

# 5 Molekulardynamik (MD) Simulation

Literatur zu diesem Teil:

Eine der beiden wichtigen Simulationsmethoden für klassische Vielteilchensysteme, zu der es entsprechend viel Literatur gibt. Sehr zu empfehlen ist Frenkel [1], an dem sich auch dieses Kapitel orientiert, aber auch Gould/Tobochnik [2] oder Thijssen [3].

## 5.1 Grundsätzliches

---

*Wir diskutieren die Idee von MD-Simulationen, nämlich die mikroskopische Integration aller Newtonschen Bewegungsgleichungen mit anschließender Mittelung von Observablen, und die wesentlichen Elemente einer MD-Simulation.*

---

Mit Hilfe von **Molekular-Dynamik-Simulationen** werden Vielteilchensysteme (Teilchenzahl  $N \gg 1$ ) der statistischen Physik simuliert. Die erste MD-Simulation wurde von Alder und Wainwright [4] an einem zwei-dimensionalen System harter Scheiben durchgeführt.



Abbildung 5.1: Die Begründer der Molekulardynamik-Simulation. Links: Bernie Alder (geb. 1925), amerikanischer Physiker. Rechts: Thomas Wainwright (1927-2007), amerikanischer Physiker.

Die grundsätzliche Idee dabei ist

- (i) die **numerische Lösung der mikroskopischen Newtonschen Bewegungsgleichungen** eines Vielteilchensystems mit  $N \gg 1$ , um dann
- (ii) thermodynamische Mittelwerte von physikalischen Observablen durch **Zeitmittelung** zu gewinnen. Diese sollten nach Ergodenhypothese dann auch den **Ensemble-Mittelwerten** der statistischen Physik entsprechen.

Dabei hat man in einfachsten Version der MD ein abgeschlossenes autonomes System mit Energie- und Teilchenzahlerhaltung und festem Volumen. dann sind  $E$ ,  $N$  und  $V$  fest und man arbeitet im **mikrokanonischen Ensemble**. Wir werden in der Hauptsache solche einfachen mikrokanonischen MD Simulationen diskutieren und nur in Kapitel 5.5 darauf eingehen, wie wir mit Hilfe von **Thermostaten** auch **kanonische Ensembles** in MD Simulationen realisieren können.

Im einfachsten Fall hat man  $N$  identische Teilchen (Masse  $m$ ), die über paarweise Zentralkräfte miteinander wechselwirken:

$$\vec{F}_{ij} = \text{Kraft auf Teilchen } i \text{ durch WW. mit Teilchen } j = -\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$$

Dann ist das System autonom und die Gesamtenergie

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i < j} V(\underbrace{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}_{\equiv \vec{r}_{ij}})$$

erhalten. Außerdem wird man über **Randbedingungen** ein festes Volumen  $V$  vorgeben.

Die **Ergodenhypothese** besagt, dass solche Vielteilchensysteme in der Regel (d.h. bei hinreichend chaotischer Dynamik) auf Grund der Wechselwirkungen oder “Stöße” zwischen den Teilchen “mischend” sein sollten. D.h. man kann annehmen, dass alle Zustände auf der Energiehyperfläche gleich oft besucht werden. Dann gilt **Zeitmittel = mikrokanonisches Ensemblemittel**. In der MD-Simulation führt man also ähnlich wie im Experiment letztendlich wieder ein mikroskopisches Zeitmittel durch und rechnet gar nicht in der Ensembletheorie, wie man es in der statistischen Physik gelernt hat.

Eine MD-Simulation enthält bereits so viele mikroskopische Information, das man man auch von einem **Computereperiment** sprechen kann. Die Monte-Carlo Simulation wird später eine andere Methode bereit stellen um auf dem gleichen Level von mikroskopischer Information eine Simulation oder Computereperiment durchzuführen. Die grundsätzlichen **Elemente einer MD-Simulation** sind folgende:

1) **Definition des Modellsystems:**

Dies beinhaltet die Definition der Kräfte, der Teilchenzahl  $N$  und des Simulationsvolumens  $V$  und insbesondere auch der Randbedingungen. Auf der Programmseite heißt das, man muss passende Datenstrukturen für Teilchenpositionen, -geschwindigkeiten und Kräfte definieren.

2) **Initialisierung:**

Die Anfangspositionen- und impulse der Teilchen müssen geeignet festgelegt werden.

3) **Äquilibration:**

Jede Simulation eines Vielteilchensystems muss sich in der Regel “warmlaufen”, bis ein stationärer Zustand durch genügend viele Wechselwirkungen oder Stöße der Teilchen erreicht ist.

4) **Messung:**

Dies ist der wichtigste und auch längste Teil der Simulation, da hier die interessierenden Messgrößen letztendlich bestimmt werden. Wir messen in der Regel durch **Zeitmittelung** von statischen Observablen  $O = O(\{\vec{r}\}, \{\vec{p}\})$ , die als Funktionen der Orte und Impulse aller Teilchen ausdrückbar sein müssen. Neben der Zeitmittelung mittelt man oft auch über alle  $N$  Teilchen oder alle  $N_f$  Freiheitsgrade der Teilchen. Extensive Größen sind normalerweise ohnehin als Summe über alle Teilchen definiert, aber auch bei intensiven Größen lässt sich solch eine Mittelung oft durchführen.

So lässt sich z.B. die **Temperatur** mit Hilfe des Äquipartitionstheorems an jedem beliebigen Teilchen  $i$  messen:

$$\left\langle \frac{p_{i,\alpha}^2}{2m} \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad (5.1)$$

(wo  $\alpha$  die Komponenten des Impulses indiziert). Da wir auch nicht nur über die Zeit, sondern auch über alle Freiheitsgrade (Teilchen) mitteln können, kann man damit auch eine **momenten-**

**tane Temperatur** zu einem beliebigen Zeitpunkt  $t$  messen

$$T(t) = \frac{2}{k_B N_f} \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \quad (5.2)$$

wo  $N_f = 3N - 3$  die Zahl der Freiheitsgrade des Systems ist; dies sind 3 Raumdimensionen 3 pro Teilchen, wobei 3 Freiheitsgrade des (erhaltenen) Schwerpunktsimpuls abgezogen werden, den wir auf 0 setzen werden (siehe unten). Die in (5.2) definierte momentane Temperatur zeigt relative Fluktuationen von der Größenordnung  $\sim 1/\sqrt{N_f}$ , die dann erst durch eine zusätzliche Zeitmittelung unter eine gewünschte Schwankung gedrückt werden können.

#### 5) **Integration:**

Sowohl während der Äquilibration 3) als auch während der eigentlichen MD-Simulation zur Messung 4) werden permanent die Newtonschen Bewegungsgleichungen in einer Zeitschleife gelöst. Hier werden wir den Verlet-Algorithmus verwenden.

Der grundsätzliche **Aufbau einer MD-Simulation** ist dann folgender:

```

init                → Initialisierung 5.2
t=0
do while (t<tequi)   → Äquilibration 5.4
    forces
    integrate
    t=t+dt
enddo
do while (t<tmax)    → Zeitschleife
    forces           → Kraftberechnung 5.2
    integrate        → Integration der Bewegungsgleichungen 5.3
    t=t+dt
    measure          → Messung, Mittelung 5.4
enddo

```

Die verschiedenen Teile werden in den folgenden Kapiteln im Detail behandelt.

## 5.2 Kräfte, Randbedingungen, Initialisierung

---

*Wir besprechen verschiedene Arten von Wechselwirkungskräften, insbesondere wird die Lennard-Jones Wechselwirkung eingeführt. Die möglichen Komplikationen im Zusammenhang mit periodischen Randbedingungen und der Initialisierung des Systems werden diskutiert.*

---

### 5.2.1 Kräfte

Die Physik des Systems steckt natürlich wesentlich in den Wechselwirkungskräften der Teilchen (Atome/Moleküle). Unser Thema wird die statistische Mechanik klassischer Teilchen sein, d.h. wir werden keine Quanteneffekte berechnen (metallische Bandstruktur, Bosekondensation, Supraleitung, ...), sondern klassische thermodynamische Phänomene wie Phasenübergänge zwischen den Aggregatzuständen fest, flüssig und gasförmig betrachten. Die Kräfte werden im folgenden klassisch mechanisch behandelt, obwohl der Ursprung der Wechselwirkungskräfte immer Elektrodynamik *und* Quantenmechanik ist.

Im folgenden werden die wichtigsten Arten von Kräften noch einmal kurz abgehandelt. Es gibt zunächst zwei große Klassen von Kräften, **kovalente Bindungskräfte (bonded interactions)**,

die kovalente Bindungen beschreiben, und **schwache Bindungskräfte (non-bonded interactions)**, die auf der Coulombwechselwirkung basierende schwächere Wechselwirkungen (Coulomb-, Dipol-, Van-der-Waals Wechselwirkungen) umfassen.

## Kovalente Bindungskräfte

Wir betrachten zunächst die starke **kovalente Bindung**, zwischen zwei Atomen, die auf dem Zusammenspiel von quantenmechanischem Symmetrisierungspostulat (Pauli-Prinzip) und Coulombwechselwirkung beruht. Bei einer kovalenten elektronischen Bindung zwischen zwei Atomen bildet sich ein bindendes und antibindendes Molekülorbital aus zwei Atomorbitalen. Zur (näherungsweise) quantenmechanischen Beschreibung dieses Problems gibt es die Valenzbindungstheorie (nach Heitler, London, Pauling) und die Molekülorbitaltheorie (nach Hund, Mulliken). Der einfachste Fall ist die  $\sigma$ -Bindung zwischen zwei kugelsymmetrischen s-Atomorbitalen A und B.

In der **Molekülorbitaltheorie** betrachtet man zunächst das Problem Molekülorbitale für *ein* Elektron zu finden, dass mit beiden Kernen A und B wechselwirkt. Ansätze für Molekülorbitale sind meist Linearkombinationen von Atomorbitalen  $\psi_A$  und  $\psi_B$ ; in diesem einfachen Fall stellen sich im Variationsansatz  $\psi_A + \psi_B$  und  $\psi_A - \psi_B$  als stationäre Zustände heraus. Von diesen stellt der symmetrische Zustand  $\psi_A + \psi_B$  ein *bindendes Molekülorbital* und  $\psi_A - \psi_B$  ein *antibindendes Orbital* dar, siehe Abb. 5.2. Das bindende Orbital wird dann von 2 Elektronen nach Pauli-Prinzip besetzt. Die Wellenfunktion des Moleküls mit *zwei* Elektronen (1 und 2) ist dann  $(\psi_A(1) + \psi_B(1))(\psi_A(2) + \psi_B(2))$  mit einem antisymmetrischen Singlett als Spinanteil. Insbesondere enthält diese Wellenfunktion noch "ionische" Anteile wie  $\psi_A(1)\psi_A(2)$ , wo beide Elektronen an einem Kern lokalisiert sind (gute Approximation, wenn Kerne A und B nah zusammen).

In der **Valenzbindungstheorie** geht man für den quantenmechanischen Zustand des Moleküls mit *zwei* Elektronen (1 und 2) von einem Produktansatz mit den Wellenfunktionen der s-Atomorbitale,  $\psi_A(1)\psi_B(2)$ , aus, d.h. "ionische" Anteile wie  $\psi_A(1)\psi_A(2)$  werden vollständig vernachlässigt (gute Approximation, wenn Kerne A und B weit entfernt). Beim *bindenden Molekülorbital* liegen die Spinanteile als antisymmetrisches Singlett und die Ortsanteile der Wellenfunktionen dementsprechend in einem *symmetrisierten Produktzustand*  $\psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_A(2)\psi_B(1)$  vor. Beim *antibindenden Molekülorbital* liegen die Spinanteile dagegen als symmetrisches Triplett und die Ortsanteile dementsprechend in einem *antisymmetrisierten Produktzustand*  $\psi_A(1)\psi_B(2) - \psi_A(2)\psi_B(1)$  vor.

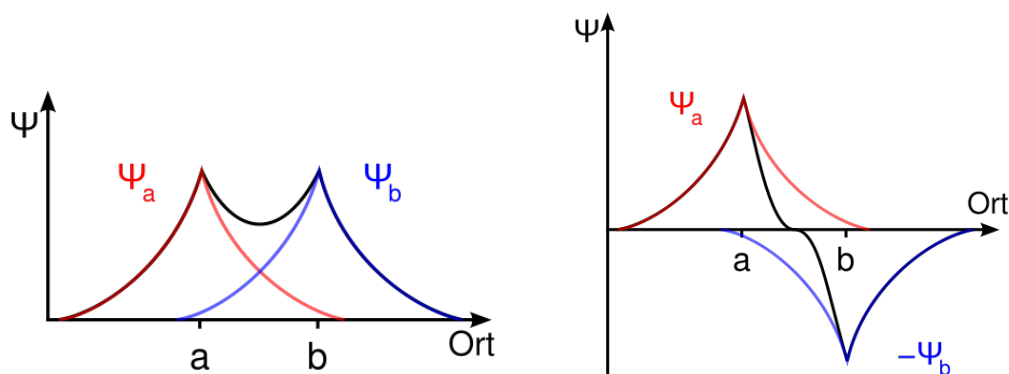


Abbildung 5.2: Bindendes (links) und antibindendes (rechts) Molekülorbital. Links kommt es zu einer erhöhten negativen Elektronenladungsdichte *zwischen* den positiv geladenen Kernen, was die Coulombenergie absenkt und zur Bindung führt. (Quelle: Wikipedia).

