

Kapitel 6

Molekulardynamik

Nachdem die elektronischen Zustände charakterisiert wurden und deren Verläufe entlang der Torsionskoordinate genauer analysiert sind, bleiben noch wichtige Aspekte des zeitlichen Verlaufs des zur dualen Fluoreszenz führenden photoinduzierten Mechanismus zu untersuchen. Zur Beschreibung des Systems wurde bisher die adiabatische Näherung verwendet, nach der Kerne und Elektronen sich auf unterschiedlichen Zeitskalen bewegen. Mit einem im atto-Sekundenbereich stattfindenden elektronischen Übergang, der hier als instantan im Verhältnis zur Bewegung der Kerne angesehen werden kann, ist die relevante Zeitskala der femto- bis pico-Sekundenbereich. Mit den Methoden der Molekulardynamik können spektroskopische und makroskopische Eigenschaften von physikalischen Systemen untersucht werden, wobei normalerweise sowohl die statischen Eigenschaften des Systems im Gleichgewicht, wie z.B. die durchschnittliche potentielle Energie und die radiale Verteilungsfunktion der Atome, als auch die dynamischen Nichtgleichgewichtseigenschaften wie die Viskosität einer Flüssigkeit und die Dynamik von Phasenübergängen untersucht werden. Eine Behandlung sehr vieler Atome mit der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung ist aber nicht möglich, wie schon im vorhergehenden Kapitel gezeigt wurde. Zu den gemachten Näherungen sind daher noch weitere hinzuzufügen, und deren Anzahl steigt mit der zu behandelnden Zeitdauer und der Größe des Systems. Der wichtigste Unterschied ist der Verlust der Quantisierung der Energie, d.h. dass entlang eines Potentials jeder Energiewert realisierbar ist, womit die Energie in jeder beliebigen Menge von einem Freiheitsgrad in einen anderen übergehen kann. Je leichter die an einer Schwingung beteiligten Atome sind, und je höher die damit verbundene Frequenz ist, desto gravierender ist diese Näherung.

6.1 Bewegungsgleichungen nach Lagrange

Hier soll gezeigt werden, wie die klassischen Bewegungsgleichungen aufgestellt werden können. Prinzipiell gibt es dazu mehrere äquivalente Möglichkeiten. Ausgehend von einer gegebenen Lagrange-Funktion

$$L = T - U; \quad L = L(\mathbf{R}(t), \dot{\mathbf{R}}(t)) \quad (6.1)$$

mit der kinetischen Energie für kartesische Koordinaten $T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \dot{\mathbf{R}}_i^2$ und der potentiellen Energie $U = U(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)$ kann man für den einfachsten Fall einer Betrachtung in kartesischen Koordinaten eine fundamentale Form der Bewegungsgleichungen in der Lagrange-Form schreiben:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{R}}_i} - \frac{\partial L}{\partial \mathbf{R}_i} = 0 \quad (6.2)$$

Führt man die Differentiation der einzelnen Term durch, so erhält man

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{R}}_i} = m_i \dot{\mathbf{R}}_i, \quad \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{R}}_i} = m_i \ddot{\mathbf{R}}_i = m_i \mathbf{A}_i$$

und

$$\frac{\partial L}{\partial \mathbf{R}_i} = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{R}_i} = \mathbf{F}_i \quad (6.3)$$

Man erhält die Bewegungsgleichungen in der Newton-Form als eine Differentialgleichung zweiter Ordnung:

$$\mathbf{F} = m\mathbf{A} \quad (6.4)$$

In der Hamilton-Form der Bewegungsgleichungen schreibt man dafür zwei Differentialgleichungen erster Ordnung.

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{R}} &= \mathbf{P}/m = \mathbf{V} \\ \dot{\mathbf{P}} &= \mathbf{A}m = \mathbf{F} \end{aligned}$$

6.2 Integration der Bewegungsgleichungen

Um die Bewegungsgleichungen diskret zu lösen, sind verschiedene Algorithmen vorgeschlagen worden. Der von Verlet vorgeschlagene ist dabei konzeptionell besonders einfach [98]. Er läßt sich aus einer Taylor-Reihenentwicklung um $\mathbf{R}(t)$ herleiten:

$$\mathbf{R}(t + \delta t) = \mathbf{R}(t) + \delta t \mathbf{V}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \mathbf{A}(t) + \dots \quad (6.5)$$

$$\mathbf{R}(t - \delta t) = \mathbf{R}(t) - \delta t \mathbf{V}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \mathbf{A}(t) - \dots \quad (6.6)$$

$$(6.7)$$

Die Geschwindigkeiten können durch Subtraktion eliminiert werden:

$$\mathbf{R}(t + \delta t) = 2\mathbf{R}(t) - \mathbf{R}(t - \delta t) + \delta t^2 \mathbf{a}(t) \quad (6.8)$$

Mit diesem einfachen Algorithmus lässt sich bereits eine Trajektorie berechnen. Einige Größen, wie z.B. die kinetische Energie erhält man aber nur bei Kenntnis der Geschwindigkeiten, die nach

$$\mathbf{V}(t) = \frac{\mathbf{R}(t + \delta t) - \mathbf{R}(t - \delta t)}{2\delta t} \quad (6.9)$$

berechnet werden können. Der Nachteil ist, dass man eine kleine Zahl aus der Differenz zweier großer Zahlen berechnet.

