

Molekulardynamik: Simulationen von Phasenübergängen in Edelgasen und Quasikristallen

Bachelorarbeit in Physik

David Kaib

11. Oktober 2016



Institut für Theoretische Physik

Fachbereich 13 - Physik

Goethe-Universität, Frankfurt am Main

Erstprüferin: Prof. Dr. Roser Valentí
Zweitprüfer: Prof. Dr. Eberhard Engel

Erklärung nach §25 (7) der Prüfungsordnung des BA- und MA-Studiengangs

Hiermit versichere ich, dass ich die Bachelorarbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe, alle Ausführungen, die anderen Schriften wörtlich oder sinngemäß entnommen wurden, kenntlich gemacht sind und die Arbeit noch nicht in gleicher oder ähnlicher Fassung — auch nicht auszugsweise — Bestandteil einer Studien- oder Prüfungsleistung war.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlegende Konzepte	2
2.1. Integration der Bewegungsgleichungen	2
2.2. Modellierung eines physikalischen Systems	7
2.3. Optimierung der Kraftberechnung	7
2.4. Periodische Randbedingungen	8
3. Messen und analysieren	10
3.1. Statistische Eigenschaften	10
3.2. Dynamische Eigenschaften: Diffusion	11
4. Simulationen in verschiedenen Ensembles	15
4.1. Kanonisches Ensemble	15
4.2. Isotherm-isobares Ensemble	21
5. Quasikristalle	24
5.1. Entdeckung der Quasikristalle	25
5.2. Konstruktion quasiperiodischer Kristalle, Phasonen	25
6. Molekulardynamik-Simulationen von Edelgasen	28
6.1. Lennard-Jones Potential	28
6.2. Simulationen von Phasenübergängen	29
7. Molekulardynamik-Simulationen von Quasikristallen	33
7.1. Lennard-Jones-Gauß Potential	33
7.2. Analyse unterschiedlicher Kristallstrukturen des Lennard-Jones-Gauß Potentials	34
7.3. Beobachtung phasonischer Anregungen	38
8. Ausblick: <i>ab-initio</i> Methoden	39
Anhang A. Wirkung des Propagators $\exp\left((a + bx)\frac{\partial}{\partial x}\right)$	40
Anhang B. Programmcode	41
B.1. main.cpp	41
B.2. run_settings.cpp	52
B.3. forces.cpp	55
B.4. integration.cpp	59
B.5. box_functions.cpp	61
B.6. measure.cpp	65
B.7. phasediag.py	72

1. Einleitung

“Eine Intelligenz, die in einem gegebenen Augenblick alle Kräfte kennt, mit denen die Welt begabt ist, und die gegenwärtige Lage der Gebilde, die sie zusammensetzen, und die überdies umfassend genug wäre, diese Kenntnisse der Analyse zu unterwerfen, würde in der gleichen Formel die Bewegungen der größten Himmelskörper und die des leichtesten Atoms einbegreifen. Nichts wäre für sie ungewiss, Zukunft und Vergangenheit lägen klar vor ihren Augen.”

— Pierre-Simon Laplace, 1814 [\[8\]](#)

Vor dem Auftreten der computergestützten Physik war der einzige Weg, statistische Eigenschaften eines Systems wechselwirkender Teilchen vorauszusagen, eine Theorie mit vereinfachenden Annahmen zu entwickeln, die das Material näherungsweise beschreibt. Für einige wenige Modellsysteme, wie dem des idealen Gases oder des zweidimensionalen Ising-Modells, können dann die Gleichgewichtseigenschaften mit den Mitteln der statistischen Physik exakt berechnet werden.

Computersimulationen ermöglichen es, die Eigenschaften eines gegebenen Modellsystems ohne grobe Vereinfachungen äußerst genau zu bestimmen. Klassische Molekulardynamik (MD) ist eine Methode dieser Art und basiert auf der Idee, das Vielkörperproblem durch numerische Integration der Newtonschen Bewegungsgleichungen zu lösen. Dies hatte sich offenbar bereits Laplace vorgestellt, doch ermöglichte erst die technologische Entwicklung der letzten Jahrzehnte solche Simulationen. Heute wird MD auch in vielen Gebieten außerhalb der theoretischen Physik, wie zum Beispiel den Materialwissenschaften, der Biochemie und Biophysik, angewandt.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit den Methoden klassischer Molekulardynamik-Simulationen. Sie werden in Kapitel 2 bis 4 eingeführt und im 6. Kapitel am Lennard-Jones Potential angewandt, das ein präzises Modell für Edeltgasysteme bildet. Dazu wird ein im Zuge dieser Arbeit eigens geschriebener Programmcode genutzt, der zur prinzipiellen Überprüfbarkeit der Ergebnisse fast vollständig angehängt ist.

Ein weiterer Bestandteil dieser Arbeit sind Quasikristalle, zu denen in Kapitel 5 eine Einführung gegeben wird. Quasikristalle wurden in den 1980er-Jahren als neue Phase von Materie entdeckt, die trotz fehlender Periodizität eine langreichweitige Ordnung besitzen. 2007 simulierten M. Engel und H. Trebin [\[41\]](#) die Selbstassemblierung von Quasikristallen mit einem kurzreichweitigen, “Lennard-Jones-Gauß” genannten, Potential. Jenes wird im 7. Kapitel mit dem eigenen MD-Code genutzt, um ebenso Quasikristalle zu simulieren und zu analysieren.

Obwohl das Zitat von Laplace eigentlich nicht mit dem Verständnis der modernen Physik vereinbar ist und die Annahme der Gültigkeit der Newtonschen Bewegungsgleichungen im Mikroskopischen oftmals doch eine grobe Vereinfachung ist, machen klassische MD-Simulationen für viele Probleme sehr genaue Voraussagen. Spätestens wenn elektronische Effekte von Bedeutung sind, sind jedoch Methoden wie *ab-initio* MD vonnöten, die in einem Ausblick (Kapitel 8) angesprochen werden.

2. Grundlegende Konzepte

2.1. Integration der Bewegungsgleichungen

Sind in einem klassischen N -Teilchensystem die Positionen \mathbf{r}^N und Impulse \mathbf{p}^N zu einem Zeitpunkt bekannt, so ist die Trajektorie $\vec{\pi}(t) = (\mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t))$ eindeutig durch die Newtonschen Bewegungsgleichungen $\dot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{p}_i/m$, $\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{F}_i$ festgelegt. Da jene aber bereits ab drei wechselwirkenden Teilchen nicht analytisch integriert werden können, müssen (numerische) Näherungsverfahren genutzt werden. Einige solcher Integratoren sollen nun vorgestellt und anschließend verglichen werden.

Ein einfacher Weg wäre das **explizite Euler-Verfahren** [7], das der Taylor-Entwicklung bis zum zweiten Grad entspricht:

$$\begin{aligned}\mathbf{r}(t + \Delta t) &= \mathbf{r}(t) + \Delta t \dot{\mathbf{r}}(t) + \frac{\Delta t^2}{2} \ddot{\mathbf{r}}(t) + \mathcal{O}(\Delta t^3) \\ &= \mathbf{r}(t) + \Delta t \mathbf{v}(t) + \frac{\Delta t^2}{2m} \mathbf{F}(t) + \mathcal{O}(\Delta t^3)\end{aligned}\tag{2.1}$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{\Delta t}{m} \mathbf{F}(t) + \mathcal{O}(\Delta t^2)\tag{2.2}$$

Zu Beginn jedes Zeitschritts wird die Kraft \mathbf{F} anhand der aktuellen Positionen ausgewertet und dann (2.1) und (2.2) auf die Koordinaten angewandt.

2.1.1. Verlet-Algorithmen

Zur Herleitung des originalen Verlet-Algorithmus [7] betrachtet man die Taylor-Entwicklungen von $\mathbf{r}(t)$ um die Zeit t nach $\pm\Delta t$,

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \Delta t \mathbf{v}(t) + \frac{\Delta t^2}{2m} \mathbf{F}(t) + \frac{\Delta t^3}{3!} \ddot{\mathbf{r}}(t) + \mathcal{O}(\Delta t^4)\tag{2.3}$$

$$\mathbf{r}(t - \Delta t) = \mathbf{r}(t) - \Delta t \mathbf{v}(t) + \frac{\Delta t^2}{2m} \mathbf{F}(t) - \frac{\Delta t^3}{3!} \ddot{\mathbf{r}}(t) + \mathcal{O}(\Delta t^4).\tag{2.4}$$

Aus (2.3) + (2.4) erhält man

$$\begin{aligned}\mathbf{r}(t + \Delta t) + \mathbf{r}(t - \Delta t) &= 2\mathbf{r}(t) + \frac{\Delta t^2}{m} \mathbf{F}(t) + \mathcal{O}(\Delta t^4) \\ \Rightarrow \mathbf{r}(t + \Delta t) &= 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \frac{\Delta t^2}{m} \mathbf{F}(t) + \mathcal{O}(\Delta t^4).\end{aligned}\tag{2.5}$$

In dieser Form (2.5) werden die Geschwindigkeiten allerdings nicht direkt mit berechnet. Sie können aber anhand der bekannten Ortstrajektorie errechnet werden. Aus (2.3) - (2.4) folgt

$$\begin{aligned}\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) &= 2\Delta t \mathbf{v}(t) + \mathcal{O}(\Delta t^3) \\ \Rightarrow \mathbf{v}(t) &= \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t^2).\end{aligned}$$

Es gibt einige dem originalen Verlet Algorithmus (2.5) verwandte Varianten. Ein häufig genutzter Algorithmus ist der **Velocity-Verlet**-Algorithmus [7]

$$\mathbf{v}(t + \Delta t/2) = \mathbf{v}(t) + \frac{\Delta t}{2m} \mathbf{F}(t) \quad (2.6)$$

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \Delta t \mathbf{v}(t + \Delta t/2)$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t + \Delta t/2) + \frac{\Delta t}{2m} \mathbf{F}(t + \Delta t). \quad (2.7)$$

2.1.2. Kriterien für geeignete Integratoren

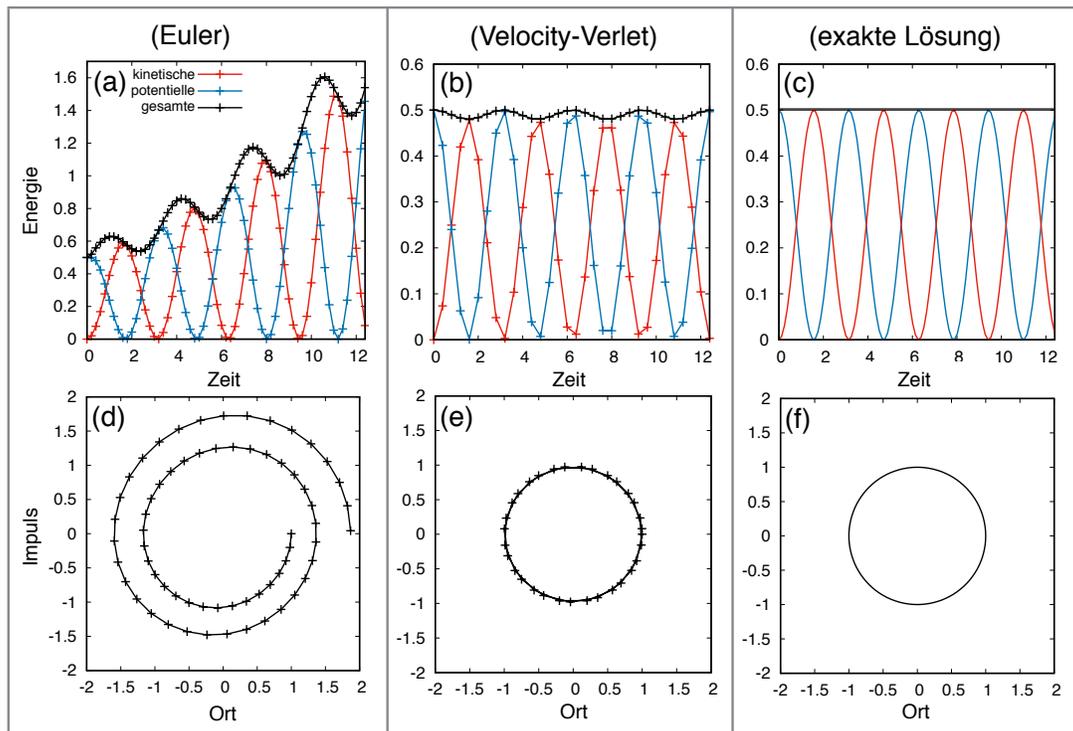


Abb. 1: Zeitentwicklung des harmonischen Oszillators mit verschiedenen Integratoren und Zeitschrittgrößen $\Delta t_{\text{Euler}} = 0.2$, $\Delta t_{\text{Verlet}} = 0.4$. Berechnet mit Algorithmus 20 und 21 im angehängten Code. (a)-(c) Zeitliche Verläufe der Energien. (d)-(f) Trajektorien im Phasenraum.

Für eine Integrationsmethode ist die Abbildung der Symmetrie- und Erhaltungseigenschaften der Bewegungsgleichungen vorrangig gegenüber einer (kurzfristigen) genauen Voraussage einer Teilchenbahn.

Um dies anschaulich zu machen werden die beiden vorgestellten Integratoren für den eindimensionalen harmonischen Oszillator getestet, (s. Abb. 1). Obwohl bei der Integration mit dem Euler-Algorithmus (Abb. 1(a),(d)) ein halb so großer Zeitschritt wie bei Velocity-Verlet (Abb. 1(b),(e)) verwendet wird, ist die Energieerhaltung deutlich schlechter erfüllt. Bei Verlet existieren zwar kleine

Energiefluktuationen, die langfristige Abweichung ist jedoch klein. Dies kommt zum einen daher, dass die Verlet-Algorithmen **zeitreversibel** sind, wie es auch bei Newtons Bewegungsgleichungen der Fall ist. Sie erhalten also diese Symmetrieeigenschaft klassischer Mechanik.

Zusätzlich sind sie **flächenerhaltend**: Sie gehorchen der klassischen Liouville-Gleichung (2.8) und stellen so sicher, dass die Trajektorie $\vec{\pi}(t)$ im Phasenraum Γ auf einer begrenzten Hyperfläche $\Gamma_S \subset \Gamma$ bleibt. Für endliche Zeitschritte ist diese begrenzende Hyperfläche Γ_S nicht gleich der “wahren” Hyperfläche Γ_E , welche im mikrokanonischen Ensemble durch den Hamiltonian des Systems \mathcal{H} als Fläche konstanter Energie

$$\Gamma_E = \{ \vec{\pi} \in \Gamma \mid \mathcal{H}(\vec{\pi}) = E = \text{const.} \} \subset \Gamma$$

definiert ist. Stattdessen entspricht die begrenzende Hyperfläche Γ_S der eines *Schattenhamiltonians* \mathcal{H}_S [10], der den wahren Hamiltonian \mathcal{H} desto genauer approximiert, je kleiner der Zeitschritt ist. Weil für endliche Zeitschritte also $\mathcal{H}_S \neq \mathcal{H}$ und damit $\Gamma_S \neq \Gamma_E$ ist, treten Abweichungen in der Gesamtenergie $\mathcal{H}(\vec{\pi}(t))$ auf — nämlich immer dann, wenn $\vec{\pi}(t) \in (\Gamma_S \setminus \Gamma_E)$. Da sich Γ_S und Γ_E für genügend kleine Zeitschritte aber ähneln, wird sich die Trajektorie $\vec{\pi}(t)$ auch über lange Zeiten nicht weiter von Γ_E entfernen, sodass die Energie langfristig erhalten ist (lässt man numerische Rechen-/Rundungsfehler außer Acht).

2.1.3. Liouville-Formulierung von Integratoren

Ein eleganter und mächtiger Weg von Tuckerman, Berne und Martyna [11], Integratoren mit den oben genannten Symmetrieeigenschaften herzuleiten, wird im Folgenden eingeführt und in den Abschnitten 4.1.3 u. 4.2.2 angewandt. Man betrachte die klassische Liouville-Gleichung [4]

$$-\frac{\partial \rho}{\partial t} = \sum_{i=1}^N \left[\dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial r_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right] = \left(\dot{\mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \dot{\mathbf{p}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \right) \rho. \quad (2.8)$$

Aus ihr folgt, dass das von Phasenraumtrajektorien eingeschlossene Volumen zeitlich konstant ist (“Flächenerhaltung”). Anhand der rechten Seite von Gleichung (2.8) definiert man den Liouville-operator in karthesischen Koordinaten

$$\hat{L} \equiv \dot{\mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \dot{\mathbf{p}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}}. \quad (2.9)$$

\hat{L} ist ein linearer hermitescher Operator, der im Raum der quadratintegrablen Funktionen wirkt. Betrachtet man nun eine Funktion $A(\mathbf{r}, \mathbf{p})$, so kann diese formell mit Hilfe des Propagators $\exp(\hat{L}t)$ nach t entwickelt werden,

$$\exp(\hat{L}t) A[\mathbf{r}(0), \mathbf{p}(0)] = A[\mathbf{r}(t), \mathbf{p}(t)]. \quad (2.10)$$

Hier ist noch nicht viel gewonnen, da die linke Seite von (2.10) nur eine andere Formulierung der exakten Integration der Bewegungsgleichungen ist.

Zerlegen wir den Liouvilleoperator aber in $\hat{L} = \hat{L}_r + \hat{L}_p$ und wenden $\exp(\hat{L}_r t) = \exp(\dot{\mathbf{r}} t \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}})$ auf $A[\mathbf{r}(0), \mathbf{p}(0)]$ an, erhalten wir

$$\begin{aligned} \exp\left(\dot{\mathbf{r}}(0) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\right) A[\mathbf{r}(0), \mathbf{p}(0)] &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\dot{\mathbf{r}}(0) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right)^n A[\mathbf{r}(0), \mathbf{p}(0)] \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{\partial^n A[\mathbf{r}(0), \mathbf{p}(0)]}{\partial \mathbf{r}^n} (\dot{\mathbf{r}}(0))^n, \end{aligned}$$

was gerade die Taylor-Entwicklung von $A[\mathbf{r}(0), \mathbf{p}(0)]$ nach $A[\mathbf{r}(0) + t\dot{\mathbf{r}}(0), \mathbf{p}(0)]$ ist. Demnach gilt

$$\exp\left(t\dot{\mathbf{r}}(0)\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}\right)A[\mathbf{r}(0), \mathbf{p}(0)] = A[\mathbf{r}(0) + t\dot{\mathbf{r}}(0), \mathbf{p}(0)]. \quad (2.11)$$

$\exp(\hat{L}_r t)$ bewirkt also eine einfache Verschiebung der Ortskoordinaten

$$\exp(\hat{L}_r t) : \quad \mathbf{r}(0) \rightarrow \mathbf{r}(0) + t \cdot \dot{\mathbf{r}}(0), \quad (2.12)$$

und analog $\exp(\hat{L}_p t) = \exp(\dot{\mathbf{p}}t\frac{\partial}{\partial\mathbf{p}})$ eine Verschiebung der Impulse

$$\exp(\hat{L}_p t) : \quad \mathbf{p}(0) \rightarrow \mathbf{p}(0) + t \cdot \dot{\mathbf{p}}(0). \quad (2.13)$$

Da \hat{L}_r und \hat{L}_p allerdings keine kommutierenden Operatoren sind, gilt für die Anwendung des gesamten Propagators [\(2.9\)](#)

$$\exp(\hat{L}) = \exp(\hat{L}_r + \hat{L}_p) \neq \exp(\hat{L}_r)\exp(\hat{L}_p).$$

Um $\exp(\hat{L})$ trotzdem zu zerlegen, kann die **Trotter-Erweiterung** [\[12\]](#) für zwei Operatoren \hat{A} und \hat{B} verwendet werden:

$$e^{\hat{A}+\hat{B}} = \lim_{P \rightarrow \infty} \left(e^{\hat{A}/2P} e^{\hat{B}/P} e^{\hat{A}/2P} \right)^P \quad (2.14)$$

Für die numerische Entwicklung gehen wir zu einem endlich großen P über und identifizieren $\hat{A} + \hat{B}$ als $\hat{L}_r t + \hat{L}_p t = \hat{L}t$. Dann ist die Entwicklung von $A[\mathbf{r}(0), \mathbf{p}(0)]$ nach $A[\mathbf{r}(t), \mathbf{p}(t)]$ in P diskrete Zeitschritte der Größe $t/P =: \Delta t$ unterteilt, wobei jeder Zeitschritt der einmaligen Anwendung des Propagators

$$e^{\hat{L}_p \Delta t/2} e^{\hat{L}_r \Delta t} e^{\hat{L}_p \Delta t/2} \quad (2.15)$$

entspricht. Übersetzt man ihn gemäß [\(2.12\)](#)-[\(2.13\)](#) und mit $\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{p}/m$, $\dot{\mathbf{p}} = \mathbf{F}$ in einen Algorithmus, so lautet dieser:

$$\mathbf{p}(0) \rightarrow \mathbf{p}(\Delta t/2) = \mathbf{p}(0) + \frac{\Delta t}{2m} \mathbf{F}(0) \quad (2.16)$$

$$\mathbf{r}(0) \rightarrow \mathbf{r}(\Delta t) = \mathbf{r}(0) + \frac{\Delta t}{m} \mathbf{p}(\Delta t/2)$$

$$\mathbf{p}(\Delta t/2) \rightarrow \mathbf{p}(\Delta t) = \mathbf{p}(\Delta t/2) + \frac{\Delta t}{2m} \mathbf{F}(\Delta t) \quad (2.17)$$

[\(2.16\)](#)-[\(2.17\)](#) entspricht gerade dem Velocity-Verlet-Algorithmus aus [\(2.6\)](#)-[\(2.7\)](#).

