

Computational Physics, Aufgabenblatt 5

Kevin Sedlaczek, Mona Kalthoff

2. Juni 2017

1 Molekulardynamik Simulation: 2D Lennard-Jones Fluid

Zunächst schreiben wir eine Funktion **Quadratgitter**, die eine Teilchenmatrix $\underline{\underline{X}}$ erstellt, deren Spaltenzahl der Teilchenanzahl N entspricht und die in den Zeilen die y - und die y -Komponente des jeweiligen Teilchens enthält. Es soll also gelten

$$\underline{\underline{X}} = \begin{pmatrix} x_1 & x_2 & \dots & x_j & \dots & x_N \\ y_1 & y_2 & \dots & y_j & \dots & y_N \end{pmatrix}. \quad (1)$$

Außerdem soll die Funktion die Teilchen äquidistant in einer quadratischen Box der Länge L positionieren. Da die Box quadratisch ist gehen wir bei der Positionierung der Teilchen davon aus, dass auch die Anzahl der Teilchen quadratisch ist. Dann ist der Teilchenabstand $\Delta r_{\text{initial}}$ gegeben durch

$$\Delta r_{\text{initial}} = \frac{L}{\sqrt{N}} \quad (2)$$

und die Teilchen werden wie in Abbildung 5 a) dargestellt positioniert. Die Funktion **initGeschwindigkeit** erstellt analog zur Teilchenmatrix $\underline{\underline{X}}$ eine Geschwindigkeitsmatrix $\underline{\underline{V}}$, die die Geschwindigkeiten der N Teilchen enthält:

$$\underline{\underline{V}} = \begin{pmatrix} v_1^x & v_2^x & \dots & v_j^x & \dots & v_N^x \\ v_1^y & v_2^y & \dots & v_j^y & \dots & v_N^y \end{pmatrix}. \quad (3)$$

Zunächst werden diese Geschwindigkeiten so initialisiert, dass die Schwerpunktgeschwindigkeit $\vec{0}$ beträgt. Dazu werden den Teilchen zunächst zufällige Geschwindigkeiten zwischen 0 und 1 gegeben und die daraus resultierende Schwerpunktgeschwindigkeit nach

$$\vec{v}_{\text{Schwerp}} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \vec{v}_j \quad (4)$$

berechnet. Dann wird diese Schwerpunktgeschwindigkeit von jedem Teilchen subtrahiert. Da jedoch die Anfangsenergie des Systems variabel sein soll, wird der Funktion auch noch die Starttemperatur T_0 übergeben, welche zu einer endlichen Startgeschwindigkeit des Systems führt. Zur Anpassung der Teilchengeschwindigkeiten an diese Temperatur wird ein *Isokinetischer Thermostat* verwendet, der

die Geschwindigkeiten reskaliert. Dazu wird zunächst die momentane Temperatur T_m des Systems nach

$$T_m = \frac{2}{k_B N_f} \sum_{j=1}^N \frac{(\vec{p}_i)^2}{2m} \quad (5)$$

berechnet. Die Variable N_f beschreibt die Anzahl der Freiheitsgrade, welche gegeben ist durch

$$N_f = N \cdot \dim - \dim. \quad (6)$$

Dann wird die Geschwindigkeit jedes Teilchens mit dem Faktor α multipliziert, welcher gegeben ist durch

$$\alpha = \sqrt{\frac{T_0}{T_m}}. \quad (7)$$

An dieser Stelle soll ein System mit periodischen Randbedingungen betrachtet werden, jedes Teilchen besitzt also Bildteilchen außerhalb der betrachteten Box die ebenfalls mit den anderen Teilchen wechselwirken. Verlässt ein Teilchen die Box, so betritt ein Bildteilchen auf der gegenüberliegenden Seite die Box. Dies wird durch die Funktion **RB** realisiert, indem sie prüft ob sich ein Teilchen in der Box befindet, und sollte das Teilchen die Box verlassen haben dieses periodisch auf der anderen Seite wieder hinein befördert. Als nächstes soll die Kraft implementiert werden, welche zwischen zwei Teilchen wirkt deren Abstand geringer ist als der kritische Radius r_c . Dieser ist hier gegeben ist durch

$$r_c = \frac{L}{2}. \quad (8)$$

Dazu berechnet die Funktion **LJForce** die aus dem Lennard-Jones-Potential resultierende Kraft nach

