

(Abgabe und Besprechung am 31.01.2019 um 14:00 im CIP-Pool)

Ziel dieser Übung ist es die dynamischen Eigenschaften einer Lennard-Jones-Flüssigkeit in zwei Dimensionen (2D) mittels Molekulardynamik zu untersuchen. Sie werden sowohl Gleichgewichts- als auch Nichtgleichgewichtsmethoden zur Bestimmung von Transportkoeffizienten kennenlernen, daraus ergibt sich die Notwendigkeit sowohl das mikrokanonische (N, V, E) als auch das kanonische Ensemble (N, V, T) benutzen zu müssen.

Betrachten Sie eine quadratische Box (Seitenlänge L) mit periodischen Randbedingungen in welcher N Teilchen mit Masse m über das Lennard-Jones-Potential

$$V(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1)$$

miteinander wechselwirken, wobei ϵ die Tiefe der Potentialmulde und $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ den Abstand zwischen zwei Teilchen i und j bezeichnet (bei Abstand $r_{ij} = \sigma$ ist $V(r_{ij}) = 0$). Das Potential wird am Minimum ($r_{ij} = 2^{1/6}\sigma \doteq r_{cut}$) abgeschnitten, wir erhalten so ein rein repulsives Potential, d.h. die Partikel stoßen sich ab. Das Teilchen j übt eine Kraft

$$\mathbf{f}_{ij} = -\nabla_{\mathbf{r}_{ij}} V(r_{ij}) = -\frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \left(\frac{dV(r_{ij})}{dr_{ij}} \right) = -\mathbf{f}_{ji} \quad (2)$$

auf das Teilchen i aus und somit ist die Gesamtkraft, die auf Partikel i einwirkt, gegeben durch

$$\mathbf{f}_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \mathbf{f}_{ij}. \quad (3)$$

Die Newtonschen Bewegungsgleichungen sollen mittels des Velocity-Verlet-Algorithmus integriert werden

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{\delta t^2}{2m} \mathbf{f}_i(t) \quad (4)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\delta t}{2m} [\mathbf{f}_i(t) + \mathbf{f}_i(t + \delta t)], \quad (5)$$

hierbei bezeichnet \mathbf{v}_i die Geschwindigkeit des Teilchens i und δt den Integrationszeitschritt.

Benutzen Sie die Masse m , die Längenskala σ und Energieskala ϵ zur Entdimensionalisierung der Gleichungen; damit sind $r^* = r/\sigma$, $t^* = t\sqrt{\frac{\epsilon}{m\sigma^2}}$ und $V^*(r_{ij}^*) = V(r_{ij}/\sigma)/\epsilon$ dimensionslose Größen. Das System wird nun vollständig durch die reduzierte Temperatur $T^* = k_B T/\epsilon$ und reduzierte Teilchendichte $\rho^* = \rho\sigma^2 = N\sigma^2/L^2$ charakterisiert.

Wie startet man eine Molekulardynamik Simulation? Erzeugen Sie zunächst eine Konfiguration $\{\mathbf{r}_i\}$ von N nicht überlappenden Teilchen ($\forall i, j$ gilt $r_{ij} > r_{cut}$), z.B. können Sie die Teilchen zufällig auf ein quadratisches Gitter setzen. Wählen Sie die Geschwindigkeiten aus der Maxwell-Boltzmann-Verteilung

$$P(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) \quad (6)$$

und entsprechend für v_y (**Achtung:** 2D) und sorgen Sie dafür, daß der Gesamtimpuls verschwindet, d.h. $\sum_{i=1}^N m\mathbf{v}_i = 0$. Berechnen Sie während der Äquilibration die momentane Temperatur

$$k_B T(t) = \sum_{i=1}^N \frac{m\mathbf{v}_i^2}{2(N-1)} \quad (7)$$

und skalieren Sie die Geschwindigkeiten immer wieder um:

$$\mathbf{v}_{\text{new}} = \mathbf{v}_{\text{old}} \sqrt{T/T(t)}, \quad (8)$$

dadurch zwingen Sie dem System die gewünschte Temperatur T auf. (**Achtung:** Die Geschwindigkeiten werden nur während der Einschwingphase umskaliert.)

Viele Fragen können durch direkte Sichtprüfung (Filmchen & Schnappschüsse) geklärt werden.

Weitere Hinweise finden Sie im Kapitel 4 (Algorithm 3, 4, 5, 6) im Buch: *Understanding Molecular Simulations* vom D. Frenkel & B. Smit.

