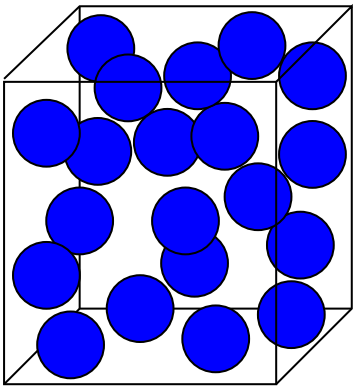
Computergestütztes wissenschaftliches Rechnen
SoSe 2004

Alexander K. Hartmann, Universität Göttingen

29. Mai 2004

6 Molekulardynamik

Integration der Newtonschen Bewegungsgleichungen, d.h. keine Quanteneffekte. Beispiele: Simulation von Biomolekülen oder von Galaxien. Hier: System von Gasatomen in einem Kasten.



6.1 Datenstrukturen

Globale System-Datenstrukturen. Zusammenfassung in einer Struktur, damit bei Übergeben an Unterprogramme nur ein Zeiger übergeben werden muß.

```
/* stores all global system data: */
typedef struct
{
  int               dim;       /* dimension of system */
  double             *l;       /* sizes of system */
  double            *lh;       /* half sizes of system */
  int                 N;       /* total number of particles */
  double            tau;       /* integration step size */
  double           tau2;       /* integration step size^2 */
  double              T;       /* temperature */
} glas_system_t;
```

Für jedes Atom braucht man verschiedene Daten:

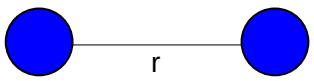
```
 /* stores data of one atom: */
typedef struct
{
  double        m;       /* mass of atom */
  double    sigma;       /* 'size' of atom for LJ */
  double  epsilon;       /* LJ energy parameter */
  double       *x;       /* position of atom */
  double       *v;       /* velocity of atom */
  double       *f;       /* force on atom */
} glas_atom_t;
```

Die Daten aller Atom werden als ein Array von Elementen des Typs `glas_atom_t` gespeichert. Dieses Array wird durch folgendes Unterprogramm erzeugt und initialisiert. Atome werden zufällig verteilt und mit Geschwindigkeit 0 gestartet.

```
/******************** glas_setup() **********************/
/** Creates and initialises atom data                  **/
/** PARAMETERS: (*)= return-paramter                   **/
/**     system: global system parameters               **/
/** RETURNS:                                           **/
/**     array of atom data                             **/
/*******************************************************/
glas_atom_t *glas_setup(glas_system_t *system)
{
  glas_atom_t *atom;          /* here all atom data is stored */
  int t, t2, d;                              /* loop counters */

  atom = (glas_atom_t *) malloc(system->N*sizeof(glas_atom_t));
  for(t=0; t<system->N; t++)              /* initialize atoms */
  {
    atom[t].m = 1;
    atom[t].sigma = 1;
    atom[t].epsilon = 1;
    atom[t].x = (double *) malloc(system->dim*sizeof(double));
    atom[t].v = (double *) malloc(system->dim*sizeof(double));
    atom[t].f = (double *) malloc(system->dim*sizeof(double));
    for(d=0; d<system->dim; d++)         /* put atom randomly */
    {
      atom[t].x[d] = drand48()*system->l[d];
      atom[t].v[d] = 0;
    }
  }
  return(atom);
}
```

6.2 Potentiale und Kräfte



Lennard-Jones Energie: 2 Atome $\underline{r}_i, \underline{r}_j$ mit Abstand $r = |\underline{r}_i - \underline{r}_j|$

$$V(r) = -4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \right] \tag{1}$$

ϵ: Stärke der Wechselwirkung.
σ: "Größe" der Atome.
r^{-6} Term: van der Waals Wechselwirkung (anziehend), durch Ladungsfluktuationen, die Dipolmomente erzeugen (Dipolfeld $\sim 1/r^3$).
r^{-12} Term: "hard-core" Abstoßung, heuristisch (bequem, da $r^{-12} = (r^{-6})^2$).

