

Molekulardynamik-Simulationen

von
Markus Baur ¹

13. Juli 2006

¹markus.baur@physik.lmu.de

I Einleitung: Ziel und Notwendigkeit von Computersimulationen

Das Ziel von Computersimulationen in der statistischen Physik ist es, aus bekannten mikroskopischen Wechselwirkungen, die man in die Simulation hineinsteckt mehr über das makroskopische Verhalten von Systemen zu lernen.

Die Problematik ist, daß makroskopische Körper und auch bereits geringste Mengen von Gas Anzahlen von Teilchen in der Größenordnung von 10^{23} enthalten, die bei klassischen Paarwechselwirkungen alle mit allen anderen wechselwirken. Es handelt sich also um eine Anzahl von Gleichungen von der Größenordnung $(10^{23})^2 = 10^{46}$. Vielteilchenprobleme sind nicht nur *analytisch* unlösbar, nein, es ist auch utopisch zu glauben, man könnte so viele Gleichungen jemals *numerisch* handhaben. Man muß sich also auf kleinere Teilsysteme beschränken und diese simulieren, um unter Umständen Vorhersagen über das Verhalten der aus diesen aufgebauten makroskopischen Systeme machen zu können. Ein Problem ist natürlich, daß so ein Zustandsraum eines Systems nur stichprobenartig abgetastet, nicht aber vollständig abgedeckt werden kann.

Ein Vorteil von Simulationen ist, daß im Gegensatz zum Experiment alle Anfangswerte, also der exakte mikroskopische Anfangszustand des Systems kontrollierbar ist. Das ist in der Realität nicht nur prinzipiell unmöglich (wegen der quantenmechanischen Unschärferelation), sondern auch praktisch nicht durchführbar.

Erreichbare Ziele von Computersimulationen sind also

- Verständnis und Interpretation von experimentellen Ergebnissen,
- Qualitative und quantitative Voraussagen von experimentellen Ergebnissen,
- Interpolation/Extrapolation von experimentellen Daten in Bereiche, die im Labor nur schwer zu erreichen sind.

Man erhält jedoch nur ein Modell der Wirklichkeit und kann kaum sicher sein, daß tatsächlich alle relevanten Aspekte berücksichtigt wurden.

II Grundlagen

II.1 Molekülpotentiale

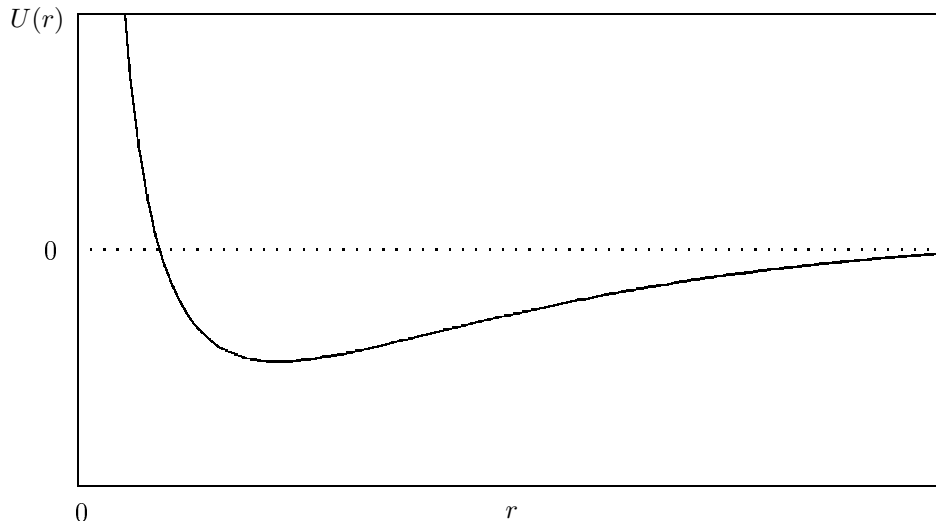
In diesem Abschnitt soll kurz eine Auswahl der Potentiale vorgestellt werden, die zur Modellierung der Eigenschaften verschiedener Atom- bzw. Molekülensembles benutzt werden. Dabei sind die Potentiale der Reihe nach jeweils immer stärkere Vereinfachungen. Am Ende dieses Abschnitts kann man durch den Vergleich der Potentiale entscheiden, welches für die Molekulardynamik-Simulation das geeignetste ist.

1.) BORN-MAYER-Potential

Das BORN-MAYER-Potential soll hier eher der Vollständigkeit wegen angegeben werden. Es wird zur Modellierung ionischer Wechselwirkungen, also insbesondere bei Kristallen verwendet.

$$U(r) = \frac{A}{r} - B e^{-r/\sigma}$$

Der zu $\frac{1}{r}$ proportionale Term stellt mit $A = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0}$ das bekannte COULOMB-Potential dar. Der exponentielle Anteil modelliert die Abstoßung zweier Ionen sehr gut für den Fall, daß sich die Elektronenverteilungen nur wenig überlappen, was bei einem Kristall im Gleichgewicht gegeben ist. Die Konstante $B (> 0)$ ist ein Maß für die Stärke der abstossenden Wechselwirkung, $\sigma (> 0)$ für ihre Reichweite.



Die obige Darstellung des BORN-MAYER-Potentials sei beispielhaft gegeben. Die folgenden Potentiale haben im wesentlichen denselben Verlauf.

2.) MORSE-Potential

Dieses Potential hat die Form

$$U(r) = c \left(1 - e^{-\beta(r-R_0)} \right)^2 .$$

Dabei ist R_0 die Stelle des Potentialminimums, $c = \lim_{r \rightarrow \infty} U(r)$, und β ein Parameter zur Anpassung der Stärke der Abstoßung. Vor allem für den anziehenden Teil ($r > R_0$) ist dieses Potential eine gute Approximation.

Eine bessere Näherung für den abstoßenden Teil ($r \rightarrow 0$) jedoch ist das

3.) MOLIER-Potential

welches die folgende Form hat:

$$U(r) = \frac{A}{r} \left(0,35 e^{-0,3r/B} + 0,55 e^{-1,2r/B} + 0,1 e^{-6r/B} \right) ,$$

mit den Parametern $A > 0$ und $B > 0$. Diesem Potential sieht man schon an, daß es empirisch gewonnen wurde. Setzt man den abstoßenden Anteil des MOLIER-Potentials und den anziehenden Anteil des MORSE-Potentials stetig zusammen¹, so würde sich eine optimale Beschreibung für Potentiale einfacher Moleküle ergeben.

Betrachtet man den numerischen Aufwand, der notwendig ist, um die Ableitung einer solchen zusammengesetzten Funktion zu berechnen, so erkennt man schnell, daß man zu weiter vereinfachten Potentialen übergehen muß, die leichter zu differenzieren sind. So zum Beispiel das folgende.

4.) LENNARD-JONES-Potential

Dieses ist das am häufigsten verwendete Potential:

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

Dabei sind ε und σ materialabhängige Parameter für die Bindungsenergie bzw. die Teilchengröße. Das Potential ist aus zwei Summanden zusammengesetzt, wovon der Term proportional zu r^{-12}

¹Eigtl. so, daß $U(r)$ und $\frac{dU}{dr} (= -F)$ beide stetig sind.

