

Rückkehr zu MD Simulationen

Mit dem Wort „Simulationen“ wollen wir allgemein Computermethoden bezeichnen, die ein virtuelles Kopie des Modell eines physikalischen Systems - definiert durch die Festlegung einer Hamiltonfunktion - durch seinen Phasenraum bewegen und dabei thermodynamische Gleichgewichtsgrößen berechnen/oder zeitliche Entwicklungen des Systems berechnen; spezielle Fragestellungen wie das Auffinden des Grundzustandes des Modells als niedrigster Energiezustand, der bei der Bewegung durch den Phasenraum gefunden wurde, wollen wir hierin einschließen.

Beschränken wir uns zuerst einmal auf die klassische Physik. Hier ist unsere theoretische Beschreibung die klassische Mechanik, und wir wollen hier die klassische Mechanik von Vielteilchensystemen betrachten. Wir haben also eine Hamiltonfunktion

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + V(\vec{r}_i; \beta) \quad (1)$$

Die Zeitentwicklung dieses Systems können wir durch das Newtonsche Gesetz

$$m_i \ddot{\vec{r}}_i = - \frac{\partial V}{\partial \vec{r}_i} \quad (2)$$

oder durch die äquivalenten Hamiltongleichungen

$$\begin{aligned} \dot{\vec{r}}_i &= \frac{\partial H}{\partial \vec{p}_i} \\ \dot{\vec{p}}_i &= - \frac{\partial H}{\partial \vec{r}_i} \end{aligned} \quad (3)$$

beschrieben. In (2) haben wir ein System aus $3N$ Differenzialgleichungen zweiter Ordnung in

den Koordinaten \vec{r}_i (Dynamik im Konfigurationsraum) und in (3) ein System von $6N$ Differentialgleichungen erster Ordnung in den Koordinaten (\vec{r}_i, \vec{p}_i) (Dynamik im Phasenraum), das zu (2) mathematisch äquivalent ist.

In der statistischen Thermodynamik ist es nicht die Frage, alle $6N$ Phasenraumkoordinaten eines makroskopischen Körpers von 10^{23} Teilchen sehr wohl zu kennen, sondern es sind die makroskopischen Eigenschaften dieses Systems wie Temperatur, Druck, Kompressibilität, spezifische Wärme, Phasenübergang etc. von Interesse.

Alle makroskopischen Eigenschaften (thermodynamischen Eigenschaften) lassen sich aus der Zustandssumme des Systems berechnen. Die Form dieser Zustandssumme hängt vom betrachteten thermodynamischen Ensemble ab.

(i) mikrokanonisches Ensemble: gegeben N, V, E

$$\Omega(N, V, E) = \int_{\Gamma} d^N \vec{r}_i d^N \vec{p}_i \delta(H(\vec{r}_i, \vec{p}_i) - E) \quad (1)$$

Dies ist das Ensemble, daß zu den Newtongleichungen gehört. Die Zustandssumme ist dies Maß der Fläche konstanter Energie E im Phasenraum. Die Newtongleichungen erhalten zusätzlich zur Energie ja auch noch den Gesamtkimpuls und den gesamten Drehimpuls des Systems. Auf Grund der Galilei-Invarianz der klassischen Mechanik können wir

uns aber auf den Fall veränderlicher Gesamtimpulse und Gesamtdrehimpulse beschränken, sodass die Berechnung der Zustandssumme eindeutig ist.

Die mittlere kinetische Energie berechnet sich hiernach als

$$\langle E_k \rangle = \int_{\Gamma} d^N \vec{r}_i d^N \vec{p}_i \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} \delta(H - E) \quad (5)$$

Bei einem System mit $3N$ Freiheitsgraden, das in Ruhe ist, gilt

$$\langle E_k \rangle = \frac{3}{2} N k_B T \quad (6)$$

oder

$$T = \frac{2}{3k_B} \frac{\langle E_k \rangle}{N}$$

als Definition der thermodynamischen Temperatur aus der Kinematik der Teilchen. Das nächste Ensemble ergibt sich durch Festhalten der Temperatur statt der Gesamtenergie

(iii) kanonisches Ensemble: System N, V, T

$$Z(N, V, T) = \int_{\Gamma} d^N \vec{r}_i d^N \vec{p}_i e^{-\beta H(\vec{r}_i, \vec{p}_i)} \quad (7)$$

wohin

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

Schreiben wir dies als

$$Z(N, V, T) = \int dE \Omega(N, V, E) e^{-\beta E} \quad (8)$$

so sehen wir, dass die beiden Ensembles durch eine Legendre Transformation verbunden sind. Aus der kanonischen Zustandssumme Z erhält man die Helmholtz freie Energie als

$$F(N, V, T) = -k_B T \ln Z(N, V, T) \quad (9)$$

Die mittlere Energie des Systems (die Energie (gesamt-) fluktuiert um die thermodynamisch Hauptwerte Variablen T (isthalten) kann man berechnen als

$$\begin{aligned} \langle E_{\text{tot}} \rangle &= \int_{\Gamma} d\vec{r}_i^N d\vec{p}_i^N H(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{p}_i\}) e^{-\beta H(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{p}_i\})} \\ &= \int dE E \Omega(E, N, V) e^{-\beta E} \end{aligned} \quad (10)$$

