

## 3.8 Molekulare Dynamik

In den letzten 5 Jahrzehnten wurden direkte numerische Simulationen zur statistischen Auswertung von Vielteilchensystemen immer wichtiger. So lassen sich Phasenübergänge, aber auch makroskopische Materialparameter aus “first principles” berechnen. In der statistischen Physik hat man es allerdings normalerweise mit sehr vielen Teilchen in der Größenordnung  $10^{23}$  zu tun, was wohl für immer jenseits aller numerischen Möglichkeiten bleiben dürfte. War “viel” in den ersten Arbeiten\* noch deutlich unter 1000, so sind heutzutage Teilchenzahlen von einigen Millionen realisierbar.

\*z.B. A. Rahman, Phys. Rev. 136, A405 (1964)

# Bewegungsgleichungen (2D), Klassische Mechanik

Lennard-Jones-Potential (12/6)

$$V(r) = 4\epsilon \left( \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) \quad (1)$$

Materialparameter  $\epsilon$ ,  $\sigma$

z.B. Argon  $\epsilon/k_B = 120$  K,  $\sigma = 3.4$  Å ( $k_B =$  Boltzmann-Konstante).

Skalierung

$$r = \sigma \tilde{r}, \quad t = \sigma \sqrt{m/\epsilon} \tilde{t}$$

$2N$  dimensionslose Bewegungsgleichungen (Tilden weglassen)

$$\ddot{x}_i = 24 \sum_{j \neq i}^N f(r_{ij}) (x_i - x_j), \quad \ddot{y}_i = 24 \sum_{j \neq i}^N f(r_{ij}) (y_i - y_j) \quad (2)$$

mit

$$f(r) = 2r^{-14} - r^{-8} \quad (3)$$

und Abstand  $r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2}$ .

Lennard-Jones-Potential (skaliert)

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

besitzt Minimum bei  $r_0 = 2^{1/6} \approx 1.12$ , mit  $U(r_0) = -1$   
skalierte Gesamtenergie (innere Energie)

$$E = E_G + U_G \quad (5)$$

ist Erhaltungsgröße (keine äußeren Kräfte). kinetische Energie

$$E_G = \frac{1}{2} \sum_i^N (\dot{\vec{r}}_i)^2 , \quad (6)$$

potentielle innere Energie

$$U_G = \sum_{j>i}^N U(r_{ij}) . \quad (7)$$

## Randbedingungen

hier: "feste Ränder", elastischer Stoß mit Wand

Ergibt sich neue Teilchenposition  $x_i, y_i$  außerhalb von  $L$ , z.B.  $x_i > L$ , dann

$$x_i \rightarrow 2L - x_i, \quad \dot{x}_i \rightarrow -\dot{x}_i$$

etc.

## Mikrokanonisches und kanonisches Ensemble

– Makroskopischen Zustandsvariablen:  $E, V, N$ .

– Konstante der Bewegung, durch System, bzw. Anfangsbedingungen einstellbar.

– Mikrokanonisches Ensemble

Temperatur aus Gleichverteilungssatz:

$$\frac{f}{2} k_B T = E_G \quad (8)$$

mit  $f$  als Anzahl der mechanischen Freiheitsgrade. Skaliert

$$\tilde{T} = E_G/N . \quad (9)$$

Kanonisches Ensemble: Gebe  $T$  vor,  $E$  stellte sich ein.

– Phasenübergänge, materialabh. Größen

Nach bestimmter Anzahl von Zeitschritten wird Geschwindigkeit mit

$$\sqrt{T_s/T}$$

skaliert, mit  $T_s$  als vorgegebener Solltemperatur (Wärmebad).

Andere Möglichkeit: Einführung von geschwindigkeitsabhängigen Dämpfung

$$-\gamma(T) \dot{\vec{r}}_i$$

mit

$$\gamma(T) = \gamma_0 \left(1 - \frac{T_s}{T}\right), \quad (10)$$

$T$  gegen  $T_s$  mit  $\exp(-2\gamma_0 t)$  (Übungen). Jedes Teilchen unmittelbar in Kontakt mit Wärmebad.

