



### Ab Initio Molecular Dynamics

Seit über zwei Jahrzehnten gehört die Ab-initio-Moleküldynamik (AIMD) zu den dynamischsten Forschungsgebieten der theoretischen Physik und Chemie. Im vorliegenden Buch werden die Grundlagen der AIMD hervorragend vermittelt, wobei vor allem die Car-Parrinello-Methode (CP) und ihre Anwendung im CPMD-Programm im Mittelpunkt stehen. Zur Zielgruppe dieses Buchs zählen Forscher und Doktoranden der theoretischen Physik und Chemie. Fundierte Kenntnisse in der Quantenmechanik, Quantenchemie, Moleküldynamik (MD), Festkörperphysik und -chemie sowie in der mathematischen Physik sind allerdings notwendig, um den Ausführungen an einigen Stellen folgen zu können. Das Buch ist sehr gut geeignet für Forscher, die umfassend über die Prinzipien und technischen Aspekte der AIMD informiert sein wollen. Diplomanden und Doktoranden werden vermutlich auf zusätzliche Informationen aus Lehrbüchern, Übersichten und den im Buch zitierten Publikationen zurückgreifen müssen. Aufgrund der umfassenden Darstellung des Stoffs ist die Lektüre für interessierte Studierende zwar mühevoll, aber äußerst lohnenswert.

Der Text, der nach dem ersten, einführenden Kapitel folgt, ist in drei Teile eingeteilt: „Basic techniques“, „Advanced techniques“ und „Applications“.

Teil 1 besteht aus drei Kapiteln. In Kapitel 2 werden Ableitungen der gekoppelten Elektronen- und Kerngleichungen der AIMD behandelt, z. B. von der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung und dem molekularen Hamilton-Operator. Die Autoren stellen drei Methoden vor, mit deren Hilfe die Zeitabhängigkeit der klassischen Freiheitsgrade des Kerns an die quantenmechanischen elektronischen Freiheitsgrade angenähert werden können: die Born-Oppenheimer-Näherung, die Ehrenfest-MD und die Car-Parrinello-MD. Die Behandlung der Kern- und Elektronenfreiheitsgrade in diesen Modellen wird miteinander verglichen. Fragen und Probleme bei der Lösung des elektronischen Teils des Modells, z. B. hinsichtlich der Elektronenkorrelationen und der Verwendung lokalisierter atomzentrierter Basissätze oder von Basissätzen aus ebenen Wellen werden diskutiert. In diesem Kapitel werden die Grundlagen der AIMD ausgezeichnet vermittelt. Studierende mit Grundkenntnissen in Quantenmechanik und Elektronenstrukturtheorie sollten diese empfehlenswerte Einführung in die AIMD leicht verstehen.

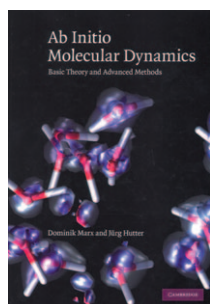
In Kapitel 3 steht die Anwendung der AIMD im Mittelpunkt. Dabei wird die Lösung der dichte-

tefunktionaltheoretischen Kohn-Sham(KS)-Gleichung an die Verwendung von Basissätzen aus ebenen Wellen und von Pseudopotentialen angepasst. Die Energie und Gradienten aus der KS-Dichtefunktionaltheorie (KS-DFT) werden als Expansionen in den reziproken Gittervektoren  $\mathbf{G}$ , die ebene Wellen charakterisieren, ausgedrückt. Es folgt eine Diskussion der Zeitintegrationen von CP-Bewegungsgleichungen.

Ab diesem Kapitel stehen technische Aspekte im Vordergrund. Dies ist nützlich für Wissenschaftler, die sich intensiv mit AIMD beschäftigen, für Neulinge auf diesem Gebiet wird es jedoch immer schwieriger, den Stoff aufzunehmen. Dieses Problem rührt zum Teil davon, dass ein großes Grundwissen und die Beherrschung der Fachsprache vorausgesetzt werden. Den Autoren stellt sich dadurch die schwierige Frage, ob weitere Grundlagen erklärt oder vorausgesetzt werden sollen. In Kapitel 3 geben sie beispielsweise die KS-Orbitale  $\phi_j(\mathbf{r}, \mathbf{k})$  in der allgemeinen „Bloch-Form“ an ( $\phi_j(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}] u(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ ). Während in der Festkörperphysik die Orbitale periodischer Systeme standardmäßig in der Bloch-Form angegeben werden, ist es schwer einzuschätzen, ob Studierende die Konzepte von Bloch-Orbitalen und Brillouin-Zonen kennen. Der in Kapitel 3 verwendete Ausdruck „sampling theorem“ für bestimmte Fourier-Transformationen könnte ebenfalls der Erklärung bedürfen.