Aus der freien Energie und innerer Energie erhält man die Entropie zu

$$T S(N, V, T) = \langle E_{\text{tot}} \rangle(N, V, T) - F(N, V, T) \quad (11)$$

Der Druck berechnet sich zu

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{N, T} \quad (12)$$

Schwanzungsgroßen mit die spezifische Wärme

$$C_V := \left(\frac{\partial \langle E_{\text{tot}} \rangle}{\partial T} \right)_{N, V} = \frac{\langle E_{\text{tot}}^2 \rangle - \langle E_{\text{tot}} \rangle^2}{k_B T^2} \quad (13)$$

ergehen sich aus der Variance der Verteilung anderer Observablen. Andere Ensembles erhält man indem man einen neuen anderen thermodynamische Variable festhält.

(iii) großkanonisches Ensemble: μ, V, T

$$\tilde{Z}(\mu, V, T) = \int dE \int dN \Omega(E, N, V) e^{-\beta E - \beta \mu N} \quad (14)$$

(iv) Isotherm - isobar Ensemble

$$\tilde{Z}'(N, p, T) = \int dE \int dV \Omega(E, N, V) e^{-\beta E - \beta p V} \quad (15)$$

Die Grundvorstellung der statistischen Mechanik (geht auf Gibbs zurück) daß man ganz viele Boxen mit den gleichen makroskopischen Variablen, z.B. N, V, E , hat, die aber verschiedenen Mikrozustände, gegeben durch die Angabe aller Koordinaten $(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{p}_i\})$ realisieren. Die makroskopischen Eigenschaften ergeben sich nun als Mittelwert der Messung einer Phasevariable über alle diese Boxen (statistische Physik).

Wie kommen wir von der klassischen Mechanik und den Newtongleichungen dorthin? Wir haben nur ein System und alles, was wir machen können, ist, es gemäß seiner Bewegungsgleichungen durch den Phasenraum zu bewegen.

Wir hilft uns der Ergodensatz der klassischen statistischen Physik der besagt, daß unter bestimmten Voraussetzungen an die Dynamik, d.h. die Hamiltonfunktion, die Mittelwert über das Ensemble (Schonmittel) durch eine Mittelwert entlang der Phasenraumtrajektorie eines Systems ersetzt werden kann.

Für den Erwartungswert einer Observablen gilt also im mikrokanonischen Ensemble

$$\langle f(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{p}_i\}) \rangle = \int_{\Gamma} d^N \vec{r}_i d^N \vec{p}_i f(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{p}_i\}) \delta(H(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{p}_i\}) - E)$$

$$= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} dt f(\{\vec{r}_i(t)\}, \{\vec{p}_i(t)\}) \delta(H(\{\vec{r}_i(t)\}, \{\vec{p}_i(t)\}) - E) \quad (16)$$

Wir müssen also, durch mechanische Vorwärts-Ek-
 position unserer Bewegungsgleichungen eine „hinreichend
 lange“ Trajektorie generieren und deren Längs des
 Trajektorien „Messungen“ der uns interessierenden
 Variablen vornehmen.

Für die Integration der Bewegungsgleichungen
 brauchen wir ein Approximationschema durch
 müssen einen Integrationszeit Schritt festlegen.

Der einfachste Algorithmus zur Integration der
 Differentialgleichungen ist der Euler Algorithmus

$$\begin{aligned} \vec{x}_i(t + \Delta t) &= \vec{x}_i(t) + \vec{v}_i(t) \Delta t \\ \vec{v}_i(t + \Delta t) &= \vec{v}_i(t) + \vec{a}_i(t) \Delta t \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} \vec{x}_i(t + \Delta t) &= \vec{x}_i(t) + \vec{v}_i(t) \Delta t \\ \vec{v}_i(t + \Delta t) &= \vec{v}_i(t) + \vec{a}_i(t) \Delta t \end{aligned}} \right\} (17)$$

