

# Molekulardynamikmethoden in der Clusterphysik

Seminar zur Clusterphysik  
WS 95/96

Carsten Hoyer<sup>1</sup>

Thomas Severiens<sup>2</sup>

December, 12th 1995

<sup>1</sup>hoyer@unixen.hrz.uni-oldenburg.de

<sup>2</sup>severien@merlin.physik.uni-oldenburg.de

## **Abstract**

The fundamental methods of molecular dynamics and some examples for its use in cluster-physics are presented.

The first chapter introduces the calculation methods, such as the Euler-, the Verlet- and the Gear-predictor-corrector-algorithms. It discusses the problems of implementing molecular dynamics on computers (of limited memory and calculation speed), as there are the check of conservation-laws in discrete systems and the definition of boundary conditions.

The second chapter is about calculating the structure of sulfur-clusters, from  $S_3$  to  $S_{13}$ . First it is discussed which problems arise and need to be solved calculating the geometric structures of the clusters. Then it is shown that simulated annealing combined with molecular-dynamics is a solution to the problems identified. After a mathematical chapter, results of the calculations on sulfur-clusters are shown.

# Inhaltsverzeichnis

<b>0</b>	<b>Einleitung</b>	<b>2</b>
<b>1</b>	<b>Was ist Molekulardynamik?</b>	<b>3</b>
1.1	Potentiale . . . . .	3
1.2	Verfahren . . . . .	4
1.2.1	Euler-Verfahren . . . . .	4
1.2.2	Verlet-Algorithmen . . . . .	4
1.2.3	Gear-Prediktor-Korrektor-Verfahren . . . . .	6
1.3	Erhaltungssätze und Schallgeschwindigkeit — Notwendigkeit der Einführung von Gliedern höherer Ordnung . . . . .	6
1.4	Randbedingungen . . . . .	7
<b>2</b>	<b>Warum Molekulardynamik in der Clusterphysik?</b>	<b>7</b>
2.1	Probleme bei der Strukturberechnung von Clustern mittels Molekulardynamik . . . . .	7
2.2	Lösungsansatz: Simulierte Abkühlung . . . . .	8
2.3	Mathematisierung . . . . .	9
2.4	Berechnung von Schwefelclustern $S_2$ - $S_{13}$ . . . . .	10

## 0 Einleitung

Die Grundidee der Molekulardynamik ist ganz einfach, Molekulardynamik ist zunächst einmal klassische Mechanik. Man betrachtet dabei Teilchen, die über Kräfte miteinander wechselwirken. Zur Berechnung der Dynamik werden die Newtonschen Bewegungsgleichungen aufgestellt und integriert. Im ersten Teil werden wir einiges zur Methodik der Berechnung, insbesondere auf Rechnern, darstellen. Im zweiten Teil wird es um die Anwendung gehen und wir werden zeigen, wie die geometrischen Strukturen von Schwefelclustern berechnet werden können.

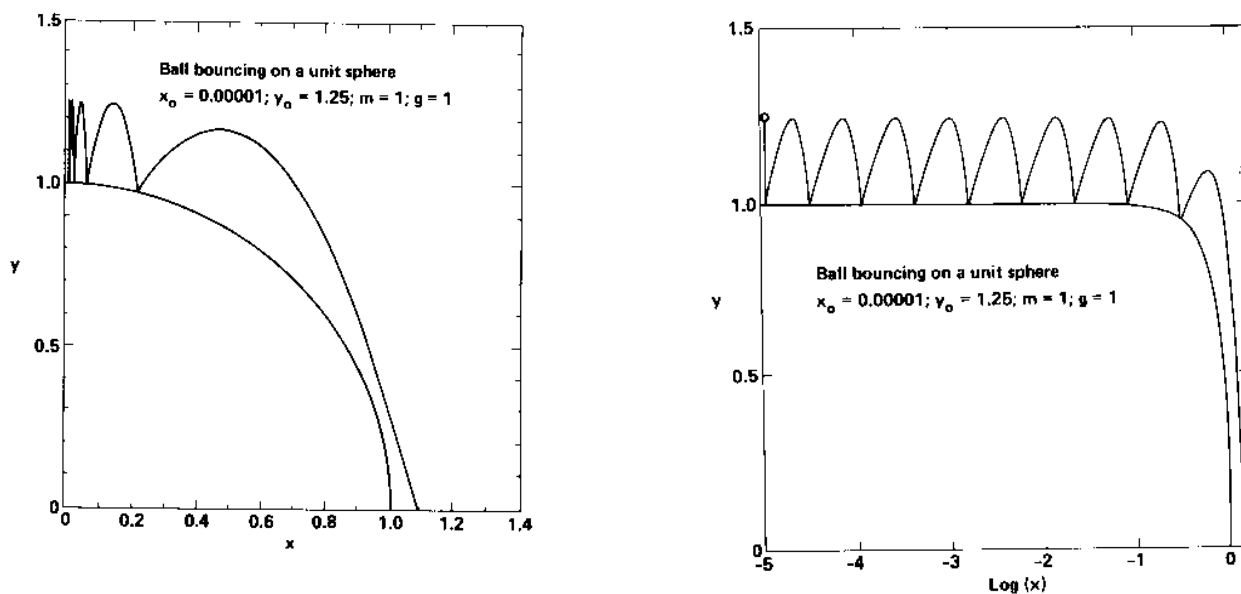


Abbildung 1: Ljapunow-Instabilität in einem klassischen System. Abbildung nach [4]

Als erstes wollen wir uns überlegen, warum wir die Quantenmechanik ignorieren und klassisch rechnen können. Dazu betrachten wir die Entwicklung eines komplexen Systems, wie dem hier zu betrachtenden, etwas genauer. Viele dieser Systeme sind „Ljapunow-instabil“. Das heißt, dass die Trajektorien zweier benachbarter Systeme im Phasenraum im Mittel exponentiell auseinander laufen, soweit dies die Randbedingungen des Systems erlauben (geometrische Bedingungen, Erhaltungssätze). Ein System  $f$  ist dann Ljapunow-stabil, wenn für den Ljapunow-Exponenten  $\lambda = \langle \ln |f'(x)| \rangle_t$  gilt  $\lambda < 0$ .