$$\vec{F}_{LJ} = 24\epsilon \cdot \frac{\vec{r}}{r^2} \left(2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right), \quad (9)$$

und gibt den Nullvektor zurück wenn der Abstand geringer ist als r_c . Da jedes Teilchen i nicht nur mit allen Teilchen $j \neq i$ wechselwirkt, sondern auch mit allen Bildteilchen der anderen Teilchen, muss außerdem herausgefunden werden, welche Teilchen und Bildteilchen sich innerhalb des kritischen Radius vom Teilchen i befinden. Hierzu nutzen wir aus, dass jedes Bildteilchen j' zu jedem Zeitpunkt einen Abstand von L zum Teilchen j hat, und die Bildteilchen von j auch untereinander mindestens um L von einander entfernt sind. Da in der gesamten Aufgabe der kritische Radius durch $\frac{L}{2}$ gegeben ist, wechselwirkt das Teilchen i nur mit dem Teilchen aus der Menge des Teilchens j mit allem seinen Bildteilchen, zu dem der Abstand am geringsten ist. Ist der Abstand $|\vec{r}_i - \vec{r}_{j'}| \leq \frac{L}{2}$, so ist wie in Abbildung 5 b) zu sehen der Abstand $|\vec{r}_i - \vec{r}_{\tilde{j}}| \geq \frac{L}{2}$, wobei wir von $\tilde{j} \neq j'$ ausgehen. Der Fall in dem \vec{r}_i auf der Hälfte des Vektors $\vec{r}_{\tilde{j}} - \vec{r}_{j'}$ liegt muss nicht betrachtet werden, da dann zwei gleiche, entgegengesetzte Kräfte auf das Teilchen i wirken, welche sich zu null aufheben. Die Funktion **NaechstesTeilchen** berechnet daher für jedes Teilchen i welches der Teilchen aus der Menge der Teilchen j und der Bildteilchen j' dem Teilchen i am nächsten ist, und gibt dieses zurück. Dann berechnet die Funktion **Kraft** die Net-Kraft auf das Teilchen i , summiert also alle Kräfte welche durch alle anderen Teilchen und deren Bildteilchen auf das Teilchen ausgeübt werden.

Innerhalb jedes Simulationsschrittes soll außerdem die Schwerpunktgeschwindigkeit, die potentielle und die kinetische Energie, sowie die momentane Temperatur $T(t)$ berechnet werden. Dies wird durch die Funktionen **Schwerpunktgeschwindigkeit**, die die Schwerpunktgeschwindigkeit nach Gleichung (4) berechnet, sowie die Funktionen **kinetischeEnergie** und **potentielleEnergie** übernommen. Die kinetische Energie beträgt

$$E_{\text{kin}} = \frac{m}{2} \sum_{i=1}^N (\vec{v}_i)^2 \quad (10)$$

und die potentielle Energie

$$E_{\text{pot}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left(4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right) \right), \quad (11)$$

wobei r_{ij} erneut lediglich der kleinste Abstand des Teilchens i zu den Teilchen aus der Menge der Teilchen j mit seinen Bildteilchen ist. Dann ist die momentane Temperatur gegeben durch

$$T(t) = \frac{2}{k_B N_f} \cdot E_{\text{kin}}. \quad (12)$$

Für eine Starttemperatur von $T = 1 \frac{\varepsilon}{k_B}$ sind die Zeitentwicklungen der Temperatur und der Energien in Abbildung 1 dargestellt.