Gemäß den Hamiltongleichungen gilt:

$$\vec{a}_i(t) = \vec{v}_i(t) \quad \text{und} \quad \vec{v}_i(t) = + \frac{1}{m_i} \vec{F}_i$$

so daß man hat

$$\begin{aligned} \vec{x}_i(t + \Delta t) &= \vec{x}_i(t) + \vec{v}_i(t) \Delta t \\ \vec{v}_i(t + \Delta t) &= \vec{v}_i(t) + \frac{1}{m_i} \vec{F}_i(t) \Delta t \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} \vec{x}_i(t + \Delta t) &= \vec{x}_i(t) + \vec{v}_i(t) \Delta t \\ \vec{v}_i(t + \Delta t) &= \vec{v}_i(t) + \frac{1}{m_i} \vec{F}_i(t) \Delta t \end{aligned}} \right\} (18)$$

Wenn man dieses Schema, z. B. für $\vec{x}_i(t)$, als
 Teil einer Taylorentwicklung begreift

$$\vec{x}_i(t + \Delta t) = \vec{x}_i(t) + \frac{d\vec{x}_i}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2\vec{x}_i}{dt^2} (\Delta t)^2 + \dots \quad (19)$$

so erkennt man, daß der Einschrittfehler
 des Euleralgorithmus gegeben ist ab.

$$\sigma_{\vec{x}} = \frac{1}{2} \frac{d^2\vec{x}_i}{dt^2} (\Delta t)^2$$

Wenn der Einschrittfehler vom Zeit Schritt wie
 $(\Delta t)^2$ abhängt, so sagt man, daß der

(Integrationsalgorithmus von der Ordnung n ist.

Der Euler-Algorithmus ist also erster Ordnung.

Ein Algorithmus höherer Ordnung ist der sogenannte Verlet Algorithmus. Betrachten wir nun Taylorentwicklungen, der Einfachheit halber für eine Koordinate $x(t)$

$$x(t+\Delta t) = x(t) + \frac{dx(t)}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2x}{dt^2} (\Delta t)^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3x}{dt^3} (\Delta t)^3 + \dots$$

$$x(t-\Delta t) = x(t) - \frac{dx}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2x}{dt^2} (\Delta t)^2 - \frac{1}{3!} \frac{d^3x}{dt^3} (\Delta t)^3 + \dots$$

Wenn man die beiden Entwicklungen addiert, erhält man

$$x(t+\Delta t) + x(t-\Delta t) = 2x(t) + \frac{d^2x(t)}{dt^2} (\Delta t)^2 + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (20)$$

Der Algorithmus ist also von dritter Ordnung,

braucht aber $x(t)$ und $x(t-\Delta t)$ zum Start.

$\frac{d^2x(t)}{dt^2}$ wird natürlich also $\frac{F(x(t))}{m}$ gegeben

Die Geschwindigkeiten werden in diese Formeln des Verlet Algorithmus nicht explizit benutzt

und man muß sie aus den Koordinaten verschiedener Zeitpunkte ableiten oder z.B.

$$v(t + \frac{1}{2} \Delta t) = \frac{x(t + \Delta t) - x(t)}{\Delta t} \quad \left. \vphantom{\frac{x(t + \Delta t) - x(t)}{\Delta t}} \right\} (21)$$

$$\text{oder } v(t) = \frac{x(t + \Delta t) - x(t - \Delta t)}{2\Delta t}$$

Die Tatsache, daß man für diesen Algorithmus die Koordinaten zu 2 Zeitpunkten als Input braucht ist klar, da die Newtonsche Differentialgleichung $\ddot{x}_i(0)$ und $\dot{x}_i(0)$ braucht, um eine Trajektorie eindeutig festzulegen.

Eine andere Klasse von Algorithmen sind die sogenannten Predictor-Corrector Algorithmen.

Wenn die momentanen Orte und Geschwindigkeiten bekannt sind $(\vec{r}(t), \vec{v}(t))$ so geht so ein Algorithmus nach folgender Schema vor.

- 1) Vorhersage von $\vec{r}(t+\Delta t)$ und $\vec{v}(t+\Delta t)$
- 2) Berechnung von $\vec{F}(t+\Delta t)$
- 3) Korrekturen der vorhergesagten Orte und Geschwindigkeiten aus einer Kombination von alten und vorhergesagten Orten und Geschwindigkeiten.

Ein spezielles dieser Algorithmen ist von Gear dokumentiert. Gear-Predictor-Corrector 5ter Ordnung dient benutzt eine Taylorentwicklung bis zur 5ten Ordnung, d.h. man braucht in jedem Zeitschritt $\vec{r}_i(t), \vec{v}_i(t); \vec{r}_i^{(iii)}(t), \vec{v}_i^{(iv)}(t)$ und $\vec{r}_i^{(v)}(t)$

- 1) Vorhersage der neuen Positionen und Geschwindigkeiten bis 5ter Ordnung aus den alten, wobei

$$\vec{r}_i^{(v)}(t+\Delta t) = \vec{r}_i^{(v)}(t)$$

gesetzt wird

- 2) Berechne die Kräfte $\vec{F}_i(\{\vec{r}_i(t+\Delta t)\})$ aus den vorhergesagten Positionen

