

Simulation von Transporteigenschaften

Hauptseminar Moderne Simulationsmethoden in der Physik

Stefan Wolf

10. Dezember 2009

Übersicht über die Vortragsgliederung

- 1 Thermodynamische Observablen und Molekulardynamik
- 2 Zu den betrachteten Transportprozessen
- 3 Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtsmolekulardynamik
- 4 Zur Bestimmung der Koeffizienten in Simulationen

Übersicht über den Abschnitt

- 1 Thermodynamische Observablen und Molekulardynamik
 - Grundlegendes über die Thermodynamik
 - Thermodynamisches Gleichgewicht
 - Mittelungen über Zeit und Phasenraum, Ergodizität
 - Temperaturbegriff in der Simulation
- 2 Zu den betrachteten Transportprozessen
- 3 Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtsmolekulardynamik
- 4 Zur Bestimmung der Koeffizienten in Simulationen

Welche Größen sind interessant?

Beispiele für **thermodynamische Observablen**

- innere Energie E
- Volumen V
- Teilchenzahl N
- Temperatur T
- chemisches Potential μ
- Druck P
- Wärmekapazität c_V, c_P
- Dichte ρ

Was beschreibt die Thermodynamik?

- **makroskopische Zustände** eines Systems
 - verschiedene Realisierungsmöglichkeiten mit makroskopischen Größen vereinbar
 - mikroskopische Realisierungsmöglichkeiten makroskopisch nicht unterscheidbar
- makroskopische Zustände durch wenige makroskopische Observablen *vollständig* beschrieben → Zustandsgrößen und -gleichungen
- alle **mikroskopischen Zustände** zusammen bilden den **Phasenraum**
 - mit Makrozustand vereinbare Mikrozustände $\Gamma(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ bilden ein *Ensemble*

Was braucht die Thermodynamik?

Bedingung dafür, dass Makrozustände *vollständig* beschrieben:

Thermodynamisches Gleichgewicht

Zustände, die nur von intrinsischen Eigenschaften eines Systems abhängen und nicht von der Vorgeschichte, sind *zeitunabhängig* und heißen **Gleichgewichtszustände**.

- Systeme entwickeln sich von selbst hin zu Gleichgewichtszuständen.
- Reales System wahrscheinlich nicht im echten Gleichgewicht.

Neues Kriterium: *Metastabiles* Gleichgewicht.

Problem: Wie erkennen ob System im Gleichgewicht?

Gleichgewicht oder nicht?

Strenge Gleichgewichtsbedingung praktisch (in endlicher Zeit) nicht abprüfbar.

→ Beißt sich selbst in den Schwanz:

Praktische Gleichgewichtsbedingung

System ist dann im Gleichgewicht, wenn Beschreibung mit Thermodynamik während des betrachteten Zeitraums sinnvolle Ergebnisse liefert.

Makroskopische Zustände und Simulation mikroskopischer Zustände

Grundsätzliches Problem

- Wir messen makroskopische Zustände und ihre Entwicklung.
- **Aber** Molekulardynamiksimulation liefert Information auf Ebene der mikroskopischen Zustände.

Was tun?

Benutzen Thermodynamik und statistische Mechanik um Makroskopisches und Mikroskopisches zu verbinden.

Zeitliches Mittel

Makroskopischer Gleichgewichtszustand schließt Änderungen auf mikroskopischer Zeitskala nicht aus.

- mikroskopische Fluktuationen innerhalb des Makrozustands
 - benutzen Zeitmittel über Mikrozustände aus der mikroskopischen Zeitentwicklung eines Systems

Zeitmittel:
$$\langle B \rangle_t = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} B(t) dt$$

- nur für stationäre Zustände nach Relaxationszeit t_0 sinnvoll

Ensembles

Andere Möglichkeit zur Mittelung:

Ensemble: Phasenraumpunkte, die gegebenen Zustandsgrößen genügen

- wahrscheinlichere und unwahrscheinlichere Mikrozustände
→ Verteilungsfunktion für den Phasenraum $f(\Gamma, t)$
- für *stationäre* Makrozustände $f(\Gamma)$ zeitunabhängig

Mittelung über kompatiblen Phasenraumanteil mit Verteilungsfunktion

$$\text{Ensemblemittel: } \langle B \rangle = \int f(\Gamma) B(\Gamma) d\Gamma$$

Wenn nicht anders angegeben: mikrokanonisches Ensemble, NVE sind auch Erhaltungsgrößen der newtonschen Mechanik.

