
3.34 Molekulardynamik- simulationen an Wasser

Fortgeschrittenenpraktikum: Abteilung B
7. April 2022



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

1 Einleitung

In der Physik wird für gewöhnlich unterschieden zwischen Theorie und Experiment. Jedoch wird damit ein schon länger existierender und immer wichtiger werdender methodischer Bereich vernachlässigt, welcher sich von beiden unterscheidet.

Simulationen sind nicht pure Theorie, da Daten und Messwerte erzeugt werden, die nicht durch analytische Lösungen gefunden werden können. Gleichzeitig sind sie keine echten Experimente, da nur Effekte beobachtet werden können, die zugrunde liegende Modelle erlauben. Diese sind vereinfacht und spiegeln nicht vollständig die wirkliche Natur wider, weshalb quantitativ häufig Abweichungen existieren. Dafür haben Simulationen den großen Vorteil, dass sie detaillierter ausgewertet werden können und experimentell schwer zugängliche Systeme, bzw. Modellsysteme, auch untersucht werden können. Dies erlaubt Theorien auf andere Weise testen zu können.

In diesem Versuch sollen Sie einige Eigenschaften von Wasser mithilfe von sogenannten Molekulardynamik-Simulationen (MD-Simulationen) untersuchen und mit experimentellen Daten vergleichen.

Das heißt explizit, dass Sie bei Raumtemperatur (295 K) eine Simulation mit purem Wasser aufsetzen und dann aufheizen und abkühlen. Dies wird mit Konsoleneingaben erreicht. Eine Liste hilfreicher Befehle ist am Ende der Anleitung gegeben. Auswertungen der Trajektorien (Koordinaten der Teilchen als Funktion der Zeit) werden mit einem Skript durchgeführt.

2 Grundlagen

2.1 MD-Simulationen

Die hier genutzte Simulationsmethode betrachtet Systeme auf der Größenskala von wenigen bis hundert Nanometern [1, 2]. Simuliert werden die Bewegungen von Atomen aufgrund ihrer Wechselwirkung (WW) miteinander und unter dem Einfluss äußerer Felder. Generell sollte also die Schrödingergleichung für den Hamiltonoperator \hat{H} des gesamten Systems gelöst werden:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle \quad (1)$$

Dies ist aber bei der heutigen Rechnerleistung nur für sehr kleine Systeme und kurze Zeiten möglich. In der Born-Oppenheimer Näherung, die aufgrund der stark unterschiedlichen Massen erlaubt die Bewegung von Elektronen und Atomkernen getrennt zu betrachten, wird das Gleichungssystem vereinfacht. Sie beruht darauf, dass die Elektronen schnell genug auf die Verschiebung der Kerne reagieren. Die Elektronen werden ab hier nicht mehr explizit betrachtet und den Atomkernen werden die entsprechenden Ladungen, partiell oder ganz, zugeordnet. Wenn nun einfache Potentiale und die Koordinaten der Teilchen statt Hamiltonian und Wellenfunktionen verwendet werden, können klassisch Newtonsche Bewegungsgleichungen angesetzt werden.

Nehmen wir an, dass wir ein System mit N Teilchen haben, dann lässt sich das WW-Potential schreiben als

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N). \quad (2)$$

Durch Ableiten erhalten wir die auf die Atome wirkenden Kräfte:

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N). \quad (3)$$

Berechnung der Kräfte erlaubt schon eine Energieminimierung des Systems. Iteratives Verschieben der Teilchen entlang ihrer Kräfte verringert die potentielle Energie in ein, meistens lokales, Minimum. Für Dynamik werden Newtonsche Bewegungsgleichungen angewendet:

$$m_i \frac{\partial^2 \vec{r}_i}{\partial t^2} = \vec{F}_i, i = 1, \dots, N \quad (4)$$

Eine analytische Lösung ist nicht möglich, weshalb in der Simulation auf numerische Mittel zurückgegriffen wird. Numerische Integration für genügend kleine Zeitschritte gibt uns dann die Trajektorie $\vec{r}_i(t)$ jedes Teilchens. Im Falle des im Versuch verwendeten Integrators (leap frog) bedeutet dies iteratives Updaten der Positionen mit folgenden Gleichungen:

$$\vec{v}_i \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right) = \vec{v}_i \left(t - \frac{1}{2} \Delta t \right) + \frac{\Delta t}{m_i} \cdot \vec{F}_i(t) \quad (5)$$

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \Delta t \cdot \vec{v}_i \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right) \quad (6)$$

Rundungsfehler und asymmetrische Potentiale können leicht dazu führen, dass Drifts in der kinetische Energie und damit in der inneren Energie entstehen. Wie diese behandelt werden, wird im nächsten Abschnitt beschrieben.

Das System besteht aus einer Box, vorzugsweise kubisch, gefüllt mit Teilchen. Um an den Rändern der Box unrealistische Effekte zu vermeiden und künstlich die Systemgröße zu erhöhen, werden sogenannte periodische Randbedingungen verwendet. Die Simulationsbox wird effektiv in jede Richtung unendlich oft wiederholt. Teilchen können in periodische Abbilder der Box eintreten und damit frei diffundieren.

2.2 Temperatur- und Druckkopplung

Die Simulationen sollen bei einem bestimmten thermodynamischen Zustand (Druck, Temperatur und konstanter Teilchenzahl) durchgeführt werden. Das entsprechende thermodynamische Ensemble wird deswegen das NpT (isotherm-isobares) Ensemble genannt, da Teilchenzahl, Druck und Temperatur konstant gehalten werden. Um dies zu erreichen, müssen aufgrund der vorher erwähnten Drifts regelmäßig die Geschwindigkeiten an die jeweilige Temperatur angepasst werden. Unter der Annahme, dass die Verteilung der Geschwindigkeiten der Maxwell-Boltzmann Verteilung zur entsprechenden Temperatur gehorcht, können die Geschwindigkeiten reskaliert werden, wenn Abweichungen stattgefunden haben. Der hier verwendete Algorithmus, das velocity-rescaling Thermostat [3], hält die Temperatur über folgende Gleichung konstant:

$$dE_{\text{kin}} = (\bar{E}_{\text{kin}} - E_{\text{kin}}) \cdot \frac{dt}{\tau} + 2 \cdot \sqrt{\frac{E_{\text{kin}} \bar{E}_{\text{kin}}}{N_{\text{df}}}} \cdot \frac{dW}{\sqrt{\tau}} \quad (7)$$

Hierbei sind \bar{E}_{kin} die Zielenergie, N_{df} die Zahl der Freiheitsgrade, τ eine Zeitkonstante für die Annäherung an das Ziel und dW stochastisches Wiener Rauschen. Der erste Term der rechten Seite beschreibt einen einfachen exponentiellen Abfall der Differenz zwischen aktueller kinetischer Energie und dem Zielwert, während der zweite Term durch das Wiener Rauschen für ausreichend Fluktuationen sorgt. Insgesamt sind also Temperaturfluktuationen nicht unterdrückt, was zu einem korrekten thermodynamischen Ensemble führt.

