkehrinvarianz nur näherungsweise erfüllt.
- **Verlet-Methode** für eine Differentialgleichung 2. Ordnung, mit

$$x(t \pm \Delta t) = x(t) \pm \dot{x}(t) \cdot \Delta t + \frac{1}{2} \ddot{x}(t) (\Delta t)^2.$$

Dazu wird $x(t + \Delta t) = 2x(t) - x(t - \Delta t) + \ddot{x}(t) \cdot (\Delta t)^2 + \sigma((\Delta t)^4)$ addiert.

Das Verfahren erfüllt die Zeitumkehr exakt. Die numerischen Fehler sind aufgrund endlicher Zeitschritte nicht unbedingt systematisch, z.B. driftet die Gesamtenergie nicht systematisch, sondern fluktuiert um den korrekten Wert.

Der Nachteil ist, dass es durch die Addition grosser $\sigma((\Delta t)^0)$ und kleiner $\sigma((\Delta t)^2)$ zu grösseren numerischen Rundungsfehlern kommt.

- **Leap-Frog-Methode**

Die Verlet-Methode wird abgewandelt, um die numerischen Probleme bei der Addition von grossen und kleinen Zahlen zu umgehen.

Der Trick ist, dass die Geschwindigkeiten zu halben Zeitschritten berechnet werden.

$$v\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) = v\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) + \ddot{x}(t) \cdot \Delta t,$$

was auf $x(t + \Delta t) = x(t) + v\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) \cdot \Delta t$ führt.

- **Prädiktor-Korrektor-Verfahren (Mehrschritt-Verfahren)**

Die Differentialgleichung $\dot{x}(t) = f(t, x(t))$ soll durch Kombination einer

Prädiktor-Formel (Adams-Bashforth) $x_{n+1} = x_n + \Delta t \sum_{k=0}^K c_k f(t_{n-k}, x_{n-k})$, $\sum_k c_k = 1$

und einer *Korrektor-Formel* (Adams-Moulton) $x_{n+1} = x_n + \Delta t \sum_{k=0}^K c'_k f(t_{n-k+1}, x_{n-k+1})$

gelöst werden.

Diese implizite Gleichungen erfordern eine iterative Anwendung.

Der Vorteil der Mehrschritt-Verfahren gegenüber den Einschritt-Verfahren ist, dass die Differentialgleichungen pro Zeitschritt nur einmal (bzw. wenige Male) ausgewertet werden müssen.

In der MD erfordert die Auswertung der Differentialgleichungen häufig den Hauptanteil der Rechenzeit $\sim N^2$.

Der Nachteil ist, dass die „vergangene Zeit“, also die Werte bereits vergangener Zeiten gespeichert werden müssen, was zu Speicherproblem bei sehr großen MD-Simulationen führen kann.

Die **Präzession einer MD-Rechnung** lässt sich qualitativ durch Energiefuktuationen

$$\delta E = \sqrt{\langle E^2 \rangle_T - \langle E_T \rangle^2}$$

über ein festes Zeitintervall T abschätzen.

Für die **Fehlerabschätzung** wird ein Zeitschritt mit Schrittweite $2\Delta t$ mit zwei Zeitschritten der Schrittweite Δt verglichen, zum Beispiel bei einem Algorithmus 4. Ordnung:

$$\eta(t + \Delta t) = \begin{cases} y_1 + (2\Delta t)^5 \Phi \\ y_2 + 2(\Delta t)^5 \Phi \end{cases},$$

Der Fehler ist definiert als $\Delta = y_1 - y_2 \sim 30(\Delta t)^5 \Phi$
abhängig von Dgl. und Position y(t)

Ist Δ_{\max} der maximal akzeptierte Fehler, so lässt sich nach jedem Zeitschritt Δt_{alt} die Länge des neuen Zeitschritts berechnen nach

$$\Delta t_{\text{neu}} = \Delta t_{\text{alt}} \left(\frac{\Delta_{\max}}{\Delta_{\text{aktuell}}} \right)^{\frac{1}{5} \left(\frac{1}{n+1} \text{ für Verfahren n-ter Ordnung} \right)}$$

Diese **Schrittweitensteuerung** ist einfach durchführbar für Einschrittverfahren, aber aufwendig für Mehrschrittverfahren (Prädiktor-Korrektor-Formeln).

2. Programmiertricks

Wie bereits oben angesprochen, erfordert die Auswertung der Differentialgleichung den Hauptteil der Rechenzeit, da die Zahl der Zweiteilchen Wechselwirkungskerne $\sim N^2$ anwächst. (sonstige Teile nur $\sim N$)

Dieser Teil kann optimiert werden durch Verwendung von „billigen“ Rechenoperationen. Billige Operationen sind Addition und Subtraktion, teure Operationen sind Divisionen, Wurzeln (z.B. Abstand zweier Teilchen in MD $r_{ij} = \sqrt{(r_i - r_j)^2}$), Exponentialfunktionen, logarithmische und trigonometrische Funktionen.

Die Optimierung erfolgt durch die Minimierung der Benutzung der „teuren“ Operationen.

Beispiele

- **Multiplikation** mit $c'=1/c$ in Schleifen, anstatt Division durch c .
- **Iterative Lösung von $\sin(nx)$** für $n=1,2,3,\dots$ über die Additionstheoreme

$$\sin((n+1)x) = \sin(nx) \cdot \cos(x) + \cos(nx) \cdot \sin(x) = c \cdot \sin(nx) + s \cdot \cos(nx),$$
 mit $s = \sin(x)$ und $c = \cos(x)$.
- Die **Abstände zwischen Teilchen** in MD-Simulationen $r_{ij} = \sqrt{(r_i - r_j)^2}$ können auch ohne Verwendung der Wurzelfunktion berechnet werden. So hängen die Potentiale häufig nur von Termen r^{2n} ab, z. B. der harmonische Oszillator oder das Lennard-Jones-Potential.
 Die Kraft hat dann die Form $f_{i \rightarrow j} = f(r_{ij}^{2(n-1)})(r_i - r_j)$, so dass kein Wurzelziehen erforderlich ist.
- Das Potential kann bei einem „**cut-off**“ **Radius** abgeschnitten werden.