Dass in beiden Zugängen ein symmetrisches Produkt der Ortsanteile den Grundzustand darstellen

muss, folgt entweder aus der Beobachtung, dass der Ortsanteil nur dann keine Knoten hat oder aus der Tatsache, dass sich dann die negativ geladenen Elektronen bevorzugt *zwischen* den positiv geladenen Kernen aufhalten, was die Coulombwechselwirkung minimiert. Dies entspricht dann auch der Vorstellung, dass sich die beiden in der kovalenten Bindung beteiligten Atome ein Elektronenpaar “teilen”, das zwischen den Kernen eine bindende “Elektronenwolke” bildet. Typische Werte für Bindungsenergien sind  $\Delta E \simeq 140k_B T \simeq 3.5eV$  (bei Raumtemperatur  $T = 293K$ ) für eine einfache kovalente C-C Kohlenstoffbindung.

Die **Quantenchemie**, die auch einen wichtigen Zweig der Computerphysik bzw. Computerchemie darstellt, befasst sich damit Bindungsenergien mit numerischen Methoden genau zu berechnen. Dazu werden meist numerische Implementationen der Molekülorbitaltheorie verwendet, die mit Linearkombinationen von Atomorbitalen (LCAO-Methode) arbeiten. Dies wird hier aber nicht Thema sein.

Bei der **metallischen Bindung** werden *viele* Elektronen (Elektronengas) im periodischen Potential der Kerne delokalisiert. Die entsprechenden Quantenzustände spalten dann in ein ganzes *Energieband* auf, das typischerweise eine Breite von  $\Delta E \simeq 1 - 2eV \sim 40k_B T$  hat.

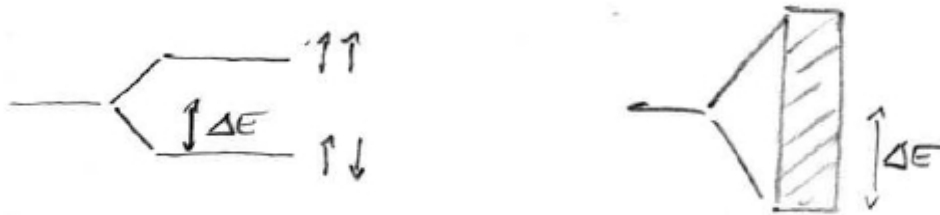


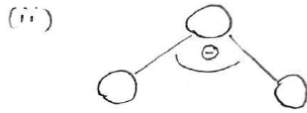
Abbildung 5.3: Links: Energieaufspaltung in 2 Zustände (bindend, antibindend) bei der kovalenten  $\sigma$ -Bindung. Für einen C-C Bond ist  $\Delta E \simeq 140k_B T$ . Recht: Energieaufspaltung in ein Energieband bei der metallischen Bindung. Typisch sind Bandbreiten  $\Delta E \simeq 1 - 2eV$ .

Für klassische MD-Simulationen sind nicht die Bindungsenergien selbst, sondern die Energieänderungen relevant, wenn eine kovalente Bindung durch Bewegung der Atomrümpfe verformt wird, da diese die Kräfte zwischen Atomen bestimmen. Dafür werden Energien mit gewissen Potentialparametern angegeben. Diese Bindungspotentiale werden für MD-Simulationen oft in empirischen **“Kraftfeldern” (force fields)** zusammengefasst (als gebräuchliche Kraftfelder haben sich beispielsweise Amber, Charmm, Gromos etabliert), in denen die Potentialparameter üblicherweise durch Vergleich von MD-Simulationen mit gewissen experimentellen thermodynamischen Größen optimiert worden sind. Die wichtigsten Potentiale und ihrer Parameter für kovalente Bindungen sind:



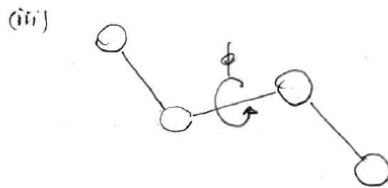
(i) **Bond-Dehnung:**

Gleichgewichts-Bondlänge  $r_0$ , Dehnbarkeit  $k$ ,  
Potential  $V(r) = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2$



(ii) **Bond-Biegung:** 3-Körper-Potential,

Gleichgewichts-Bondwinkel  $\theta_0$ ,  
Biegesteifigkeit  $K_\theta$ ,  
Potential  $V(\theta) = \frac{1}{2}K_\theta(\theta - \theta_0)^2$



(iii) **Bond-Torsion:** 4-Körper-Potential

## Schwache Bindungskräfte

Alle schwachen Bindungskräfte basieren auf der Coulomb-Wechselwirkung.

- (i) Geladene Teilchen im Abstand  $r$  mit Ladungen  $q_1$  und  $q_2$  wechselwirken mit der **Coulomb-Wechselwirkung**

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r}.$$

- (ii) Dipole (polare Moleküle) wechselwirken mit der schwächeren (und richtungsabhängigen) **Dipol-Dipol-Wechselwirkung**

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{\vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2}{r^3} - \frac{3(\vec{p}_1 \cdot \vec{r})(\vec{p}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} \right].$$

mit der Abstandsabhängigkeit  $V(r) \propto \frac{1}{r^3}$ . Je nach Orientierung der Dipole kann die Wechselwirkung anziehend oder abstoßend sein.

- (iii) Induzierte Dipole wechselwirken mit der **Van-der-Waals Wechselwirkung** (auch **London-Kraft** oder **Dispersionskraft**). Ein polarisierbares Teilchen mit Polarisierbarkeit  $\alpha$  bildet im elektrischen Feld  $\vec{E}$  ein Dipolmoment  $\vec{p} = \alpha \vec{E}$  aus. Das elektrische Feld eines Dipols fällt wie  $\propto 1/r^3$  ab. Daraus ergibt sich die Abstandsabhängigkeit der Van-der-Waals Wechselwirkung:

$$V(r) = -\vec{p} \cdot \vec{E} \propto -\frac{\alpha}{r^3} \frac{1}{r^3} \propto -\frac{\alpha}{r^6}$$

Die Van-der-Waals Wechselwirkung ist immer **anziehend**. Die Van-der-Waals Anziehung ist zwar schwach aber allgegenwärtig, da sie auch für jedes neutrale Teilchen auftritt, wobei ihre Stärke dann von den Polarisierbarkeiten abhängt. Dadurch summieren sich die eigentlich schwachen Van-der-Waals Wechselwirkungen über viele Teilchen oft zu relativ starken Adhäsionskräften auf makroskopischen Skalen (die z.B. auch für die Haftung eines Geckos an einer vertikalen Wand verantwortlich sind). Daher spielen Van-der-Waals Wechselwirkungen im Folgenden eine dominierende Rolle in Vielteilchensystemen von neutralen Teilchen.

## Lennard-Jones-Potential

Daneben gibt es noch eine starke kurzreichweitige Abstoßung zwischen Atomen (nach Born), wenn sich die beiden Elektronenwolken stark überlagern. Diese **Born-Abstoßung** kann als "harter Kern" eines Atoms angesehen werden, in den kein anderes Atom eindringen kann und wird oft durch ein Potenzgesetz mit einem großen Exponenten beschrieben, üblicherweise mit dem Exponenten 12:

$$V(r) \propto \frac{1}{r^{12}}.$$

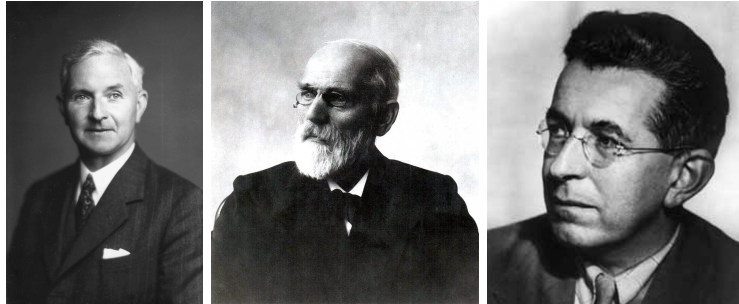
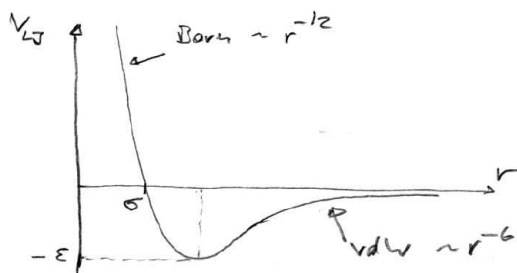


Abbildung 5.4: Links: John Edward Lennard-Jones (1894-1954), Mathematiker und theoretischer Physiker, Mitbegründer der modernen Computerchemie. Mitte: Johannes Diderik van der Waals (1837-1923), niederländischer Physiker (Nobelpreis 1910). Rechts: Fritz London (1900-1954), deutsch-amerikanischer Physiker. (Quelle: Wikipedia, AIP).

Born-Abstoßung und Van-der-Waals Anziehung sind für ein **einatomiges neutrales Gas** tatsächlich die wichtigsten zu berücksichtigenden Wechselwirkungen und werden üblicherweise im sogenannten **Lennard-Jones Potential** zusammengefasst:

$$V_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (5.3)$$



Das Lennard-Jones Potential hat ein Energieminimum  $V_{\min} = -\epsilon$  bei  $r = 2^{1/6}\sigma$ . Der Nulldurchgang ist bei  $r = \sigma$ . Die zugehörige Kraft ist

$$\vec{F}_{LJ}(\vec{r}) = -\frac{\vec{r}}{r} \frac{48\epsilon}{r} \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \frac{1}{2} \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (5.4)$$

Das Lennard-Jones Potential enthält zwei Parameter: Der Parameter  $\epsilon (> 0)$  gibt die **Energieskala** an und ist proportional zur Stärke der Van-der-Waals Anziehung. Der Parameter  $\sigma$  ist eine **Längenskala**, die von der Größe der Teilchen bzw. ihres harten Kerns bestimmt wird.

Ein einfaches **Beispiel** für ein System, wo die Lennard-Jones Wechselwirkung tatsächlich eine sehr gute Approximation an gemessene Wechselwirkungspotentiale darstellt, sind fluide Edelgasphasen, z.B. ein **Argongas**, da Edelgasatome neutral und ungebunden sind. Realistische Parameter für eine MD-Simulation von Argon mit einem Lennard-Jones Potential sind  $\sigma \simeq 3.4\text{\AA}$ ,  $\epsilon \simeq k_B 120\text{K} \simeq 0.4K_B T$  (bei Raumtemperatur  $T = 293\text{K}$ ) und  $m \simeq 6.6 \cdot 10^{-23}\text{g}$

Anhand dieser Werte kann man sich auch bereits **typische Zeitskalen** eine MD-Simulation klar-machen. Dazu führen wir in der Newtonschen Bewegungsgleichung  $m \ddot{\vec{r}}_i = \sum_{j(\neq i)} \vec{F}_{LJ}(\vec{r}_{ij})$  dimen-sionslose **reduzierte** Größen

$$\tilde{r} = \frac{r}{\sigma} \text{ und } \tilde{t} = \frac{t}{\tau}$$

und fragen, wie  $\tau$  zu wählen ist, damit die Newtonsche Bewegungsgleichung in reduzierten Größen parameterfrei wird:

$$m \frac{\sigma}{\tau^2} \frac{d^2}{d\tilde{t}^2} \tilde{r} = -\frac{48\varepsilon}{\sigma} \sum_{j(\neq i)} \frac{\tilde{r}_{ij}}{\tilde{r}_{ij}} \left[ \frac{1}{\tilde{r}_{ij}^{13}} - \frac{1}{2} \frac{1}{\tilde{r}_{ij}^7} \right] \quad (5.5)$$

Wir sehen, dass die Wahl  $m\sigma/\tau^2 = 48\varepsilon/\sigma$  oder

$$\tau = \left( \frac{m\sigma^2}{48\varepsilon} \right)^{1/2} \simeq 3 \cdot 10^{-13} \text{s} \quad (\text{für Argon}) \quad (5.6)$$

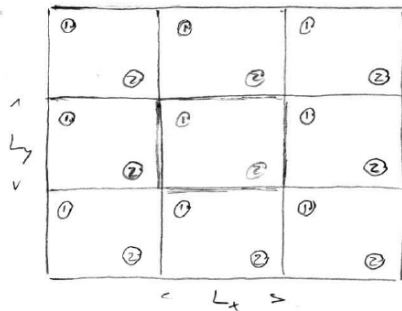
zum Ziel führt. Bei der MD-Simulation sollte nun ein typischer numerischer Zeitschritt  $h$  bei der Inte-gration der Bewegungsgleichungen ein Bruchteil von  $\tau$  sein, also z.B.  $h = 0,01\tau$ . Selbst bei  $10^6$  MD-Simulationsschritten  $h$  führt dies dann zu einer Gesamt-Simulationsdauer von nur  $3 \cdot 10^{-9} \text{s} \simeq 3 \text{ns}$ ! Dies ist ein typisches Problem von MD-Simulationen. Sie geben zwar eine mikroskopisch korrekte Dynamik und können auf einem “all-atom” Niveau durchgeführt werden, allerdings sind nur sehr **kleine Simulationszeiten** unterhalb der ns-Zeitskala erreichbar (insbesondere bei komplexeren Systemen als einem einfachen einatomigen Gas).

## 5.2.2 Randbedingungen

Wir können natürlich (noch) keine  $10^{23}$  Teilchen simulieren sondern typischerweise  $10^2 - 10^6$ . Um dennoch realistische Teilchendichten  $\rho = N/V$  zu erreichen, muss das Simulationsvolumen  $V$  ent-sprechend klein sein. Typischerweise wählt man eine **endliche Box** mit Maßen  $L_x \times L_y \times L_z$ , die durch entsprechende **Randbedingungen** realisiert wird.