Da alle einzelnen Propagatoren in [\(2.15\)](#) unitär sind, ist auch der gesamte Propagator unitär, also gilt $(\exp(\Delta t \hat{L}_*))^{-1} = \exp(-\Delta t \hat{L}_*)$. Der Velocity-Verlet Algorithmus und analog hergeleitete Integratoren sind also zeitreversibel.

2.1.4. Prädiktor-Korrektor-Algorithmen

Mit den Definitionen

$$\begin{aligned}\mathbf{r}_0^P(t) &:= \mathbf{r}(t) \\ \mathbf{r}_1^P(t) &:= \Delta t \dot{\mathbf{r}}(t) \\ \mathbf{r}_2^P(t) &:= \frac{\Delta t^2}{2!} \ddot{\mathbf{r}}(t) \\ \mathbf{r}_3^P(t) &:= \frac{\Delta t^3}{3!} \dddot{\mathbf{r}}(t)\end{aligned}$$

lässt sich die bis zum Grad 3 entwickelte *Prediction* für die Funktion $\mathbf{r}(t)$ und für ihre Zeitableitungen schreiben als:

$$\begin{aligned}\mathbf{r}_0^P(t + \Delta t) &= \mathbf{r}_0^P(t) + \mathbf{r}_1^P(t) + \mathbf{r}_2^P(t) + \mathbf{r}_3^P(t) \\ \mathbf{r}_1^P(t + \Delta t) &= \mathbf{r}_1^P(t) + 2\mathbf{r}_2^P(t) + 3\mathbf{r}_3^P(t) \\ \mathbf{r}_2^P(t + \Delta t) &= \mathbf{r}_2^P(t) + 3\mathbf{r}_3^P(t) \\ \mathbf{r}_3^P(t + \Delta t) &= \mathbf{r}_3^P(t)\end{aligned}$$

Mit dem nun für den Zeitpunkt $t + \Delta t$ vorausgesagten Ort $\mathbf{r}_0^P(t + \Delta t)$ kann die dortige Kraft $\mathbf{F}(\mathbf{r}_0^P(t + \Delta t))$ berechnet werden. Durch jene kann der vorausgesagte Wert der zweiten Ableitung $\mathbf{r}_2^P(t + \Delta t)$ mit

$$\mathbf{r}_2^C(t + \Delta t) = \frac{\Delta t^2}{2!} \cdot \frac{\mathbf{F}(\mathbf{r}_0^P(t + \Delta t))}{m}$$

korrigiert werden. Die Differenz zwischen dem vorausgesagten Wert der Beschleunigung \mathbf{r}_2^P und dem korrigierten Wert \mathbf{r}_2^C

$$\Delta \mathbf{r}_2 := \mathbf{r}_2^C - \mathbf{r}_2^P$$

kann dann genutzt werden, um Korrekturen \mathbf{r}_i^C für die vorausgesagten Werte anderer Ordnungen i abzuschätzen:

$$\mathbf{r}_i^C = \mathbf{r}_i^P + C_i \Delta \mathbf{r}_2$$

Die Konstanten C_i hängen vom jeweiligen Algorithmus ab und werden gewählt als Kompromiss zwischen Stabilität und Genauigkeit. Angemessene Werte für C_i können aus Tabellen entnommen werden. Beeman [9] wählt zum Beispiel für einen Algorithmus dritter Ordnung $C_0 = 1/6$, $C_1 = 5/6$, $C_2 = 1$, $C_3 = 1/3$.

Theoretisch könnte man den Predictor- und den Correctorschritt zur Selbstkonsistenz hin in einer Schleife wiederholen. Da dies aber jedes mal eine neue (rechenaufwändige) Kraftberechnung mit sich zieht, ist es meistens effizienter, stattdessen den Zeitschritt Δt zu verkleinern. Außerdem ist auch die konvergierte, selbstkonsistente Lösung nicht exakt. Ihr Fehler skaliert weiterhin mit der Ordnung Δt^n , wobei n die Ordnung des Algorithmus ist.

2.2. Modellierung eines physikalischen Systems

Bei Molekulardynamik-Simulationen steckt der größte Teil der Modellbildung in der Wahl des Potentials: Es determiniert aus welchen Teilchen das System zusammengesetzt ist und wie sie miteinander wechselwirken. Bei klassischen MD-Simulationen ist das Potential eine Funktion der Teilchenpositionen $U(\mathbf{r}^N)$, die die potentielle Energie des Systems für die jeweilige Konfiguration der Teilchen angibt und die Kraft

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} U(\mathbf{r}^N)$$

auf ein Teilchen i bestimmt. Wie ausschlaggebend die Wahl des Potentials ist, wird bei der Analyse konkreter Potentiale in Abschn. 7.2 deutlich, wo Unterschiede in der Funktion $U(\mathbf{r}^N)$ vollkommen verschiedene (Quasi-)kristallstrukturen hervorrufen.

In der Physik werden meist interatomare Potentiale der Form

$$U(\mathbf{r}^N) = \sum_{i=1}^N \phi_1(\mathbf{r}_i) + \sum_{i<j} \phi_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_{i<j<k} \phi_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots \quad (2.18)$$

genutzt, wobei der erste Term ein externes Potentialfeld verkörpert und die weiteren Terme Zweikörper- bzw. Vielkörperwechselwirkungen beschreiben. In der Chemie hingegen sind oft zusätzliche intramolekulare Beiträge von Bedeutung, die die Ausdehnung und verschiedene (Torsions-)winkel zwischen gebundenen Atomen betrachten. Ein Spezialfall von (2.18) sind Paarpotentiale, die nur aus dem zweiten Term bestehen. Ist ein solches zudem noch isotrop, so hängt ϕ_2 nur noch vom Abstand $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ ab, sodass sich Potential und Kraft schreiben lassen als

$$\begin{aligned} U(\mathbf{r}^N) &= \sum_{i<j} \phi(r_{ij}), \\ \mathbf{F}_i &= -\sum_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^N \nabla_{\mathbf{r}_i} \phi(r_{ij}). \end{aligned} \quad (2.19)$$

Das klassische Ziel bei der Bestimmung des Potentials ist es, möglichst realistisch alle signifikanten mikroskopischen Wechselwirkungen der zu simulierenden Art von Teilchen zusammenzufassen und abzubilden. Mit MD-Simulationen können dann die makroskopischen Eigenschaften eines Systems der jeweiligen Teilchen bestimmt werden.

Explizite Potentiale werden in den Abschnitten 6.1 und 7.1 eingeführt.

2.3. Optimierung der Kraftberechnung

Berechnet man für jedes der N Teilchen die Kraft \mathbf{F}_i direkt mittels Gleichung (2.19), so steigt die benötigte Rechenzeit mit $\sim N^2$. Dies ist mindestens einmal bei jedem Zeitschritt nötig, für Prädiktor-Korrektor- und einige andere Verfahren sogar mehrmals. Deswegen ist die Kraftberechnung meist die mit Abstand rechenaufwendigste Komponente von Molekulardynamik-Simulationen und die erste Anlaufstelle für Optimierungen des Codes.

Zuallererst sollte Newtons drittes Gesetz $\mathbf{F}_{i \rightarrow j} = -\mathbf{F}_{j \rightarrow i}$ (*actio est reactio*) ausgenutzt werden. So wird die Rechenzeit halbiert, da jedes Paar zweier Teilchen nur einmal betrachtet werden muss.

Zusätzlich wird ein Cutoff-Radius angelegt: Bleibt das Paarpotential $\phi(r)$ ab einem Abstand r_C ungefähr konstant, so werden die Beiträge zur Kraft von Paaren mit Abstand $r_{ij} > r_C$ ignoriert

(s. Abb. 3b). Beim Lennard-Jones-Potential (Abschn. 6.1) wird oft $r_C = 2.5\sigma$ gewählt. Manche Forscher glätten die Funktion $\phi(r)$ in der Nähe des Cutoff-Radius so, dass die Diskontinuität der Kraft bei r_C umgangen wird (z. B. 13). Dafür gibt es jedoch keinen standardisierten Weg.

Verlet-Liste

Verlet-Listen sind ein weiterer Weg, die Kraftberechnung signifikant zu beschleunigen. Sie nutzen aus, dass die Dauer eines Zeitschrittes Δt in atomistischen Molekulardynamik-Simulationen viel kleiner ist als die Dauer von diffusiven Bewegungen. Das ist vor allem für Simulationen von Festkörpern und Flüssigkeiten der Fall und bedeutet, dass die Menge derjenigen Teilchenpaare, deren Teilchen sich innerhalb des Cutoff-Radius r_C befinden, über mehrere Zeitschritte größtenteils gleich bleibt. Es ist dann sinnvoll für jedes Teilchen i eine Liste von denjenigen Teilchen j zu führen, die innerhalb eines Abstandes r_L sind. Bei den nächsten $(T_L - 1)$ Zeitschritten wird dann für die Berechnung der Kraft auf i nur über die Teilchen j iteriert, die in der Liste von Teilchen i sind. Die Rechenzeit dieser Zeitschritte steigt für große Teilchenzahlen nur mit $\sim N$. Bei jedem T_L -ten Zeitschritt wird wieder über alle Teilchenpaare iteriert, um die Verlet-Listen zu aktualisieren. Die Rechenzeit dieser Listenaktualisierung steigt wieder mit $\sim N^2$.

Der Radius r_L , der bestimmt ab wann ein Teilchen in die Liste aufgenommen wird, muss dabei größer als der Cutoff-Radius r_C sein. Damit wird verhindert, dass ein Teilchen, das während der Aktualisierung der Liste noch nicht in Reichweite von i war, bei einem der nächsten $(T_L - 1)$ Zeitschritte in die r_C -Zone eintritt, aber fälschlicherweise ignoriert wird (s. Abb. 2). Die Kugelschale von $r_L - r_C$ stellt also eine Puffer-Zone dar, die eintreffende Teilchen innerhalb von T_L Zeitschritten nicht überschreiten können sollten.

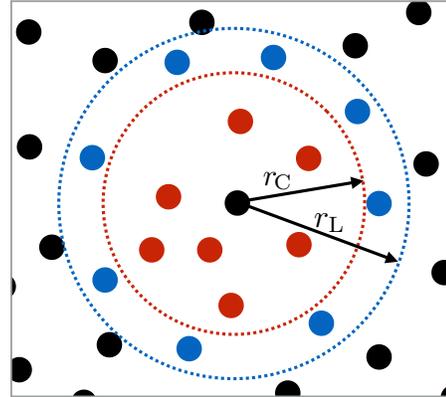


Abb. 2: Verlet-Liste: Teilchen innerhalb der Kugel mit Radius r_L werden in die Liste aufgenommen, Teilchen innerhalb der mit Radius r_C wechselwirken mit dem Mittleren.

2.4. Periodische Randbedingungen

Wegen der begrenzten Rechenleistung werden MD-Simulationen in der Festkörperphysik meist mit einigen Hunderten oder Tausenden von Teilchen durchgeführt. Bei einer regelmäßigen Anordnung von 1000 Teilchen in einem kubischen Gitter befinden sich 488 an der Oberfläche des Würfels. Für Teilchendichten von Flüssigkeiten und Festkörpern wären außerdem auch die inneren Teilchen von den Wandeffekten betroffen. Von Interesse sind jedoch normalerweise die Eigenschaften im Inneren eines Körpers mit einer Teilchenzahl der Größenordnung $N \approx 10^{23}$, wovon bei kubischer Anordnung nur ein Anteil von $\sim 10^{-7}$ an der Oberfläche ist.

Um mit einer Simulationszelle mit Hunderten oder Tausenden Teilchen trotzdem das Gros des Körpers zu simulieren, wird die Simulationszelle als ein kleiner Ausschnitt aus dem Inneren eines viel größeren Körpers angesehen. Diese Primärzelle ist dann umgeben von identischen Kopien ihrer selbst, den Bildzellen (s. Abb. 3).

Verlässt ein Teilchen die Primärzelle auf einer Seite, so betritt es eine der benachbarten Zellen. Da jene allerdings identische Abbildungen der Primärzelle sind, tritt gleichzeitig ein Abbild

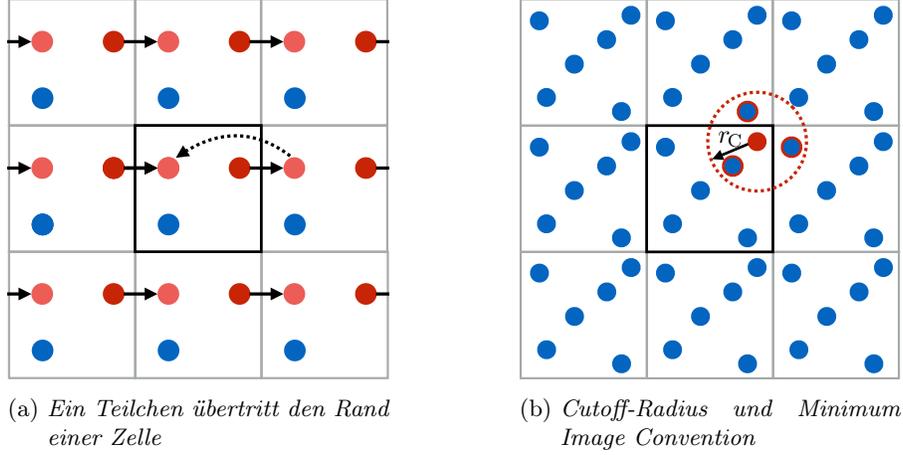


Abb. 3: Periodische Randbedingungen

des Teilchens der gegenüberliegenden Bildzelle in die Primärzelle ein (s. Abb. 3(a)). Die periodischen Randbedingungen können also umgesetzt werden, indem jedes Teilchen, das eine Wand in α -Richtung ($\alpha \in x, y, z$) übertritt, um die Länge der Simulationsbox L in $-\alpha$ verschoben wird.

Zusätzlich muss beachtet werden, dass ein Teilchen nun nicht nur mit den restlichen Teilchen der Simulationsbox, sondern auch mit den Teilchen der Bildzellen wechselwirkt. Je nachdem wie groß der Cutoff-Radius r_C ist, müsste die Berechnung der Kraft also auf Teilchen in nächsten/übernächsten/... Nachbarzellen ausgeweitet werden. Damit steigt allerdings schnell die Anzahl der Teilchen, über die iteriert werden muss ($\sim 27N^2$ für nächste Nachbarzellen, $\sim 64N^2$ für übernächste). Dieser zusätzliche Rechenaufwand kann umgangen werden, wenn $L > 2r_C$ gewählt wird, wobei L die Seitenlänge der Box ist. Dann kann die **Minimum Image Convention** angewandt werden: Bei der Berechnung der Kraft, die Teilchen i durch Teilchen j erfährt, wird nur dasjenige Abbild von Teilchen j betrachtet, das den kleinsten Abstand zu i hat. Jenes kann eine Kopie j' des Originalteilchens in einer Nachbarzelle, oder das Originalteilchen j in der Primärzelle sein (s. Abb. 3(b)). So kann weiterhin bloß über die Paare in der Primärzelle iteriert werden, wenn folgende Norm für den Abstand r_{ij} verwendet wird:

$$r_{ij} = \left| \begin{pmatrix} x'_{ij} \\ y'_{ij} \\ z'_{ij} \end{pmatrix} \right|, \quad (2.20)$$

mit

$$\begin{aligned} x'_{ij} &= \min(x_i - x_j - L, x_i - x_j, x_i - x_j + L) \\ y'_{ij} &= \min(y_i - y_j - L, y_i - y_j, y_i - y_j + L) \\ z'_{ij} &= \min(z_i - z_j - L, z_i - z_j, z_i - z_j + L). \end{aligned} \quad (2.21)$$

Die Minimum Image Convention kann nur genutzt werden, wenn die Seitenlänge L der Simulationsbox länger als der doppelte Cutoff-Radius ist. Ansonsten können sich mehrere Abbilder von j im Cutoff-Radius des Teilchens i befinden, sodass alle von ihnen außer dem nächsten fälschlicherweise ignoriert würden.

3. Messen und analysieren

3.1. Statistische Eigenschaften

Sowohl mit Molekulardynamik-, als auch mit Monte-Carlo-Methoden können statistische Eigenschaften von Vielteilchensystemen berechnet (*gemessen*) werden. Monte-Carlo-Simulationen berechnen über statistisches “Sampling” direkt den Ensemblemittelwert [4](#) einer Observable

$$\langle A \rangle_{\text{Ensemble}} = \int A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N,$$

wobei ρ die Phasenraumdichte ist. MD-Simulationen hingegen berechnen die Zeitentwicklung eines Systems und daraus den zeitlichen Mittelwert einer Observable

$$\overline{A(t)} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A[\mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t)] dt.$$

Nach der Ergodenhypothese wird jeder energetisch erreichbare Punkt des Phasenraums in einem großen Zeitraum T von der Phasenraumtrajektorie beliebig nahe gestreift. Dann bevölkert die Trajektorie den gesamten Phasenraum, sodass $\langle A \rangle_{\text{Ensemble}} = \overline{A(t)}$.

3.1.1. Energie

Die momentane **kinetische Energie** ist gegeben durch

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i^2.$$

Für ein isotropes Paarpotential $\phi(r)$ ist die **potentielle Energie**

$$E_{\text{pot}} = \sum_{i < j} \phi(r_{ij}), \quad r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|.$$

Sie wird meistens bei der Kraftberechnung ausgewertet, da dort bereits die Abstände r_{ij} berechnet werden. Wenn ein Cutoff-Radius r_C genutzt wird, sollte der Beitrag zur potentiellen Energie für Paare mit $r_{ij} > r_C$ auf $\phi(r_C)$ gesetzt werden, da es sonst Energiesprünge beim Übertritt von Teilchen über den Cutoff-Radius anderer Teilchen gibt (s. Abschn. [2.3](#)).