Ein Ljapunow-instabiles System ist in Abbildung 1 dargestellt. Als Beispiel sind hier zwei aufeinander springende Bälle mit Radius 1 gewählt. Zu Beginn springen die Bälle nicht ganz mittig aufeinander. Schon nach wenigen Stößen hat sich diese kleine Anfangsstörung so vergrößert, daß die Bälle aneinander vorbei fallen. Die Ljapunow-Instabilität des Systems ist vor allem bei einem idealisierten System mit absolut runden Bällen, vollkommen elastischen Stößen und einem vollkommen zentrierten ersten Stoß deutlich. Nicht einmal theoretisch würde solch ein System für immer „schwingen“, da ein vollkommen zentraler Stoß schon durch die Ortsunschärfe unmöglich ist. Berechnen wir jetzt dasselbe System mit einem Computer, der den Ort der Teilchen auf 8 bis 14 Stellen genau beschreibt, so wird auch ein solches System, wegen der durch Rundungsfehler verursachten Abweichungen nur endlich oft schwingen. Wir sehen also, daß hier die Quanteneffekte so klein sind, daß sie durch die Fehler der Diskretisierung bei der Berechnung verdeckt werden. Auch in der Molekulardynamik ist der Teilchenradius klein gegen die freie Weglänge. Somit läßt sich schon aus der Mechanik heraus nicht auf die Feinheiten der Bewegung schließen. Also ist es auch in der Molekulardynamik, nicht notwendig, quantenmechanisch zu rechnen.

# 1 Was ist Molekulardynamik?

## 1.1 Potentiale

Es erscheint vielleicht auf den ersten Blick etwas seltsam, ein einführendes Kapitel zur Molekulardynamik, mit einem Abschnitt über Zweiteilchen-Wechselwirkungs-Potentiale zu beginnen.

Dies erscheint aber schon weniger erstaunlich, wenn wir uns anschauen, was es an Computerprogrammen auf diesem Gebiet gab, bevor die Molekulardynamik in der hier vorgestellten Art entwickelt wurde. Um das Verhalten eines mikrokanonischen Ensembles im Computer zu simulieren, hat man zunächst in den Programmen (z. B. TRIM) die Teilchen als harte Kugeln angenommen. Diese Annahme reduziert zwar den Rechenaufwand enorm, jedoch hat dieses „Billardspielen“ einen entscheidenden Nachteil: Betrachten wir ein schnelles Teilchen, das sich auf einen Kristall zubewegt, so wird in diesem Modell das schnelle Teilchen mit den Teilchen des Kristalls kollidieren, so an Energie verlieren. Es besteht aber jetzt eine gewisse Wahrscheinlichkeit, daß das schnelle Teilchen in dem Kristall eine Trajektorie findet, auf der es ohne weitere Stöße durch den Kristall fliegen kann. Genau diese Trajektorien gibt es aber in realen Kristallen nicht. Sie resultieren aus dem gewählten Wechselwirkungs-Potential der Teilchen. Reale Atome sind eben keine harten Kugeln, sondern wechselwirken auch über größere Entfernungen.

Das wohl bekannteste Wechselwirkungs-Potential ist das *Lennard-Jones-Potential*:

$$U(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (1)$$

Es ist in der Molekulardynamik weit verbreitet, da es für das Gesamtpotential aus abstoßendem und anziehendem Anteil vieler Teilchen eine gute Näherung liefert. Der Parameter  $\sigma$  beinhaltet den Abstand der Atome im kräftefreien Zustand,  $\varepsilon$  gibt die Tiefe des Potentials an.

Ein weiteres bekanntes Potential ist das *Morse-Potential*:

$$U(r) = D_e \left( 1 - e^{-\beta(r-r_e)} \right)^2. \quad (2)$$

Hierbei ist  $r_e$  die Stelle des Potentialminimums,  $D_e$  der Wert, gegen den die Funktion für  $r \rightarrow \infty$  konvergiert und  $\beta$  gibt so etwas wie die „Steilheit“ der Kurve an. Dieses Potential gibt insbesondere im anziehenden Teil eine gute Approximation.

Für  $r \rightarrow 0$ , also den abstoßenden Anteil gibt das empirische *Molier-Potential*

$$U(r) = \frac{A}{r} \left[ 0.35e^{-\frac{0.3r}{B}} + 0.55e^{-\frac{1.2r}{B}} + 0.1e^{-\frac{6r}{B}} \right] \quad (3)$$

eine bessere Näherung der tatsächlichen Potentialform. Eine bis mindestens zur ersten Ableitung stetige ( $f = \partial_{\mathbf{r}}U(\mathbf{r})$ ) Zusammensetzung aus dem anziehenden Anteil des Morsepotentials und dem abstoßenden Anteil des Molierpotentials würde also rein analytisch eine (im hier diskutierten Rahmen) optimale Beschreibung der Verhältnisse im Molekül geben. Betrachtet man aber den numerischen Aufwand, der zur Berechnung der Ableitung einer solchen zusammengesetzten Funktion notwendig ist, so ist im Interesse der Programmgeschwindigkeit ein solches Potential zu Gunsten des leichter differenzierbaren Lennard-Jones-Potentials zu verwerfen.

Eine Bemerkung [10] bezüglich der erforderlichen Genauigkeit der gesamten Berechnung ist spätestens an dieser Stelle notwendig: Im Hinblick auf die Ljapunow-Instabilität der Integration von Bewegungsgleichungen in N-Teilchensystemen (siehe auch die Einleitung) wird, ausgehend von einer gegebenen Startkonfiguration, das System auf einer Trajektorie den Phasenraum durchlaufen, die ohnehin von der zur Verfügung stehenden Rechengenauigkeit abhängt, und schon sehr bald auf benachbarte Trajektorien „umspringen“. Dies ist aber nicht weiter schlimm, da durch dieses „Umspringen“ der Phasenraum möglicherweise sogar effizienter durchlaufen wird. Wichtig ist aber, daß das System den durch die Spezifikation des Ensembles definierten Bereich des Phasenraumes nicht verläßt. Dies bedeutet im hier betrachteten Fall des mikrokanonischen Ensembles, daß lediglich die Gesamtenergie erhalten sein muß.

Zur Berechnung der auf ein Teilchen wirkenden Kräfte, ist es notwendig, die Zahl der zu berücksichtigenden Teilchen zu begrenzen. Hier hat sich gezeigt, daß es für das Lennard-Jones-Potential ausreicht, das Potential

bis zu einem „Cutoff“ bei  $r_c = 2.5r_0$  zu betrachten.  $r_0$  sei der Abstand der beiden Atome in kräftefreien Zustand.  $r_c$  läßt sich, auch bei Simulationen mit Atomen verschiedener Massen, vor der Simulation abschätzen und dann als eine Konstante verwenden.