Beispiel: Lennard-Jones-Potential $r_c = 2,50$ ist eine sinnvolle Wahl.

Problem: Der Potentialverlauf wird unstetig, so dass die Kraft bei $r = r_c$ divergiert und die Energieerhaltung verletzt ist.

Abhilfe: Modifikation des Potentials

$$\tilde{V}(r) = \begin{cases} V(r) - \underbrace{V(r_c)}_{\text{Stetigkeit des Potentials}} - \underbrace{\left. \frac{\partial V}{\partial r} \right|_{r=r_c}}_{\text{Stetigkeit der Kraft, Energieerhaltung, aber leicht geänderte Physik}} (r - r_c) \\ 0 \text{ für } r > r_c \end{cases}$$

- **„Look-up“ Tafeln**
 Ist das Potential nicht durch einen einfachen Ausdruck gegeben, so kann zur Beschleunigung der Kraftberechnung das Potential tabelliert werden.

$$V(r = r_{ij} = |r_i - r_j|)$$

r^2 wird im Intervall $[0, r_c^2]$ diskretisiert, so dass gilt

$$l_k = \frac{k}{K} r_c^2, k = 1, 2, \dots, K .$$

$F(k) = V(\sqrt{l_k})$ wird tabelliert und $V = F(k)$ gesetzt.

Der Index $k = \text{int}[(r_i - r_j)^2 \frac{K}{r_c^2}] + 1$ wird berechnet und $V = F(k)$ gesetzt.

Der durch die Diskretisierung entstandene Fehler lässt sich durch lineare Interpolation verkleinern.

- **Verlettafeln**

Bei kurzreichweitigen Kräften tragen in der Regel nur wenige Teilchenpaare (i, j) mit kleinem Abstand r_{ij} effektiv die Kraft (statt $\frac{N(N-1)}{2}$ Möglichkeiten).

Für jedes Teilchen i lassen sich die Indizes aller Teilchen j in der Umgebung ($r_{ij} < r_c$) in Listen speichern (Verlettafeln). Damit wird eine deutliche Reduktion der Rechenzeit erreicht.

Problem: Die Verlettafeln müssen regelmäßig (typischerweise nach ca. 10-20 Schritten) aktualisiert werden, mit Aufwand $\sim N^2$.

- **Zellmethoden**

Der Ortsraum wird in (hyperkubische) Zellen mit Kantenlänge $> 2r_c$ unterteilt. Für jedes Teilchen i wird die Wechselwirkung mit Teilchen j in derselben Zelle und in den angrenzenden Nachbarzellen überprüft.

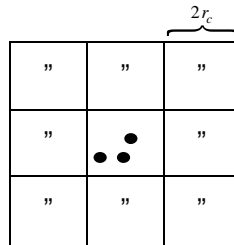


Abbildung 2: hyperkubische Zellen

Eine andere Möglichkeit sind „linked cells“, die ähnlich den Verlettafeln funktionieren.

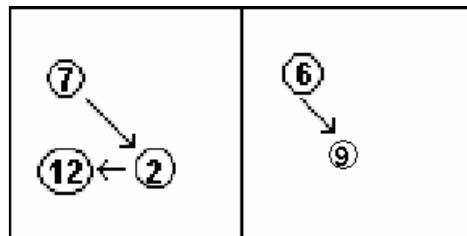


Abbildung 3: Linked Cells

ANF[1]=7 LIST[7]=2
 LIST[2]=12
 LIST[12]=0

ANF[2]=6 LIST[6]=9
LIST[9]=0

Die Aktualisierung der Listen ist relativ einfach möglich.

Beispiel: Teilchen 2 in Zelle 2 LIST[7]=12
LIST[2]=6
ANF[2]=2

- **Parallelisierung**

Für sehr große Systeme lassen sich MD-Simulationen auf Parallelrechnern implementieren.

Die beste Möglichkeit ist die Aufteilung der linked-cell Struktur in Scheiben (Segmente, die noch viele linked-cells enthalten), wobei jedes Segment von einem eigenen Prozessor bearbeitet wird.

Langreichweitige Kräfte sind Kräfte, die nicht schneller als r^{-d} (d : Dimension des Systems) abfallen, z. B. Gravitation oder Coulombkraft.

Problem: Die Reichweite ist im Allgemeinen größer als die Ausdehnung des simulierten Systems, so dass das Abschneiden des Potentials zu einer stark geänderter Physik führt.
Die Vergrößerung des Systems hingegen führt zu unpraktikabel langen Rechenzeiten.

Lösung: **Ewaldsumme** unter Benutzung periodischer Randbedingungen

Betrachte die Wechselwirkung auch mit Teilchen in periodisch fortgesetzten Kopien des zentralen Kastens.

Für Coulombpotential (Ladung Z_i von Teilchen i) gilt dann

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\underline{n}} \sum_{i,j=1}^N \frac{Z_i Z_j}{|\underline{r}_{ij} + \underline{n}|},$$

mit \underline{n} : Vektor, der vom Zentrum des ursprünglichen Systems auf das Zentrum jedes Spiegelbildes zeigt.

3. Referenzen

- [1] **Skript Herrmann: Simulationenmethoden in der Physik I+II**
(Wahlpflichtfach - Mathematische Methoden)