

## §5.4 Messung von Observablen

- Zeitmittelung in geeigneten Abständen, nach geeigneter Äquilibrierungszeit. Zu beachten: Autokorrelationszeit
- Zustandsgrößen: Temperatur, Energie: einfach. Druck: über Virialsatz
- Jetzt: Messgrößen mit **struktureller** Information; **Verteilung** der Teilchen in Raum & Zeit

## i) Mittlere lokale Teilchendichte

$$\varrho g^{(1)}(\vec{r}) := \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \right\rangle; \quad \varrho := \frac{N}{V} \quad (58)$$

- Normiert

$$\varrho \int_V d^3r g^{(1)}(\vec{r}) = N \quad (59)$$

- Translationsinvarianz  $\Rightarrow g^{(1)}(\vec{r}) = 1 = \text{const}$
- Bei periodischen RBen Bildteilchen mitzählen:

$$\varrho g^{(1)}(\vec{r}) := \sum_{\vec{n} \in \mathbb{Z}^3} \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - (\vec{r}_i + n\vec{L})) \right\rangle \Rightarrow g^{(1)}(\vec{r}) = g^{(1)}(\vec{r} + n\vec{L}) \quad (60)$$

Diese Periodizität ist sinnvoll für weitere Rechenschritte, z.B. eine Fourieranalyse zur räumlichen Strukturbestimmung. Die Normierung im ursprünglichen Volumen  $V$  bleibt bestehen.

## ii) Mittlere Teilchenpaardichte

$$\varrho^2 g^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') := \left\langle \sum_{i \neq j} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j) \right\rangle \quad (61)$$

Eigenschaften dieser „Zweipunkt-Funktion“:

- Normierung:

$$\varrho^2 \int_V d^3r \int_V d^3r' g^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') = N(N-1) \quad (62)$$

- Bei Translationsinvarianz gilt

$$g^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') = g^{(2)}(\vec{r} - \vec{r}') \quad (63)$$

- Bei periodischen RBen sind Bildteilchen wieder mitzuzählen,  $g^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}')$  ist periodisch in beiden Argumenten und die Normierung (auf  $V$ ) bleibt erhalten.
- Bei Isotropie (z.B. Zentralkräfte und Translationsinvarianz) ist

$$g^{(2)}(\vec{r} - \vec{r}') = g(|\vec{r} - \vec{r}'|) \quad (64)$$

(64) definiert (bei Isotropie & Translationsinvarianz)  
die **iii) radiale Paarverteilungsfunktion**  $g(r)$ :

$\varrho g(r) 4\pi r^2 dr =$  mittlere Teilchenzahl in  $[r, r + dr]$ , wenn ein Teilchen bei  $r = 0$  ist.

Normierung:

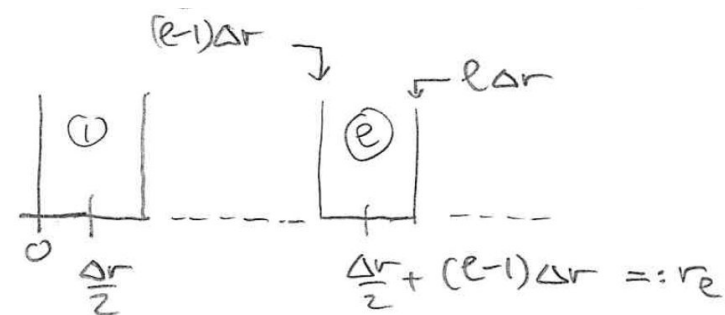
$$\int_0^\infty dr \varrho g(r) 4\pi r^2 = \varrho \int d^3r g^{(2)}(\vec{r} - \vec{r}') \stackrel{\text{Transl. Inv.}}{=} \frac{1}{V} \int d^3r' \varrho \int d^3r g^{(2)}(\vec{r} - \vec{r}') \stackrel{62}{=} N - 1 \quad (65)$$

... logisch, denn ein Teilchen wird ja bei  $r = 0$  festgehalten.