Werden MD-Simulationen im mikrokanonischen Ensemble ausgeführt, sollte die **Gesamtenergie**

$$E_{\text{ges}} = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}}$$

zeitlich möglich konstant bleiben. Die Überprüfung der Energieerhaltung ist deswegen ein nützlicher Indikator bei der Wahl verschiedener Simulationsparameter, beispielsweise dem Zeitschritt Δt oder dem Radius der Verlet Liste r_L (s. Abschn. [2.3](#)).

3.1.2. Temperatur

Die momentane **Temperatur** eines Systems mit dN Freiheitsgraden der kinetischen Energie, mit d als Anzahl der Raumdimensionen, ist gegeben durch das Äquipartitionstheorem:

$$k_B T = \frac{2}{dN} E_{\text{kin}}$$

3.1.3. Druck

Es gibt mehrere Wege, den Druck eines klassischen Systems zu messen. Für Paarpotentiale kann der Ausdruck

$$p = \frac{1}{V} \left[Nk_B T - \frac{1}{d} \sum_{i < j} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \mathbf{F}_{ij} \right]$$

verwendet werden, der auf dem Virialdruck basiert. Dabei ist \mathbf{F}_{ij} die Kraft, die das Teilchen j auf das Teilchen i wirkt. Der Virialterm wird deswegen bei der Kraftberechnung ausgewertet. Alternativ kann der Druck auch aus der radialen Verteilungsfunktion berechnet werden (3.1).

3.1.4. Radiale Verteilungsfunktion

Die radiale Verteilungsfunktion

$$g(r) = \frac{1}{\rho} \frac{1}{N V_d(r, \Delta)} \sum_{i < j} \begin{cases} 2 & \text{für } r \leq r_{ij} < r + \Delta \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

gibt die durchschnittliche Teilchendichte in einer Kugelschale mit innerem Radius r und Dicke Δ um ein Referenzteilchen herum an (s. Abb. 4). Sie wird mit der gemittelten Dichte $\rho = N/V$ normiert. Dabei ist $V_d(r, \Delta)$ das Volumen der Kugelschale. Für den Teilchenabstand r_{ij} gilt die Norm der Minimum Image Convention (2.20)-(2.21).

Wenn ein isotropes Paarpotential $\phi(r)$ genutzt wird, kann aus $g(r)$ viel Information über andere statistische Größen abgeleitet werden, z. B. über potentielle Energie und Druck:

$$E_{\text{pot}} = N\rho 2\pi \int_0^\infty \phi(r) g(r) r^2 dr$$

$$P = \frac{1}{V} \left[Nk_B T - N\rho \frac{2}{3}\pi \int_0^\infty \frac{\partial \phi(r)}{\partial r} r g(r) r^2 dr \right] \quad (3.1)$$

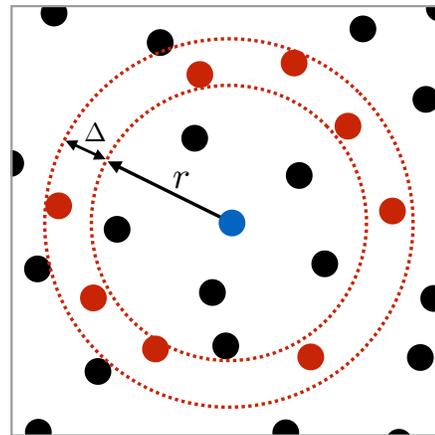


Abb. 4: Teilchen innerhalb einer Kugelschale mit innerem Radius r und äußerem Radius $r + \Delta$ (rot) um ein Referenzteilchen (blau).

3.1.5. Strukturfaktor

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \left| \sum_{i=1}^N \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}_i) \right|^2$$

gibt die Intensität des Beugungsreflexes an einer Ebene mit Normalenvektor \mathbf{q} an. Für Kristalle besteht das Beugungsmuster aus scharfen Maxima, die das reziproke Gitter (s. Kap. 5) bilden.

3.2. Dynamische Eigenschaften: Diffusion

Ist bei einem Problem die Untersuchung dynamischer Prozesse von Interesse, kann dies ein Beweggrund sein, Molekulardynamik gegenüber Monte-Carlo-Methoden vorzuziehen.

Diffusion ist der Prozess, bei dem sich ein anfängliches Konzentrationsgefälle innerhalb eines makroskopischen Systems durch molekulare Bewegung im Laufe der Zeit auflöst. Sie wird durch

das Ficksche Gesetz

$$\mathbf{j} = -D\nabla n(\mathbf{r}, t) \quad (3.2)$$

beschrieben [1]. Dabei ist $n(\mathbf{r}, t)$ die Konzentration einer ausgewählten Gruppe von Teilchen, D die Diffusionskonstante und \mathbf{j} der Fluss der ausgewählten Gruppe. Wir betrachten nun eine Gruppe von Teilchen, die zum Anfangszeitpunkt bei $\mathbf{r} = 0$ konzentriert war:

$$n(\mathbf{r}, t = 0) = \delta(\mathbf{r}) \quad (3.3)$$

Da die Teilchenzahl eine Erhaltungsgröße ist, gilt die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (3.4)$$

Aus Einsetzung von (3.2) in (3.4) folgt die zeitabhängige Form des zweiten Fickschen Gesetzes

$$\frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D\nabla^2 n(\mathbf{r}, t).$$

Mit der Anfangsbedingung (3.3) ist ihre Lösung in d Raumdimensionen

$$n(\mathbf{r}, t) = (4\pi Dt)^{-d/2} \exp\left(-\frac{\mathbf{r}^2}{4Dt}\right).$$

Multipliziert man Gleichung (3.4) mit \mathbf{r}^2 und integriert über den gesamten Raum, erhält man

$$\frac{\partial}{\partial t} \int \mathbf{r}^2 n(\mathbf{r}, t) \, d\mathbf{r} = D \int \mathbf{r}^2 \nabla^2 n(\mathbf{r}, t) \, d\mathbf{r}. \quad (3.5)$$

Wegen der Normierungsbedingung $\int n(\mathbf{r}, t) \, d\mathbf{r} = 1$ ist das Integral auf der linken Seite von (3.5) gerade die mittlere quadratische Ausbreitung der Teilchengruppe zur Zeit t :

$$\int \mathbf{r}^2 n(\mathbf{r}, t) \, d\mathbf{r} = \langle \mathbf{r}^2(t) \rangle$$

Das Integral auf der rechten Seite von (3.5) kann mit Hilfe partieller Integration ①, des Gaußschen Integralsatzes ② und $\nabla[\Phi(\mathbf{r})\mathbf{F}(\mathbf{r})] = \Phi(\mathbf{r})[\nabla\mathbf{F}(\mathbf{r})] + [\nabla\Phi(\mathbf{r})]\mathbf{F}(\mathbf{r})$ ③ berechnet werden:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \mathbf{r}^2(t) \rangle &\stackrel{\textcircled{1}}{=} D \int \mathbf{r}^2 \nabla^2 n(\mathbf{r}, t) \, d\mathbf{r} \\ &\stackrel{\textcircled{3}}{=} D \int \nabla(\mathbf{r}^2 \nabla n(\mathbf{r}, t)) \, d\mathbf{r} - D \int \nabla \mathbf{r}^2 \cdot \nabla n(\mathbf{r}, t) \, d\mathbf{r} \\ &\stackrel{\textcircled{2}}{=} D \int \mathbf{r}^2 \nabla n(\mathbf{r}, t) \, d\mathbf{S} - 2D \int \mathbf{r} \cdot \nabla n(\mathbf{r}, t) \, d\mathbf{r} \\ &= 0 - 2D \int \nabla \cdot \mathbf{r} n(\mathbf{r}, t) \, d\mathbf{r} + 2D \int (\nabla \mathbf{r}) n(\mathbf{r}, t) \, d\mathbf{r} \\ &= 0 + 2dD \int n(\mathbf{r}, t) \, d\mathbf{r} \\ &= 2dD \end{aligned} \quad (3.6)$$

Gleichung (3.6) verbindet den makroskopischen Transportkoeffizienten D mit $\langle \mathbf{r}^2(t) \rangle$, das sich mit der Dynamik auf mikroskopischer Ebene interpretieren lässt als die mittlere quadratische Strecke, die ein Teilchen in der Zeit t zurücklegt (3.7). Diese Relation wurde erstmals in Einsteins Dissertation [14] entdeckt.

3.2.1. Mittlere quadratische Verschiebung

Die mittlere quadratische Verschiebung der Teilchen gegenüber ihren Anfangspositionen ist gegeben durch

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2. \quad (3.7)$$

Aus Gleichung (3.6) folgt, dass der Diffusionskoeffizient proportional zur Steigung von $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ ist:

$$D = \frac{1}{2d} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \Delta r^2(t) \rangle}{t} \quad (3.8)$$

Für ein Gas hat $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ einen zeitlich quadratisch wachsenden Anteil sodass $D \rightarrow \infty$, während sie für einen Festkörper bis auf Fluktuationen langfristig konstant bleibt, also $D \rightarrow 0$. Für eine Flüssigkeit steigt $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ linear, so dass D einen endlichen Wert annimmt.

Bei der Berechnung von $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ müssen die periodischen Randbedingungen (PBC) beachtet werden: Bewegt sich ein Teilchen in eine Raumrichtung um die Länge der Box L , so kommt es wegen der PBC in der Simulation wieder am Anfangsort an und würde in (3.7) keinen Beitrag geben. Dies kann korrigiert werden, indem für jedes Teilchen die Zahl der Wandübertritte in jeder Richtung mitgezählt werden. So kann bei der Berechnung von $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ die "wahre" Position zum Zeitpunkt t rekonstruiert werden.

3.2.2. Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion

Zeitliche Korrelationsfunktionen sind in Molekulardynamik-Simulationen relativ einfach zugänglich. Sie geben die Korrelation zwischen zwei zeitabhängigen Signalen $A(t)$ und $B(t)$ an:

$$C_{AB}(t_2) \equiv \langle A(t_1)B(t_2) \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau A(t_1) B(t_2) dt_1$$

Da Gleichgewichtseigenschaften invariant unter Änderung der Anfangszeit sind, hängen sie dann nur von $t_2 - t_1 =: t$ ab, sodass

$$\langle A(t_1)B(t_2) \rangle = \langle A(0)B(t) \rangle \quad (3.9)$$

gilt. Ist $A \neq B$ spricht man von Kreuzkorrelationsfunktionen, für $A = B$ handelt es sich um Autokorrelationsfunktionen. Die Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion ist demnach

$$C_v(t) = \langle \mathbf{v}(0)\mathbf{v}(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \mathbf{v}_i(t_0) \mathbf{v}_i(t_0 + t) dt_0.$$

Aus ihr lassen sich Informationen über die Vibrationsmoden und die Diffusion gewinnen. Letztere hängt mit der Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion über eine Green-Kubo-Relation (3.10) zusammen, die folgendermaßen hergeleitet werden kann:

$$\begin{aligned}
\langle \mathbf{r}^2(t) \rangle &= \left\langle \left(\int_0^t \mathbf{v}(t') dt' \right)^2 \right\rangle \\
&= \int_0^t \int_0^t \langle \mathbf{v}(t_1) \mathbf{v}(t_2) \rangle dt_1 dt_2 \\
&= 2 \int_0^t \int_0^{t_1} \langle \mathbf{v}(t_1) \mathbf{v}(t_2) \rangle dt_1 dt_2
\end{aligned}$$

Setzt man dies in (3.8) ein und nutzt die Zeitinvarianz (3.9), erhält man

$$D = \frac{1}{d} \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t \langle \mathbf{v}(0) \mathbf{v}(t') \rangle dt'. \quad (3.10)$$

4. Simulationen in verschiedenen Ensembles

Mit den bisher beschriebenen Methoden wird die Zeitentwicklung eines klassischen Systems von N wechselwirkenden Teilchen innerhalb eines festen Volumens V durchgeführt. Dabei bleibt die Energie E erhalten. Ist das System ergodisch, so wird also ein mikrokanonisches Ensemble beobachtet. Monte-Carlo-Simulationen finden hingegen standardmäßig im kanonischen Ensemble statt. Da viele Experimente im kanonischen und die meisten im isotherm-isobaren Ensemble stattfinden, ist es erstrebenswert Molekulardynamik in diesen Ensembles durchzuführen. Verschiedene Methoden zur Realisierung dessen werden in diesem Kapitel vorgestellt.

4.1. Kanonisches Ensemble

Es soll ein Thermostat implementiert werden, das die Temperatur des Systems an die eines Wärmebads (T_{ext}) koppelt. Der einfachste Weg wäre es, die kinetische Energie jedes Teilchens konstant auf $\frac{3}{2}k_B T_{\text{ext}} \equiv \frac{3}{2}\beta^{-1}$ zu halten. Damit gäbe es jedoch eine unrealistische Dynamik und die Statistik würde nicht derjenigen des kanonischen Ensembles entsprechen, was im Folgenden verdeutlicht wird: Im kanonischen Ensemble ist die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen mit der kinetischen Energie E anzutreffen, gegeben durch die Maxwell-Boltzmann-Verteilung (s. Abb. 5)

$$f(E) = 2\sqrt{\frac{E}{\pi}}\beta^{\frac{3}{2}}\exp(-\beta E). \quad (4.1)$$

Der Mittelwert der Energie jedes Teilchens $\langle E \rangle$ und der Mittelwert dessen Quadrats $\langle E^2 \rangle$ sind dann

$$\langle E \rangle = \int_0^\infty dE E f(E) = \frac{3}{2}\beta^{-1} \quad \langle E^2 \rangle = \int_0^\infty dE E^2 f(E) = \frac{15}{4}\beta^{-2},$$

womit die relative Varianz der Energie pro Teilchen gegeben ist durch

$$\frac{\sigma_E^2}{\langle E \rangle^2} = \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{\langle E \rangle^2} = \frac{2}{3}. \quad (4.2)$$

Ein Festhalten der kinetischen Energie jedes Teilchens auf $E = \frac{3}{2}\beta^{-1}$ würde Gleichung (4.2) also nicht genügen.

Einen besseren Ansatz verfolgt das **Berendsen-Thermostat**: Die Geschwindigkeiten aller Teilchen werden bei jedem Zeitschritt mit einem Faktor

$$\lambda(T) = \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left(\frac{T_{\text{ext}}}{T} - 1 \right) \right]^{\frac{1}{2}}$$

skaliert, sodass sich die aktuelle Temperatur T des Systems der des Bades (T_{ext}) annähert. τ_T^{-1} ist dabei die Frequenz, deren Stärke die Kopplung zum Bad angibt. Das Berendsen-Thermostat kann sinnvoll genutzt werden, um ein vorliegendes System, das sich im Gleichgewicht befindet und somit (4.2) erfüllt, auf eine andere Temperatur T_{ext} zu bringen.

Neben der Abweichung der Energie einzelner Teilchen vom Mittelwert fluktuiert für endliche Systeme allerdings zusätzlich die momentane Gesamttemperatur $T \equiv \frac{2k_B}{3N} \sum_{i=1}^N E_i$:

$$\frac{\sigma_T^2}{\langle T \rangle^2} = \frac{N(N-1)\langle E \rangle^2 + N\langle E^2 \rangle - N^2\langle E \rangle^2}{N^2\langle E \rangle^2} = \frac{1}{N} \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{\langle E \rangle^2} = \frac{1}{N} \frac{2}{3} \quad (4.3)$$

Diese Fluktuationen werden vom Berendsen-Thermostat nicht simuliert.

4.1.1. Andersen-Thermostat

Das Andersen-Thermostat erzeugt zuverlässig die korrekte Statistik zum Preis einer unrealistischeren Dynamik. Es ist quasi eine Mischung aus Monte-Carlo- und Molekulardynamik-Methoden, da die Teilchengeschwindigkeiten stochastisch zur kanonischen Verteilung der festgelegten Temperatur hin angepasst werden.

Dazu werden bei jedem Zeitschritt zufällige Teilchen ausgewählt, die mit Teilchen des Wärmebads kollidieren sollen. Diesen werden dann neue Geschwindigkeiten in den Raumrichtungen zugewiesen, die zufällig aus der Maxwell-Boltzmann-Verteilung (4.1) der Badtemperatur gezogen werden. Die Stärke der Kopplung wird durch die Koppelfrequenz ν ausgedrückt: Bei jedem Zeitschritt ist die Wahrscheinlichkeit eines Teilchens, einen Stoß durch das Wärmebad zu erfahren, $\nu \cdot \Delta t$.

Auf diese Weise erreicht das Andersen-Thermostat explizit die korrekte statistische Verteilung der Geschwindigkeiten (4.1), sodass (4.2) und (4.3) erfüllt werden.

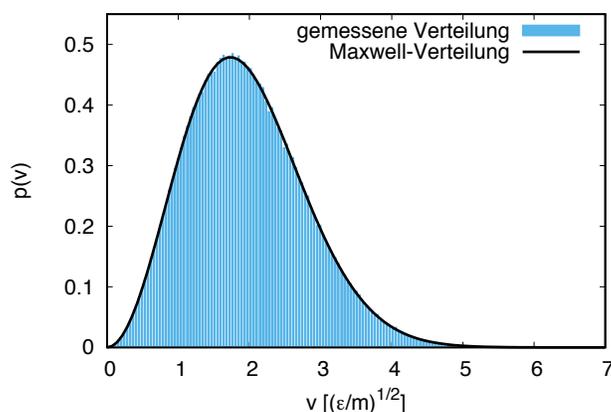


Abb. 5: Andersen-Thermostat: Geschwindigkeitsverteilung eines Lennard-Jones Fluids im kanonischen Ensemble bei $T = 1.5 \epsilon/k_B$. Berechnet mit Algorithmus 10 im angehängten Code.

Die Nachteile des Andersen-Thermostats entspringen aus seiner stochastischen Natur: Aus einem Punkt im Phasenraum folgt nicht mehr eindeutig der in der Zeitentwicklung nachfolgende Punkt. Je größer die Koppelfrequenz ν ist, desto mehr Sprünge enthält die Trajektorie im Phasenraum. Dies verfälscht Messungen dynamischer Eigenschaften des Systems (z.B. Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion Abschn. 3.2.2). Zudem ist der Gesamtimpuls des Systems nur noch im Erwartungswert erhalten.

4.1.2. Nosé-Thermostat

Das Ziel des Nosé-Thermostats ist es, eine deterministische MD-Trajektorie zu erzeugen, deren Statistik die des kanonischen Ensembles ergibt. Dazu wird das System um eine künstliche Koordinate s erweitert. Die erweiterte Lagrange-Funktion [15] lautet

$$\mathcal{L}_{\text{Nosé}} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i s^2 \dot{\mathbf{r}}_i^2 - U(\mathbf{r}^N) + \frac{1}{2} Q \dot{s}^2 - \frac{L}{\beta} \ln(s). \quad (4.4)$$

Dabei ist Q eine effektive Masse zu s während die Konstante L an die Wahl der Koordinaten anzupassen ist. Mit den konjugierten Impulsen $\mathbf{p}_i \equiv \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{r}}_i} = m_i s^2 \dot{\mathbf{r}}_i$ und $p_s \equiv \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{s}} = Q \dot{s}$ erhalten wir aus (4.4) den erweiterten Hamiltonian

$$\mathcal{H}_{\text{Nose}} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i s^2} + U(\mathbf{r}^N) + \frac{p_s^2}{2Q} + \frac{L}{\beta} \ln(s). \quad (4.5)$$

$\mathcal{H}_{\text{Nose}}$ beschreibt das erweiterte System, das ein mikrokanonisches Ensemble mit $6N + 2$ Freiheitsgraden erzeugt. Das ursprüngliche System wird beschrieben durch

$$\mathcal{H}(\tilde{\mathbf{p}}^N, \mathbf{r}^N) = \sum_{i=1}^N \frac{\tilde{\mathbf{p}}_i^2}{2m_i} + U(\mathbf{r}^N), \quad \text{mit } \tilde{\mathbf{p}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{s}.$$

s lässt sich interpretieren als ein Reservoir, das kinetische Energie aus dem System $\mathcal{H}(\tilde{\mathbf{p}}^N, \mathbf{r}^N)$ "speichern" kann. Die zusätzlichen Terme im erweiterten System $\mathcal{H}_{\text{Nose}}$ (4.5) sind dann ein "fiktiver Oszillator", der dem Originalsystem Energie entziehen und geben kann.

