

Report

**Molekular-Dynamik von weichen
Teilchen**

Sebastian Eibl

26. November 2012

Friedrich Alexander Universität Erlangen-Nürnberg

Inhaltsverzeichnis

1	Simulation eines einzelnen Teilchens im harmonischen Potenzial	3
1.1	Analytische Lösung	3
1.2	Numerische Lösung	4
2	Lennard-Jones-Flüssigkeit in 2D	8
2.1	Das Lennard-Jones-Potential	8
2.2	Simulation	10
2.3	Komplexität	10
3	Weiche repulsive Teilchen in 2D in periodischer Simulationsbox	12
3.1	Zellunterteilung	12
3.2	Energieerhaltung	14
4	Bestimmung der Zwei-Punkt-Korrelationsfunktion	15
5	Diffusion des Lennard-Jones-Fluids	16
6	Molekular-Dynamik bei fester Temperatur	17

1 Simulation eines einzelnen Teilchens im harmonischen Potenzial

Um sich mit dem Simulationsframework vertraut zu machen, wird zuerst ein einzelnes Teilchen im harmonischen Potential simuliert. Die Simulation erfolgt dabei nur in einer Dimension auf der x-Achse. Das verwendete Potential hat die Form

$$V(x) = \frac{1}{2}\epsilon x^2 \quad (1.1)$$

Die daraus resultierende Kraft auf ein Teilchen an der Position x lässt sich wie folgt beschreiben:

$$F(x) = -\frac{\partial}{\partial x}V(x) = -\epsilon x \quad (1.2)$$

1.1 Analytische Lösung

Für den Fall, dass keine weiteren Kräfte auftreten, lässt sich folgende Bewegungsgleichung formulieren:

$$\ddot{x} + \omega^2 x = 0 \quad (1.3)$$

In dieser Gleichung wurde $\omega = \sqrt{\frac{\epsilon}{m}}$ eingeführt. Unter Verwendung der Startbedingungen $x_0 = A$ und $v_0 = 0$ ergibt sich die bekannte Lösung des harmonischen Oszillators, wobei x_0 die Startposition und v_0 die Startgeschwindigkeit beschreiben:

$$x(t) = A \cos(\omega t) \quad (1.4)$$

Eine detaillierte Herleitung ist zum Beispiel bei [\[Dem08, Kap. 11.1\]](#) zu finden. Führt man zusätzlich noch eine Reibungskraft der Form $F_R = -R\dot{x}$ ein, ergibt

sich folgende Differenzialgleichung:

$$\ddot{x} + \gamma \dot{x} + \omega^2 x = 0 \quad (1.5)$$

Dabei wurde $\gamma = \frac{R}{2m}$ gesetzt. Bei der Lösung dieser Differenzialgleichung gilt es drei Fälle zu unterscheiden.

$$\gamma < \omega, \text{ schwache Dämpfung} \quad x(t) = Ae^{-\gamma t} \cos(\omega t) \quad (1.6)$$

$$\gamma = \omega, \text{ aperiodischer Grenzfall} \quad x(t) = A(1 + \gamma t)e^{-\gamma t} \quad (1.7)$$

$$\gamma > \omega, \text{ starke Dämpfung} \quad x(t) = \frac{A}{\alpha} e^{-\gamma t} [\alpha \cosh(\alpha t) + \gamma \sinh(\alpha t)] \quad (1.8)$$

mit $\alpha = \sqrt{\gamma^2 - \omega^2}$. Die Lösungen entstehen durch Annahme der gleichen Anfangsbedingungen wie weiter oben beschrieben. Eine ausführliche Herleitung kann bei [Dem08, Kap. 11.3] nachvollzogen werden.

1.2 Numerische Lösung

Die eben hergeleiteten analytischen Lösungen sollen nun in der Simulation nachvollzogen werden. Dazu werden folgende Parameter gewählt:

- $\epsilon = 1$
- $m = 1$
- $A = 5.61231$

Die Bewegungsgleichung wird mit Hilfe des Eulerverfahrens

$$x_{t+\Delta t} = x_t + \dot{x}_t \Delta t \quad (1.9)$$

$$\dot{x}_{t+\Delta t} = \dot{x}_t + \ddot{x}_t \Delta t \quad (1.10)$$

diskret in Δt Schritten integriert. Zuerst werden die Auswirkungen unterschiedlicher Δt auf die Trajektorie untersucht. Für unterschiedliche Δt lassen sich in Abbildung 1.1 auf der nächsten Seite deutliche Unterschiede in der Trajektorie feststellen. Für kleinere Δt stimmt der Verlauf besser mit dem theoretisch vorausgesagten überein. Dies ist nicht verwunderlich, da eine feinere zeitliche Diskretisierung zu kleineren numerischen Fehlern führt. Um die Energieerhaltung des Eulerverfahrens zu überprüfen, wird die Energie ebenfalls aufgezeichnet. Die Energieerhaltung ist beim Eulerverfahren nur schlecht