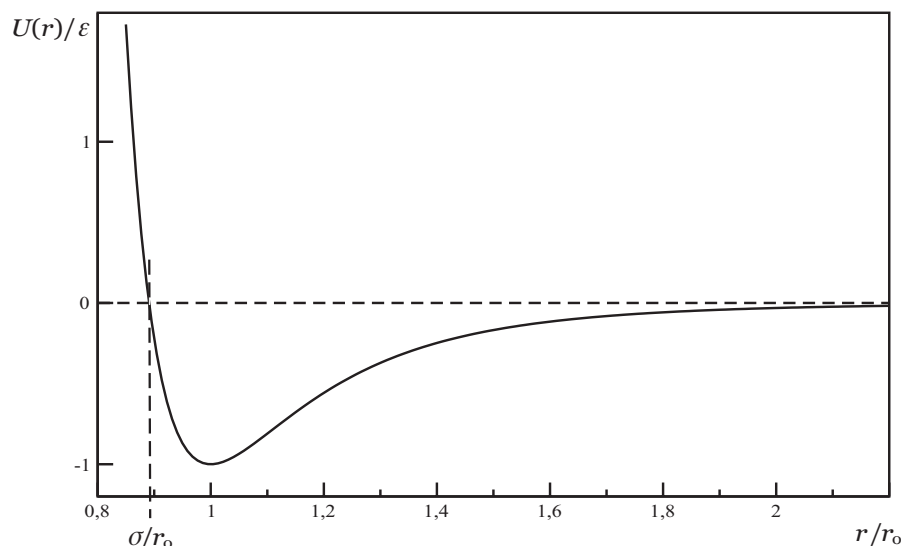


Abbildung 1: LENNARD-JONES-Potential

starke Repulsion bewirkt (positives Vorzeichen) und derjenige proportional zu $-r^{-6}$ Attraktion (negatives Vorzeichen). Dieser anziehende Anteil ist besser bekannt als VAN-DER-WAALS- oder LONDON-Wechselwirkung. Diese kann quantenmechanisch exakt aus den Fluktuationen des Dipolmoments der Ladungsverteilungen von Atomen abgeleitet werden. Der abstoßende Anteil des Potentials ist hingegen empirisch gewonnen. Es gibt im wesentlichen folgende drei Aspekte für die Wahl des r^{-12} -Terms:

1. PAULI-Prinzip: Teilchen kommen sich nicht beliebig nahe, sondern stoßen sich bei einer relativen scharfen Grenze für den Abstand stark ab.²
2. Das so gewählte Potential reproduziert experimentelle Daten sehr gut.
3. Bei der analytischen Behandlung des LENNARD-JONES-Potentials erkennt man so leicht die Bedeutung der Parameter, weil der zu r^{-12} proportionale Term in gewissem Sinne gut zum VAN-DER-WAALS-Term (proportional zu r^{-6}) paßt (s.u.).

Mit dem LENNARD-JONES-Potential lassen sich beispielsweise Edelgase (Argon, Neon, etc.) und deren Kristallisation bei sehr tiefen Temperaturen gut modellieren und bestätigen, oder auch das reale oder VAN-DER-WAALS-Gas und seine Eigenschaften ableiten.

Nun zu zwei kurzen Rechnungen zum LENNARD-JONES-Potential, die die günstige Wahl des r^{-12} -Terms sowie die Bedeutung der Parameter σ und ε verdeutlichen:

1. Nullstelle des Potentials (übersteigt die Energie des Systems diesen Wert, so kann es nicht gebunden sein):

$$\begin{aligned}
 U(r) \stackrel{!}{=} 0 &\iff \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 = 0 \iff \frac{\sigma^{12} - \sigma^6 r^6}{r^{12}} \\
 &\iff \sigma^6 - r^6 = 0 \iff \boxed{r = \sigma}.
 \end{aligned}$$

Wobei man diese Nullstelle des Terms bereits ohne Rechnung erkennen könnte.

²Man spricht bei einer solchen Wechselwirkung auch von einer *Ausschlußwechselwirkung*, weil das Volumen eines Teilchens diesen Teil des Raums für andere Teilchen ausschließt.

2. Minimum R_0 des Potentials:

$$\begin{aligned} \frac{dU(r)}{dr} &= 4\varepsilon \left[\frac{6\sigma^6}{r^7} - \frac{12\sigma^{12}}{r^{13}} \right] \stackrel{!}{=} 0 \\ \Leftrightarrow \frac{6\sigma^6 r^6 - 12\sigma^{12}}{r^{13}} &= 0 \quad | \cdot r^{13} \\ \Leftrightarrow r^6 - 2\sigma^6 &= 0 \Rightarrow \boxed{R_0 = \sqrt[6]{2} \sigma}, \\ \Rightarrow U(\sqrt[6]{2} \sigma) &= 4\varepsilon \left[\frac{\sigma^{12}}{4\sigma^{12}} - \frac{\sigma^6}{2\sigma^6} \right] = 4\varepsilon \left[\frac{1}{4} - \frac{1}{2} \right] = \boxed{-\varepsilon}. \end{aligned}$$

5.) SUTHERLAND-Potential

Das SUTHERLAND-Potential berücksichtigt ebenfalls anziehende Wechselwirkungen zwischen den Teilchen. Ist der minimal mögliche Abstand von $r = \sigma$ erreicht, so verhalten sich die Teilchen wie harte Kugeln (s.u.).

$$U(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma, \\ -c \cdot r^{-\mu}, & r > \sigma, \text{ mit } c > 0, \mu > 0. \end{cases}$$

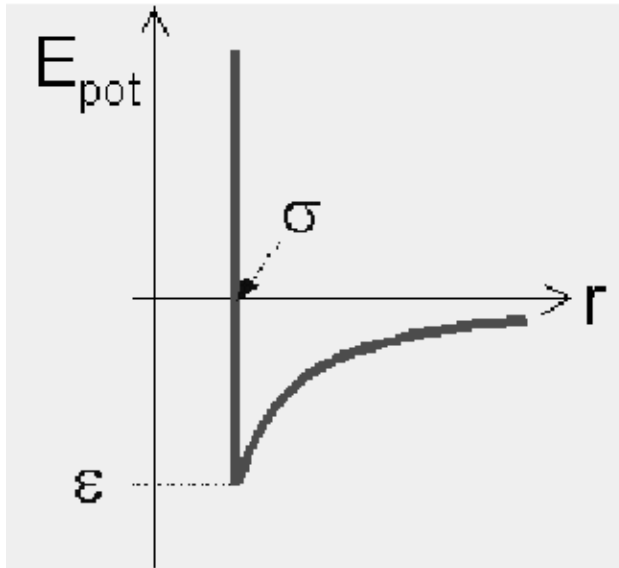


Abbildung 2: SUTHERLAND-Potential

6.) Potential harter Kugeln

Dieses Potential stellt eine grobe Näherung der zuvor vorgestellten LENNARD-JONES-Potentials dar und beschreibt vor allem den Anteil der Ausschlußwechselwirkung sehr extrem:

$$U(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma, \\ -c, & r > \sigma, \text{ mit } c > 0. \end{cases}$$