Eine Möglichkeit besteht darin, einfach ein begrenzendes, abstoßendes, externes “Wand-Potential” einzuführen.

Oft bevorzugt man jedoch in einer Simulation **periodische Randbedingungen**, da auf diese Art auch bei fester Teilchendichte  $\rho$  immer noch ein “quasi-unendliches” System realisiert werden kann, indem die Box mit Maßen  $L_x \times L_y \times L_z$  in alle 3 Raumrichtungen periodisch fortgesetzt wird.

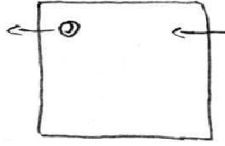


Periodische Randbedingungen in 2 Raumdimen-sionen. Die eigentliche Simulationsbox mit Ma-ßen  $L_x \times L_y$  und ihre periodischen Bilder in bei-de Raumrichtungen. Die Simulation findet in  $0 < x < L_x$  und  $0 < y < L_y$  statt.

Bei der Implementierung periodischer Randbedingungen tauchen 2 Probleme auf:

- (i) Es muss sichergestellt sein, dass ein Teilchen, was sich aus der Simulationsbox herausbewegt, wieder korrekt periodisch am anderen Ende des Systems eingesetzt wird.





Dies kann durch die Vorschriften

$$\begin{aligned}x' &= x - L_x \text{floor}(x/L_x) \\ y' &= y - L_y \text{floor}(y/L_y)\end{aligned}$$

erreicht werden, wo  $\text{floor}(x)$  die  $x$  nächste *kleinere* integer-Zahl bezeichnet.

- (ii) Bei der Berechnung von Paarwechselwirkungen muss darauf geachtet werden, dass ein Teilchen  $i$  nicht nur mit einem Teilchen  $j$ , sondern auch mit allen periodischen Bildern von  $j$  wechselwirkt. Wir müssen also eine **Summation über Bildteilchen** vornehmen bei der Kraftberechnung.

Die "direkte" Kraft auf Teilchen  $i$  von Teilchen  $j$  auf Grund eines Paar-Wechselwirkungspotentials  $V(r)$  ist

$$\vec{F}_{ij} = -\frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} V'(r_{ij}).$$

Mit  $n\vec{L} = (n_x L_x, n_y L_y, n_z L_z)$  und  $\vec{n} = (n_x, n_y, n_z) \in \mathbb{Z}^3$  ist dann die Kraft auf  $i$  von Teilchen  $j$  und allen periodischen Bildern von  $j$

$$\vec{F}_{ij} = - \sum_{\vec{n} \in \mathbb{Z}^3} \frac{\vec{r}_{ij} + n\vec{L}}{|\vec{r}_{ij} + n\vec{L}|} V'(|\vec{r}_{ij} + n\vec{L}|).$$

Die Gesamtkraft auf  $i$  geht in die Bewegungsgleichungen ein:

$$\boxed{\vec{F}_i = \sum_{j(\neq i)} \vec{F}_{ij} = - \sum_{j(\neq i)} \sum_{\vec{n} \in \mathbb{Z}^3} \frac{\vec{r}_{ij} + n\vec{L}}{|\vec{r}_{ij} + n\vec{L}|} V'(|\vec{r}_{ij} + n\vec{L}|).} \quad (5.7)$$

Hier gibt es keine Beiträge von  $i = j$ , auch nicht über periodische Bildteilchen von  $i$  selbst, da diese sich immer mit  $i$  mitbewegen und so keine Kraft erzeugen können.

Die Summe  $\sum_{\vec{n} \in \mathbb{Z}^3}$  über alle Bilder wird sehr problematisch bei einer **Coulomb-Wechselwirkung** wegen der *Langreichweitigkeit*  $V(r) \propto 1/r$ , die dazu führt dass

$$\sum_{\vec{n}} \frac{1}{|\vec{r} + n\vec{L}|} = \infty.$$

Allerdings gibt es immer gleich viele positive und negative Ladungen, da das Gesamtsystem neutral sein sollte. Dann ist die Summe  $\sum \vec{n}$  alternierend und bedingt konvergent. Um solche bedingt konvergenten Coulomb-Summationen schnell und genau auszuführen, gibt es spezielle Summationstechniken wie die **Ewald-Summation**, die die Summe teilweise im Fourierraum ausführen.

Bei der **Lennard-Jones Wechselwirkung** mit  $V_{LJ} \propto r^{-6}$  gibt es kein prinzipielles Summationsproblem, da diese *kurzreichweitig* ist und alle Summen konvergieren. Trotzdem muss die Summe  $\sum_j \sum_{\vec{n}}$  in (5.7) **abgeschnitten** werden bei einer numerischen Berechnung. Dabei gibt es 2 Möglichkeiten:

- (a) Ein **einfacher Cutoff**, wo alle Terme mit  $|\vec{r}_{ij} + n\vec{L}| > r_c \equiv \text{cutoff}$  abgeschnitten werden, d.h. wir benutzen effektiv ein Potential

$$V(r) = \begin{cases} V_{LJ}(r) & r < r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases}$$

was aber *unstetig* ist bei  $r = r_c$ . Besser ist daher, **Cutoff und Potentialverschiebung** zu kombinieren,

$$V(r) = \begin{cases} V_{LJ}(r) - V_{LJ}(r_c) & r < r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases}$$

was das Potential stetig macht und die Kräfte nicht ändert.

- (b) Wir können auch lediglich die periodischen Bilder abschneiden, d.h. wir beschränken die Summe  $\sum_{\vec{n} \in \mathbb{Z}^3}$  auf *einen* Term, der  $|\vec{r}_{ij} + n\vec{L}|$  minimiert, also das *nächste* Teilchen unter allen periodischen Bildern darstellt (**“minimales Bild”**). Diese Cutoff-Prozedur ist äquivalent zu Möglichkeit (a) mit  $r_v = \frac{1}{2} \min(L_x, L_y, L_z)$ .

### 5.2.3 Initialisierung

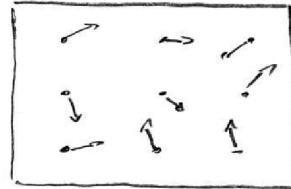
Bei der Initialisierung des Systems sind folgende Punkte zu beachten:

- **Energieerhaltung:** Der MD-Algorithmus sollte die Gesamtenergie  $E$  erhalten, daher ist  $E$  bereits durch die Anfangspositionen und Anfangsgeschwindigkeiten festgelegt.
- **Schwerpunktsgeschwindigkeit:** Die Schwerpunktsgeschwindigkeit  $\vec{v}_s = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{v}_i$  ist ebenfalls erhalten. Um zu vermeiden, dass das System als Ganzes driftet (die interessante Physik z.B. der Phasenübergänge ergibt sich aus den Relativbewegungen der Teilchen), wollen wir  $\vec{v}_i(0)$  am Anfang so wählen, dass der Schwerpunkt ruht, also  $\vec{v}_s = 0$  gilt bei  $t = 0$ . Insbesondere soll vermieden werden, dass die Schwerpunktsbewegung zur Temperatur (5.2) beiträgt, was unphysikalisch wäre (ein perfektes Gitter, in dem alle Teilchen relativ zueinander ruhen, das aber als Ganzes durch den Raum driftet, sollte trotzdem  $T = 0$  haben).
- **Teilchenabstand:** Bei  $t = 0$  sollte ein ausreichend großer Abstand zwischen den Teilchen realisiert sein, um das Auftreten großer Kräfte zu vermeiden. Solche großen Kräfte können bei unvorsichtiger Wahl des Integrationsschrittes zum “explosionsartigen Auseinanderfliegen” von Teilchen führen. Vermeidung solcher Situationen am Anfang erlaubt eine einfachere und bessere Äquilibration (siehe unten).

Eine typische Initialisierung z.B. für ein einatomiges Gas wird daher folgendermaßen aussehen:

- Wir ordnen die Teilchen gleichmäßig, z.B. auf kubischen Gitterplätzen an (um kleine Abstände zu vermeiden).
- Wir geben jedem Teilchen eine zufällige Geschwindigkeit. Dann ziehen wir die Schwerpunktsgeschwindigkeit bei jedem Teilchen wieder ab:

$$\vec{v}_i \rightarrow \vec{v}_i - \frac{1}{N} \sum_i \vec{v}_i \Rightarrow \vec{v}_s(0) = 0$$



- Wir reskalieren  $\vec{v}_i \rightarrow \alpha \vec{v}_i$  alle Geschwindigkeiten, um eine bestimmte Gesamtenergie  $E$  oder kinetische Energie  $E_{kin}$  (und damit z.B. eine bestimmte Temperatur  $T = 2E_{kin}/k_B N_f$  nach (5.2) bei  $t = 0$  zu erzeugen.

## 5.3 Integration

---

*Wir erarbeiten einige spezielle Aspekte des Verlet-Algorithmus, die ihn für MD-Simulationen prädestinieren: Energieerhaltung, Phasenraumvolumenerhaltung und Zeitumkehrinvarianz.*

---

Um die Newtonschen Bewegungsgleichungen in einer MD-Simulation zu lösen, benutzen wir den **Verlet-Algorithmus** [5], siehe auch Kapitel 4.5. Die Gründe sind folgende:

- 1) Die Berechnung aller Paarwechselwirkungskräfte  $\vec{F}_{ij}$  kostet die meiste Rechenzeit, da dies  $\mathcal{O}(N^2)$  Operationen erfordert. Der Verlet-Algorithmus erfordert nur **eine Kraftberechnung** pro Schritt und ist dabei aber immer noch 3. Ordnung in  $\vec{r}$  und 1. Ordnung in  $\vec{v}$ .
- 1a) Der Verlet-Algorithmus ist damit zwar nicht übermäßig genau (ein Runge-Kutta 4. Ordnung wäre genauer). dies ist für MD-Simulationen mit  $N \gg 1$  Teilchen nicht nötig, da typischerweise nur **Ensemble-Mittelwerte** über alle  $N$  Trajektorien interessieren.
- 2a) Der Verlet-Algorithmus hat eine gute **Energieerhaltung** für lange Zeiten.
- 2b) Er hat auch eine gute **Phasenraumvolumenerhaltung**, wie vom Liouville-Theorem im Rahmen der analytischen Mechanik vorhergesagt.
- 3) Der Verlet-Algorithmus ist **zeitumkehrinvariant** (bis auf numerisches Rauschen), d.h. bei Zeitumkehr  $t \rightarrow -t$  ( $\vec{r} \rightarrow \vec{r}$ ,  $\vec{p} \rightarrow -\vec{p}$ ) werden die *gleichen* Bahnen umgekehrt durchlaufen.

Die Eigenschaften 2a), 2b) und 3) folgen elegant aus einer Formulierung des Verlet-Algorithmus durch einen **Liouville-Operator** (nach Tuckerman *et al.* [6]). Bevor wir dies zeigen können, wollen wir den Liouville-Operator einführen und einige seiner Eigenschaften ableiten.

Dazu betrachten wir zunächst eine beliebige Funktion  $f(\vec{\Gamma})$  im  $N$ -Teilchen Phasenraum  $\mathbb{P} = \mathbb{R}^{3N} \times \mathbb{R}^{3N}$  der Vektoren  $\vec{\Gamma} = (\{\vec{r}\}, \{\vec{p}\}) = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$ . Die **Zeitentwicklung** der Funktion  $f$ ,

$$\dot{f} = \sum_{i=1}^N \left( \dot{\vec{r}}_i \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} f + \dot{\vec{p}}_i \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}_i} f \right) \equiv i\hat{L}f \quad (5.8)$$

definiert den **Liouville-Operator**  $\hat{L}$ . Mit einer **Hamiltonfunktion**  $H$  und den Hamiltonschen Bewegungsgleichungen

$$\dot{\vec{r}}_i = \vec{\nabla}_{\vec{p}_i} H \quad \text{und} \quad \dot{\vec{p}}_i = -\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} H \quad (5.9)$$

gilt weiter

$$i\hat{L} = \sum_{i=1}^N \left( \dot{\vec{r}}_i \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} + \dot{\vec{p}}_i \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}_i} \right) \equiv i\hat{L}f = \sum_i \left[ (\vec{\nabla}_{\vec{p}_i} H) \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} - (\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} H) \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}_i} \right] = \{., H\} \quad (5.10)$$

wo  $\{f, g\} = \sum_i \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} f \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}_i} g - \vec{\nabla}_{\vec{p}_i} f \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} g$  die Poissonklammer in  $\mathbb{P}$  bezeichnet. Der Liouville-Operator  $\hat{L}$  beschreibt auch die Zeitentwicklung einzelner Vektoren  $\vec{\Gamma}$  im Phasenraum (Spezialfall  $f(\vec{\Gamma}) = \vec{\Gamma}$ ) und statt (5.9) kann man auch schreiben:

$$\dot{\vec{\Gamma}} = i\hat{L}\vec{\Gamma}. \quad (5.11)$$

Die Lösung von (5.8) für ein autonomes System mit nicht explizit zeitabhängiger Hamiltonfunktion  $H(\vec{\Gamma})$  und damit nach (5.10) auch einem nicht zeitabhängigem Liouville-Operator  $\hat{L}$  ist

$$f(t) = \exp(i\hat{L}t)f(0) \equiv \hat{U}(t)f(0) \quad (5.12)$$

was den **klassischen Propagator** oder **Zeitentwicklungsoperator**  $\hat{U}(t)$  definiert. Wegen (5.8) ist eine zu (5.12) äquivalente Aussage die Operator-DGL

$$\dot{\hat{U}} = i\hat{L}\hat{U} \quad (5.13)$$

Ebenso beschreibt der Propagator  $\hat{U}(t)$  auch wieder die die Zeitentwicklung einzelner Vektoren  $\vec{\Gamma}$  im Phasenraum (Spezialfall  $f(\vec{\Gamma}) = \vec{\Gamma}$ ):

$$\vec{\Gamma}(t) = \hat{U}(t)\vec{\Gamma}(0). \quad (5.14)$$

Wir beweisen nun zwei wichtige Sätze über Eigenschaften der Operatoren  $\hat{L}$  und  $\hat{U}$ . Zunächst zeigen wir:

$$\hat{L} = \hat{L}^+ \text{ ist hermitesch } \left( \text{bezgl. Skalarprodukt } \langle f, g \rangle \equiv \int d^3N \vec{r} \int d^3N \vec{p} f^*(\{\vec{r}, \vec{p}\}) g(\{\vec{r}, \vec{p}\}) \right)$$

(5.15)

Ab hier werden wir uns der einfacheren Darstellung halber auf  $N = 1$  beschränken. Die Verallgemeinerung auf beliebige Teilchenzahlen  $N$  ist aber problemlos, es ist lediglich die Dimensionalität der Vektoren  $\vec{r}$  und  $\vec{p}$  von 3 auf  $3N$  anzupassen.