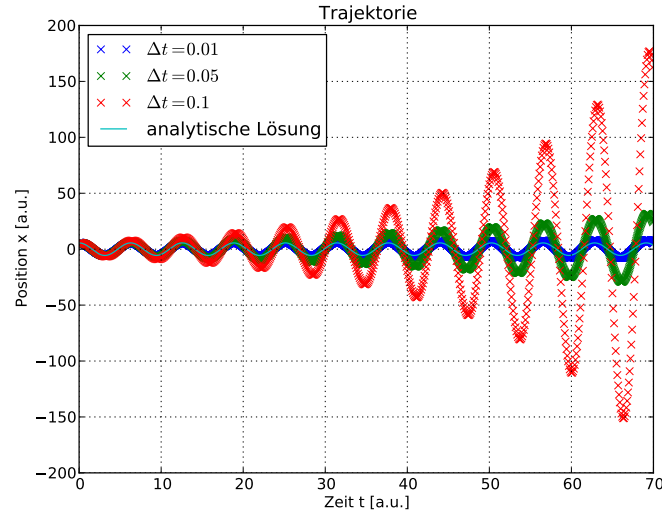


Abbildung 1.1: Aufgetragen ist die Position des Teilchens gegen die Zeit. Es zeigt sich, dass das gewählte Δt signifikanten Einfluss auf die Trajektorie hat. Eine feiner zeitliche Diskretisierung führt zu einem Ergebnis, das näher an der analytischen Lösung liegt.

gegeben, was man am Divergieren der Energie in Abbildung 1.2 auf der nächsten Seite erkennen kann. Die Stärke der Divergenz wurde mit Hilfe von Fits ermittelt. Der sich daraus ergebende Zusammenhang ist in Tabelle 1.1. Die

zeitliche Diskretisierung (Δt)	0.1	0.5	0.01
Proportionalität der Energie $\propto \exp(\cdot t)$	0.1	0.5	0.01

Tabelle 1.1: Bestimmung der Divergenz der Energie

Werte legen die Vermutung nahe, dass sich die Energie $\propto \exp((\Delta t)t)$ verhält. Das Eulerverfahren eignet sich also nur bedingt zur Integration von Bewegungsgleichungen, da die Energieerhaltung in der Physik ein fundamentales Prinzip darstellt. Die Fehler können durch eine feinere zeitliche Diskretisierung verbessert, aber nicht verhindert werden. Für die Fälle mit Dämpfung zeigt sich ein besseres Bild, da die Dämpfung auch numerische Divergenz der Energie bremst. Da die Dämpfung proportional zur Energie ist, wird in allen Fällen auf 0 gedämpft. Die Ergebnisse stimmen sehr gut mit den theoretischen Kurven überein.

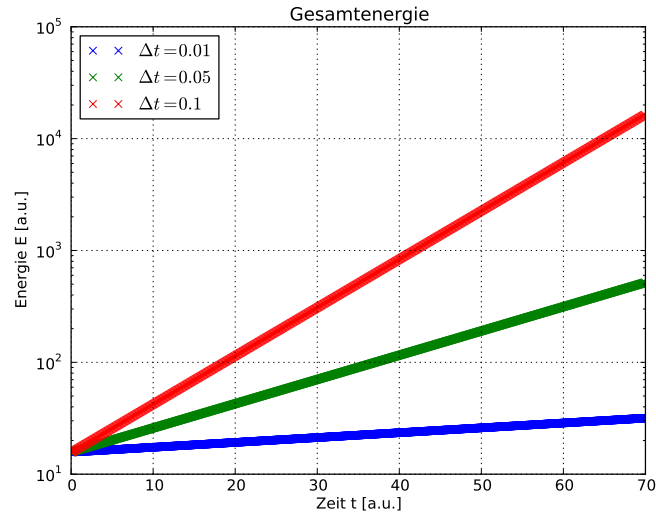


Abbildung 1.2: Aufgetragen ist die gesamte Energie des Teilchens gegen die Zeit. Für die Energieachse wurde eine logarithmische Auftragung gewählt, um den exponentiellen Verlauf zu verdeutlichen. Es zeigt sich, dass die Energieerhaltung des Eulerverfahrens sehr schlecht ist.

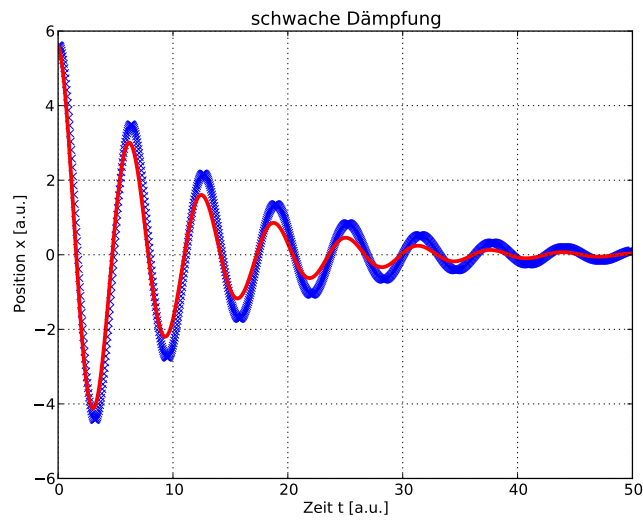


Abbildung 1.3: Harmonischer Oszillator mit schwacher Dämpfung. $\gamma = 0.1\omega$. Die simulierte Trajektorie (blau) weicht leicht von der theoretischen Erwartung (grün) ab.