## 1.2 Verfahren

Nachdem wir jetzt wissen, wie wir aus der momentanen Konfiguration des Systems die auf jedes einzelne Teilchen wirkenden Kräfte berechnen können, gilt unser Augenmerk jetzt der Berechnung der Orte und Geschwindigkeiten der Teilchen nach einem Zeitschritt  $\delta t$ . Während eines solchen Zeitschrittes  $t \rightarrow t + \delta t$  sei die Bewegung der Teilchen linear. Die richtige Wahl von  $\delta t$  ist also für die Genauigkeit und die Geschwindigkeit der gesamten Simulation sehr wichtig.

Jedes Teilchen trägt die Parameter:

- Ort  $\mathbf{r}(t)$
- Geschwindigkeit  $\partial_t \mathbf{r}(t)$
- Beschleunigung  $\partial_{tt} \mathbf{r}(t)$ .

Es gilt also im folgenden, ein System von gekoppelten Differentialgleichungen zu lösen:

$$\left\{ \begin{array}{l} m\ddot{\mathbf{r}} = K(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_m) \\ \dots \end{array} \right\} \quad (4)$$

### 1.2.1 Euler-Verfahren

Bei diesen Verfahren bedient man sich zur Berechnung des Ortes  $\mathbf{r}$  eines Teilchens nach der Zeit  $\delta t$  der Taylor-Entwicklung:

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \partial_t \mathbf{r}(t) \delta t + \frac{1}{2} \partial_{tt} \mathbf{r}(t) \delta t^2 + \dots \quad (5)$$

Da man bei diesem Verfahren die Entwicklung zunächst nach dem linearen Term abbricht, ergibt sich ein Fehler bei der Berechnung der neuen Orte von der Ordnung  $\delta t^2$ . Der bei der Simulation über einen Zeitraum  $T$  auftretende Gesamtfehler  $\varepsilon$  ist also

$$\varepsilon = \delta t^2 \cdot k \cdot \frac{T}{\delta t} = c \cdot \delta t \quad (6)$$

linear in  $\delta t$ .

Verbessern läßt sich das Euler-Verfahren durch

- Berechnung von Termen höherer Ordnung
- Approximation der Geschwindigkeit an mehr Stellen

Insofern ist das Runge-Kutta-Verfahren ein verbessertes Euler-Verfahren. Ein Grund, in Molekulardynamikrechnungen kein Runge-Kutta-Verfahren anzuwenden, ist der durch die gekoppelten Differentialgleichungen bedingte enorme Rechenaufwand.

### 1.2.2 Verlet-Algorithmen

Die am weitesten verbreitete [2] Methode zur Integration von Bewegungsgleichungen stammt von Verlet [11]. Das Besondere an diesem Integrationsverfahren ist, daß nur Ort und Beschleunigung eines Teilchens in die Berechnung einfließen. Mit dem Verlet-Algorithmus verwerfen wir die reine „Vorwärtsstrategie“ des Euler-Verfahrens zu Gunsten eines Verfahrens, das auch die „Geschichte“ des Teilchens berücksichtigt. Zur Berechnung der neuen Orte verwenden wir

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \delta t) + \delta t^2 \partial_{tt} \mathbf{r}(t) \quad (7)$$

als Addition der Vor- und Rückwärts-Iterationen

$$\begin{aligned} \mathbf{r}(t + \delta t) &= \mathbf{r}(t) + \partial_t \mathbf{r}(t) \delta t + \frac{1}{2} \partial_{tt} \mathbf{r}(t) \delta t^2 + \dots \\ \mathbf{r}(t - \delta t) &= \mathbf{r}(t) - \partial_t \mathbf{r}(t) \delta t + \frac{1}{2} \partial_{tt} \mathbf{r}(t) \delta t^2 - \dots \end{aligned} \tag{8}$$

Bei diesem Verfahren fließen keine Geschwindigkeiten in die Berechnung ein. Werden dennoch Angaben über die Geschwindigkeit eines Teilchens benötigt, so läßt diese sich mit

$$\partial_t \mathbf{r}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \delta t) - \mathbf{r}(t - \delta t)}{2\delta t}$$

abschätzen. Der Fehler beim Verlet-Verfahren ist für Ort und Beschleunigung der Teilchen von der Ordnung  $\delta t^4$ , für die Geschwindigkeit jedoch von der Ordnung  $\delta t^2$ . Anders als beim Eulerverfahren kommt es hier jedoch nicht zu einer Akkumulation des Fehlers der Ordnung  $\delta t^2$ , da die Geschwindigkeiten nicht in die Iteration einfließen.

Die meistverwandte [2] Variation des Verlet-Algorithmus ist das *Leap-Frog Schema*.

$$\begin{aligned} \mathbf{r}(t + \delta t) &= \mathbf{r}(t) + \delta t \partial_t \mathbf{r}(t + \frac{1}{2} \delta t) \\ \partial_t \mathbf{r}(t + \frac{1}{2} \delta t) &= \partial_t \mathbf{r}(t - \frac{1}{2} \delta t) + \delta t \partial_{tt} \mathbf{r}(t) \end{aligned} \tag{9}$$

Zusätzlich zu Ort und Beschleunigung der Teilchen zum Zeitpunkt  $t$ , beim original Verlet-Verfahren, wird hier also die Geschwindigkeit nach einem halben Zeitschritt  $\partial_t \mathbf{r}(t + \frac{1}{2} \delta t)$  zur Berechnung der neuen Orte  $\mathbf{r}(t + \delta t)$  benutzt. Somit liefert auch dieser Algorithmus keine Geschwindigkeit der Teilchen zum Zeitpunkt  $t$ . Diese ist, wie beim originalen Verlet-Verfahren, als arithmetisches Mittel der beiden Geschwindigkeiten  $\partial_t \mathbf{r}(t - \frac{1}{2} \delta t)$  und  $\partial_t \mathbf{r}(t + \frac{1}{2} \delta t)$  abzuschätzen.