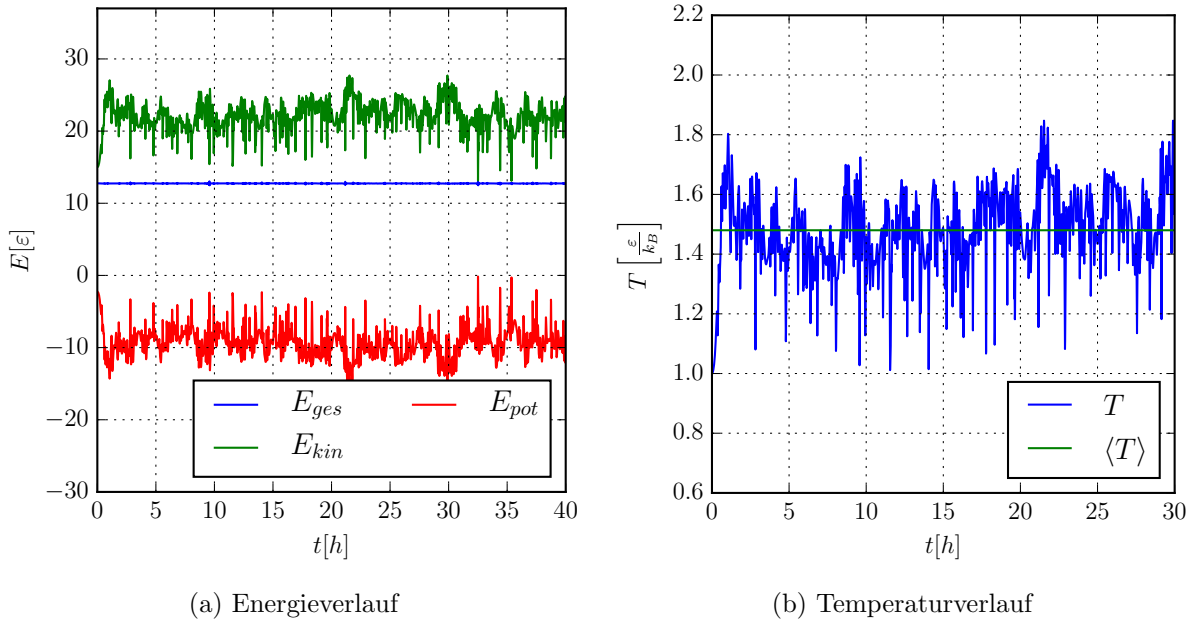


Abbildung 1: Verlauf der kinetischen, potentiellen und gesamten Energie, sowie der Temperatur für die Starttemperatur $T_0 = 1 \frac{\varepsilon}{k_B}$

Zu Beginn, während das System äquilibriert, fällt die potentielle Energie zunächst stark ab, während die kinetische Energie und damit auch die Temperatur stark ansteigen. Bereits nach sehr kurzer

Zeit oszillieren die Energien und die Temperatur jedoch nur noch um ihre Mittelwerte, und es kann davon ausgegangen werden dass der Einschwingvorgang bei $t = 5$ vollständig abgeschlossen ist. Die Gesamtenergie ist bis auf numerische Schwankungen konstant, und auch die Schwerpunktgeschwindigkeit, welche in Abbildung 2 dargestellt ist, zeigt nur Abweichungen von null in der Größenordnung von 10^{-14} .

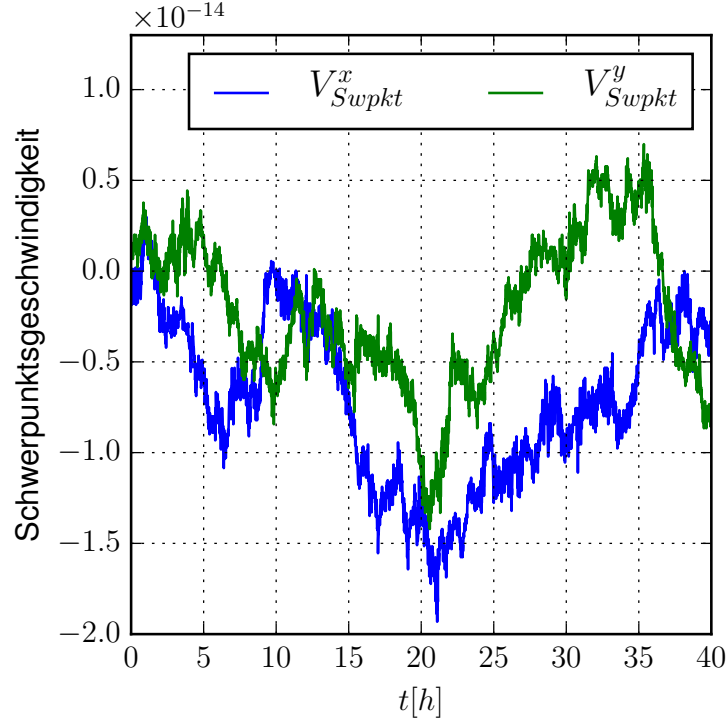


Abbildung 2: Entwicklung der x - und y -Komponente der Schwerpunktgeschwindigkeit für $T_0 = 1$.