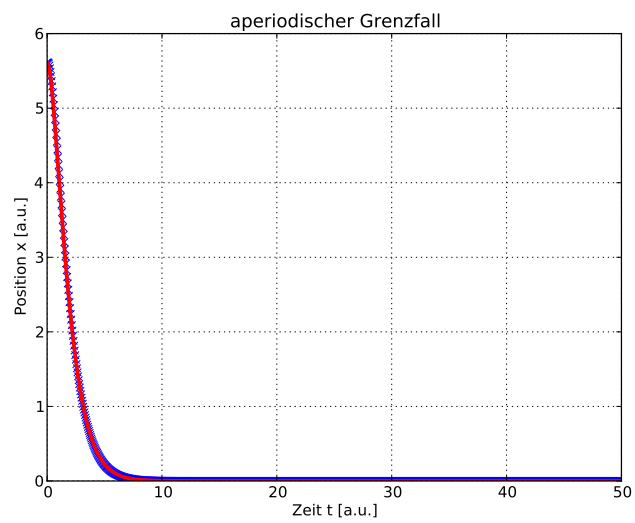


Abbildung 1.4: Harmonischer Oszillator im aperiodischen Grenzfall. $\gamma = \omega$.

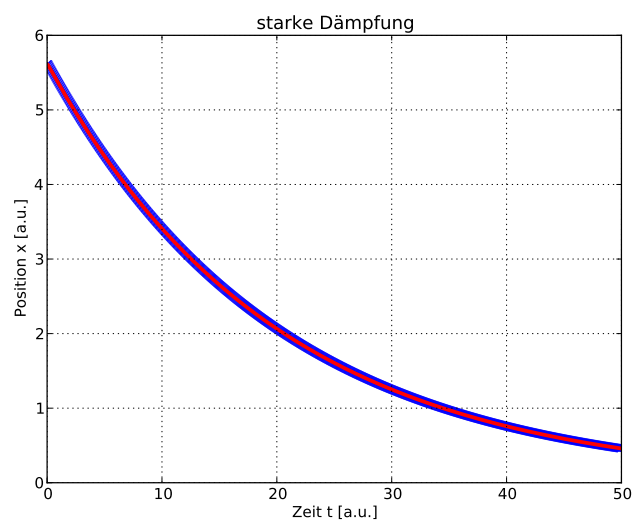


Abbildung 1.5: Harmonischer Oszillator mit starker Dämpfung. $\gamma = 10\omega$.

2 Lennard-Jones-Flüssigkeit in 2D

2.1 Das Lennard-Jones-Potential

Nun wird die Simulation auf mehrere Teilchen erweitert. Diese Teilchen befinden sich nicht mehr in einem äußeren Potential sondern wechselwirken mit sich selbst. Das Potential, das jedes von jedem Teilchen an seiner Position erzeugt wird, wird mit Hilfe des Lennard-Jones-Potentials genähert. Da das Lennard-Jones-Potential kugelsymmetrisch ist (keine Richtung wird von den Teilchen bevorzugt) lässt es sich in Abhängigkeit von r , dem Abstand zum Teilchen, darstellen. Das Lennard-Jones-Potential ist wie folgt definiert:

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.1)$$

Das Minimum des Lennard-Jones-Potentials befindet sich bei $r_c = 2^{\frac{1}{6}}\sigma$. Dies entspricht einer Energie von $E_{min} = V(r_c) = -\epsilon$. Die dazugehörige Kraftwirkung erhält man durch Differenzieren:

$$F(\vec{r}) = -\nabla V(\vec{r}) = 24 \frac{\epsilon}{\sigma^2} \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^8 - 2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{14} \right] \vec{r} \quad (2.2)$$

ϵ und σ sind charakteristische Größen für das Lennard-Jones-Potential, wobei ϵ eine Energie darstellt und σ eine Länge. Dies wird in Abbildung 2.1 und 2.2 dargestellt. Wie in den Diagrammen zu erkennen ist, macht es Sinn, alle Einheiten in der Simulation im Bezug auf σ und ϵ anzugeben. Dies wird damit erreicht, dass in der Simulation σ und ϵ gleich 1 gesetzt werden.

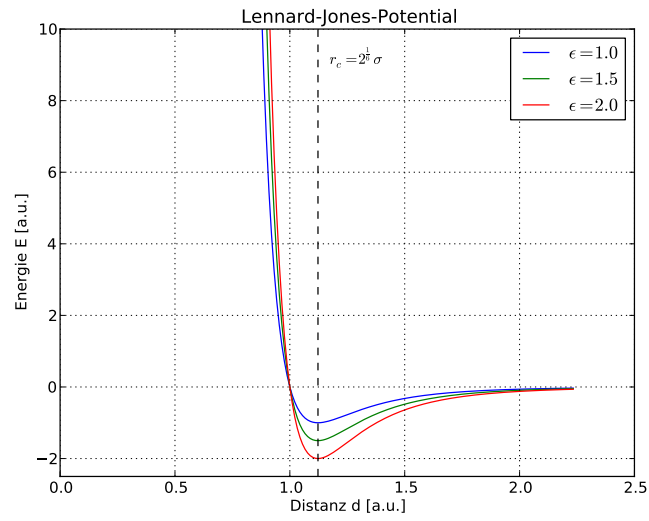


Abbildung 2.1: Verlauf des Lennard-Jones-Potentials in Abhängigkeit der Entfernung. Es zeigt sich, dass ϵ eine charakteristische Energie darstellt.