Um diese Unzulänglichkeit zu umgehen, wurden mehrere Variationen vorgeschlagen. Die verbreitetste ist der *Leap-frog*-Algorithmus

$$\mathbf{R}(t + \delta t) = \mathbf{R}(t) + \delta t \mathbf{V}(t + \frac{1}{2} \delta t) \quad (6.10)$$

$$\mathbf{V}(t + \frac{1}{2} \delta t) = \mathbf{V}(t - \frac{1}{2} \delta t) + \delta t \mathbf{A}(t), \quad (6.11)$$

bei dem die Geschwindigkeiten dadurch erhalten werden, dass eine Taylor-Reihenentwicklung von $\mathbf{V}(t_n - \frac{1}{2} \delta t)$ um $t = t_n$ von einer Taylor-Reihenentwicklung $\mathbf{V}(t_n + \frac{1}{2} \delta t)$ ebenfalls um $t = t_n$ abgezogen wird, und die Terme dritter und höherer Ordnung vernachlässigt werden. Der Name des Algorithmus leitet sich daraus ab, dass die Berechnung der Geschwindigkeiten zuerst implementiert wird, und in einem Halbschrittverfahren über die Orte „hinausspringen“. Damit können dann wiederum die Positionen vorausberechnet werden. Für die Berechnung der Gesamtenergie benötigt man Geschwindigkeiten und Positionen zum gleichen Zeitpunkt, so dass noch eine weitere Berechnung mit den Geschwindigkeiten notwendig ist:

$$\mathbf{V}(t) = \frac{1}{2} (\mathbf{V}(t + \frac{1}{2} \delta t) + \mathbf{V}(t - \frac{1}{2} \delta t)). \quad (6.12)$$

Ein Algorithmus, der die Positionen, Geschwindigkeiten und Beschleunigungen zum gleichen Zeitpunkt verfügbar macht, wurde von Swope et. al. vorgeschlagen [99]. Aus diesem Velocity Verlet genannten Algorithmus erhält man durch Eliminierung der Geschwindigkeiten wieder den Verlet-Algorithmus.

$$\mathbf{R}(t + \delta t) = \mathbf{R}(t) + \delta t \mathbf{V}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \mathbf{A}(t) \quad (6.13)$$

$$\mathbf{V}(t + \delta t) = \mathbf{V}(t) + \frac{1}{2} \delta t (\mathbf{A}(t) + \mathbf{A}(t + \delta t)) \quad (6.14)$$

6.3 Potentiale

Die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen dienen zunehmend wie die seit jeher empirisch gefundenen Potentialparameter als Grundlage für die klassische Beschreibung dynamischer Prozesse. Im zweiten Teil dieses Kapitels werden die verwendeten Potentialformen beschrieben und die in den *ab initio* Rechnungen erhaltenen Parameter vorgestellt. Die betrachteten Potentiale lassen sich dazu in zwei Gruppen einteilen: die bindenden Potentiale $U_{bindend}$, die innerhalb eines Moleküls wirken, und die zwischen verschiedenen Molekülen auftretenden nichtbindenden Potentiale $U_{nichtbindend}$.

Ihre Summe ergibt die gesamte potentielle Energie U_{gesamt} des Systems.

6.3.1 Intramolekulare Potentiale

Zu den bindenden Potentialen gehören die harmonischen Bindungspotentiale U_b zwischen zwei Atomen,

$$U_b(R_{ij}) = \frac{1}{2} k_{ij}^b (R_{ij} - R_{ij}^0)^2, \quad (6.15)$$

bzw. das nur bei Bindungsbrüchen und starken Auslenkungen benötigte aber physikalisch korrektere Morsepotential, die Winkelpotentiale $U_w(\gamma_{ijk})$ zwischen drei Atomen

$$U_w(\gamma_{ijk}) = \frac{1}{2} k_{ijk}^w (\gamma_{ijk} - \gamma_{ijk}^0)^2 \quad (6.16)$$

und die uneigentlichen¹ und normalen Diederwinkelpotentiale $U_{ud}(\eta_{ijkl})$ und $U_d(\theta_{ijkl})$ zwischen vier Atomen

$$U_{ud}(\eta_{ijkl}) = k^{ud}(\eta_{ijkl} - \eta_0)^2 \quad (6.17)$$

und

$$U_d(\theta_{ijkl}) = \sum_{n=0}^m C_n (\cos(\theta_{ijkl}))^n. \quad (6.18)$$

Für die letzte Funktion werden hier unter Berücksichtigung der Symmetrieeigenschaften nur die geraden Terme betrachtet, vgl. Gl. 5.30. Diese Potentiale werden nur zwischen den benachbarten Atomen berechnet, im Gegensatz zu den intermolekularen Paarpotentialen, die zwischen allen Atompaaren unterschiedlicher Moleküle berechnet werden. Im Regelfall werden damit aber immer noch mehr Potentialterme benutzt, als das Molekül Freiheitsgrade besitzt.

Alternativ dazu können die Moleküle auch als starre Körper behandelt werden, was in Abschnitt 6.5 dargestellt ist.

6.3.2 Intermolekulare Paarpotentiale

In dieser Arbeit wurden für die Berechnung der intermolekularen Wechselwirkungen nur Potentiale für Atompaare betrachtet. Diese nichtbindenden Wechselwirkungen zwischen den Atomen zweier Moleküle setzen sich aus Coulomb-Anziehung oder -Abstoßung V_C zwischen Punktladungen, die auf den Atomen lokalisiert sind, sowie dem Lennard-Jones-Potential U_{LJ} zusammen.

$$U_{\text{nichtbindend}} = U_C + U_{LJ} \quad (6.19)$$

Die Ladungen q_i und q_j sind bei dieser Berechnung der Coulomb-Wechselwirkung die Partiaalladungen auf den Kernen, und der Abstand der Atome i und j ergibt sich aus $\mathbf{R}_{ij} = |\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i|$.

$$U_C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N_A-1} \sum_{j=i+1}^{N_A} \frac{q_i q_j}{R_{ij}} \quad (6.20)$$

Die Summierung erfolgt nur über Atome, die nicht zu dem gleichen Molekül gehören, da die intramolekularen Wechselwirkungen schon bei der Lösung des elektronischen

¹ Für die Beschreibung von planaren Strukturen, die nicht von der vorgegebenen Planarität abweichen sollen, werden uneigentliche (improper) Diederwinkel definiert.