Aus einer Simulation berechnete Observablen sind nur dann korrekt, wenn dazu die Ergebnisse für alle Mikrozustände mit ihren jeweiligen Wahrscheinlichkeiten im thermodynamischen Gleichgewicht bestimmt und gemittelt werden. Deshalb ist es wichtig, dass die verwendeten Algorithmen ein korrektes Ensemble erzeugen. Damit das System den Phasenraum ausreichend erkundet muss hinreichend lange simuliert werden. Wenn das Zeitmittel der Observablen das gleiche ergibt wie das Ensemble-Mittel, spricht man von Ergodizität. In unseren Simulationen haben wir eine Stichprobe in der Zeit und müssen diese lange genug wählen, um mit kleinem Fehler die richtigen Werte für unsere Observablen zu erhalten.

Für die Druckkopplung wird das sogenannte Parrinello-Rahman Barostat verwendet [4]. Über die Positionen, Geschwindigkeiten und Kräfte wird der Drucktensor berechnet. Er beschreibt, ob die Teilchen 'nach außen' oder 'nach innen' drängen. Entsprechend ist der Druck positiv bzw. negativ. Um den Druck konstant zu halten wird die Größe der Simulationsbox angepasst. Das Parrinello-Rahman Barostat modifiziert dazu die Bewegungsgleichungen mit einem zusätzlichen Reibungsterm. Das Boxvolumen kann nun fluktuieren und ist im Mittel entsprechend der Dichte, die zum thermodynamischen Zustand gehört. Alternativ kann auch das sehr robuste Berendsen Barostat verwendet werden. Es sorgt für eine exponentielle Annäherung an das mittlere Boxvolumen aber es erzeugt nicht das echte thermodynamische Ensemble.

2.3 Wechselwirkungen der Teilchen

Das vorher beschriebene Potential $V(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)$ besteht im Allgemeinen aus gebundenen und ungebundenen Wechselwirkungen. Ungebundene Interaktionen sind:

- Coulomb Potential
- van-der-Waals Anziehung
- Pauli Prinzip Abstoßung

Letztere werden häufig im Lennard-Jones (LJ) Potential zusammengefasst.

$$U_{\text{LJ}}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = 4 \cdot \epsilon_{ij} \cdot \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (8)$$

Das Coulomb Potential,

$$U_{\text{C}}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}, \quad (9)$$

ist mit $\frac{1}{r}$ langreichweitiger als das LJ-Potential. Beide Potentiale werden für die Teilchenpaare ij bis zu einem cutoff Radius r_c explizit berechnet. Die langreichweitige Coulomb-WW wird mit einer Summe im reziproken Raum, der particle-mesh Ewald Summation, für längere Abstände und die periodischen Abbilder ergänzt. Für die LJ-WW wird eine schnellere analytische Lösung verwendet. Für Bindungen, wie sie in Molekülen immer vorkommen, werden für gewöhnlich harmonische Potentiale verwendet. Für Teilchen, die durch zwei (bzw. drei) Bindungen getrennt sind, werden Winkelpotentiale (bzw. Torsionspotentiale) statt der ungebundenen Wechselwirkungen verwendet. Diese Potentiale berücksichtigen besser die tatsächliche WW als sie die ungebundenen WW beschreiben würden, weil ihre Parametrisierung für gewöhnlich aus quantenmechanischer Simulation der Kräfte bestimmt wird.

2.4 Wassermodell

Wasser ist in MD-Simulationen ein sehr wichtiges Thema. Es ist in der Natur und Technologie allgegenwärtig und seine Fähigkeit Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden prägt seine Eigenschaften. Diese Wechselwirkung muss deshalb in der Simulation gut modelliert werden. Jedoch haben Wasserstoffbrückenbindungen in Wasser zu einem kleinen Anteil auch kovalenten Charakter und lassen sich nicht nur mit Coulomb und Lennard-Jones WW beschreiben. Dies, und die allgemeine Vereinfachung des Moleküls auf Atomkerne mit Partiaalladungen sorgen dafür, dass kein Modell von Wasser alle seine Eigenschaften korrekt quantitativ widerspiegelt. Es existieren verschiedene Modelle, die sich in den Parametern für die Potentiale oder auch der Geometrie unterscheiden. Zusätzlich gibt es erweiterte Modelle, welche versuchen die Ladungsverteilung durch die freien Elektronenpaare besser darzustellen und deshalb mehr als drei Teilchen für ein Wassermolekül verwenden. Generell wird versucht die Parameter an experimentelle Daten zu fitten. Deshalb existieren Wassermodelle die zum Beispiel die experimentell gemessene Dynamik gut treffen, aber deren Schmelztemperatur daneben liegt.

Das hier verwendete Wassermodell, TIP4P/2005 [5, 6], trifft einige Eigenschaften von Wasser, unter anderem die Dynamik und die Dichteanomalie, sehr gut. Seine Schmelztemperatur, die wir in diesem Versuch aber nicht im Detail untersuchen, liegt jedoch ca. 20 K zu tief. Es hat ein virtuelles Teilchen für die negative Ladung (siehe Abb. 1) und eine steife Geometrie.

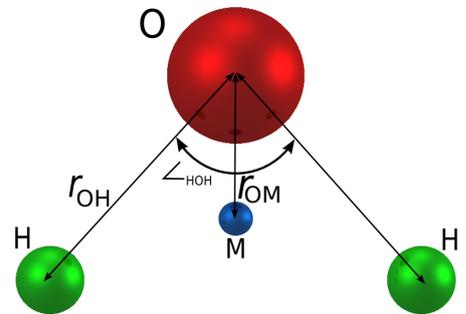


Abbildung 1: Das verwendete Wassermodell, TIP4P/2005 [5]. Die einzelnen Parameter lassen sich Tab. 1 entnehmen.

Tabelle 1: Parameter für TIP4P/2005 [5, 6]

$r_{\text{OH}} / \text{nm}$	$\angle_{\text{HOH}} / ^\circ$	σ / nm	$\epsilon / k_{\text{B}} / \text{K}$	q_{O} / e	q_{H} / e	q_{M} / e	$r_{\text{OM}} / \text{nm}$
0.09572	104.52	0.31589	93.2	0	0.5564	$-2q_{\text{H}}$	0.01546

2.5 Anomalien von Wasser

Obwohl H_2O ein sehr kleines und einfaches Molekül ist, zeigt es von allen Molekülen die meisten Anomalien [7]. Einige dieser Anomalien werden verantwortlich dafür gemacht, dass Leben möglich ist. Es hat für seine Größe eine besonders hohe Schmelz- und Siedetemperatur und kann auf der Erde in allen drei Phasen, fest, flüssig und gasförmig, gefunden werden. In der festen Phase kann Wasser über 10 verschiedenen Strukturen annehmen. Es hat eine hohe Wärmekapazität und Verdampfungswärme im Vergleich zu anderen molekularen Flüssigkeiten. Wichtig für diesen Versuch ist auch, dass Wasser eine Dichteanomalie, ein Maximum bei 277 K, hat [8]. Einige dieser Eigenschaften werden der Fähigkeit zugeschrieben Wasserstoffbrückenbindungen zu formen. Die für eine ungebundene Wechselwirkung relativ hohe Bindungsenergie sorgt für die energetischen Eigenschaften. Die Geometrie, z.B. Wasserstoffbrücken zu vier Nachbarn in tetraedrischer Anordnung, sorgt für strukturelle Eigenschaften und Effekte im Zusammenhang mit Druck und Dichte. Beim Abkühlen steigt die Viskosität von Wasser wie gewöhnlich an. Jedoch verursacht erhöhter Druck im Gegensatz zu fast allen anderen Flüssigkeiten eine Abnahme der Viskosität. Verringerter Druck erhöht stattdessen die Viskosität.

