Lennard-Jones Gas-Flüssigkeit-Festkörper-System

Quellen: Thijssen, Computational Physics, Kap. 8
H. Watanabe et al., J. Chem. Phys. 136, 204102 (2012); arxiv: 1202.5369

Physikalische Fragestellung

Klassisches System von N Punktteilchen

Kasten mit Kantenlängen L_i $i = x, y, z$

Newton-Bewegungsgleichungen

$$m \ddot{\vec{r}}_i = \vec{F}^{(a)}(\vec{r}_i) + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N} \vec{F}^{(w)}(\vec{r}_i - \vec{r}_j) = \vec{F}_i(\{\vec{r}_j\})$$

oder

$$m \dot{\vec{v}}_i = \vec{F}^{(a)}(\vec{r}_i) + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N} \vec{F}^{(w)}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$$

$$\dot{\vec{r}}_i = \vec{v}_i$$

Wechselwirkungskräfte $\vec{F}^{(w)}(\vec{r}) = -\vec{\nabla} V(r)$
mit dem Lennard-Jones-Potential

$$V(r) = \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - 2\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \right]$$

$$\Rightarrow \vec{F}^{(w)} = 12\,\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \right] \frac{\vec{r}}{r^2}$$

Wie sieht die Bewegung der Atome oder Moleküle für ein Gas, eine Flüssigkeit und einen Festkörper aus?

Beispiel: Argon $\sigma \cong 3.822\,\mathring{A}$
$\varepsilon = 119{,}8\,K \cdot k_B$

Für 6^3 Atome im Würfel mit Kantenlängen L

- Gas für $L = 180\,\mathring{A}$ und $T = 300\,K$
- Flüssigkeit für $L = 6 \cdot 3.8\,\mathring{A} = 22.8\,\mathring{A}$ und $T = 120\,K$
- Festkörper (Cluster) für $L = 22.8\,\mathring{A}$ und $T = 1\,K$

Typischer Zeitschritt $\Delta t = 10^{-14}\,s$

Moderne Rechner (s. Watanabe Paper): $\sim 10^6$ Teilchen
$\sim 5 \cdot 10^6$ Zeitschritte
($\Rightarrow$ Zeitintervall $\sim 5 \cdot 10^{-8}\,s$)

$\rightarrow$ $8 \cdot 10^3$ CPU Stunden

Weltrekord (Stand 2013): $\sim 4 \cdot 10^{12}$ Teilchen mit SuperMUC Petascale System ($\sim 1{,}4 \cdot 10^5$ Prozessorkerne benutzt) im Leibniz-Rechenzentrum (LRZ) in München

Math aufgabe

Lösung einer 6N-dimensionaler gewöhnlicher Differentialgleichung 1. Ordnung

mit Anfangsbedingungen $\vec{r}_i(t_0)$, $\vec{v}_i(t_0)$

(O.E.d.A. $t_0 = 0$)

Methoden

Allg. Grundidee: Diskretisierung der Zeit

⇒ • Zeitpunkte $t_0, t_1, t_2, \ldots t_M$

• Zeitschritte $\Delta t_i = t_i - t_{i-1}$

O.E.d.A. $\Delta t_i = \Delta t$

• Näherung der Ableitungen durch endliche Differenzen

⊛ 1. Ableitung $\dot{\vec{r}}(t) = \lim\limits_{\Delta t \to 0} \dfrac{\vec{r}(t+\Delta t) - \vec{r}(t)}{\Delta t}$

$$= \lim_{\Delta t \to 0} \frac{\vec{r}(t+\frac{\Delta t}{2}) - \vec{r}(t-\frac{\Delta t}{2})}{\Delta t}$$

$$\Rightarrow \quad \dot{\vec{r}}(t) \approx \frac{\vec{r}(t+\Delta t) - \vec{r}(t)}{\Delta t} + O(\Delta t)$$

Besser $\dot{\vec{r}}(t) \approx \dfrac{\vec{r}(t+\frac{\Delta t}{2}) - \vec{r}(t-\frac{\Delta t}{2})}{\Delta t} + O(\Delta t^2)$