Aus dem Hamiltonian (4.5) folgen die Bewegungsgleichungen

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}_{\text{Nose}}}{\partial \mathbf{p}_i} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i s^2} \quad (4.6)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}_{\text{Nose}}}{\partial \mathbf{r}_i} = -\nabla_{\mathbf{r}_i} U(\mathbf{r}^N)$$

$$\frac{ds}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}_{\text{Nose}}}{\partial p_s} = \frac{p_s}{Q}$$

$$\frac{dp_s}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}_{\text{Nose}}}{\partial p_s} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i s^3} - \frac{L}{\beta s}. \quad (4.7)$$

Die Zustandsdichte des erweiterten Systems $\mathcal{H}_{\text{Nose}}$ (4.5) ist

$$\begin{aligned} Z_{\text{Nose}} &= \frac{1}{N!} \int dp_s ds d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \delta(E - \mathcal{H}_{\text{Nose}}) \\ &= \frac{1}{N!} \int dp_s ds d\tilde{\mathbf{p}}^N d\mathbf{r}^N s^{3N} \delta(E - \mathcal{H}_{\text{Nose}}). \end{aligned} \quad (4.8)$$

Es gilt für eine Funktion $f(s)$, die nur eine einzige Nullstelle bei $s = s_0$ hat:

$$\delta(f(s)) = \frac{\delta(s - s_0)}{f'(s_0)} \quad (4.9)$$

Setzt man (4.9) für $f(s) = E - \mathcal{H}_{\text{Nose}}$ in (4.8) ein, folgt:

$$\begin{aligned}
Z_{\text{Nose}} &= \frac{1}{N!} \int dp_s d\tilde{\mathbf{p}}^N d\mathbf{r}^N ds \frac{\beta s^{3N+1}}{L} \times \\
&\quad \times \delta \left[s - \exp \left(-\beta \frac{\mathcal{H}(\tilde{\mathbf{p}}^N, \mathbf{r}^N) + p_s^2/(2Q) - E}{L} \right) \right] \\
&= \frac{1}{N!} \frac{\beta}{L} \exp \left(E \frac{3N+1}{L} \right) \underbrace{\int dp_s \exp \left(-\beta \frac{3N+1}{L} \cdot \frac{p_s^2}{2Q} \right)}_{=: C} \times \\
&\quad \times \int d\tilde{\mathbf{p}}^N d\mathbf{r}^N \exp \left(-\beta \frac{3N+1}{L} \mathcal{H}(\tilde{\mathbf{p}}^N, \mathbf{r}^N) \right) \\
&= C \cdot \frac{1}{N!} \int d\tilde{\mathbf{p}}^N d\mathbf{r}^N \exp \left[-\beta \frac{3N+1}{L} \mathcal{H}(\tilde{\mathbf{p}}^N, \mathbf{r}^N) \right]
\end{aligned}$$

Berechnet man nun den Mittelwert einer Observablen A , die nur von $\tilde{\mathbf{p}}^N$ und \mathbf{r}^N abhängt, ergibt sich mit der Wahl $L = 3N + 1$ gerade der kanonische Mittelwert:

$$\begin{aligned}
\langle A(\tilde{\mathbf{p}}^N, \mathbf{r}^N) \rangle &\equiv \frac{\int d\tilde{\mathbf{p}}^N d\mathbf{r}^N A(\tilde{\mathbf{p}}^N, \mathbf{r}^N) \exp[-\beta \mathcal{H}(\tilde{\mathbf{p}}^N, \mathbf{r}^N)(3N+1)/L]}{\int d\tilde{\mathbf{p}}^N d\mathbf{r}^N \exp[-\beta \mathcal{H}(\tilde{\mathbf{p}}^N, \mathbf{r}^N)(3N+1)/L]} \\
&= \frac{(1/N!) \int d\tilde{\mathbf{p}}^N d\mathbf{r}^N A(\tilde{\mathbf{p}}^N, \mathbf{r}^N) \exp[-\beta \mathcal{H}(\tilde{\mathbf{p}}^N, \mathbf{r}^N)]}{Z_{\text{NVT}}} \\
&= \langle A(\tilde{\mathbf{p}}^N, \mathbf{r}^N) \rangle_{\text{NVT}}
\end{aligned}$$

Wie Hoover [18] gezeigt hat, existieren jedoch Systeme, die mit dem Nosé-Thermostat nicht ergodisch sind. Ein Beispiel für ein solches System ist der harmonische Oszillator, wie in Abbildung 6(a) zu sehen ist: Dort wird mit dem Nosé-Thermostat bloß das Phasenraumvolumen eines quasi-isolierten Systems erreicht, das durch eine Energieschale $E \leq H \leq E + \Delta$ begrenzt wird. (vgl. isoliertes System in Abb. 1(f)). Interpretiert man das Nosé-Thermostat als einen fiktiven Oszillator, der dem System Energie entzieht und gibt, so reicht dessen Schwingung in diesem Bild nicht aus, um den Phasenraum ausreichend zu bevölkern.

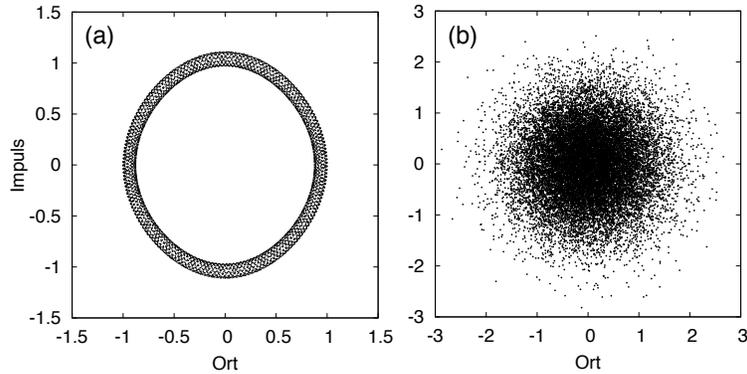


Abb. 6: Punkte aus der Trajektorie eines Harmonischer Oszillators. Berechnet mit Algorithmus 24 u. 25 im angehängten Code. (a) Nosé-Thermostat. (b) Nosé-Hoover-Chain-Thermostat, Kettenlänge 2.

Hoovers Lösung für dieses Problem liegt darin, die Schwingung des Thermostats $s \equiv s_1$ an die eines weiteren Nosé-Thermostat s_2 zu koppeln. Durch diese gekoppelte Schwingung erreicht s_1 einen größeren Bereich des Phasenraums (s. Abb. [6\(b\)](#)). Da das Problem wieder für das neue Thermostat s_2 auftreten könnte, kann auch eine längere Kette von Thermostaten genutzt werden. Dies ist das Schema des Nosé-Hoover-Chain-Thermostats (NH-Chain) [20](#).

4.1.3. Integrator für das Nosé-Hoover-Chain-Thermostat

Im Vergleich zu den Bewegungsgleichungen [\(4.6\)](#)-[\(4.7\)](#) sind hier die Variablen nach dem Schema Hoovers [18](#), [19](#) mit $\xi = sp_s/Q$ transformiert. Bei einer Kette von J Wärmebädern lauten die Bewegungsgleichungen [20](#):

$$\begin{aligned}
\dot{\mathbf{r}}_i &= \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} & (4.10) \\
\dot{\mathbf{p}}_i &= -\nabla_{\mathbf{r}_i} U(\mathbf{r}^N) - \frac{p_{\xi_1}}{Q_1} \mathbf{p}_i \\
\dot{\xi}_j &= \frac{p_{\xi_j}}{Q_j} \quad j \in \{1, \dots, J\} \\
\dot{p}_{\xi_1} &= \underbrace{\left(\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} - \frac{N_f}{\beta} \right)}_{=: G_1 \cdot Q_1} - \frac{p_{\xi_2}}{Q_2} p_{\xi_1} \\
\dot{p}_{\xi_j} &= \underbrace{\left(\frac{p_{\xi_{j-1}}^2}{Q_{j-1}} - \frac{1}{\beta} \right)}_{=: G_j \cdot Q_j} - \frac{p_{\xi_{j+1}}}{Q_{j+1}} p_{\xi_j} \\
\dot{p}_{\xi_J} &= \left(\frac{p_{\xi_{J-1}}^2}{Q_{J-1}} - \frac{1}{\beta} \right) =: G_J \cdot Q_J & (4.11)
\end{aligned}$$

Dabei sind Q_j die Massen und p_{ξ_j} die Impulse der Thermostate ξ_j . N_f ist die Zahl der Freiheitsgrade des ursprünglichen Systems ($= d \cdot N$, mit d als Zahl der Raumdimensionen). Die Erhaltungsgröße ist

$$H_{\text{ges}} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + U(\mathbf{r}^N) + \sum_{j=1}^J \frac{p_{\xi_j}^2}{2Q_j} + (N_f + 1) \frac{\xi_1}{\beta} + \sum_{j=1}^J \frac{\xi_j}{\beta}. \quad (4.12)$$

Der mikroskopische Zustand des Systems ist festgelegt durch $(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, \xi^J, p_\xi^J) \equiv \boldsymbol{\rho}$. Damit ist der Liouville-Operator

$$\begin{aligned}
\hat{L} \equiv \dot{\boldsymbol{\rho}} \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\rho}} &= \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{F}_i(\mathbf{r}_i)}{m_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_i} + \sum_{i=1}^N (-v_{\xi_1} \mathbf{v}_i) \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_i} + \sum_{j=1}^J v_{\xi_j} \frac{\partial}{\partial \xi_j} \\
&\quad + \sum_{j=1}^{J-1} (G_j - v_{\xi_j} v_{\xi_{j+1}}) \frac{\partial}{\partial v_{\xi_j}} + G_J \frac{\partial}{\partial v_{\xi_J}}.
\end{aligned}$$

Auf die in Abschnitt [2.1.3](#) eingeführte Weise kann nun mit einer Trotter-Faktorisierung [\(2.14\)](#) von $e^{\hat{L}\Delta t}$ ein zeitreversibler Algorithmus gewonnen werden, der die Bewegungsgleichungen [\(4.10\)](#)-[\(4.11\)](#)

integriert. Hier wird eine von Martyna et al. [21] vorgeschlagene Faktorisierung genutzt:

$$e^{\hat{L}\Delta t} \approx e^{\hat{L}_T \Delta t/2} e^{\hat{L}_v \Delta t/2} e^{\hat{L}_r \Delta t} e^{\hat{L}_v \Delta t/2} e^{\hat{L}_T \Delta t/2} \quad (4.13)$$

Dafür wird der Liouville-Operator unterteilt in $\hat{L} = \hat{L}_r + \hat{L}_v + \hat{L}_T$, wobei \hat{L}_r und \hat{L}_v die Orts- und Geschwindigkeitsentwicklungen des ursprünglichen Systems beschreibt und \hat{L}_T die des Thermostats.

$$\begin{aligned} \hat{L}_r &= \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \\ \hat{L}_v &= \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{F}_i(\mathbf{r}^N)}{m_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_i} \\ \hat{L}_T &= \sum_{i=1}^N (-v_{\xi_1} \mathbf{v}_i) \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_i} + \sum_{j=1}^J v_{\xi_j} \frac{\partial}{\partial \xi_j} + \sum_{j=1}^{J-1} (G_j - v_{\xi_j} v_{\xi_{j+1}}) \frac{\partial}{\partial v_{\xi_j}} + G_J \frac{\partial}{\partial v_{\xi_J}} \end{aligned}$$

Der Propagator von \hat{L}_T ist wiederum nicht trivial anwendbar und muss deswegen selbst nochmal Trotter-faktorisiert werden. Im Code implementiert ist ein Nosé-Hover-Chain-Thermostat mit Kettenlänge $J = 2$. \hat{L}_T wird dafür auf folgende Weise zerlegt:

$$\begin{aligned} \hat{L}_T &= \underbrace{\sum_{i=1}^N (-v_{\xi_1} \mathbf{v}_i) \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_i}}_{=: \hat{L}_{Tv}} + \underbrace{\sum_{j=1}^2 v_{\xi_j} \frac{\partial}{\partial \xi_j}}_{=: \hat{L}_{T\xi}} + \underbrace{G_1 \frac{\partial}{\partial v_{\xi_1}}}_{=: \hat{L}_{TG_1}} + \underbrace{(-v_{\xi_1} v_{\xi_2}) \frac{\partial}{\partial v_{\xi_1}}}_{=: \hat{L}_{Tv\xi_1}} + \underbrace{G_2 \frac{\partial}{\partial v_{\xi_2}}}_{=: \hat{L}_{TG_2}} \quad (4.14) \end{aligned}$$

$e^{\hat{L}_T \Delta t/2}$ in Gleichung (4.13) wird folgendermaßen faktorisiert:

$$\begin{aligned} e^{\hat{L}_T \Delta t/2} &\approx e^{\hat{L}_{TG_2} \Delta t/4} \left(e^{\hat{L}_{Tv\xi_1} \Delta t/8} e^{\hat{L}_{TG_1} \Delta t/4} e^{\hat{L}_{Tv\xi_1} \Delta t/8} \right) e^{\hat{L}_{T\xi} \Delta t/2} \\ &\quad \times e^{\hat{L}_{Tv} \Delta t/2} \left(e^{\hat{L}_{Tv\xi_1} \Delta t/8} e^{\hat{L}_{TG_1} \Delta t/4} e^{\hat{L}_{Tv\xi_1} \Delta t/8} \right) e^{\hat{L}_{TG_2} \Delta t/4} \quad (4.15) \end{aligned}$$

Um das System also um den Zeitschritt Δt zu entwickeln, müssen (4.13)/(4.15) angewandt werden. Operatoren der Form $\exp(a \frac{\partial}{\partial x})$ bedeuten dabei eine einfache Verschiebung der Koordinate $x \rightarrow x+a$, wie in (2.11) gezeigt wurde. In (4.15) taucht jedoch mit $\hat{L}_{Tv\xi_1}$ ein Operator der Form $\exp(bx \frac{\partial}{\partial x})$ auf, der die Koordinate x stattdessen skaliert:

$$\begin{aligned} \exp\left(bx \frac{\partial}{\partial x}\right) f(x) &= \exp\left(bx \frac{\partial \ln x}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial \ln x}\right) f[\exp(\ln x)] \\ &= \exp\left(b \frac{\partial}{\partial \ln x}\right) f[\exp(\ln x)] \\ &= f[\exp(\ln(x+b))] \\ &= f(xe^b) \quad (4.16) \end{aligned}$$

Damit ergeben sich folgende Vorschriften, um die obigen Propagatoren in einen Algorithmus zu übersetzen:

$$\text{Gleichung (2.11)} \Rightarrow \exp\left(a \frac{\partial}{\partial x}\right) : x \rightarrow x + a \quad (4.17)$$

$$\text{Gleichung (4.16)} \Rightarrow \exp\left(bx \frac{\partial}{\partial x}\right) : x \rightarrow xe^b \quad (4.18)$$

Die ‘‘Übersetzung’’ des Propagators $e^{\hat{L}\tau\Delta t/2}$ in einen Algorithmus ist im Anhang [B.4](#) in der Funktion `NH_chain` zu sehen (Seite 60, ab Zeile 67).

4.2. Isotherm-isobares Ensemble

Da die meisten Experimente bei konstantem Druck und konstanter Temperatur stattfinden, sind MD-Simulationen im NPT-Ensemble wünschenswert. Auch hierzu gibt es verschiedene Methoden.

Analog zum Berendsen-Thermostat skaliert beim **Berendsen-Barostat** ein Faktor

$$\mu(P) = \left[1 - \frac{\Delta t}{\tau_P}(P_{\text{ext}} - P)\right]^{\frac{1}{3}}$$

bei jedem Zeitschritt die Ortskoordinaten aller Teilchen und außerdem die Länge der Simulationsbox in jeder Dimension [\[22\]](#). μ ist dabei abhängig von dem momentanen Druck des Systems, dem angelegten Druck P_{ext} und von τ_P^{-1} , das die Stärke der Kopplung angibt. So wird das System zusammengedrückt, wenn der Außendruck größer als der Innendruck ist, und dehnt sich aus, wenn der Innendruck größer ist. Der Zieldruck wird also durch eine Anpassung des Volumens erreicht. Das Problem ist ähnlich wie beim Berendsen-Thermostat: Das System kann zwar auf einen gewünschten Druck gebracht werden, man bleibt aber letztlich im NVE- bzw NVT-Ensemble, da die wahren Fluktuationen eines NPT-Ensembles nicht simuliert werden.

4.2.1. Andersen-Barostat

Der Ansatz von Andersen [\[23\]](#) basiert wie das Nosé-Thermostat (Abschn. [4.1.2](#)) auf einem um zusätzliche Koordinaten erweiterten System. Das Systems des NH-Chain-Thermostats [\(4.12\)](#) wird um die Koordinate $\epsilon \equiv \frac{1}{d} \ln(V/V_0)$ erweitert:

$$H_{\text{ges}} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + U(\mathbf{r}^N) + \sum_{j=1}^J \frac{p_{\xi_j}^2}{2Q_j} + (N_f + 1) \frac{\xi_1}{\beta} + \sum_{j=1}^J \frac{\xi_j}{\beta} + \frac{p_\epsilon^2}{2W} + P_{\text{ext}}V \quad (4.19)$$

Dabei ist V das momentane Volumen, V_0 das Anfangsvolumen und N_f die Zahl der Freiheitsgrade des internen Systems. Zum Barostat ϵ sind die Masse W und der Impuls p_ϵ zugehörig. Die

Bewegungsgleichungen lauten [24]:

$$\begin{aligned}
\dot{\mathbf{r}}_i &= \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \frac{p_\epsilon}{W} \mathbf{r}_i & (4.20) \\
\dot{\mathbf{p}}_i &= -\nabla_{\mathbf{r}_i} U(\mathbf{r}^N) - \frac{p_{\xi_1}}{Q_1} \mathbf{p}_i - \left(1 + \frac{d}{N_f}\right) \frac{p_{\xi_1}}{Q_1} \mathbf{p}_i \\
\dot{V} &= d \frac{p_\epsilon}{W} V \\
\dot{p}_\epsilon &= \underbrace{\left(d(P - P_{\text{ext}})V + \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} \right)}_{=: G_\epsilon \cdot W} - \frac{p_{\xi_1}}{Q_1} p_\epsilon \\
\dot{\xi}_j &= \frac{p_{\xi_j}}{Q_j} \quad j \in \{1, \dots, J\} \\
\dot{p}_{\xi_1} &= \underbrace{\left(\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} - \frac{N_f + 1}{\beta} + \frac{p_\epsilon^2}{W} \right)}_{=: G_1 \cdot Q_1} - \frac{p_{\xi_2}}{Q_2} p_{\xi_1} \\
\dot{p}_{\xi_j} &= \underbrace{\left(\frac{p_{\xi_{j-1}}^2}{Q_{j-1}} - \frac{1}{\beta} \right)}_{=: G_j \cdot Q_j} - \frac{p_{\xi_2}}{Q_2} p_{\xi_1} \\
\dot{p}_{\xi_J} &= \frac{p_{\xi_{J-1}}^2}{Q_{J-1}} - \frac{1}{\beta} =: G_J \cdot Q_J & (4.21)
\end{aligned}$$

4.2.2. Integrator für das Andersen-Barostat mit dem Nosé-Hoover-Chain-Thermostat

Der Zustand des Systems ist beschrieben durch $(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, \xi^J, p_\xi^J, \epsilon, p_\epsilon) = \rho$. Die Bewegungsgleichungen (4.20)-(4.21) sollen mit einem zeitreversiblen Algorithmus integriert werden. Das Vorgehen ist dabei ähnlich wie in Abschnitt 4.1.3. Der Liouville-Operator $\hat{L} \equiv \hat{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho}$ wird in $\hat{L} = \hat{L}_r + \hat{L}_v + \hat{L}_E$ aufgeteilt und sein Propagator mit einer Trotter-Zerlegung [21] faktorisiert.

$$\begin{aligned}
\hat{L}_r &= \sum_{i=1}^N (\mathbf{v}_i + v_\epsilon \mathbf{r}_i) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + v_\epsilon \frac{\partial}{\partial \epsilon} \\
\hat{L}_v &= \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{F}_i(\mathbf{r}^N)}{m_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_i} \\
\hat{L}_E &= \hat{L}_T + \underbrace{G_\epsilon \frac{\partial}{\partial v_\epsilon}}_{\hat{L}_{G\epsilon}} + \underbrace{(-v_{\xi_1} v_\epsilon) \frac{\partial}{\partial v_\epsilon}}_{\hat{L}_{v\epsilon}}
\end{aligned}$$

\hat{L}_E bezieht sich auf das Thermostat (\hat{L}_T) und das Barostat, wobei \hat{L}_T bereits in Gleichung (4.14) definiert wurde. \hat{L}_r beinhaltet nun zusätzlich die Skalierung der Teilchenpositionen durch die Barostatgeschwindigkeit v_ϵ und die Änderung des Volumens über $\epsilon \equiv \frac{1}{d} \ln(V/V_0)$.