## Algorithmus

Integration durch symplektisches Verfahren. Mit den Geschwindigkeiten  $(u, v) = (\dot{x}, \dot{y})$  erhält man System von  $4N$  DGLs 1. Ordnung:

$$\begin{aligned}\dot{u}_i &= 24 \sum_{j \neq i}^N f(r_{ij}) (x_i - x_j) - \gamma(T) u_i \\ \dot{x}_i &= u_i \\ \dot{v}_i &= 24 \sum_{j \neq i}^N f(r_{ij}) (y_i - y_j) - \gamma(T) v_i \\ \dot{y}_i &= v_i\end{aligned}\tag{11}$$

Iterationsschema:

$$u_i^{(n+1)} = u_i^{(n)} + \left[ 24 \sum_{j \neq i}^N f(r_{ij}^{(n)}) \left( x_i^{(n)} - x_j^{(n)} \right) - \gamma(T) u_i^{(n)} \right] \Delta t$$

$$x_i^{(n+1)} = x_i^{(n)} + u_i^{(n+1)} \Delta t$$

$$v_i^{(n+1)} = v_i^{(n)} + \left[ 24 \sum_{j \neq i}^N f(r_{ij}^{(n)}) \left( y_i^{(n)} - y_j^{(n)} \right) - \gamma(T) v_i^{(n)} \right] \Delta t$$

$$y_i^{(n+1)} = y_i^{(n)} + v_i^{(n+1)} \Delta t \tag{12}$$

## Optimierung

- Für jedes Teilchen Summe über alle anderen Teilchen.
  - $N(N - 1)$  Potentialauswertungen je Zeitschritt.
  - Optimierung: nur Summe über Teilchen in Umgebung  $r \leq r_m$
  - Lennard-Jones-Potential  $\sim 1/r^6$ ,  $r_m \approx 4r_0$ . ( $U(r_m) \approx -0.0005$ )
  - Aber: man muss für jedes Teilchen die Nachbarn kennen.
  - Zweidimensionales Feld  $NB(N, Nmax+1)$ . Erster Index von  $NB$  bezieht sich auf das Teilchen, zweiter listet Nachbarn auf.  $NB(k, 1) =$  Anzahl der Nachbarn von Teilchen  $k$ .
- Beispiel: für  $NB(k, 1)=5$ , besitzt Teilchen  $k$  fünf Nachbarn mit  $r \leq r_m$ , deren Nummern in  $NB(k, 2)$  bis  $NB(k, 6)$  stehen.
- Nachbarschaftsfeld muss immer wieder auf neuesten Stand gebracht werden.
  - Vorteil: nicht bei jedem Zeitschritt

## Anfangsbedingungen

- $2N$  Teilchenpositionen und  $2N$  Geschwindigkeiten bei  $t = 0$ .
- Anordnung auf Quadratgitter mit Abstand  $r_0$ .
- Geschwindigkeiten in der Nähe des Gleichgewichts, Maxwell-Boltzmann-Verteilung.
- Box-Muller-Methode:

$$u(0) = \sqrt{-2T \ln(1 - \xi_1)} \cos(2\pi\xi_2),$$

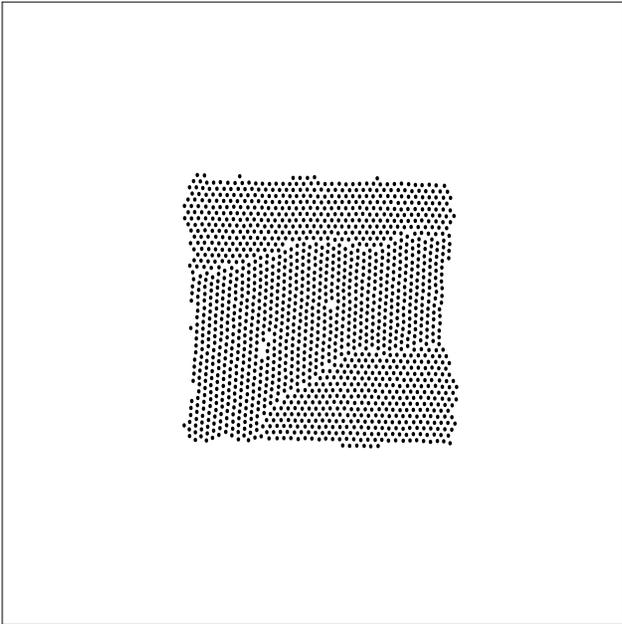
$$v(0) = \sqrt{-2T \ln(1 - \xi_1)} \sin(2\pi\xi_2)$$

mit den beiden unabhängigen, gleichverteilten Zufallszahlen  $\xi_1, \xi_2$  in  $[0,1)$ .