2.6 Unterkühlte Flüssigkeiten

Für viele Atome, Moleküle und Mischungen aus solchen existieren kristalline Anordnungen mit niedriger Entropie und Enthalpie. Gewöhnliches Eis hat zum Beispiel eine hexagonale Struktur. Unterhalb der Schmelztemperatur T_m sind diese thermodynamisch stabil gegenüber der Flüssigkeit, weil die Gibbs Energie, $G = U + pV - TS = H - TS$, des Kristalls kleiner ist. Zwar sinkt die Entropie durch die höhere Ordnung aber die Enthalpie sinkt stärker. Das eigentliche thermodynamische Equilibrium ist unterhalb T_m also der Kristall. Die Flüssigkeit ist in einem metastabilen Zustand. Jedoch ist die Kristallisation ein Prozess mit endlicher Wahrscheinlichkeit und Dynamik.

Die Kristallisation startet mit sogenannten Kristallisationskeimen. Die Kontaktfläche von Flüssigkeit und Kristallisationskeim ist jedoch ungünstig. Es konkurrieren zwei Beiträge, ein begünstigender Volumenterm G_V des Kristalls und ein hindernder Oberflächenterm G_O der Kontaktfläche. Die Differenz ΔG hängt also von der Größe des Kristallkeims ab. Ab einer kritischen Größe ist $\Delta G < 0$ und der Keim ist thermodynamisch stabil. Außerdem sind G_V und G_O temperaturabhängig. Umso tiefer unter T_m unterkühlt wird, desto günstiger wird der Kristall und kleiner wird die kritische Größe. Thermodynamische Fluktuationen erlauben die Entstehung von Kristallisationskeimen. Kleine Keime zerfallen wieder während Keime über der kritischen Größe wachsen. Die Energiebarriere für die kritische Größe $\Delta G_{\text{krit.}}$ bestimmt dabei die Wahrscheinlichkeit für die Entstehung eines Kristallisationskeimes ($p \sim \exp(-\Delta G_{\text{krit.}}/T)$). Die Wahrscheinlichkeit für einen kritischen Kristallisationskeim steigt aber mit Größe des Systems und Wartezeit. Nach Entstehung

eines Keims muss dieser wachsen und das System vollständig kristallisieren. Man kann also eine Flüssigkeit unterkühlen und untersuchen ohne, dass sie sofort gefriert [9].

Für Wasser ist dies begrenzt durch die homogene Nukleationstemperatur (≈ 235 K) unterhalb der die Energiebarriere für einen Kristallisationskeim verschwindet. Flüssiges Wasser kann dann nur auf sehr kurzen Zeitskalen untersucht werden. Darunter kommt das sogenannte "no man's land", das in Experimenten so gut wie nicht untersucht werden kann [10]. Simulationen haben hier ein paar Vorteile. Die sehr kleine Systemgröße macht es extrem selten, dass ein kritischer Kristallisationskeim entsteht. Außerdem wird das System auf sehr kurzen Zeitskalen untersucht. Man hat dadurch häufig die Möglichkeit die Flüssigkeit tiefer zu unterkühlen ohne von Kristallisation gehindert zu werden.

2.6.1 Dynamik und der Glasübergang

Die Dynamik und Viskosität von Flüssigkeiten ist stark temperaturabhängig und ändert sich über viele Größenordnungen. Für gewöhnlich findet man ein Arrhenius oder super-Arrhenius Gesetz, also einen exponentiellen Anstieg in reziproker Temperatur. Deshalb eignet es sich bei größeren Temperaturbereichen einen sogenannten Arrhenius-Plot zu verwenden (siehe Abb. 2). Die Mehrheit der Flüssigkeiten folgt einem super-Arrhenius Gesetz. Gläser sind hier ein wichtiges Beispiel. Ihre Zusammensetzung verhindert Kristallisation sehr gut, sie sind ein sogenannter guter Glasbildner, und sie bleiben deshalb flüssig bis zur Glasübergangstemperatur T_g . Das ist die Temperatur ab der die Viskosität so gering bzw. die Korrelationszeit verglichen mit der experimentellen Zeitskala so lang ist, dass das System beginnt sich wie ein Festkörper zu verhalten [9]. Dies gilt für alle Flüssigkeiten solange Kristallisation vermieden werden kann, auch für Wasser. Ein abschließendes Modell für dieses Verhalten fehlt noch und ist Gegenstand aktueller Forschung. Da Simulationen auf deutlich kürzerer Zeitskala arbeiten, ist die effektive Glasübergangstemperatur höher.

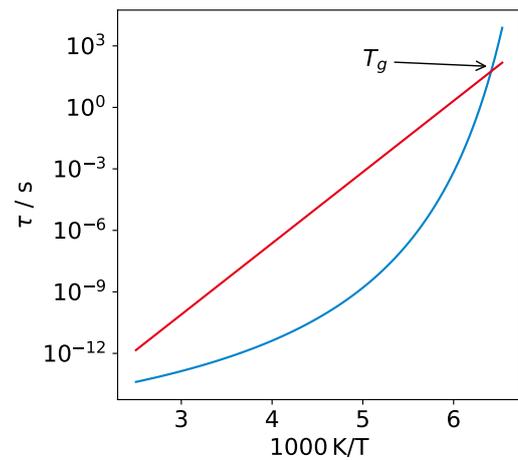


Abbildung 2: Beispielhafte Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeit τ in einem sogenannten Arrhenius-Plot. Diese Darstellung linearisiert ein Arrhenius (rot) und lässt ihn gut von einem super-Arrhenius Verhalten (blau) unterscheiden.

2.7 Observablen

2.8 Struktur

Eine einfache Observable ist die Dichte, welche direkt über den Mittelwert der Dichte in der NpT Simulation gewonnen werden kann. Eine Größe für die Details der Packung der Teilchen auf mikroskopischer Skala ist die radiale Paarverteilungsfunktion:

$$g(r) = \frac{1}{\rho \cdot N} \sum_i^N \sum_j^N \frac{\delta(r_{ij} - r)}{4\pi r^2}; r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j| \quad (10)$$

Hier sind \vec{r}_i die Teilchenpositionen und ρ die mittlere Teilchendichte. Mit einem diskreten Histogramm lässt sich $g(r)$ aus der Trajektorie berechnen. Für bessere Statistik und Ergodizität wird das Ergebnis über verschiedene Zeitpunkte t_0 gemittelt. Die kumulative Teilchenzahl bis zu einem gewissen Abstand lässt sich durch Integration bestimmen:

$$n(r) = 4\pi\rho \int_0^r g(r') r'^2 dr' \quad (11)$$

Wie in Abb. 3 angedeutet wurde, kann man mit der Paarverteilungsfunktion unterscheiden, in welchem Aggregatzustand das System ist. Ein Kristall zeigt scharfe Peaks während eine Flüssigkeit nur kurzreichweitige Strukturen aufweist. Wichtig ist aber auch der Zusammenhang mit dem Strukturfaktor, der in Streuexperimenten eine wichtige Rolle spielt.