Messung von  $g(r)$ : **Histogramm** der Paarabstände:

- Bei periodischen RBen nur sinnvoll für  $0 < r < L/2$ , wenn  $V = L \times L \times L$ .

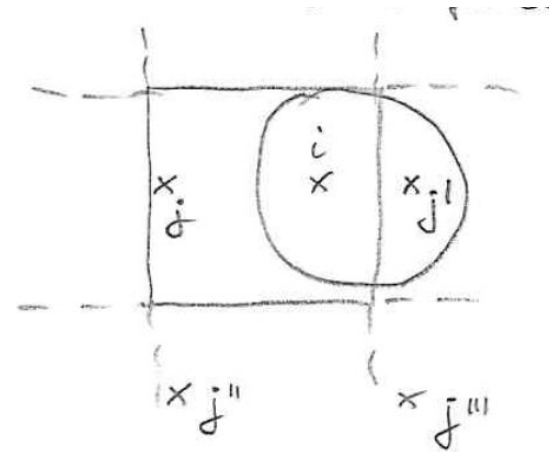
- Intervall  $0 < r < L/2$  einteilen in  $N_H$  Bins der Länge  $\Delta r = \frac{L}{2N_H}$



- Messe dann zu jedem Zeitpunkt

$p_l(t) :=$  Zahl der Paare  $i \neq j$  im Bin Nummer  $l$ .

Eines der Teilchen kann dabei auch ein Bildteilchen sein, aber nur das jeweils **nächste**, da  $r < \frac{L}{2}$



Zeitmittelung liefert dann

$$\langle p_l \rangle \stackrel{(61)}{=} \rho^2 V \int_{(l-1)\Delta r < r < l\Delta r} d^3r g^{(2)}(\vec{r}) = N \rho g(r_l) \underbrace{\frac{4\pi}{3} ((l\Delta r)^3 - ((l-1)\Delta r)^3)}_{\Delta V_l}$$