Ergodizität

In **ergodischem** System fallen Zeitmittel und Ensemblemittel für thermodynamische Größen zusammen.

genauer:

Ergodizität ist

„... die Eigenschaft einer Bewegung, dass die Trajektorie für hinreichend lange Zeiten jedem vorgegebenen Punkt aus der Menge der erreichbaren Phasenraumpunkte beliebig nahe kommt. Eine ergodische Bewegung deckt die gesamte Menge ab.“^a

^aStöcker, Taschenbuch der Physik

→ Nehmen betrachtete Systeme als ergodisch an.

zum Temperaturbegriff

In der Thermodynamik:

$$T_{\text{thermo}} = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V=\text{const.}}$$

→ *schwierig* zu simulieren . . .

⇒ Für Simulationen: instantane **kinetische Temperatur**, z.B.

$$\mathcal{T} = \frac{2\mathcal{K}}{3Nk_B} \quad \rightarrow \text{arbeiten mit Mittelwert} \quad T = \langle \mathcal{T} \rangle$$

Übersicht über den Abschnitt

- 1 Thermodynamische Observablen und Molekulardynamik
- 2 Zu den betrachteten Transportprozessen**
 - Auswahl der Transportvorgänge
 - Makroskopische Beschreibungen
 - Ausdrücke für Transportkoeffizienten aus statistischer Mechanik
 - Unterscheidung thermische und mechanische Transportkoeffizienten
- 3 Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtsmolekulardynamik
- 4 Zur Bestimmung der Koeffizienten in Simulationen

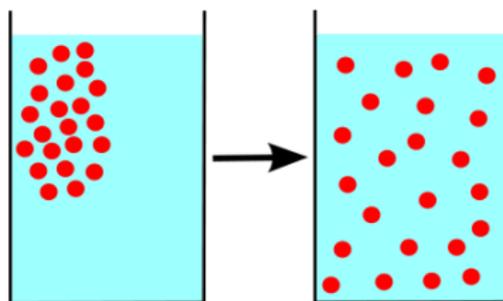
Betrachtete Transportprozesse

Die Auswahl im Einzelnen:

- 1 **Diffusion**: Teilchentransport gegen Konzentrationsgradienten
- 2 **Scherviskosität**: Impulstransport \perp zur angreifenden Kraft
- 3 **Wärmeleitung**: Energietransport gegen Temperaturgradienten

Diffusion

Transport von Masse aus Gebiet mit höherer Konzentration in Gebiet mit geringerer Konzentration.



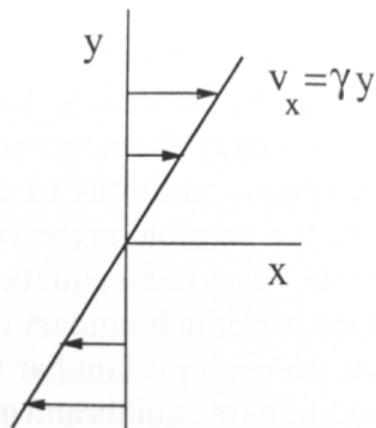
Ficksches Gesetz

$$\mathbf{j} = -D \cdot \nabla n$$

- \mathbf{j} Teilchenstromdichte,
- n Teilchendichte,
- D Diffusionskoeffizient

Dichtegradient \rightarrow Beschreibung einer makroskopischen Nichtgleichgewichtssituation.