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{N} \sum_{i,j}^N e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_i)} \quad (12)$$

Durch Fouriertransformation können $g(r)$ und $S(q)$ ineinander umgerechnet werden (q ist der Betrag des Streuvektors). Für isotrope Systeme gilt vereinfacht:

$$S(q) = 4\pi\rho \cdot \int r^2 \frac{\sin(qr)}{qr} (g(r) - 1) dr \quad (13)$$

Ein Problem in Simulationen ist, dass $g(r)$ nur für Abstände innerhalb der Simulationsbox bestimmt werden kann. Unter der Annahme, dass $g(r > R) = 1$ gilt, also dass keine Korrelation mehr vorhanden ist, ist für Flüssigkeiten folgende Berechnung sehr effizient:

$$S(q) = 1 - \frac{4\pi\rho}{q^2} \left(\frac{\sin(qR)}{R} - R \cdot \cos(qR) \right) + \sum_i \sum_{j, r_{ij} < R} \frac{\sin(qr_{ij})}{qr_{ij}}. \quad (14)$$

Solange die Längenskala von q ($\frac{2\pi}{q}$) kleiner als R ist, erhält man sinnvolle Ergebnisse.

Tetraedrische Ordnung Eine wesentliche Eigenschaft von Wasser ist lokal weitgehend tetraedrische Anordnung der Moleküle. Man kann die Position der Wassermoleküle gut durch die Position ihres Sauerstoffatoms annähern. Die Anordnung der nächsten vier Nachbarn sollte dann einem Tetraeder entsprechen. Um dies zu überprüfen, können wir aus der Trajektorie direkt den tetraedrischen Ordnungsparameter berechnen. Er ist null für völlig zufällige Anordnung und eins für ein perfektes Tetraeder, wobei thermische Vibrationen der Moleküle zu Abweichungen führen. Er ist für ein Teilchen definiert als die Summe über seine vier nächsten Nachbarn:

$$Q_i = 1 - \frac{3}{8} \sum_{j=1}^3 \sum_{k=j}^4 \left(\cos(\Phi_{jik}) + \frac{1}{3} \right)^2 \quad (15)$$

Dabei ist Φ_{jik} der Winkel der Verbindungslinien vom zentralen Sauerstoff zu zwei Nachbarn. Für den Tetraederwinkel gilt $\cos(\theta_{\text{tetra}} \approx 109.47^\circ) = -\frac{1}{3}$. Der tetraedrische Ordnungsparameter bestimmt also so etwas wie eine mittlere quadratische Abweichung zum Tetraeder.

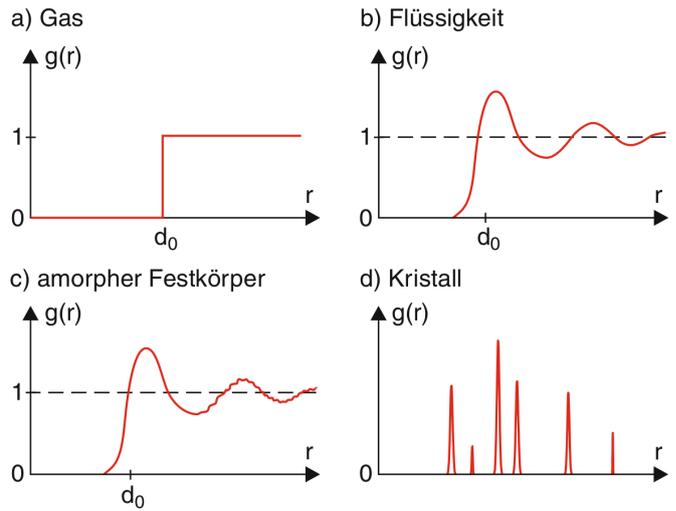


Abbildung 3: Beispielhafte Paarverteilungsfunktionen bei verschiedenen Aggregatzuständen [11].

2.9 Dynamik

2.9.1 Mittleres Verschiebungsquadrat

Das mittlere Verschiebungsquadrat (engl. MSD für mean-squared displacement) beschreibt wie weit Teilchen nach einer gewissen Zeitdifferenz von ihrer ursprünglichen Position entfernt sind.

$$\langle \Delta \vec{r}^2 \rangle(t) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_i^N (\vec{r}_i(t+t_0) - \vec{r}_i(t_0))^2 \right\rangle_{t_0} \quad (16)$$

Auch hier wird über mehrere zeitliche Ursprünge t_0 gemittelt. Man findet in einfachen Systemen bis zu drei Regime. Für sehr kurze Zeiten, $t < 1$ ps, fliegen die Teilchen frei und man ist im ballistischen Regime, $\langle \Delta \vec{r}^2 \rangle(t) \sim t^2$. Treffen sie auf Nachbarn, werden sie eventuell reflektiert: Es bildet sich ein Plateau aus. Für lange Zeiten diffundieren die Teilchen gemäß einem random-walk. Es lässt sich zeigen, dass dann mit dem Selbstdiffusionskoeffizienten (D) die Relation

$$\langle \Delta \vec{r}^2 \rangle(t) = 6Dt \quad (17)$$

gilt. Die Bestimmung der Viskosität aus MD-Simulationen ist mit viel Aufwand (viel Simulationszeit) verbunden, den wir in diesem Versuch nicht aufbringen können. Glücklicherweise verknüpft die Stokes-Einstein-Gleichung

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (18)$$

D mit der Viskosität η . Dabei ist T die Temperatur, k_B die Boltzmann-Konstante und r der Radius eines als kugelförmig angenommenen Teilchens. Damit ist der Selbstdiffusionskoeffizient eine praktische Größe für die Dynamik. Zusätzlich kann man das MSD bei langen Zeiten als ein einfaches Maß für die Ergodizität nehmen. Ist es nur sehr wenige Teilchenradien groß, dann hat das System noch nicht genügend verschiedene Mikrozustände angenommen. Außerdem ist der Wert von D nicht bestimmbar solange das MSD noch nicht proportional zur Zeit ist.

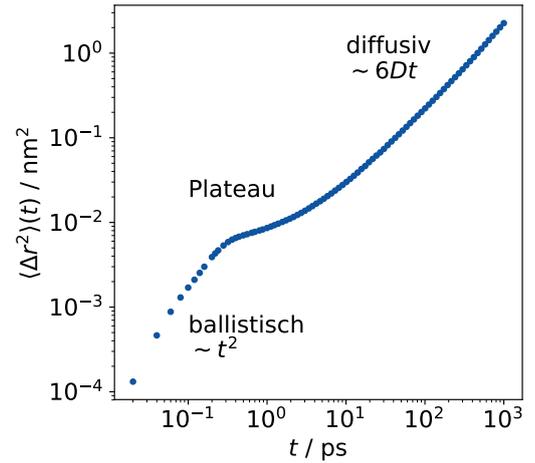


Abbildung 4: MSD für 250 K. Man beachte die doppelt-logarithmische Auftragung.