Problems eingingen, bzw. bei der empirischen Parametrisierung in die Anpassung einfließen. Das Lennard-Jones-Potential U_{LJ} hat die Form

$$U_{LJ}(\mathbf{R}_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left\{ \left(\frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}} \right)^6 \right\}. \quad (6.21)$$

Der R^{-6} -Term in diesem Potential leitet sich von der Dispersionsenergie her², die auch bei Molekülen ohne permanentes Dipolmoment auftritt. Durch zeitliche Schwankungen der Elektronenverteilung in einem Molekül A entsteht ein temporäres Dipolmoment, dessen zeitlicher Mittelwert Null ist. Dieses Dipolmoment μ_A induziert ein Dipolmoment μ_B in einem anderen Molekül B, welches von der Polarisierbarkeit (α) und dem Feld E_A des Dipols A abhängt.

$$\mu_B = \alpha_B E_A \quad (6.22)$$

Die Wechselwirkung zweier induzierter Dipole reicht mit der Abhängigkeit R^{-6} nicht so weit wie die Coulomb-Wechselwirkung. Die Abstoßung von aneinander stoßenden Elektronenhüllen der Atome wird durch den ohne großen CPU-Aufwand aus dem R^{-6} -Term berechenbaren R^{-12} -Term simuliert. Es existieren zahlreiche Variationen und Verfeinerungen dieses Potentials [100], die aber bei dem hier gewählten Modell nicht berücksichtigt werden können. Für eine Simulation dieser Größenordnung ist es auch nicht möglich, Dreikörperwechselwirkungen zu berücksichtigen. Dies wird zum Teil dadurch kompensiert, dass die Parameter an empirische Werte aus Flüssigkeiten angepasst wurden, und damit diese Wechselwirkungen implizit enthalten sind. Mit einer unterschiedlichen Elektronenverteilung und den damit verbundenen verschiedenen Polarisierbarkeiten sollte auch eine Änderung bei den Lennard-Jones-Parametern stattfinden.

Die hier verwendeten Potentialparameter sind Standardkraftfeldern entnommen, die so angepasst wurden, dass makroskopischen Eigenschaften und durch Röntgenstrukturanalyse gefundene Geometrien bei einer Gruppe von Testmolekülen reproduziert werden. Diese übertragbaren Parameter werden dann auch für andere Moleküle eingesetzt. In der Literatur findet man meistens die Parameter für die Wechselwirkung zweier gleicher Atome in unterschiedlichen Molekülen. Diese können dann nach den Lorentz-Berthelot-Regeln

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{2}[\sigma_{AA} + \sigma_{BB}] \quad (6.23)$$

$$\epsilon_{AB} = [\epsilon_{AA}\epsilon_{BB}]^{\frac{1}{2}} \quad (6.24)$$

²In der Chemie werde die Londonschen Dispersionskräfte als van der Waals Kräfte bezeichnet.

zu den für die Simulation benötigten Potentialparametern kombiniert werden. In Tabelle 6.1 und 6.2 sind die hier verwendeten Potentialparameter zusammengefasst. Um Rechenzeit einzusparen, wird die Methylgruppe des Acetonitrils zu einem Zentrum, dem sogenannten *united atom* zusammengefasst. Man reduziert damit zum einen die Anzahl der zu berechnenden Paarpotentiale, und zum anderen kann ohne die Berücksichtigung der C-H-Schwingung ein grösserer Zeitschritt gewählt werden.

Tabelle 6.1: Lennard-Jones-Parameter für 1-Phenylpyrrol ([101])

Atom	z.B. in	$\sigma(\text{\AA})$	$\epsilon(\text{kJ/mol})$
C	Benzen	3.550	0.292
H	Benzen	2.420	0.125
N	Histidin	3.550	0.292

Tabelle 6.2: Lennard-Jones-Parameter und Partialladungen für das Dreizentren Modell des Acetonitrils aus ([102])

Atom	q (e)	$\sigma(\text{\AA})$	$\epsilon(\text{kJ/mol})$
CH ₃	0.15	3.775	0.866
C	0.28	3.650	0.628
N	-0.43	3.200	0.711

Partiellladungen

Die Partiellladungen für Acetonitril aus [102] reproduzieren das Dipolmoment, widersprechen aber den Ergebnissen, die man mit *ab initio* Rechnungen erhält. Lim und Jorgensen berichten für ihre Monte-Carlo-Simulation einer Cycloaddition in Acetonitril mit diesen Parametern gute Ergebnisse [103], weshalb sie auch hier verwendet wurden, obwohl diese Resultate offenbar auf der Kompensation verschiedener Effekte beruhen. In Tabelle 6.3 sind die mit der Mulliken-Populationsanalyse der CASSCF-Wellenfunktionen (vgl. Tab. 4.3) berechneten Partiellladungen, die in den

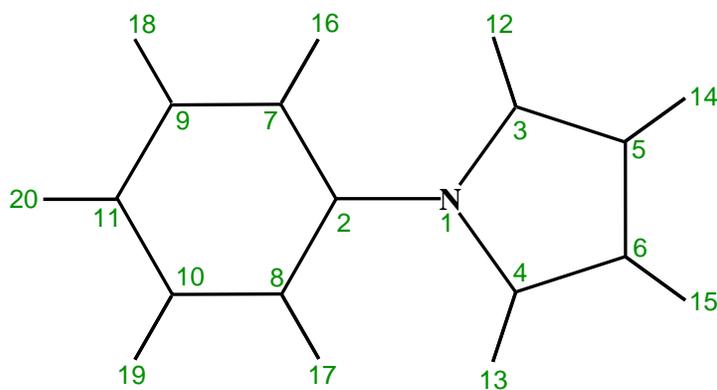
Molekulardynamiksimulationen verwendet wurden, aufgelistet. Alternative Verfahren wie CHELPG [104] sind für die CASSCF-Wellenfunktionen in MOLCAS noch nicht implementiert. Gaussian ist nicht in der Lage, eine CASSCF-Rechnung mit dem hier benötigten aktiven Raum durchzuführen, so dass die Wahl zwischen einer ungenau beschriebenen Wellenfunktion und einer für Molekulardynamiksimulationen nicht optimalen Ladungsanalyse zu Gunsten der besseren Beschreibung der Wellenfunktion ausfiel.