Scherviskosität



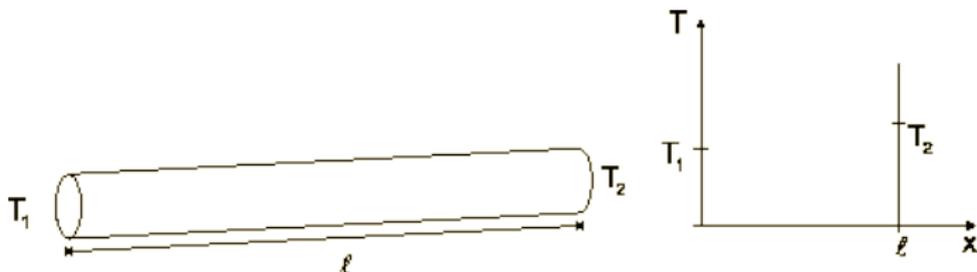
aus dem **newtonschen Reibungsgesetz**

$$F_{R,x} = \eta A \frac{\partial v_x}{\partial y} \quad \rightarrow \quad j_{p_{x,y}} = \eta \frac{\partial v_x}{\partial y}$$

η Scherviskosität, $j_{p_{x,y}}$ y -Komponente der Stromdichte der x -Komponente des Impulses

Geschwindigkeitsgradient \rightarrow Beschreibung einer makroskopischen Nichtgleichgewichtssituation.

Wärmeleitung



Fouriergesetz

$$\mathbf{j}_Q = -\lambda \nabla T$$

\mathbf{j}_Q Wärmestromdichte,
 ∇T Temperaturgradient,
 λ Wärmeleitfähigkeit

Temperaturgradient \rightarrow Beschreibung einer makroskopischen Nichtgleichgewichtssituation.

Green-Kubo-Beziehungen

Selbstdiffusionskoeffizient:

Aus Langevingleichung für brownische Molekularbewegung:

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\zeta \mathbf{v} + \mathbf{F}_Z \quad \zeta = 6\pi\eta d/m \text{ Reibungskoeffizient, } \mathbf{F}_Z \text{ Zufallskraft,}$$

$$d, m \text{ Teilchendurchmesser, -masse, } \eta \text{ Scherviskosität}$$

Verallgemeinerung $\zeta \rightarrow \zeta(t)$ und einige Laplacetransformationen ...

$$D \equiv \frac{k_B T}{m \tilde{\zeta}(0)} = \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle dt$$

Beachten: D aus *mikroskopischer* Betrachtung der brownischen Bewegung im Gleichgewicht. \rightarrow nicht notwendig identisch mit D in Fickschem Gesetz

Green-Kubo-Beziehungen

Allgemein: Beziehungen zwischen Transportkoeffizienten und Gleichgewichtsfluktuationen von Erhaltungsgrößen.

weitere Transportkoeffizienten aus Green-Kubo-Beziehungen:

- **Scherviskosität**

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^{\infty} \langle P_{xy}(t) \cdot P_{xy}(0) \rangle dt$$

- **Wärmeleitfähigkeit**

$$\lambda = \frac{V}{3k_B T^2} \int_0^{\infty} \langle \mathbf{J}_Q(t) \cdot \mathbf{J}_Q(0) \rangle dt$$

Einsteinbeziehungen

Es gibt gleichwertige Beziehungen, ohne Autokorrelationsfunktionen. Hier nur für die Selbstdiffusion:

$$\begin{aligned}\lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^\infty \frac{1}{3} \langle \mathbf{v}(0) \mathbf{v}(t') \rangle dt' &= \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^\infty \frac{1}{3} \langle \mathbf{v}(t) \mathbf{v}(t') \rangle dt' \\ &= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{3} \langle \mathbf{v}(t) \Delta \mathbf{r}(t) \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6} \frac{d}{dt} \langle \Delta \mathbf{r}(t)^2 \rangle\end{aligned}$$

mit der Annahme, dass $\langle \Delta \mathbf{r}(t)^2 \rangle$ linear in t für große Zeiten

$$= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle \Delta \mathbf{r}(t)^2 \rangle$$

Begriffsklärung

Thermische Transportkoeffizienten beziehen sich auf Systeme, die durch (thermische) Randbedingungen aus dem Gleichgewicht gebracht werden.

Mechanische Transportkoeffizienten beziehen sich auf Systeme, die durch explizit in den Bewegungsgleichungen auftretende (mechanische) Felder aus dem Gleichgewicht gebracht werden.

Übersicht über den Abschnitt

- 1 Thermodynamische Observablen und Molekulardynamik
- 2 Zu den betrachteten Transportprozessen
- 3 Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtsmolekulardynamik**
- 4 Zur Bestimmung der Koeffizienten in Simulationen

Gleichgewicht?

Was unterscheidet „Gleichgewichtsmolekulardynamik“ und „Nichtgleichgewichtsmolekulardynamik“?