Die Funktion **Paarkorrelation** guckt für jedes Teilchen i ob es ein Bildteilchen von Teilchen j gibt, welches einen geringeren Abstand zu Teilchen i hat als Teilchen j selbst, genau wie dies bei der Berechnung der Net-Kraft und der potentiellen Energie getan wurde. Dann merkt sich die Funktion diesen geringsten Abstand zu jedem anderen Teilchen und seinen Bildteilchen. Die Paarverteilungsfunktion berechnet sich nun, indem die Strecke $\frac{L}{2}$ wie in Abbildung 5 c) gezeigt in N_{bin} Abschnitte der Länge

$$\Delta r = \frac{L}{2 \cdot N_{\text{bin}}} \quad (13)$$

unterteilt wird, also ein N_{bin} -dimensionaler Vektor erzeugt wird. Erfüllt der Abstand $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ zweier Teilchen

$$l \cdot \Delta r < |\vec{r}_i - \vec{r}_j| < (l + 1) \cdot \Delta r, \quad (14)$$

so wird der l -te Eintrag in dem Paarverteilungsvektor $P\vec{K}$ um 1 erhöht. Am Schluss wird der gesamte Vektor durch die Anzahl der Zeitpunkte, bei denen die Messungen der Abstände durchgeführt

wurden, geteilt. Die Paarverteilungsfunktion berechnet sich dann über

$$g(r_l) = \frac{PK[l]}{\Delta V_l \rho N} \quad (15)$$

mit der Teilchendichte

$$\rho = \frac{N}{L^2} \quad (16)$$

und dem Volumen, welches sich aus dem Überlapp der Flächen der Radien $l \cdot \Delta r$ und $(l+1) \cdot \Delta r$ zu

$$\Delta V_l = \pi \left((l \cdot \Delta r)^2 - ((l+1) \cdot \Delta r)^2 \right) \quad (17)$$

ergibt. Die Paarverteilungsfunktionen für $T_0 = 1 \frac{\varepsilon}{k_B}$ und $T_0 = 0.01 \frac{\varepsilon}{k_B}$ sind in Abbildung 3 dargestellt.