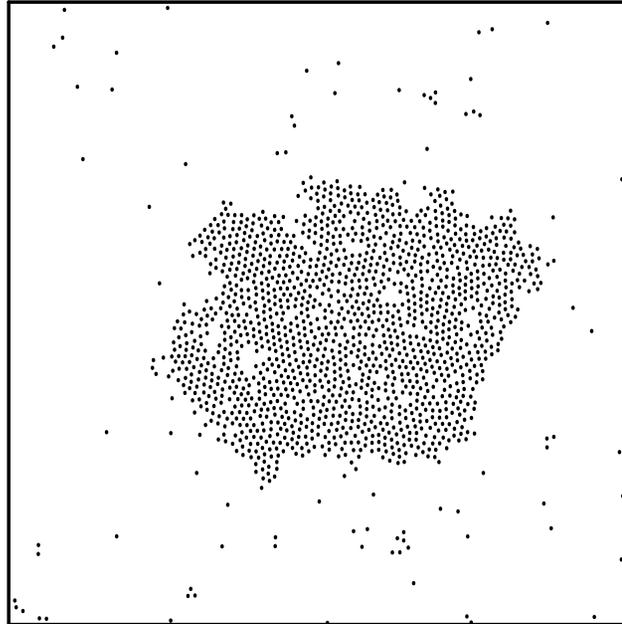
# Auswertung

## Konfigurationen im Ortsraum

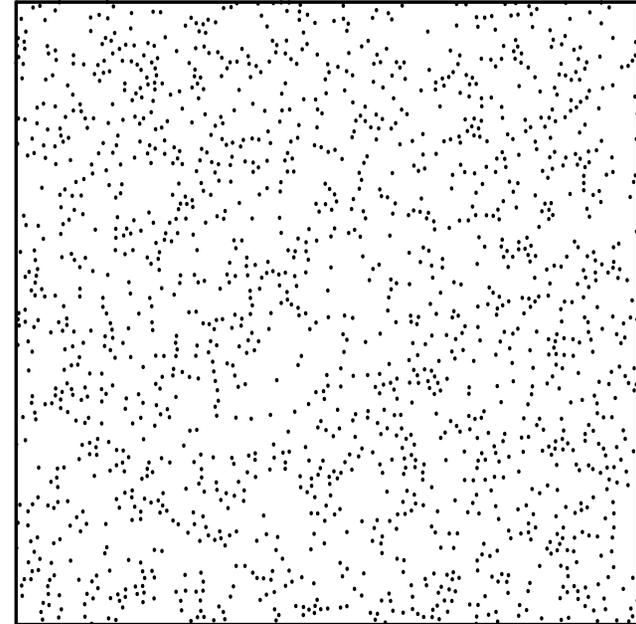
$T = 0.12$ , fest



$T = 0.44$ , fluessig



$T = 1.25$ , gasfoermig



*Konfigurationen von 1600 Teilchen für verschiedene Temperaturen, jeweils nach  $t = 200$ .*

