

## MD-Simulation

### Theorie

Die molekulardynamische Simulation ist eine Methode zur Verknüpfung eines mikroskopischen Modells der Materie mit makroskopischen Observablen. Bei diesem Versuch wird ein System aus 108 Neonatomen im  $\Gamma$ -Raum betrachtet, der durch die Ortsvariablen und die Impulse der einzelnen Neonatome aufgespannt wird. Ausgangspunkt für die Simulation ist das mikrokanonische Ensemble: Erhaltungsgrößen sind die Gesamtenergie  $E_{\text{tot}}$ , die Teilchenanzahl  $N$  und das Volumen  $V$ , zusätzlich der Gesamtimpuls; somit hat das molekulardynamische Ensemble  $3N-3$  Freiheitsgrade.

Von einer zufälligen Anfangsverteilung der Neonatome ausgehend wird die zukünftige Teilchenanordnung berechnet, hierzu werden die Newton'schen Bewegungsgleichungen numerisch mittels Computer gelöst, die die Beschleunigung  $\ddot{r}_i$ , die Masse  $m_i$  und die Kraft  $f_i$  mit dem Potential  $V$  welches auf das Teilchen  $i$  wirkt verknüpft:

$$f_i = -\frac{\partial V}{\partial r_i} = m_i \cdot \ddot{r}_i = m_i \cdot \text{div}(r); \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (1)$$

Die zwischenatomaren Wechselwirkungen können mit dem Lennard-Jones-Potential beschrieben werden. Es setzt sich aus den anziehenden und den abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den Neonatomen zusammen, Differentiation nach dem Ort ergibt die auf das Teilchen wirkende Kraft  $f_i$ :

$$f_i = \sum_{j=1, i \neq j}^N f_{ij}, \quad (2)$$

$$|f_{ij}| = -\frac{\partial V_{ij}}{\partial r_{ij}} = -\frac{\partial}{\partial r_{ij}} \left( 4\epsilon \left( \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right) \right) = 24 \cdot \frac{\epsilon}{r_{ij}} \cdot \left( \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 - 2 \cdot \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} \right). \quad (3)$$

Um Rechenkapazität zu sparen wird das Potential nur bis zu einem bestimmten Abschneideradius betrachtet, darüber hinaus wird sein Wert zu null angenommen. Um eine Unstetigkeit des Potentials am Abschneideradius zu verhindern wird eine Hilfsfunktion zum Potential addiert, die die Lage und Tiefe des Potentialminimums nicht verändert. Zur Simulation wird eine kubische Simulationsbox verwendet. Da sich bei gleichmäßiger Verteilung 70 % der Teilchen an der Boxwand befinden und somit die Teilchen-Wand-Wechselwirkungen dominieren würden, wird zur Minimierung von Randeffekten eine periodische Randbedingung eingeführt: Man stellt sich vor, dass die Box von allen Seiten von einer Nachbarbox umgeben ist, immer wenn ein Teilchen die Box verlässt, tritt ein anderes Teilchen an der gegenüberliegenden Boxseite in die Box ein. Ein Teilchen an der Boxwand hat im Mittel genau so viele Nachbarn wie ein Teilchen in der Boxmitte. Diese „*minimum-image*-Konvention“ wird dadurch bewirkt, dass zur Berechnung der Wechselwirkungen eines Teilchens  $i$  mit dem Teilchen  $j$  entweder das Teilchen  $j$  selbst oder eines seiner periodischen Bilder verwendet wird, je nachdem, welches am nächsten liegt.

Ziel des Versuches ist die Berechnung von makroskopischen Größen aus den aus der Simulation hervorgegangenen mikroskopischen Größen:

#### 1. Temperatur

Die Temperatur ergibt sich nach dem kinetischen Gasmodell mittels des Energiegleichverteilungssatzes mit der Teilchengeschwindigkeit  $v_i$  zu

$$T = \frac{1}{k_B \cdot (3N-3)} \cdot \left\langle \sum_{i=1}^N m_i \cdot v_i^2 \right\rangle, \quad (4)$$

wobei die Winkelklammer die Mittelung über die Zeit bedeuten soll.