⊛ 2. Ableitung $\ddot{\vec{r}}(t) \approx \dfrac{\vec{r}(t+\Delta t) + \vec{r}(t-\Delta t) - 2\vec{r}(t)}{\Delta t^2} + O(\Delta t^2)$

1. Methode Verlet-Algorithmus

$$\vec{r}_i(t+\Delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t-\Delta t) + \Delta t^2 \frac{\vec{F}_i(\{\vec{r}_j(t)\})}{m}$$
$$+ \mathcal{O}(\Delta t^4)$$

- Iterationsverfahren: $\vec{r}(t+\Delta t) = \mathcal{F}(\vec{r}(t), \vec{r}(t-\Delta t))$
- Geschwindigkeit wird nicht explizit benutzt aber kann leicht berechnet werden
$$\vec{v}_i(t) = \frac{\vec{r}_i(t+\Delta t) - \vec{r}_i(t-\Delta t)}{2\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t^2)$$
- Initialisierung
$$\vec{r}_i(t_0+\Delta t) = \vec{r}_i(t_0) + \Delta t\, \vec{v}_i(t_0) + \frac{\Delta t^2}{2} \frac{F_i(\{\vec{r}_j(t_0)\})}{m_i}$$
$$+ \mathcal{O}(\Delta t^2)$$
- Genauigkeit nach $M \sim \Delta t^{-1}$ Zeitschritten

  Änderung der Position $\sim M \Delta t^2 \sim \Delta t$

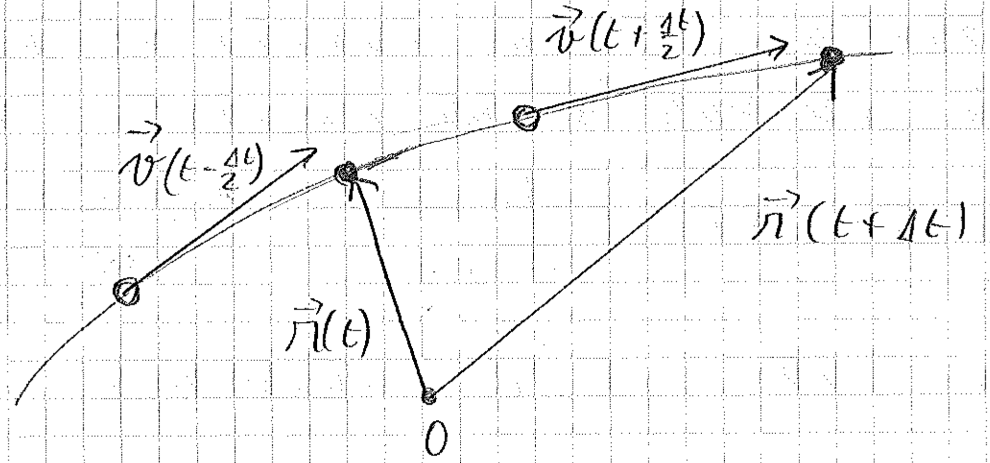
  Fehler $\sim M \Delta t^4 \sim \Delta t^3$

  $\Rightarrow$ relative Genauigkeit $\sim \Delta t^2$
- Rechenaufwand $\sim N^2$, Speicherbedarf $\sim 16 N$
- Test der Genauigkeit: Energieerhaltung (ohne äusseren Pot.)
$$E(t) = \frac{m}{2} \sum_{i=1}^{N} \vec{v}_i^{\,2}(t) + \frac{1}{2} \sum_{i<j=1}^{N} V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$$

2. Methode: Leap-Frog-Verfahren

Zuerst $\vec{v}_i\left(t+\frac{\Delta t}{2}\right) = \vec{v}_i\left(t-\frac{\Delta t}{2}\right) + \Delta t \, \frac{\vec{F}_i(\{\vec{r}_j(t)\})}{m}$

Dann $\vec{r}_i(t+\Delta t) = \vec{r}_i(t) + \Delta t \, \vec{v}_i\left(t+\frac{\Delta t}{2}\right)$



Dieses Verfahren ist math. äquivalent zum Verlet-Algo. und besitzt ähnliche Eigenschaften. Jedoch

