

Molekulardynamik (MD)

Zeitmittelwert

$$\langle A \rangle_{\leftarrow} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0 + \tau} dt A(t)$$

$$A(t) = A(\Gamma(t))$$

$$\text{oder } A(\Gamma(t), t)$$

Zeitabhängigkeit über
Koordinaten, Impulse

Erhalten, zeitabh.
Punkt

Berechnung durch Lösung der
Newton'schen BWGL $m_i \ddot{r}_i(t) = F_i(t)$

Bemerkung:

Die einfachste Form von
MD-Simulation läuft in
mikrokanonischer Ensemble, d.h. bei festen N, V, E
↑
Gleichgewicht

Grund:

Für System ohne zeitabhängige Potentiale ist die Energie eine Erhaltungsgröße!
(Zeittranslationsinvarianz)

Lösung der Newtonsche - B.W.G.

⇒ " der Lagrange- oder
Hamilton - B.W.G.

Für Systeme mit Translations- und Rotationsinvarianz gilt zusätzlich: Erhaltung von Gesamtimpuls und -Drehimpuls!

z.B. wechselwirkendes System mit Paarpotential
 $u(r_{ij})$

$$\underline{F}_i = \sum_j -\nabla_{ij} u(r_{ij})$$

Frage: Berechnung der Temperatur T ?

thermodynamisch.

Entropie $S(E, V, N)$, $S = k_B \ln \Omega$

$$\Rightarrow \text{Temperatur: } \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V, N} = \frac{1}{T}$$

falschd. Beding. in MD.

Beachte kinet. Energie / Äquipartitionstheorem

$$\left\langle \frac{p_{i\alpha}^2}{2m_i} \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} m_i v_{i\alpha}^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad (\alpha = x, y, z)$$

\rightarrow mittlere kinetische Energie.

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 \left\langle \frac{p_{i\alpha}^2}{2m_i} \right\rangle$$

$$= 3N \cdot \frac{1}{2} k_B T = \frac{3}{2} N k_B T$$

$$\begin{aligned} \rightarrow T &= \frac{2}{3N} k_B^{-1} \langle E_{\text{kin}} \rangle \\ &= \frac{1}{3N} \sum_{i=1}^N \langle m_i v_i^2 \rangle \end{aligned}$$



Praktisch sollte T_m um einen Mittelwert herum
fluktuieren (nach der Gleichgewichtsbedingung)

IV.3.1. Integrationsalgorithmen (Beispiele)

in allen Fällen wird die Zeit diskretisiert, Zeitschritt Δt

1) Verlet - Algorithmus

Ausgangspunkt: Taylor-Entwicklung von $\underline{v}_i(t)$
um die Zeit t

(lasse den Index i weg)

$$\textcircled{A} \quad \underline{v}(t + \Delta t) = \underline{v}(t) + \underbrace{\dot{\underline{v}}(t)}_{\underline{v}(t)} \Delta t + \frac{1}{2} \ddot{\underline{v}}(t) \Delta t^2 + \frac{1}{6} \dddot{\underline{v}}(t) \Delta t^3 + O(\Delta t^4)$$

$$\textcircled{B} \quad \underline{v}(t - \Delta t) = \underline{v}(t) - \underbrace{\dot{\underline{v}}(t)}_{\frac{\underline{v}(t)}{m}} \Delta t + \frac{1}{2} \ddot{\underline{v}}(t) \Delta t^2 - \frac{1}{6} \dddot{\underline{v}}(t) \Delta t^3 + O(\Delta t^4)$$

$\textcircled{A} + \textcircled{B}$

$$\underline{v}(t + \Delta t) + \underline{v}(t - \Delta t)$$

$$= \sum \underline{v}(t) + \dot{\underline{v}}(t) \Delta t^2 + o(\Delta t^2)$$

Gleichung für die Verdichte

$$\Rightarrow \underline{v}(t + \Delta t) \approx \sum \underline{v}(t) - \underline{v}(t - \Delta t)$$

Vernachlässige
Terme $o(\Delta t^2)$

$$+ \frac{F(t)}{m} \Delta t^2$$

man sieht:

Zur Berechnung der Verdichte $\underline{v}_i(t + \Delta t)$

braucht man alle Partikel zu Zeit $t - \Delta t$ und alle Kräfte zu Zeit t

Berechnung der Geschwindigkeit

(A) - (B)

$$\underline{v}(t + \Delta t) - \underline{v}(t - \Delta t)$$

$$= \sum \dot{\underline{v}}(t) \Delta t + \frac{2}{3} \ddot{\underline{v}}(t) \Delta t^3 \quad | : \Delta t$$

$$\frac{1}{\Delta t} (\underline{v}(t + \Delta t) - \underline{v}(t - \Delta t)) = \sum \dot{\underline{v}}(t) + \frac{2}{3} \ddot{\underline{v}}(t) \Delta t^2$$

Kann bis
auf Terme
 $o(\Delta t^2)$

approximiere weiter: vernachlässige Δt^2 -Terme

$$\Rightarrow \dot{\underline{v}}(t) = \underline{v}(t) \approx \frac{1}{2\Delta t} (\underline{v}(t + \Delta t) - \underline{v}(t - \Delta t))$$

2) Leapfrog-Algorithmus

betrachte zunächst Taylorentwicklung
der Geschw.

$$v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = v(t) + \frac{\Delta t}{2} \dot{v}(t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta t}{2}\right)^2 \ddot{v}(t) + O(\Delta t^3)$$

$$v\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) = v(t) - \frac{\Delta t}{2} \dot{v}(t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta t}{2}\right)^2 \ddot{v}(t) - O(\Delta t^3)$$

Subtrahiere:

$$\textcircled{I} v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \approx v\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \Delta t \underbrace{\dot{v}(t)}_{\frac{F(t)}{m}}$$

benutze diese G. zur

Bestimmung der Geschw. bei $t + \frac{\Delta t}{2}$

bei bekannten $v\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right)$, $F(t)$

Position:

$$N(\epsilon + \Delta\epsilon) = N(\epsilon) + \dot{N}(\epsilon) \Delta\epsilon + \frac{1}{2} \ddot{N}(\epsilon) (\Delta\epsilon)^2 + O(\Delta\epsilon^3)$$

$$\approx N(\epsilon) + \Delta\epsilon \left(\dot{N}(\epsilon) + \ddot{N}(\epsilon) \frac{\Delta\epsilon}{2} \right)$$

$\approx \dot{N}(\epsilon + \frac{\Delta\epsilon}{2})$ bei einer direkt Taylorentwicklung

→ (II)

$$N(\epsilon + \Delta\epsilon) \approx N(\epsilon) + \Delta\epsilon \dot{N}(\epsilon + \frac{\Delta\epsilon}{2})$$

Der Algorithmus besteht dann aus Wiederholung der Schritte (I) und (II)

Beacht: Es gibt viele weitere Integrationsalgorithmen!
Für alle gilt: Genauigkeit umso besser, je kleiner $\Delta\epsilon$!!
Test z.B. anhand der Genauigkeitsfrage

$$E = E^{\text{kin}} + E^{\text{pot}}$$

muss erhalten bleiben!

Typische Werte für den Zeitschritt in MD

$$\Delta t = 10^{-4} - 10^{-3}$$

in 'reduzierte' Einheiten

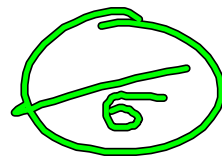
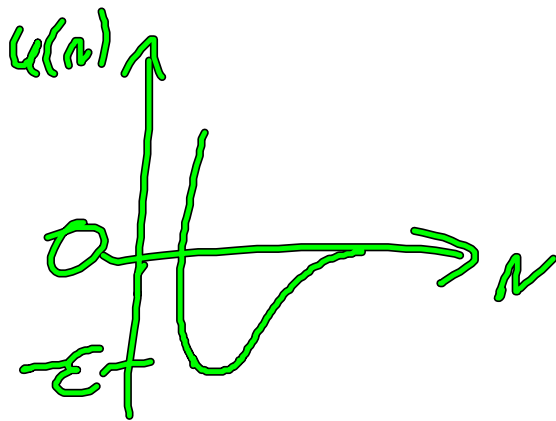
IV.3.2. Reduzierte Einheiten

reduziert \Rightarrow dimensionslos : Bspwen!

Z.B. Lennard-Jones-Potential

$$u(r_{ij}) = \epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right)$$

Energieskala



Kugeldurchmesser
(Länge!)

Reduzierte Temperatur: $T^* = \frac{k_B T}{\epsilon}$, Gravitationsenergie $U^* = \frac{U}{\epsilon}$

Orte: $\underline{r}_i^* = \frac{1}{\sigma} \underline{r}_i = \begin{pmatrix} x/\sigma \\ y/\sigma \\ z/\sigma \end{pmatrix}$

Kräfte: $\underline{F}_i^* = \underline{F}_i \cdot \frac{\sigma}{\epsilon}$ $\left(\begin{array}{l} \underline{F} = -\nabla U \\ \hline \text{Energie} \\ \text{Länge} \end{array} \right)$

Geschw.