**Beweis:**

Nach Definition von Hermitizität ist Zu zeigen:  $\langle f, \hat{L}g \rangle = \langle \hat{L}f, g \rangle$ .

$$\langle f, i\hat{L}g \rangle = \int d^3N \vec{r} \int d^3N \vec{p} f^* \left( \vec{\nabla}_{\vec{p}} H \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} g - \vec{\nabla}_{\vec{r}} H \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}} g \right) \quad (5.16)$$

Wir benutzen den Gauß-Integralsatz und die Beziehung

$$\vec{\nabla} \cdot (f^* g \vec{a}) = (\vec{\nabla} f^*) \cdot \vec{a} g + f^* g (\vec{\nabla} \cdot \vec{a}) + f^* \vec{a} \cdot \vec{\nabla} g,$$

im 1. Term in (5.16) mit  $\vec{\nabla}_{\vec{r}}, \vec{a} = \vec{\nabla}_{\vec{p}} H$ , im 2. Term in (5.16) mit  $\vec{\nabla}_{\vec{p}}, \vec{a} = \vec{\nabla}_{\vec{r}} H$ . Dies führt auf

$$\begin{aligned} \langle f, i\hat{L}g \rangle &= - \int d^3N \vec{r} \int d^3N \vec{p} \left[ (f^* g) (\vec{\nabla}_{\vec{r}} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}} H) + g \vec{\nabla}_{\vec{r}} f^* \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}} H \right. \\ &\quad \left. - (f^* g) (\vec{\nabla}_{\vec{p}} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} H) - g \vec{\nabla}_{\vec{p}} f^* \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} H \right] \\ &= - \langle i\hat{L}f, g \rangle \end{aligned}$$

wobei Randterme für quadratintegrale  $f, g$  verschwinden. Also folgt  $\langle f, \hat{L}g \rangle = \langle \hat{L}f, g \rangle$  und damit ist (5.15) bewiesen.

Weiter wollen wir zeigen:

$$\begin{aligned} \hat{L} = \hat{L}^+ \text{ hermitesch} &\iff \hat{U}(t) \text{ unitär } \hat{U}^{-1}(t) = \hat{U}^+(t) \\ \text{und } \hat{U}^{-1}(t) &= \hat{U}(-t) \end{aligned}$$

(5.17)

**Beweis:**

Der Beweis der Äquivalenz in der ersten Zeile erfolgt wie in der Quantenmechanik mit (5.12) und (5.13):

Wenn  $\hat{L} = \hat{L}^+$ , dann folgt  $\hat{U}\hat{U}^+ = \exp(i\hat{L}t) \exp(-i\hat{L}^+t) = \exp(i\hat{L}t) \exp(-i\hat{L}t) = \hat{1}$ . Umgekehrt folgt aus  $\hat{1} = \hat{U}(t)\hat{U}^+(t)$  durch Differentiation nach  $t$  auf beiden Seiten:

$$0 = \dot{\hat{U}}\hat{U}^+ + \hat{U}(\dot{\hat{U}})^+ = i\hat{L}\hat{U}\hat{U}^+ - i\hat{U}(\hat{L}\hat{U})^+ = i(\hat{L} - \hat{L}^+).$$

Dann bleibt noch die zweite Zeile in (5.17) zu zeigen:

$$\hat{U}^{-1}(t) = \hat{U}^+(t) = \exp(-i\hat{L}^+t) = \exp(-i\hat{L}t) = \hat{U}(-t).$$

Damit ist (5.17) gezeigt.

Insbesondere die Unitaritätseigenschaft (5.17) des Zeitentwicklungsoperators hat wichtige physikalische Konsequenzen:

$$\begin{aligned} &\text{Phasenraumvolumenerhaltung 2b) und Zeitumkehrinvarianz 3)} \\ &\text{folgen aus der Unitarität des Propagators } \hat{U}. \end{aligned}$$

(5.18)

**Beweis zu 2b):**

$\mathbb{P}$ -Volumenerhaltung heißt, dass die Jacobi-Determinante für den Koordinatenwechsel, der genau der Zeitentwicklung (5.14) entspricht, den Betrag 1 hat:

$$\left| \det \frac{\partial(\vec{r}(t), \vec{p}(t))}{\partial(\vec{r}(0), \vec{p}(0))} \right| \stackrel{(5.14)}{=} \left| \det \hat{U}(t) \right| = 1$$

(Achtung: die erste Gleichheit ist nicht-trivial, da links eine 6x6 Jacobi-Matrix und rechts ein Operator auf Funktionen auftaucht). Die letzte Gleichheit folgt aus der Unitarität von  $\hat{U}$  (wie für eine unitäre Matrix):

$$\det \hat{U} = \det \hat{U}^+ = \det \hat{U}^{-1} = 1 / \det \hat{U}.$$

Damit ist  $\mathbb{P}$ -Volumenerhaltung gezeigt.

### Beweis zu 3):

Bei Zeitumkehr  $t \rightarrow -t$  transformiert sich  $\hat{U}(t) \rightarrow \hat{U}(-t) = \hat{U}^{-1}(t)$  nach (5.17). Also gilt auch  $\hat{U}(-t)f(t) = \hat{U}^{-1}(t)f(t) = f(0)$  nach (5.12), d.h. bei Zeitumkehr kehrt sich auch die Bewegung genau um.

Aus (5.18) ergibt sich nun die **Idee**, dass Integrationsalgorithmen, die sich durch einen unitären Zeitentwicklungsoperator  $\hat{U}$  (in der diskretisierten Zeit  $t_n$ ) darstellen lassen, automatisch Phasenraumvolumenerhaltung 2b) und Zeitumkehrinvarianz 3) erfüllen sollten. Wir wollen im Weiteren zeigen, dass dies genau auf den Verlet-Algorithmus zutrifft. Das Ziel ist es, den Verlet-Algorithmus letztlich aus einer Näherung in  $\hat{U}(\Delta t) = \exp(i\hat{L}\Delta t)$  zu gewinnen, die auf der einen Seite genügend genau ist für kleine  $\Delta t$  und auf der anderen Seite die Unitarität von  $\hat{U}$  erhält.

Dazu betrachten wir die Zerlegung

$$\begin{aligned} i\hat{L} &= \underbrace{\dot{\vec{r}} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}}}_{\equiv i\hat{L}_1} + \underbrace{\dot{\vec{p}} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}}}_{\equiv i\hat{L}_2}, \end{aligned} \quad (5.19)$$

wo  $\hat{L}_1$  und  $\hat{L}_2$  alleine nicht mehr hermitesch sind. Es gilt

$$\begin{aligned} \exp(i\hat{L}_1 t) f(\vec{r}(0), \vec{p}(0)) &\stackrel{(\star)}{=} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left( \dot{\vec{r}}(0) \right)^n \frac{\partial^n}{\partial \vec{r}(0)^n} f(\vec{r}(0), \vec{p}(0)) \\ &\stackrel{\text{Taylor}}{=} f(\vec{r}(0) + \dot{\vec{r}}(0)t, \vec{p}(0)) \end{aligned} \quad (5.20)$$

mit  $\dot{\vec{r}}(0) = \frac{1}{m}\vec{p}(0)$ , was dazu führt, dass der Operator  $\partial/\partial \vec{r}(0)$  mit  $\dot{\vec{r}}(0) = \frac{1}{m}\vec{p}(0)$  vertauscht. Dies wurde in  $(\star)$  benutzt. Analog gilt

$$\exp(i\hat{L}_2 t) f(\vec{r}(0), \vec{p}(0)) = f(\vec{r}(0), \vec{p}(0) + \dot{\vec{p}}(0)t) \quad (5.21)$$

mit  $\dot{\vec{p}}(0) = \vec{F}(\vec{r}(0))$ . Der Operator  $\exp(i\hat{L}_1 t)$  generiert also eine *Translation in  $\vec{r}$* , während  $\exp(i\hat{L}_2 t)$  eine *Translation in  $\vec{p}$*  erzeugt.

Nun gilt aber  $\exp(i\hat{L}t) = \exp(i(\hat{L}_1 + \hat{L}_2)t) \neq \exp(i\hat{L}_1 t) \exp(i\hat{L}_2 t)$ . Um den Zeitentwicklungsoperator  $\hat{U}$  entsprechend (5.19) zu zerlegen, müssen wir also anders vorgehen. Dabei hilft die **Trotter-Identität**

$$\exp(\hat{A} + \hat{B}) = \lim_{P \rightarrow \infty} \left( e^{\hat{A}/2P} e^{\hat{B}/P} e^{\hat{A}/2P} \right)^P = \left( e^{\hat{A}/2P} e^{\hat{B}/P} e^{\hat{A}/2P} \right)^P e^{\mathcal{O}(1/P^2)} \quad (5.22)$$

Die Trotter-Formel ist wichtig in der Quantenmechanik im Zusammenhang mit Pfadintegralen und etwas aufwendiger im Beweis, den wir deshalb hier nicht geben wollen (siehe z.B. Schulman [7]). Angewandt auf  $\exp(i\hat{L}t) = \exp(i(\hat{L}_1 + \hat{L}_2)t)$  mit  $P = t/\Delta t$  führt die Trotter-Formel (5.22) auf die Näherung

$$\begin{aligned} \exp(i\hat{L}t) &= \underbrace{\left( e^{i\hat{L}_2 \Delta t/2} e^{i\hat{L}_1 \Delta t} e^{i\hat{L}_2 \Delta t/2} \right)^{t/\Delta t}}_{\equiv \hat{U}_V(\Delta t)} e^{\mathcal{O}(\Delta t^2)} \end{aligned} \quad (5.23)$$

Die Zeitentwicklung lässt sich also näherungsweise als durch  $t/\Delta t$ -fache Anwendung des **Verlet-Operators**  $\hat{U}_V(\Delta t)$  darstellen. Dieser Operator ist nun wieder **unitär**, wie man explizit nachrechnen kann, und es gilt auch  $\hat{U}_V^{-1}(\Delta t) = \hat{U}_V(-\Delta t)$ .

Was bewirkt der Verlet-Operator  $\hat{U}_V(\Delta t)$  bei Anwendung auf eine Funktion  $f(\vec{r}(0), \vec{p}(0))$ ?

$$\begin{aligned}
\hat{U}_V(\Delta t)f(\vec{r}(0), \vec{p}(0)) &\stackrel{(5.21)}{=} e^{i\hat{L}_2\Delta t/2} e^{i\hat{L}_1\Delta t} f(\vec{r}(0), \underbrace{\vec{p}(0) + \dot{\vec{p}}(0)\frac{\Delta t}{2}}_{\equiv \vec{p}(\Delta t/2)}) \quad \text{mit } \dot{\vec{p}}(0) = \vec{F}(\vec{r}(0)) \\
&\stackrel{(5.21)}{=} e^{i\hat{L}_2\Delta t/2} f(\underbrace{\vec{r}(0) + \dot{\vec{r}}(\Delta t/2)\Delta t}_{\equiv \vec{r}(\Delta t)}, \vec{p}(\Delta t/2)) \quad \begin{aligned} &\text{mit} \\ &\dot{\vec{r}}(\Delta t/2) = \frac{1}{m}\vec{p}(\Delta t/2) \\ &= \frac{1}{m}\vec{p}(0) + \frac{1}{m}\frac{\Delta t}{2}\vec{F}(\vec{r}(0)) \end{aligned} \\
&\stackrel{(5.21)}{=} f(\underbrace{\vec{r}(\Delta t), \vec{p}(\Delta t/2) + \dot{\vec{p}}(\Delta t)\frac{\Delta t}{2}}_{\equiv \vec{p}(\Delta t)}) \quad \text{mit } \dot{\vec{p}}(\Delta t) = \vec{F}(\vec{r}(\Delta t)) \\
&= f(\vec{r}(\Delta t), \vec{p}(\Delta t))
\end{aligned}$$

Zusammengenommen lesen wir folgende Transformation der Argumente  $\vec{r}$  und  $\vec{p}$  ab:

$$\begin{aligned}
\vec{p}(\Delta t) &= \vec{p}(0) + (\vec{F}(0) + \vec{F}(\Delta t))\frac{\Delta t}{2} \\
\vec{r}(\Delta t) &= \vec{r}(0) + \Delta t\dot{\vec{r}}(\Delta t/2) \\
&= \vec{r}(0) + \frac{1}{m}\vec{p}(0)\Delta t + \frac{1}{2m}\vec{F}(0)\Delta t^2
\end{aligned} \tag{5.24}$$

Dies ist aber genau der **Geschwindigkeits-Verlet-Algorithmus** (4.25) aus Kapitel 4.5 !