2.9.2 Autokorrelation des Dipolmoments

Um die Rotationsdynamik der Wassermoleküle zu untersuchen, korrelieren wir nun das Dipolmoment $\vec{\mu}_i$ ein und desselben Moleküls zu zwei verschiedenen Zeiten, t_0 und $t_0 + t$. Die dazu ausgewertete Korrelationsfunktion heißt $F_1(t)$ und ist das erste Legendre-Polynom für $\cos(\theta_i(t)) = \frac{\vec{\mu}_i(t_0+t) \cdot \vec{\mu}_i(t_0)}{|\vec{\mu}_i(t_0+t)| \cdot |\vec{\mu}_i(t_0)|}$, wobei θ der Winkel zwischen den Richtungen des Dipolmoments zu den betrachteten Zeiten ist. Mathematisch gesehen reicht folgende Mittelung über verschiedene Zeitsprünge t_0 und mit Einheitsvektoren \vec{e}_μ aus:

$$F_1(t) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_i^N \vec{e}_{\mu,i}(t+t_0) \cdot \vec{e}_{\mu,i}(t_0) \right\rangle_{t_0} \quad (19)$$

Diese Funktion misst also wie sich die Moleküle reorientieren. Sie startet bei eins und fällt, in einfachen Fällen, exponentiell ($C(t) = A \cdot e^{-t/\tau}$) auf null ab. Sie lässt sich näherungsweise mit Hilfe dielektrischer Spektroskopie messen. Die Korrelationszeit τ des Abfalls beschreibt dann wie schnell die lokale Dynamik ist. Umso kürzer τ desto schneller 'vergessen' die Wassermoleküle ihre ursprüngliche Orientierung. Außerdem kann das System schneller auf Störungen reagieren. Eine gescherte Flüssigkeit hat internen Stress. Diese Druckfluktuationen können von einem System mit kürzerem τ bzw. niedrigerer Viskosität schneller abgebaut werden.

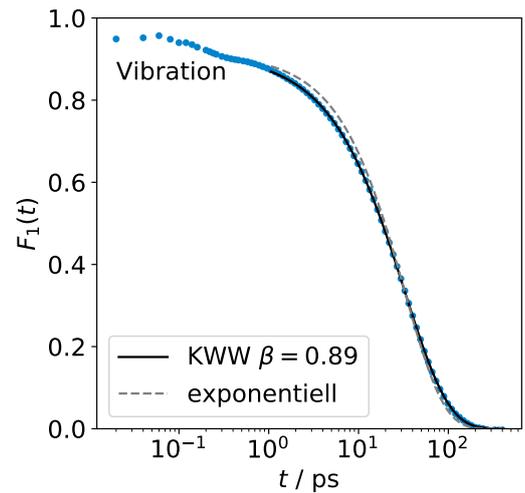


Abbildung 5: F_1 für 250 K. Die Daten lassen sich mit einem gestreckt-exponentiellen Abfall besser beschreiben.

3 Vorbereitung

3.1 MD-Simulationen

- Warum Newtonsche Bewegungsgleichungen?
- Warum muss man die Bewegungsgleichungen numerisch lösen?
- Welche Potentiale dienen als Grundlage (quantenmechanisch? klassisch?)
- Wie geht man mit der limitierten Systemgröße um?
- Welche Probleme können durch die Diskretisierung in der Zeit entstehen?

3.2 Thermodynamik und Ergodizität

- In welcher Größenordnung liegt die Teilchenzahl unserer Simulation? Ist das viel oder wenig?
- Welches thermodynamische Ensemble entspricht Experimenten am ehesten? Wie erreichen wir dies?
- Was bedeutet Ergodizität? Warum ist sie wichtig? Warum muss man in Simulationen darauf achten und in Experimenten für gewöhnlich nicht?

3.3 Messung von Struktur und Diffusion

- Was bedeutet die Paarverteilungsfunktion und was erwarten wir für Flüssigkeiten?
- Was erwarten wir für die Temperaturabhängigkeit der Paarverteilungsfunktion?
- Was bedeutet das mittlere Verschiebungsquadrat?

3.4 Autokorrelationen

- Was meint man mit Korrelationen?
- Wie kann man die Rotation der Wassermoleküle quantifizieren?

3.5 Wasseranomalien

- Wie ist die Struktur eines Wassermoleküls?
- Was sind Wasserstoffbrückenbindungen und an wie vielen kann ein Wassermolekül beteiligt sein?
- Welche lokale Struktur bildet Wasser aus?
- Was ist die Dichteanomalie von Wasser?
- Wie ist die Temperaturabhängigkeit der Viskosität oder Diffusion von gewöhnlichen Flüssigkeiten?
- Was passiert mit der Struktur von Wasser bei Druckänderungen?
- Was passiert mit der Dynamik von Wasser bei Druckänderungen?
- Wie hängen diese beiden Effekte zusammen und wieso ist Wasser anomal?

3.6 Unterkühlte Flüssigkeiten

- Was ist eine unterkühlte Flüssigkeit?
- Warum kann man Wasser unterkühlen?
- Wie ändert sich die Dynamik mit der Temperatur?
- Warum limitiert dies die niedrigste Temperatur, die mit Simulationen untersucht werden kann? (z.B. im Bezug auf Ergodizität)

3.7 Verwendung von Linux

Machen Sie sich mit dem Konzept Befehle in Konsolen einzugeben vertraut und lesen Sie die Hilfen am Ende der Anleitung.

4 Durchführung

Ein Versuchsprotokoll ist auch bei Simulationen sinnvoll, um nachvollziehen zu können wie die Ergebnisse produziert wurden. Notieren Sie deshalb ihre Schritte; insbesondere dann, wenn Sie von der Anleitung abweichen oder Sie auf Probleme stoßen und diese lösen.

4.1 Dichteequilibration bei 295 K

Wir wollen beginnend mit den Koordinaten eines einzelnen TIP4P/2005 Wassermoleküls eine Konfiguration mit ca. 1000 Molekülen erzeugen und dann bei Raumtemperatur (295 K) und Atmosphärendruck (1 bar) die Dichte equilibrieren.