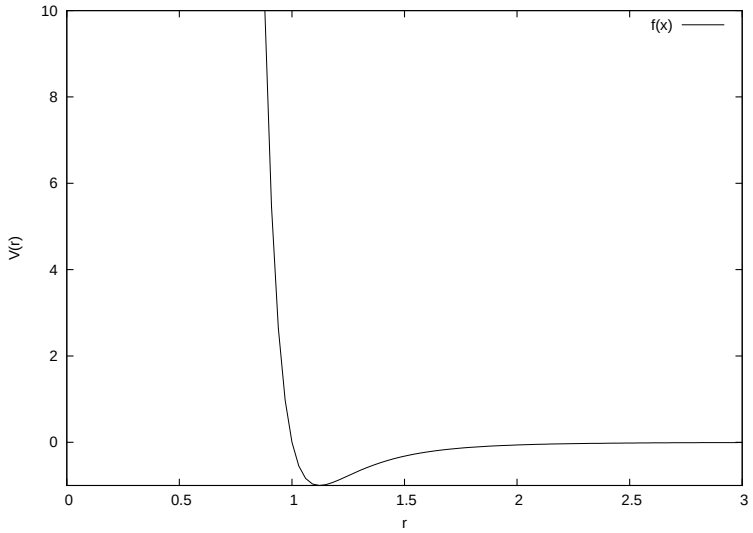


Abbildung 1: Lennard-Jones Potential für $\epsilon = \sigma = 1$.

Minimum bei $r_{\min} = 2^{1/6}\sigma \approx 1.125\sigma$, $V(r_{\min}) = -1$.
Bei Wechselwirkung von verschiedenen Atomsorten A, B. Heuristik:

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A \sigma_B}{2}, \quad \epsilon_{AB} = \sqrt{\epsilon_A \epsilon_B} \tag{2}$$

Um Randeffekte zu minimieren und "großes" System vorzugauckeln: *periodische Randbedingungen*. Man stellt sich vor, dass der Kasten in alle Richtungen unendlich oft wiederholt wird → bei der Abstandsberechnung muß die *Minimum Image Konvention* angewendet werden: der Abstand zweier Teilchen ist das Minimum zwischen den Abständen aller wiederholten Teilchen.

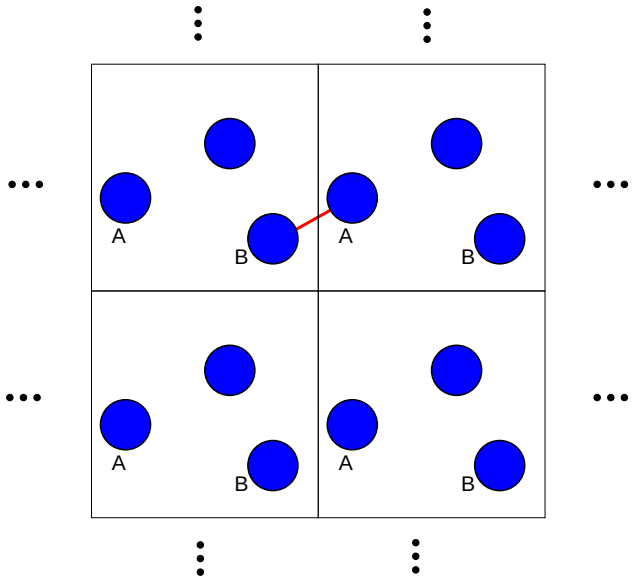


Abbildung 2: Periodische Randbedingungen: das System wiederholt sich in allen Richtungen. Minimum Image Konvention: der kürzeste Abstand zwischen den Teilchen A;B ist durch eine Linie dargestellt.