Abwesenheit thermodynamischer Ströme.

D.h. Gleichgewichtsmolekulardynamik, wenn keine makroskopischen Transportvorgänge ablaufen.

EMD

- keine Transportvorgänge auf makroskopischer Ebene
- im kanonischen Ensemble auch Thermostat zur Temperaturerhaltung möglich
- mindestens Entwicklung hin zu makroskopischem Gleichgewicht

NEMD

- nur noch *lokales* Gleichgewicht
- können (mechanische) Felder auf System wirken lassen
- Transportvorgänge auf makroskopischer Ebene möglich

Übersicht über den Abschnitt

- 1 Thermodynamische Observablen und Molekulardynamik
- 2 Zu den betrachteten Transportprozessen
- 3 Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtsmolekulardynamik
- 4 **Zur Bestimmung der Koeffizienten in Simulationen**
 - Selbstdiffusionskoeffizient mittels Einsteinbeziehung
 - Selbstdiffusionskoeffizient mittels synthetischem Kraftfeld
 - Wärmeleitfähigkeit mittels inverser NEMD

Selbstdiffusionskoeffizient aus der Einsteinbeziehung

Schema zur Berechnung¹:

- gegebenes Modell, z.B. Lennard-Jones-Flüssigkeit mit periodischen Randbedingungen
 - ▶ Anfangsbedingungen: Anfangsorte und Geschwindigkeitsverteilung
 - relaxieren lassen
 - Messung beginnen, neue Anfangsorte.
 - ▶ mehrere unabhängige zeitlich versetzte (überlappende) Messungen möglich
 - ▶ ausreichend viele Zeitschritte ($\lim_{t \rightarrow \infty}$)
 - ▶ Abstand zum Ort am Anfang der Messung berechnen
 - über gewünschte Zahl an Messungen mitteln
- in Einsteinbeziehung einsetzen und Selbstdiffusionskoeffizienten entnehmen

¹aus [rap95]

Selbstdiffusionskoeffizient mit synthetischem Kraftfeld

Algorithmus zur Berechnung²:

- Nehmen Teilchen mit einer **Farbladung** $c_i = \pm 1$ an
 - legen ein auf die Farbladung wirkendes **synthetisches Kraftfeld** an
 - betrachten den **Teilchenstrom**
- Selbstdiffusionskoeffizient aus dem *Grenzfall verschwindenden Kraftfelds*.

Alles in x -Richtung. Kanonisches Ensemble.

²aus [eva90]

Selbstdiffusionskoeffizient mit synthetischem Kraftfeld

- Ausgangspunkt: $D = \int \langle \mathbf{v}_{xi}(t) \mathbf{v}_{xi}(0) \rangle dt$
- Hamiltonoperator mit Farbladungsterm: $H = H_0 - \sum_{i=1}^N c_i x_i F(t)$
- betrachtete Größe: Farbstromdichte $J_x = 1/V \sum c_i \dot{x}_i$
- Dissipation: $\dot{H}_0 = F(t) \sum c_i v_{xi} = F(t) J_x V$
- lineare-Antwort-Theorie sagt voraus:

$$\langle J_x(t) \rangle = \frac{V}{k_B T} \int_0^t \langle J_x(t-s) J_x(0) \rangle_0 F(s) ds$$

$\langle J_x J_x \rangle_0$ bezieht sich auf feldfreies Gleichgewicht.

Selbstdiffusionskoeffizient mit synthetischem Kraftfeld

- Verbindung Stromdichte und Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion:

$$\langle J_x(t) J_x(0) \rangle = \frac{1}{V^2} \sum_{i,j}^N c_i c_j \langle v_{xi}(t) v_{xj}(0) \rangle = \frac{N}{V^2} \langle v_x(t) v_x(0) \rangle$$