1. Verwenden Sie das GROMACS Tool 'gmx insert-molecules', um eine Box mit Wasser zu füllen (wichtige Argumente können sein -ci, -box, -nmol und -h, um die Hilfe anzuzeigen).
Zur Sicherheit können Sie die benötigte Boxgröße abschätzen, indem Sie die Moleküle als Kugeln annähern und eine kleine Packungsdichte, z. B. 0,4 annehmen. Als Durchmesser können Sie den σ -Parameter der LJ-WW aus der '.top' Datei nehmen.
2. Optional: Visualisieren Sie sich Ihr Ergebnis mit vmd (vmd mit der '.gro'-Datei aufrufen).
3. Gehen Sie in den vorbereiteten Ordner T295K_p1bar_NPT. Kopieren Sie Ihre '.gro'-Datei und die '.mdp-', '.top'- und 'run.sh'-Datei hinein und nennen Sie sie 'gro_water.gro'. Tragen Sie am Ende der '.top'-Datei die korrekte Anzahl an Molekülen ein.
4. Stellen Sie sicher, dass in der '.mdp'-Datei die thermodynamischen Parameter richtig sind. Zuerst sollte eine kurze Simulation mit Druckkopplung mit dem Berendsen Barostat durchgeführt werden.
5. Führen Sie mit dem run.sh Skript die Simulation durch. Falls die Simulation wegen einem Fehler abbricht, bedeutet das meist, dass die zufällige Startkonfiguration sehr ungünstig ist. Dies beheben Sie mit den folgenden Schritten für eine Energieminimierung.
 - a) In der '.mdp'-Datei den integrator auf 'steep' setzen
 - b) Das run.sh Skript verwenden
 - c) Die produzierte 'out/out.gro' als neue Startkonfiguration kopieren
 - d) In der '.mdp'-Datei den integrator auf 'md' setzen
 - e) Optional: 'simclean.sh -f' um den Ordner aufzuräumen
6. Verwenden Sie 'boxcut.sh', um eine '.gro'-Datei mit mittlerer Dichte zu erzeugen. Sie können mit 'xmgrace box.xvg' die Schwankungen der Boxgröße betrachten. Starke Drifts zu Beginn der Simulation sollten bei boxcut.sh ignoriert werden ('boxcut.sh -s 0.*'; standardmäßig 0.1).
7. Die erhaltene 'equilibrium.gro'-Datei sollte nahe an der zu erwartenden Dichte liegen. Verwenden Sie nun diese um die Simulation erneut durchzuführen, diesmal mit dem Parrinello-Rahman Barostat. Schätzen Sie eine sinnvolle Simulationslänge in Anzahl der Integrationschritte ab. Ein Integrationsschritt entspricht 2 fs und der Selbstdiffusionskoeffizient bei 295 K beträgt ca $2 \cdot 10^{-3} \frac{\text{nm}^2}{\text{ps}}$. Ein MSD von über 20 nm² sollte erreicht werden. Ändern Sie in der '.mdp'-Datei die Werte für 'nsteps' und 'pcoupl' entsprechend. Vor der Simulation können Sie den Ordner mit 'simclean.sh -f' aufräumen und altes Output loswerden.
8. Verwenden Sie erneut boxcut.sh.
9. Optional: Visualisieren Sie die Trajektorie mit vmd.

4.2 Sukzessives Abkühlen/Aufheizen

Fügen Sie nun die restlichen NpT Simulationen hinzu: 230 K bis 370 K in 10 K Schritten sowie eine Simulation bei 275 K. Dazu bietet es sich an, immer mit einer Konfiguration zu starten, die der neuen Temperatur schon nahe ist (Warum?). Deshalb sollten Sie immer schrittweise abkühlen und die Konfiguration der vorherigen Temperatur nehmen. Für 310 K und höher können Sie die Simulationslänge verringern (nsteps in der '.mdp'-Datei halbieren). Sie können auch die im nächsten Abschnitt erklärte Auswertung der Simulationen nebenbei durchführen, um den Versuch zu beschleunigen.

1. Neuen Ordner mit entsprechendem Namen erstellen
2. Die top, mdp, eval.yaml und run.sh-Dateien übernehmen
3. Die 'equilibrium.gro' der vorherigen Temperatur als 'gro_water.gro' übernehmen
4. Die Temperatur in der '.mdp'-Datei anpassen
5. Nach der Simulation wieder boxcut.sh ausführen
6. Die Simulation auswerten und das MSD betrachten. Stellen Sie sicher, dass mindestens ein MSD von 2 nm^2 erreicht wurde und verlängern Sie gegebenenfalls die Simulation (nsteps in der '.mdp'-Datei).

Der letzte Schritt kann auch noch nachträglich ausgeführt werden. Aus Zeitgründen führen Sie erst alle Temperaturen einmal durch und verlängern dann gegebenenfalls die tiefsten Temperaturen.

4.3 Simulationen bei erhöhtem/negativem Druck

Wir wollen das Verhalten von Wasser bei Druckänderungen untersuchen. Erstellen Sie dazu bei 250 K zwei Simulationen mit jeweils einem Druck von -500 und 500 bar. Benennen Sie die Ordner entsprechend und passen Sie in der '.mdp'-Datei den 'ref_p'-Parameter an. Die Auswertung erfolgt wie bisher.

4.4 Vervollständigung der Auswertung

Die Auswertung der Simulationen wird mit mdeval durchgeführt ('mdeval' im Simulationsordner oder 'mdeval -d SIMULATIONS-ORDNER'). Die Ergebnisse werden in dem Unterordner 'eval' in lesbaren Dateien gespeichert. Sie können den Befehl auch erneut für eine Simulation ausführen und schon berechnete Größen werden nicht neu berechnet. Die Ergebnisse für die Dichten und mittleren tetraedrischen Ordnungsparameter können mithilfe des makefiles ('make all -kj 8' im übergeordneten Ordner) gesammelt werden. Mit xmgrace können Sie die '.dat'-Dateien öffnen und Ihre Arbeit überprüfen.

5 Auswertung und Diskussion

Viele der Messgrößen haben kleine Fehler auf Grund der Statistik. Die systematischen Fehler sind viel Größer aber unbekannt. Sie können deshalb häufig auf Fehler verzichten. Wenn sinnvoll, zum Beispiel nach einer Abschätzung oder einem Fit der Daten an eine Funktion, sollten Sie aber Fehler angeben.

5.1 Amorphe Struktur

- Vergleichen Sie Ihren Strukturfaktor mit dem experimentellen Ergebnis der Röntgenstreuung [12]. Wie gut passt die Simulation?
- Wie ändert sich $g_{OO}(r)$ mit der Temperatur? Haben wir einen Phasenübergang zum Kristall?
- Wie ist die lokale Struktur, die Sie aus den Paarverteilungsfunktionen bestimmen können? Nehmen Sie dazu Ihre tiefste Temperatur und zeigen Sie alle $g(r)$ dieser Temperatur in einem Graphen.
 - Der erste Peak in $g_{OO}(r)$ stellt die nächste Nachbarschale dar. Nutzen Sie die kumulative Teilchenzahl der Nachbarn $n_{OO}(r)$ bei einem Abstand zwischen den ersten beiden Peaks (Warum?) in $g_{OO}(r)$, um die Koordinationszahl der Wassermoleküle zu bestimmen.
 - Um die Winkel α und β in Abb. 6 zu bestimmen, brauchen Sie entsprechende Abstände. Bestimmen Sie diese mit den Peaks in den entsprechenden $g(r)$ oder der Geometrie des TIP4P/2005.
 - Was fällt für α und β in Kombination mit der Koordinationszahl auf? Welcher lokalen Struktur entspricht das?

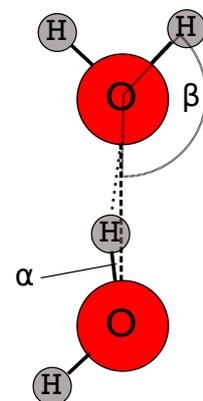


Abbildung 6: Beispiel für eine lokale Anordnung von Wassermolekülen mit Wasserstoffbrückenbindung.

5.2 Dichteanomalie

- Vergleichen Sie Ihre Dichten mit den experimentellen Daten [8]. Wie gut passt die Simulation und bei welcher Temperatur hat das Wassermodell sein Dichtemaximum?
- Diskutieren Sie diesen Effekt zusammen mit den Daten für die mittlere tetraedrische Ordnung (ein $\langle Q \rangle$ vs T Plot). Ist die lokale Struktur, die Wasser beim Abkühlen ausbildet, dichter oder dünner gepackt?