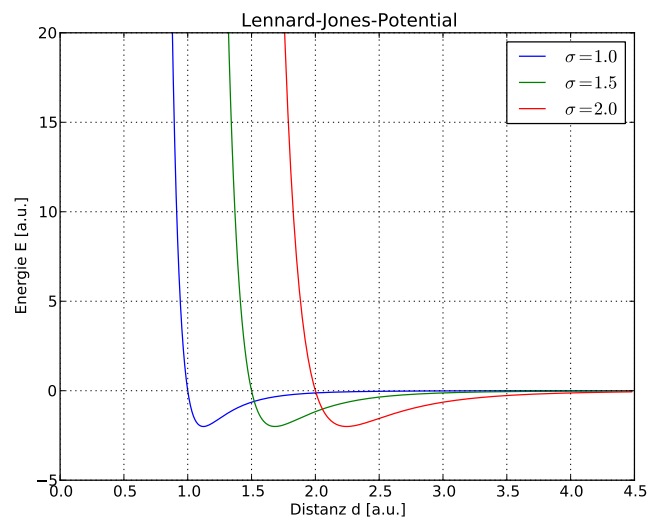


Abbildung 2.2: Verlauf des Lennard-Jones-Potentials in Abhängigkeit der Entfernung. Es zeigt sich, dass σ eine charakteristische Länge darstellt.

2.2 Simulation

Es wird nun eine 2D-Simulation geschrieben, die den zeitlichen Verlauf der Position und der Geschwindigkeit, von N Teilchen ermittelt. Dazu werden die Teilchen zu Beginn auf einem quadratischen Gitter oder einem Dreiecksgitter angeordnet (vgl. Abbildung 2.3). Es zeigt sich, dass sich die quadratische

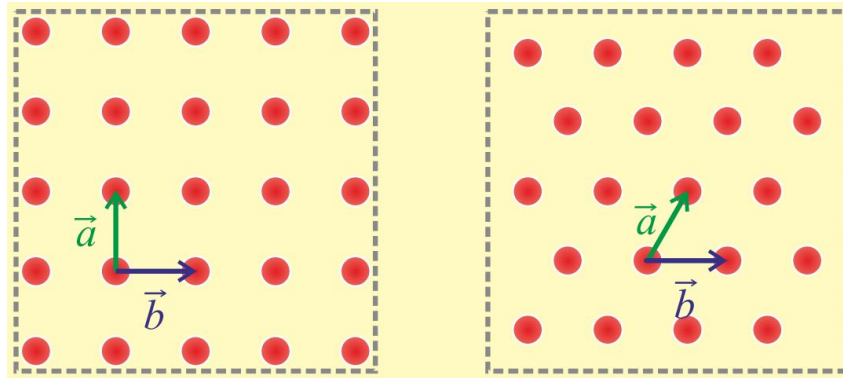


Abbildung 2.3: Quadratische (links) und dreieckige (rechts) Anordnung der Teilchen zu Beginn der Simulation. Ausschnitt übernommen aus [SH12].

angeordneten Teilchen sofort in Richtung der Dreiecksstruktur orientieren. Dies lässt darauf schließen, dass die Dreiecksstruktur energetisch günstiger ist, als die quadratische. Für große Zeiten expandiert das System, da die Energie, wie in Kapitel 1.2 auf Seite 4 gesehen, aufgrund von numerischen Fehlern stetig ansteigt.

2.3 Komplexität

Um die Komplexität der Simulation zu ermitteln, werden mehrere Simulationen mit unterschiedlicher Teilchenzahl durchgeführt. Alle anderen Parameter bleiben dabei unverändert. Es wird die Zeit für jeden Integrationsschritt gemessen und ein Mittelwert aus 100 Schritten gebildet. Anschließend werden die Daten doppelt logarithmisch aufgetragen und die Komplexität mittels eines Fits bestimmt. Die Bestimmung der Steigung der Geraden ergibt **2.01**. Dies belegt eindeutig die erwartete Komplexität von $O(N^2)$. Für die Bestimmung

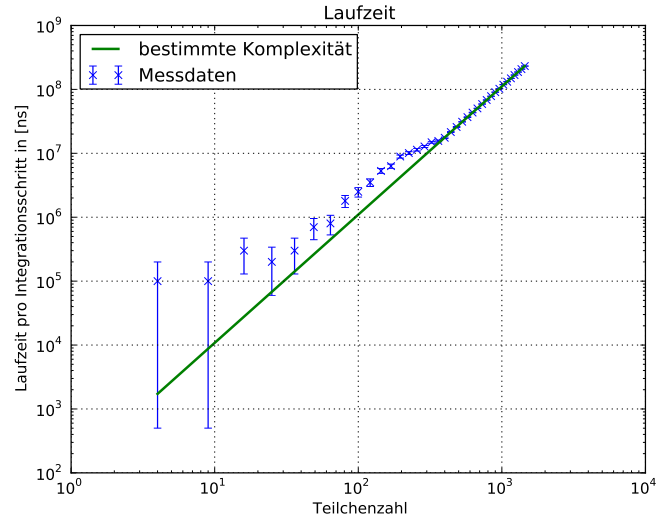


Abbildung 2.4: Laufzeit in Abhängigkeit von der Teilchenzahl mit polynomialen Fit. Es zeigt sich eine N^2 Abhängigkeit. Die ersten Messwerte werden Aufgrund der Abhängigkeit von der zu diesem Zeitpunkt vorhandenen Rechnerlast verworfen.