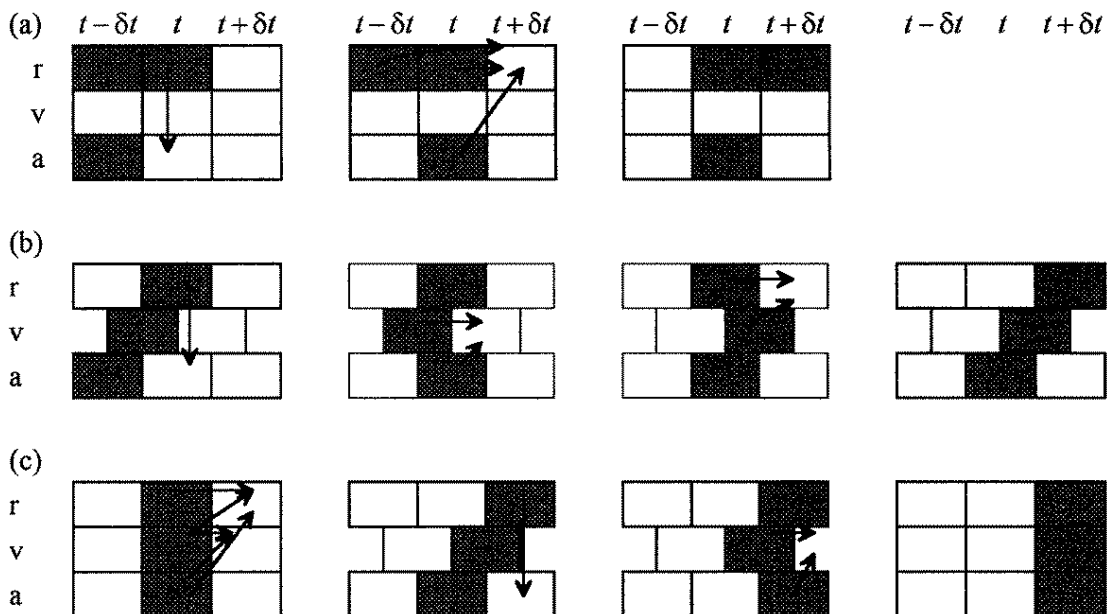


Abbildung 2: Verschiedene Verlet-Verfahren: a) Normales Verlet, b) Leap-Frog-Schema, c) Velocity-Verlet. Quelle: [1]

Ein Verfahren, das auch die Geschwindigkeiten zu den vollen Zeitschritten liefert ist das *Velocity Verlet* Verfahren.

$$\begin{aligned}\mathbf{r}(t + \delta t) &= \mathbf{r}(t) + \partial_t \mathbf{r}(t) + \frac{1}{2} \delta t \partial_{tt} \mathbf{r}(t + \delta t) \\ \partial_t \mathbf{r}(t + \delta t) &= \partial_t \mathbf{r}(t) + \frac{1}{2} \delta t \partial_{tt} \mathbf{r}(t) + \partial_{tt} \mathbf{r}(t + \delta t)\end{aligned}\quad (10)$$

Neben der Gleichbehandlung der Geschwindigkeit, ist auch die Minimierung von Rundungsfehlern ein Vorteil dieses Verfahrens [1].

### 1.2.3 Gear-Prediktor-Korrektor-Verfahren

Bislang haben wir nur reine Prediktor-Verfahren vorgestellt. Jedoch gilt es hier auch Prediktor-Korrektor-Verfahren zu erwähnen. Hier werden, ausgehend von den Taylorreihen der Trajektorien

$$\begin{aligned}\mathbf{r}^p(t + \delta t) &= \mathbf{r}(t) + \delta t \partial_t \mathbf{r}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \partial_{tt} \mathbf{r}(t) + \frac{1}{6} \delta t^3 \partial_{ttt} \mathbf{r}(t) + \dots \\ \partial_t \mathbf{r}^p(t + \delta t) &= \partial_t \mathbf{r}(t) + \delta t \partial_{tt} \mathbf{r}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \partial_{ttt} \mathbf{r}(t) + \dots \\ \partial_{tt} \mathbf{r}^p(t + \delta t) &= \partial_{tt} \mathbf{r}(t) + \delta t \partial_{ttt} \mathbf{r}(t) + \dots \\ \partial_{ttt} \mathbf{r}^p(t + \delta t) &= \partial_{ttt} \mathbf{r}(t) + \dots\end{aligned}\quad (11)$$

die vorraussichtlichen Orte, Geschwindigkeiten, Beschleunigungen und 1. Ableitungen der Beschleunigung bestimmt. Um die Genauigkeit dieser Voraussagen zu erhöhen, werden diese in einem zweiten Schritt korrigiert. Dabei werden zunächst die neuen Orte der Teilchen berechnet. Ausgehend von den neuen Orten, werden die neuen Beschleunigungen berechnet. Mit diesen neuen Beschleunigungen  $\partial_{tt} \mathbf{r}(t + \delta t)$  werden die alten Beschleunigungen  $\partial_{tt} \mathbf{r}(t)$  korrigiert. Der Fehler des Prediktorschrittes ist also durch

$$\delta \partial_{tt} \mathbf{r}(t + \delta t) = \partial_{tt} \mathbf{r}^c(t + \delta t) - \partial_{tt} \mathbf{r}^p(t + \delta t)$$

gegeben. Damit lassen sich Koeffizienten  $c_0, \dots, c_3$  als Fehlergewichte des Prediktorschrittes finden.

$$\begin{aligned}\mathbf{r}^c(t + \delta t) &= \mathbf{r}^p(t + \delta t) + c_0 \delta \partial_{tt} \mathbf{r}(t + \delta t) \\ \partial_t \mathbf{r}^c(t + \delta t) &= \partial_t \mathbf{r}^p(t + \delta t) + c_1 \delta \partial_{tt} \mathbf{r}(t + \delta t) \\ \partial_{tt} \mathbf{r}^c(t + \delta t) &= \partial_{tt} \mathbf{r}^p(t + \delta t) + c_2 \delta \partial_{ttt} \mathbf{r}(t + \delta t) \\ \partial_{ttt} \mathbf{r}^c(t + \delta t) &= \partial_{ttt} \mathbf{r}^p(t + \delta t) + c_3 \delta \partial_{tttt} \mathbf{r}(t + \delta t)\end{aligned}\quad (12)$$

In der Molekulardynamik ist dieses Verfahren jedoch nur selten anwendbar, da es relativ rechenintensiv ist.