und damit

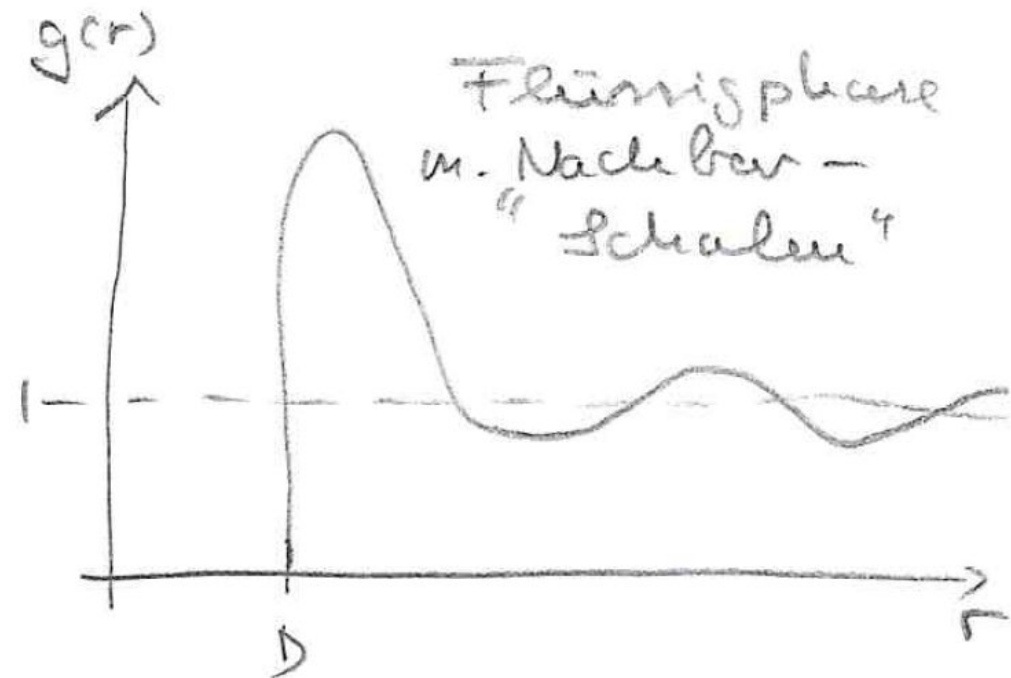
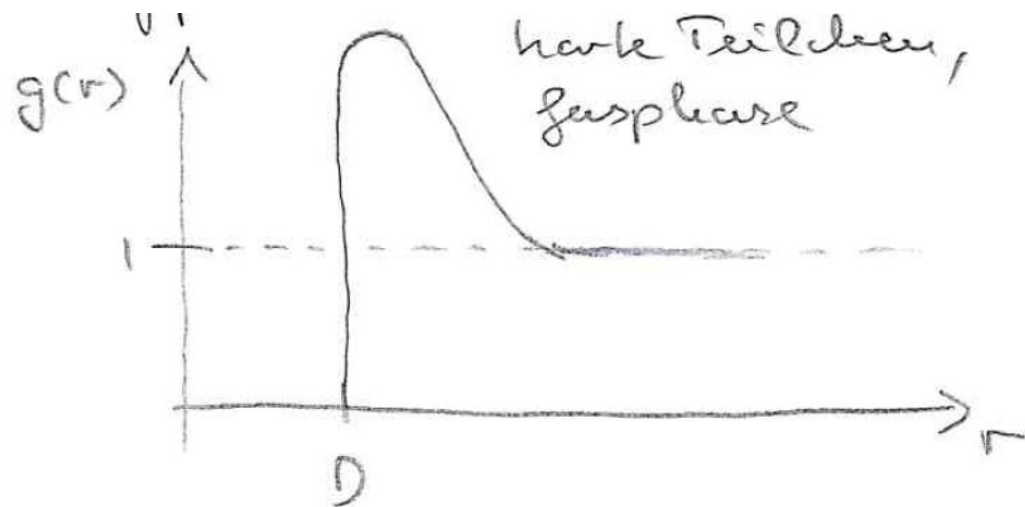
$$g(r_l) = \frac{\langle p_l \rangle}{\rho N \Delta V_l}. \quad (66)$$

## Eigenschaften von $g(r)$ :

- $g(r) \approx 1$  für  $r \rightarrow \infty$ , denn es gibt keine Korrelationen zwischen unendlich weit entfernten Teilchen: Für  $|\vec{r} - \vec{r}'| \rightarrow \infty$  ist

$$\langle \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j) \rangle \approx \langle \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \rangle \langle \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j) \rangle.$$

- $g(r) \equiv 1$  für ideales Gas; dort gibt es **gar keine** Korrelationen zwischen den Teilchen.
- Harte Teilchen mit Durchmesser  $D$  haben  $g(r) = 0$  für  $r < D$ , und ansonsten sehen typische Bilder so aus:



...während für die kristalline Phase  $g(r)$  wegen der langreichweitigen Ordnung unendlich viele Maxima haben sollte.

„Echte“ Simulationsergebnisse sehen z.B. so aus:

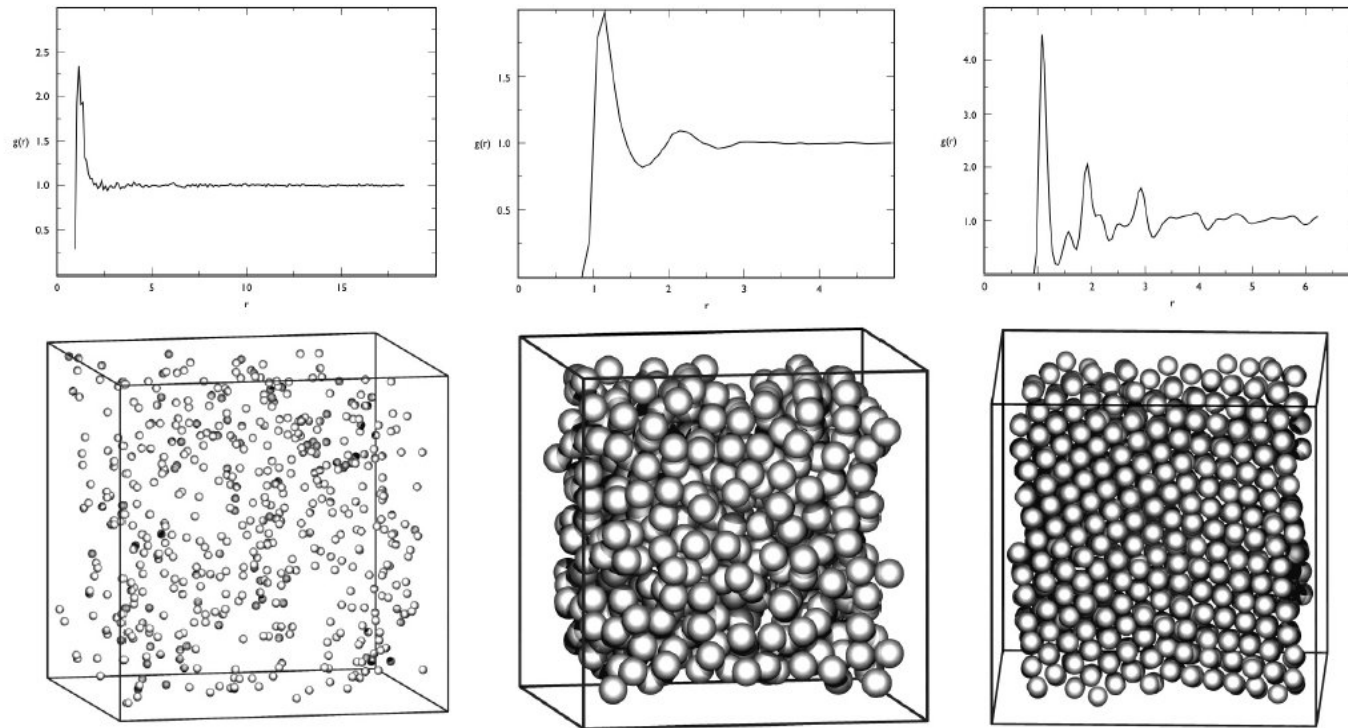


Abbildung 5.7: Oben: Paarverteilungsfunktion  $g(r)$  für Lennard-Jones System bei  $k_B T = 1.0\epsilon$  und für  $\sigma = 1$  aus MD-Simulation. Unten: Typische Teilchenkonfigurationen. Links: Gas bei Dichte  $\rho = N/V = 0.01\sigma^{-3}$ . Mitte: Flüssigkeit bei Dichte  $\rho = N/V = 0.5\sigma^{-3}$ . 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.)

## Paarverteilung $g(r)$ und Zustandsgleichung: Virialentwicklung

$g(r)$  hilft dabei, die Virialgleichung (49) „anschaulicher“ zu machen; dazu formen wir den Korrekturterm zur idealen Gasgleichung aus (49) um:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \left\langle \sum_{i \neq j} \vec{r}_{ij} \cdot \vec{F}_{ij} \right\rangle &= -\frac{1}{2} \left\langle \sum_{i \neq j} (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \cdot \vec{\nabla} V((\vec{r}_i - \vec{r}_j)) \right\rangle \\ &\stackrel{(61), \text{Def. } g^{(2)}}{=} -\frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \varrho^2 g^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') (\vec{r} - \vec{r}') \cdot \vec{\nabla} V(\vec{r} - \vec{r}') \\ &= -\frac{1}{2} \varrho^2 V \int d^3r g(r) \vec{r} \cdot \frac{\vec{r}}{r} V'(r) \left[ \text{für Zentralpotential, also } \vec{\nabla} V = \frac{\vec{r}}{r} V'(r) \right] \\ &= -2\pi \varrho^2 V \int_0^\infty dr r^3 g(r) V'(r). \quad (67) \end{aligned}$$

Aus der Virialgleichung (49) wird dann

$$\frac{pV}{Nk_B T} = 1 - \frac{2\pi}{3} \frac{\varrho}{k_B T} \int_0^\infty dr r^3 g(r) V'(r), \quad (68)$$

die Virial-Zustandsgleichung.