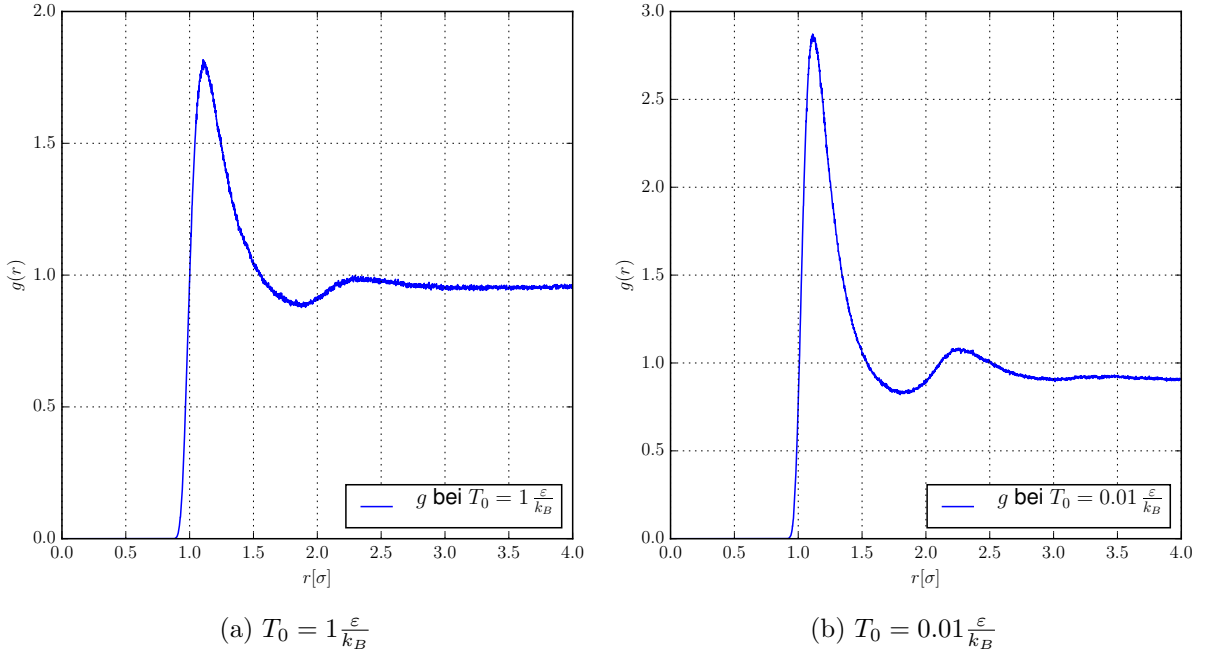


Abbildung 3: Paarverteilungsfunktionen für $T_0 = 1 \frac{\varepsilon}{k_B}$ und $T_0 = 0.01 \frac{\varepsilon}{k_B}$, für Schrittweite $h = 0.01$ bei 1000000 Schritten. Die Teilchenzahl beträgt $N = 16$, die Box hat eine Länge von $L = 8\sigma$ und die Anzahl der Bins ist gegeben durch $N_{\text{bin}} = 3000$

Das Minimum des Lennard-Jones-Potentials liegt bei

$$\min(V_{\text{LJ}}(r)) = -\varepsilon \quad \text{bei} \quad r_{\text{min}} = \sqrt[6]{2} \approx 1.12246\sigma. \quad (18)$$

Flüssigkeiten zeichnen sich dadurch aus, dass ihre Paarverteilungsfunktionen Maxima bei Vielfachen des Abstandes im Potentialminimum r_{min} haben, wobei die Höhe der Maxima linear mit r abnimmt. Dabei oszilliert $g(r)$ um 1. Die Paarverteilungsfunktionen bei $T_0 = 1 \frac{\varepsilon}{k_B}$ und $T_0 = 0.01 \frac{\varepsilon}{k_B}$ zeigen jeweils zwei deutlich erkennbare Maxima auf wobei für $T_0 = 1 \frac{\varepsilon}{k_B}$ das erste Maximum bei

$r = 1.244\sigma$ und das zweite bei $r = 2.420\sigma$, also im Abstand von 1.176σ liegt. Für $T_0 = 0.01 \frac{\varepsilon}{k_B}$ liegt das erste Maximum bei $r = 1.108\sigma$ und das zweite bei $r = 2.414\sigma$, also im Abstand von 1.306σ liegt. Wir gehen deshalb davon aus, dass in beiden Fällen die flüssige Phase vorliegt.

Im Gegensatz dazu würde die Paarverteilungsfunktion eines Festkörpers unendlich viele Maxima aufweisen. Dass auch bei einer so geringen Temperatur wie $T_0 = 0.01 \frac{\varepsilon}{k_B}$ die flüssige Phase vorliegt, führen wir darauf zurück dass sich bei einem Cutoff-Radius von $r_c = \frac{L}{2}$ und nur 16 Teilchen keine langreichweitige Kristallordnung ausbilden kann.

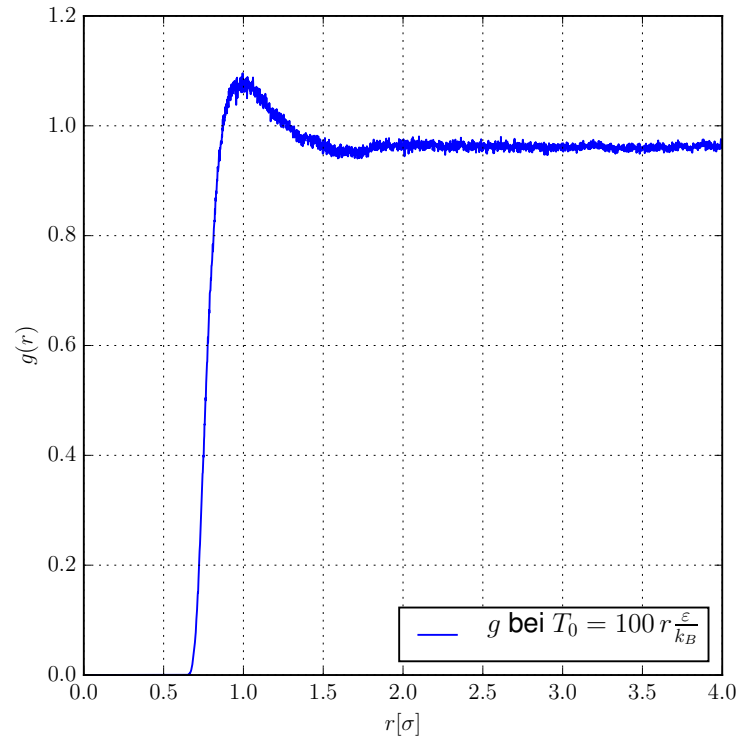


Abbildung 4: Paarverteilungsfunktionen für $T_0 = 100 \frac{\varepsilon}{k_B}$, mit Schrittweite $h = 0.001$ bei 1000000 Schritten. Die Teilchenzahl beträgt $N = 16$, die Box hat eine Länge von $L = 8\sigma$ und die Anzahl der Bins ist gegeben durch $N_{\text{bin}} = 3000$