## 1.3 Erhaltungssätze und Schallgeschwindigkeit — Notwendigkeit der Einführung von Gliedern höherer Ordnung

Wie bereits in 1.1 auf Seite 3 erwähnt, ist die Beachtung der Erhaltungssätze

$$\begin{aligned}E &= \sum_i \frac{1}{2} m v_i^2 = \text{const} \\ L &= \text{const} \\ M &= \sum_i m_i = \text{const}\end{aligned}$$

für eine vernünftige Beschreibung des Systems unbedingt notwendig. Nun beobachten wir aber, daß sich in Molekulardynamik-Rechnungen Schockwellen bilden, als ein Artefakt der Zeitdiskretisierung. Das heißt, unser System bewegt sich schneller voran, als dies der hochfrequente Anteil der Bewegungen kann. Damit verlieren wir aber mit jedem Zeitschritt einen Teil der Energie im System. Verringern wir jetzt die Schrittweite  $\delta t$ ,

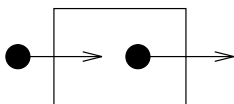
so beobachten wir eine noch schwerere Verletzung der Energieerhaltung; für zu große Schrittweiten  $\delta t$  jedoch werden die Iterationsfehler beliebig groß. Um die Energieerhaltung aber auf alle Fälle zu gewährleisten, ist es notwendig, geeignete Quellterme einzuführen. Gleiches gilt auch zur Gewährleistung der Massenerhaltung. Desweiteren ist bisher in die Berechnungen keine materialabhängige Größe eingeflossen, so daß sich die Teilchen in der Rechnung mit beliebiger Geschwindigkeit bewegen können. Dies ist aber in der Natur nicht der Fall. Hier ist die Schallgeschwindigkeit die Grenzgeschwindigkeit der Teilchenbewegung. Um unser Modell in diesem Punkt zu verbessern, führen wir einen geschwindigkeitsabhängigen Korrekturterm in die Newtonschen Bewegungsgleichungen ein, so daß diese jetzt lauten:

$$\left\{ \begin{array}{l} m\ddot{\mathbf{r}} + \alpha\dot{\mathbf{r}} + \text{Quellterme} = K(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_m) \\ \dots \end{array} \right\} \quad (13)$$

## 1.4 Randbedingungen

Ein weiterer Punkt, der an dieser Stelle anzusprechen ist, sind die Randbedingungen. Wegen des begrenzten Speichers und, um eine einigermaßen zügige Rechnung zu ermöglichen, ist es notwendig, nur einen endlichen Ausschnitt eines Systems zu betrachten. Die Ränder stellen jedoch ein besonderes Problem dar. Lassen wir die Ränder offen, so verlieren wir ständig Teilchen, somit Masse und Energie aus unserem System.

Um diesem vorzubeugen, bietet es sich an, periodische Ränder einzuführen. Das heißt, daß wir ein Teilchen, das auf der einen Seite das System verläßt, auf der gegenüberliegenden Seite wieder in das System geben. Dadurch sind zwar Massen- und Energieerhaltung gewährleistet, nicht jedoch die Impulserhaltung. Ein Teilchen, das das System mit dem Impuls  $-p_1$  verläßt, wird in das System mit dem Impuls  $+p_1$  zurückgegeben.



Harte Ränder verhindern zwar diese Verletzung der Impulserhaltung, jedoch werden jetzt an den Rändern Teilchen reflektiert, so daß sich stehende Wellen ausbilden, nur als ein Resultat der gewählten Ränder. Die Simulation ist also spätestens dann abzubrechen, wenn das erste Teilchen, vom Rand kommend, die Mitte des Systems erreicht hat.

Eine Alternative sind gedämpfte, nichtlokale Ränder. Bei diesen Rändern, läßt man die Teilchen zwar an den Rändern reflektieren, nimmt ihnen dabei jedoch den größten Teil ihrer kinetischen Energie. Diese Ränder erfordern zwar zusätzlichen Rechenaufwand und Speicher, da wir jetzt einen Rand haben, der mehrere Teilchenlagen dick ist, dafür werden aber die Erhaltungssätze, zumindest soweit dies die Ränder betrifft, nicht verletzt [2].

## 2 Warum Molekulardynamik in der Clusterphysik?

Dieser Abschnitt des Vortrages soll die in Teil 1 entwickelte Theorie zur Anwendung bringen. Dazu will ich ein Anwendungsbeispiel bringen, in dem es um die Berechnung der geometrischen Struktur von Clustern geht.

### 2.1 Probleme bei der Strukturberechnung von Clustern mittels Molekulardynamik

Ziel dieses Abschnittes soll es zunächst sein, zu überlegen, welche Probleme wir überhaupt lösen müssen, um die Struktur eines Clusters zu bestimmen. Für einen Cluster gibt es zunächst einmal unendlich viele Möglichkeiten (kombinatorisch, nicht physikalisch) diesen aus  $N$  Teilchen zusammensetzen. Variieren können wir alles, von den Bindungswinkeln bis zu den Teilchenabständen. Sicherlich wird es dabei nur eine physikalisch sinnvolle Grundzustandsstruktur geben, die wir eben finden wollen. Diese wird dadurch ausgezeichnet sein, daß sie von allen möglichen Strukturen die niedrigste Gesamtenergie hat. Das heißt, daß wir

ein Optimierungsproblem mit vielen Freiheitsgraden haben ( $3N - 6$ ), da wir dieselbe Energie erhalten, wenn wir den Cluster drehen oder verschieben). Zusätzlich zu den geometrischen Freiheitsgraden haben wir auch noch elektronische Freiheitsgrade. Je nachdem wie die Elektronenorbitale besetzt werden, wird sich auch die Gesamtenergie des Clusters verändern.

Vorstellen kann man sich das Problem als eine hochdimensionale (entsprechend den vorhandenen Freiheitsgraden) Hyperfläche (Energiefläche), deren Höhe der Gesamtenergie des Clusters entspricht. Der Konfigurationsraum entspricht der Grundfläche, über der die Hyperfläche aufgetragen wird. Auf dieser Energiefläche gilt es, das globale Minimum zu finden. Eine einfache Lösung wäre, mit einer beliebigen Struktur, d. h. auf einem beliebigen Punkt der Energiefläche, anzufangen und die geometrische Struktur, also den Ort im Konfigurationsraum, so zu verändern, daß man sich auf der Fläche abwärtsbewegt. Diese Prozedur ist solange zu iterieren bis sich nichts mehr verändert, man also ein Minimum gefunden hat. Die Sache hat allerdings einen Haken, den, daß es auf dieser Fläche viele lokale Minima, d.h. metastabile Strukturen gibt (s. auch Vortrag „Best Single Cluster“). Verwendet man zur Beschreibung der Wechselwirkungen ein Lennard-Jones-Potential, so ergeben sich in Abhängigkeit von der Zahl der Atome im Cluster folgende Zahlen von Minima:

Anzahl der Teilchen im Cluster	Minima mit Lennard-Jones-Potential
6	2
7	4
8	8
9	18
10	57
11	145
12	366
13	988

Hier stellt sich das nächste Problem: Wie komme ich aus den lokalen Minima wieder heraus, bzw. wie vermeide ich es, daß ich dort gefangen werde?

Die Lösungsmöglichkeit, die gesamte Fläche zu scannen fällt in der Regel weg, da sie für größere Cluster viel zu rechenaufwendig ist. Es gilt also eine heuristische Methode zu finden, die es ermöglicht die Energiefläche effektiv zu sampeln, ohne in lokalen Minima gefangen zu werden.