Damit haben wir gezeigt, dass sich der Verlet-Algorithmus als Anwendung des unitären Verlet-Operators  $\hat{U}_V(\Delta t)$  darstellen lässt. Da für diesen auch  $\hat{U}_V^{-1}(\Delta t) = \hat{U}_V(-\Delta t)$  gilt, folgt dann nach (5.18) automatisch, dass der Verlet-Algorithmus Phasenraumvolumenerhaltung 2b) und Zeitumkehrinvarianz 3) in jedem Zeitschritt erfüllt!

Nun wollen wir noch den Punkt 2a) **Energieerhaltung** des Verlet-Algorithmus diskutieren. Nach einer Zeit  $t$  mit Schrittweite  $\Delta t$  gilt mit der exakten Zeitentwicklung für die Hamiltonfunktion  $H$  Energieerhaltung:

$$\begin{aligned}
H(t) &= \hat{U}(t)H(0) = e^{i\hat{L}t}H(0) \\
\frac{d}{dt} \left( e^{i\hat{L}t}H(0) \right) &\stackrel{(5.13)}{=} i\hat{L}H(t) \stackrel{5.10)}{=} \{H, H\} = 0 \\
\Rightarrow e^{i\hat{L}t}H(0) &= H(t) = H(0)
\end{aligned}$$

Der Verlet-Algorithmus mit der näherungsweisen Zeitentwicklung  $(\hat{U}_V(\Delta t))^{t/\Delta t}$  erfüllt die Energieerhaltung nicht mehr ganz exakt:

$$\begin{aligned}
H(t) &= (\hat{U}_V(\Delta t))^{t/\Delta t}H(0) \stackrel{\text{Trotter}}{\stackrel{(5.22)}{=}} e^{i\hat{L}t + \mathcal{O}(\Delta t^2)}H(0) \\
&= H(0)e^{\mathcal{O}(\Delta t^2)}
\end{aligned}$$

Wir sehen aber, dass der Fehler in der Energie nur  $\mathcal{O}(\Delta t^2)$  ist. Obwohl der Verlet-Algorithmus eigentlich nur 1. Ordnung in den Geschwindigkeiten ist, ist er 2. Ordnung für die Energie. Damit gewährleistet er eine vergleichsweise gute Energieerhaltung.

## 5.4 Messung von Observablen

---

*Wir beschreiben die Messung von thermodynamischen Observablen in eine mikrokanonischen MD-Simulation, insbesondere die Messungen von kinetischer und potentieller Energie, Temperatur und Druck. Wir definieren die Paarverteilungsfunktion als Strukturfunktion und erläutern ihre Messung in einer MD-Simulation. Außerdem leiten wir den Zusammenhang mit der Virial-Zustandsgleichung und der Virialentwicklung her. Schließlich diskutieren wir noch den Nachweis von Phasenübergängen in einer MD-Simulation am Beispiel eines einfachen flüssig-Gas Übergangs.*

---

Die Standardaufgabe in der MD-Simulation besteht darin, einen **thermodynamischen Mittelwert** einer statischen Observablen  $O(\{\vec{r}\}, \{\vec{p}\})$  auszurechnen. Dies geschieht durch **Zeitmittelung** über eine MD-Simulationszeit  $t_{MD}$ ,

$$\begin{aligned}\langle O \rangle_{MD} &= \frac{1}{t_{MD}} \sum_{n=1}^{t_{MD}} O(\{\vec{r}(n\Delta t)\}, \{\vec{p}(n\Delta t)\}) \\ &= \langle O \rangle = \text{mikrokanonisches Ensemble-Mittel}\end{aligned}\tag{5.25}$$

Neben der Zeitmittelung mittelt man wenn möglich auch über alle  $N$  Teilchen. Ist man an zeitlich veränderlichen, oder momentanen Werten interessiert, wie z.B. der Temperatur  $T(t)$  aus (5.2), kann man oft immer noch über alle  $N$  Teilchen mitteln.

Grundsätzlich muss aber jede zu messende **statische Größe** durch ein **Zeitmittel**  $\langle \dots \rangle$  einer Funktion  $O(\{\vec{r}\}, \{\vec{p}\})$  ausgedrückt werden. Die Wahl der Observablen ist bei Energien und Temperatur mehr oder weniger offensichtlich, beim Druck etwas trickreicher. Mit Hilfe der Paarverteilungsfunktion werden wir lernen, wie wir Observablen für die Struktur bzw. räumliche Korrelationen im System formulieren. Wir orientieren uns wieder an einem klassischen  $N$ -Teilchen System mit Paarwechselwirkungen und periodischen Randbedingungen, z.B. einem einatomigen Gas mit paarweiser Lennard-Jones Wechselwirkung.

### 5.4.1 Zeitmittel und Äquilibration

Beim **Zeitmittel** einer Observablen ist eine Berechnung (5.25), in der *jeder* Zeitschritt beiträgt, nicht unbedingt besser als eine Mittelung mit gewissen Zeitabständen. Nach kurzen Zeiten sieht das System nämlich immer noch fast genauso aus und man mittelt prinzipiell über sehr viele fast gleiche Zustände, wenn jeder Zeitschritt zum Mittel herangezogen wird. Dann reduzieren diese zusätzlichen Messungen den Fehler des Mittelwertes nicht.

Optimal ist es daher, jeweils so lange zwischen Messungen zur Mittelung zu warten, bis das System dekorreliert ist, d.h. seinen Ausgangszustand wieder vergessen hat. Diese charakteristische Zeit nennt man **Autokorrelationszeit**. In der Praxis macht man keinen Fehler, wenn man in sehr kurzen Zeitabständen misst, man verliert höchstens Computerzeit, wenn die Messung selbst ein rechenintensiver Vorgang ist. Oft ist man auch an **dynamischen Größen** interessiert, z.B. an Diffusionszeiten eines Teilchens oder der Änderung von Energie, Temperatur oder Druck und muss daher ohnehin in jedem Zeitschritt messen.

Man macht auch keinen Fehler, wenn man in zu langen Zeitabständen misst; dann muss man lediglich länger warten, um den Fehler oder die Schwankung des Mittelwertes unter eine gewünschte Fehlergrenze zu bringen. Die **relative Schwankung** eines Mittelwertes aus  $N_m$  *unkorrelierten* Messungen (also mit zeitlichem Abstand größer als die Autokorrelationszeit) ist nach dem zentralen Grenzwertsatz von der Größenordnung  $\sim 1/\sqrt{N_m}$ . Misst man zu häufig, sind Messungen nicht

unkorreliert und der Fehler wird nicht gedrückt; misst man zu selten, dauert es einfach länger eine gegebene Zahl  $N_m$  von Messungen zu erreichen.

Gleiches gilt für die anfängliche **Äquilibrierungszeit**. Das System muss auch erstmal seinen Anfangszustand vergessen, bevor mit der Messung begonnen werden sollte. Die dafür notwendige Zeit ist von der gleichen Größenordnung wie die Autokorrelationszeit. Hier liefert das Äquipartitionstheorem eine gute Möglichkeit, eine diese Zeitskala näherungsweise am Anfang der Simulation zu bestimmen. Bei unserem einfachen Beispiel des einatomigen Gases werden sich im Laufe der Äquilibrierungsphase kinetische und potentielle Energie angleichen (während die Gesamtenergie konstant bleibt). Wenn man eine laufende Mittelung durchführt über immer längere Zeiten oder wenn man Momentanwerte misst, indem man die Energien nur über alle Teilchen mittelt, kann man so bestimmen, wie lange dieser Prozess dauert und damit die Äquilibrierungszeit abschätzen.

Man kann auch zwei Messungen in sehr verschiedenen Anfangszuständen beginnen und den Zeitpunkt feststellen, wann die Messungen konvergieren. Dies gibt auch ein einfaches Maß für die notwendige Äquilibrierungszeit.

## 5.4.2 Energie, Temperatur

Die **potentielle Energie**  $E_{pot}$  ist durch das Zeitmittel aller potentiellen Energien gegeben:  $E_{pot} = \langle V_{tot}(\{\vec{r}_i\}) \rangle$ . Bei Paarwechselwirkungen gilt

$$E_{pot} = \langle V_{tot}(\{\vec{r}_i\}) \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \langle V(\vec{r}_{ij}) \rangle$$

ohne Selbstenergiebeiträge von  $i = j$ . Bei **periodischen Randbedingungen** ist auch über Wechselwirkungen mit allen Bildern zu summieren (allerdings *nicht* über unphysikalische Wechselwirkungen zwischen Bildern)

$$E_{pot} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{n} \in \mathbb{Z}^3} \sum_{i \neq j} \langle V(\vec{r}_{ij} + \vec{n}\vec{L}) \rangle$$

Die **kinetische Energie**  $E_{kin}$  erhält man durch

$$E_{kin} = \sum_i \left\langle \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \right\rangle$$

Über das **Äquipartitionstheorem** misst man mit Hilfe der kinetischen Energie auch die **Temperatur**  $T$ . In (5.2) hatten wir bereits eine momentane Temperatur

$$T(t) = \frac{2}{k_B N_f} \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m}$$

eingeführt (mit  $N_f = 3N - 3$  auf Grund der Abspaltung der Schwerpunktsbewegung, die auf Null gesetzt werden sollte). Ein zusätzliches Zeitmittel gibt dann

$$\boxed{T = \frac{2}{k_B N_f} \sum_{i=1}^N \left\langle \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \right\rangle = \frac{2}{k_B N_f} E_{kin}} \quad (5.26)$$

Die **spezifische Wärme**  $C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{1}{k_B T^2} (\langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2)$  ist nur bei einer kanonischen MD-Simulation eine sinnvolle Observable.



### 5.4.3 Druck

Bei der Messung des **Druckes**  $p$  greift man auf die **Virialgleichung (Virialsatz)** zurück. Das Ergebnis ist, dass der Druck  $p$  durch folgende Kraftmittelung bestimmbar ist:

$$pV = Nk_B T - \frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \underbrace{\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} V_{tot}}_{=-\sum_{j(\neq i)} \vec{F}_{ij}} \right\rangle$$

$$\stackrel{\vec{F}_{ij} = -\vec{F}_{ji}}{=} Nk_B T + \frac{1}{6} \left\langle \sum_{i \neq j} \vec{r}_{ij} \cdot \vec{F}_{ij} \right\rangle \quad (5.27)$$

Dieser Virialsatz ist im Prinzip eine Zustandsgleichung, die Korrekturen zur idealen Gasgleichung (erster Term) auf Grund von Paarwechselwirkungen enthält. In Simulationen wird diese viriale Zustandsgleichung aber zur Druckmessung verwendet.

Zur Herleitung dieser Beziehung starten wir mit dem sogenannten **Virial**

$$G \equiv \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{p}_i \quad (5.28)$$

In einem beschränkten Volumen  $V$  gilt

$$\left\langle \frac{d}{dt} G \right\rangle \stackrel{\text{Def., Zeitmittel}}{=} \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \frac{d}{dt} G = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} (G(\tau) - G(0)) = 0,$$

weil dann auch  $G$  beschränkt ist. Daher gilt

$$0 = \left\langle \sum_{i=1}^N \dot{\vec{r}}_i \cdot \vec{p}_i \right\rangle + \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \dot{\vec{p}}_i \right\rangle$$

mit  $\dot{\vec{p}}_i = \vec{F}_i = \underbrace{-\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} V_{tot}}_{\text{von WW.}} + \underbrace{\vec{F}_{ex}}_{\text{Druckkraft von Wand}}$

$$0 = \underbrace{2E_{kin}}_{= 3k_B T N} - \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} V_{tot} \right\rangle + \underbrace{\left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_{ex} \right\rangle}_{= -3pV}$$

Der Virialsatz (5.27) zur Druckmessung ist bewiesen, wenn wir die Gleichheit  $\left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_{ex} \right\rangle = -3pV$  gezeigt haben.

Dazu machen wir uns klar, dass nur Teilchen am Rand die Druckkraft  $\vec{F}_{ex}$  spüren und außerdem führen wir eine Kontinuumsapproximation durch,

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_{ex} \right\rangle = \sum_{n,m} \int_{\partial V} df_n \sigma_{nm}(\vec{r}) r_m$$

indem wir einen Spannungstensor  $\sigma_{nm}$  einführen mit

$$\langle dF_{ex,m}(\vec{r}) \rangle = \sum_n \sigma_{nm}(\vec{r}) df_n = \langle \text{Kraft bei } \vec{r} \rangle_m \text{ auf Flächenelement } d\vec{f}.$$

Eine isotrope Druckkraft entspricht einem Spannungstensor  $\sigma_{nm} = -p\delta_{nm}$  und daher folgt mit dem Satz von Gauß die Gleichheit:

$$\sum_{n,m} \int_{\partial V} df_n \sigma_{nm}(\vec{r}) r_m = \sum_{n,m} \int_V dV \partial_n (\sigma_{nm}(\vec{r}) r_m) = - \sum_n \int_V dV p \partial_n r_n = -3pV$$

Damit ist der Virialsatz (5.27) zur Druckmessung gezeigt.