Der Gesamtpropagator $\exp(\hat{L}\Delta t)$ wird folgendermaßen faktorisiert:

$$e^{\hat{L}\Delta t} \approx e^{\hat{L}_E\Delta t/2} e^{\hat{L}_v\Delta t/2} e^{\hat{L}_r\Delta t} e^{\hat{L}_v\Delta t/2} e^{\hat{L}_E\Delta t/2} \quad (4.22)$$

Dabei ist die Expansion des Propagators von \hat{L}_E :

$$\begin{aligned} e^{\hat{L}_E\Delta t/2} &\approx e^{\hat{L}_{TG_2}\Delta t/4} \left(e^{\hat{L}_{Tv\xi_1}\Delta t/8} e^{\hat{L}_{TG_1}\Delta t/4} e^{\hat{L}_{Tv\xi_1}\Delta t/8} \right) \\ &\quad \times \left(e^{\hat{L}_{v\epsilon}\Delta t/8} e^{\hat{L}_{G_\epsilon}\Delta t/4} e^{\hat{L}_{v\epsilon}\Delta t/8} \right) e^{\hat{L}_{T\xi}\Delta t/2} \\ &\quad \times e^{\hat{L}_{Tv}\Delta t/2} \left(e^{\hat{L}_{v\epsilon}\Delta t/8} e^{\hat{L}_{G_\epsilon}\Delta t/4} e^{\hat{L}_{v\epsilon}\Delta t/8} \right) \\ &\quad \times \left(e^{\hat{L}_{Tv\xi_1}\Delta t/8} e^{\hat{L}_{TG_1}\Delta t/4} e^{\hat{L}_{Tv\xi_1}\Delta t/8} \right) e^{\hat{L}_{TG_2}\Delta t/4} \end{aligned}$$

Zur Integration der Bewegungsgleichungen um Δt muss also (4.22) angewandt werden. Für Operatoren der Formen $\exp(a\frac{\partial}{\partial x})$ und $\exp(bx\frac{\partial}{\partial x})$ wurde deren Wirkung auf die Koordinaten bereits gezeigt (siehe Gleichung (4.17)-(4.18)). Mit $e^{\hat{L}_r}$ taucht in (4.22) jedoch ein Operator der Form $\exp\left[(a+bx)\frac{\partial}{\partial x}\right]$ auf. In Anhang A wird gezeigt, dass seine Wirkung auf die Koordinaten folgendermaßen ist:

$$\exp\left((a+bx)\frac{\partial}{\partial x}\right) : \quad x \rightarrow xe^b + a\left(\frac{e^b-1}{b}\right)$$

Der in einen Algorithmus übersetzte Propagator $e^{\hat{L}_E\Delta t/2}$ ist im Anhang B.4 in der Funktion *NPT_chain* zu sehen (ab Seite 60, Zeile 96).

5. Quasikristalle

Um die besonderen Eigenschaften von Quasikristallen besser zu verstehen, wird zunächst eine kurze Zusammenfassung zum Aufbau konventioneller Kristalle gegeben.

Konventionelle Kristalle

Bis zur Entdeckung der Quasikristalle waren kristalline Festkörper durch ihre periodische Gitterstruktur definiert: Die periodische Wiederholung einer **Elementarzelle**, die aus endlich vielen Atomen, Ionen oder Molekülen besteht, bildet den gesamten, idealisiert unendlich großen, Kristall ab [5].

Aus diesem Aufbau folgt direkt die **Translationsinvarianz** des Kristalls um alle Gittervektoren, die Linearkombinationen von Basisvektoren der Elementarzelle sind. Zusätzlich kann der Kristall verschiedene **Punktsymmetrien** besitzen; Kombinationen von Symmetrieoperationen, die den Kristall beim Festhalten eines Punkts wieder auf sich selbst abbilden. Solche Operationen sind unter anderem die Spiegelung an Ebenen, die Punktinversion und die Rotation um gewisse Winkel an bestimmten Achsen. Aus der Bedingung, dass der Kristall den Raum lückenlos ausfüllen muss, folgt zusammen mit der Bedingung der Periodizität, dass für jene Rotationsoperationen im zwei- und dreidimensionalen Raum nur die Winkel $\frac{2\pi}{2}$, $\frac{2\pi}{3}$, $\frac{2\pi}{4}$, $\frac{2\pi}{6}$ möglich sind. In höherdimensionalen Räumen sind mitunter weitere Rotationsymmetrien möglich.

Neben dem *direkten* Gitter mit Gittervektoren \mathbf{R} ist es möglich ein *reziprokes* Gitter zu definieren. Dieses beinhaltet alle Vektoren \mathbf{G} , für die $e^{i\mathbf{G}\mathbf{R}} = 1$ gilt. Werden Beugungsmuster von Kristallen beobachtet, so zeigen sich als scharfe Maxima gerade die Punkte des reziproken Gitters auf, was Ausdruck der langreichweitigen Ordnung ist.

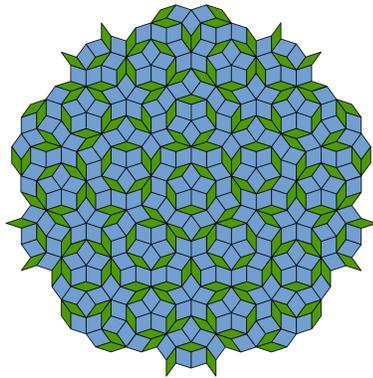


Abb. 7: Eine mögliche Penrose-Parkettierung (aus [30])

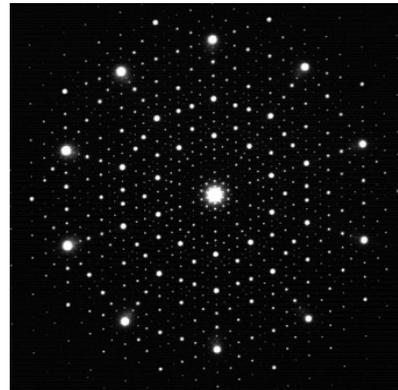


Abb. 8: Beugungsmuster eines ikosaedrischen Kristalls ([29])

Quasikristalle hingegen sind Kristalle, die ohne Periodizität eine strikte langreichweitige Ordnung besitzen. Dies ist möglich durch eine quasiperiodische Anordnung der *Gitterpunkte*^[1]. Beispiele für quasiperiodische Muster sind im eindimensionalen die Fibonacci-Kette (Abb. [9]) und im zweidimensionalen Penrose-Parkettierungen (Abb. [7]).

¹Ohne Translationssymmetrie dürfte man eigentlich nicht von einem "Gitter" im mathematischen Sinn sprechen. Im Zusammenhang mit Quasikristallen sind hier die Punkte des aperiodischen Musters gemeint.

5.1. Entdeckung der Quasikristalle

Der israelische Physiker Dan Shechtman stieß 1982 [28, 29] während der Untersuchung verschiedener Kristalle mittels Elektronenbeugung auf ein Beugungsmuster mit zehnzähliger Rotationssymmetrie (vgl. Abb. 8) bei einer rasch abgekühlten Legierung aus Aluminium und Mangan. Nach und nach wurden hunderte weitere (Quasi-)kristalle in Legierungen gefunden, deren Symmetrieeigenschaften unvereinbar mit Periodizität waren. Die Erklärung lag in quasiperiodischen Anordnungen: Der Mathematiker Penrose entdeckte 1974 ein Muster aus zwei Kacheln, das ohne Periodizität den Raum füllen konnte. Die Struktur des von Shechtman gefundenen Quasikristalls war eine dreidimensionale Version der Penrose-Parkettierung, die eine ikosaedrale Symmetrie besitzt.

Im Jahr 1992 änderte die International Union of Crystallography aufgrund der Entdeckungen ihre Definition eines Kristalls zu “*any solid having an essentially discrete diffraction diagram*” [33], anstatt sie wie bisher durch ihre Periodizität zu charakterisieren. Der Ort jedes Beugungsmaximums \mathbf{q} lässt sich bei einem Kristall darstellen als Linearkombination der Basisvektoren des reziproken Gitters:

$$\mathbf{q} = \sum_{i=1}^n h_i \mathbf{b}_i, \quad n \geq 3$$

Für $n = 3$ handelt es sich dann um einen konventionellen Kristall, für $n > 3$ um einen quasiperiodischen.

Während die ersten gefundenen Quasikristalle noch thermodynamisch instabil waren, so sind inzwischen thermodynamisch stabile und, seit 2009 [32], natürlich vorkommende Quasikristalle bekannt.

5.2. Konstruktion quasiperiodischer Kristalle, Phasonen

Die Fibonacci-Kette ist eine quasiperiodische Folge, die sich durch sukzessive Anwendung der Substitutionsregeln $S \rightarrow L$ und $L \rightarrow LS$ konstruieren lässt:

$$S \rightarrow L \rightarrow LS \rightarrow LSL \rightarrow LSLLS \rightarrow LSLLSLSL \rightarrow LSLLSLSLLSLLS \rightarrow \dots \quad (5.1)$$

Ein eindimensionaler quasiperiodischer Kristall ergibt sich, indem man für S und L zwei Längen wählt, deren Verhältnis irrational zueinander ist (z.B. goldener Schnitt $\tau = \frac{1+\sqrt{5}}{2}$) und anhand der Folge (5.1) aneinanderreihet:



Abb. 9: Ausschnitt aus (5.1) als quasiperiodischer Kristall. Längenverhältnis: $\frac{L}{S} = \frac{1+\sqrt{5}}{2}$.

Über diese Art von Konstruktion lassen sich auch Penrose-Parkettierungen aufbauen, wobei dann in jedem Schritt die vorherigen Kacheln mit Substitutionsregeln durch neue ersetzt werden.

Quasiperiodische Muster sind außerdem als Projektionen aus periodischen Gittern höherer Dimensionen darstellbar. So lässt sich die Penrose-Parkettierung aus einem fünfdimensionalen und quasiperiodische Isokaederkristalle aus einem sechsdimensionalen kubischen Gitter projizieren [34]. In diesen Dimensionen sind fünfzählige Rotationsachsen mit Periodizität vereinbar. Die Fibonacci-Kette ist aus einem zweidimensionalen Quadratgitter konstruierbar (s. Abb. 10).

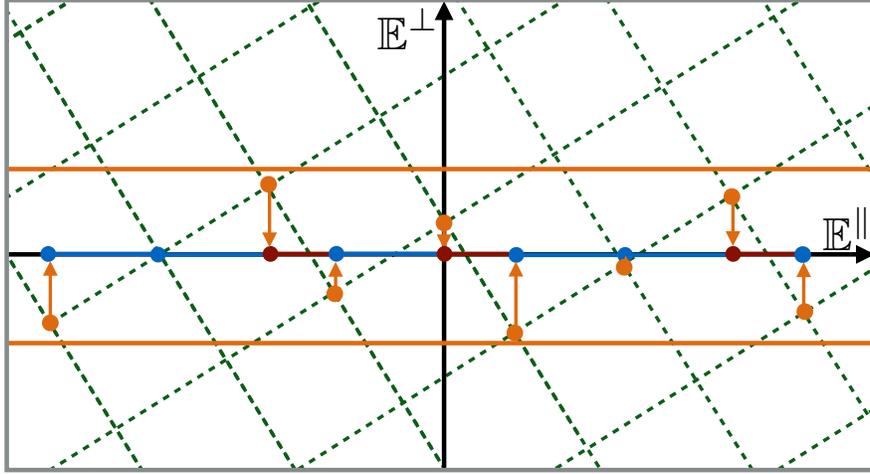


Abb. 10: Schnitt eines 1D-Quasikristalls (QK) aus einem 2D-quadratischen Kristall (2D-K). Der 2D-K (gestrichelt, grün) ist gegenüber dem 1D-QK um $\frac{2\pi}{\tau}$ gedreht ($\tau = \frac{1+\sqrt{5}}{2}$). Der resultierende 1D-QK deckt sich mit der Fibonacci-Folge in Abb. 9.

Bewegt man den 2D-K in Abbildung 10 nun uniform entlang der parallelen Achse \mathbb{E}^{\parallel} , so bewegen sich alle Punkte des 1D-QK uniform entlang \mathbb{E}^{\parallel} und damit der gesamte Quasikristall. Die relativen Positionen der Punkte bleiben dabei konstant, sodass die innere Energie des Quasikristalls durch die uniforme Bewegung nicht geändert wird. Dies ist analog zur Verschiebung eines dreidimensionalen Kristalls bzw. Quasikristalls in einer Raumrichtung.

Anders als beim konventionellen Kristall sind beim 1D-QK in Abb. 10 jedoch zusätzlich Verschiebungen entlang der orthogonalen Achse \mathbb{E}^{\perp} möglich. Auch hier belassen uniforme Bewegungen die innere Energie konstant, sie ändern jedoch die Struktur des Quasikristalls auf nichttriviale Weise (siehe Abb. 11): Manche Gitterpunkte des 2D-K sind nun nicht mehr im Projektionsbereich des 1D-QK, während andere, die zuvor nicht in jenem waren, nun auf die parallele Achse projiziert werden. An solchen Stellen “flippen” die Punkte des QK. Dies geschieht im (unendlich ausgedehnten) QK an unendlich vielen Stellen, sodass global eine andere Struktur entsteht. Trotzdem bleibt die innere Energie des QK gegenüber solchen Bewegungen entlang \mathbb{E}^{\perp} unverändert.

Phononische Anregungen lassen sich im obigen Bild als nichtuniforme Bewegungen entlang der parallelen Achse repräsentieren: Eine lokale Auslenkung innerhalb des 1D-QK entlang \mathbb{E}^{\parallel} bedeutet eine energetische Anregung, die auch in konventionellen Kristallen existiert. Phononen sind ein Spezialfall des Goldstone-Theorems: Kristalle sind nicht mehr invariant unter allen kontinuierlichen Translationen (im parallelen Raum), sondern nur noch unter der kleinen Teilmenge von Translationen um einen Gittervektor, sodass Goldstone-Bosonen als Phononen auftauchen.

Phasonische Anregungen sind im obigen Bild nichtuniforme Bewegungen entlang der orthogonalen Achse. In diesem Fall “flipp” die Struktur des Quasikristalls nur lokal in eine andere Struktur, während der Rest des QK gleich bleibt. Dies ist eine energetische Anregung, die in konventionellen Kristallen nicht möglich ist. Auch Phasonen sind ein Spezialfall des Goldstone-Theorems: Verschiebungen entlang der orthogonalen Achse lassen sich als Eichtransformationen betrachten, unter denen konventionelle Kristalle eine kontinuierliche Eichinvarianz haben [6]. Quasiperiodische Kristalle brechen diese kontinuierliche Symmetrie, sodass Goldstone-Bosonen in der Form von Phasonen

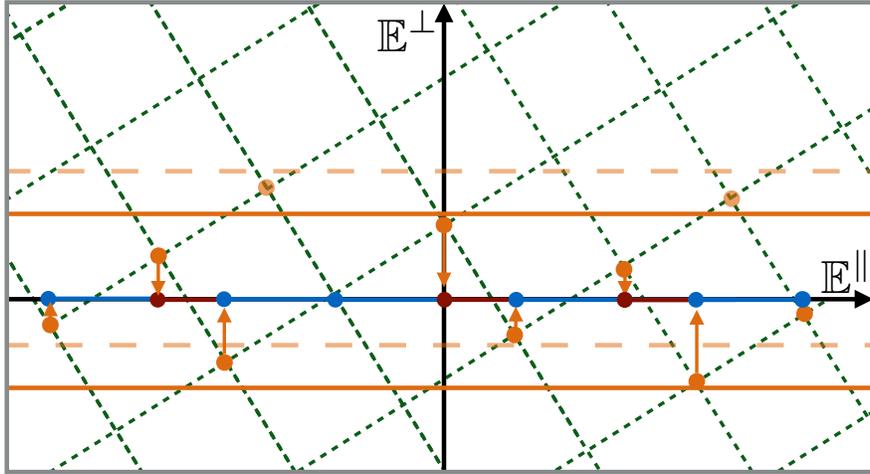


Abb. 11: Schnitt eines 1D-QK aus einem 2D-K, allerdings gegenüber Abb. 10 entlang \mathbb{E}^\perp verschoben. Die horizontalen gestrichelten Linien zeigen den vorherigen Schnitt. Der entstehende QK ist isomorph zum vorherigen.

auftreten. Letztere können mit infinitesimal kleinen Energien angeregt werden, da in einem beliebig großen Quasikristall immer infinitesimal kleine uniforme Verschiebungen entlang \mathbb{E}^\perp existieren, durch die in der gesamten Struktur nur ein einziger bzw. nur einzelne Punkte flippen. In diesem Grenzfall gibt es einen möglichen lokalen Flip, der keine Anhebung der Energie verursacht.

Da uniforme Translationen entlang \mathbb{E}^\perp neue Realisierungen des selben Quasikristalls ergeben, ist seine Energie gegenüber einem konventionellen Kristall hochgradig entartet. Zusätzliche mögliche Realisierungen schlagen sich in einer höheren Konfigurationsentropie nieder, was zu einer Frage führt, die sich seit Entdeckung der Quasikristalle stellt: *Stabilisiert eine tiefe Grundzustandsenergie oder eine hohe Entropie den Quasikristall?* Diese Frage ist weiterhin Gegenstand aktueller Forschung und wurde erst für wenige Systeme beantwortet (z. B. [31, 35]). Sie ist eine Motivation, Simulationen von Quasikristallen durchzuführen. Im Falle der Entropie-Hypothese müsste der Quasikristall bei tiefen Temperaturen zugunsten eines periodischen Kristalls instabil werden, während bei hohen Temperaturen die phasonischen Moden thermisch ausgenutzt werden, sodass gegen die strikten Konstruktionsregeln quasiperiodischer Muster verstoßen wird und ein sogenanntes *random tiling* entsteht (*random tiling hypothesis* [36, 37]). Die Energie-Hypothese erwägt hingegen, dass bei Quasikristallen bestimmte Wechselwirkungen so zusammenspielen, dass die quasiperiodische Struktur als Grundzustand forciert wird (*matching rule model* [38] oder *quasi-unit cell model* [39]).