- Iterationsverfahren $\begin{pmatrix} \vec{r}(t+\Delta t) \\ \vec{v}(t+\frac{\Delta t}{2}) \end{pmatrix} = \mathcal{F} \begin{pmatrix} \vec{r}(t) \\ \vec{v}(t-\frac{\Delta t}{2}) \end{pmatrix}$

- Initialisierung $\vec{r}_i\left(t_0+\frac{\Delta t}{2}\right) = \vec{r}_i(t_0) + \frac{\Delta t}{2}\vec{v}_i(t_0)$

- Stabiler als Verlet-Algo gegenüber Rundungsfehler der Gleitkommaarithmetik in Computern

- Kinetische und potentielle Energie werden zu verschiedenen Zeitpunkten berechnet $\rightarrow$ Fluktuation der Gesamtenergie

3. Methode Velocity - (Verlet-) Algorithmus

$$\vec{r}_i(t+\Delta t) = \vec{r}_i(t) + \Delta t\, \vec{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2} \frac{\vec{F}_i(\{\vec{r}_j(t)\})}{m}$$

$$\vec{v}_i(t+\Delta t) = \vec{v}_i(t) + \Delta t\, \frac{\vec{F}_i(\{\vec{r}_j(t+\Delta t)\}) + \vec{F}_i(\{\vec{r}_j(t)\})}{2m}$$

Dieser Algorithmus ist math. äquivalent zum Leap-Frog-Verfahren und besitzt ähnliche Eigenschaften. Jedoch

- Iterationsverfahren $\begin{pmatrix} \vec{r}(t+\Delta t) \\ \vec{v}(t+\Delta t) \end{pmatrix} = \mathcal{F} \begin{pmatrix} \vec{r}(t) \\ \vec{v}(t) \end{pmatrix}$
- Kein Problem mit der Initialisierung
- Alle Energien können zur gleicher Zeit bestimmt werden
- Aber Kräfte müssen entweder
  - zweimal pro Zeitschritt berechnet werden
    $\Rightarrow$ Rechenaufwand $2\times$ größer als Leap-Frog
  - oder gespeichert werden
    $\Rightarrow$ Speicherbedarf $\sim 9N$ (50% höher als Leap-Frog)

Anmerkungen

- Weitere spezialisierte Algorithmen werden angewandt z.B für geschwindigkeitsabhängige Kräfte wie Reibungskräfte und Lorentz-Kräfte
- Im Prinzip kann die GDG mit der Runge-Kutta-Methode integriert werden. Mit der RK-Methode 4. Ordnung sind die Fehler pro Zeitschritt $\sim \Delta t^5$ und so kleiner als mit den vorherigen Methoden. Jedoch gibt es 2 Nachteile:
  - RK benutzt 4 Schritte für einen Zeitschritt Δt $\Rightarrow$ 4 Berechnungen der Kräfte
  - Feste Zeitschritte ergeben schlechte Resultate mit RK und Δt muss für jeden Schritt angepasst werden $\Rightarrow$ mehr Aufwand

  (Weil der RK-Algorithmus die Zeitumkehrinvarianz bricht?)

Randbedingungen

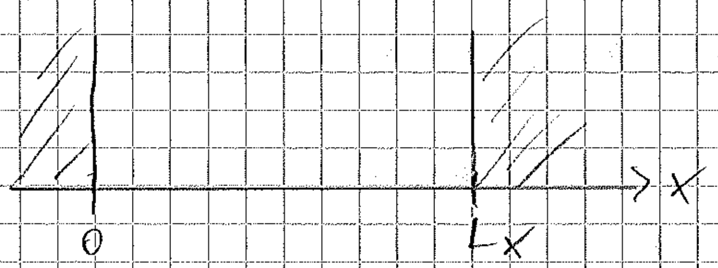
(8)

Simulation einer festen Anzahl von Teilchen in einem endlichen Volumen $V = L_x \cdot L_y \cdot L_z$

Kein Energieaustausch mit der Umgebung (außer mit äußeren Kräften vor Erreichen des Gleichgewichts)