- 3) Korrigiere alle Vorhersagen für die $\vec{r}_i^{(v)}(t)$ mittels der Abweichung der vorhergesagten Beschleunigungen

$\vec{r}_i^{(v)}(t+\Delta t)$ von den berechneten Kräften.

$$\vec{r}_i^{(v)}(t+\Delta t) = \frac{\vec{F}_i(t+\Delta t)}{m_i}$$

Genaueres kann man in folgenden Buch
z.B. finden J.M. Horell, Molecular Dynamics
Simulation - Elementary Methods, Wiley, New York 1992

Wir wollen nun einen Algorithmus entwickeln, der
äquivalent zum ursprünglichen Verlet Algorithmus
ist, aber die Orte und Geschwindigkeiten symmetrisch
behandelt, den sogenannten Velocity Verlet Algorithmus
Man kann diesen aus der Hamiltonschen Formulierung
der klassischen Mechanik herleiten.

Es hat folgende Form

$$\left. \begin{aligned} \vec{r}_i(t+\Delta t) &= \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t) \Delta t + \frac{1}{2} \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} (\Delta t)^2 \\ \vec{v}_i(t+\Delta t) &= \vec{v}_i(t) + \frac{1}{2m_i} [\vec{F}_i(t) + \vec{F}_i(t+\Delta t)] \Delta t \end{aligned} \right\} (22)$$

Beachte: 1) Zur Berechnung der neuen Geschwindigkeiten
braucht man die neuen Positionen für die
Berechnung der $\vec{F}_i(t+\Delta t)$

2) Man braucht eine Berechnung der Kräfte pro
Integrationsschritt. Dies ist von Bedeutung, da
die Berechnung aller Paarwechselwirkungen (z.B.)
der zeitverbrauchsintensivste Teil des Computerprogramms ist.

Wir wollen nun Eigenschaften der Hamiltonschen Dynamik
und von kanonischen Transformationen wiederholen, die uns
zum Velocity-Verlet Algorithmus und ähnlichen
Algorithmen höherer Ordnung führen werden, die
man allgemein Symplektische Algorithmen
nennt.

Schreiben wir für den Koordinatenvektor

$$\vec{q} = (q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n)$$

so müssen wir aus:

$$\dot{q}_i = \frac{p_i}{m_i} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial p_i}$$

$$\dot{p}_i = - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i}$$

daß wir schreiben können

$$\dot{\vec{q}} = \omega \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \vec{q}} = \left(\omega \frac{\partial}{\partial \vec{q}} \right) \mathcal{L} \quad (23)$$

mit $\omega = \begin{pmatrix} 0 & \mathbb{1} \\ -\mathbb{1} & 0 \end{pmatrix}$ wobei $\mathbb{1} = \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & 1 \end{pmatrix}}_n$ (24)

Sei nun eine Koordinatentransformation gegeben

$$Q_j = Q_j(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n)$$

$$P_j = P_j(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n)$$

oder kurz: $\vec{Q} = \vec{Q}(\vec{q})$

Dann können wir schreiben

$$\dot{\vec{Q}} = M \dot{\vec{q}} = M \omega \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \vec{q}} \quad (25)$$

mit $M_{ij} = \frac{\partial Q_i}{\partial q_j}$ (26)

als Jacobi-Matrix der Transformation

Wir haben ferner $\vec{q} = \vec{q}(\vec{Q})$ und

können schreiben

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} = \sum_j \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial Q_j} \frac{\partial Q_j}{\partial q_i}$$

oder $\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \vec{q}} = M^{-1} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \vec{Q}}$ (27)

woher
$$\tilde{M} = \frac{\partial \tilde{z}_i}{\partial z_i} = \left(\frac{\partial \tilde{z}_i}{\partial z_j} \right)^T = M^T \quad (28)$$

die transponierte Matrix zu M ist.

Einsetzen von (27) in (25) gibt

$$\tilde{z}_i = M_{ij} \omega_{jk} \tilde{M}^k_l \frac{\partial x}{\partial \tilde{z}_l} \quad (29)$$

Die Transformation von (\vec{q}, \vec{p}) nach (\vec{Q}, \vec{P}) ist kanonisch, wenn (29) die gleiche Form wie (23) hat, d.h. es muß gelten

$$M \omega \tilde{M} = \omega \quad (30)$$

Eine Matrix M , die diese Gleichung genügt, heißt symplektische Matrix.