Der Transfer von Ladung vom Pyrrol auf den Phenylring läßt sich nicht an einem einzelnen Atom in Form einer Veränderung um eine Elementarladung erkennen. Die Dipolmomentumkehr und die Dipolmomentvergrößerung vom Grundzustand zum Ladungstransferzustand leitet sich vielmehr aus der Summe der Änderungen mehrerer Atome ab. Am deutlichsten wird dies mit der Änderung um etwa 0.17 Elementarladungen am Stickstoff (N_1) und 0.22 an dem Kohlenstoff (C_2) des Phenylrings, der über die Interringbindung mit dem Pyrrolring verbunden ist. Für die Kohlenstoffe in ortho-Position des Pyrrols (C_3 und C_4) zeigt sich eine stärkere Abhängigkeit vom Verdrillungswinkel, wobei die Differenzen 0.09 bis 0.17 Elementarladungen betragen. Für die Kohlenstoffe in ortho-Position des Phenylrings (C_7 und C_8) nimmt der Effekt mit Partialladungsdifferenzen weiter von 0.06 bis 0.09 weiter ab. Für die meta-Position findet man in beiden Ringen Werte von 0.05 bis 0.09 Elementarladungen (C_5, C_6, C_9 und C_{10}). Schließlich ergibt sich für das Kohlenstoffatom in para-Position des Phenylrings wieder ein etwas höherer Differenzwert von 0.11 bis 0.14 Elementarladungen je nach Torsionswinkel, was sich durch die größere Entfernung zum Donor stärker auf das Dipolmoment auswirkt, als die Ladungsverschiebung an der Interringbindung.

Vergleicht man die Effekte der Anteile der nichtbindenden Potentialterme, so findet man bei ungleichnamigen Ladungen auf zwei Atomen ein Überwiegen des Coulomb-Anteils, gegenüber dem nur der repulsive R^{-12} Term des Lennard-Jones Potentials die Bedeutung einer steil ansteigenden Potentialwand bei der Kollision der Kerne hat. Da die Atome im Acetonitril alle recht hohe Partialladungen haben, ist der attraktive R^{-6} Term vernachlässigbar in seiner Wirkung. Dies ist ein Unterschied zu vielen Simulationen, in denen die Zentren ungeladen sind und damit dieser Term für die intermolekulare Wechselwirkung entscheidend ist.

Tabelle 6.3: Mit der Mulliken-Populationsanalyse der CASSCF-Wellenfunktionen berechnete Partiaalladungen ausgewählter Zustände für die verdrehte (41°), 1^1B -optimierte (25°) und und senkrechte Geometrie des 1-Phenylpyrrol.

Atom ^(a)	verdreht			opt. 1^1B (LE)		senkrecht	
	1^1A	1^1B	2^1B	1^1A	1^1B	1^1A_1	2^1B_1 (CT)
N ₁	-.2696	-0.2218	-.1031	-0.1885	-.1709	-.2385	-.0690
C ₂	.1141	0.1304	-.1410	0.0667	.063 0.	-.0015	-.2209
C ₃₍₄₎	-.25455	-0.25845	-.0807	-0.2086	-.2128	-.2270	-.13225
C ₅₍₆₎	-.31285	-0.29475	-.23535	-0.2896	-.28815	-.29445	-.23010
C ₇₍₈₎	-.2830	-0.30935	-.3787	-0.3247	-.33305	-.26405	-.32745
C ₉₍₁₀₎	-.2027	-0.224	-.2543	-0.23175	-.2456	-.22235	-.22425
C ₁₁	-.2383	-0.2219	-.3453	-0.2536	-.2454	-.2369	-.3823
H ₁₂₍₁₃₎	.3152	0.31515	.31575	0.28585	.28865	.28655	.35385
H ₁₄₍₁₅₎	.29445	0.291	.29090	0.2713	.27245	.2659	.30725
H ₁₆₍₁₇₎	.25605	0.25145	.25145	0.27585	.27975	.2916	.2340
H ₁₈₍₁₉₎	.2587	0.25905	.25915	0.2758	.27935	.27015	.23665
H ₂₀	.2512	0.253	.2530	0.2671	.2721	.2642	.2368



(a) Atomnummerierungen

6.4 Berechnung der Kräfte

Für komplizierte Potentialformen, für die keine analytische Form zu finden ist, muß man die Ableitung numerisch über finite Differenzen berechnen. In einer MD-Simulation ist jedoch die Berechnung der Paarpotentiale der Teil, der den meisten Rechenaufwand benötigt. Die Potentialausdrücke sind daher so gewählt, dass analytische Ausdrücke und damit analytische Ableitungen verfügbar sind.

Kräfte für Lennard-Jones- und Coulomb-Potentiale

Die Kraft zwischen zwei Atomen i und j mit dem interatomaren Abstand

$$\mathbf{R}_{ij} = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j \quad (6.25)$$

für die Summe aus Lennard-Jones und Coulomb-Potential ist

$$\mathbf{F}_i(\mathbf{R}_{ij}) = -\frac{\partial(U_{LJ} + U_C)}{\partial\mathbf{R}_{ij}} \quad (6.26)$$

$$= -\frac{24\epsilon_{ij}}{R_{ij}^2} \left[2\left(\frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}}\right)^6 \right] \mathbf{R}_{ij} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{R_{ij}^2} \frac{\mathbf{R}_{ij}}{R_{ij}}. \quad (6.27)$$

Die Kraft für das Atom j erhält man aus $\mathbf{F}_j(\mathbf{R}_{ij}) = -\mathbf{F}_i(\mathbf{R}_{ij})$ für die zentrosymmetrischen paarweise additiven Wechselwirkungen.