## 2.2 Lösungsansatz: Simulierte Abkühlung

Der Lösungsansatz heißt „Simulierte Abkühlung“ („simulated annealing“) und besagt zunächst, daß man den Teilchen eine „Temperatur“ gibt. Die „Temperatur“ ist in diesem Fall so etwas wie die mittlere kinetische Energie der Teilchen. Wir stellen uns jetzt nicht mehr vor, daß wir uns von Versuchspunkt zu Versuchspunkt auf der Oberfläche bewegen, sondern fassen diese Bewegung dynamischer auf und betrachten die Bewegung als Trajektorie auf der Energiefläche. Dadurch, daß die Teilchen eine „Temperatur“ bzw. eine kinetische Energie bekommen, können sie sich nicht mehr nur „abwärts“ bewegen, sondern auch „aufwärts“ und damit aus den lokalen Minima wieder herauskommen und Potentialbarrieren überwinden. Durch die Bewegung der Teilchen wird die Energiefläche abgetastet (gesampelt). Um nun den Grundzustand zu bestimmen, kühlt man das System langsam auf  $T = 0$  ab und findet dort das System in Grundzustand. Voraussetzung dafür ist allerdings eine langsame Abkühlung, die es dem System ermöglicht, immer wieder ins Gleichgewicht zu kommen. In gewisser Weise ist das Verfahren der Natur abgeschaut, denn Abkühlung zusammen mit dem quantenmechanischen Tunneleffekt ist auch der Weg der Natur, um die stabilste Struktur zu finden.

Dieses Verfahren läßt sich übrigens nicht nur in der Physik verwenden, sondern kann als Verfahren zum Optimieren komplexer Probleme mit vielen Freiheitsgraden allgemein verwendet werden. Entwickelt worden ist es für die Optimierung des Designs von Computern. Da die Vorgehensweise nach wie vor eine heuristische ist, kann das Verfahren nicht garantieren, daß es die optimale Lösung findet, es findet aber nahezu optimale Lösungen.

## 2.3 Mathematisierung

Hier stellt sich zunächst einmal die Frage, wie berechne ich überhaupt die Gesamtenergie eines Clusters? Als erstes fällt einem vielleicht die Quantenmechanik ein, also Hamiltonoperator, Wellenfunktionen und damit läßt sich dann auch die Energie berechnen:

$$E = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (14)$$

Doch das ist leichter gesagt als getan. Für das Wasserstoffatom ist dies recht genau gerechnet, für Helium ist es schon etwas schwieriger, hier gibt es schon keine analytische Wellenfunktion mehr, hier muß schon genähert werden. Insbesondere bei größeren Clustern wird diese Methode sehr rechenaufwendig und selbst heute ist es noch schwer, exakte Energiewerte für Systeme mit mehr als 20 Elektronen zu gewinnen.

Einen Ausweg stellt die Dichtefunktionaltheorie dar. Auf diese soll hier nur kurz eingegangen werden, da es hier mehr um die Anwendung der Molekulardynamik gehen soll.

Hohenberg und Kohn haben gezeigt, daß:

1. Grundzustandseigenschaften eines Systems von Elektronen und Ionen in einem externen Feld  $V_{\text{ext}}$  können im Prinzip durch die Elektronendichte allein bestimmt werden. Anders gesagt, Grundzustandseigenschaften sind Funktionale der Elektronendichte  $n(\mathbf{r})$ . Die Gesamtenergie ist ein Beispiel:  $E = E[n]$ .
2.  $E[n]$  genügt dem Variationsprinzip  $E[n] \geq E_{\text{GS}}$ , und die Dichte, für die Gleichheit gilt, ist die Grundzustandsdichte.

Kohn und Sham haben gezeigt, daß die Minimierung des Energiefunktionals einfacher ist, wenn das Energiefunktional wie folgt aufgeschrieben wird:

$$E[n] = T_0 + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \left[ V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \Phi(\mathbf{r}) \right] + E_{\text{xc}}[n] \quad (15)$$

Dabei ist  $T_0$  die kinetische Energie die das System haben würde in Abwesenheit von Elektron-Elektron Wechselwirkungen,  $\Phi(\mathbf{r})$  das Coulombpotential und  $E_{\text{xc}}$  eine Wechselwirkungsenergie (mehr dazu im Referat „Jellium-Modell“). In den unten erwähnten Simulationsrechnungen wird eine „Local-Spin-Density“-Näherung eingesetzt. Die Auswahl von verschiedenen Näherungen hat aber relativ geringe Auswirkungen auf die Struktur der berechneten Cluster.

Es gilt also nun, die obige Gleichung zu minimieren, um die Gesamtenergie des Grundzustandes zu finden. Die geschieht durch die Lösung der Kohn-Sham-Gleichung:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \Phi(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta n(\mathbf{r})} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (16)$$

Die Dichte kann aus den Eigenfunktionen dieser Gleichung konstruiert werden:  $n(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i|^2$ , wobei  $i$  über alle besetzten Zustände läuft. Die Lösung dieser Gleichung für alle möglichen geometrischen Strukturen erfordert einen sehr hohen Rechenaufwand. Hier kommt jetzt die Lösungsstrategie von oben ins Spiel, indem wir die obige Gleichung als komplexes Optimierungsproblem auffassen und die simulierte Abkühlung zur Lösung des Problems anwenden. Dazu betrachten wir ein etwas umgewandeltes Energiefunktional:

$$E[\{\psi_i\}, \{R_I\}] = \sum_i \left\langle \psi_i(\mathbf{r}) \left| -\frac{\nabla^2}{2} \right| \psi_i(\mathbf{r}) \right\rangle + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \left[ V_{\text{ext}}(r) + \frac{1}{2} \Phi(\mathbf{r}) \right] + E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \quad (17)$$

Dieses hängt jetzt von den Atomkoordinaten  $R_I$  und den besetzten Orbitalen  $\psi_i$  ab. Die  $Z_I$  sind die effektiven Ionenladungen. Für die simulierte Abkühlung erzeugen wir uns als nächstes eine (Molekular-)Dynamik für die Freiheitsgrade  $R_I$  und  $\psi_i$  mit Hilfe der Lagrangefunktion:

$$L = \sum_i \int_{\Omega} d\mathbf{r} |\dot{\psi}_i^* \psi_i| + \sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{R}_I^2 - E[\{\psi_i\}, \{R_I\}] + \sum_{ij} \Lambda_{ij} \left( \int_{\Omega} d\mathbf{r} \psi_i \psi_j^* - \delta_{ij} \right) \quad (18)$$

Mit dieser ergeben sich die Bewegungsgleichungen:

$$\mu \ddot{\psi}_i(\mathbf{r}, t) = -\frac{\delta E}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r}, t)} + \sum_k \Lambda_{ij} \psi_k(\mathbf{r}, t) \quad (19)$$

$$M_I \ddot{R}_I = -\nabla_{R_I} E \quad (20)$$

Hier sind die  $M_I$  die Atommassen, die  $\mu_i$  sind fiktive „Massen“, die mit den elektronischen Freiheitsgraden assoziiert werden und die Lagrangemultiplikatoren  $\Lambda_{ij}$  werden eingeführt, um den Orthonormalitätsbedingungen zu genügen.