Attraktive WW ( $V'(r) > 0$ ) senkt den Druck im Vergleich zum Idealgas.



Weitere Auswertung erfordert Information über  $g(r)$ . Dafür gibt es verschiedene approximative Methoden aus der Theorie der Fluide (Percus-Yevick, hypernetted chain,...). Wir betrachten eine einfache Methode für Systeme kleiner Dichte; dies führt auf die [Virialentwicklung](#) der Zustandsgleichung, eine Entwicklung nach Potenzen der Dichte.

Wenn bei geringer Dichte ein Teilchen bei  $r = 0$  festgehalten wird, verteilt sich ein zweites Teilchen gemäß Boltzmann:

$$g(r) \approx \exp -\frac{V(r)}{k_B T} = \exp -\beta V(r) \quad (69)$$

und damit durch Einsetzen in (68), Addition eines Null-Terms und partielle Integration

$$\int_0^\infty dr r^3 e^{-\beta V(r)} V'(r) = \int_0^\infty dr r^3 \left( -\frac{1}{\beta} \right) \frac{d}{dr} \left( e^{-\beta V(r)} - 1 \right) = \frac{3}{\beta} \int_0^\infty dr r^2 \left( e^{-\beta V(r)} - 1 \right),$$

wobei angenommen wurde, dass  $V(r)$  im Unendlichen verschwindet, so dass der Randterm Null wird. Aus (68) wird dann

$$\frac{pV}{Nk_B T} = 1 - 2\pi \varrho \int_0^\infty dr r^2 \left( e^{-\beta V(r)} - 1 \right) =: 1 + B_2(T). \quad (70)$$

Dies ist der Beginn der Virialentwicklung nach Potenzen von  $\varrho$  und  $B_2$  ist der [2. Virialkoeffizient](#).

Für das Lennard-Jones-Potential kann der 2. Virialkoeffizient analytisch in Form einer Reihenentwicklung angegeben werden:

$$B_2(T) = \frac{2\pi}{3}\sigma^3 \left(\frac{k_B T}{\varepsilon}\right)^{1/4} \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n \left(\frac{k_B T}{\varepsilon}\right)^{n/2}; \quad \alpha_n := -\frac{2}{4n!} \Gamma\left(\frac{2n-1}{4}\right). \quad (71)$$

(Vgl. Linda Reichl, A modern course in statistical mechanics, Chap. 9.C.2.)

Physikalisch aufschlussreicher ist folgende Betrachtung für ein allgemeines schwach **anziehendes** Potential mit hartem Kern; d.h. man darf annehmen, dass

$$|V(r)| \quad \begin{cases} \rightarrow \infty & \text{für } r < r_0 \\ \ll k_B T & \text{für } r > r_0 \end{cases}. \quad (72)$$

Dann ist

$$\begin{aligned} 4\pi \int_0^{\infty} dr r^2 \left( e^{-\beta V(r)} - 1 \right) &= -\frac{4\pi}{3} r_0^3 - \frac{4\pi}{k_B T} \int_{r_0}^{\infty} dr r^2 V(r) \\ &= -(\text{ausgeschlossenes Volumen}) \left( 1 + \frac{1}{K_B T} (\text{mittlere pot. Energie eines Teilchens}) \right). \end{aligned}$$

Mit offensichtlichen Abkürzungen ist dann (beachte **anziehendes** Potential)

$$B_2(T) = b - \frac{a}{k_B T} \quad (73)$$

und die Virialentwicklung der Zustandsgleichung (in niedrigster Ordnung) lautet

$$p = \frac{Nk_B T}{V} \left( 1 + \frac{N}{V} \left( b - \frac{a}{k_B T} \right) \right) \quad (74)$$

und das ist bis zu der betrachteten Ordnung in  $\varrho = N/V$  identisch mit der [van-der-Waals-Gleichung](#)

$$\left( p + \frac{N^2 a}{V^2} \right) (V - Nb) = Nk_B T, \quad (75)$$

die bekanntlich (grob) die üblichen Phasen eines Einstoffsystems mit Phasenübergängen 1. Ordnung und einem kritischen Punkt beschreibt.