6. Molekulardynamik-Simulationen von Edelgasen

Der für diese Arbeit entstandene Programmcode (Anhang [B](#)) wird in diesem Kapitel am Lennard-Jones Potential angewandt. Dabei sollen vor allem Charakteristika verschiedener Phasen und Phasenübergänge beobachtet werden.

6.1. Lennard-Jones Potential

Das Lennard-Jones (LJ) Potential ist ein isotropes Paarpotential $U(\mathbf{r}^N) = \sum_{i < j} \phi(r_{ij})$, das die Wechselwirkung zwischen ungeladenen und ungebundenen Atomen modelliert, weswegen es ein gutes Modell für Edelgassysteme bildet,

$$\phi(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]. \quad (6.1)$$

Der attraktive Term repräsentiert die **London-Dispersion**: Durch spontane Polarisation der inneratomaren Ladungsverteilung finden Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Atomen statt. Mittels quantenmechanischer Störungstheorie kann die $-\frac{1}{r^6}$ -Abhängigkeit gezeigt werden [\[5\]](#).

Der repulsive Term verkörpert, neben der Coulomb-Abstoßung der Kerne voneinander, die **Hard-Core-Abstoßung** durch das **Pauli-Prinzip**: Wenn sich die Elektronenhüllen zweier Atome überlappen, so dürfen zwei Elektronen wegen des Ausschlussprinzips nicht den selben Zustand einnehmen, weswegen höherenergetische Orbitale besetzt werden müssen. Die $\frac{1}{r^{12}}$ -Abhängigkeit hat dabei keine streng physikalische Begründung — teilweise werden hier auch andere Exponenten verwendet [\[40\]](#).

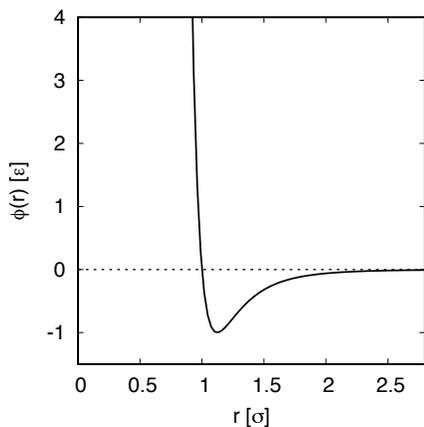


Abb. 12: *Lennard-Jones Potential*

Größe	Einheit
Energie	ϵ
Länge	σ
Masse	m
Zeit	$\sigma \sqrt{m/\epsilon}$
Geschwindigkeit	$\sqrt{\epsilon/m}$
Beschleunigung	$\epsilon/(\sigma m)$
Kraft	ϵ/σ
Druck	ϵ/σ^3
Temperatur	ϵ/k_B

Tabelle 1: *reduzierte Einheiten*

Verschiedene Edelgase unterscheiden sich im Lennard-Jones Modell durch die Parameter ϵ und σ , wobei ϵ die Tiefe des Potentialminimums und σ der Nulldurchgang des Potentials ist. In Arbeiten, die sich mit der Methodik von Simulationen oder mit den allgemeinen Eigenschaften des Lennard-Jones Systems beschäftigen, werden diese Parameter meist als $\epsilon = \sigma = 1$ gewählt. So wird auch in den Rechnungen dieser Arbeit verfahren. Außerdem werden die reduzierten Einheiten in Tabelle [1](#) verwendet.

6.2. Simulationen von Phasenübergängen

Die Simulationen werden im NPT-Ensemble durchgeführt, weswegen die Gibbs-Energie G das natürliche thermodynamische Potential ist. Das Ensemble wurde mit einem Nosé-Hoover-Chain-Thermostat und einem Andersen-Barostat realisiert (s. Abschn. 4.2.2 u. *algorithm 15* im angehängten Code). Es wurde ein Cutoff-Radius bei $r_C = 2.5$ angelegt. Je nach gewünschter Genauigkeit wurden Zeitschrittgrößen von $\Delta t = 0.001$ bis $\Delta t = 0.007$ und Teilchenzahlen zwischen $N = 256$ und $N = 1372$ verwendet.

Anfangs wurde das System mit fcc-Positionen und zufällig gezogenen Geschwindigkeiten zu tiefen Temperaturen initialisiert. Dem System wurden dann $t_{\text{equilib}} = 5000$ Zeiteinheiten zur Äquilibration gegeben, wobei sich die gemessenen Größen schon ab ~ 300 Zeiteinheiten nicht mehr signifikant änderten. Als das System sonach als im Gleichgewicht angesehen wurde, wurden die in Kapitel 3 beschriebenen Observablen über 30 Zeiteinheiten gemittelt.

Für Messungen bei anderen Temperaturen oder Drücken wurde nun der Endzustand einer vorherigen Simulation bei ähnlichen Parametern als Initialzustand genommen, was eine kürzere Äquilibrationszeit rechtfertigte. So wurden nacheinander 200 Simulationen von $N = 500$ Teilchen ausgeführt, zwischen denen die Temperatur jeweils um $\frac{2.5}{200} \epsilon/k_B$ erhöht wurde. Vor jeder Messung der Gleichgewichtseigenschaften wurde $t_{\text{equilib}} = 150$ Zeiteinheiten gewartet. Die Änderungsrate der Temperatur war demnach $\frac{dT}{dt} \approx 7 \cdot 10^{-5}$. Anschließend wurden 200 Simulationen mit schrittweiser Temperatursenkung durchgeführt, um beispielsweise Hystereseeffekte zu beobachten. Der Druck wurde in beiden Richtungen konstant belassen.

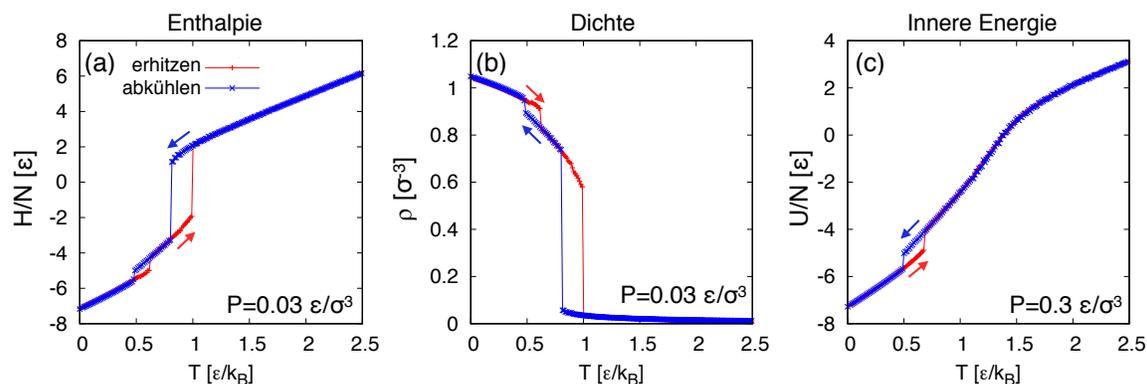


Abb. 13: *Thermodynamische Größen in Abhängigkeit von T . (c) oberhalb des kritischen Drucks.*

Abbildung 13 zeigt die Verläufe verschiedener Ableitungen von G in Abhängigkeit von der Temperatur. In 13(a) und 13(b) sind zwei Phasenübergänge erster Ordnung sichtbar. 13(c) wurde bei einem Druck oberhalb des kritischen Punkts gemessen: Dort erfolgt statt dem flüssig-gasförmig-Übergang ein Phasenübergang zweiter Ordnung in die überkritische Phase.

Solche Erhitzungs- und Abkühlungssimulationen wurden für 16 verschiedene Drücke parallelisiert ausgeführt, um ein Phasendiagramm zu erstellen. Exemplarisch wurde das gemessene Gleichgewichtsvolumen als Färbung in einem T-P-Diagramm visualisiert (Abb. 14). Anhand von Messdaten wie in Abb. 13 und 14 wurde ein qualitatives Phasendiagramm angefertigt (s. Abb. 15). Jenes zeigt die typische Gestalt von Phasendiagrammen von Edelgasen mit einer Sublimationsdruckkurve bis zum Tripelpunkt T, einer Schmelzdruckkurve und einer Siedepunktskurve, die im kritischen Punkt

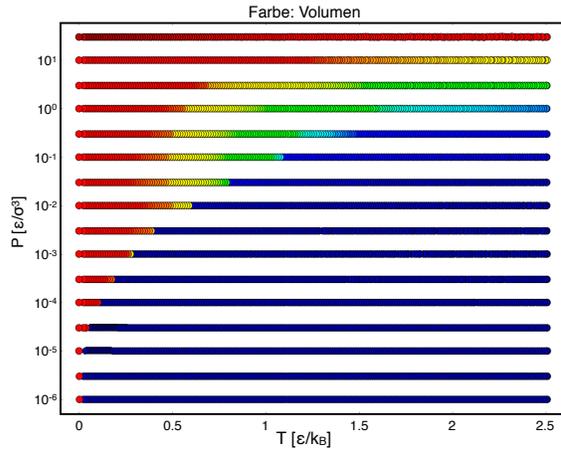


Abb. 14: Rot: niedriges Volumen, Blau: hohes Volumen.

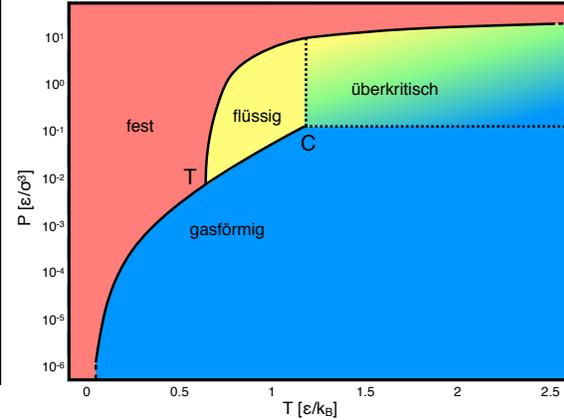


Abb. 15: Qualitatives Phasendiagramm des Lennard-Jones Systems

C endet.

Zusätzlich zur Berechnung einfacher statistischer Größen bei jedem Messpunkt im Phasendiagramm wurden bei jedem Punkt nach der Äquilibrationszeit die in Kapitel 3 vorgestellten Funktionen gemessen. Einige dieser Messergebnisse sind auf den Abbildungen der folgenden Seite sichtbar. Sie zeigen Charakteristika der verschiedenen Phasen des Systems.

Die radiale Verteilungsfunktion (Abb. 16) eines kristallinen Festkörpers besteht bei tiefen Temperaturen aus klaren Maxima, da sich die Teilchen durch die Gitterperiodizität nur in bestimmten Abständen zueinander aufhalten. Im hiesigen Fall repräsentieren die Maxima die Abstände im fcc-Gitter. Dabei ist anzumerken, dass Abb. 16(a) bei einer Simulation der Abkühlungsrichtung gemessen wurde. Die Struktur hat sich also selbstständig beim Erstarren assembliert. Bei einem Gas ist die Verteilung der Teilchen hingegen fast homogen (s. Abb. 16(c)): Bis auf den Bereich der Hardcore-Abstoßung und den des Potentialminimums bei $r_0 \approx 1.122\sigma$ ist die Paarverteilung nahezu unkorreliert.

Anhand der mittleren quadratischen Verschiebung (Abb. 17) sind die jeweiligen Phasen oft einfach identifizierbar: Bei Flüssigkeiten steigt sie linear mit der Zeit, sodass die Diffusionskonstante D einen endlichen Wert annimmt (s. Einsteinrelation (3.8)). Für Gase hat sie einen quadratischen Anteil, da (quasi-)freie Teilchen sich lange mit unveränderter Geschwindigkeit $\mathbf{v}(t) = \mathbf{v}(0) = \mathbf{v}$ fortbewegen können, sodass für sie gilt $(\int \mathbf{v}(t)dt)^2 = (\mathbf{v}t)^2 \propto t^2$. Für Kristalle bleibt $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ neben kurzfristigen Fluktuationen langfristig konstant, da die Atome auf ihren Gitterplätzen verharren und höchstens um sie schwingen/vibrieren.

Auch die Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion (Abb. 18) zeigt bei Festkörpern deren Vibrationen auf: Ein Teilchen mit einer Geschwindigkeit $\mathbf{v}(t=0)$ wird innerhalb von ~ 0.1 Zeiteinheiten mit hoher Wahrscheinlichkeit in eine andere Richtung gestoßen. Durch Fourier-Transformation könnte man hier die Vibrationsmoden genauer beobachten. Im Gas sind die Teilchen weitestgehend frei von Stößen, sodass die Geschwindigkeit lange erhalten bleibt, während in einer Flüssigkeit die zufälligen Stöße zu einer schnellen Unkorreliertheit führen.

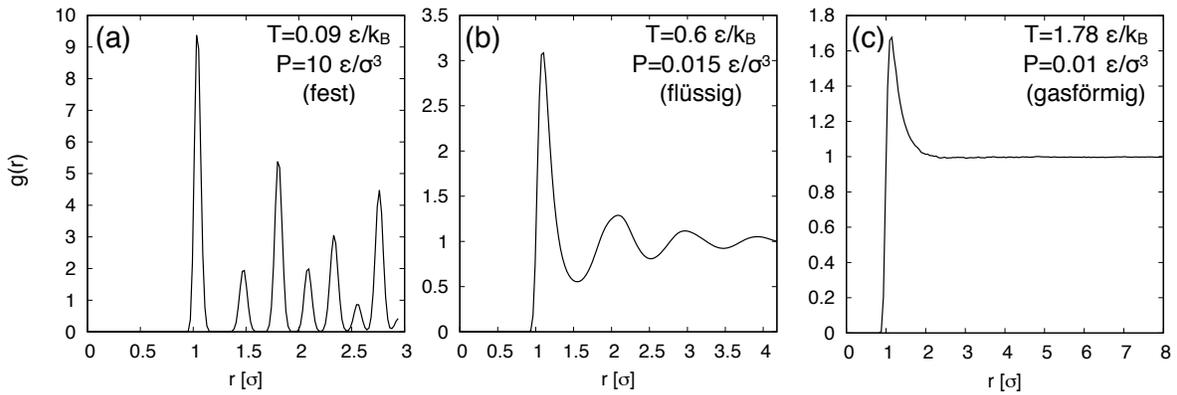


Abb. 16: Radiale Verteilungsfunktion bei verschiedenen Temperaturen und Drücken

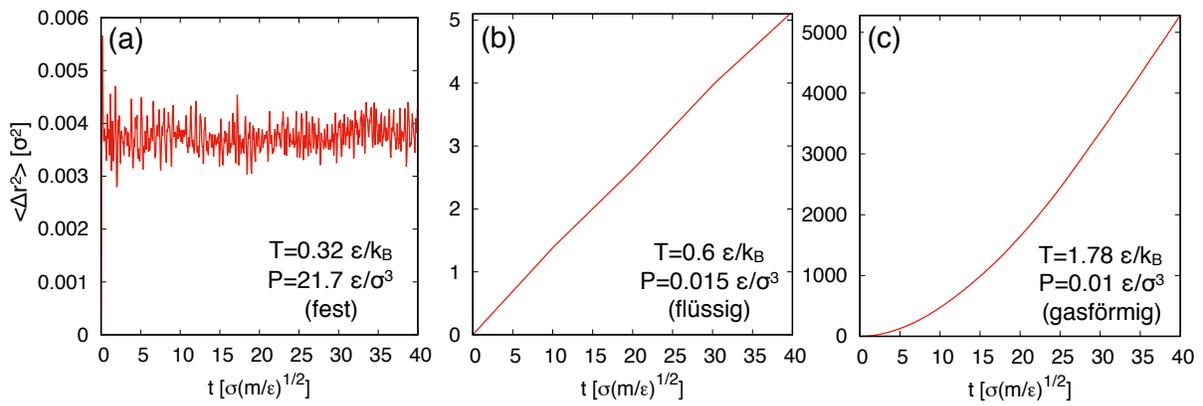


Abb. 17: Mittlere quadratische Verschiebung bei verschiedenen Temperaturen und Drücken

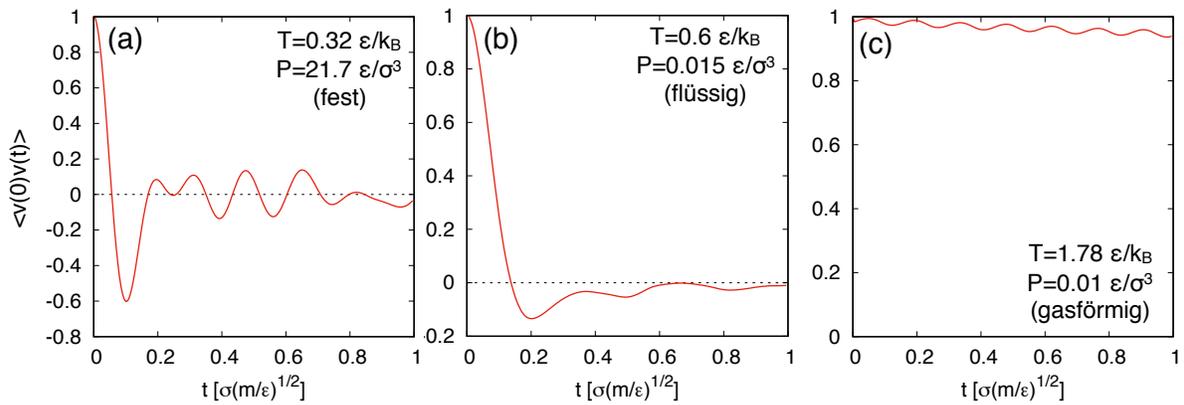


Abb. 18: Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion bei verschiedenen Temperaturen und Drücken

7. Molekulardynamik-Simulationen von Quasikristallen

Schon lange bevor Quasikristalle entdeckt wurden, wurden ihre Muster in der Kunst^[2] und später in der Mathematik erfunden. Die Komplexität der wiederholungsfreien Muster suggeriert, dass sie rein künstliche Objekte seien, die nur als Ganzes mit speziellen globalen Regeln konstruiert werden können, und dass sie zur Entstehung in der Natur eine sehr langreichweitige, ausgefallene Wechselwirkung benötigen würden. Dass das nicht der Fall sein muss, ist eine interessante Erkenntnis ^[41], die durch die Ergebnisse dieser Arbeit reproduziert wird. Außerdem sollen phasonische Anregungen und Änderungen der (Quasi-)kristallstrukturen durch Variation des Potentials beobachtet werden.

7.1. Lennard-Jones-Gauß Potential

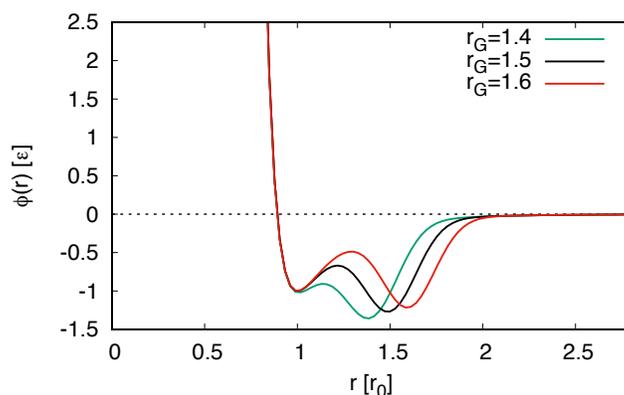


Abb. 19: Lennard-Jones-Gauß Potential für verschiedene r_G . Mit $\epsilon = r_0 = 1$, $\epsilon_G = 1.1$, $\sigma_G^2 = 0.02$.

$$U(\mathbf{r}^N) = \sum_{i < j}^N \epsilon \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 - \epsilon_G \exp \left(- \frac{(r_{ij} - r_G)^2}{2r_0^2 \sigma_G^2} \right) \right] \quad (7.1)$$

Das Lennard-Jones-Gauß (LJG) Potential ergänzt das Lennard-Jones (LJ) Potential ^(6.1) um eine negative Gaußsche Glockenkurve. Für viele Parameter handelt es sich um ein Doppelmuldenpotential, wobei die erste Mulde bei r_0 und die zweite bei r_G liegt. Die explizite Form des Potentials kommt aus einem anderen Ansatz heraus als die des LJ-Potentials:

Die Motivation für das LJ-Potential und die Rechnungen mit ihm im vorigen Kapitel war es, Voraussagen für die Eigenschaften bestimmter Stoffe (Edelgase) zu machen. Dementsprechend wurde das LJ-Potential nach den mikroskopischen Eigenschaften von Edelgasen geformt (s. Abschn. ^(6.1)), sodass dann mit MD ihre makroskopischen Eigenschaften vorausgesagt werden konnten.