$\Rightarrow$ geschlossenes System

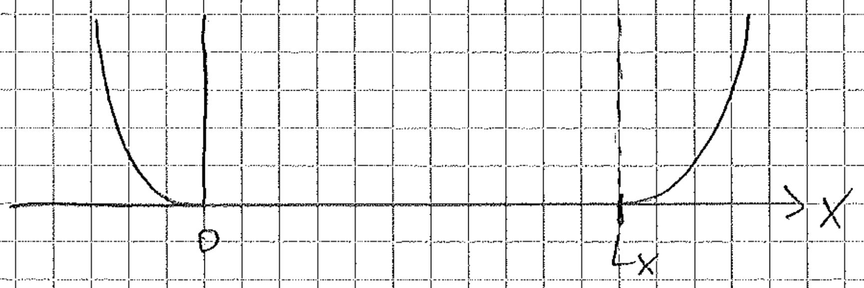
a) Harte Wände



$$V^{(a)}(x) = \begin{cases} 0 & \text{für} \quad 0 < x < L_x \\ \infty & \text{sonst} \end{cases}$$

$\Rightarrow$ Elastischer Stoß gegen die Wand
(s. VL über Harte Scheiben)

b) Weiche elastische Wände



$$V^{(a)}(x) = \begin{cases} \frac{K}{2} x^2 & \text{für} \quad x < 0 \\ 0 & \text{für} \quad 0 < x < L_x \\ \frac{K}{2}(x - L_x)^2 & \text{für} \quad x > L_x \end{cases}$$

Für $K \to \infty$ ist diese Methode gleich mit harten Wänden.

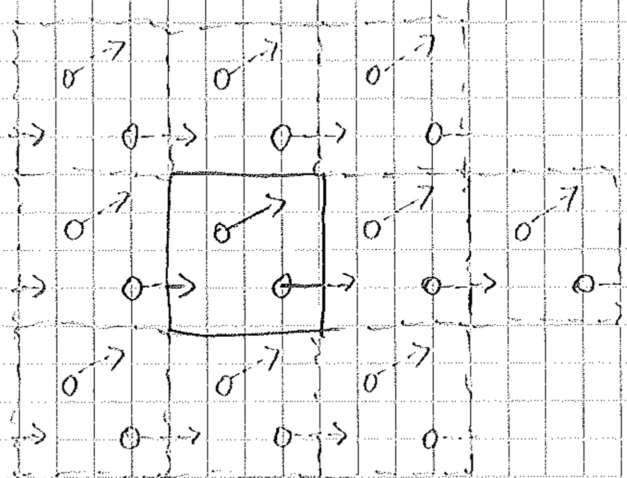
Vorteile:
- Keine Unstetigkeit
- Druck gegen die Wand kann für jede Zeit t genau bestimmt werden. Z.B. für YZ-Wand bei $X = 0$

$$P = \frac{K}{L_y L_z} \sum_{i=1}^{N} \langle X_i \rangle \, \theta(-X_i)$$

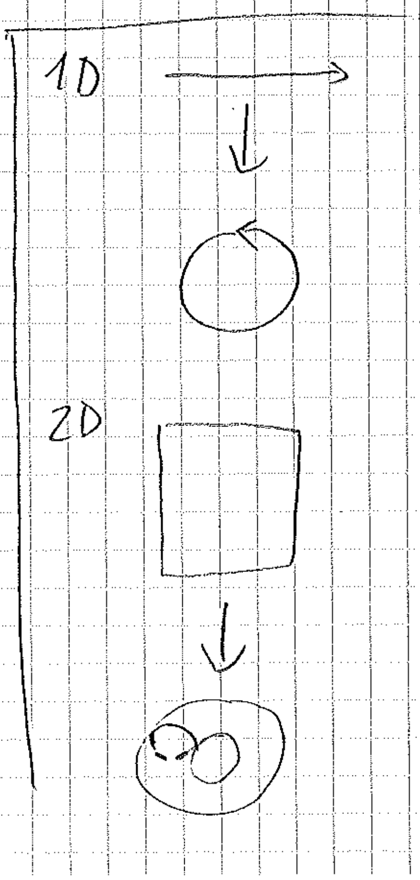
mit der Heaviside-Funktion $\theta(X) = \begin{cases} 0 & \text{falls } X < 0 \\ 1 & \text{falls } X \geq 0 \end{cases}$