Kräfte für harmonische Potentiale

Für ein intramolekulares Atompaar mit einem harmonischen Oszillator als Potential erhält man die Kraft aus

$$\mathbf{F}_i(\mathbf{R}_{ij}) = k_{ij}^b (R_{ij} - R_{ij}^0) \frac{\mathbf{R}_{ij}}{R_{ij}}, \quad (6.28)$$

Kräfte für Winkelpotentiale und Torsionspotentiale

Für die Winkel- und Torsionsfunktion ist die Ableitung der Kräfte hier dargestellt. Der Biegewinkel γ und der Diederwinkel θ müssen über Vektoren definiert werden.

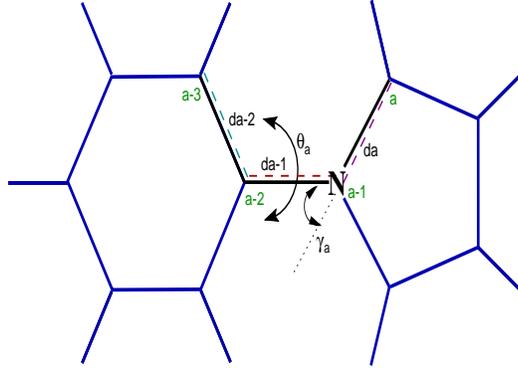


Abbildung 6.1: Vektorielle Beschreibung des Biege- und Diederwinkels θ

Um die Übersicht bei der Berechnung der Ableitung einer cos-Reihe zu behalten, ist es hilfreich, einige Abkürzungen zu definieren. Der Vektor entlang der Bindung zwischen den Atomen a und $a - 1$ ist $d_a = \mathbf{R}_a - \mathbf{R}_{a-1}$ (Abb. 6.1). Der Cosinus des Winkels γ ist durch

$$\cos \gamma_a = \frac{d_a \times d_{a-1}}{|d_a| \times |d_{a-1}|} \quad (6.29)$$

gegeben. Die Kraft aus dem Winkelpotential ergibt sich jeweils gemäß

$$\mathbf{F}_a = -\frac{dU_w(\gamma_a)}{d\mathbf{R}_a} = -\frac{\partial U_w(\gamma_a)}{\partial \cos \gamma_a} \nabla_{\mathbf{R}_a} \cos \gamma_a \quad (6.30)$$

$$\mathbf{F}_{a-2} = -\frac{dU_w(\gamma_a)}{d\mathbf{R}_{a-2}} = -\frac{\partial U_w(\gamma_a)}{\partial \cos \gamma_a} \nabla_{\mathbf{R}_{a-2}} \cos \gamma_a \quad (6.31)$$

$$\mathbf{F}_{a-1} = -\mathbf{F}_a - \mathbf{F}_{a-2}. \quad (6.32)$$

Der Torsionswinkel entspricht dem Diederwinkel zwischen den Ebenen, die von den Vektoren d_a und d_{a-1} bzw. d_{a-1} und d_{a-2} aufgespannt werden. Die Beziehung zu θ ist durch

$$\cos \theta_a = -\frac{(d_a \times d_{a-1}) \cdot (d_{a-1} \times d_{a-2})}{|d_a \times d_{a-1}| |d_{a-1} \times d_{a-2}|} \quad (6.33)$$

gegeben. Das Potential ist als Cosinusquadrat-Reihe gegeben (Gl. 5.30). Um die Kräfte auf die Atome a bis $a - 3$ zu erhalten, müssen die Gradienten für a bis $a - 3$

berechnet werden.

$$\mathbf{F}_{a-i} = -\nabla_{\mathbf{R}_{a-i}} U_d(\theta_a) \quad (6.34)$$

$$= -\left(\frac{\partial U_d(\theta_a)}{\partial \cos \theta_a} \nabla_{\mathbf{R}_{a-i}} \cos \theta_a \right) \quad (i = 0, 1, 2, 3) \quad (6.35)$$

Die Ableitung eines Torsionpotentials in Form einer \cos^2 -Reihe nach $\cos \theta_a$ ist trivial.

Die Berechnung des Gradienten der Cosinusfunktion ist komplizierter. Als Bedingung gibt Rapaport [105] an, dass Summe der Kräfte und Drehmoment null ist:

$$\sum_{i=a-3}^a \mathbf{F}_i^{(\theta_a)} = 0 \quad (6.36)$$

und

$$\sum_{i=a-3}^a \mathbf{R}_i \times \mathbf{F}_i^{(\theta_a)} = 0. \quad (6.37)$$

Allan und Tildesley [106] folgend erleichtert man sich die Darstellung, wenn man einige Größen neu definiert:

$$C_{ab} = C_{ba} = d_a \cdot d_b \quad (6.38)$$

und

$$D_{ab} = D_{ba} = C_{aa}C_{bb} - C_{ab}^2 \quad (6.39)$$

Diese Größen können während einer Simulation leicht berechnet werden. In diesen Termen ausgedrückt erhält man die Cosinusfunktionen nach:

$$\cos \gamma_a = C_{aa-1} (C_{aa} C_{a-1a-1})^{-\frac{1}{2}} \quad (6.40)$$

$$\cos \theta_a = -(C_{aa-1} C_{a-1a-2} - C_{aa-2} C_{a-1a-1}) (D_{aa-1} D_{a-1a-2})^{-\frac{1}{2}} \quad (6.41)$$