Hierbei werden die Teilchen eines Gases quasi als extrem harte Billiardkugeln mit Radius R_0 modelliert: Die Teilchen erfahren untereinander keinerlei Anziehung (konstante potentielle Energie $-c$ der Teilchen). Wenn sie zusammenstoßen, so werden sie voll elastisch, d.h. ohne Verformung oder Energieverluste reflektiert, ohne daß ein Teilchen auch nur ein wenig in das exkludierte³ Volumen des anderen Teilchens vordringen könnte. Für $(R_0 =) \sigma \rightarrow 0$ spricht man vom *idealen Gas*, da dann das durch die Teilchen ausgeschlossene Volumen verschwindet. Man erhält punktförmige Teilchen ohne Wechselwirkung untereinander außer voll elastischen Stößen mit sich und

³d.h. ausgeschlossene

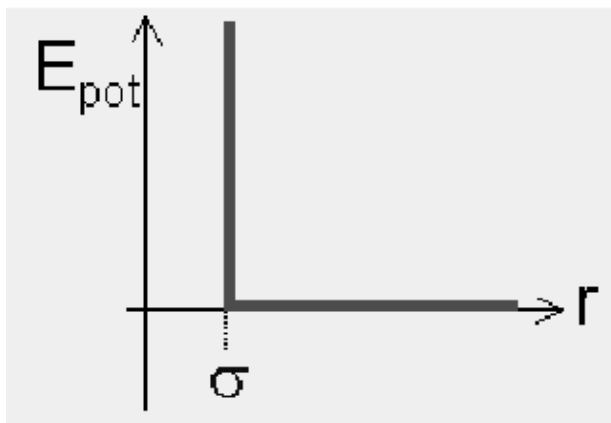


Abbildung 3: Potential harter Kugeln

der Wand.

Nachteil der Modellierung mit diesem Potential ist jedoch, daß bei der Simulation eines Kristalls folgendes vorkommen kann: Die Trajektorie eines mit hoher Geschwindigkeit auf den Kristall auftreffenden Teilchens verläuft ohne eine Kollision durch den gesamten Kristall. Das ist natürlich unrealistisch, weil wirkliche Moleküle eben nicht nur über Stöße wechselwirken, sondern auch über endliche Distanzen hinweg.

II.2 Paarkorrelationsfunktion

Zunächst betrachte man die aus der Statistik bekannte Varianz einer Zufallsgröße x ,

$$\text{var}(x) = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 .$$

Diese kann man als Spezialfall der Kovarianz zweier Zufallsgrößen x und y für den Fall $x = y$ ansehen,

$$\text{cov}(x, y) = \langle xy \rangle - \langle x \rangle \langle y \rangle .$$

Die Kovarianz ist ein Maß dafür, wie stark x und y korreliert sind. Sind x und y kontinuierliche Zufallsgrößen mit den Wahrscheinlichkeitsdichten $p_x(x)$ und $p_y(y)$ sowie der Wahrscheinlichkeitsdichte des Produkts $p_{xy}(xy)$, so kann man die Kovarianz wie folgt umschreiben:

$$\text{cov}(x, y) = \int xy p_{xy}(xy) d(xy) - \int x p_x(x) dx \int y p_y(y) dy .$$

Die *Korrelationsfunktion* $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ einer physikalischen Größe X mit (ortsabhängiger) Dichte $x(\mathbf{r})$ kann man nun so definieren [1]:

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \langle x(\mathbf{r}_1)x(\mathbf{r}_2) \rangle - \langle x(\mathbf{r}_1) \rangle \langle x(\mathbf{r}_2) \rangle . \quad (1)$$

Diese Funktionen ermöglichen Einblicke in das Verhalten thermodynamischer Systeme in ihren kritischen Bereichen, also in den Bereichen, in denen Phasenübergänge auftreten. Oft ist es ausreichend, bestimmte Korrelationsfunktionen bis zu einer niedrigen Ordnung (d.h. Paarkorrelationen oder Korrelationen zwischen drei, vier, etc. Teilchen in Gruppen) zu kennen, um die Zustandsgleichung durch sie auszudrücken und zu berechnen.

Existiert *keine Korrelation* der Größe X zwischen dem Ort \mathbf{r}_1 und \mathbf{r}_2 , so gilt $\text{cov}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0 \iff g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0$. Ist die Größe X *räumlich homogen*, so gilt

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = g(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = g(r) ,$$

d.h. g hängt nicht mehr von der Wahl eines bestimmten Ortes ab (o.B.d.A. $\mathbf{r}_1 = 0$), sondern nur noch vom skalaren Abstand $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$.

Im folgenden interessiert vor allem die *Paarkorrelationsfunktion*. Bei dieser ist die Größe X die Teilchenzahl N und es gilt: $x(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})$ mit der Teilchendichte $\rho(\mathbf{r})$ am Ort \mathbf{r} . Bei räumlicher Homogenität

weist $g(r)$ üblicherweise oszillatorisches Verhalten auf. Mit wachsendem Abstand r werden die Korrelationen immer schwächer.

Mit Hilfe der im folgenden definierten Dichte-Dichte-Autokorrelationsfunktion $G(\mathbf{r})$ kann man $g(r)$ auch anders ausdrücken. Für $G(\mathbf{r})$ kann man zeigen (siehe [2], S. 97f):

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}) &:= \frac{1}{N} \int \langle \rho(\mathbf{r}' + \mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') \rangle d\mathbf{r}' = \frac{1}{N} \left\langle \int \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^N \delta(\mathbf{r}' + \mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) d\mathbf{r}' \right\rangle + \delta(\mathbf{r}) = \\ &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^N \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i) \right\rangle + \delta(\mathbf{r}) = \rho g(\mathbf{r}) + \delta(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

Löst man nun nach $g(\mathbf{r})$ auf (unter Vernachlässigung des Terms $\delta(\mathbf{r})$, der nur den Fall $i = j$ repräsentiert), so erhält man die folgende Darstellung:

$$\boxed{g(\mathbf{r}) = \frac{\frac{1}{N} \int \langle \rho(\mathbf{r}' + \mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') \rangle d\mathbf{r}'}{\rho}}. \quad (2)$$

Daß Gleichung (2) tatsächlich identisch ist mit Gleichung (1) ist nicht ganz leicht zu zeigen. Hierzu sei nochmals auf [2], S. 97f sowie auf [3], S. 36f verwiesen. Zusammenfassend kann man sagen:

$g(r)$ entspricht der über alle Teilchen gemittelten lokalen Dichte, bezogen auf die mittlere Dichte.

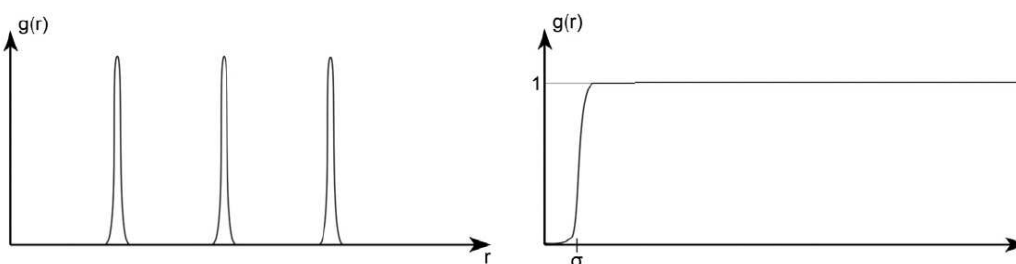


Abbildung 4: Links $g(r)$ für einen Festkörper, rechts für ein Gas, schematisch

Bei geringen Temperaturen (Festkörper) befinden sich die Teilchen an mehr oder weniger festen Orten. Die Paarkorrelation $g(r)$ zeigt somit deutliche Spitzen für die nächsten und weiteren Nachbarn (Nah- und Fernordnung, s. Abb. 4, links), während sie für die Mehrzahl aller Orte verschwindet. Für die flüssige Phase bleibt nur die Nahordnung erhalten (s. Abb. 5). In der Gasphase bestehen weder Nah- noch Fernordnung (s. Abb. 4, rechts).