Eine Eigenschaft symplektischer Transformationen ist

$$\begin{aligned} \det(M \omega \tilde{M}) &= \det \omega \\ \Rightarrow (\det M)^2 \det \omega &= \det \omega \\ \Rightarrow |\det M| &= 1 \end{aligned} \quad (31)$$

d.h. diese Transformationen erhalten das Phasenraumvolumen.

$$\begin{aligned} dQ_1 \dots dQ_N dP_1 \dots dP_N &= |\det M| dq_1 \dots dq_N dp_1 \dots dp_N \\ &= dq_1 \dots dq_N dp_1 \dots dp_N \end{aligned} \quad (32)$$

was für die Berechnung von Ableitungen in der statistischen Physik wichtig ist.

Eine spezielle solche Transformation ist die Zeitentwicklung, die durch die Hamiltongleichungen induziert ist.

Betrachten wir hier:

$$\begin{aligned}\vec{q} &= \vec{q}(t + \Delta t) \\ &= \vec{q}(t) + \dot{\vec{q}}(t) \Delta t\end{aligned}$$

Die Jacobi-Matrix dieser Transformation ist:

$$\begin{aligned}M &= \frac{\partial \vec{q}}{\partial \vec{q}} = 1 + \Delta t \frac{\partial}{\partial \vec{q}} \left(\omega \frac{\partial x}{\partial \vec{q}} \right) \\ M &= 1 + \Delta t \omega \frac{\partial^2 x}{\partial \vec{q} \partial \vec{q}}\end{aligned}\quad (32)$$

Hierbei soll gelten $\left(\frac{\partial^2 x}{\partial \vec{q}_i \partial \vec{q}_j} \right)_{ij} = \frac{\partial^2 x}{\partial \vec{q}_j \partial \vec{q}_i}$

Wegen $\omega^T = -\omega$ gilt:

$$\vec{p} = M^T = 1 - \Delta t \omega \frac{\partial^2 x}{\partial \vec{q} \partial \vec{q}}$$

und damit

$$\begin{aligned}M \omega M^T &= \left(1 + \Delta t \omega \frac{\partial^2 x}{\partial \vec{q} \partial \vec{q}} \right) \omega \left(1 - \Delta t \omega \frac{\partial^2 x}{\partial \vec{q} \partial \vec{q}} \right) \\ &\stackrel{1. \text{ord.}}{\approx} \omega + \Delta t \omega \frac{\partial^2 x}{\partial \vec{q} \partial \vec{q}} \omega - \Delta t \omega \frac{\partial^2 x}{\partial \vec{q} \partial \vec{q}} \omega \\ &= \omega\end{aligned}\quad (33)$$

Also generiert die Zeitentwicklung eine symplektische Transformation (infinitesimal). Durch Iteration ist die komplette Zeitentwicklung symplektisch. Eine Konsequenz dieser Eigenschaft ist der Liouvillesche Satz, daß das Volumen, das eine Punktmenge zur Zeit $t=0$ einnimmt, durch der Zeitentwicklung erhalten ist. Generell ist die Phasenraumdichte unter der Zeitentwicklung konstant (das macht auch eine Wahrscheinlichkeitsinterpretation erst möglich und damit statistische Physik)

D.h. wir können schreiben

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} f(q_i, p_i, t) &= \frac{\partial f}{\partial t} + \sum_i \frac{\partial f}{\partial q_i} \dot{q}_i + \sum_i \frac{\partial f}{\partial p_i} \dot{p}_i \\ &= \frac{\partial f}{\partial t} + \{f, \mathcal{H}\} = 0 \end{aligned} \quad (34)$$

Hier haben wir die Poissonklammern eingeführt

$$\{f, \mathcal{H}\} := \sum_i \left[\frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right] \quad (35)$$

Wir sehen, daß für nicht explizit zeitabhängiges f die Poissonklammer der Generator der Zeitentwicklungsgruppe ist.

$$\{f, \mathcal{H}\} := iL f \quad (36)$$

wobei L der Liouville Operator ist, für den wir auch schreiben können

$$iL = \sum_i \left(\dot{q}_i \frac{\partial}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial}{\partial p_i} \right) \quad (37)$$

Für nicht explizit zeitabhängiges f ist also

$$f(q_i(t), p_i(t)) = e^{iLt} f(q_i(0), p_i(0)) \quad (38)$$

die formale Lösung der Bewegungsgleichung.

Führen wir nun folgende Abkürzungen ein:

$$iL_q = \sum_i \dot{q}_i \frac{\partial}{\partial q_i} \quad \text{und} \quad iL_p = \sum_i \dot{p}_i \frac{\partial}{\partial p_i} \quad (39)$$

Dann ist:

$$\begin{aligned} f(t) &= e^{iL_q t} f(0) = e^{\sum_i \dot{q}_i \frac{\partial}{\partial q_i} t} f(0) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{i=1}^N \frac{(\dot{q}_i(0)t)^n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial q_i^n} f(0) \\ &= f(p_1, \dots, p_N, q_1 + \dot{q}_1(0)t, \dots, q_N + \dot{q}_N(0)t) \end{aligned} \quad (39)$$

also ist $e^{iL_q t}$ ein Operator, der eine Verschiebung

in den Koordinaten bewirkt. Genau so ist e^{iLqt} ein Operator, der eine Verschiebung in den Impulsen generiert. Es gilt allerdings nicht

$$e^{iLt} \neq e^{iqt} e^{iLqt}$$

da L_q und L_p nicht kommutieren.