1. [5 Punkte] Grundlegende Tests der mikrokanonischen MD Simulation

Mit dem obigen Rezept können Sie eine Lennard-Jones-Flüssigkeit im mikrokanonischen Ensemble (N, V, E) simulieren. Starten Sie Simulationen für $N = 100$, $\rho^* = 0.5$, $T^* = 1.0$ und $T^* = 2.0$. Überwachen Sie durchgehend die kinetische Energie

$$\mathcal{K}(t) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \mathbf{v}_i^2, \quad (9)$$

die potentielle Energie

$$\mathcal{V}(t) = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N V(r_{ij}) \quad (10)$$

und die Gesamtenergie des Systems. Testen Sie unterschiedliche Zeitschritte $\delta t \ll 1$ und kontrollieren Sie ob Energieerhaltung gilt. Gibt es einen Energiedrift muss δt kleiner gewählt werden. Bestimmen Sie die zeitlichen Mittelwerte $\langle \mathcal{K} \rangle$ und $\langle \mathcal{V} \rangle$, ermitteln Sie daraus die mittlere Temperatur $\langle T \rangle$ (läuft alles nach Plan erhalten Sie die gewünschten Temperatur).

Versuchen Sie folgende Fragen zu beantworten:

- Für große δt werden Sie ein Energiedrift beobachten, d.h. die Gesamtenergie wächst an. Warum driftet das System zu höheren Energien?
- Welche Größen sind Erhaltungsgrößen in unserer Simulation: die potentielle Energie, der Gesamtimpuls, der Schwerpunkt des Systems (zur numerischen Berechnung siehe englischsprachige Wikipedia: Center of mass: 2.4 Systems with periodic boundary conditions), der Gesamtdrehimpuls? (entweder numerisch, analytisch oder argumentativ beantworten)

2. [5 Punkte] Dynamische Eigenschaften der Lennard-Jones-Flüssigkeit

Nachdem Sie das Programm ausführlich getestet haben und sich sicher sind, daß der Integrationszeitschritt δt richtig gewählt wurde, so daß die Gesamtenergie erhalten ist, werden Sie die dynamischen Eigenschaften der Lennard-Jones-Flüssigkeit untersuchen. Benutzen Sie die obigen Parameter $N = 100$, $\rho^* = 0.5$, $T^* = 1.0$ und $T^* = 2.0$.

Berechnen Sie die mittlere quadratische Verschiebung (mean squared displacement oder MSD)

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [\mathbf{r}_i(t_0 + t) - \mathbf{r}_i(t_0)]^2. \quad (11)$$

Beachte, daß hier nur die Teilchenmittelung angedeutet ist. Zusätzlich sollte auch über unterschiedliche Startpunkte t_0 gemittelt werden, d.h., ausgehend von verschiedenen Zeitpunkten t_0 wird gemessen, wie weit sich die Teilchen bis zur Zeit $t_0 + t$ bewegt haben. Anschaulich ist das MSD ein Maß für die Fläche, das ein Teilchen, das eine Zufallsbewegung ausführt, in einer gewissen Zeit durchstreift.

Erzeugen Sie einen doppeltlogarithmischen Plot von $\langle \Delta r^2(t) \rangle$. Sie sollten ballistisches Verhalten ($\Delta r^2 \propto t^2$) auf kleinen Zeitskalen und Diffusion ($\Delta r^2 \propto t$) für lange Zeiten beobachten. Die Diffusionskonstante D ist definiert über

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = 2 \cdot d \cdot D \cdot t, \quad (12)$$

hierbei bezeichnet d die Dimensionen des Systems. Nach dem ersten Fick'schen Gesetz ist der Fluß der diffundierenden Teilchen proportional zum negativen Konzentrationsgradienten dieser Teilchen und die Proportionalitätskonstante ist D .

Sie können D mit einem Fit von $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ im diffusiven Regime bestimmen. Bei kleinen Dichten $\rho^* \ll 1$ (in Gasen) und niedrigen Temperaturen T^* kann D abgeschätzt werden über

$$D = \frac{1}{2} \langle v \rangle \lambda, \quad (13)$$

wobei $\langle v \rangle$ die mittlere Geschwindigkeit (Maxwell-Boltzmann-Verteilung in 2D) und $\lambda = (\sqrt{8} \rho \sigma)^{-1}$ die mittlere freie Weglänge in 2D bezeichnet.

Sie finden einen Pseudocode zur Berechnung vom MSD im Kapitel 4 (Algorithm 8) im Buch: *Understanding Molecular Simulations* vom D. Frenkel & B. Smit.

