

# 1 Temperatur Relaxatierung mit stochastischer Dynamik

## 1.1 Das System

- abgeschlossenes System
- gelöste Moleküle:
  - Lösungsmittel löst die Moleküle ohne chem. Reaktion
  - durch Lösungsmittel wird chemische Reaktion thermisch kontrollierbar
- was sind genau Vakuum RB?

## 1.2 klassische Molekuldynamik

- $i$  Partikel
- $x$  Koordinate
- $v$  Geschwindigkeit
- $F$  systematisches Kraftfeld
- $F$  kann durch Kraftfeld berechnet werden
- Kraftfeld von Interaktion der Partikel abhängig
- jedes Molekül Koord u. Bewegung  $\rightarrow$  hochdim System
- max System mit 50-1000 Partikeln simuliert  $\Rightarrow$  Rechengröße
- unerwünschte Randeffekte
- SD umgeht Problem
- Bewegungsdetails von Lösungsmittel unwichtig  $\Rightarrow$  keine exakte Simulation
- werden durch stochastische Kraft beschrieben, die auf anderen Partikel wirkt
- resultiert folgende Formel

## 1.3 Langevin Gleichung

- Reibungskoeffizient  $\gamma_i$  abhängig von der Viskosität des Lösungsmittels
- Die stochastische Kraft  $R_i(t)$  beschreibt Kollisionen mit Partikeln des Lösungsmittels
- umgebendes Lösungsmittel ist in systematischer Kraft  $F_i$  eingebunden

## 1.4 Stochastische Kraft $R_i$

- stationäre Gaußsche ZV
  - Kollisionen mit Partikel als ZV darstellen
  - Kollisionen mit Partikeln sind zeitinvariant  $\Rightarrow$  stationär
  - normalverteilt modelliert
- Mittelwert über Zeit ist Null
  - Kollisionen kommen von allen Seiten gleich oft vor im Mittel
- kein Zusammenhang zu vorherigen Geschwindigkeiten oder der systematischen Kraft.
  - Kollisionen unabhängig davon wie schnell die anderen Partikel sind oder welche Kraft auf diese wirkt
- der quadratische Mittelwert von  $R_i$  berechnet sich zu  $2m_i\gamma_i k_B T_0$ 
  - $\gamma_i$  Reibungskoeffizient
- die  $R_{i\mu}$  sind unabhängig voneinander
  - $\mu$  x,y od. z Achse
  - betrachte  $R_{i\mu}, R_{j\nu}$  verschieden. Voneinander unabhängig
- Zusammenfassung der letzten beiden

## 1.5 Reibungskoeffizient $\gamma_i$

- 0: siehe Formel:  $\gamma_i = 0$  ein Teil der Formel fällt weg, letzter Teil fällt weg  $\Rightarrow$  Newtonsche Bewegungsgl. MD
- zu klein: schlechte Temperaturregelung, kanonisches Ensemble wird erst spät erreicht, Anhäufung von numerischen Fehlern, falsch simuliert
- zu groß: stört Dynamik des Systems

## 1.6 Reibungskoeffizient $\gamma_i$

- Ziel: Wert für Reibungskoeffizienten festsetzen

## 1.7 Reibungskoeffizient $\gamma_i$ : Herleitung

- $\Delta\tau$  ist ein Zeitintervall, Veränderung der Temperatur wird beobachtet
- $\dot{r}_i$  Geschwindigkeit des  $i$ -ten Teilchens

## 1.8 Reibungskoeffizient $\gamma_i$ : Herleitung

wie von Franziska gezeigt wurde

## 1.9 Eigenschaften der stochastischen Dynamik

- Phasenraum: jeder Pkt ist bestimmter Zustand des Systems, jeder Pkt beschreibt zu jedem simulierten Teilchen alle Eigenschaften. Betrachte nun Trajektorie.
- Trajektorie verfügbar und stetig
  - verfügbar: können durch die Bewegungsgleichung Trajektorie nachvollziehen
  - stetig:
- Trajektorie nicht deterministisch
  - Deterministisch: durch Vorbedingungen eindeutig festgelegt. hier nicht, da stochastische Variablen, die sich bei jedem mal verändern können. Prozess zweimal ausführen  $\rightarrow$  unterschiedliche Ergebnisse
- Bewegungsgleichung nicht zeitreversibel
  - Prozess kann umgekehrt werden, ohne dass Veränderungen im System stattfinden. hier nicht möglich, da stochastische Terme beim Umkehren etwas anders aussehen -> anderer Endzustand als vorher.