der Steigung wurden nur die letzten Werte verwendet, da sie die aussagekräftigsten sind. Zur Bestimmung der Rechenzeit wurde die Differenz zwischen dem Zeitpunkt zum Beginn des Schrittes und zu Ende des Schrittes genommen. Da aber in modernen Betriebssystemen die Rechenleistung auf verschiedene Anwendungen verteilt wird, ist die Annahme, dass in dieser Zeit nur die Simulation gelaufen ist, nicht zu halten. Um das Messergebnis nicht zu verfälschen wurden sämtliche anderen Arbeiten während der Messung eingestellt. Aber auch die Hintergrundprozesse benötigen Rechenleistung. Bei den kleinen Messwerten ist das Verhältnis zwischen Hintergrundrechenzeit und Rechenzeit, die wirklich in der Simulation verbraucht wurde, relativ groß, so dass diese Werte sehr unzuverlässig sind. Bei den höheren Messwerten wird dieser Effekt immer kleiner, da die Rechenleistung, die die Simulation verbraucht, immer dominanter wird.

3 Weiche repulsive Teilchen in 2D in periodischer Simulationsbox

Da nun die grundlegenden Eigenschaften der Simulation getestet sind, wird die Simulation dahingehend erweitert, dass sie als Modell für eine Lennard-Jones-Flüssigkeit dienen kann.

3.1 Zellunterteilung

Da die im vorherigen Kapitel bestimmte Laufzeit von $O(N^2)$ für Simulationen mit vielen Teilchen ungeeignet ist, wird die vorhandene Simulation im Bezug auf die Laufzeit optimiert. Da der aufwändigste Schritt die Berechnung der Kraft auf jedes Teilchen ist - hierzu muss gegen alle andere (N-1)-Teilchen getestet werden -, setzt die Optimierung hier an. Dazu wird das Lennard-Jones-Potenzial angepasst. Da der abstoßende Teil des Potenzials stärkere Kräfte erzeugt, wird das Potential auf diesen Teil eingeschränkt. Das veränderte Potential hat dadurch folgende Form.

$$V(r) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + \epsilon & \text{für } r < r_c \\ 0 & \text{für } r \geq r_c \end{cases} \quad (3.1)$$

r_c bezeichnet dabei wie in Kapitel 2.1 auf Seite 8 beschrieben, das Minimum des Potentials. Dieses wurde durch die Modifikation nicht verändert. Genauso ist auch die Kraft unverändert, bis auf das, dass der anziehende Teil durch die zusätzliche Bedingung abgeschnitten wurde. Die Höhe des Potentials wurde so verändert, dass es stetig gegen 0 ausläuft.

Da die Teilchen, die nun diesem Potential unterliegen, keine „Oberflächenspannung“ mehr besitzen, das heißt, sich nicht mehr gegenseitig anziehen, expandiert

das System vom Startpunkt aus. Da auch die Teilchen in der Mitte der Substanz in der Realität keine Oberflächenspannung mehr spüren, ist dieses Modell, für das Innere der Substanz, durchaus angebracht. Die Teilchen werden dabei aber von ihren Nachbarn nahe ihrer Position gehalten. Da das simulierte System aber endlich ist, expandiert es. Um dies zu beheben, werden die Teilchen in eine Box eingesperrt, in der periodische Randbedingungen herrschen. Das heißt, die Teilchen, die die Box rechts verlassen, kommen links wieder in die Box herein und spüren auch die abstoßenden Kräfte über die Boxwand hinweg. Die Dimension der Box wird so gewählt, dass sie einer Einheitszelle entspricht.

Da das Potential nun nur noch für Abstände $< r_c$ Auswirkungen hat, lassen sich die benötigten Teilchen-Teilchen-Wechselwirkungen auf Teilchen im Umkreis von r_c um das Teilchen reduzieren. Technisch wird dies dadurch gelöst, dass die Box in kleine Zellen mit der Breite r_c eingeteilt wird, in die die Teilchen nach jedem Schritt einsortiert werden. Bei der Berechnung der Wechselwirkung werden nun nur noch angrenzenden Zellen beachtet. Dies reduziert die Komplexität des Programms auf $O(N)$. Um dies zu überprüfen, wird wie im vorherigen Kapitel die Komplexität ermittelt. Der Geradenfit ergibt dieses Mal **1.05**, was