Wie man Phasenübergänge 1. Ordnung in einer Simulation detektiert: vgl. Kierfeld-Skript.

## §5.5 Kanonische MD-Simulation

Kanonisches Ensemble der statistischen Mechanik: In einem **sehr großen abgeschlossenen System** kann Energie (und sonst nichts) zwischen einem **kleinen Untersystem** und dem Rest des Systems (=Wämebad) ausgetauscht werden. Die Energie des (Unter-) Systems ist dann gemäß Boltzmann  $\sim \exp(-E/k_B T)$  verteilt.

Das vollständige System (mit Bad) zu simulieren, verbietet sich aus Gründen des Aufwands; also braucht man einen **Thermostaten**.

### Isokinetischer Thermostat

Reskaliere in jedem Zeitschritt alle  $\vec{v}_i$ :

$$\vec{v}_i(t) \rightarrow \alpha(t) \vec{v}_i(t); \quad (76)$$

das Ziel

$$T(t) = \frac{2}{k_B N_f} \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} = \text{const} = T \quad (77)$$

wird erreicht durch

$$\alpha(t) = \left( \frac{T}{T(t)} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (78)$$

Die Schwerpunktgeschwindigkeit  $\sum_i \vec{v}_i = \vec{0}$  bleibt dabei ebenso erhalten wie die kinetische Energie (daher der Name); leider ist die Boltzmannverteilung der Energie **nicht** garantiert.

## Berendsen-Thermostat

...funktioniert ähnlich, hat zusätzlich noch eine Verzögerungszeit  $\tau_T$  eingebaut; der Reskalierungsfaktor ist für einen Zeitschritt  $\Delta t$

$$\alpha(t) = \left[ 1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left( \frac{T}{T(t)} - 1 \right) \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (79)$$

Für  $\Delta t = \tau_T$  reproduziert das (78); für  $\Delta t \ll \tau_T$  reagiert die Temperatur verzögert. Auch hier ist die Boltzmannverteilung der Energie **nicht** garantiert. Das erreicht erst der...

## Nosé-Hoover-Thermostat

Das „Bad“ besteht hier aus **einem einzigen** zusätzlichen Freiheitsgrad mit „komischen“ (temperaturabhängigen) Eigenschaften. Dieser Freiheitsgrad besitzt eine

**Koordinate**  $s$ , eine

**Masse**  $Q$  und einen

kanonischen **Impuls**  $p_s = Q\dot{s}$ .

$s(t)$  ist ein Skalenfaktor zwischen der **virtuellen Zeit**  $\tau$  und der **realen Zeit**  $t$ :

$$s = \frac{d\tau}{dt}. \quad (80)$$

**Idee:** Führe neue (virtuelle) Orte  $\vec{\varrho}_i$  und Impulse  $\vec{\pi}_i$  ein, mit einer Hamiltonfunktion

$$H_{\text{Nosé}}(\{\vec{\varrho}\}, \{\vec{\pi}\}, s, p_s)$$

so, dass das **mikrokanonische Ensemble mit  $H_{\text{Nosé}}$**  äquivalent ist zum **kanonischen Ensemble mit  $H(\{\vec{r}\}, \{\vec{p}\})$** . Der vollständige Beweis dieser Äquivalenz ist länglich; im Kierfeld-Skript findet sich immerhin der Beweis der Gleichheit der Zustandssummen; weitere Details lese man nach bei D. Frenkel, B. Smit, Understanding Molecular Simulation.