# 2 Temperatur Relaxation mit stochastischer Verknüpfung

## 2.1 Das System

- geschlossenes System: kein Partikelaustausch: konst. Volumen, konst. # Partikel
- Wärmeaustausch mit Wärmebad
- Ziel: System bei konstanter Temperatur simulieren
- Wie Wärmebad simulieren? Anderson Thermostat

## 2.2 Idee des Anderson Thermostats

- Partikel kollidieren mit Wärmebad
- Kollisionen durch zufällige stochastische Kraft simuliert, die auf Partikel wirkt
- bei Kollision neue Geschwindigkeit für Teilchen
- kinetische Energie verändert sich
- Umsetzung: Newtonsche Bewegungsgleichung
- bei jeder Kollision gestört
- Zu welchem Zeitpunkt kollidieren Teilchen?
- Wie sehen neue Geschwindigkeiten aus?

## 2.3 Zeitpunkt der Kollision

- betrachte zuerst Zeitpunkt der Kollision; wann neue Geschwindigkeit
- Betrachte nur ein Teilchen  $i$
- Zeitintervall  $\tau$  zwischen zwei aufeinanderfolgenden Kollisionen
- geg durch Wktsverteilung  $p(\tau) = \alpha e^{-\alpha\tau}$
- $\alpha$  Kollisionsfrequenz
- vor Simulation Festlegung zufälliger Folge von Zeitintervallen für Geschwindigkeitsneuzuordnung

## 2.4 Wahl der neuen Geschwindigkeit

- Geschwindigkeit des Partikels ändert sich in jeder Koordinate gemäß einer Maxwell-Boltzmann Verteilung
- $i$  Teilchen,  $\mu$  Koordinatenachse,  $r$  Position,  $T_0$  Referenztemperatur, wollen System auf diese Temperatur bringen,  $m_i$  Masse
- Maxwell-Boltzmann-Verteilung beschreibt statistische Verteilung des Betrages der Teilchengeschwindigkeit im Idealen Gas

## 2.5 Newtonsche Bewegungsgleichung für das Anderson Thermostat

- Newtonsche Bewegungsgleichung für Anderson Thermostat
- Grundlage: Newtonsche Bewegungsgleichung
- $n$ : Intervalle für die Neuzuweisungen

- $\delta$  Dirac Delta: 1, falls term in Klammer 0, 0 sonst.
- $\dot{r}_{i,n}(t)$  neue Geschwindigkeit nach dem n-ten Intervall
- t nicht ende/ anfang des Intervalls, normale Bewegungsgl.
- t anfangs/endzeitpkt von irgendeinem Intervall: addieren zu alter Bewegungsgleichung abstand von neuer zu alter Geschwindigkeit.

## 2.6 Wahl der Kollisionsfrequenz $\alpha$

- vorhin, bei Wahl der Intervalle  $\tau$ , Kollisionsfrequenz  $\alpha$ . Wie wählen?
- gleiche wie bei stochastischer Dynamik
- Kollisionsfrequenz 0: keine Kollision mit Wärmebad, keine Veränderung, Molekulare Simulation
- $\alpha$  zu klein: sehr selten Neuzuweisung von Geschwindigkeiten d.h. schlechte Temperaturkontrolle.
- $\alpha$  zu groß: Dynamik des Systems gestört.
- kann gezeigt werden: enge Verbindung zwischen Temperatur Relaxationszeit  $\zeta_T$  und Kollisionsfrequenz besteht
- Temperatur Relaxationszeit: Zeit, in dem sich das System dem stationären Zustand, hier: gleiche Temperatur, annähert.
- N: Teilchenzahl,  $c_v$  isochore Wärmekapazität
- Kollisionsfrequenz skaliert für jeden Partikel mit  $N^{-2/3}$
- # Kollisionen pro Partikel weniger, je größer das System
- (Rem: Wärmekapazität: Verhältnis zwischen zugeführter Wäre und dadurch resultierende Temperaturerhöhung)
- (isochor: Zustandsänderung, bei der Volumen gleich bleibt)

## 2.7 Eigenschaften der stochastischen Verknüpfung

- Trajektorie Verfügbar, stetig
  - verfügbar: können durch die Bewegungsgleichung Trajektorie nachvollziehen
  - stetig:
- Trajektorie nicht deterministisch
  - nicht durch Vorbedingung eindeutig festgelegt, da Wahl der Intervalle sich ändert und auch Neuzuweisung der Geschwindigkeiten sich verändern kann
- Bewegungsgleichung nicht Zeitreversibel
  - gleiche begründung wie bei nicht deterministisch: Stochastische Komponenten verhindern