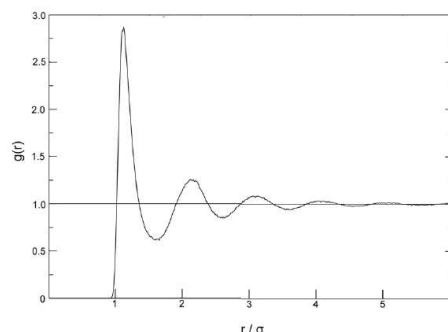


Abbildung 5: $g(r)$ für das Edelgas Argon aus einer 3D Simulation

Die Bedeutung der ortsabhängigen Paarkorrelation $g(\mathbf{r})$ liegt auch darin, daß sie die FOURIER-Transformation des Strukturfaktors $S(\mathbf{k})$ ist, wobei \mathbf{k} ein reziproker Vektor (d.h. ein Vektor im FOURIER-Raum) ist:

$$g(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3 \rho} \int e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} (S(\mathbf{k}) - 1) d\mathbf{k} \quad \text{bzw.}$$

$$S(\mathbf{k}) = 1 + (2\pi)^3 \rho \delta(\mathbf{k}) + \rho \int e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} (g(\mathbf{r}) - 1) d\mathbf{r} .$$

Das Besondere daran ist, daß $S(\mathbf{k})$ experimentell zugänglich ist, nämlich durch Streuexperimente, bei denen genau diese Größe gemessen wird. Vergleiche dazu Kapitel 2 aus [4] zur RÖNTGEN-Strukturanalyse nach LAUE. hier wird der Strukturfaktor F_{hkl} genannt. Bei anderen Streumethoden zur Strukturbestimmung, z.B. RAMAN- oder Neutronenstreuung erhält man ebenfalls die Strukturfaktoren.

Außer in der statistischen Physik eignet sich die Paarkorrelationsfunktion auch in der Kosmologie zur Beschreibung der räumlichen Verteilung von Galaxien (siehe [5]) sowie in der Biologie bzw. Forstwirtschaft zur Untersuchung der Abstandsverteilung von Bäumen in Wäldern (siehe [6]).

III Molekulardynamik mit MolDyn und 2D-Thermodynamik

Die folgenden Betrachtungen beziehen sich alle auf das Programm MolDyn⁴. Dieses simuliert die Dynamik eines Edelgasensembles mit bis zu 250 Teilchen, jedoch in 2-dimensionaler Anordnung. Daher müssen viele der aus der Thermodynamik in drei Dimensionen bekannten Betrachtungen und Formeln im folgenden auf zwei Dimensionen übertragen werden.

Für die Wechselwirkung zwischen den Atomen wird das LENNARD-JONES-Potential verwendet, da es numerisch vergleichsweise leicht handzuhaben ist (siehe oben aufgeführte Vorteile) und die experimentellen Daten sehr gut reproduziert.

III.1 Grundlagen der Simulation

III.1.1 MAXWELL-Verteilungsfunktion in 2D

Die MAXWELL-Verteilungsfunktion für ein ideales Gas im thermischen Gleichgewicht bei der Temperatur T in lautet in drei Dimensionen:

$$f_{3D}(v) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{kT}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) ,$$

dabei ist $v = |\mathbf{v}|$ der Geschwindigkeitsbetrag eines Teilchens und m seine Masse. Die Verteilung gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit $f(v) dv$ sich ein Teilchen im Geschwindigkeitsintervall $v + dv$ befindet. Für ein solches Gas in zwei Dimensionen gilt jedoch folgende Verteilung:

$$f_{2D}(v) = \frac{m}{kT} v \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) .$$

In Abbildung 6 sieht man, wie sich die Verteilungsfunktion bei steigender Temperatur ändert. Das Verhalten entspricht dem in 3D. In der Simulation wird die MAXWELL-Verteilung benutzt, um zu erkennen, ob das System das Gleichgewicht erreicht hat: Dann sollte sich eine Kurve ausgebildet haben, die die Form der Kurven aus Abbildung 6 hat.

III.1.2 Energie, Temperatur & Druck in 2D

Auch die Größen für kinetische und potentielle Energie, den Druck und die Temperatur in 2D müssen analog zu denselbigen in 3D definiert werden:

⁴Das Computerprogramm MolDyn erhielt den deutschen Hochschul-Software-Preis 1990 und darf kopiert werden. Es kann zum Beispiel unter <http://www.didaktik.physik.uni-erlangen.de/download/window.htm> heruntergeladen werden.

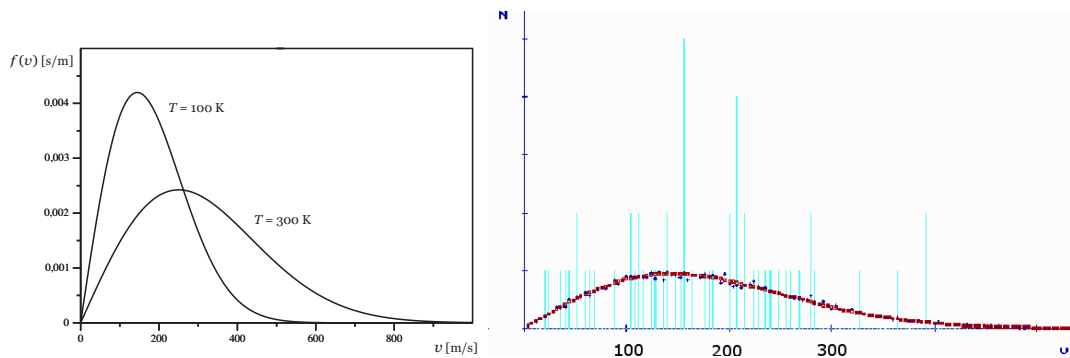


Abbildung 6: MAXWELL'sche Geschwindigkeitsverteilung. Links: Theoretische Verteilungen für zweidimensionales Argon bei verschiedenen Temperaturen. Rechts: Verteilung aus der Simulation bei 100 K.

- Mittlere **kinetische Energie** pro Teilchen:

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{1}{N} \sum_i^N \frac{1}{2} m_i v_i^2 = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle ,$$

mit $m_i = m$ für alle i und $\langle v^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_i^N v_i^2$.

- Mittlere **potentielle Energie** pro Teilchen⁵:

$$\langle E_{\text{pot}} \rangle = \frac{1}{2N} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^N U(r_{ij}) ,$$

wobei r_{ij} der Abstand des i -ten Teilchens vom j -ten Teilchen ist und $U(r)$ die verwendete Potentialfunktion ist.