Wir beschreiben das Vorgehen hier lediglich im Stile eines Kochrezepts. Mit der Wahl  $\vec{\varrho}_i = \vec{r}_i$  ist

$$\dot{\vec{\varrho}}_i = \frac{d\vec{\varrho}_i}{d\tau} = \frac{1}{s} \frac{d\vec{r}_i}{dt} = \frac{1}{s} \dot{\vec{r}}_i. \quad (81)$$

Dann führen wir die temperaturabhängige Nosé-Lagrangefunktion ein:

$$L_{\text{Nosé}} = \sum_i \frac{m}{2} s^2 \dot{\vec{\varrho}}_i^2 - V_{\text{tot}}(\{\vec{\varrho}\}) + \frac{Q}{2} \dot{s}^2 - \frac{C}{\beta} \ln s = L(\{\vec{r}\}, \{\dot{\vec{r}}\}) + L_s(s, \dot{s}); \quad (82)$$

dabei ist  $C$  eine Konstante und natürlich  $\beta = (k_B T)^{-1}$ .

Der (virtuelle) Impuls ist

$$\vec{\pi}_i = \frac{\partial L_{\text{Nosé}}}{\partial \dot{\vec{\varrho}}_i} = m s^2 \dot{\vec{\varrho}}_i = m s \dot{\vec{r}}_i = s \vec{p}_i \quad (83)$$

und der zur Hilfsvariablen  $s$  konjugierte Impuls

$$p_s = \frac{\partial L_{\text{Nosé}}}{\partial \dot{s}} = Q \dot{s} \tag{84}$$

und die Nosé-Hamiltonfunktion ist

$$H_{\text{Nosé}} = \sum_i \frac{1}{2m} \frac{\vec{\pi}_i^2}{s^2} + V_{\text{tot}}(\{\vec{\varrho}\}) + \frac{p_s^2}{2m} + \frac{C}{\beta} \ln s \tag{85}$$

wobei der erste Teil identisch mit  $H(\{\vec{r}\}, \{\vec{p}\})$  ist.  
 Für den Erwartungswert einer Observablen  $O$  gilt dann

$$\begin{aligned} \langle O(\{\vec{r}\}, \{\vec{p}\}) \rangle_{\text{kanonisch mit } H} &= \left\langle O(\{\vec{\varrho}\}, \{\frac{\vec{\pi}}{s}\}) \right\rangle_{\text{mikrokanonisch mit Nosé}} \\ &= \text{Nosé-Zeitmittel in } \left\{ \begin{array}{c} \text{realer} \\ \text{virtueller} \end{array} \right\} \text{ Zeit, wenn } C = \left\{ \begin{array}{c} N_f \\ N_f + 1 \end{array} \right\} \text{ gewählt wird.} \end{aligned} \tag{86}$$

Insgesamt ergibt sich folgende (Realzeit-) Dynamik für die realen Größen  $\vec{r}$ ,  $\vec{p}$  und die neue Hilfsgröße  $\xi = p_s/Q$ :

$$\dot{\vec{r}}_i = \frac{\vec{p}_i}{m} \quad (87)$$

$$\dot{\vec{p}}_i = -\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} V_{\text{tot}} - \underbrace{\xi \vec{p}_i}_{\text{Dämpfungsterm}}$$

$$\dot{\xi} = \left( \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{m} - \frac{C}{\beta} \right) \frac{1}{Q}.$$

- $Q$  ist offenbar die „Trägheit des Wärmebads“.
- Stationärer Zustand (Gleichgewicht)  $\dot{\xi} = 0$  wird erreicht für

$$E_{\text{kin}} = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} = \frac{C}{2\beta} = \frac{N_f}{2} k_B T. \quad (88)$$

- $\sum_i \vec{p}_i = \vec{0}$  ist erhalten ( $\Rightarrow N_f = 3N - 3$ ).
- Zeitmittel = kanonisches Mittel = Nosé-Zeitmittel; Energien sind Boltzmann-verteilt.