Nach Anwendung einiger Vektoralgebra erhält man für die Winkelfunktion

$$\nabla_{r_a} \cos \gamma_a = (C_{a-1a-1} C_{aa})^{-\frac{1}{2}} [d_{a-1} - (C_{a-1a}/C_{aa}) d_a] \quad (6.42)$$

$$\nabla_{r_{a-2}} \cos \gamma_a = (C_{a-1a-1} C_{aa})^{-\frac{1}{2}} [(C_{a-1a}/C_{a-1a-1}) d_{a-1} - d_a] \quad (6.43)$$

und für die Torsionsfunktion:

$$\begin{aligned} \nabla_{r_a} \cos \theta_a = & - (D_{aa-1} D_{a-1a-2})^{-\frac{1}{2}} \\ & (C_{a-1a-2} d_{a-1} - C_{a-1a-1} d_{a-2} - D_{aa-1}^{-1} \\ & (C_{aa-1} C_{a-1a-2} - C_{aa-2} C_{a-1a-1}) \\ & (C_{a-1a-1} d_a - C_{aa-1} d_{a-1})) \end{aligned} \quad (6.44)$$

$$\begin{aligned} \nabla_{r_{a-1}} \cos \theta_a = & (C_{a-1a-2} C_{a-1a-1}^{-1}) \nabla_{r_{a-3}} \cos \theta_a \\ & - (1 + C_{aa-1} C_{a-1a-1}^{-1}) \nabla_{r_a} \cos \theta_a \end{aligned} \quad (6.45)$$

$$\begin{aligned} \nabla_{r_{a-2}} \cos \theta_a = & - (1 + C_{a-1a-2} C_{a-1a-1}^{-1}) \nabla_{r_{a-3}} \cos \theta_a \\ & + (C_{aa-1} C_{a-1a-1}^{-1}) \nabla_{r_a} \cos \theta_a \end{aligned} \quad (6.46)$$

$$\begin{aligned} \nabla_{r_{a-3}} \cos \theta_a = & (D_{aa-1} D_{a-1a-2})^{-\frac{1}{2}} D_{a-1a-2}^{-1} C_{a-1a-1} \\ & ((C_{aa-2} C_{a-1a-1} - C_{a-1a-2} C_{aa-1}) d_{a-2} \\ & (C_{a-2a-2} C_{aa-1} - C_{a-1a-2} C_{aa-2}) d_{a-1} \\ & (C_{a-1a-2}^2 - C_{a-2a-2} C_{a-1a-1}) d_a) \end{aligned} \quad (6.47)$$

Kraftfeld oder Zwangsbedingungen?

Der Zeitschritt der Simulation ist an die schnellste Schwingung im System anzupassen, da man sonst keine Energieerhaltung gewährleisten kann. Die Anregung von z.B. C-H- und O-H-Schwingungen ist außerdem aus Sicht der Quantenmechanik mit dem größten Fehler behaftet, da die Schwingungsniveaus am weitesten auseinanderliegen und somit die kontinuierliche Beschreibung mit einem harmonischen Potential zu erheblichen Verzerrungen führt. Daher werden für diese Freiheitsgrade Zwangsbedingungen formuliert, die den Abstand zwischen zwei Atomen fixieren.

Von den verschiedenen Molekulardynamik-Techniken, die zur Simulation molekularer Flüssigkeiten geeignet sind, wurde die Methode der Zwangsbedingungen häufig zur Beschreibung von starren oder teilstarren Molekülen, die über atomare Kraftzentren wechselwirken, angewandt. Ursprünglich wurde die Methode für die Simulation von Alkanen, bei denen keine Potentiale für die Winkel- und Torsionsschwingungen gegeben waren, entwickelt [107]. Für alle vorhandenen Zentren werden die Bewegungsgleichungen gelöst, wobei die Zentren Zusammenfassungen von C und H₂ oder H₃ sind, sogenannte "united atoms", für die spezielle Lennard-Jones Parameter entwickelt wurden, und die Partialladungen die effektive Ladung der Gruppe repräsentieren. Die Bewegungsgleichungen werden mit dem Verlet-Algorithmus integriert, und die Einhaltung der Zwangsbedingungen wird mit einem iterativen

Verfahren gewährleistet, welches den Namen SHAKE bekam [107]. Eine Erweiterung von SHAKE, die von Andersen entwickelt wurde (RATTLE [108]), und die die Verwendung des Velocity-Verlet-Algorithmus erlaubt, wird im folgenden Abschnitt dargestellt.

6.5 Molekulare Dynamik mit Zwangsbedingungen

Wenn nicht alle Paarwechselwirkungen bekannt sind oder die Berücksichtigung schneller Oszillationen, die für die Gesamtdynamik des Systems keine Bedeutung haben, zu einem zu kurzen Zeitschritt zwingt, kann man durch die Formulierung von Zwangsbedingungen Abhilfe schaffen. Bestimmte Teile der Geometrie des Moleküls werden dazu fixiert. Pro Zwangsbedingung wird die Zahl der für die Beschreibung des Systems erforderlichen Freiheitsgrade um einen reduziert. Bei den hier betrachteten Zwangsbedingung handelt es sich um Fixierungen der Abstände zwischen zwei Atomen i und j .

$$\sigma_{ij} = |R_{ij}|^2 - d_{ij}^2 = 0 \quad \text{mit} \quad \mathbf{R}_{ij} = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j \quad (6.48)$$

Diese Atome müssen nicht notwendigerweise einer chemischen Bindung entsprechen.

Die Lagrange-Funktion für ein System mit k holonomen³ Zwängen, bei dem die Indizes der Atompaaire ij zu einem Index l zusammengefasst sind, lautet:

$$\tilde{L} = T - U + \sum_{l=1}^k \lambda_l(t) \sigma_l \quad (6.49)$$

wobei λ_l zeitabhängige Lagrange-Multiplikatoren sind. Diese Lagrange-Multiplikatoren sind unbestimmt und werden so gewählt, dass die Gleichung erfüllt wird. Sie können durch das Lösen eines Gleichungssystems oder durch das iterative Verfahren, das im folgenden Abschnitt vorgestellt wird, bestimmt werden.