In Kapitel 4 werden eingehend Pseudoorbitale und Pseudopotentiale (PPs) und ihre Verwendung in Elektronenstrukturrechnungen für molekulare Systeme behandelt. Die allgemeinen Bedingungen, die ein Pseudoorbital erfüllen muss, und die Methoden zur Generierung von PPs, die die erforderlichen Eigenschaften der Pseudoorbitale gewährleisten, werden beschrieben. Die Darstellung der verschiedenen Konstruktionen von PPs unter Verwendung von Basissätzen aus ebenen Wellen ist umfassend. Für Neulinge auf dem Gebiet hätte die Beschreibung an einigen Stellen etwas detaillierter sein können. Beispielsweise wird der Grund für das „unscreening“ eines Pseudopotentials nicht klar herausgestellt. Auch die Bezeichnungen „lokal“ und „nicht lokal“ für Operatoren werden in Abschnitt 4.3 nicht erläutert.

In Kapitel 5 stellen die Autoren Verallgemeinerungen der in den vorangehenden Kapiteln beschriebenen adiabatischen, mikrokanonischen Grundzustandsenergie-AIMD-Rechnungen vor. Die erste Verallgemeinerung betrifft die Kopplung externer Variablen wie Temperatur und Druck mit der Moleküldynamik der nuklearen und elektronischen Freiheitsgrade. Diese Diskussion ist für Leser, die mit Implementierungen von Thermostaten und Barostaten in die klassische MD vertraut sind, sehr nützlich. MD-Routinen sind auf das Sampling von niederenergetischen Bereichen des



**Ab Initio Molecular Dynamics**  
Basic Theory and Advanced Methods. Von Dominik Marx und Jürg Hutter. Cambridge University Press 2009. 578 S., geb., 45,00 £.—ISBN 978-0521898638

Phasenraums ausgerichtet. Die Autoren stellen dann das Sampling hochenergetischer Bereiche des Phasenraums mithilfe von Nicht-Markovscher Metadynamik vor. Diese Methode wird für die Untersuchung seltener Ereignisse mit hohen Energiebarrieren oder zur Berechnung freier Energien verwendet. Die abstrakte Metadynamik-Methode wird prägnant erklärt, aber ein Beispiel, das das Konzept der „collective coordinates“ veranschaulicht hätte, wäre für Neulinge auf diesem Gebiet sehr hilfreich gewesen. Im Folgenden werden Systeme mit angeregten elektronischen Zuständen, Systeme, deren Simulationen Quantenkorrekturen der Kernbewegungen verlangen, und große Systeme, die mithilfe des Hybridansatzes für die Kernbewegungen simuliert werden, vorgestellt. Diese Themen zeigen das große Anwendungspotenzial der AIMD-Simulationen.

In Kapitel 6 wird die Diskussion über PPs noch einmal aufgegriffen, wobei über nicht normerhaltende, ultraweiche PPs und die PAW-Methode („projector augmented-wave“) und deren Implementierung in die KS-DFT berichtet wird. Aufgrund der breiten Anwendung von ultraweichen PPs und der PAW-Methode hätte dieses Thema sehr gut in Kapitel 4 erörtert werden können.

Kapitel 7 zeigt, wie sich aus AIMD-Ergebnissen Moleküleigenschaften ableiten lassen. Im ersten Teil des Kapitels werden Eigenschaften besprochen, bei denen die Wechselwirkung von Molekülen mit externen Feldern eine Rolle spielt. Diese Eigenschaften umfassen Größen, die mit der Ableitung der Gesamtenergie nach dem Feld zusammenhängen, und werden mit Dichtefunktional-Störungstheorie berechnet. Die Berechnungen werden detailliert erklärt, aber um Antworten auf hier aufgeworfene Fragen zu erhalten, muss man

auf weiterführende Literatur zurückgreifen. Im zweiten Teil des Kapitels wird erörtert, wie die Ergebnisse der AIMD-Simulationen, die in Form nichtlokalisierter Basissätze aus ebenen Wellen vorliegen, als lokalisierte Moleküleigenschaften ausgedrückt werden können. Dies gelingt durch die Einführung von Wannier- oder Lokalisierungsfunktionen, mit deren Hilfe lokalisierte chemische Bindungen, Dipolmomente und Atomladungen aus den AIMD-Daten entwickelt werden.

Die Kapitel 9 und 10 bilden den dritten Teil. Kapitel 9 bietet eine Übersicht über Systeme, die bereits mit AIMD-Methoden untersucht wurden. In Kapitel 10 werden berechnete Eigenschaften einiger dieser Systeme aufgelistet. Obwohl eine zusammenfassende Übersicht über AIMD-Anwendungen recht nützlich ist, wird angesichts der intensiven Forschungen auf diesem Gebiet schon bald eine Überarbeitung dieser Kapitel erforderlich sein. In diesem Fall wäre ein Online-Kapitel angebracht gewesen. Der Raum für die Kapitel 9 und 10 hätte für eine detailliertere Behandlung der Grundlagen genutzt werden können.

Dieses Buch ist eine wertvolle Informationsquelle für Forscher, die sich mit AIMD beschäftigen, sowie für Studierende, die sich für theoretische Physik und Chemie interessieren. Die Darstellung der Materie ist umfassend, aber gelegentlich sind zusätzliche Quellen erforderlich, um notwendiges Hintergrundwissen zu erhalten.

*Saman Alavi*

University of Ottawa und National Research Council,  
Ottawa (Kanada)

DOI: 10.1002/ange.200904748