5.3 Dynamik: Diffusion und Rotation

- Bestimmen Sie aus den MSDs den Selbstdiffusionskoeffizienten bei langen Zeiten. Vergleichen Sie ihn mit den Literaturdaten von Holz et al. [13]. Da die Dynamik sich über mehrere Größenordnungen ändert, ist eine logarithmische Achse sinnvoll.
- Bestimmen Sie die Relaxationszeiten aus der F_1 Autokorrelationen. Warum haben die Korrelationsfunktionen einen Abfall bei sehr kurzen Zeiten? Der finale Abfall bei langen Zeiten lässt sich mit einer sogenannten Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) Funktion beschreiben. Der KWW ist ein gestreckter oder gestauchter exponentieller Abfall.

$$C_{\text{KWW}}(t) = A \cdot e^{-(t/\tau)^\beta} \quad (20)$$

Es genügt hier Datenpunkte für kurze Zeiten zu ignorieren und den Fitparameter τ zu finden. Überprüfen Sie aber, ob die Amplitude nicht größer als 1 wird und für β Werte zwischen 0.5 und 1 gefunden werden.

- Erstellen Sie einen sogenannten Arrhenius-Plot ($\log \tau$ vs $1000 \text{ K}/T$) mit den Relaxationszeiten der Rotation. Fügen Sie die Diffusion hinzu, indem Sie sie mit einer geeigneten Sprunglänge $a^2 = 6D\tau$ (z. B. ein gewisser Peak in $g(r)$) in eine Zeit umrechnen. Was fällt ihnen dabei auf?
- Die den Bewegungen zu Grunde liegenden Energiebarrieren E , z. B. das Brechen einer Wasserstoffbrückenbindung, könnten wie aus dem Studium schon bekannt, konstant sein. Dann erwarten wir für die Temperaturabhängigkeit ein Arrhenius-Gesetz:

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{E/T} \quad (21)$$

Jedoch findet man für Flüssigkeiten meist super-Arrhenius Verhalten bei tiefen Temperaturen, siehe auch Abb.2. Dieses lässt sich gut durch die empirische Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) Gleichung beschreiben:

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{B}{T-T_0}} \quad (22)$$

Welche der beiden Temperaturabhängigkeiten beschreibt Ihre Daten besser? Fitten Sie die Relaxationszeiten der Rotation an beide Funktionen und fügen Sie die Kurven dem Arrhenius-Plot hinzu. Versuchen sie ihr Ergebnis zu erklären. Zum Beispiel können sie es zusammen mit der Änderung der Struktur, der tetraedrischen Ordnung, versuchen.

Hinweis: Die rohen τ s ändern sich exponentiell. Entweder logarithmieren Sie vor dem Fit oder passen die Gewichtung an (z. B. den Fehler als proportional zu τ ansetzen).

5.4 Stokes-Einstein Relation

Die Stokes-Einstein Relation verknüpft den Selbstdiffusionskoeffizienten mit der Viskosität:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \quad (23)$$

Die Debye Formel $\tau_D = \frac{4\pi\eta r^3}{k_B T}$ für Reorientierung und experimentelle Daten zeigen, dass $\tau \sim \frac{\eta}{T}$ ist. Zusammen mit der Stokes-Einstein Relation ergibt sich $\tau \cdot D = \text{const.}$. Man spricht von einem Stokes-Einstein Breakdown, wenn diese Beziehung nicht mehr erfüllt ist, z. B. $\tau^\theta \cdot D = \text{const.}$ mit $\theta \neq 1$ gilt. Überprüfen Sie diesen Zusammenhang in einem Graphen.

5.5 Verhalten bei Druckänderungen

Wenn Sie in den vorherigen Graphen schon die Datenpunkte für die beiden zusätzlichen Drücke eingetragen haben, dann können Sie diese nun noch im Zusammenhang mit den üblichen Erwartungen diskutieren. Den Druck zu erhöhen bedeutet eigentlich dichteres Packen der Teilchen und damit langsamere Dynamik und ausgeprägtere Strukturen. Was finden Sie für Wasser im unterkühlten Bereich?

6 Literatur

- [1] Michael Griebel. *Numerical simulation in molecular dynamics : numerics, algorithms, parallelization, applications*. Bd. 5. Texts in computational science and engineering. Berlin [u.a.], 2007. ISBN: 9783540680949.
- [2] Mark Abraham Berk Hess David van der Spoel und Erik Lindahl. *GROMACS Reference Manual Version 2018.8*. The GROMACS development teams at the Royal Institute of Technology und Uppsala University, Sweden. 2019. URL: <https://manual.gromacs.org/documentation/2018-current/manual-2018.8.pdf>.
- [3] Giovanni Bussi, Davide Donadio und Michele Parrinello. „Canonical sampling through velocity rescaling“. In: *The Journal of Chemical Physics* 126.1 (2007), S. 014101.
- [4] M. Parrinello und A. Rahman. „Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method“. In: *Journal of Applied Physics* 52.12 (1981), S. 7182–7190.
- [5] SklogWiki: *TIP4P/2005 model of water*. URL: http://www.sklogwiki.org/SklogWiki/index.php/TIP4P/2005_model_of_water. (accessed: 05.04.2022).
- [6] J. L. F. Abascal und C. Vega. „A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005“. In: *The Journal of Chemical Physics* 123.23 (2005), S. 234505.
- [7] Martin Chaplin. *Water Structure and Science: Anomalous properties of water*. URL: https://water.lsbu.ac.uk/water/water_anomalies.html. (accessed: 30.03.2022).
- [8] Francesco Mallamace u. a. „The anomalous behavior of the density of water in the range $30\text{ K} < T < 373\text{ K}$ “. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 104.47 (2007), S. 18387–18391.
- [9] Andrea Cavagna. „Supercooled liquids for pedestrians“. In: *Physics Reports* 476.4 (2009), S. 51–124. ISSN: 0370-1573.
- [10] H. E. Stanley u. a. „The puzzling behavior of water at very low temperature. Invited Lecture“. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (8 2000), S. 1551–1558.
- [11] Wolfgang Demtröder. *Experimentalphysik 3 : Atome, Moleküle und Festkörper*. 5th ed. 2016. Springer-Lehrbuch. Berlin, Heidelberg, 2016. ISBN: 9783662490945.
- [12] Lawrie B. Skinner u. a. „Benchmark oxygen-oxygen pair-distribution function of ambient water from x-ray diffraction measurements with a wide Q-range“. In: *The Journal of Chemical Physics* 138.7 (2013), S. 074506.
- [13] Manfred Holz, Stefan R. Heil und Antonio Sacco. „Temperature-dependent self-diffusion coefficients of water and six selected molecular liquids for calibration in accurate 1H NMR PFG measurements“. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (20 2000), S. 4740–4742.

7 Hilfreiches zur Verwendung von Linux und den zur Verfügung gestellten Programmen

7.1 Linux-tips

Bei diesem Versuch ist die Verwendung eines Linux-basierten Betriebssystems und der sogenannten Konsole/Terminal sehr von Vorteil. Deshalb erfolgt hier eine minimalistische Einführung, damit der Versuch durchgeführt werden kann. Eine Konsole kann über das Startmenü aber vor allem auch mit Rechtsklick in einen Ordner und 'open in terminal' geöffnet werden. In letzterem Fall ist man auch schon im richtigen Ordner. Für die Konsole gilt nämlich, dass Pfade absolut oder relativ zu Ihrem aktuellen Verzeichnis angegeben werden können.