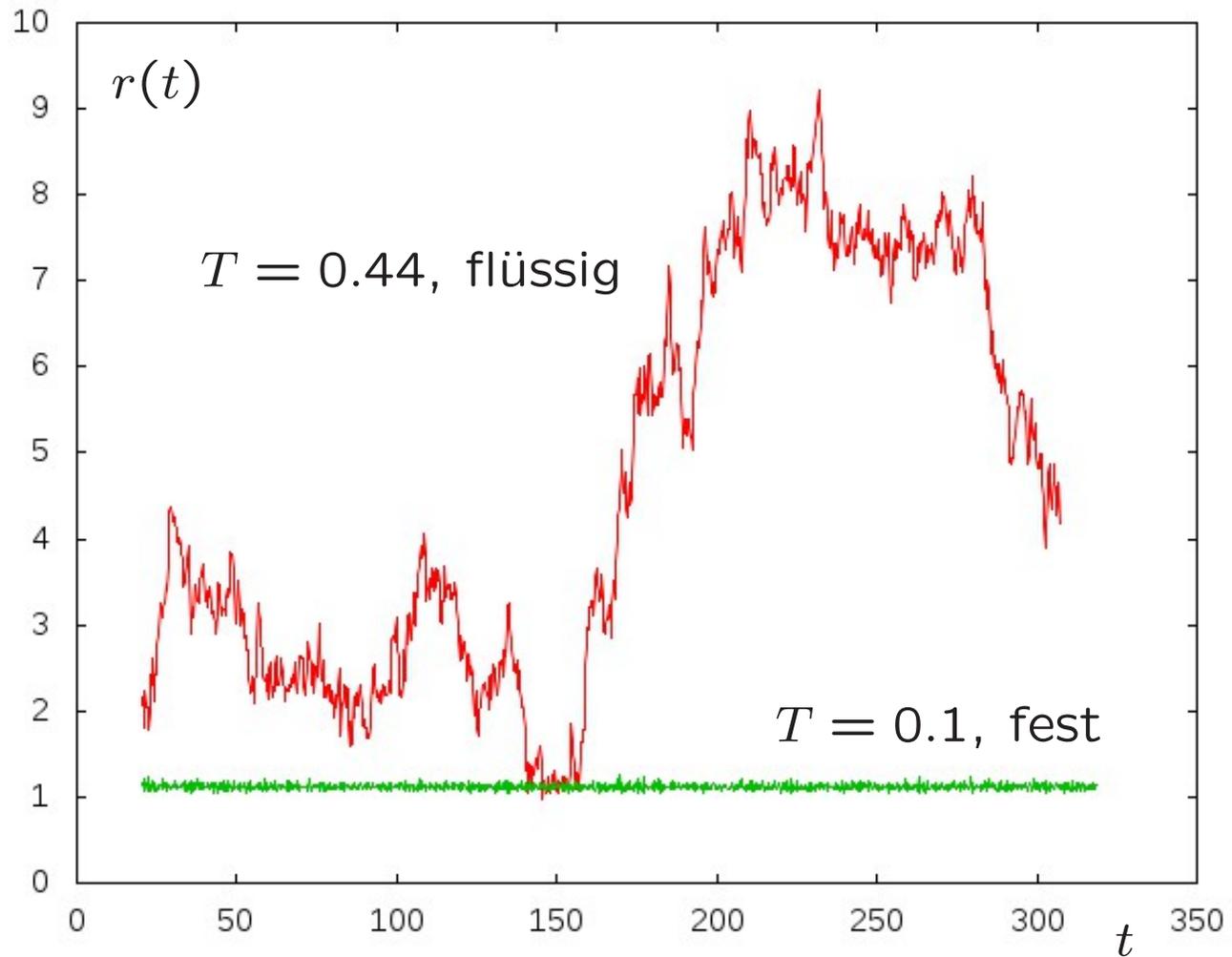
- Gasförmiger Zustand unterscheidet sich deutlich
- Unterschied zwischen “flüssig” und “fest”: Bei “fest” ändern sich Teilchenpositionen kaum.

Mittelung über Abstände aller Teilchen ergibt

$$\langle r^2 \rangle = D t$$

im flüssigen Zustand.

Im festen Zustand wird die Diffusionskonstante  $D$  null.



*Abstand zweier anfangs benachbarter Teilchen über der Zeit.*

## Paarverteilungsfunktion

Paarverteilungsfunktion  $g(r)$  ist Wahrscheinlichkeit, im Abstand  $r$  eines Teilchens ein weiteres Teilchen in Kugelschale mit Volumen  $4\pi r^2 dr$  zu finden (3D).

2D: aus Kugelschale wird Ring mit Fläche  $2\pi r dr$ .