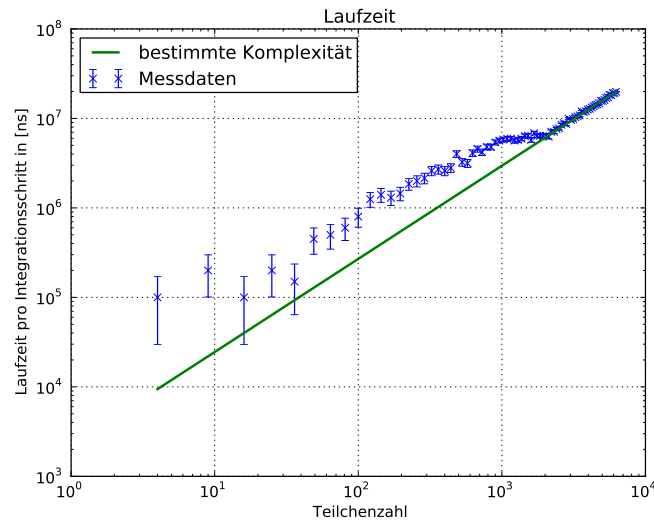


Abbildung 3.1: Laufzeit der Simulation mit implementierter Zellunterteilung in Abhängigkeit von der Teilchenzahl mit polynomialen Fit. Es zeigt sich eine N Abhängigkeit.

sehr gut mit unseren Überlegungen übereinstimmt.

3.2 Energieerhaltung

Um die Energieerhaltung gegenüber dem Eulerverfahren zu verbessern, wird auf ein anderes Integrationsverfahren umgestiegen. Dieses Verfahren nennt sich Leap-Frog-Verfahren und ist wie folgt definiert:

$$x_{t+\Delta t} = x_t + \dot{x}_{t+0.5\Delta t}\Delta t \quad (3.2)$$

$$\dot{x}_{t+\Delta t} = \dot{x}_t + \ddot{x}_{t+0.5\Delta t}\Delta t \quad (3.3)$$

Der Unterschied zum Eulerverfahren besteht darin, die erste Ableitung nicht an der Stelle t sondern an der Stelle $t+0.5\Delta t$ zu berechnen. Dies hat eine wesentlich bessere Konvergenz der Trajektorien zur Folge. [Rap04, Kap. 3.5] Im Gegensatz zum noch genaueren Runge-Kutta-Verfahren kommt das Leap-Frog-Verfahren aber mit nur einer Auswertung des Kraft aus. Da Runge-Kutta-Verfahren benötigt für jeden Schritt vier Auswertungen. Da die Auswertung der Kraft der zeitaufwändigste Teil der Simulation ist, wird die Ungenauigkeit zu Gunsten der kürzeren Rechenzeit in Kauf genommen.

4 Bestimmung der Zwei-Punkt-Korrelationsfunktion

Die Zwei-Punkt-Korrelationsfunktion ist so definiert, dass $\rho g(r)dV$ proportional dazu ist, ein Teilchen in einem Volumenelement dV um ein anderes Teilchen zu finden. Dabei bezeichnet ρ die Teilchendichte und g die Zwei-Punkt-Korrelationsfunktion. In zwei Dimensionen lässt sich die Zwei-Punkt-Korrelationsfunktion wie folgt definieren [Rap04, Kap. 4.3]:

$$g(r_n) = \frac{h_n L_x L_y}{\pi N^2 r_n \Delta r} \quad (4.1)$$

wobei L_x und L_y die Ausdehnung der Simulationsbox, N die Gesamtzahl der Teilchen, h_n die Anzahl der Teilchen im Abstand r mit $(n-1)\Delta r < r < n\Delta r$, $r_n = (n+\frac{1}{2})\Delta r$ und Δr die Diskretisierung des Abstands ist. Die Diskretisierung der Funktion ist nötig, da die Simulation nur eine endliche Anzahl an Teilchen simuliert und deswegen kein Übergang zum Kontinuum möglich ist. Die Aussage der Zwei-Punkt-Korrelationsfunktion lässt sich qualitativ zusammenfassen als:

- $g(r) > 1$ überdurchschnittliche Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen in diesem Abstand anzutreffen
- $g(r) = 1$ durchschnittliche Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen in diesem Abstand anzutreffen
- $g(r) < 1$ unterdurchschnittliche Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen in diesem Abstand anzutreffen

Für sehr kleine Radien ist die Funktion 0, da sich aufgrund der Ausdehnung der Teilchen und der daraus resultierenden Abstoßung eine „verbotene“ Zone ergibt.

4.1 Bestimmung des Aggregatzustandes

Die Zwei-Punkt-Korrelationsfunktion ist ein wichtiges Hilfsmittel bei der Bestimmung des Aggregatzustandes eines Systems. Befindet sich das System in seiner gasförmigen Phase, ist keine Ordnung zu beobachten und die Zwei-Punkt-Korrelationsfunktion sollte sich für alle r , mit Ausnahme der sehr kleinen, bei 1 bewegen. Geht das System nun in den flüssigen Zustand und anschließend in den festen Zustand über, erhöht sich die Ordnung. Im kristallinen Zustand sollte sich ein periodisches Muster ergeben, da alle Teilchen einen festen Platz einnehmen. Etwaige Schwankungen sind auf die Energien zurückzuführen, die die Teilchen immer noch besitzen. Aufgrund dieser Energien „wackeln“ sie um ihre Gleichgewichtsposition. Für die Simulation der Aggregatzustände werden in der Simulation folgende Parameter verwendet:

- Anfangsgeschwindigkeit von $v_0 = 0.5$ mit zufälliger Richtung
- Teilchenanzahl $N = 961$
- Integrationszeitschritt $dt = 0.01$
- alle Teilchen werden auf einem Dreiecksgitter mit periodischen Randbedingungen initialisiert

Um die Dichte zu variieren wird der Abstand der Teilchen (Gitterkonstante) bei der Initialisierung verändert. Dies verändert auch gleichzeitig die Größe der Simulationsbox. Der Gleichgewichtsabstand liegt bei $r_c = 1.12246$. Die Gitterkonstante wird in Einheiten des Gleichgewichtsabstands angegeben. Folgende Abbildungen zeigen die Korrelationsfunktion für verschiedene Gitterkonstanten.