## 2. Druck

Das Clausius'sche Virial  $W$  kann in einen äußeren Teil  $W_a$  und in einen inneren Teil  $W_i$  aufgespalten werden, es lässt sich mittels der Kraft und der Ortsvektoren der Teilchen berechnen:

$$W = W_a + W_i = \left\langle \sum_{i=1}^N f_i \cdot r_i \right\rangle = -3 \cdot N \cdot k \cdot T; \quad pV = N \cdot k \cdot T + \frac{1}{3} \cdot W_i; \quad W_a = -3 \cdot p \cdot V. \quad (5)$$

## 3. Selbstdiffusionskoeffizient

Über die Einsteinbeziehung ergibt sich der Selbstdiffusionskoeffizient  $D$  mit dem zeitlich gemittelten Verschiebungsquadrat der Teilchen zu

$$6tD = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle. \quad (6)$$

## 4. Paarverteilungsfunktion

Die Paarverteilungsfunktion  $g(r)$  ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, im Abstand  $r$  von einem Bezugsteilchen ein weiteres Teilchen zu finden:

$$g(r) = \lim_{\Delta r \rightarrow 0} \frac{\langle n \cdot \left( r - \frac{\Delta r}{2}, r + \frac{\Delta r}{2} \right) \rangle}{\frac{4\pi N}{3V} \cdot \left( \left( r - \frac{\Delta r}{2} \right)^3 - \left( r + \frac{\Delta r}{2} \right)^3 \right)} = \frac{V}{N} \cdot \lim_{\Delta r \rightarrow 0} \frac{\langle n \cdot \left( r - \frac{\Delta r}{2}, r + \frac{\Delta r}{2} \right) \rangle}{4\pi \cdot r^2 \cdot \Delta r}. \quad (7)$$

## Versuch und Auswertung

Als Simulationsgrundlage dienen folgende Parameter:

Zustandspunkt	Solltemperatur	Dichte	Zeitintervall	Anzahl der Intervalle
1	293 K	0,1 g/cm <sup>3</sup>	0,005 ps	5000
2	40 K	1,2 g/cm <sup>3</sup>	0,005 ps	7000
3	20 K	1,6 g/cm <sup>3</sup>	0,005 ps	9000

Um Hystereseeffekte und Schmelzverzüge zu vermeiden, wurde zuerst ein kubisches Gitter von Neonatomen bei 1000 K aufgeschmolzen, danach erfolgte die Thermostatisierung auf die gewünschte Solltemperatur.

### Selbstdiffusionskoeffizienten

In der ersten Simulation liegt der Wert des Selbstdiffusionskoeffizienten relativ hoch, vermutlich liegt das Neon hier gasförmig vor. Im zweiten Simulationsschritt ist der Wert um etwa zwei Zehnerpotenzen kleiner und es treten bereits Wechselwirkungen auf, die die Translation beeinflussen; das Neon liegt hier wahrscheinlich als Flüssigkeit vor. Im letzten Simulationsschritt ist der Wert des Selbstdiffusionskoeffizienten um weitere drei Zehnerpotenzen niedriger, somit ist die Translation stark eingeschränkt und es liegt ein Feststoff vor.

	1. Simulation	2. Simulation	3. Simulation
Solltemperatur / K	293	40	20
Dichte / (g/cm <sup>3</sup> )	0,1	1,2	1,6
D / (m <sup>2</sup> /s)	1,00 · 10 <sup>-6</sup>	1,88 · 10 <sup>-8</sup>	6,00 · 10 <sup>-11</sup>

### g-Funktion

Bei der 1. Simulation (Gasphase) liegt ein Maximum der  $g$ -Funktion bei 3,05 Å, eine Nahordnung ist nicht zu erkennen. Bei der 2. und 3. Simulation existiert jeweils ein Maximum bei 2,95 Å. In der Flüssigkeit tritt ein zweites Maximum bei 5,75 Å auf, dies deutet auf den Übergang zu einer gewissen Nahordnung hin, wie sie im nächsten Simulationsschritt beim Festkörper eindeutig zu beobachten ist, hier tritt ein zweites Maximum deutlich bei 5,30 Å auf.

## Koordinationszahl

Bei der 2. Simulation existiert ein Wendepunkt und bei der 3. Simulation ein kleines Plateau bei der Koordinationszahl 12. Dies entspricht der Koordinationszahl einer kubisch-dichtesten Packung, bei der ein Teilchen in der Ebene von 6, ober- und unterhalb der Ebene von 3 anderen Teilchen umgeben ist. In der Gasphase lässt sich keine bevorzugte Koordinationszahl auffinden, somit sind die Abstände zu groß und die Bewegungen zu ungeordnet.