Sei  $n(r)$  die Anzahl der Teilchen auf Ring  $[r, r + \Delta r]$ ,

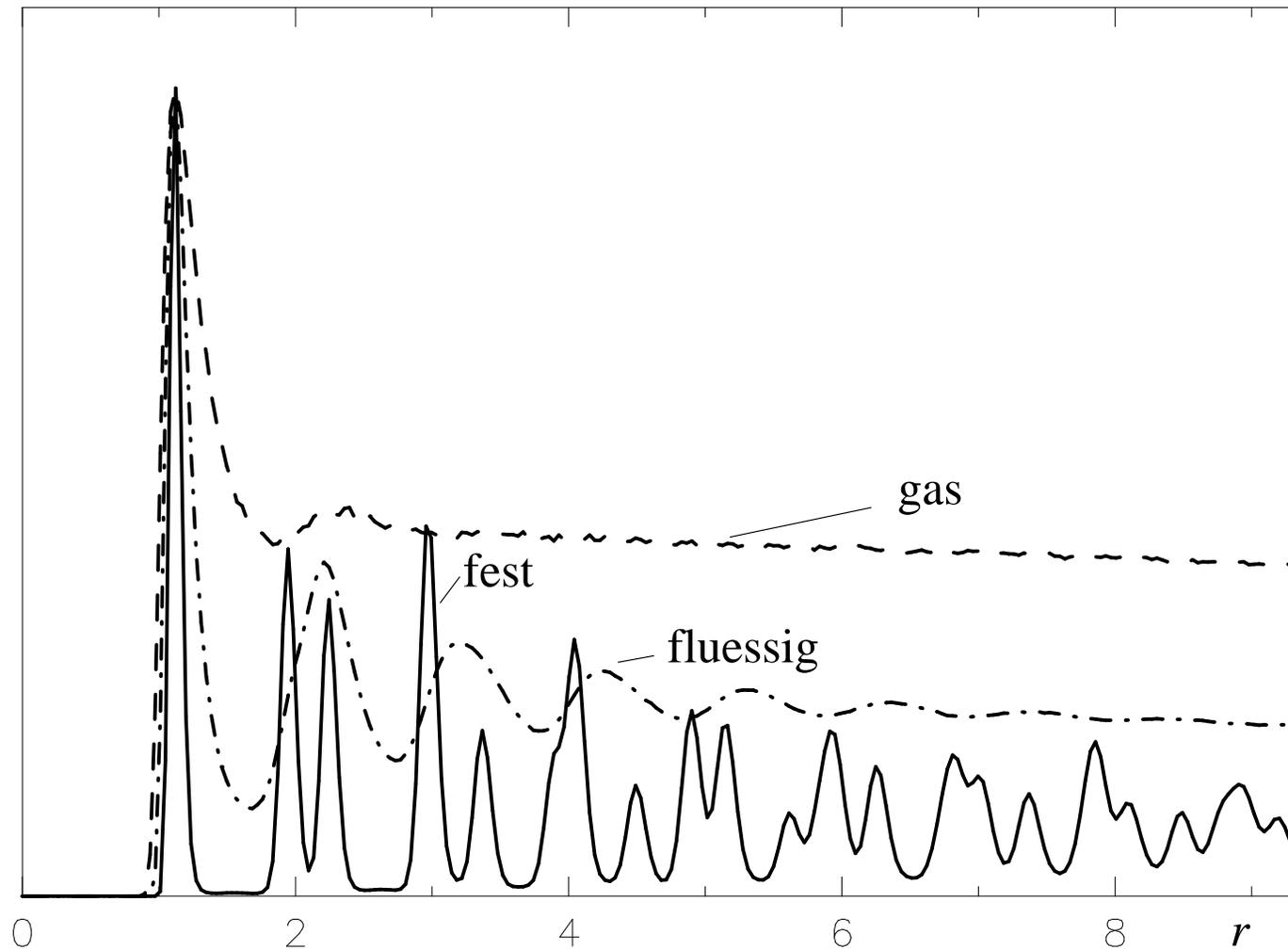
$$n(r) = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \Theta(r_{ij} - r) \Theta(r + \Delta r - r_{ij}) , \quad (13)$$

mit  $\Theta$  als Stufenfunktion. Dann ist  $g(r)$ :

$$g(r) 2\pi r \Delta r = \frac{2}{N(N-1)} n(r) . \quad (14)$$

$n(r)$  aus Histogramm. Zähle die Teilchen ab, die auf Ring mit Radius zwischen  $r$  und  $r + \Delta r$ .

Mittelung von (13) über eine bestimmte Zeit (Zeitmittel = Scharmittel).



*Skalierte Paarverteilungsfunktionen für die drei verschiedenen Temperaturen aus vor-  
 voriger Abb. Deutlich ist der Übergang von einer Fernordnung (fest) über Nahordnung  
 (flüssig) zu reiner Abstoßung (gasförmig) zu erkennen. Durchgezogen: fest, punkt-  
 strichliert: flüssig, strichliert: gasförmig.*

## Spezifische Wärme

Definition der spezifischen Wärme (konstantes Volumen):

$$c_v = \frac{dE}{dT} \quad (15)$$

mit  $E$  als Gesamtenergie (5).

– verschiedene Möglichkeiten,  $c_v$  aus MD-Simulationen zu berechnen.