- **Temperatur** läßt sich wie beim dreidimensionalen idealen Gas ausdrücken, also über

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{f}{2} kT ,$$

wobei f die Anzahl der Freiheitsgrade der Atome ist. In 3D wäre $f = 3$ und hier mit $f = 2$ gilt dann für die Temperatur:

$$T = \frac{m \langle v^2 \rangle}{2k} .$$

- Den **Druck** des Gases kann man über den *Virialsatz* berechnen. Für ein ideales Gas in 3D gilt bekanntlich $pV = NkT$. In 2D wird allerdings entspricht dem Volumen V eine Fläche A so daß gilt

$$pA = NkT .$$

Für wechselwirkende Systeme ist nun auf der rechten Seite noch das *Virial*⁶ zu ergänzen:

$$pA = NkT - \frac{1}{2N} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^N r_{ij} \left. \frac{\partial U(r)}{\partial r} \right|_{r=r_{ij}} = NkT - \frac{1}{2N} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^N F(r_{ij}) r_{ij}$$

⁵Der Faktor $\frac{1}{2}$ kommt vom Übergang von der Doppelsumme $\sum_i \sum_{i>j}$ zur Summe $\sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}$, bei der alle Paare (i, j) doppelt gezählt werden.

⁶Genauer: Den 2. Virialkoeffizienten. Siehe hierzu auch den Vortrag über Virialentwicklungen.

III.1.3 VERLET-Algorithmus

Für jedes einzelne von N Teilchen $i = 1, 2, \dots, N$ wird die NEWTON'sche Bewegungsgleichung

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i, j \\ i \neq j}}^N F(r_{ij}) \mathbf{e}_{ij} \quad (3)$$

aufgestellt. Ein Summand bezeichnet die Kraft des Teilchens j auf Teilchen i , wobei \mathbf{e}_{ij} einen Einheitsvektor darstellt, der von Teilchen j auf Teilchen i zeigt. Die Kraft $F(r_{ij})$ berechnet man dabei über das gegebene LENNARD-JONES-Potential mit $F(r_{ij}) = -\frac{dU}{dr}|_{r=r_{ij}}$. Es handelt sich um Paarwechselwirkungen, d.h. Mehrteilchenwechselwirkungen treten hier nicht auf. Insgesamt ergibt sich also ein System von N gekoppelten linearen Differentialgleichungen zweiter Ordnung, das nur numerisch behandelt werden kann.

Zur Lösung wird beispielhaft nur die x -Koordinate eines beliebigen Teilchens betrachtet, da das Problem für alle Koordinaten und Teilchen identisch ist. Die Beschleunigung wird mit Hilfe symmetrischer Zeitableitungen ausgedrückt

$$\dot{x}(t) = \frac{x(t + dt/2) - x(t - dt/2)}{dt} \implies \frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{\dot{x}(t + dt/2) - \dot{x}(t - dt/2)}{dt} = \frac{x(t + dt) - x(t - dt) - 2x(t)}{dt^2}$$

und in Gl. (3) eingesetzt. Die Differentialgleichung wird somit in eine Differenzgleichung überführt, die folgendermaßen umgeformt wird

$$x(t + dt) = 2x(t) - x(t - dt) + dt^2 \frac{F_x(t)}{m} .$$

Für diesen Algorithmus müssen zunächst noch die Anfangsbedingungen vorgegeben werden. In der Simulation MolDyn setzt man dazu eine passende Anzahl von Teilchen auf die Plätze eines Quadrat- oder hexagonalen Gitters und gibt ihnen MAXWELL-verteilte Anfangsgeschwindigkeiten unter der Bedingung, daß der Gesamtimpuls des Systems verschwinden muß.

Durch Übergang zu einem endlichen Zeitschritt ($dt \rightarrow \delta t > 0$) wird aus der exakten Gleichung eine Näherungsformel, die den jeweils unbekanntem Wert $x(t + \delta t)$ aus bereits bekannten Werten berechnen läßt. Die Güte der Approximation hängt wesentlich von der Schrittweite δt ab und wird bis zur Grenze maximal möglicher Rechengenauigkeit immer besser, je kleiner δt gewählt wird.

Beim VERLET-Algorithmus fließen keine Geschwindigkeiten in die Berechnung ein. Werden dennoch Angaben über die Geschwindigkeit eines Teilchens benötigt (z.B. für die kinetische Energie), so läßt sich diese mit

$$\dot{x}(t) = \frac{x(t + \delta t) - x(t - \delta t)}{2\delta t} \quad (4)$$

abschätzen. Der Fehler ist für Ort und Beschleunigung der Teilchen von der Ordnung $(\delta t)^4$, für die Geschwindigkeit jedoch von der Ordnung $(\delta t)^2$.

Leap-Frog-Schema. Die am meisten verwendete Variation des oben beschriebenen einfachen VERLET-Verfahrens ist das *Leap-Frog-Schema*:

$$\begin{aligned} x(t + \delta t) &= x(t) + \delta t \dot{x}\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) , \\ \dot{x}\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) &= \dot{x}\left(t - \frac{1}{2}\delta t\right) + \delta t \ddot{x}(t) . \end{aligned}$$

Zusätzlich zu Ort und Beschleunigung der Teilchen zum Zeitpunkt t , wie beim original VERLET-Verfahren, wird hier noch die Geschwindigkeit nach einem halben Zeitschritt $\dot{x}(t + \frac{1}{2}\delta t)$ zur Berechnung der neuen Orte $x(t + \delta t)$ benutzt. Somit liefert auch dieser Algorithmus keine Geschwindigkeit der Teilchen zum Zeitpunkt t . Diese ist wie in Gleichung (4) abzuschätzen.

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

$$\begin{aligned} x(t + \delta t) &= x(t) + \dot{x}(t) \delta t + \frac{1}{2} \delta t^2 \ddot{x}(t) , \\ \dot{x}(t + \delta t) &= \dot{x}(t) + \delta t \ddot{x}(t) . \end{aligned}$$

Neben der Tatsache, daß man bei diesem Verfahren auch direkt die Geschwindigkeit bekommt, ist auch die Minimierung von Rundungsfehlern ein Vorteil.⁷

Zusammenfassend seien hier noch die Vor- und Nachteile des VERLET-Algorithmus aufgeführt:

Vorteile:

- Schnell
- **Geringe Langzeit-Energiedrift**
- Kurzzeitstabilität
- Zeit reversibel (NEWTON)
- Raum erhalten (HAMILTON)
- Geringer Speicherbedarf

Nachteile:

- Nicht sehr genau für große Zeitschritte
- Trajektorie nicht besonders gut

III.1.4 Randbedingungen

Aufgrund der bereits in der Einleitung beschriebenen Problematik der sehr großen Teilchenzahlen makroskopischer Systeme, gibt es zwei konträre Möglichkeiten, die Randbedingungen für eine Molekulardynamik-Simulation zu wählen:

- 1.) **Periodische Randbedingungen (PRB):** Acht virtuelle Berechnungszellen, die Kopien des beobachteten Ensembles darstellen, umgeben das tatsächliche Ensemble (Abb. 7). Bei der Berechnung der Kraft auf ein bestimmtes Teilchen wird ein Kasten gerade so gewählt, daß dieses Teilchen in der Mitte liegt. Verläßt ein Teilchen die Berechnungszelle beispielsweise links, so kommt es rechts wieder herein. Die Dichte bleibt also immer konstant. Die Berechnungsmethode PRB nähert ein unendlich ausgedehntes Teilchensystem, jedoch wird dabei für das LENNARD-JONES-Potential ein Abbruch (engl. *cut-off*) vorgenommen: Das Potential wird bei $r = \frac{L}{2}$ auf null gesetzt. L ist die Seitenlänge einer Berechnungszelle. Nachteil dieser Methode ist, daß räumliche Fluktuationen, deren Wellenlänge in der Größenordnung von oder größer als L sind dabei nicht untersucht werden können. Auch zeitliche Korrelationen sind verfälscht: Wenn eine lokale Störung mit einer Geschwindigkeit c (\approx Schallgeschwindigkeit) durch das System läuft, so erhält man eine Rückkehrzeit von $\tau_r \approx L/c$ für diese Störung durch die Randbedingungen. Zeitliche Korrelationen müssen also über Zeiten $< \tau_r$ gemittelt werden. Die Paarverteilungsfunktion wird recht gut reproduziert, jedoch natürlich auch nur für Korrelationslängen kleiner als L ; danach treten durch die PRB bedingte Korrelationen auf.
- 2.) **Freie Randbedingungen (FRB):** Für bestimmte Fragestellungen ist jedoch gerade die Oberflächendynamik von Interesse. Die Simulation kann deshalb auch mit freien Randbedingungen (FRB) durchgeführt werden. Das Ensemble wird hierbei als im Vakuum schwimmend betrachtet. Da die kleine Teilchenzahl bei entsprechender Temperatur zu ausgeprägten Oberflächeneffekten führt, ist die Anordnung bei FRB von einem Kasten mit reflektierenden Wänden umgeben (jedoch nicht eingezwängt), um Ausreißer dem System zurückzuführen.

III.2 Gitterstrukturen in 2D und 3D

Während es in zwei Dimensionen nur eine Form von kubischem Gitter, nämlich das Quadratgitter und auch nur eine Form von hexagonalem Gitter gibt, sind die Möglichkeiten in drei Dimensionen vielfältiger. Dem kubischen Gitter in 2D entspricht das sog. *einfach (primitiv) kubische Gitter* in 3D (engl. *simple cubic*, sc), siehe Abbildung 8. Bei den hexagonalen Gittern in 3D gibt es nun zwei

⁷Die vorgestellten Verfahren sind alle sog. *Prediktor-Verfahren*. Verbesserte *Prediktor-Korrektor-Verfahren* sind jedoch für Molekulardynamik-Simulationen zu rechenintensiv.

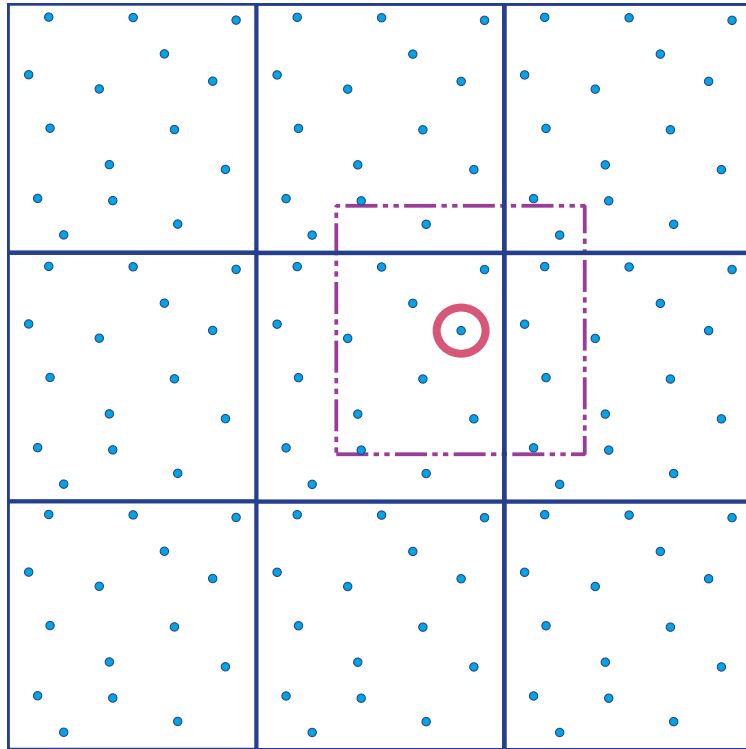


Abbildung 7: Berechnungsmethode periodische Randbedingungen

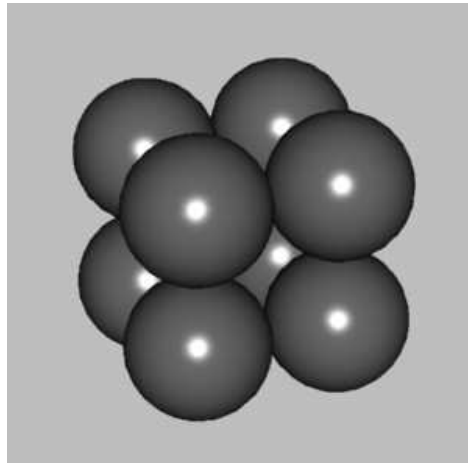


Abbildung 8: Primitiv-kubisches Gitter

Möglichkeiten in Abhängigkeit von der Schichtfolge: Entweder es handelt sich um die Schichtfolge ABAB, dann nennt man das Gitter *kubisch flächenzentriert* (engl. *face-centered cubic, fcc*), siehe Abbildung 9, links. Oder die Schichtfolge ist ABCABC, dann nennt man das Gitter *hexagonal dicht* (engl. *hexagonal closed-packed, hcp*), siehe Abbildung 9, rechts.

In 2D ist die Raumauffüllung, bzw. die Flächenauffüllung beim Quadratgitter $\frac{\pi}{2^2} \approx 78,5\%$ und beim hexagonalen Gitter $\frac{\pi/2}{\sqrt{3}} \approx 90,6\%$. Allein daran sieht man bereits, daß man bei einem Kristall eine Umordnung vom kubischen ins hexagonale Gitter erwarten kann. Das ist nun auch gleich Thema des nächsten Abschnitts.