Man hat allerdings für nicht kommutierende Operatoren die Trotter Formel:

$$e^{A+B} = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(e^{\frac{A}{2n}} e^{\frac{B}{n}} e^{\frac{A}{2n}} \right)^n \quad (39)$$

oder für großes n :

$$e^{A+B} = \left(e^{\frac{A}{2n}} e^{\frac{B}{n}} e^{\frac{A}{2n}} \right) e^{O\left(\frac{1}{n^2}\right)} \quad (40)$$

Setzen wir $A = iL_q t$; $B = iL_p t$; $n = \frac{t}{\Delta t}$

so haben wir:

$$e^{iLt} = \left(e^{i\frac{\Delta t}{2} L_q} e^{i\Delta t L_p} e^{i\frac{\Delta t}{2} L_q} \right)^n e^{O\left(\left(\frac{\Delta t}{t}\right)^2\right)} \quad (41)$$

Wenn wir die Trotterformel also durch n -faches Anwenden des Operators in Klammern generieren ist unser n -Schritt Fehler von der Ordnung $(\Delta t)^2$.

Was bewirken die einzelnen Operatoren?

$$\begin{aligned} & e^{i\frac{\Delta t}{2} L_q} e^{i\Delta t L_p} e^{i\frac{\Delta t}{2} L_q} f(p_1(0), \dots, p_n(0), q_1(0), \dots, q_n(0)) \\ &= e^{i\frac{\Delta t}{2} L_q} e^{i\Delta t L_p} f\left(p_1(0) + \frac{\Delta t}{2} \dot{p}_1(0), \dots, p_n(0) + \frac{\Delta t}{2} \dot{p}_n(0), q_1(0), \dots, q_n(0)\right) \\ &= e^{i\frac{\Delta t}{2} L_q} f\left(p_1(0) + \frac{\Delta t}{2} \dot{p}_1(0), \dots, p_n(0) + \frac{\Delta t}{2} \dot{p}_n(0), q_1(0) + \Delta t \dot{q}_1\left(\frac{\Delta t}{2}\right), \dots, q_n(0) + \Delta t \dot{q}_n\left(\frac{\Delta t}{2}\right)\right) \end{aligned}$$

$$= F \left(p_1(0) + \frac{\Delta t}{2} (\dot{p}_1(0) + \dot{p}_1(\Delta t)), \dots, p_n(0) + \frac{\Delta t}{2} (\dot{p}_n(0) + \dot{p}_n(\Delta t)), \right. \\ \left. q_1(0) + \Delta t \dot{q}_1(\frac{\Delta t}{2}), \dots, q_n(0) + \Delta t \dot{q}_n(\frac{\Delta t}{2}) \right)$$

Hier wurde berücksichtigt, daß $\dot{q}_i = \frac{1}{m} \dot{p}_i(t) = \frac{F_i(\vec{q}(t))}{m}$.
 Wenn man sich den Effekt hieron auf die
 Koordinaten allein ansieht:

$$\left. \begin{aligned} p_i(0) &\rightarrow p_i(0) + \frac{\Delta t}{2} (F_i(0) + F_i(\Delta t)) \\ q_i(0) &\rightarrow q_i(0) + \Delta t \dot{q}_i(0) + \frac{\Delta t^2}{2m} F_i(0) \end{aligned} \right\} (42)$$

so finden wir unseren Velocity-Verlet Algorithmus wieder.

Die auf diese Weise erzeugten Integratoren heißen symplektische Integratoren. Dies Schema kann auf mehrere Arten modifiziert werden

(i) symplektische Integratoren höherer Ordnung

Wenn wir mit

$$S_{2nd}(\Delta t) = e^{i \frac{\Delta t}{2} L_p} e^{i \Delta t L_q} e^{i \frac{\Delta t}{2} L_p}$$

den symplektischen Integrierten zweiter Ordnung beschreiben,
 so wird durch

$$\left. \begin{aligned} S_{4th}(\Delta t) &= S_{2nd}(\Delta t) S_{2nd}(\Delta t) S_{2nd}(\Delta t) S_{2nd}(\Delta t) \\ \text{mit } \Delta t_0 &= \frac{\sqrt{2}}{2-\sqrt{2}} \quad \Delta t_1 = \frac{1}{2-\sqrt{2}} \end{aligned} \right\} (43)$$