Generell kann man 'installierte Programme' einfach durch Eingabe in die Konsole ausführen. Zusätzlich kann man nach dem Programm noch sogenannte Argumente übergeben, weitere Optionen oder Inputs die verwendet werden sollen. Das könnte dann zum Beispiel so aussehen: `gedit mdp_water.mdp`. 'gedit' ist ein einfacher Texteditor und `mdp_water.mdp` ein Argument, die Datei, die angezeigt werden soll. Da Leerzeichen Argumente trennen sollte in Ordner- und Dateinamen auf Leerzeichen verzichten werden.

Hier erstmal nützliche Befehle (GROßBUCHSTABEN sind zu ersetzen):

- `cd VERZEICHNIS` (das Verzeichnis der Konsole wechselt zu dem angegebenen)
- `ls VERZEICHNIS` (listet alle Dateien; ohne Argument vom aktuellen Verzeichnis)
- `rm DATEI` (löscht die angegebene Datei; mit `-r` können auch Verzeichnisse gelöscht werden)
- `mkdir VERZEICHNIS` (erzeugt das VERZEICHNIS)
- `mv DATEI1 DATEI2` (verschiebt bzw. benennt Dateien um)
- `cd ..` oder nur `..` (geht einen Ordner nach oben)
- `gedit DATEI1 DATEI2 ...` (Texteditor)
- `vmd GRO XTC` (visualisiert Molekulardynamik Dateien)
- `gmx` (zum Aufrufen der Programme von GROMACS)
- `bash SKRIPT` (kann zum Ausführen von Skripten verwendet werden)
- `./SKRIPT` (alternative Methode zum Ausführen von Skripten, wenn diese als ausführbar markiert sind)
- `boxcut.sh -d VERZEICHNIS` (ein Skript des Versuchs zum Erhalten einer Konfiguration mittlerer Dichte)
- `mdeval -d VERZEICHNIS` (python package zum Auswerten von Simulationen, benötigt die `eval.yaml` Datei im VERZEICHNIS)
- `make all` (Versteht sogenannte makefiles, die hier zum Sammeln der Ergebnisse verwendet werden)
- `simclean.sh -d VERZEICHNIS` (säubert Simulationsorder, mit `-f` wird auch Output gelöscht!)
- `xmgrace DATEI1 DATEI2 ...` (ein Programm zum Plotten von Daten)

Zusätzlich kann '*' als Platzhalter für Zeichen verwendet werden. 'xmgrace eval/F1_*p1bar*' öffnet alle Dateien, die im Unterordner eval zu 'F1_*p1bar*' passen. Am **PRAKTISCHSTEN** ist aber die Tabulator-Taste. Sie vervollständigt Text in der Konsole bis zur nächsten Stelle, ab der es mehrere gültige Möglichkeiten gibt. Schnelles doppeltes Drücken sorgt dafür, dass diese Möglichkeiten in der Konsole angezeigt werden!

7.2 Verwendung von GROMACS

GROMACS ist ein sehr umfangreiches und performantes Paket für MD-Simulationen. Es ist C-basiert, kann außer dem Lösen von Newtonsche Bewegungsgleichungen noch einige andere Simulationen und kommt mit mehreren Programmen, die Standardauswertungen durchführen können. Es wurde eigentlich für die Simulation von Proteinen entworfen, kann aber auch gerade wegen seiner Performanz bei ungebundenen WW für beliebige Systeme verwendet werden. Wichtig ist hierbei die Verwendung von GPUs, die nochmal eine Beschleunigung um Faktor 4 oder mehr ermöglicht.

Für einfache MD-Simulationen wird eine Topologie ('.top'-Datei), Anfangskoordinaten ('.gro'-Datei) und eine Datei mit Simulationsparametern ('.mdp'-Datei) benötigt.

- '.gro'-Dateien bestehen aus der Anzahl der Atome, den Indexen, Namen und Koordinaten selbst sowie zuletzt aus der Geometrie der Simulationsbox. Sie können zusätzlich Geschwindigkeiten enthalten.

- Topologien enthalten die Atomtypen und deren WW-Parameter. Außerdem werden die Moleküle mit ihren Bindungen definiert. Zuletzt wird der Inhalt des Systems, die Anzahl der verschiedenen Moleküle, angegeben.

'mdp'-Dateien enthalten:

- Art der Simulation und Länge
- Parameter für den Output
- Barostat und Thermostat
- Parameter für die Wechselwirkungen

Das Programm grompp (aufrufbar mit 'gmx grompp') benutzt diese Input Dateien um eine einzige vollständige Input Datei im tpr Format zu erzeugen. Diese ist dann das Input für 'gmx mdrun', die Simulation selbst. Beide Aufrufe werden in einem vorbereiteten Skript getätigt, das nur noch ausgeführt werden muss.

7.3 Verwendung von mdevaluate

Auswertungen der Trajektorien könnten auch mit den GROMACS Tools durchgeführt werden. Um die Komplexität und Dauer zu reduzieren wird hier das python package mdevaluate¹ verwendet. Auswertungen sind vordefiniert und werden in der 'eval.yaml'-Datei angegeben. Hier werden die Ergebnisse in einem Ordner 'eval' relativ zu den Simulationsordnern gespeichert. Aufgerufen wird mdevaluate mit 'mdeval -d SIMULATIONSORDNER'. Mit 'mdeval -r -np 8' können Sie auch alle Simulationen gleichzeitig auswerten lassen. Die folgenden Dateien sind relevant:

- 'F1_T*.dat' sind die F_1 Autokorrelationen. (t / ps und $F_1(t)$)
- 'gr_*.dat' sind die Paarverteilungsfunktionen entsprechend zwischen OW, HW und deren Kombination. (r / nm und $g(r)$)
- 'Sq_*.dat' sind die Strukturfaktoren entsprechend zwischen OW, HW und deren Kombination. (q / nm^{-1} und $S(q)$)
- 'msd_T*.dat' sind die MSDs (t / ps und $\Delta r^2 / \text{nm}^2$)
- 'nr_T*.dat' sind die kumulativen nächsten Nachbarn (r / nm und $n(r)$)

7.4 Akkumulation der Ergebnisse mit Hilfe des makefiles

Einige der Ergebnisse haben nur einen Wert pro Temperatur. Diese werden mit dem makefile gesammelt abgespeichert. Außerdem können fehlende boxcut.sh Ausführungen nachgeholt werden. Benutzt wird ein makefile mit dem Befehl 'make'. Durch hinzufügen von '-kj 8' werden Fehler ignoriert und alles parallelisiert. Nur wenn sich der Input geändert hat wird die Output-Datei geupdatet. Neu ausführen schadet also nicht.

Die folgenden Dateien, auch im 'eval' Ordner, sind relevant:

- 'densities_p*bar.dat' für die Dichten in SI Einheiten.
- 'meanQ_p*bar.dat' für die mittlere tetraedrische Ordnung.

¹<https://github.com/mdevaluate>