Mit diesen Bewegungsgleichungen können wir nun auf einem beliebigen Punkt der Energiefläche anfangen und die Trajektorien verfolgen und entlang dieser Bahnen die totale Energie des Clusters berechnen. Durch eine langsame Verringerung der kinetischen Energie

$$E_{\text{kin}} = \sum_i \int_{\Omega} d\mathbf{r} |\dot{\psi}_i^* \dot{\psi}_i| + \sum_l \frac{1}{2} M_l \dot{R}_l^2 \quad (21)$$

in der Lagrangefunktion können wir das System abkühlen und beobachten, in welche Struktur das System für  $T \rightarrow 0$  läuft.

## 2.4 Berechnung von Schwefelclustern $S_2$ – $S_{13}$

In Schwefeldampf, flüssigem und festem Schwefel sind Cluster bis zu  $S_{56}$  identifiziert worden. Während die meisten Elemente Cluster formen, die schwierig zu charakterisieren sind, sind die  $S_n$  Strukturen durch Röntgenstrahlen analysiert worden für  $n = 6$ – $8$ ,  $10$ – $13$ ,  $18$ ,  $20$ . Hohl, Jones, Car und Parrinello [4] haben den oben vorgestellten Ansatz gewählt, um daraus die Strukturen der Schwefelcluster von  $S_2$ – $S_{13}$  zu bestimmen. Im Fall bis zu  $S_5$  sind sie von leicht zufällig deplazierten linearen Ketten ausgegangen, die Ausgangstruktur in den größeren Strukturen waren fast planare Ringe. Um die Konvergenz zu beschleunigen, wurden die Deplazierungen vom planen Ring in den größeren Clustern ( $10$ – $13$ ) im Bezug auf die experimentellen Ergebnisse durchgeführt. Die Ausgangsstrukturen wurden zunächst auf hohe Temperaturen erhitzt und dann langsam abgekühlt. Um bestimmte andere Strukturen zu testen, wurde die Abkühlung auch schneller durchgeführt, um die Strukturen in bestimmten lokalen Minima zu fangen und deren Energie zu bestimmen.

Insgesamt ist die Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen sehr gut, so daß die Berechnungen auch für die anderen Fälle verlässlich sein sollten. Die Einführung einer Temperatur erlaubt es dem System, die beste Struktur in einem großen Konfigurationsraum zu lokalisieren. Es kann natürlich immer noch möglich sein, daß Regionen nicht getestet werden und das absolute Minimum nicht gefunden wird.

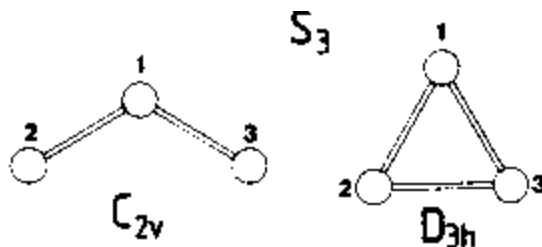


Abbildung 3: Im Grundzustand von  $S_3$  gibt es nahezu eine Entartung. Die Zustände der Kette und des geschlossenen Dreiecks liegen sehr dicht beieinander. Je nach theoretischer Rechnung liegt die Kette oder der Ring etwas tiefer. Die MD-DF Rechnung bevorzugt die offene Kette um  $0.16$  eV.

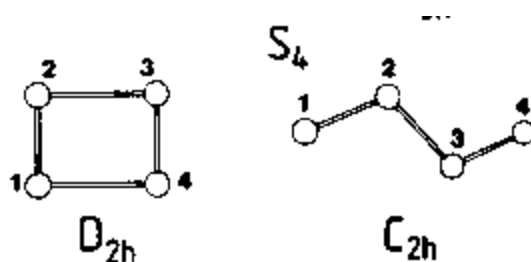


Abbildung 4: Die Energiefläche in der Nähe des Minimums ist sehr flach, insbesondere bei einer gleichzeitigen Verlängerung der Bindung 1-4 und Verkürzung von 2-3. Die Kette liegt etwa 0.4 eV über dem Ring.

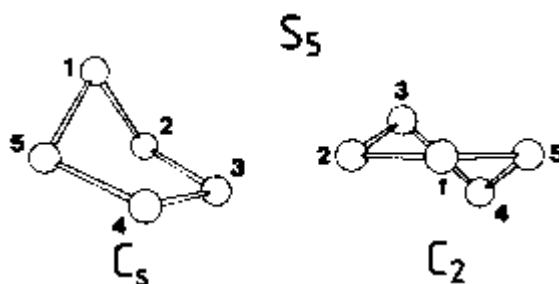


Abbildung 5: Die  $S_5$ -Struktur hat einen Grundzustand mit  $C_5$ -Symmetrie. Die Struktur mit der  $C_2$ -Symmetrie hat nur eine geringfügig höhere Energie. Die Struktur befindet sich aber in einem sehr schmalen Minimum, die Struktur konnte nur durch eine schnelle Abkühlung erreicht werden. MD Berechnungen mit empirischen Potentialen haben allerdings zu einem ganz anderen Grundzustand mit planarer  $D_{5h}$ -Symmetrie geführt, im Gegensatz zu anderen Rechnungen und experimentellen Ergebnissen.

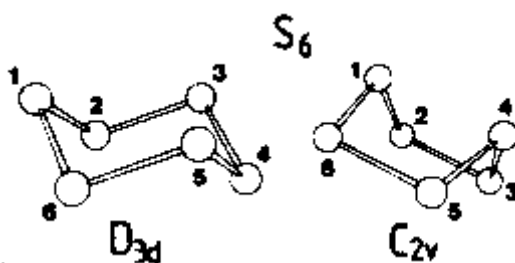


Abbildung 6: Die meisten anderen theoretischen Studien haben die „boat“-Struktur zwischen 0.08 eV und 1 eV über der „chair“-Struktur gefunden. In den MD-DF-Rechnungen ist die „boat“-Struktur zunächst nicht gefunden worden, später aber doch durch sehr schnelle Abkühlung etwa 0.5 eV über der Grundstruktur.