– Für ein kanonisches Ensemble

$$c_v = \frac{1}{k_b T^2} \text{Var}(E)$$

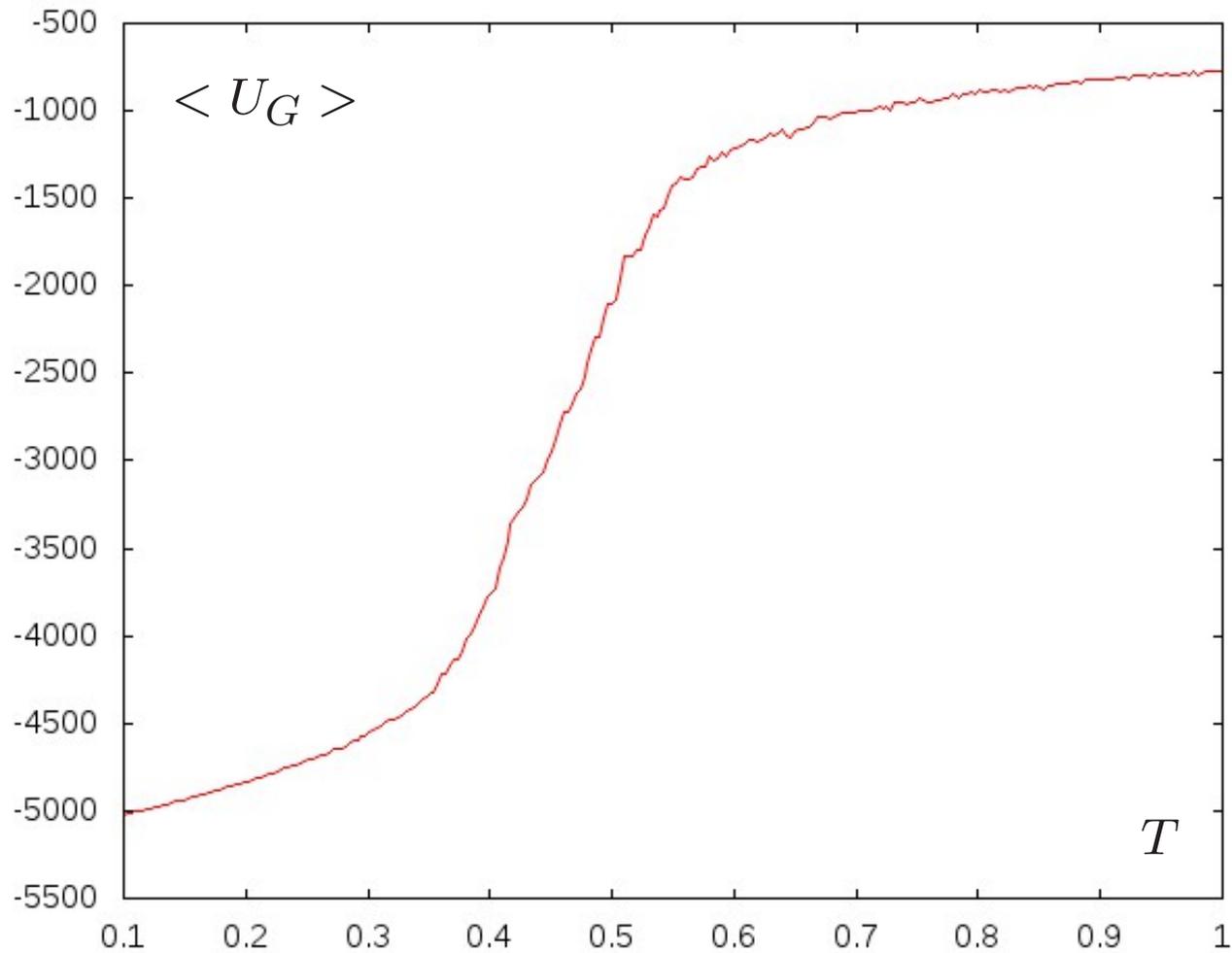
mit  $\text{Var}(E) = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$  und  $\langle .. \rangle$  als Schar- oder Zeitmittel.

– Problem:  $E$  ist Erhaltungsgröße und damit  $\text{Var}(E) = 0$

– Ausweg: Man setzt für kinetische Energie in (5)  $E_G = NT$  ein und erhält

$$c_v = N + \frac{dU_G}{dT} . \quad (16)$$

$U_G(T)$  leicht aus MD-Simulation berechenbar



*Innere Energie  $U_G$  über  $T$ , jeweils gemittelt über einen Zeitraum von  $\Delta t = 100$ . In der Nähe eines Phasenüberganges ändert sich  $U_G$  stark. Simulation mit  $N = 1600$ .*