Reinhold Haberlandt
Siegfried Fritzsche
Gustav Peinel
Karl Heinzinger

Molekulardynamik

Grundlagen und Anwendungen

vieweg

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis VIII

Tabellenverzeichnis XI

1 Einführung 1

2 Grundlagen der Statistischen Physik 5
2.1 Einführung . . . 5
2.2 Einige Grundbegriffe der Wahrscheinlichkeitsrechnung . . . 7
2.2.1 Wahrscheinlichkeit für diskrete Verteilungen . . . 7
2.2.2 Wahrscheinlichkeit für kontinuierliche Verteilungen . . . 8
2.2.3 Mittelwerte und Schwankungen . . . 9
2.3 Einige Grundbegriffe der klassischen Mechanik . . . 10
2.3.1 Bewegungsgleichungen . . . 10
2.3.2 Hamilton-Funktion für Systeme mit N Teilchen . . . 11
2.4 Einige Grundbegriffe der Statistischen Physik . . . 12
2.4.1 Statistik im Phasenraum . . . 12
2.4.2 Verteilungsfunktionen . . . 15
2.4.3 Liouvillescher Satz . . . 18
2.4.4 Virtuelle Gesamtheiten nach Gibbs . . . 19
2.4.5 Meß-, Zeit- und Ensemblemittel . . . 21
2.4.6 Thermodynamische Funktionen und Relationen . . . 22
2.4.7 Thermodynamische Größen aus der Zustandssumme . . . 25
2.4.8 Thermodynamische Größen aus der radialen Verteilungsfunktion . . . 27
2.4.9 Transportgrößen aus Korrelationsfunktionen . . . 31
2.4.10 Die Langevin-Gleichung . . . 37

3 Intra- und intermolekulare Wechselwirkungspotentiale 42
3.1 Quantenmechanik der zwischenmolekularen Wechselwirkung . . . 43
3.2 Klassische Ansätze der zwischenmolekularen Wechselwirkung . . . 44
3.3 Störungstheorie der langreichweitigen intermolekularen Wechselwirkung . . . 45
3.4 Potentialfunktionen bei mittleren und großen Abständen . . . 46
3.4.1 Attraktive Wechselwirkung . . . 46
3.4.2 Repulsive Wechselwirkung . . . 47
3.4.3 Das Potential der nichtbindenden Wechselwirkung . . . 48
3.5 Nichtadditive Beiträge zur zwischenmolekularen Wechselwirkung . . . 49
3.6 Das Potential äußerer Felder . . . 50
3.7 Molekulare Systeme . . . 51
3.7.1 Starre Molekülmodelle . . . 51
3.7.2 Molekülmodelle mit inneren Freiheitsgraden . . . 52
3.7.3 Torsionsenergie . . . 54
3.7.4 H-Brücken-Potential . . . 55
3.8 Zusammenfassung . . . 55

3.9 Zur Bestimmung der Parameter empirischer Potentialfunktionen 57
3.9.1 Die Parameter des Lennard-Jones-Potentials 57
3.9.2 Die Mischungsregel von Lorentz-Berthelot 59

4 Molekulardynamik (MD) – Ziele, Aufgaben, Methoden 60
4.1 Molekulardynamische Simulationen – Grundgedanken – 60
4.2 Der prinzipielle Ablauf einer MD-Simulation 60
4.3 Algorithmen zur Trajektorienberechnung 61
4.3.1 Harte Kugeln, *square-well*-Potential 62
4.3.2 Kontinuierliche Potentiale 65
4.3.3 Simulation mehratomiger Moleküle 68
4.3.4 Die Gesamtenergie als Kontrollgröße 73
4.4 Periodische Randbedingungen 74
4.5 Potential *cutoff* und *shifted forces* 75
4.5.1 Der *cutoff*-Radius 76
4.5.2 Die *minimum-image*-Konvention 76
4.5.3 *shifted forces* 77
4.6 Nachbarschaftstabellen, *linked-cell*-Technik 77
4.7 *multiple-time-step*-Methode 79
4.8 Vorgabe von Druck und Temperatur 79
4.9 Langreichweitige Wechselwirkungen 80