Man kann nun die Lagrange-Form der Bewegungsgleichungen für ein Atom i als

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \tilde{L}}{\partial \dot{\mathbf{R}}_i} - \frac{\partial \tilde{L}}{\partial \mathbf{R}_i} = 0 \quad (6.50)$$

³zeitunabhängigen

schreiben, wobei

$$\frac{\partial \tilde{L}}{\partial \mathbf{R}_i} = M_i \dot{\mathbf{R}}_i, \quad \frac{d}{dt} \frac{\partial \tilde{L}}{\partial \dot{\mathbf{R}}_i} = M_i \ddot{\mathbf{R}}_i = M_i \mathbf{A}_i \quad (6.51)$$

und

$$\frac{\partial \tilde{L}}{\partial \mathbf{R}_i} = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{R}_i} - \sum_j \lambda_{ij}(t) \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_i} \sigma_{ij} = \mathbf{F}_i + \mathbf{G}_i \quad (6.52)$$

Da das Atom i mehreren Zwangsbedingungen zu Atomen j_1, j_2, \dots unterworfen sein kann, muß über alle summiert werden, was mit $'$ an dem Summenzeichen angedeutet werden soll. Der Term $-\sum_j \lambda_{ij}(t) \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_i} \sigma_{ij}$ kann mit der Zwangskraft \mathbf{G}_i identifiziert werden,

$$-\sum_j \lambda_{ij}(t) \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_i} \sigma_{ij} = \mathbf{G}_i(t) \quad (6.53)$$

unter Berücksichtigung von Gl. 6.48 erhält man

$$-2 \sum_j \lambda_{ij}(t) \mathbf{R}_{ij}(t) = \mathbf{G}_i(t) \quad (6.54)$$

Man erhält wiederum die Bewegungsgleichungen in der Newton-Form als eine Differentialgleichung zweiter Ordnung:

$$\mathbf{G} + \mathbf{F} = M\mathbf{A} \quad (6.55)$$

In der Hamilton-Form der Bewegungsgleichungen schreibt man dafür zwei Differentialgleichungen erster Ordnung.

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{R}} &= \mathbf{P}/M = \mathbf{V} \\ \dot{\mathbf{P}} &= \mathbf{A}M = \mathbf{F} + \mathbf{G} \end{aligned}$$

6.6 Der RATTLE-Algorithmus

RATTLE ist die Erweiterung des SHAKE-Algorithmus[107], der für die Einhaltung der Zwangsbedingungen bei Verwendung des Verlet-Algorithmus durch eine iterative

Bestimmung von $\lambda_{ij}(t)$ sorgt [108].

Zur Erinnerung der Velocity-Verlet-Algorithmus:

$$\begin{aligned}\mathbf{R}(t + \delta t) &= \mathbf{R}(t) + \delta t \mathbf{V}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \mathbf{A}(t) \\ \mathbf{V}(t + \delta t) &= \mathbf{V}(t) + \frac{1}{2} \delta t (\mathbf{A}(t) + \mathbf{A}(t + \delta t))\end{aligned}$$

Unter Berücksichtigung der Zwangskräfte kann man jetzt die Gleichungen des Velocity-Verlet-Algorithmus folgendermaßen schreiben:

$$\mathbf{R}_i(t + \delta t) = \mathbf{R}_i(t) + \delta t \mathbf{V}_i(t) + \frac{\delta t^2}{2m_i} [\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{G}_i(t)]$$

$$\mathbf{V}_i(t + \delta t) = \mathbf{V}_i(t) + \frac{\delta t}{2m_i} \left[\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{G}_i(t) + \mathbf{F}_i(t + \delta t) + \mathbf{G}_i(t + \delta t) \right]$$

Da in die Berechnung der Geschwindigkeiten zum Zeitpunkt $t + \delta t$ die Beschleunigungen und damit die Kräfte \mathbf{F} und Zwangskräfte \mathbf{G} der Orte bei t als auch bei $t + \delta t$ eingehen, sind zwei Lagrange-Multiplikatoren $\lambda_{ij}(t)$ und $\lambda_{ij}(t + \delta t)$ zu bestimmen.

Propagation der Orte

Der Lagrange-Multiplikator $\lambda_{ij}(t)$ soll so bestimmt werden, daß die Zwangsbedingungen erfüllt sind. Für mehr als eine Zwangsbedingung ergeben sich mehrere Gleichungen, die entweder mit einem Matrix-Verfahren oder durch Iteration gelöst werden können. Hier wird ein iteratives Verfahren verwendet. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit wird folgende Abkürzung definiert:

$$q_i(t) = \mathbf{V}_i(t) + \frac{\delta t}{2m_i} \mathbf{F}_i(t) + \mathbf{G}_i(t) \quad (6.56)$$

Die Bewegungsgleichungen können dann für die unkorrigierten Orte und Geschwindigkeiten so geschrieben werden:

$$\mathbf{R}_i^u(t + \delta t) = \mathbf{R}_i(t) + \delta t q_i(t) \quad (6.57)$$

$$\mathbf{V}_i^u(t + \delta t) = q_i(t) + \frac{\delta t}{2m_i} (\mathbf{F}_i(t + \delta t) + \mathbf{G}_i(t + \delta t)). \quad (6.58)$$

Durch Iteration wird nun zunächst q_i bestimmt. Als Startwert wird der Wert gewählt, den man auch im Fall ohne Zwangsbedingungen erhalten würde.

$$q_i^u(t) = \mathbf{V}(t) + \frac{\delta t}{2m_i} \mathbf{F}_i(t)$$

Für die Zwangsbedingung, die für die Atome i und j formuliert wurde, wird die Abweichung \mathbf{R}_{ij}^u mit den unkorrigierten Orten $\mathbf{R}_i^u(t + \delta t)$ und $\mathbf{R}_j^u(t + \delta t)$ berechnet.

$$\mathbf{R}_{ij}^u(t + \delta t) = \mathbf{R}_i^u(t + \delta t) - \mathbf{R}_j^u(t + \delta t)$$

Wenn $|\mathbf{R}_{ij}^u(t + \delta t)|^2 - d_{ij}^2$ nicht größer ist als ein vorgegebener Schwellenwert, geht man zur Behandlung der nächsten Zwangsbedingung. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, werden $q_i(t)$ und $q_j(t)$ angepaßt. Die korrigierten Werte \mathbf{R}_i^k und \mathbf{R}_j^k , die die Zwangsbedingungen erfüllen, erhält man, wenn man Korrekturen proportional zu $\lambda_{ij}(t)$ durchführt.