Achtung: Ein typischer Anfängerfehler ist es naiv die Trajektorien $\mathbf{r}_i(t)$, die periodischen Randbedingungen unterliegen, zur Berechnung vom MSD zu benutzen. Überlegen Sie sich was mit $\Delta r_i^2(t)$ passiert wenn ein Teilchen den Rand der Simulationsbox überschreitet und periodische Randbedingungen anwenden werden.

3. [5 Punkte] Nichtgleichgewichtsmolekulardynamik (NEMD)

Im vorigen Teil der Übung haben Sie eine Gleichgewichtsmethode zur Bestimmung der Diffusionskonstante D kennengelernt, im Folgenden werden Sie mit einer Nichtgleichgewichtsmethode vertraut gemacht. Hierfür müssen Molekulardynamik-Simulationen bei konstanter Temperatur, d.h. im kanonischen Ensemble (N, V, T) , durchgeführt werden (der Grund hierfür wird hoffentlich im Laufe der Aufgabe klar). Betrachten Sie eine Mischung von N_A und N_B Lennard-Jones-Teilchen, wobei $N = N_A + N_B$. In unserer NEMD wenden wir entlang der y -Richtung eine externe Kraft $\mathbf{f}_A = f_A \hat{\mathbf{y}}$ auf die Teilchensorte A an und entsprechend $\mathbf{f}_B = f_B \hat{\mathbf{y}}$ auf die Teilchensorte B an. Die Gesamtkraft soll verschwinden, damit sich der Massenschwerpunkt nicht beschleunigt, d.h.

$$N_A f_A + N_B f_B = 0. \quad (14)$$

Legt man N_A , N_B und f_A fest, muss f_B gemäß Gleichung (14) angepasst werden.

Im stationärem Zustand herrscht Gleichgewicht zwischen der externen Kraft und der Reibungskraft, die von den Kollisionen mit dem Gegenverkehr herrührt, d.h.

$$f_B = -\frac{k_B T}{D} \frac{N_A}{N} (\langle v_y \rangle_A - \langle v_y \rangle_B) \quad \text{oder} \quad f_A = -\frac{k_B T}{D} \frac{N_B}{N} (\langle v_y \rangle_B - \langle v_y \rangle_A), \quad (15)$$

hierbei bezeichnet

$$\langle v_y \rangle_A = \frac{1}{N_A} \sum_{i \in A} \hat{\mathbf{y}} \cdot \mathbf{v}_i \quad (16)$$

die mittlere Driftgeschwindigkeit der Teilchensorte A und analog für B .

Bevor Sie mit der Bestimmung von D beginnen, untersuchen Sie den Effekt einer externen Kraft auf die bisher verwendete mikrokanonische MD. Starten Sie hierfür Simulationen für $N = 100$, $\rho^* = 0.5$, $T^* = 1.0$ und $N_A = N_B$, variieren Sie f_A (betrachten Sie sowohl $k_B T < f_A \sigma$ als auch $k_B T > f_A \sigma$) und messen Sie die kinetische Temperatur T_x und T_y senkrecht und parallel zur angelegten externen Kraft. Plotten Sie T_x und T_y als Funktion von f_A und begründen das beobachtete Ergebnis.

Aus dieser Beobachtung wird klar, daß man im Nichtgleichgewicht das kanonische Ensemble benutzen muss. Erweitern Sie die mikrokanonische MD um einen Thermostat, benutzen Sie hierfür den Berendsen-Thermostat, d.h. reskalieren Sie die Geschwindigkeiten gemäß

$$v_{\text{new}, \alpha} = v_{\text{old}, \alpha} \sqrt{T/T_\alpha(t)}, \quad (17)$$

wobei $\alpha \in \{x, y\}$. Überlegen Sie auf welche Richtung man den Thermostaten anwenden sollte!

Messen Sie nun D mit Hilfe der Gleichung (15) für unterschiedliche f_A (betrachten Sie sowohl $k_B T < f_A \sigma$ als auch $k_B T > f_A \sigma$) indem Sie $\langle v_y \rangle_A$ und $\langle v_y \rangle_B$ im stationärem Zustand berechnen. Plotten Sie D als Funktion von f_A und vergleichen Sie mit der Diffusionskonstante D , die Sie über die mittlere quadratische Verschiebung bestimmt haben.

Infos und aktuelle Übungsblätter finden Sie unter: <http://www.uni-saarland.de/fak7/rieger/homepage/teaching.html>
Bei Fragen E-Mail an: a.wysocki@lusi.uni-sb.de