Kraft von Teilchen j auf Teilchen i:

$$\begin{aligned} F_{ij} &= -\underline{\nabla}_i V = -\frac{dV}{dr}\underline{\nabla}_i r = -4\epsilon\left[-12\frac{\sigma^{12}}{r^{13}} + 6\frac{\sigma^6}{r^7}\right]\frac{\underline{r}_i}{r} \\ &= -4 * 6\epsilon\left[2\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right]\frac{\underline{r}_i}{r^2} \end{aligned} \tag{3}$$

sowie $F_{ji} = -F_{ij}$.
Unterprogramm für Kraft- und Energieberechnung:

```
/***************** glas_energy_forces() *****************/
/** Calculates potential energy and forces of system   **/
/** PARAMETERS: (*)= return-paramter                   **/
/**     system: global system parameters               **/
/**       atom: atom data                              **/
/** RETURNS:                                           **/
/**      energy                                        **/
/******************************************************/
double glas_energy_forces(glas_system_t *system, glas_atom_t *atom)
{
  double energy = 0.0;
  double epsilon4, sigma2;             /* interaction parameters */
  int t, t2, d;                                  /* loop counter */
  double *r;              /* difference vector between two atoms */
  double r2, rm6;                     /* distance^2, distance^-6 */
  double force;

  r = (double *) malloc(system->dim*sizeof(double));
  for(t=0; t<system->N; t++)             /* loop over all  atoms */
    for(d=0; d<system->dim; d++)
      atom[t].f[d] = 0;                      /* initialise force */
```

```
  for(t=0; t<system->N; t++)     /* loop over all pairs of atoms */
    for(t2=t+1; t2<system->N; t2++)
    {
      r2 = 0.0;                              /* calculate distance */
      d = 0;
      while(d<system->dim)
      {
        r[d] = atom[t].x[d] - atom[t2].x[d];
        if(r[d] < -system->lh[d])    /* minimum image convention */
          r[d] += floor(-r[d]/system->l[d]+0.5)*system->l[d];
        if(r[d] > system->lh[d])
          r[d] -= floor(r[d]/system->l[d]+0.5)*system->l[d];
        r2 += r[d]*r[d];
        d++;
      }
      sigma2 = 0.5*(atom[t].sigma+atom[t2].sigma);
      sigma2 = sigma2*sigma2;
      epsilon4 = 4.0*sqrt(atom[t].epsilon * atom[t2].epsilon);
      r2 /= sigma2;
      rm6 = 1.0/(r2*r2*r2);
      energy += epsilon4*(rm6*(rm6-1.0));     /* calulate energy */
      for(d=0; d<system->dim; d++)
      {
        force = 6*epsilon4*(rm6*(2*rm6-1.0))*r[d]/(r2*sigma2);
        atom[t].f[d] += force;                          /* and forces */
        atom[t2].f[d] -= force;
      }
    }

  free(r);
  return(energy);
}
```

6.3 Integration der Bewegungsgleichung

Methode: endliche Differenzen mit Schrittweite τ. Ziel: Integration mit Fehler $O(\tau^3)$. (Höhere Ordnung nicht nötig, da Geschwindigkeiten für T =const reskaliert werden.)

Ausgangspunkt: $\dot{x} = v$, $\ddot{x} = F/m$. Taylorentwicklung

$$x(t+\tau) = x(t) + v(t)\tau + \frac{1}{2}\frac{F(t)}{m}\tau^2 + O(\tau^3) \tag{4}$$

Gesucht: Gleichung für $v(t)$. Taylorentwicklung:

$$v(t+\tau) = v(t) + \frac{F(t)}{m}\tau + \frac{1}{2}\ddot{v}(t)\tau^2 + O(\tau^3) \tag{5}$$

Term $\ddot{v}(t)$ unbekannt, daher Entwicklung um $t+\tau$:

$$v(t) = v(t+\tau) - \frac{F(t+\tau)}{m}\tau + \frac{1}{2}\ddot{v}(t+\tau)\tau^2 + O(\tau^3) \tag{6}$$