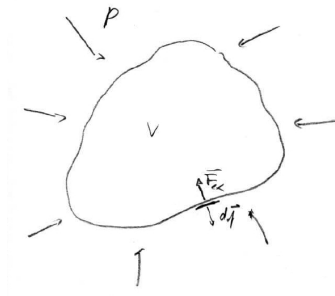


Abbildung 5.5: Illustration der Druckkraft.

#### 5.4.4 Paarverteilung

Wir haben schon bei der Druckmessung (5.27) gesehen, dass Paarabstände  $\vec{r}_{ij}$  wesentlich eingehen und daher Positionskorrelationen von Teilchenpaaren  $i, j$  eine wichtige Rolle spielen können. Wir werden diese Korrelationen mit Hilfe der **Paarverteilungsfunktion**  $g(r)$  messen. Diese gibt zum einen direkt Auskunft über die **Struktur** des Systems, z.B. über Nachbarschaftsverhältnisse oder Anordnung der Teilchen in den verschiedenen Phasen. Zum anderen kann die Paarverteilungsfunktion benutzt werden, um die **Virial-Zustandsgleichung** (5.27) in eine andere Form zu bringen.

(i) Wir beginnen mit der **mittleren lokale Teilchendichte**  $g^{(1)}(\vec{r})$  am Ort  $\vec{r}$ ,

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \right\rangle \equiv \rho g^{(1)}(\vec{r}) \quad (5.29)$$

wobei  $\rho = N/V$  die **Teilchendichte** ist. Die lokale Teilchendichte hat folgende Eigenschaften:

- Die **Normierung** ist durch  $\rho \int_V d^3\vec{r} g^{(1)}(\vec{r}) = N$  gegeben.
- Bei Translationsinvarianz gilt  $g^{(1)}(\vec{r}) = \text{const} = 1$ .
- Bei periodischen Randbedingungen werden Bilder mit einbezogen

$$\begin{aligned} \rho g^{(1)}(\vec{r}) &= \sum_{\vec{n} \in \mathbb{Z}^3} \sum_{i=1}^N \left\langle \delta(\vec{r} - (\vec{r}_i + \vec{n}\vec{L})) \right\rangle \\ \Rightarrow g^{(1)}(\vec{r}) &= g^{(1)}(\vec{r} + \vec{n}\vec{L}) \end{aligned}$$

und  $g^{(1)}(\vec{r})$  ist auch periodisch. Die Normierung im ursprünglichen Volumen  $V$  bleibt erhalten.

(ii) Als nächstes definieren wir die **mittlere Teilchenpaardichte**  $g^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}')$  für ein Paar bei  $\vec{r}$  und  $\vec{r}'$ ,

$$\left\langle \sum_{i \neq j} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j) \right\rangle \equiv \rho^2 g^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') \quad (5.30)$$

mit folgenden Eigenschaften:

- Die **Normierung** ist  $\rho^2 \int_V d^3\vec{r} \int d^3\vec{r}' g^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') = N(N-1)$
- Bei Translationsinvarianz hängt  $g^{(2)}$  nur von Relativvektoren ab,  $g^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') = g^{(2)}(\vec{r} - \vec{r}')$ .

- Bei periodischen Randbedingungen gilt

$$\begin{aligned}\rho^2 g^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') &= \sum_{\vec{n} \in \mathbb{Z}^3} \sum_{\vec{m} \in \mathbb{Z}^3} \sum_{i \neq j}^N \left\langle \delta(\vec{r} - (\vec{r}_i + \vec{n}\vec{L})) \delta(\vec{r}' - (\vec{r}_j + \vec{m}\vec{L})) \right\rangle \\ \Rightarrow g^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') &= g^{(2)}(\vec{r} + \vec{n}\vec{L}, \vec{r}' + \vec{m}\vec{L})\end{aligned}$$

und  $g^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}')$  ist periodisch in beiden Argumenten. Die Normierung im ursprünglichen Volumen  $V$  bleibt erhalten.

- Bei **Isotropie**, also insbesondere wenn die Paarwechselwirkung  $V = V(|\vec{r}|)$  ein Zentralpotential ist gilt, und bei **Translationsinvarianz** gilt

$$g^{(2)}(\vec{r} - \vec{r}') = g(|\vec{r} - \vec{r}'|), \quad (5.31)$$

d.h.  $g^{(2)}$  hängt nur vom Relativabstand der Teilchen ab.

(iii) Die Beziehung (5.31) definiert bei Isotropie und Translationsinvarianz die **radiale Paarverteilungsfunktion**  $g(r)$  mit der Bedeutung

$\rho g(r) 4\pi r^2 dr = \text{mittlere Teilchenzahl in } [r, r + dr],$   
 wenn ein Teilchen bei  $r = 0$

(5.32)

Die **Normierung** ist

$$\begin{aligned}\int dr \rho g(r) 4\pi r^2 dr &= \rho \int d^3\vec{r} g^{(2)}(\vec{r} - \vec{r}') \\ &\stackrel{\text{Translationsinv.}}{=} \frac{1}{V} \rho \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{r}' g^{(2)}(\vec{r} - \vec{r}') = N - 1\end{aligned}$$

im Einklang damit, das wir noch  $N - 1$  andere Teilchen im System haben außer dem Teilchen bei  $r = 0$ .

Die **Messung** der Paarverteilungsfunktion  $g(r)$  erfolgt über ein **Histogramm der Paarabstände**:

- Bei periodischen Randbedingungen macht eine Messung von  $g(r)$  nur Sinn auf einem Intervall  $0 < r < L/2$ , wenn  $V = L \times L \times L$  das Simulationsvolumen ist.
- Für das Histogramm wird das Intervall  $0 < r < L/2$  in  $N_H$  "Bins" der Länge  $\Delta r = L/2N_H$  aufgeteilt, die jeweils um  $r_l = \Delta r/2 + (l - 1)\Delta r$  ( $l = 1, \dots, N_H$ ) zentriert sind.
- Gemessen wird zu jeder Zeit  $t$ :  
 $p_l(t) \equiv$  Zahl der Paare  $i \neq j$  mit Abstand  $(l - 1)\Delta r = r_l - \Delta r/2 < |\vec{r}_{ij}| < r_l + \Delta r/2 = l\Delta r$ .  
 Dann erfolgt eine Zeitmittelung, um den Mittelwert  $\langle p_l \rangle$  zu bestimmen, der direkt proportional zu  $g(r_l)$  ist:

$$\begin{aligned}\langle p_l \rangle &= \rho^2 V \int_{r \in [r_l - \Delta r/2, r_l + \Delta r/2]} d^3\vec{r} g^{(2)}(\vec{r}) \\ &= N \rho g(r_l) \underbrace{\frac{4\pi}{3} ((l\Delta r)^3 - ((l - 1)\Delta r)^3)}_{\Delta V} \\ \Rightarrow g(r_l) &= \frac{\langle p_l \rangle}{\Delta V \rho N}\end{aligned}$$

Die Paarverteilungsfunktion  $g(r)$  hat folgende **Eigenschaften**:

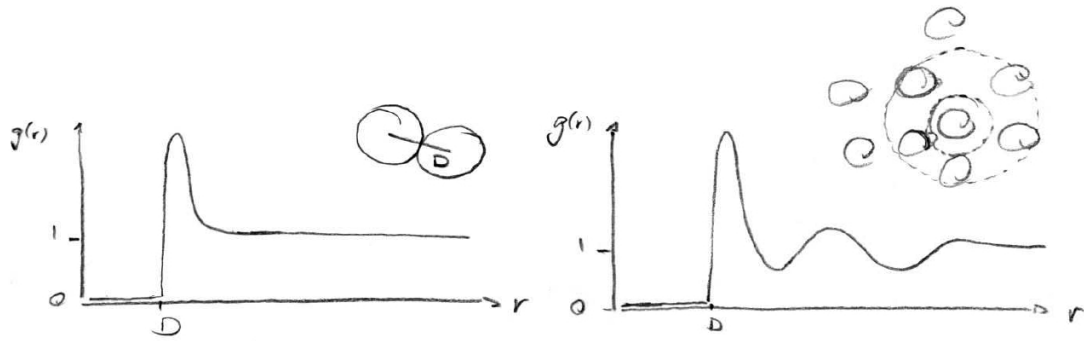


Abbildung 5.6: Links: Typische Paarverteilungsfunktion  $g(r)$  in der Gasphase von Teilchen mit Durchmesser  $D$  mit anziehender Wechselwirkung. Die Paarverteilung hat nur ein Maximum beim wahrscheinlichsten Teilchenabstand. Recht: Typische Paarverteilungsfunktion  $g(r)$  in der flüssigen Phase mit mehreren Maxima. Die Teilchen besitzen eine Nahordnung und ordnen sich in Schalen an.

- $g(r) \approx 1$  für  $r \rightarrow \infty$ ,  
es gibt keine Korrelationen zwischen unendlich weit entfernten Teilchen:

$$\left\langle \sum_{i \neq j} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j) \right\rangle \stackrel{|\vec{r} - \vec{r}'| \rightarrow \infty}{\approx} \sum_{i \neq j} \langle \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \rangle \langle \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j) \rangle = \frac{N(N-1)}{N^2} \rho^2 \stackrel{N \gg 1}{\approx} \rho^2$$

daher gilt wegen der Definition (5.30)  $g(r) \approx 1$ .

- $g(r) = 1$  für ein ideales Gas, da es dort keine Korrelationen gibt und alle Teilchen unabhängig sind.
- Wenn wir “harte” Teilchen haben, die sich für Entfernungen kleiner als ein Teilchendurchmesser  $D$  nicht durchdringen können, können sich keine Teilchen im Abstand  $r < D$  aufhalten, so dass  $g(r) = 0$  für  $r < D$  gilt.
- In der **Gasphase** einer einfachen Substanz hat  $g(r)$  typischerweise nur ein Maximum bei einem  $r$ , dass den wahrscheinlichsten Teilchenabstand anzeigt. Er sollte ungefähr im Minimum eines anziehenden Wechselwirkungspotentials liegen und etwas größer sein als der Teilchendurchmesser, siehe Abbn. 5.6 und 5.7, links.
- Bei einer **Flüssigkeit** hat  $g(r)$  typischerweise mehrere Maxima bei  $r$ , die Vielfachen des Potentialminimums sind und deren Höhen mit zunehmendem  $r$  monoton abnehmen. Zwischen den Maxima gibt es Minima und  $g(r)$  oszilliert um den Wert 1, der für  $r \rightarrow \infty$  angenommen wird. Die Maxima haben ihre Ursache in einer typischen **Nahordnung** der Teilchen in einer Flüssigkeit, bei der sich Teilchen in “Schalen” anordnen, siehe Abbn. 5.6, rechts und 5.7, Mitte.
- In einer **kristallinen Phase** hat  $g(r)$  dagegen unendlich viele Maxima auf Grund der langreichweitigen Kristallordnung, siehe Abb. 5.7, rechts.

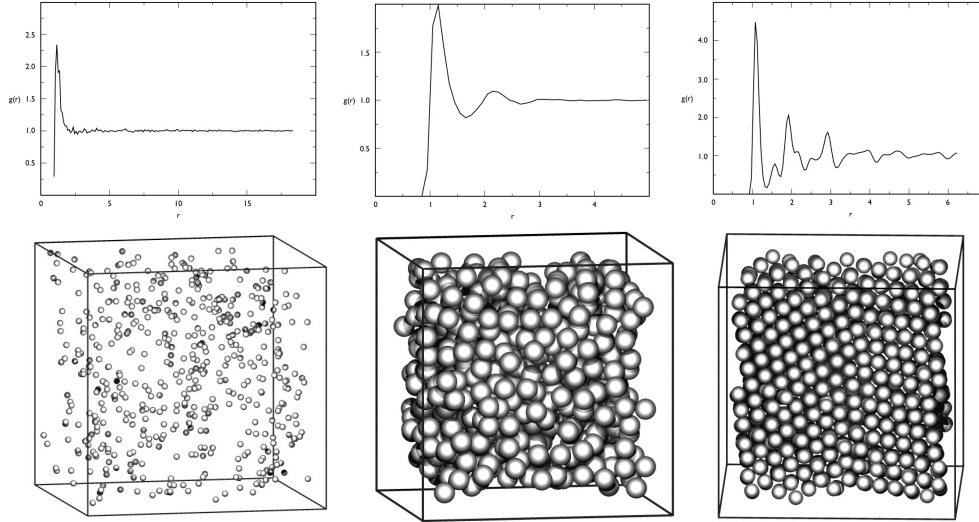


Abbildung 5.7: Oben: Paarverteilungsfunktion  $g(r)$  für Lennard-Jones System bei  $k_B T = 1.0\epsilon$  und für  $\sigma = 1$  aus MD-Simulation. Unten: Typische Teilchenkonfigurationen. Links: Gas bei Dichte  $\rho = N/V = 0.01\sigma^{-3}$ . Mitte: Flüssigkeit bei Dichte  $\rho = N/V = 0.5\sigma^{-3}$ . Rechts: Kristall bei Dichte  $\rho = N/V = 1\sigma^{-3}$ . (Quelle: Iacovella, Christopher R. (2006). Molecular Dynamics simulation of a Lennard-Jones gas. Glotzer group. Depts of Chemical Engineering, Materials Science & Engineering, Macromolecular Science, and Physics, University of Michigan.)