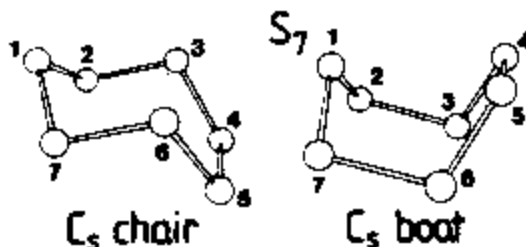


Abbildung 7: Hier liegen die beiden Strukturen nur etwa 0.1 eV auseinander.

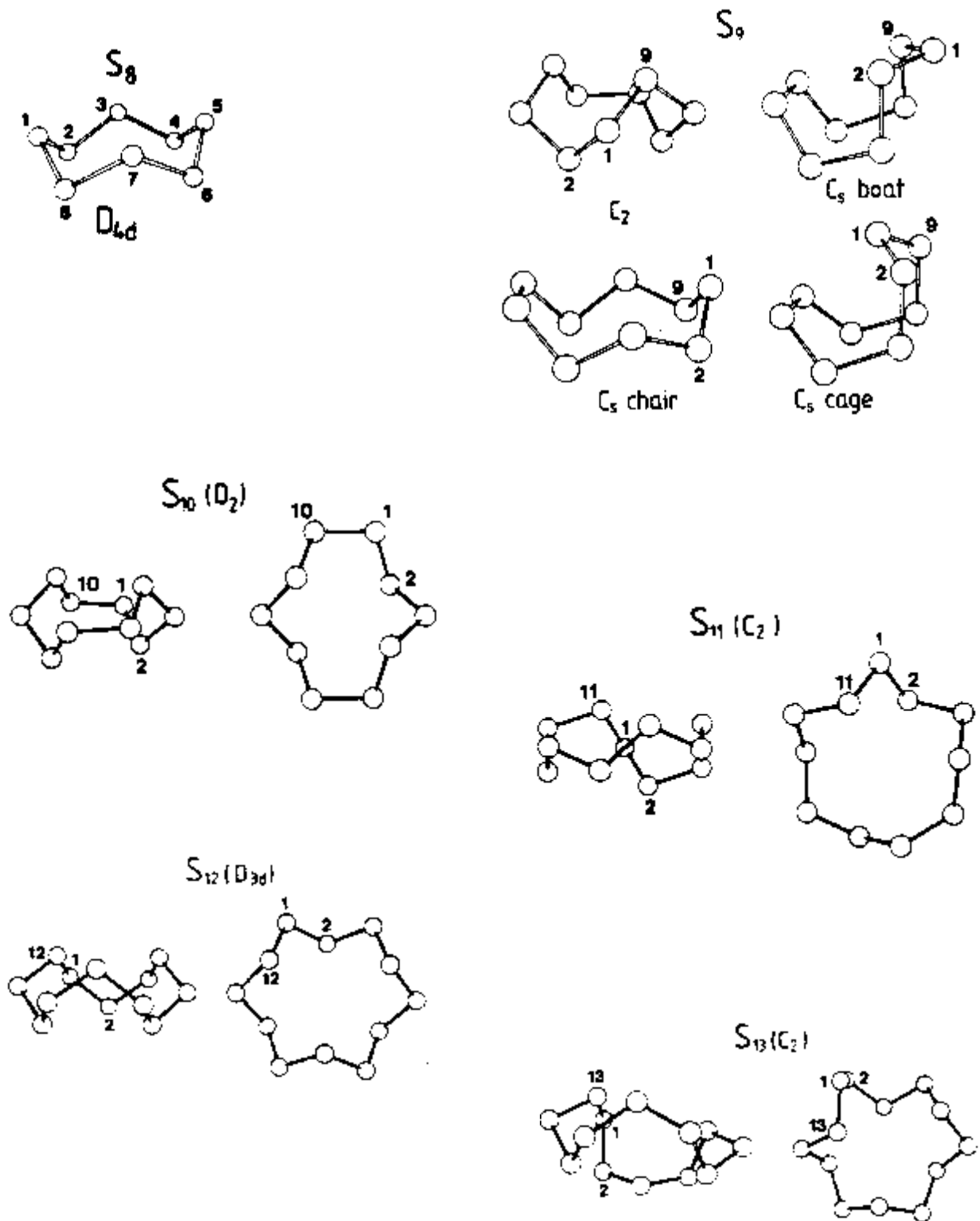


Abbildung 8: Bei den größeren Clustern wurden die Abweichungen von den experimentellen Ergebnissen etwas größer durch die sehr flachen Energieflächen in der Nähe der Minima.

## Literatur

- [1] M. P. Allen und D. J. Tildesley. *Computer Simulations of Liquids*. Clarendon Press, Oxford, 1987.
- [2] Knut Barghorn. Anwendungen der Molekulardynamik auf schwerioneninduzierte Prozesse. Diplomarbeit, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Oldenburg, 1993.
- [3] K. Barghorn und E. R. Hilf. Low energy cluster impact simulated by molecular dynamics; angular distribution of sputtering yield and impact under various angles. *Nucl. Instr. and Meth.*, B 88:196, 1994.
- [4] R. Car und M. Parrinello. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory. *Physical Review Letters*, 55(22):2471–2474, 1985.
- [5] W. G. Hoover. *Molecular dynamics*. Springer, Berlin, 6. Auflage, 1986.
- [6] R. O. Jones. Density Functional Calculations for Clusters. Seiten 67–85.
- [7] R. O. Jones und D. Hohl. Structure of phosphorus clusters using simulated annealing: P<sub>2</sub> to P<sub>8</sub>. *Journal of Chemical Physics*, 92:6710–6723, 1990.
- [8] R. O. Jones, D. Hohl, R. Car, und M. Parrinello. Structure of sulfur clusters using simulated annealing: S<sub>2</sub> to S<sub>13</sub>. *Journal of Chemical Physics*, 89:6823–6835, 1988.
- [9] S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt Jr., und M. P. Vecchi. Optimization by Simulated Annealing. *Science*, 220:671–680, 1983.
- [10] Werner Loose. *Beiträge zur Nichtgleichgewichts-Molekulardynamik-Computersimulation von Transportprozessen in einfachen Fluiden*. Dissertation, Technische Universität Berlin, Berlin, 1990.
- [11] Loup Verlet. Computer “Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Physical Review*, 159(1):98–103, 1967.