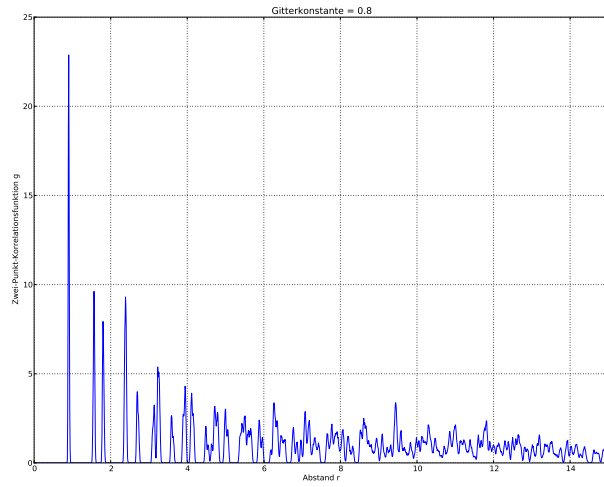


Abbildung 4.1: Korrelation für eine Gitterkonstante von $0.8r_c$. Der erste Peak liegt bei 0.90

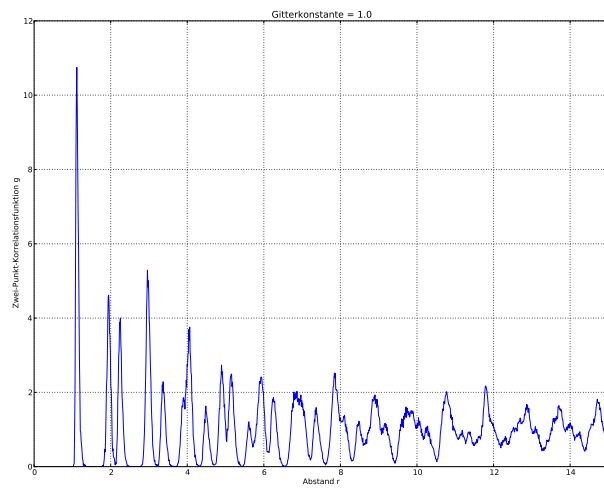


Abbildung 4.2: Korrelation für eine Gitterkonstante von $1.0r_c$. Der erste Peak liegt bei 1.12

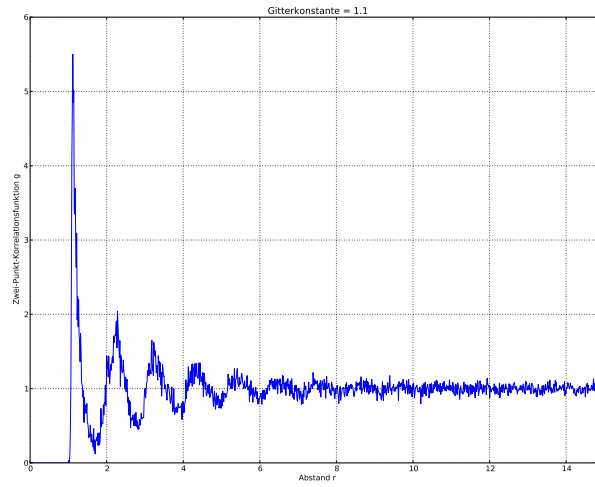


Abbildung 4.3: Korrelation für eine Gitterkonstante von $1.1r_c$. Der erste Peak liegt bei 1.12

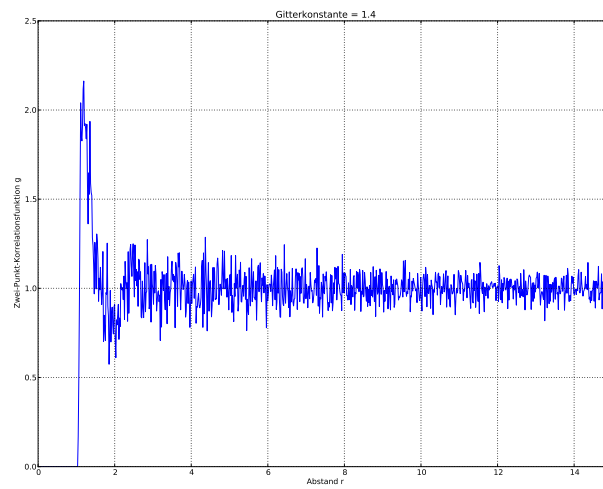


Abbildung 4.4: Korrelation für eine Gitterkonstante von $1.4r_c$. Der erste Peak liegt bei 1.12

5 Diffusion des Lennard-Jones-Fluids

Mit den im vorherigen Kapitel gefundenen Gitterkonstanten für die verschiedenen Aggregatzustände, soll nun in diesem Kapitel das Diffusionsverhalten untersucht werden.