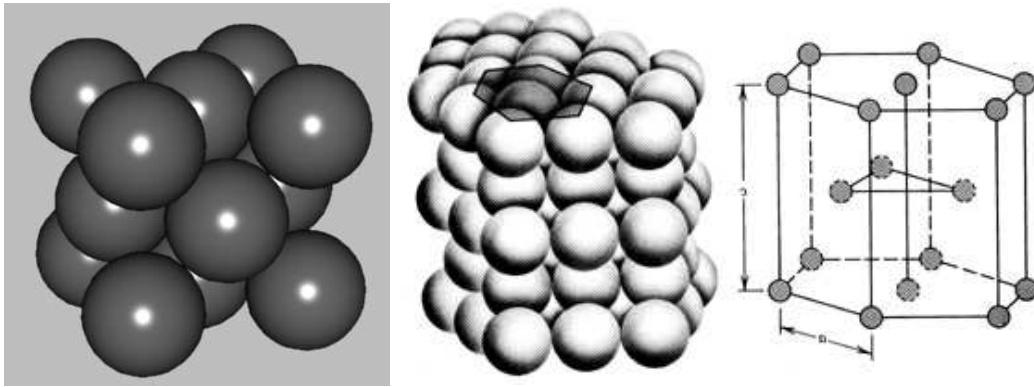


Abbildung 9: Links: kubisch flächenzentriertes Gitter, Mitte und rechts: hexagonal dichtes Gitter

III.3 Anwendungen der Simulation

Zunächst ein Bildschirmfoto des bereits erwähnten Programms MolDyn in Abbildung 10. Auf dem Hauptbildschirm zu sehen sind als Punkte die Teilchenpositionen. Bei laufender Simulation kann man sich entweder nur die aktuelle Position jedes Teilchens anzeigen lassen oder aber seine ganze Trajektorie. Rechts kann man die Daten Druck (nur bei PRB), Temperatur und mittlere kinetische sowie

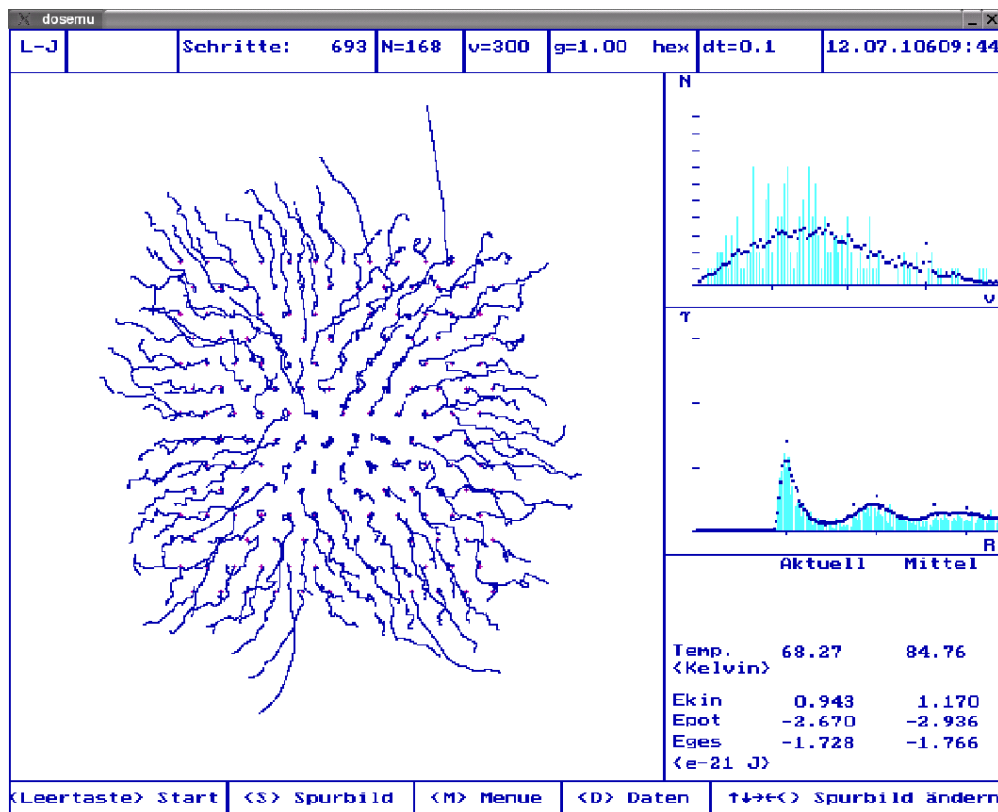


Abbildung 10: Bildschirmfoto von MolDyn

potentielle Energie ablesen. Außerdem werden einem die gemittelten Verläufe für die MAXWELL'sche Geschwindigkeitsverteilung und die Paarkorrelationsfunktion $g(r)$, hier $\gamma(r)$ genannt (wegen der Diskretisierung bei der Berechnung, siehe Gleichung (5)) angezeigt, die sich auch vergrößert darstellen lassen. In der Leiste oben sind die für die numerische Berechnung benötigten Daten angegeben.

III.3.1 Umordnung der Gitterstrukturen

Startet man die Simulation mit 196 Teilchen in der kubischen Gitterstruktur und einer relativ geringen Startgeschwindigkeit von $10 \frac{\text{m}}{\text{s}}$, so beobachtet man eine schnelle Umordnung in die hexagonale Gitterstruktur. Dabei wird potentielle Energie frei, da die Packungsdichte größer geworden ist (siehe oben). Diese wird in kinetische Energie umgewandelt ($E_{\text{ges}} = \text{const.}$) und die Temperatur steigt.

III.3.2 Paarkorrelationsfunktionen in verschiedenen Aggregatzuständen

Gleichung (2) für die Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ läßt sich statt mit dem Integral auch wie folgt mit einem Summenzeichen schreiben⁸:

$$g(r) = \gamma(r) = \left\langle \frac{\frac{1}{N} \sum_i^N \rho_i(r)}{\rho} \right\rangle_t \quad \text{mit} \quad \rho_i(r) = \frac{dn_i}{2\pi r dr}. \quad (5)$$

$\rho_i(r)$ ist also gleich der Anzahl der Teilchen dn_i , die sich innerhalb eines Kreisrings der Fläche $2\pi r dr$ im Abstand r um Teilchen i befinden, dividiert durch diese Fläche. ρ ist wie bereits in Gleichung (2) die mittlere Dichte. Für die Berechnung muß zu einer endlichen Breite ($dr \rightarrow 2a$) übergegangen und die Anzahl der Teilchen $dn_i \rightarrow 2n_i$, die sich in Abständen $[r - a, r + a]$ vom Teilchen i befinden, durch die Fläche $4\pi a r$ geteilt werden. Diese Näherung von $g(r)$ wird in der Simulation dann $\gamma(r)$ genannt. Obwohl die Simulation nur in 2D ist, sind die Abszissen der ersten drei Maxima von $g(r)$ gut

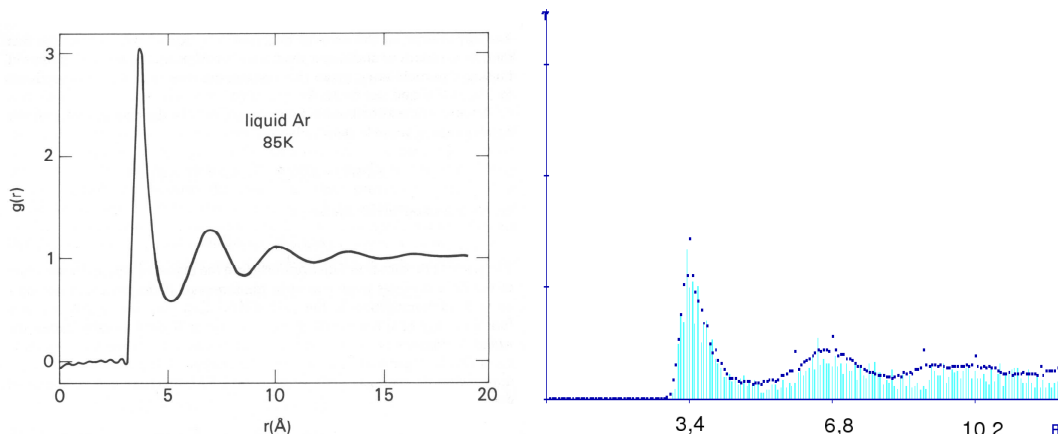


Abbildung 11: Links: $g(r)$ aus einem Neutronen-Streuxperiment für flüssiges Argon bei 85 K. Die kleinen Wellen für kleine r sind Artefakte der Berechnung [7]. Rechts: $\gamma(r)$ aus MolDyn bei derselben Temperatur. Auf der Abszisse ist jeweils r in Å angegeben.