### 5.4.5 Paarverteilung und Virialentwicklung

Die Paarverteilungsfunktion  $g(r)$  kann auch benutzt werden, um die **Virialgleichung** (5.27) auf eine anschaulichere Form zu bringen:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{2} \left\langle \sum_{i \neq j} \vec{r}_{ij} \cdot \vec{F}_{ij} \right\rangle &= -\frac{1}{2} \left\langle \sum_{i \neq j} (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \cdot \vec{\nabla} V(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \right\rangle \\
 &\stackrel{\text{Def. } g^{(2)}}{=} -\frac{1}{2} \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{r}' \rho^2 g^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \cdot \vec{\nabla} V(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \\
 &= -\frac{1}{2} \rho^2 V \int d^3\vec{r} g(r) \vec{r} \cdot \frac{\vec{r}}{r} V'(r) \quad \text{für Zentralpot. mit } \vec{\nabla} V = \frac{\vec{r}}{r} V'(r) \\
 &= -2\pi \rho^2 V \int_0^\infty dr r^3 g(r) V'(r)
 \end{aligned}$$

Damit kann (5.27) umgeschrieben werden zur sogenannten **Virial-Zustandsgleichung**

$$\boxed{\frac{pV}{Nk_B T} = 1 - \frac{2\pi}{3} \frac{\rho}{k_B T} \int_0^\infty dr r^3 g(r) V'(r)} \quad (5.33)$$

Wir sehen, dass sich für eine attraktive (repulsive) Wechselwirkung mit  $V'(r) > 0$  ( $V'(r) < 0$ ) auch ein kleinerer (größerer) Druck  $p$  einstellt wie erwartet.

Um aus (5.33) eine Zustandsgleichung in thermodynamischen Größen zu gewinnen, benötigen wir noch eine Theorie für die Paarverteilung  $g(r)$ . Hier gibt es in der Theorie der Flüssigkeiten zahlreiche Näherungsmethoden (Percus-Yevick, hypernetted chain, usw.). Wir wollen hier die einfachste Theorie kurz vorstellen für ein **Fluid mit geringer Dichte**. Diese Entwicklung für kleine Dichten wird auf die ersten Ordnungen der **Virialentwicklung** führen.

Dafür betrachten wir zunächst nur zwei Teilchen, von denen das erste Teilchen bei  $r = 0$  sitzt. Da wir alle anderen Teilchen ignorieren wollen, ist das zweite Teilchen dann Boltzmannverteilt mit dem Paarwechselwirkungspotential  $V(r)$ . Daher bekommt man

$$g(r) \approx e^{-V(r)/k_B T} \quad (5.34)$$

Einsetzen in die Virial-Zustandsgleichung (5.33) ergibt ( $\beta = 1/k_B T$ )

$$\begin{aligned} \int_0^\infty dr r^3 e^{-\beta V(r)} V'(r) &= \int_0^\infty dr r^3 \left( -\frac{1}{\beta} \right) \frac{d}{dr} \left( e^{-\beta V(r)} - 1 \right) \\ &\stackrel{\text{partiell}}{=} 3k_B T \int_0^\infty dr r^2 \left( e^{-\beta V(r)} - 1 \right) \end{aligned}$$

wo wir die “-1” in der ersten Zeile eingeführt haben, um bei der partiellen Integration sicherzustellen dass bei  $r \rightarrow \infty$  mit  $V(r) \rightarrow 0$  auch die Randterme verschwinden. Dies ergibt dann in (5.33)

$$\begin{aligned} \frac{pV}{Nk_B T} &= 1 - 2\pi \int_0^\infty dr r^2 \left( e^{-\beta V(r)} - 1 \right) \rho \\ &\equiv B_2(T) = \mathbf{2. \text{ Virialkoeffizient}} \end{aligned} \quad (5.35)$$

Dies sind die ersten beiden Terme  $\propto \rho^0$  und  $\sim \rho^1$  der **Virialentwicklung**, die eine Entwicklung in der Dichte  $\rho$  ist.

Für das **Lennard-Jones Potential**  $V(r) = V_{LJ}(r)$  erhalten wir für den 2. Virialkoeffizienten

$$\begin{aligned} B_2(T) &\approx v_0 - \frac{a}{k_B T} \\ \text{mit } v_0 &\sim \sigma^3 \sim \text{ausgeschlossenes Volumen} \\ \frac{aN}{V} &\sim \varepsilon \frac{N\sigma^3}{V} \sim \text{mittlere Wechselwirkungsenergie pro Teilchen} \end{aligned} \quad (5.36)$$

Laut Gl. (5.35) stammen positive Anteile an  $B_2(T)$  von Regionen mit  $V(r) > 0$  (diese sind typischerweise durch die abstoßenden Potentialteile bestimmt) und negative Anteile von Regionen mit  $V(r) < 0$  (diese sind hauptsächlich durch die anziehenden Potentialteile bestimmt). Entsprechend stammt in (5.36) der erste positive Beitrag  $v_0$  von der Born-Abstoßung für  $r < \sigma$  und gibt somit das ausgeschlossene Volumen wieder. Der zweite negative Beitrag stammt von der van-der-Waals Anziehung. Mit dem Volumen pro Teilchen  $v \equiv V/N = 1/\rho$  können wir dann die Virialentwicklung (5.35) in folgende Form bringen:

$$\left( p + \frac{a}{v^2} \right) (v - v_0) = k_B T \quad (5.37)$$

Dies ist genau die bekannte **Van-der-Waals Zustandsgleichung** mit dem **Eigen volumen**  $v_0$  und dem **Binnendruck**  $a/v^2$ , der angibt, wie die attraktive Wechselwirkung zwischen den Lennard-Jones Teilchen den Druck auf die Wände reduziert.

Reale Van-der-Waals Gase mit der Zustandsgleichung (5.37) zeigen eine Instabilität für

$$k_B T < k_B T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{v_0} \sim \varepsilon \text{ und } p < p_c = \frac{a}{27v_0^2} \sim \frac{\varepsilon}{v_0},$$

die einer **Kondensation**, d.h. einem **flüssig-gasförmig Phasenübergang 1. Ordnung** entspricht, der dann im Koexistenzbereich mit der üblichen **Maxwell-Konstruktion** beschrieben wird. Der Punkt  $(p_c, T_c)$  ist ein **kritischer Punkt**, wo der Phasenübergang kontinuierlich wird. Das typische Phasendiagramm eines einfachen Edelgases wie Argon ist schematisch in Abb. 5.8 gezeigt.

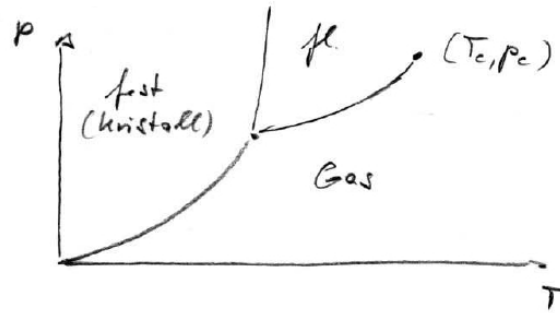
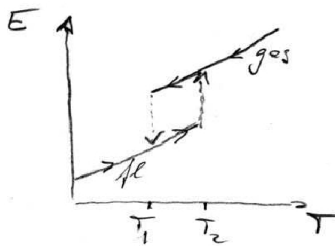


Abbildung 5.8: Schematisches Phasendiagramm von einem Edelgas wie Argon im  $p$ - $T$ -Diagramm. Alle Linien sind Phasenübergänge 1. Ordnung, im kritischen Punkt  $(p_c, T_c)$  ist der flüssig-Gas Übergang kontinuierlich. Die Van-der-Waals Zustandsgleichung (5.37) beschreibt den flüssig-Gas Übergang.

### 5.4.6 Nachweis von Phasenübergängen

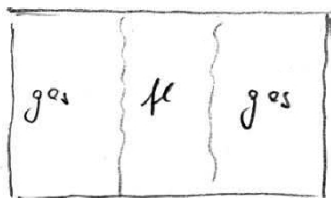
Am **Beispiel des Kondensationsüberganges** eines einfachen einatomigen Gases wie dem Lennard-Jones-Fluid wollen wir noch kurz diskutieren, wie man in eine MD-Simulation einen **Phasenübergang 1. Ordnung** nachweisen und untersuchen kann.

- 1) Zum einen können wir einfach Kurven der Gesamtenergie (oder auch der potentiellen oder kinetischen Energi)  $E = E(T)$  als Funktion der Temperatur (oder auch des Drucks) messen, die am Phasenübergang 1. Ordnung eine **Diskontinuität** aufweisen sollten.



Ein Problem dabei ist die **Hysterese** an einem Phasenübergang 1. Ordnung. Die eigentliche Übergangstemperatur  $T_{PT}$  (die durch die Gleichheit der freien Energien  $G(T, p)$  der beiden koexistierenden Phasen bestimmt ist) liegt irgendwo zwischen den Endpunkten der Hystereseschleife,  $T_1 < T_{PT} < T_2$  und ist daher schlecht zu bestimmen auf diese Art.

- 2) Eine bessere Methode besteht darin, direkt **koexistierende Phasen** zu simulieren. Bei periodischen Randbedingungen kann man dazu ein System mit zwei Grenzflächen, wie in der Abb. skizziert, präparieren.



Bei einer mikrokanonischen Simulation bei festem  $E$  im Koexistenzbereich, können sich die Phasen ineinander umwandeln und die Grenzflächen verschieben. Dadurch wird sich die Temperatur genau auf  $T = T_{PT}$  einstellen: Ist z.B.  $T < T_{PT}$ , wird das System durch Kondensation die flüssige Phase weiter vergrößern; Dadurch wird aber latente Wärme frei, die wiederum die Temperatur erhöht. Entsprechendes passiert bei  $T > T_{PT}$ , so dass das System nach  $T = T_{PT}$  konvergiert, was eine bequeme Bestimmung von  $T_{PT}$  erlaubt.

Man kann dann auch eine Druckmessung durchführen und so die Dampfdruckkurve  $p = p(T_{PT})$  bestimmen, wenn man verschiedene Energien durchsimuliert. Offensichtlich ist diese Methode aufwendiger bei der Präparation und Initialisierung des Systems.

- 3) Man kann auch die **Paarverteilung**  $g(r)$  für verschiedene  $E$  messen. Sobald man mehr als ein Maximum findet, ist man in der flüssigen Phase. Auch hier kann es Probleme mit der Hysterese geben.

## 5.5 Kanonische MD Simulation

---

*MD-Simulationen im kanonischen Ensemble benötigen Thermostaten. Wir erläutern den isokinetischen, den Berendsen- und den Nosé-Hoover Thermostaten.*

---

Bisher haben wir die MD-Simulation bei fester erhaltener Gesamtenergie  $E$  mikrokanonisch durchgeführt. Man kann aber auch bei fester Temperatur  $T$  im **kanonischen Ensemble** simulieren. Dann sollte man eine Methode finden, die zu **Boltzmannverteilten** Energien

$$p(E) \sim e^{-E/k_B T} \quad (5.38)$$

führt. Dazu verwendet man sogenannte **Thermostaten**, die das umgebende Wärmebad, mit dem das System Energie austauschen kann, ersetzen müssen.

### 5.5.1 Isokinetischer Thermostat

Sehr einfach zu implementieren ist der isokinetische Thermostat, bei dem in *jedem* Zeitschritt alle **Geschwindigkeiten reskaliert** werden

$$\vec{v}_i(t) \rightarrow \alpha(t) \vec{v}_i(t), \quad (5.39)$$

so dass die momentane Temperatur aus (5.2)

$$T(t) = \frac{2}{k_B N_f} \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m}$$

( $N_f = 3N - 3$  auf Grund der Abspaltung der Schwerpunktsbewegung, die auf Null gesetzt werden sollte) fest auf der vorgegebenen Temperatur  $T$  bleibt. Dies wird durch die Wahl

$$\alpha(t) = \left( \frac{T}{T(t)} \right)^{1/2} \quad (5.40)$$

erreicht. Wir bemerken, dass dadurch auch  $\sum_i \vec{v}_i = 0$  erhalten bleibt und keine Schwerpunkts-geschwindigkeit generiert wird. Der Name **isokinetischer Thermostat** rührt daher, dass durch (5.39) und (5.40) auch die kinetische Energie konstant gehalten wird.

Ein Problem beim einfachen isokinetischen Thermostaten ist jedoch, dass dieser i.Allg. *nicht* zur gewünschten Boltzmann-Verteilung (5.38) der Energien führt.

### 5.5.2 Berendsen-Thermostat

Einer ganz ähnlichen Idee wie der isokinetische Thermostat folgt der **Berendsen-Thermostat** [8]. Auch dort werden Geschwindigkeiten wie in (5.39) umskaliert, allerdings mit einem Reskalierungsfaktor  $\alpha(t)$ , der eine zusätzliche **Zeitkonstante**  $\tau_T$  enthält, die eine zusätzliche **Zeitverzögerung** des Berendsen-Thermostaten beschreibt:

$$\alpha(t) = \left[ 1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left( \frac{T}{T(t)} - 1 \right) \right]^{1/2} \quad (5.41)$$



wobei  $\Delta t$  der Integrationszeitschritt der MD-Simulation ist. Für  $\tau_T = \Delta t$  antwortet der Berendsen-Thermostat instantan und ist äquivalent zum idokinetischen Thermostaten (5.40). Für  $\tau_T \gg \Delta t$  wird die Antwort allerdings stark verlangsamt.

Auch der Berendsen-Thermostat hat das Problem, dass er i.Allg. *nicht* zur Boltzmann-Verteilung (5.38) der Energien führt.

### 5.5.3 Nosé-Hoover Thermostat

Eine bessere Lösung stellt der Nosé-Hoover Thermostat dar (nach Shuichi Nosé (1951-2005) [9] und William Graham Hoover [10]), der wirklich eine kanonische Boltzmann-Verteilung (5.38) der Energien gewährleistet.