- fest \Leftrightarrow Gitterkonstante = 0.8
- flüssig \Leftrightarrow Gitterkonstante = 1.1
- gasförmig \Leftrightarrow Gitterkonstante = 1.4

Die grundsätzlichen Parameter bleiben unverändert.

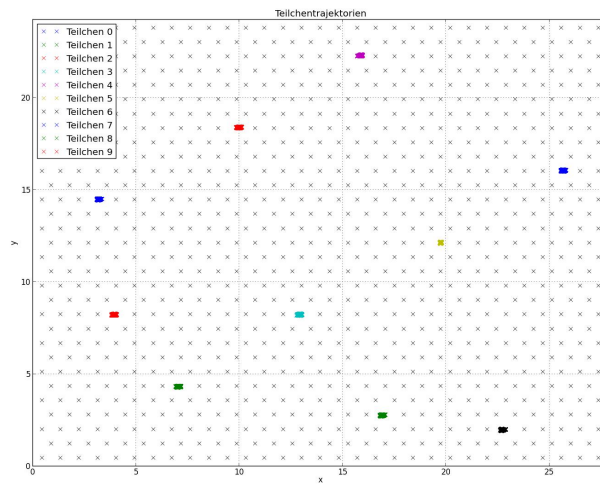


Abbildung 5.1: Trajektorien von 10 zufällig gewählten Partikeln. Die Startpositionen aller Teilchen wurden in grau hinterlegt. Es zeigt sich, dass sich die Teilchen in einem festen Kristallgitter befinden. Da jedes Teilchen mit einer Startenergie (Geschwindigkeit) ausgestattet wurde, zeigen sich Zitterbewegungen um die Kristallposition. Diese Phase kann als fest bezeichnet werden.

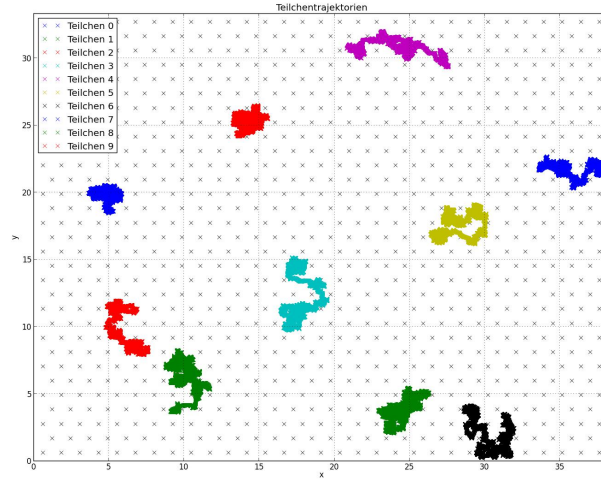


Abbildung 5.2: Trajektorien von 10 zufällig gewählten Partikeln. Die Startpositionen aller Teilchen wurden in grau hinterlegt. Die Teilchen zeigen schwaches Diffusionsverhalten. Dieser Zustand wurde mit flüssig assoziiert.

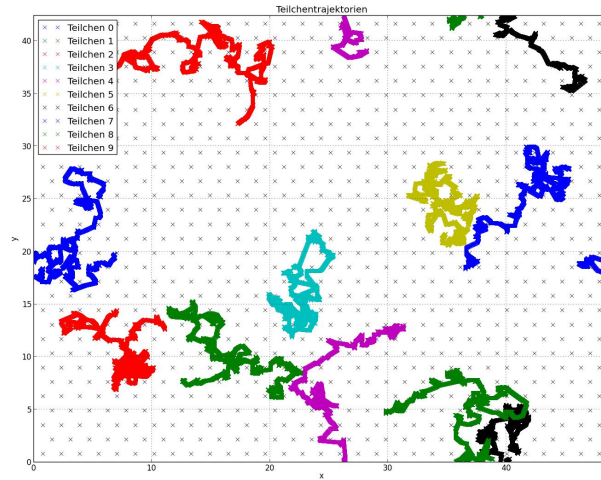


Abbildung 5.3: Trajektorien von 10 zufällig gewählten Partikeln. Die Startpositionen aller Teilchen wurden in grau hinterlegt. Die Teilchen zeigen ausgeprägtes Diffusionsverhalten. Es kann von einem gasförmigen Zustand gesprochen werden.

6 Molekular-Dynamik bei fester Temperatur

Literaturverzeichnis

- [Dem08] DEMTRÖDER, Wolfgang: *Experimentalphysik 1: Mechanik und Wärme*. 5., neu bearb. u. aktualisierte Aufl. Springer, 2008. – ISBN 3540792945
- [Rap04] RAPAPORT, D. C.: *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. 2. Cambridge University Press, 2004. – ISBN 0521825687
- [SH12] SCHRÖDER-TURK, Gerd ; HOFFMANN, Matthias: *Übungsblatt 1 – Molekular-Dynamik von weichen Teilchen (Computerphysik II)*. Friedrich Alexander Universität Erlangen-Nürnberg, 2012