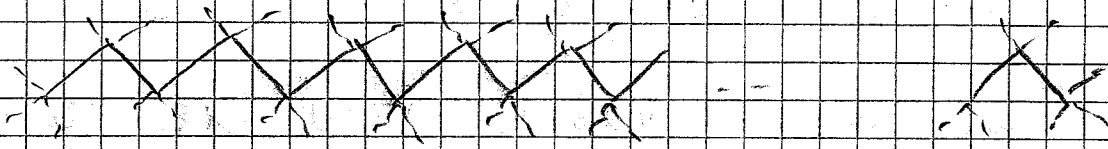
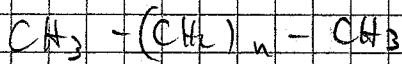
ein symplektischer Algorithmus vierten Ordnung entsteht.

siehe H. Yoshida, Physics Letters A 150, 262 (1990).

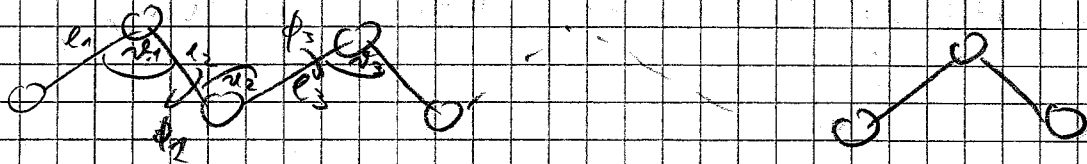
Genau wie effizient, können, diese Algorithmen auch
 ziemlich problematisch sein, weil sie für jeden
 Force Calculation per Integrationsschritt.

(ii) Ähnlich von multiple time-step Integratoren.
 Hier müssen wir die Wahl der Größe des
 Simulationsschrittes diskutieren

Betrachten wir hier einmal die Hamiltonfunktion
 eines spezifischen chemisch realistischen Modellsystems
 für ein spezifisches Polymer, nämlich Polyäthylen



Wenn man so ein Polymer in seiner amorphen,
 flüssigen Phase simulieren will, reicht es oft aus,
 alle CH_2 Gruppen als ein Superatom (united atom)
 zu behandeln.



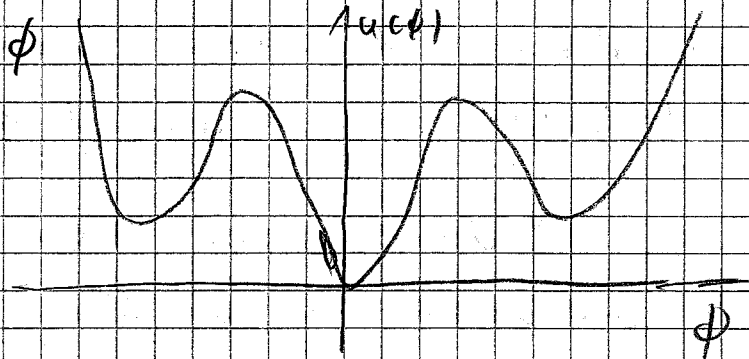
Die intramolekulare Struktur ist durch die chemische
 Hybridisierung, des Kohlenstoffs (hier sp^3) bestimmt.

Die daraus resultierenden Freiheitsgrade sind also

Bondlängen: $l \approx 1.53 \text{ \AA}$

Bindungswinkel: $\alpha \approx$ Tetraederwinkel 109°

Torsionswinkel: ϕ



und natürlich werden wir bei durch Atome verschiedenen
 Ketten oder Salze, die mehr als 3 Bindungen längs
 der Kette voneinander entfernt sind über so genannt
 nicht-gebundene Wechselwirkungen, die Potentiale,
 die man für diese verschiedenen FG wählt
 haben allgemein die folgende Form:

$$1. \quad U(r) = \frac{1}{2} k_e (r - r_0)^2 \quad \text{oder} \quad r = r_0 = \text{const} \\ \text{("constraint" MS)}$$

$$2. \quad U(r) = \frac{1}{2} k_e (r - r_0)^2 \quad \text{oder} \quad \frac{1}{2} k_e' (\text{const} - \cos \alpha_0)^2$$

die zweite Wahl hat folgenden Effizienzvorteil:

$$\cos \alpha_p = - \frac{\vec{r}_{i+1} \cdot \vec{r}_i}{|\vec{r}_{i+1}| |\vec{r}_i|}$$

d.h. ich brauche keinen Arc cos zu berechnen
 um die potentielle Energie und die daraus
 resultierenden Kräfte zu erhalten

$$\phi: \quad U(\phi) = \sum_{n=0}^6 a_n \cos n \phi$$

$$\text{non-bonded:} \quad U_{\text{LJ}}(r_{ij}) = 4 \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (49)$$