Berechne (5)-(6)

$$v(t+\tau)-v(t) = v(t)-v(t+\tau)+(\frac{F(t)}{m}+\frac{F(t+\tau)}{m})\tau+\frac{1}{2}(\ddot{v}(t)-\ddot{v}(t+\tau))\tau^2+O(\tau^3) \tag{7}$$

Taylorentwicklung von $\ddot{v}(t+\tau) = \ddot{v}(t) + \frac{d}{dt}\ddot{v}(t)\tau + O(\tau^2)$ zeigt: letzter Term ist $O(\tau^3)$, also ist

$$v(t+\tau) = v(t) + \frac{1}{2}(\frac{F(t)}{m} + \frac{F(t+\tau)}{m})\tau + O(\tau^3) \tag{8}$$

Gleichungen (4) und (8) heißen das *Velocity-Verlet* Verfahren:

```
/***************** glas_velocity verlet() ***************/
/** Calculate new positions, velocities and forces     **/
/** using the velocity verlet algorithm                **/
/** Condition: current forces already calculated       **/
/** PARAMETERS: (*)= return-paramter                   **/
/**     system: global system parameters               **/
/**       atom: atom data                              **/
/** RETURNS:                                           **/
/**      potential energy                              **/
/********************************************************/
double glas_velocity_verlet(glas_system_t *system, glas_atom_t *atom)
{
  int t, d;                                        /* loop counter */
  double energy;                                 /* potential energy */
  for(t=0; t<system->N; t++)                   /* loop over all atoms */
    for(d=0; d<system->dim; d++)
    {
      atom[t].x[d] += atom[t].v[d]*system->tau  /* new positions */
        +0.5*atom[t].f[d]*system->tau2/atom[t].m;
      atom[t].v[d] += 0.5*atom[t].f[d]*system->tau/atom[t].m;
    }
  energy =  glas_energy_forces(system, atom);      /* new forces */
  for(t=0; t<system->N; t++)                   /* loop over all atoms */
    for(d=0; d<system->dim; d++)
    {                                       /* finish new velocities */
      atom[t].v[d] += 0.5*atom[t].f[d]*system->tau/atom[t].m;
    }
  return(energy);
}
```

Testlauf ergibt:

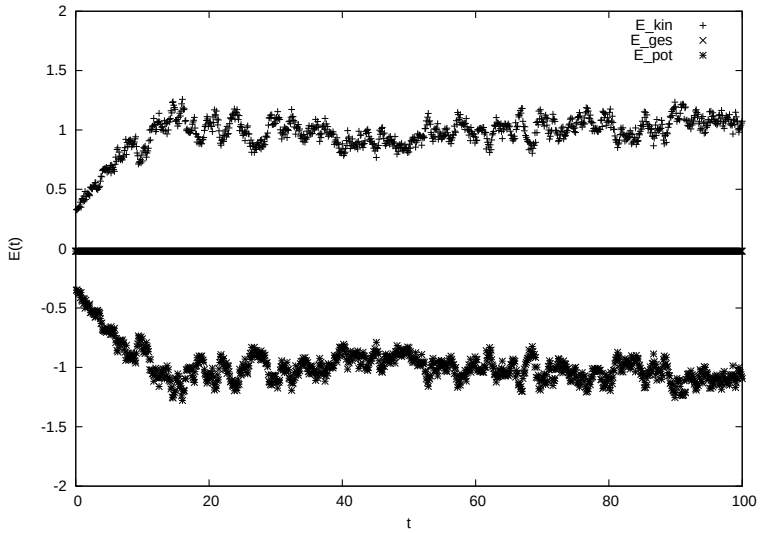


Abbildung 3: Kinetische, Gesamt- und potentielle Energie eines LJ Systems ($L = 10$, 50 Teilchen, $m = 1$, $\epsilon = 1$, $\sigma = 1$, $\tau = 0.001$).

Die Gesamtenergie ist tatsächlich konstant (Konsistenztest)!