5 Erweiterte Molekulardynamik-Methoden 85
5.1 Erweiterte klassische Gleichgewichtsensemble 85
5.1.1 Bildung nicht-mikrokanonischer Ensemble 86
5.1.2 Bewegungsgleichungen für erweiterte Systeme 88
5.1.3 Bewegungsgleichungen bei zusätzlichen Zwängen 90
5.2 Klassische Nicht-Gleichgewichtsensemble 91
5.3 Quanten-Molekulardynamik 95

6 Direkte Simulation der Boltzmann-Gleichung 99
6.1 Allgemeines 99
6.2 Die Boltzmann-Gleichung 99
6.3 Abkoppeln des Strömungsterms 101
6.4 Dynamisches Monte-Carlo -Verfahren, zufällige Stöße 102
6.5 Die Algorithmen von Nanbu und Bird 102

7 Auswertung 106
7.1 Gleichgewichtseigenschaften 106
7.1.1 Thermodynamische Größen 106
7.1.2 Auswertung von radialen Verteilungsfunktionen 108
7.1.3 *cutoff*-Korrekturen 110
7.2 Dynamische Größen aus Gleichgewichtssimulationen 111
7.2.1 Auswertung von Korrelationsfunktionen im MD-Lauf 112
7.2.2 Auswertung der Teilchenverschiebungen im MD-Lauf 114
7.2.3 Zur Fehlerabschätzung bei MD- und MC- Simulationen 116

8 Abriß der Monte-Carlo-Methode (H.-L. Vörtler) 119
8.1 Grundbegriffe 119

8.2 Einfaches (naives) MC 120
8.2.1 Berechnung der Volumina und Oberflächen von Molekülen 120
8.2.2 Zufällig besetzte Gitter, *random walk* und Perkolation 121
8.2.3 Statistische Geometrie und poröse Medien 123
8.3 MC-Simulation von Viel-Teilchensystemen (*importance sampling*) 127
8.3.1 Kanonisches Ensemble und Metropolis-Algorithmus 127
8.3.2 Praktische Realisierung: Hartkugelfluid 130
8.3.3 Simulationen in anderen Ensembles 132
8.3.4 Gibbs-Ensemble-Simulationen (Phasengleichgewichte) 134

9 Anwendungen **138**
9.1 Allgemeines 138
9.2 Wäßrige Elektrolytlösungen 139
9.2.1 Potentiale 139
9.2.2 Struktur der Lösungen 142
9.2.3 Energiebeziehungen 157
9.2.4 Dynamische Eigenschaften wäßriger Elektrolytlösungen 160
9.2.5 Elektrolytlösungen an Metalloberflächen 170
9.3 MD-Simulationen zur Diffusion von Gastmolekülen in Zeolithen 181
9.3.1 Wahl der Wechselwirkungs-Parameter 184
9.3.2 Der Einfluß der Kationen auf die Diffusion 187
9.3.3 Die gegenseitige Thermalisierung der Gastmoleküle 190
9.3.4 Trajektorienstudien 192
9.3.5 Ein analytisches Potentialmodell 198
9.3.6 Nicht-Gleichgewichts-Simulationen zur Diffusion in Zeolithen 201
9.3.7 Simulationen von Zeolithen mit blockierten Fenstern 212
9.3.8 Fraktale Eigenschaften der Trajektorien 213

10 Anhang **215**
10.1 Maßeinheiten 215
10.2 Einige Eigenschaften der Fourier-Transformierten 217
10.3 Ein MD-Programm für ein Gemisch von Lennard-Jones-Molekülen 217
10.4 Zur Vektorisierung von FORTRAN Programmen 228

Literaturverzeichnis **232**

Sachwortverzeichnis **247**