Nachteile:
- variables Volumen
- Wahl der Federkonstante K
- Gesamtenergie hängt von der Arbeit des Systems gegen die Wände

c) Periodische Randbedingungen



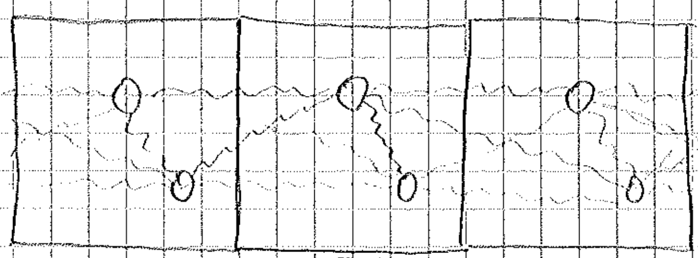
Unendliche viele Kopien des Systems



Umsetzung:
- Berechnung eines Zeitschritts $\to X(t)$
- Falls $X(t) > L_x \Rightarrow X(t) \to X(t) - L$
- Falls $X(t) < 0 \Rightarrow X(t) \to X(t) + L$

Vorteile:
- Randeffekte verschwinden vollständig für kurzreichweitige Wechselwirkungen
- Finite-size-scaling ($\equiv$ Konvergenz mit zunehmender Teilchenzahl N beim festen Volumen V) ist einfacher

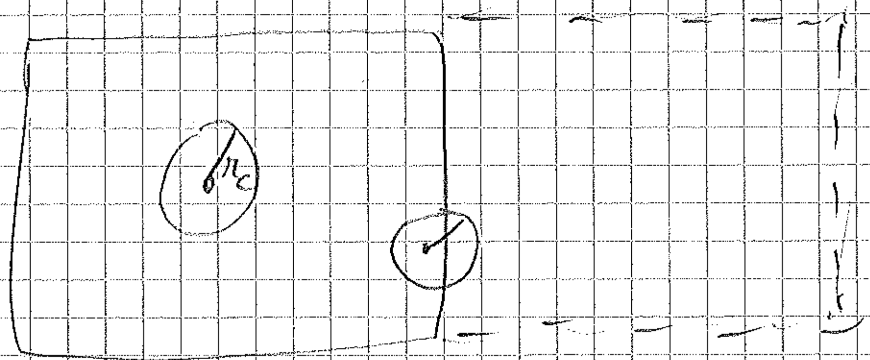
Nachteile:
- Gesamtimpuls $\vec{P}$ und Gesamtdrehimpuls $\vec{L}$ werden erhalten falls es keine äußere Kräfte gibt $\Rightarrow$ Initialisierung mit $\vec{P} = 0$, $\vec{L} = 0$
- Problem mit der Wechselwirkung: Jedes Teilchen wechselwirkt mit unendlich vielen Kopien der Teilchen (einschließlich eigenen Kopien)



- Für kurzreichweitige Wechselwirkungen wie das Lennard-Jones-Potential ist es kein Problem. Man wählt einen Radius r_c so dass die Kraft zwischen 2 Teilchen vernachlässigbar klein für $|\vec{r}_i - \vec{r}_j| > r_c$ ist. Dann ersetzt man das Potential $V(r)$ durch ein Potential

$$V_c(r) = \begin{cases} V(r) & \text{für } r < r_c \\ 0 & \text{für } r > r_c \end{cases}$$

aber $V_c(r)$ sollte auch stetig um r_c bleiben. Natürlich muss $r_c < \frac{1}{2} L_x, \frac{1}{2} L_y, \frac{1}{2} L_z$ sein. Dann wechselwirkt jedes Teilchen mit höchstens einer Kopie jedes anderen Teilchens



- Für langreichweitige Wechselwirkungen (Coulomb-Potential, Gravitationspotential) ist es viel schwieriger.

  → Buch von Thijssen