Die Paarverteilungsfunktion zu $T_0 = 100 \frac{\varepsilon}{k_B}$ ist in Abbildung 4 dargestellt. Bei einem Gas sollte die Paarverteilungsfunktion lediglich ein einziges Maximum beim wahrscheinlichsten Teilchenabstand aufweisen. Dieser sollte ungefähr dem Abstand im Potentialminimum entsprechen. Die Funktion in Abbildung 4 weist lediglich ein Maximum bei $r = 0.946\sigma$ auf, weshalb wir davon ausgehen dass hier die Gasphase vorliegt. Um dieses Ergebnis zu erhalten mussten wir die Schrittweite auf $h = 0.001$ verkleinern, da sonst die numerischen Schwankungen zu groß waren um eine Aussage zu treffen.

Allgemein verwenden wir zur Integration der Bewegungsgleichungen einen Geschwindigkeits-Verlet-Algorithmus, da dieser im Gegensatz zum Orts-Verlet-Algorithmus selbststartend ist. Außerdem

hat der Verlet-Algorithmus drei entscheidende Vorteile. Er garantiert Energieerhaltung, Konstantes Phasenraumvolumen und Zeitumkehrinvarianz weshalb er besonders geeignet zur Integration Newtonscher Bewegungsgleichungen ist. Der Geschwindigkeits-Verlet-Algorithmus berechnet sich rekursiv nach

$$\vec{r}_{n+1} = \vec{r}_n + \vec{v}_n + \frac{1}{2}\vec{a}_n h^2 \quad (19)$$

$$\vec{a}_{n+1} = m \vec{F}(\vec{r}_{n+1}, t_{n+1}) \quad (20)$$

$$\vec{v}_{n+1} = \vec{v}_n + \frac{1}{2}(\vec{a}_{n+1} + \vec{a}_n) h, \quad (21)$$

was bei uns in der Funktion **integrate** ausgewertet wird.

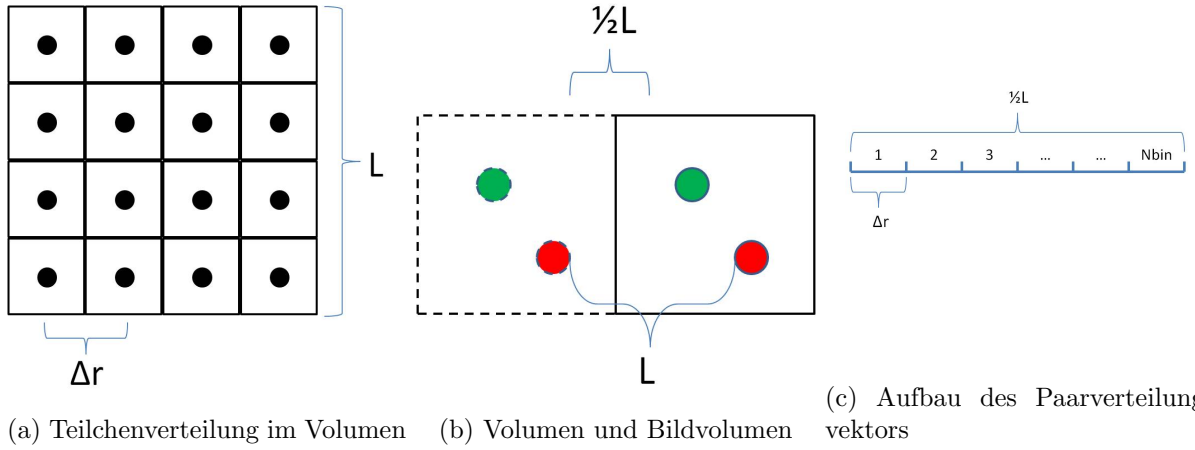


Abbildung 5: Darstellungen des Volumens sowie der Bildvolumina und der Unterteilung des Abstands in Bins in Form eines Paarverteilungsvektors