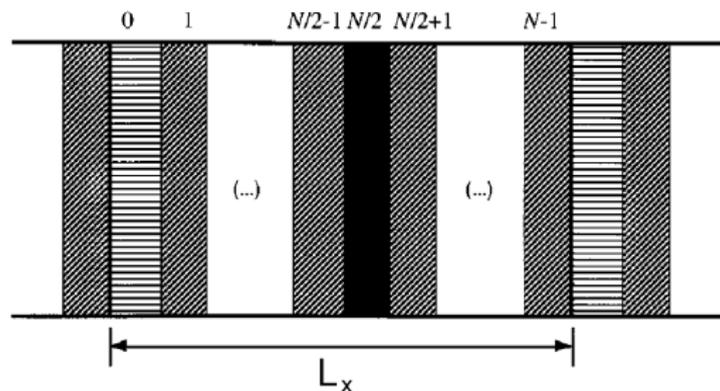
- zusammen mit Green-Kubo-Beziehung

$$D = \frac{k_B T}{\rho} \lim_{t \rightarrow \infty} \lim_{F \rightarrow 0} \frac{\langle J_x(t) \rangle}{F}$$

Wärmeleitfähigkeit von hinten aufgezümt: inverse NEMD

Möglichkeit zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit³:

- Ausgangspunkt $\lambda = \lim_{t \rightarrow \infty} \lim_{(\partial T / \partial x) \rightarrow 0} \langle J_{Q_x}(t) \rangle / \langle \partial T / \partial x \rangle$
- in x -Richtung Unterteilung in $N - 1$ Schichten
- synthetischer Wärmefluss durch Austausch von Teilchengeschwindigkeiten
 - ▶ langsamstes Teilchen aus warmem mit schnellstem aus kaltem Bereich



³aus [mül97]

Wärmeleitfähigkeit von hinten aufgezümt: inverse NEMD

- warten stationären Zustand ab

- ▶ kennen Wärmestrom für r Vertauschungen pro Δt

$$J_{Q_x} = \frac{1}{2\Delta t} \frac{m/2}{L_y L_z} \sum_{i=1}^r (v_{\text{warm}}^2 - v_{\text{kalt}}^2) = \lambda \left\langle \frac{\partial T}{\partial x} \right\rangle$$

- ▶ Faktor 1/2 durch 2 mögliche Richtungen für Abfluss (2 benachbarte kalte Platten)

- erhalten

$$\lambda = \frac{J_{Q_x}}{\langle \partial T / \partial x \rangle}$$

Inverse Nichtgleichgewichtsmolekulardynamik

Vorteile durch invertieren:

- einfach zu implementieren
- keine Wärmewände im System, die Eigenschaften beeinflussen
- Temperaturgradient schwankt weniger und konvergiert schneller als Wärmestrom
 - schneller und besseres Signalrauschverhältnis

Ende

hauptsächliche Quellen

- Evans, Morriss: *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids*. Academic Press, 1990
- Allen, Tildesley: *Computer Simulation of Liquids*. Oxford Science Publications, 1987
- Rapaport: *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge, 1995
- Müller-Plathe: A simple nonequilibrium molecular dynamics method for calculating the thermal conductivity. *J. Chem. Phys.*, Vol. 106, No. 14, 1997

Wärmestromvektor

$$\mathbf{J}_Q(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N \left[\left(\mathbf{v}_i(t) - \mathbf{u}(t) \right) \cdot e_i(t) - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \mathbf{r}_{ij}(t) \left(\mathbf{v}_i(t) - \mathbf{u}(t) \right) \cdot \mathbf{F}_{ij} \right] \delta(\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r})$$

mit den Einzelteilchengeschwindigkeiten \mathbf{v}_i , der Strömungsgeschwindigkeit \mathbf{u} , der Kraft zwischen Teilchen i und j \mathbf{F}_{ij} und der individuellen Einzelteilchenenergie $e_i = \frac{m}{2} (\mathbf{v}_i - \mathbf{u})^2 + \frac{1}{2} \sum_j \phi_{ij}$ mit der potentiellen Energie des Teilchens i in Abhängigkeit von Teilchen j ϕ_{ij}

Drucktensor

$$\underline{\mathbf{P}}(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N \left[m (\mathbf{v}_i(t) - \mathbf{u}(t)) (\mathbf{v}_i(t) - \mathbf{u}(t)) - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \mathbf{r}_{ij}(t) \mathbf{F}_{ij} \right] \delta(\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r})$$

mit den Einzelteilchengeschwindigkeiten \mathbf{v}_i , der Strömungsgeschwindigkeit \mathbf{u} und der Kraft zwischen Teilchen i und j \mathbf{F}_{ij}