Das LJG-Potential hingegen ist ein sogenanntes “Designed Potential”, das von Rechtsman, Stilling, und Torquato ^[44] entworfen wurde, um gezielt bestimmte Kristallstrukturen zu erzeugen. Wenn ein solches Potential genutzt wird, ist die Motivation also weniger, Voraussagen für bestimmte Stoffe zu machen, sondern eher, die Eigenschaften besonderer Strukturen zu untersuchen. Auch

²In mittelalterlicher islamischer Architektur finden sich komplexe Parkettierungen zur Dekoration von Gebäuden. Die *Girih-Kacheln* des Darb-e-Imam-Schreins (Isfahan, Iran) aus dem 15. Jahrhundert bilden ein fast perfektes Penrose-Muster ^[43].

wenn die dann gefundenen Eigenschaften nicht generell für alle Stoffe mit den jeweiligen Strukturen gelten müssen, so können sie gerade für bisher nicht vollständig verstandene Strukturen (wie quasikristallinen Strukturen) wichtige Hinweise geben.

Es kann trotzdem angemerkt werden, dass effektive Paarpotentiale für viele Metalle und Legierungen oft stark abstoßend beginnen und mit einem abnehmenden oszillierenden Term weitergehen [45]. Die meisten Quasikristalle wurden in Legierungen gefunden und das LJG-Potential lässt sich als ein solches Potential bis zum zweiten Minimum der Oszillation interpretieren.

7.2. Analyse unterschiedlicher Kristallstrukturen des Lennard-Jones-Gauß Potentials

Es wurde untersucht, in welchen Strukturen LJG-Fluide für verschiedene Werte der Parameter $\epsilon_G, r_G, \sigma_G$ (s. Tab. 2) kristallisieren. Die restlichen Parameter des Potentials wurden dabei auf $\epsilon = r_0 = 1$ gesetzt und die Analyse beschränkte sich auf zweidimensionale Systeme.

ϵ_G	r_G	σ_G^2	Kristallstruktur
3	1.3	0.02	Hexagonal
0.8	2.3	0.02	Quadratisch
1	1.42	0.02	Quadratisch
2.9	2.08	0.02	Quadratisch
4	1.9	0.02	Quadratisch
1.8	1.52	0.02	Dekagonal
2	1.95	0.02	Dodekagonal ①
2.8	1.42	0.042	Dodekagonal ②
4	1.54	0.02	Bienenwabe*

Tabelle 2: Parameter der simulierten Systeme und deren assemblierte Kristallstrukturen. Für die Parameter zu “Bienenwabe*” konnte bloß ein Kristall mit vielen Defekten gezüchtet werden.

Um sinnvolle numerische Einstellungen (z. B. den Zeitschritt Δt) für das LJG-System zu finden, wurden zuerst einige Testsimulationen mit verschiedenen Einstellungen im mikrokanonischen Ensemble durchgeführt, wo $\Delta t = 0.008$, $r_G = 2.8$ als Kompromiss zwischen genauer Energieerhaltung und niedriger Rechenzeit gewählt wurden. Anschließend wurde mit diesen Parametern im isotherm-isobaren Ensemble gearbeitet (mittels NH-Chain-Thermostat und Andersen-Barostat)³.

Für jeden Eintrag der Tabelle 2 wurde zunächst auf gleiche Weise wie in Abschnitt 6.2 ein grobes P-T-Phasendiagramm angefertigt, wobei hier eine niedrige Genauigkeit ausreichte ($N = 256$, Temperaturänderungsrate $\frac{dT}{dt} \approx 10^{-4}$). Der Zweck dieser Phasendiagramme war nämlich bloß, jeweils einen Wert für den Druck zu finden, bei dem die flüssige Phase bei möglichst tiefen Temperaturen existiert — im Allgemeinen also einen Druck leicht über dem Tripelpunkt.

Bei den jeweiligen Drücken wurden nun Abkühlungssimulationen mit höherer Genauigkeit ($N = 1024$, $\frac{dT}{dt} \approx 3 \cdot 10^{-5}$) durchgeführt: Die Systeme wurden oberhalb der Schmelztemperatur als Flüssigkeiten initialisiert und dann über 30000 Zeiteinheiten bis $T = 0$ abgekühlt. Die entstandene Kristallstruktur wurde daraufhin mit dem Strukturfaktor und direkter Darstellung des Gitters analysiert. Der Strukturfaktor war für die Untersuchung der Quasikristalle besonders wichtig, da im direkten Raum die Symmetrien nur in einem einzigen Punkt exakt bestehen.

³NVE-Simulationen: `algorithm = -1`. NPT: `algorithm = -3` im Programmcode (Anhang B)

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Abkühlungssimulation beschrieben, wobei auf die Abbildungen der nachfolgenden Doppelseite Bezug genommen wird.

Für viele Kombinationen von Parametern bildeten sich beinahe defektfreie konventionelle Kristalle mit hexagonalen und quadratischen Strukturen (s. Abb. 20(a),(b)). Bloß bei den Parametern ($\epsilon_G = 4, r_G = 1.54, \sigma_G^2 = 0.02$) ist die Struktur nicht eindeutig identifizierbar (s. Abb. 20(c)). Sie besteht hauptsächlich aus Zonen von Bienenwabenparkettierungen, die allerdings durch Defekte voneinander getrennt sind und zum Teil unterschiedliche Ausrichtungen haben (polykristallin). Hier könnte man weitergehend untersuchen, inwieweit eine langsamere Abkühlung zu einem Einkristall führen würde. Diese Arbeit konzentriert sich jedoch auf Quasikristalle (QK), von denen drei vorgefunden wurden (s. Abb. 21,23): Ein dekagonaler QK aus fünf verschiedenen Kacheln und zwei dodekagonale mit jeweils eigenen Kacheln. Die beiden dodekagonalen QK werden fortan mit “①” und “②” voneinander abgegrenzt. Die Rotationssymmetrie der Quasikristalle wurde jeweils anhand des Beugungsmusters festgestellt (s. Abb. 21(c), 22(c), 23(c)).

Ein defektfreier QK hat im direkten Raum nur einen Punkt mit perfekter zehnzähliger Symmetrie. Da die simulierten QK jedoch defektbehaftet sind, was die Suche unter Tausenden Teilchen zusätzlich erschwert, wurde zumindest nach Punkten mit hoher lokaler Symmetrie gesucht. Im Falle des dekagonalen QK sind dies Mittelpunkte von Clustern, die aus einer O-Kachel in der Mitte und zehn sie umgebenden P-Kacheln besteht (s. Einfärbungen in Abb. 21(a)). Beim dodekagonalen QK ① gibt es lokal symmetrische Cluster (s. Abb. 22(a)), die in der Mitte ein Hexagon haben, das von 12 Teilchen umkreist ist, sodass um das Hexagon abwechselnd Q- und D-Kacheln liegen. Die lokal symmetrischen Cluster des anderen dod. QK ② haben in der Mitte stattdessen ein Pentagon (s. Abb. 23(a)), was zu einem Bruch der internen Symmetrie führt: Das mittlere Pentagon selbst ist fünfzählig und im Gegensatz zum Hexagon bei QK ① können mit einem Pentagon keine symmetrischen Kacheln mit den zwölf umringenden Teilchen gebildet werden, sodass es von vier P-Kacheln, drei D-Kacheln und einer Q-Kachel umgeben ist. Dieser Symmetriebruch macht das innere Pentagon besonders anfällig für phasonische Anregungen, worauf im nachfolgenden Abschnitt eingegangen wird.

Eine interessante Beobachtung ist die Dichteannomalie des dodekagonalen Quasikristalls ① (s. Abb. 22(d)). Jener expandiert während der Kristallisation um circa 5%. Ein solches Verhalten ist beispielsweise bei Wasser bekannt, das sich beim Gefrieren um ungefähr 9% ausdehnt. Der andere dodekagonale QK ② hat hingegen ein reguläres Verhalten der Dichte. Da sich die beiden dodekagonalen QK in nur einer Kachel unterscheiden, könnte der Grund für dieses unterschiedliche Verhalten in der Blatt-Kachel von ① liegen: Sie verhindert wohl eine dichte Packung der an ihr anliegenden Kacheln, während die Pentagon-Kachel von ② eine dichtere Struktur ermöglicht. Um hier aussagekräftigere Aussagen zu treffen, müsste man wohl einerseits die Geometrie der möglichen aperiodischen Strukturen um die jeweiligen Kacheln analysieren und andererseits die Eigenschaften der Systeme oberhalb des Schmelzpunkts zum Vergleich hinziehen.

Für die Erstellung der gezeigten Beugungsmuster (Abb. 21(c), 22(c), 23(c)) wurden die Abkühlungssimulationen nochmal mit höherer Teilchenzahl $N = 3600$ durchgeführt. Der Beweggrund dafür waren die periodischen Randbedingungen: Sie führen für die Teilchen am Rand der Simulationszelle die Zwangsbedingung ein, dass diese sich mit den Teilchen auf der anderen Seite der Zelle arrangieren müssen. Dieses Umsortieren der Randteilchen kann als eine erzwungene Verformung, die durch phasonische Flips realisiert wird, interpretiert werden [27]. Periodische Randbedingungen bringen also für aperiodische Kristalle unnatürliche Wandeffekte ein. Der relative Einfluss von Wandeffekten sinkt mit höherer Teilchenzahl ($\sim \frac{1}{L} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$).

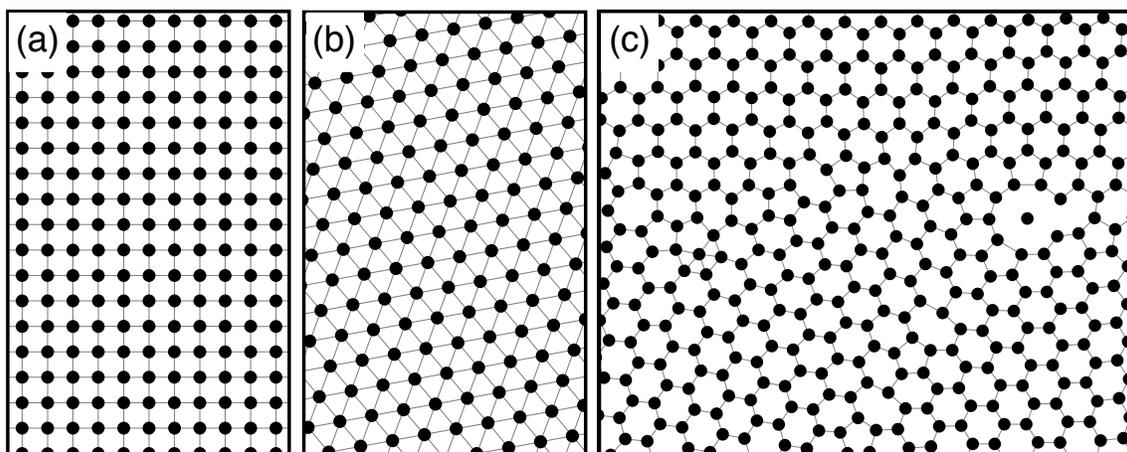


Abb. 20: Konventionelle Kristalle. (a) Quadratisch ($\epsilon_G = 0.8, r_G = 2.3, \sigma_G^2 = 0.02$). (b) Hexagonal ($\epsilon_G = 3, r_G = 1.3, \sigma_G^2 = 0.02$). (c) Polykristalline Bienenwabe, wohl konkurrierend mit dekadogaler Struktur, vergleiche mit O-Kachel in Abb. 21 (b) ($\epsilon_G = 4, r_G = 1.54, \sigma_G^2 = 0.02$).

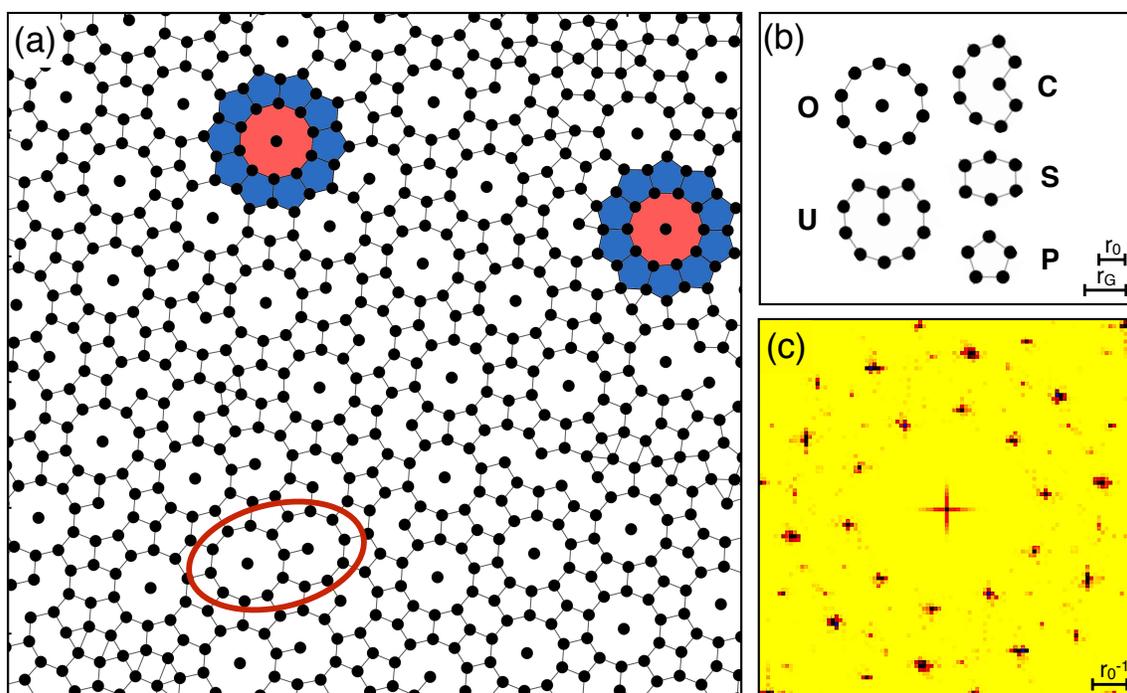


Abb. 21: Dekagonaler Quasikristall ($\epsilon_G = 1.8, r_G = 1.52, \sigma_G^2 = 0.02$). (a) Ausschnitt des direkten Gitters mit Einfärbung zweier hochsymmetrischer Cluster und Markierung von aneinanderliegenden O- und U-Kacheln (rot) (b) Kachelbezeichnungen: O-förmig, U-förmig, C-förmig, Sechseck, Pentagon. (c) Intensitätskarte des Struktur factors.

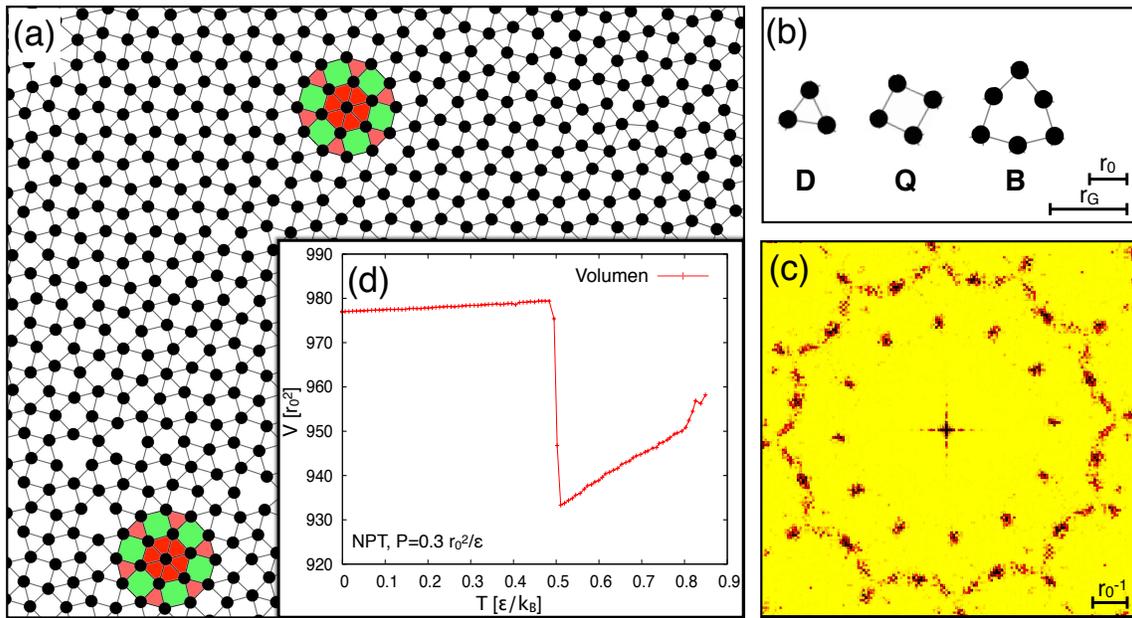


Abb. 22: Dodekagonaler Quasikristall ① ($\epsilon_G = 2, r_G = 1.95, \sigma_G^2 = 0.02$). (a) Direktes Gitter, Markierungen zweier hochsymmetrischer Cluster. (b) Kacheln: **D**reieck, **Q**uadrat, **B**latt. (c) Reziprokes Gitter. (d) Dichteannomalie.

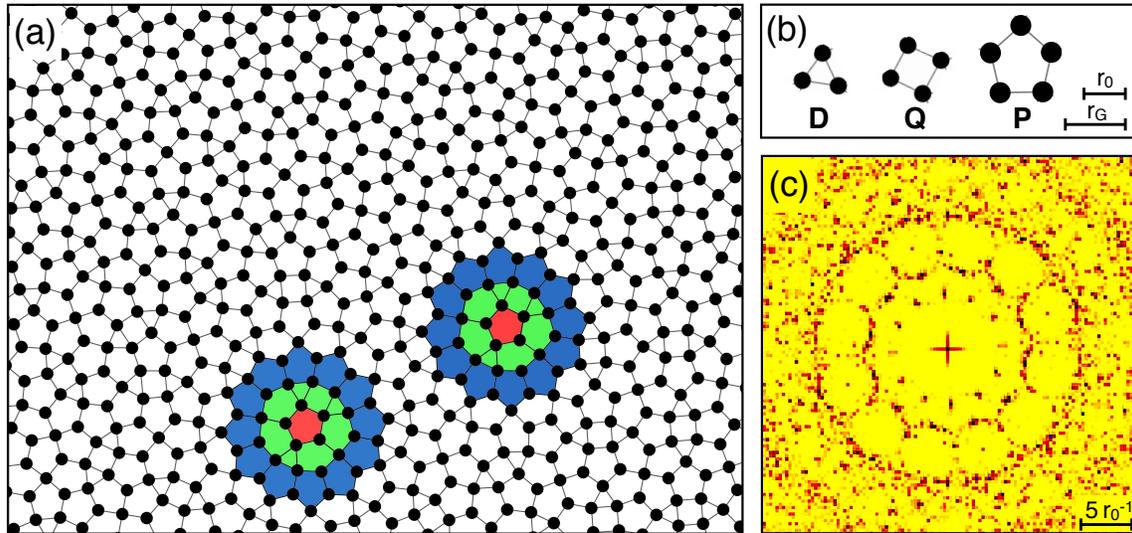


Abb. 23: Dodekagonaler Quasikristall ② ($\epsilon_G = 2.8, r_G = 1.42, \sigma_G^2 = 0.042$). (a) Ausschnitt des direkten Gitters, Einfärbungen zweier dodekagonaler Cluster. (b) Kacheln: **D**reieck, **Q**uadrat, **P**entagon. (c) Reziprokes Gitter.