$\underline{v}_i^* = \underline{v}_i \sqrt{\frac{m}{\epsilon}}$

dimensionslos, weil

$U_{kin}^* = \frac{1}{\epsilon} \left(\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 \right) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N (v_i^*)^2$ ✓

Zeit

$$t^* = t \sqrt{\frac{\epsilon}{m \sigma^2}}$$

o.k. dann

$$\begin{aligned} \underline{v}_i^* \cdot t^* &= \underline{v}_i \sqrt{\frac{m}{\epsilon}} \cdot t \sqrt{\frac{\epsilon}{m \sigma^2}} \\ &= \underline{v}_i \cdot t \cdot \sigma^{-1} \stackrel{\text{Kontinuitätsgleichung}}{=} \underline{v}_i \sigma^{-1} \\ &= \underline{v}_i^* \end{aligned}$$

Zeige, dass die Newton'sche BUCG
Komplett in reduzierte Einheits-
geschichten werden können!

Newton $m_i \dot{\underline{v}}_i = \underline{F}_i$ (Setz $m_i = m \forall i=1, \dots, n$)

$$m \, d\underline{v}_i = \underline{F}_i \, dt \quad | \cdot \sqrt{\frac{m}{\epsilon}}$$

$$\begin{aligned} m \sqrt{\frac{m}{\epsilon}} \, d\underline{v}_i &= \underline{F}_i \sqrt{\frac{m}{\epsilon}} \, dt \\ d\underline{v}_i^* &= \frac{1}{m} \underline{F}_i \sqrt{\frac{m}{\epsilon}} \, dt \\ &= \frac{1}{\epsilon} \underline{F}_i \, m^{-1} \frac{\epsilon}{m} \sqrt{\frac{m}{\epsilon}} \, dt \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow d\underline{v}_i^* &= \underline{F}_i^* \sqrt{\frac{\epsilon}{6^2 m}} \, dt \\ &= \underline{F}_i^* \, dt^* \quad \checkmark \end{aligned}$$

TV 3.3. Berechnung von Rissstabilität

Druck P , ^{Platten} Energie E^{pot}
 Querschnitt: $g(n)$, Zeitveränderungsfaktor:

$$C_w(t) = \langle \underline{v}(t) \cdot \underline{v}(0) \rangle$$

a) Druck

wichtig z.B. für die Zustandsgl. $P(S, T)$
Bestimmung von Parametergleichung ...

Frage:

Wie drückt man P
mikroskopisch aus?

$$\left(\text{Thermodyn. : } \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_{E, N} = \frac{P}{T} \right)$$

möglicher Zsg:

$$P = - \frac{\partial F}{\partial V} \Big|_{T, N} = k_B T \frac{\partial \ln Z_H}{\partial V}$$

Ableitung der
Innen Energie $= \frac{k_B T}{Z_H} \frac{\partial Z_H}{\partial V}$

- benutzt, $F = -k_B T \ln Z_H$
(kanonische Ensemble)

- "Für das Ergebnis ist es egal welches Ensemble man benutzt"

(gilt streng nur für $N \rightarrow \infty$!!)

- Gehe bei den Durch als Ensemble-Mittelwert
her und gehe ~~das~~ davon aus, dass dies
äquivalent zum Zeitmittel ist
(gilt nur bei vorhandener Ergodizität)

mit
$$P = \frac{1}{Z_N} \frac{\partial Z_N}{\partial V}$$

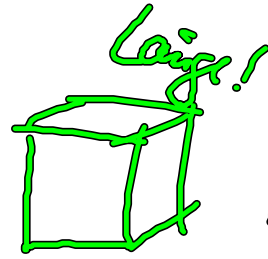
$$Z_N = \frac{1}{h^{3N} N!} \int dx_1 \dots \int dx_N e^{-\beta H^{pot}(x_1, \dots, x_N)}$$

Trick: Um die Volumen \rightarrow Q_{int} durchzuführen,
lässt man stattdessen \rightarrow Konstant \rightarrow

$$\underline{u}_i = \underline{N}_i \frac{1}{L}$$

$$\text{wobei: } L = V^{\frac{1}{3}}$$

Idee



Smektitische,
 $L = 106$
↑
Tabelle