Beim Nosé-Hoover Thermostaten beschreibt man das Wärmebad durch *eine* neue dynamische Hilfsvariable  $s$  mit einer "Masse"  $Q$  und einem kanonischen Impuls  $p_s = Q\dot{s}$ . Die Hilfsvariable  $s(t)$  hat die Bedeutung eines **Skalenfaktors für die Zeit**

$$s = \frac{d\tau}{dt}$$

wobei  $\tau$  eine **virtuelle Zeit** und  $t$  die reale Zeit sind. Die Idee ist nun, auch **virtuelle Orte**  $\vec{\rho}_i$  und **Impulse**  $\vec{\pi}_i$  zu definieren mit einer zugehörigen Hamiltonfunktion  $H_{\text{Nose}}(\{\vec{\rho}\}, \{\vec{\pi}\}, s, p_s)$ , so dass das mikrokanonische Ensemble für  $H_{\text{Nose}}$  äquivalent zum kanonischen Ensemble für  $H(\{\vec{r}\}, \{\vec{p}\})$  wird.

Für die virtuellen Orte können gleich den realen Orten gewählt werden,

$$\vec{\rho}_i = \vec{r}_i.$$

Damit gilt dann für die virtuellen Geschwindigkeiten

$$\dot{\vec{\rho}}_i = \frac{d\vec{\rho}_i}{d\tau} = \frac{1}{s} \frac{d\vec{r}_i}{dt} = \frac{1}{s} \dot{\vec{r}}_i$$

Die Nosé Lagrange-Funktion lautet

$$L_{\text{Nose}} = \underbrace{\sum_i \frac{m}{2} s^2 \dot{\vec{\rho}}_i^2 - V_{\text{tot}}(\{\vec{\rho}\})}_{= L(\{\vec{r}\}, \{\dot{\vec{r}}\})} + \underbrace{\frac{Q}{2} \dot{s}^2 - \frac{C}{\beta} \ln s}_{= L_s(s, \dot{s})} \quad (5.42)$$

mit einer Konstanten  $C$  und  $\beta = 1/k_B T$ . Der virtuelle Impuls ist dann

$$\vec{\pi}_i = \frac{\partial L_{\text{Nose}}}{\partial \dot{\vec{\rho}}_i} = m s^2 \dot{\vec{\rho}}_i = m s \dot{\vec{r}}_i = s \vec{p}_i$$

und der zu  $s$  konjugierte Impuls

$$p_s = \frac{\partial L_{\text{Nose}}}{\partial \dot{s}} = Q \dot{s}.$$

Damit erhält man den Nosé-Hamiltonian

$$H_{\text{Nose}} = \underbrace{\sum_i \frac{1}{2m} \frac{\vec{\pi}_i^2}{s^2} - V_{\text{tot}}(\{\vec{\rho}\})}_{= H(\{\vec{r}\}, \{\vec{p}\})} + \frac{p_s^2}{2Q} + \frac{C}{\beta} \ln s \quad (5.43)$$

Man kann nun zeigen, dass für das kanonische Mittel einer Observablen  $O$  gilt:

$$\begin{aligned} \underbrace{\langle O(\{\vec{r}\}, \{\vec{p}\}) \rangle_{NVT}}_{\text{kanonisches Mittel mit } H} &= \underbrace{\langle O(\{\vec{\rho}\}, \{\vec{\pi}/s\}) \rangle_{\text{Nose}}}_{\text{mikrokanonisches Mittel mit } H_{\text{Nose}}} \\ &= \text{Nosé-Zeitmittel in } \left\{ \begin{array}{c} \text{realer} \\ \text{virtueller} \end{array} \right\} \text{Zeit,} \\ &\text{wenn } C = \left\{ \begin{array}{c} N_f \\ N_f + 1 \end{array} \right\} \text{ gewählt wird} \end{aligned}$$

### Beweis:

Ein vollständiger Beweis findet sich in Frenkel [1], wir zeigen hier lediglich  $Z_{mk,\text{Nose}}(E, N, V) = \text{const} Z_k(T, N, V)$  für die Zustandssummen. Das heißt, dass die mikrokanonische Zustandssumme  $Z_{mk,\text{Nose}}(E, N, V)$  (in virtuellen Größen berechnet) mit dem Nosé-Hamiltonian  $H_{\text{Nose}}$  mit der kanonischen Zustandssumme  $Z_k(T, N, V)$  im NVT-Ensemble bis auf eine Konstante übereinstimmt, wenn  $C = N_f + 1 = 3N + 1$  gewählt wird. Dazu bilden wir zunächst die mikrokanonische Zustandssumme in den virtuellen Impulsen  $\vec{\pi}_i = s\vec{p}_i$  und  $\vec{\rho}_i = \vec{r}_i$  und den beiden Wärmebadkoordinaten  $s$  und  $p_s$ :

$$\begin{aligned} Z_{mk,\text{Nose}}(E, N, V) &= \int ds \int dp_s \int d^{3N} \vec{\pi} \int d^{3N} \vec{\rho} \delta [H_{\text{Nose}}(\{\vec{\rho}\}, \{\vec{\pi}\}, s, p_s) - E] \\ &\stackrel{(5.43)}{=} \int ds \int dp_s \int d^{3N} \vec{p} \int d^{3N} \vec{r} s^{3N} \delta \left[ \underbrace{H(\{\vec{r}\}, \{\vec{p}\}) + \frac{p_s^2}{2Q} + Ck_B T \ln s - E}_{= f(s)} \right] \end{aligned}$$

Nun benutzen wir die Regel zum Variablenwechsel in einer  $\delta$ -Funktion,

$$\int ds \delta(f(s)) = \int ds \frac{\delta(s - s_0)}{|f'(s)|}, \quad \text{wenn } f(s_0) = 0 \text{ einzige Nullstelle}$$

Hier gilt

$$\begin{aligned} f(s_0) = 0 &\iff s_0 = \exp \left( \frac{1}{Ck_B T} \left( E - H - \frac{p_s^2}{2Q} \right) \right) \\ f'(s) &= Ck_B T \frac{1}{s} \end{aligned}$$

und damit

$$\begin{aligned} Z_{mk,\text{Nose}}(E, N, V) &= \int ds \int dp_s \int d^{3N} \vec{p} \int d^{3N} \vec{r} s^{3N+1} \frac{1}{Ck_B T} \delta \left[ s - \exp \left( \frac{1}{Ck_B T} \left( E - H - \frac{p_s^2}{2Q} \right) \right) \right] \\ &= \int dp_s \int d^{3N} \vec{p} \int d^{3N} \vec{r} \frac{1}{Ck_B T} \exp \left( \frac{3N+1}{Ck_B T} \left( E - H(\{\vec{r}\}, \{\vec{p}\}) - \frac{p_s^2}{2Q} \right) \right) \end{aligned}$$

Wenn wir  $C = 3N + 1 = N_f + 1$  wählen folgt

$$\begin{aligned} Z_{mk,\text{Nose}}(E, N, V) &= \left[ \int d^{3N} \vec{p} \int d^{3N} \vec{r} \exp \left( -\frac{1}{k_B T} H(\{\vec{r}\}, \{\vec{p}\}) \right) \right] \times \\ &\quad \left[ \int dp_s \frac{1}{Ck_B T} \exp \left( \frac{1}{k_B T} \left( E - \frac{p_s^2}{2Q} \right) \right) \right] \\ &= Z_k(T, N, V) \times \text{const} \end{aligned}$$

wie behauptet.

Insgesamt folgt aus der Dynamik virtueller Größen mit  $H_{\text{Nose}}$  folgende Dynamik für die *realen* Größen  $\vec{r}$ ,  $\vec{p}$ ,  $t$  und die neue Hilfsgröße  $\xi \equiv p_s/Q$

$$\begin{aligned} \dot{\vec{r}}_i &= \frac{\vec{p}_i}{m} \\ \dot{\vec{p}}_i &= -\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} V_{\text{tot}} - \xi \vec{p}_i \\ \dot{\xi} &= \left( \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{m} - \frac{C}{\beta} \right) \frac{1}{Q} \end{aligned} \quad (5.44)$$

wobei  $C = N_f$  gewählt werden muss. Dies ist der **Nosé-Hoover Thermostat**, wobei der zusätzliche Freiheitsgrad  $\xi$  die Kopplung an das Wärmebad ausmacht. Der Nosé-Hoover Thermostat hat folgende Eigenschaften:

- (5.44) zeigt, dass die  $E_{\text{kin}}$  nach

$$E_{\text{kin}} = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} = \frac{C}{2\beta} = \frac{N_f}{2} k_B T$$

relaxiert.

- Der Gesamtimpuls  $\sum_i \vec{p}_i = 0$  ist erhalten für Paarkräfte. Daher ist  $N_f = 3N - 3$ .
- Wenn  $Q$  groß (klein), reagiert das Wärmebad langsam (schnell).
- Mit (5.44) gilt Zeitmittel = kanonisches Mittel = Nosé-Zeitmittel und der Nosé-Hoover Thermostat führt wirklich zu einer Boltzmann-Verteilung der Energien.

## 5.6 Literaturverzeichnis Kapitel 5

- [1 ] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation*, Academic Press.
- [2 ] H. Gould, J. Tobochnik, W. Christian, *An Introduction to Computer Simulation Methods: Applications to Physical Systems*, Addison Wesley.
- [3 ] J.M. Thijssen, *Computational Physics*, Cambridge University Press.
- [4 ] B.J. Alder and T.E. Wainwright, *Phase Transition for a Hard Sphere System*, J. Chem. Phys. **27**, 1208 (1957).
- [5 ] L. Verlet, *Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules*, Phys. Rev. **159**, 98 (1967).
- [6 ] M. Tuckerman, B.J. Berne, and G.J. Martyna, *Reversible multiple time scale molecular dynamics*, J. Chem. Phys. **97**, 1990 (1992).
- [7 ] L.S. Schulman, *Techniques and Applications of Path Integration*, John Wiley & Sons.
- [8 ] H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren, A. DiNola, J.R. Haak, *Molecular-Dynamics with Coupling to an External Bath*, J. Chem. Phys. **81**, 3684 (1984).
- [9 ] S. Nosé *A unified formulation of the constant temperature molecular-dynamics methods*, J. Chem. Phys. **81**, 511 (1984).
- [10 ] W.G. Hoover, *Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions*, Phys. Rev. A **31**, 1695 (1985).

## 5.7 Übungen Kapitel 5

### 1. 2D Lennard-Jones-Fluid

Schreiben Sie eine Molekulardynamik Simulation für  $N$  identische Teilchen der Masse  $m = 1$  mit paarweiser Lennard-Jones-Wechselwirkung

$$V(r) = 4 \left[ \left( \frac{1}{r} \right)^{12} - \left( \frac{1}{r} \right)^6 \right] \quad (5.45)$$

(d.h. Längen werden in Einheiten von  $\sigma$  und Energien bzw.  $k_B T$  in Einheiten von  $\epsilon$  gemessen). Benutzen Sie periodische Randbedingungen in einem zweidimensionalen System der Größe  $A = L \times L$ . Verwenden Sie einen Cutoff  $r_c = L/2$  bei der Kraftberechnung. Verwenden Sie den Verlet-Algorithmus mit Zeitschritt  $h = 0.01$  (oder kleiner bei hohen Temperaturen) zur Integration.

#### a) Initialisierung:

Setzen Sie die  $N = 16$  Teilchen zu Beginn auf Plätze  $\mathbf{r}(0) = \frac{1}{8}(1+2n, 1+2m)L$  mit  $n, m = 0, \dots, 3$  in der Box  $[0, L] \times [0, L]$ . Wählen Sie die Anfangsgeschwindigkeiten so, dass  $\sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i(0) = 0$ , d.h. dass die Schwerpunktschwindigkeit zu Beginn gleich 0 ist. Schreiben Sie das Programm so, dass Sie die Geschwindigkeiten umskalieren können, um bei einer gegebenen "Anfangstemperatur"  $T(t=0)$  starten zu können.

#### b) Messung/Äquilibration:

Berechnen Sie die Schwerpunktschwindigkeit  $\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i$  als Funktion der Zeit. Berechnen Sie die Temperatur  $T(t)$  als Funktion der Zeit.

Berechnen Sie die potentielle Energie  $E_{\text{pot}}(t) = \sum_{i < j=1}^N V(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$  und die kinetische Energie  $E_{\text{kin}}(t) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \mathbf{v}_i^2$  als Funktion der Zeit.

Nach wie vielen Zeitschritten äquilibriert Ihr System?

#### c) Messung:

Nachdem ihr System äquilibriert ist, messen Sie die Temperatur  $T$  und die Paarkorrelationsfunktion  $g(r)$ . Dazu führen Sie nach der Äquilibrationsphase eine Mittelung über  $10^4$  bis  $10^6$  Zeitschritte durch (abhängig davon, wie lange Sie warten möchten).

Messen Sie diese Größen für  $N = 16$ ,  $L = 8$  und bei zwei verschiedenen "Anfangstemperaturen"  $T(0) = 8$  und  $T(0) = 0.01$ .

Versuchen Sie, dass System in einen flüssigen und/oder festen Zustand zu bringen, indem Sie für  $T(0) = 5$  die Systemgröße  $L$  schrittweise erniedrigen für festes  $N = 16$  (Dichteerhöhung). Benutzen Sie die Paarkorrelationsfunktion, um den flüssigen (oder festen) Zustand zu erkennen.