nachvollziehbar. Auch die im theoretischen Teil skizzierten Paarkorrelationen für den festen (PRB, 56 Teilchen, $v_0 = 5 \frac{\text{m}}{\text{s}}$) und für den gasförmigen Zustand (FRB, 56 Teilchen, $v_0 = 500 \frac{\text{m}}{\text{s}}$) werden sehr gut reproduziert. Lediglich im Limes für große r hat das Programm Fehler: Bei periodischen Randbedingungen treten natürlich spätestens für $r > L$ wieder Korrelationen auf! Bei freien Randbedingungen hat man dagegen für das Gas keine so gute Aussage, daß r ohnehin nach oben beschränkt ist.

III.3.3 Schmelzpunkt und Definition über die Paarkorrelationsfunktion

Startet man die Simulation bei PRB mit einer Anfangsgeschwindigkeit von $500 \frac{\text{m}}{\text{s}}$, so sieht man schnell, daß es sich um eine Flüssigkeit handelt:

- Teilchen sind nicht mehr an ihre Gitterplätze gebunden,

⁸Für die Darstellung zu zeigen ist: $\int \langle \rho(\mathbf{r}' + \mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') \rangle d\mathbf{r}' = \langle \sum_i \rho_i(r) \rangle_t$.

$g(r) = \int \langle \rho(\mathbf{r}' + \mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') \rangle d\mathbf{r}' = \frac{1}{T} \sum_j \sum_i \rho(r_i, t_j) \rho(r + r_i, t_j) \stackrel{(*)}{=} \langle \sum_i \rho_i(r) \rangle_t$. (*) gilt mit geeigneter Normierung der 1-Teilchendichte.

- langreichweitige Ordnung verschwindet, nur noch eine Nahordnung ist vorhanden.

Folgende heuristische Eigenschaften der flüssigen Phase liegen nahe:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1, \quad \text{sowie} \quad g(r) > 0 \quad \text{für} \quad r > R_0.$$

Ersteres bedeutet, daß keine Fernordnung mehr vorhanden ist, letzteres, daß die $g(r)$ keine Nullstellen mehr zwischen den Maxima aufweist. Diese beiden Charakteristika werden in der Chemie auch benutzt, um die flüssige Phase zu charakterisieren bzw. den Bereich, in dem der Schmelzpunkt liegt genauer festzulegen. Hier sieht man nun einen weiteren Nachteil der Simulation mit 2D statt 3D: Man erhält sowohl für PRB als auch für FRB stark von der Realität und auch untereinander abweichende Schmelzpunkte für das simulierte Gas (hier Argon):

$$T_S^{\text{PRB}} \approx 200 \text{ K}, \quad T_S^{\text{FRB}} \approx 20 \text{ K}, \quad T_S^{\text{real}} = 84 \text{ K}.$$

III.3.4 Siedepunkt

Der Übergang von der Flüssigkeit zur Gasphase kann in der Simulation nicht so klar abgegrenzt werden wie der Phasenübergang von fest zu flüssig. Bei PRB kann die Flüssigkeit in dieser Simulation ohnehin nicht verdampfen, da hier die Dichte konstant bleibt: Es ist einfach kein Platz vorhanden, wohin die Teilchen verdampfen könnten. Typische Eigenschaften der Gasphase können jedoch beobachtet werden:

- $\gamma(r)$ ist für $r > R_0$ fast eine Konstante \implies auch die Nahordnung ist verschwunden,
- Teilchen entfernen sich vom Rand (FRB),
- $\langle E_{\text{kin}} \rangle > \langle E_{\text{pot}} \rangle$, falls der gesamte Körper gasförmig ist.

III.3.5 Weitere Anwendungen

Neben den oben beschriebenen, ganz wesentlichen Parametern von idealen Gasen, bzw. dem realen System Edelgas lassen sich mit der Simulation weitere interessante Effekte simulieren und verstehen:

- Störstellen, Stöße, Stoßwellen
- Wärmeleitung
- Thermische Längsausdehnung
- Mischungen und Legierungen
- Leerstellendiffusion und Diffusion in Flüssigkeiten

Über die Durchführung von Experimenten zu diesen Punkten mit MolDyn gibt der Autor dieses Textes gerne Auskunft (eMail-Adresse siehe oben).

IV Zusammenfassung

Zum Schluß kann man sagen, daß Computersimulationen eine einzigartige Möglichkeit bieten, mikroskopische Parameter zu kontrollieren und ihre Auswirkungen auf makroskopische Messgrößen zu testen. Daneben kann man Modelle testen und bei der Anpassung an experimentelle Befunde mehr von ihnen verstehen. Die richtigen Schlüsse aus den Ergebnissen einer Simulation zu ziehen kann jedoch schwierig sein. Hat man allerdings eine Simulation, die die Wirklichkeit ausreichend gut beschreibt, so kann man auch Vorhersagen über Spezialfälle oder besondere Situationen wagen.

Eine wichtige Größe bei Molekulardynamik-Simulationen ist die Paarkorrelationsfunktion $g(r)$, die der über alle Teilchen gemittelten lokalen Dichte, bezogen auf die mittlere Dichte entspricht. Mit ihrer Hilfe lassen sich alle wesentlichen thermodynamischen Eigenschaften eines Systems ausdrücken und zudem läßt sich ihre FOURIER-Transformierte durch Streuexperimente an dem System experimentell ermitteln.

Literatur

- [1] FRANZ SCHWABL, *Statistische Mechanik*, Springer, Berlin, 2006³
- [2] JEAN PIERRE HANSEN, IAN R. McDONALD, *Theory of Simple Liquids*, Academic Press, London, 1986²
- [3] P. M. CHAIKIN, T. C. LUBENSKY, *Principles of condensed matter physics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1998
- [4] E. PREUSS, B. KRAHL-URBAN, R. BUTZ, *Laue Atlas*, 1974, frei herunterzuladen unter www.physik.uni-muenchen.de/raedler/pages/lecturesDateien/FP/LaueAtlas_diffraction_high_res.pdf
- [5] MARTIN KERSCHER, *Statistische Methoden zur Beschreibung der Galaxienverteilung*, Zusammenfassung des Vortrags auf der IWAA (Interdisziplinärer Workshop Astronomie und Astrophysik), LMU München, 2003
- [6] A. POMMERENING, *Simulation of Spatial Forest Structures for the Prediction of the Consequences of Climate Change*, www.pik-potsdam.de/topik/t6scs/safe/home/waldstudie/waldintern/endbericht01/pomm_entw1.pdf
- [7] J. L. YARNELL, M. J. KATZ, R. G. WENZEL, S. H. KOENIG, *Physical Review Letters A*, **7**, 2130, 1973
- [8] *Anleitung zum Praktikumsversuch PCM – Molekulardynamik*, Anfängerpraktikum für Physiker, LMU München, 2005