$$\text{mit} \quad r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$$

Dies ist das Lennard-Jones Potential

Die Parameter ϵ_{ij} und σ_{ij} hängen vom Typ
 der Wechselwirkenden Atome ab. Wenn man
 alle Kohlenstoffatome und alle Wasserstoffatome
 explizit berücksichtigt gibt es ϵ_{CC} , ϵ_{CH} und ϵ_{HH}
 etc, bei dem unteilbaren Modell unterscheidet man
 $\epsilon_{\text{CH}_2, \text{CH}_2}$ + $\epsilon_{\text{CH}_3, \text{CH}_3}$ und $\epsilon_{\text{CH}_2, \text{CH}_3}$, etc.

Die Reihenfolge dieser Potentiale ist durch die Größe der inneren inneren naherenden Energie state bestimmt worden

$$k_e > 10^5 \text{ K}; \quad k_{\text{ex}} \approx 10^4 - 10^5 \text{ K}; \quad \alpha \approx 10^3 \text{ K}$$
$$E_{\text{exp}} \approx 10^2 \text{ K}$$

Wenn wir uns einmal die Bindungslänge allein anschauen, so führt die Stärke des Potentials (vor allem, wenn man an sehr leichte Wasserstoffdeuterat) zu Oszillationen mit einer Periode, die dann von $\mathcal{O}(1 \text{ fs})$

Wenn man so schnelle Prozesse in der Simulation auflösen will, braucht man Integrationszeitschritte:

$$\Delta t \approx 0.1 \text{ fs}$$

In den polymeren Flüssigkeiten sind schneller die intransitorischen Vorgänge aber auf Zeitskalen statt die bei einigen ps bis einigen ns liegen.

Um hier nicht Rechenzeit zu verschwenden, kann man auf die Idee mit den united atoms, was auch noch die Anzahl der zu beschreibenden Paarschleichen reduziert.

Als weitere Vereinfachung, hält man selbst die C-C Bondlänge in einer Simulation Δt fest. Die wichtigste langsame Schwingung ist die Bindungswinkel schwingung, die einen Zeitschritt von $\Delta t \approx 1 \text{ fs}$ nötig macht.

Wir halten fest:

$$\Delta t \approx \frac{1}{10} \text{ kleinste Schwingungsperiode (47)}$$

Aus der Diskussion über die Wahl des Zeitschrittes können wir aber auch es gibt schnellere und langsamere FG und eigentlich wäre für jeden ein anderes Δt optimal.

Berechnen wir mit

$$V(e^{i\omega t}) = e^{i\frac{\Delta t}{2}L_0} e^{i\omega t L_0} e^{i\frac{\Delta t}{2}L_0}$$

die Trotter - Approximation der Zeitentwicklung und mit L_f und L_s die Liouville-Operatoren der schnellen (fast) und langsamen (slow) FG.

So können man zwei allgemeine Schemata unterscheiden

Fast - Slow - Fast:

$$e^{i\omega t} = \left[V(e^{iL_f \delta t}) \right]^{n/2} V(e^{iL_s \delta t}) \left[V(e^{iL_f \delta t}) \right]^{n/2} \quad (47)$$

Slow - fast - Slow

$$e^{i\omega t} = V(e^{iL_s \frac{\Delta t}{2}}) \left[V(e^{iL_f \delta t}) \right]^n V(e^{iL_s \frac{\Delta t}{2}}) \quad (48)$$

wobei offensichtlich $\Delta t = n \delta t$ (50)

gilt. Der Vorteil ist offensichtlich, daß man langsamere FG. nur jeden n -ten Zeitschritt im Vergleich zu den schnelleren updaten muß.

Im Falle von M langsamen und schnellen Teilchen

in einer Mischung ergibt die Kraftfelder

$$\left. \begin{aligned} iL_f &= \sum_{j=1}^N \frac{p_j}{m_j} \frac{\partial}{\partial q_j} + \sum_{j=1}^M F_j \frac{\partial}{\partial p_j} + \sum_{j=M+1}^N F_j^{\text{fast}} \frac{\partial}{\partial p_j} \\ iL_s &= \sum_{j=M+1}^N F_j^{\text{slow}} \frac{\partial}{\partial p_j} \end{aligned} \right\} (51)$$

wobei man M schnelle Teilchen und $N-M$ langsame Teilchen hat und F_j^{fast} die Kräfte auf die langsamen

Teilchen durch die schon alle Teilchen von F_{ext}
die Kräfte auf die Körpern wirken durch die
anderen Körpern wirken sind. Dieser Algorithmus
ist input erhaltend (A. Kopf et al., Comp. Phys.
Commun. 101, 1 (1997)).