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_i^k(t + \delta t) &= \mathbf{R}_i^u(t + \delta t) - \delta t^2 \lambda_{ij}(t) \mathbf{R}_{ij}(t) / m_i \\ \mathbf{R}_j^k(t + \delta t) &= \mathbf{R}_j^u(t + \delta t) + \delta t^2 \lambda_{ij}(t) \mathbf{R}_{ij}(t) / m_j \end{aligned} \quad (6.59)$$

Die Korrekturen zu einem $\lambda_{ij}(t)$ erfolgen jeweils massengewichtet. Dazu wird $\lambda_{ij}(t)$ so gewählt, dass

$$|\mathbf{R}_{ij}^k(t + \delta t)|^2 - d_{ij}^2 = 0 \quad (6.60)$$

erfüllt wird. Beim Einsetzen von 6.59 in 6.60 und Auflösen nach λ_{ij} unter Vernachlässigung von Termen der Größenordnung δt^4 ergibt sich für die Lagrange-Multiplikatoren zur Zeit t

$$\lambda_{ij}(t) = \frac{(|\mathbf{R}_{ij}^u(t + \delta t)|^2 - d_{ij}^2)}{2\delta t^2 [\mathbf{R}_{ij}^u(t + \delta t) \cdot \mathbf{R}_{ij}(t)] (m_i^{-1} + m_j^{-1})} + \mathcal{O}(\delta t^4)$$

Man ersetzt nun

$$q_i^k(t) = q_i^u(t) - \delta t \lambda_{ij}(t) \mathbf{R}_{ij}(t) / m_i \quad (6.61)$$

$$q_j^k(t) = q_j^u(t) + \delta t \lambda_{ij}(t) \mathbf{R}_{ij}(t) / m_j. \quad (6.62)$$

Wenn nur eine Zwangsbedingung in einem Molekül zu erfüllen ist, so ist diese damit genau bestimmt, für ein Molekül mit mehreren Zwangsbedingungen geht man zur Behandlung der nächsten Zwangsbedingung. Falls sich die Lage eines in dieser Zwangsbedingung enthaltenen Atome durch Anpassung an eine weitere Zwangsbedingung wieder ändert, muß die Lage in einer weiteren Iteration wieder korrigiert werden. Erst wenn alle Positionen so angepaßt sind, daß alle Zwangsbedingungen erfüllt sind, kann man die Kräfte zur Zeit $t + \delta t$ bestimmen.

Propagation der Geschwindigkeiten

Nun wird wiederum in einem iterativen Verfahren $\mathbf{V}_i(t + \delta t)$ ermittelt. Die Korrekturen der Geschwindigkeiten sind so vorzunehmen, dass die Komponenten der Geschwindigkeitsdifferenzen, die parallel zu den Vektoren der Zwangsbedingungen stehen, verschwinden. Als Startwert wird wiederum der Wert gewählt, den man auch im Fall ohne Zwangsbedingungen erhalten würde.

$$\mathbf{V}_i^u(t + \delta t) = \mathbf{q}_i^k(t) + \delta t \mathbf{F}_i(t + \delta t) / 2m_i$$

Das Skalarprodukt von $\mathbf{R}_{ij}(t + \delta t)$ und $\mathbf{V}_{ij}(t + \delta t)$ wird berechnet und mit dem Toleranzwert verglichen. Wenn dieser überschritten wird, korrigiert man

$$\begin{aligned} \mathbf{V}_i^k(t + \delta t) &= \mathbf{V}_i^u(t + \delta t) - \delta t \lambda_{ij}(t + \delta t) \mathbf{R}_{ij}(t + \delta t) / 2m_i \\ \mathbf{V}_j^k(t + \delta t) &= \mathbf{V}_j^u(t + \delta t) + \delta t \lambda_{ij}(t + \delta t) \mathbf{R}_{ij}(t + \delta t) / 2m_j \end{aligned} \quad (6.63)$$

Die Korrektur mit dem Lagrange-Parameter $\lambda_{ij}(t + \delta t)$ muß so durchgeführt werden, daß die Bedingung

$$\mathbf{V}_{ij}^k(t + \delta t) \cdot \mathbf{R}_{ij}(t + \delta t) = 0 \quad (6.64)$$

erfüllt werden kann, und \mathbf{V}_{ij}^k senkrecht zu $\mathbf{R}_{ij}(t + \delta t)$ ist. Damit ist sichergestellt, dass keine Geschwindigkeitskomponenten parallel zur Bindung bestehen.

Durch das Einsetzen von 6.63 in 6.64 und Auflösen nach $\lambda_{ij}(t + \delta t)$ erhält man

$$\lambda_{ij}(t + \delta t) = \mathbf{R}_{ij}(t + \delta t) \cdot [\mathbf{V}_{ij}^u(t + \delta t)] / d_{ij}^2 (m_i^{-1} + m_j^{-1}) \quad (6.65)$$

Die unkorrigierten Werte von $\mathbf{V}_i^u(t + \delta t)$ und $\mathbf{V}_j^u(t + \delta t)$ werden durch die korrigierten $\mathbf{V}_i^k(t + \delta t)$ und $\mathbf{V}_j^k(t + \delta t)$ ersetzt, und die nächste Zwangsbedingung wird behandelt. Wiederum werden die Iterationen so lange durchgeführt, bis alle Zwangsbedingungen erfüllt sind.

Der Ablauf einer Molekulardynamik-Simulation wird in dem folgenden Schema dargestellt.

Ablauf der MD-Simulation