7.3. Beobachtung phasonischer Anregungen

In Abschnitt 5.2 wurden besondere Anregungen in Quasikristallen vorgestellt, bei denen sich die Struktur des QK lokal ändert und gegen die strikte quasiperiodische Anordnung verstoßen wird. Dabei wechseln einzelne Teilchen auf andere oder neue Gitterplätze, so dass einzelne Kacheln ihre Kachelsorte “flippen”. Um solche Flips zu beobachten, wurden die Teilchentrajektorien der simulierten Quasikristalle bei endlichen Temperaturen unterhalb der Schmelztemperatur analysiert.

Im dekagonalen QK finden die meisten Flips an O- und U-Kacheln statt. Diese wandeln sich über den Einteilchenflip eines ihrer äußeren Teilchen in eine O- bzw. eine U-Kachel um (s. Abb. 24(a)). Abbildung 24(b) zeigt, wie aneinander liegende O- und U-Kacheln den Flip gemeinsam ausführen (vgl. rote Umkreisung in Abb. 21(a)). Die Teilchen halten sich die meiste Zeit an bestimmten Gitterplätzen auf, zwischen denen sie bei einem Flip kurzzeitig springen.

Beim dodekagonalen QK ② sind die betroffenen Teilchen hingegen beinahe ständig in einer Bewegung zwischen verschiedenen Gitterplätzen (s. Abb. 25). Dort finden die meisten Flips innerhalb der bereits erwähnten Cluster statt, die aus einer Pentagon-Kachel in der Mitte und um sie aus 4 P-, 3 D-, 1 Q-Kachel bestehen und die Symmetrie eigentlich brechen. Die Trajektorien in Abb. 25 zeigen, dass die inneren Pentagone ihre Orientierung oft in einem korrelierten Vielteilchenflip ändern. Dass jener der häufigste Flip in diesem QK ist, kommt wohl daher, dass das innere Pentagon wegen der Symmetriebrechung instabil ist, da alternative Orientierungen des Pentagons die lokale Symmetrie nicht verringern.

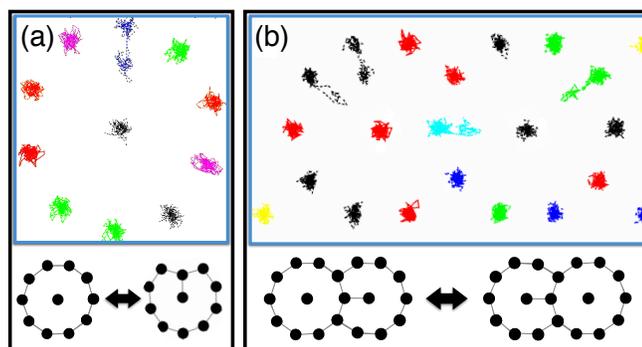


Abb. 24: Einteilchenflips im dekagonalen QK. Temperatur $T = 0.45$, Trajektorien über Zeitraum $t = 40$.

- (a) Flip bewirkt Wechsel zwischen O- und U-Kachel.
- (b) Beispiel Auswirkung auf anliegende Kacheln.

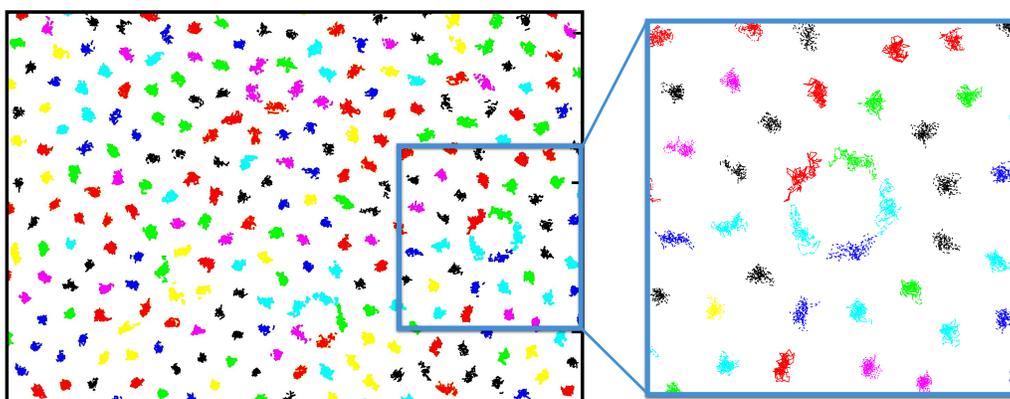


Abb. 25: Trajektorien im dodekagonalen QK ② über einen Zeitraum von $t = 40$ bei $T = 0.25$. Vergrößerte Ansicht zeigt Vielteilchenflip in einem dodekagonalen Cluster (vgl. Einfärbungen in Abb. 23 (a)).

8. Ausblick: *ab-initio* Methoden

Mit den bisher vorgestellten klassischen MD-Methoden müssen alle elektronischen Beiträge über das starre Potential $U(\mathbf{r}^N)$ in das Modell eingebracht werden. Bei *ab-initio* Methoden [46] werden die Atome zwar weiterhin mit klassischer Mechanik bewegt, die Kräfte auf sie werden allerdings durch ein veränderliches Potential bestimmt, das bei jedem Zeitschritt neu bestimmt wird. Dazu muss jeweils die Schrödinger-Gleichung des Systems von Elektronen und Ionen mit einem effektiven Verfahren wie der Dichtefunktionaltheorie [5] gelöst werden. Dies kann in der Born-Oppenheimer-Näherung (**BOMD**) geschehen: Die sich weiterhin klassisch bewegenden Kerne werden während der Lösung des elektronischen Problems als statisch angesehen, während sich die Elektronen im Vergleich quasi instantan anpassen (adiabatische Zustandsänderung).

Auf diese Weise werden allerdings nicht alle quantenmechanischen Phänomene reproduziert: Nichtadiabatische Übergänge können so beispielsweise nicht stattfinden. Sind jene von Bedeutung, können **Ehrenfest-MD** Methoden genutzt werden, bei denen die klassischen Bewegungsgleichungen der Kerne und die elektronischen Schrödinger-Gleichungen als gekoppelte Differentialgleichungen simultan numerisch gelöst werden. Gegenüber BOMD sind sie allerdings um ein zwei- bis vierfaches rechenaufwendiger [47].

Bei Car-Parrinello Methoden (**CPMD**) [48] wird die Entwicklung des elektronischen Systems über zusätzliche dynamische Variablen in einem erweiterten Lagrangian umgesetzt. Anders als bei BOMD muss so nicht bei jedem Zeitschritt eine explizite Lösung der Schrödinger-Gleichung durchgeführt werden. Stattdessen wird das elektronische System durch die Dynamik des erweiterten Lagrangian im jeweiligen Grundzustand zur aktuellen Ionenkonfiguration gehalten.

Anhang

Anhang A Wirkung des Propagators $\exp\left((a+bx)\frac{\partial}{\partial x}\right)$

Gesucht ist die Wirkung des o.g. Operators auf eine Funktion $f(x)$. Gezeigt wurden bereits die Wirkungen von $e^{a\partial_x}$ (4.17) und $e^{bx\partial_x}$ (4.18). Es wird die Schreibweise $\frac{\partial}{\partial x} \equiv \partial_x$ verwendet. Wir wenden die Trotter-Identität [12] (2.14) an:

$$e^{a\partial_x + bx\partial_x} f(x) = \lim_{P \rightarrow \infty} \left(e^{\frac{a\partial_x}{2P}} e^{\frac{bx\partial_x}{P}} e^{\frac{a\partial_x}{2P}} \right)^P f(x)$$

Für endliche Werte von P , wobei (4.17)-(4.18) genutzt werden:

$$\begin{aligned} \underline{P=1}: \quad & \left(e^{\frac{a\partial_x}{2}} e^{bx\partial_x} e^{\frac{a\partial_x}{2}} \right) f(x) = f \left[\left(x + \frac{a}{2P} \right) e^{b/P} + \frac{a}{2P} \right] \\ & = f \left[x e^{\frac{b}{P}} + a \left(\frac{e^{b/P}}{2P} + \frac{1}{2P} \right) \right] \\ \underline{P=2}: \quad & \left(e^{\frac{a\partial_x}{4}} e^{\frac{bx\partial_x}{2}} e^{\frac{a\partial_x}{4}} \right)^2 f(x) = f \left[\left(\left(x + \frac{a}{2P} \right) e^{b/P} + \frac{a}{P} \right) e^{b/P} + \frac{a}{2P} \right] \\ & = f \left[x e^{\frac{2b}{P}} + a \left(\frac{e^{2b/P}}{2P} + \frac{e^{b/P}}{P} + \frac{1}{2P} \right) \right] \\ \underline{P=3}: \quad & \left(e^{\frac{a\partial_x}{6}} e^{\frac{bx\partial_x}{3}} e^{\frac{a\partial_x}{6}} \right)^3 f(x) = f \left[\left(\left(\left(x + \frac{a}{2P} \right) e^{b/P} + \frac{a}{P} \right) e^{b/P} + \frac{a}{P} \right) e^{b/P} + \frac{a}{2P} \right] \\ & = f \left[x e^{\frac{3b}{P}} + a \left(\frac{e^{3b/P}}{2P} + \frac{e^{2b/P}}{P} + \frac{e^{b/P}}{P} + \frac{1}{2P} \right) \right] \\ \underline{P=p}: \quad & \left(e^{\frac{a\partial_x}{2p}} e^{\frac{bx\partial_x}{p}} e^{\frac{a\partial_x}{2p}} \right)^p f(x) = f \left[x e^b + a \left(-\frac{e^b}{2p} + \left(\sum_{n=0}^p \frac{e^{nb/p}}{p} \right) - \frac{1}{2p} \right) \right] \\ \underline{P \rightarrow \infty}: \quad & e^{a\partial_x + bx\partial_x} f(x) = f \left[x e^b + a \lim_{p \rightarrow \infty} \left(\sum_{n=0}^p \frac{e^{nb/p}}{p} \right) \right] \\ & = f \left[x e^b + a \left(\frac{e^b - 1}{b} \right) \right] \end{aligned}$$

Die Koordinate x wird durch den Propagator also verschoben und skaliert:

$$\exp\left((a+bx)\frac{\partial}{\partial x}\right) : \quad x \rightarrow x e^b + a \left(\frac{e^b - 1}{b} \right)$$

Für $a \rightarrow 0$ bzw. $b \rightarrow 0$ ergeben sich gerade wieder die Wirkungen der jeweiligen Propagatoren $e^{a\partial_x}$ (4.17) und $e^{bx\partial_x}$ (4.18). Die Singularität bei $b = 0$ ist eine hebbare Singularität:

$$\lim_{b \rightarrow 0} \frac{e^b - 1}{b} \stackrel{\text{L'Hospital}}{=} \lim_{b \rightarrow 0} \frac{e^b}{1} = \frac{1}{1} = 1.$$

Literatur

- [1] Frenkel, D., & Smit, B. (2002). *Understanding molecular simulation: From algorithms to applications*. San Diego: Academic Press.
- [2] Rapaport, D. C. (2004). *The art of molecular dynamics simulation*. Cambridge University Press.
- [3] Haile, J. M. (1992). *Molecular dynamics simulation: Elementary methods*. New York: Wiley.
- [4] Nolting, W. (1998). *Grundkurs Theoretische Physik 6 Statistische Physik*. Berlin: Springer.
- [5] Czycholl, G. (2000). *Theoretische Festkörperphysik: Von den klassischen Modellen zu modernen Forschungsthemen*. Braunschweig: Vieweg.
- [6] Janssen, T., Chapuis, G., & Boissieu, M. D. (2007). *Aperiodic crystals: From modulated phases to quasicrystals*. Oxford University Press.
- [7] Hairer, E., Lubich, C., & Wanner, G. (2002). *Geometric numerical integration: Structure-preserving algorithms for ordinary differential equations*. Berlin: Springer.
- [8] Laplace, P. S. (1814). *Essai philosophique sur les probabilités*. Paris: Courcier. (Übersetzung des Zitats von Höfling, O. (1994). *Physik*. Bonn: Dümmler.)
- [9] Beeman, D. (1976). Some multistep methods for use in molecular dynamics calculations. *Journal of Computational Physics*, 20(2), 130-139. doi:10.1016/0021-9991(76)90059-0
- [10] Gans, J., & Shalloway, D. (2000). Shadow mass and the relationship between velocity and momentum in symplectic numerical integration. *Physical Review E* 61(4), 4587-4592. doi:10.1103/physreve.61.4587
- [11] Tuckerman, M., Berne, B. J., & Martyna, G. J. (1992). Reversible multiple time scale molecular dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 97(3), 1990. doi:10.1063/1.463137
- [12] Trotter, H. F. (1959). On the product of semi-groups of operators. *Proceedings of the American Mathematical Society*, 10(4), 545-545. doi:10.1090/s0002-9939-1959-0108732-6
- [13] Broughton, J. Q., & Gilmer, G. H. (1983). Molecular dynamics investigation of the crystal-fluid interface. I. Bulk properties. *The Journal of Chemical Physics*, 79(10), 5095. doi:10.1063/1.445633
- [14] Einstein, A. (1905). *Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen*. Universität Zürich.
- [15] Shuichi Nosé (1984) A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble, *Molecular Physics*, 52:2, 255-268, doi: 10.1080/00268978400101201
- [16] Martyna, G. J., Klein, M. L., & Tuckerman, M. (1992). Nosé-Hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 97(4), 2635. doi:10.1063/1.463940
- [17] Søren Toxvaerd (1991) Algorithms for canonical molecular dynamics simulations, *Molecular Physics*, 72:1, 159-168, doi: 10.1080/00268979100100101

- [18] Hoover, W. G. (1985). Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Physical Review A*, 31(3), 1695-1697. doi:10.1103/physreva.31.1695
- [19] Shuichi Nosé (1986) An extension of the canonical ensemble molecular dynamics method, *Molecular Physics*, 57:1, 187-191, doi: 10.1080/00268978600100141
- [20] Martyna, G. J., Klein, M. L., & Tuckerman, M. (1992). Nosé–Hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 97(4), 2635. doi:10.1063/1.463940
- [21] Glenn J. Martyna, Mark E. Tuckerman, Douglas J. Tobias & Michael L. Klein (1996) explicit reversible integrators for extended systems dynamics, *Molecular Physics*, 87:5, 1117-1157, doi: 10.1080/00268979600100761
- [22] Berendsen, H. J., Postma, J. P., Gunsteren, W. F., Dinola, A., & Haak, J. R. (1984). Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of Chemical Physics*, 81(8), 3684. doi:10.1063/1.448118
- [23] Andersen, H. C. (1980). Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *The Journal of Chemical Physics*, 72(4), 2384. doi:10.1063/1.439486
- [24] Martyna, G. J., Tobias, D. J., & Klein, M. L. (1994). Constant pressure molecular dynamics algorithms. *The Journal of Chemical Physics*, 101(5), 4177. doi:10.1063/1.467468
- [25] Lifshitz, R. (1998). Symmetry of Quasicrystals. Retrieved September 23, 2016, from <http://www.tau.ac.il/~ronlif/symmetry.html> (Zusammenfassung aus [26])
- [26] Lifshitz, R. (1996). The symmetry of quasiperiodic crystals. *Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications*, 232(3-4), 633-647. doi:10.1016/0378-4371(96)00173-2
- [27] DiVincenzo, D. P., & Steinhardt, P. J. (1991). *Quasicrystals: The state of the art*. Singapore: World Scientific.
- [28] Shechtman, D., Blech, I., Gratias, D., & Cahn, J. W. (1984). Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry. *Physical Review Letters*, 53(20), 1951-1953. doi:10.1103/physrevlett.53.1951
- [29] Scientific Background on the Nobel Prize in Chemistry 2011. (2011). Royal Swedish Academy of Sciences. Retrieved September 7, 2016, from https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2011/advanced-chemistryprize2011.pdf
- [30] “Inductiveload” (pseudonym) (2009). Penrose Tiling (Rhombi) [digital image in public domain]. Wikimedia Commons. Retrieved September 8, 2016, from [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Penrose_Tiling_\(Rhombi\).svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Penrose_Tiling_(Rhombi).svg)
- [31] Abe, E., Yan, Y., & Pennycook, S. J. (2004). Quasicrystals as cluster aggregates. *Nature Materials*, 3(11), 759-767. doi:10.1038/nmat1244
- [32] Bindi, L., Steinhardt, P. J., Yao, N., & Lu, P. J. (2009). Natural Quasicrystals. *Science*, 324(5932), 1306-1309. doi:10.1126/science.1170827

- [33] Report of the Executive Committee for 1991. (1992, November). *Acta Crystallographica Section A*, 48(6), 928-929. doi:10.1107/S0108767392008328
- [34] Kramer, P., & Neri, R. (n.d.). On periodic and non-periodic space fillings of Em obtained by projection. *Group Theoretical Methods in Physics Lecture Notes in Physics*, 420-422. doi:10.1007/bfb0016179
- [35] Kiselev, A., Engel, M., & Trebin, H. (2012). Confirmation of the Random Tiling Hypothesis for a Decagonal Quasicrystal. *Physical Review Letters*, 109(22). doi:10.1103/physrevlett.109.225502
- [36] Elser, V. (1985). Comment on "Quasicrystals: A New Class of Ordered Structures" *Physical Review Letters*, 54(15), 1730-1730. doi:10.1103/physrevlett.54.1730
- [37] Henley, C. L. (1991). Random Tiling Models. *Series on Directions in Condensed Matter Physics Quasicrystals The State of the Art*, 429-524. doi:10.1142/9789814503532_0015
- [38] Ingersent, K. (1991). Matching Rules for Quasicrystalline Tilings. *Series on Directions in Condensed Matter Physics Quasicrystals The State of the Art*, 185-212. doi:10.1142/9789814503532_0007
- [39] Steinhardt, P. J., & Jeong, H. (1996). A simpler approach to Penrose tiling with implications for quasicrystal formation. *Nature*, 382(6590), 431-433. doi:10.1038/382431a0
- [40] Ahmed, A., & Sadus, R. J. (2009). Solid-liquid equilibria and triple points of n-6 Lennard-Jones fluids. *The Journal of Chemical Physics*, 131(17), 174504. doi:10.1063/1.3253686
- [41] Engel, M., & Trebin, H. (2007). Self-Assembly of Monatomic Complex Crystals and Quasicrystals with a Double-Well Interaction Potential. *Physical Review Letters*, 98(22). doi:10.1103/physrevlett.98.225505
- [42] Engel, M., Umezaki, M., Trebin, H., & Odagaki, T. (2010). Dynamics of particle flips in two-dimensional quasicrystals. *Physical Review B*, 82(13). doi:10.1103/physrevb.82.134206
- [43] Lu, P. J., & Steinhardt, P. J. (2007). Decagonal and Quasi-Crystalline Tilings in Medieval Islamic Architecture. *Science*, 315(5815), 1106-1110. doi:10.1126/science.1135491
- [44] Rechtsman, M., Stillinger, F., & Torquato, S. (2006). Designed interaction potentials via inverse methods for self-assembly. *Physical Review E*, 73(1). doi:10.1103/physreve.73.011406
- [45] Hafner, J. (1987). From Hamiltonians to phase diagrams: The electronic and statistical-mechanical theory of sp-bonded metals and alloys. Berlin: Springer.
- [46] Marx, D., & Hutter, J. (2009). *Ab Initio Molecular Dynamics: Theory and Implementation*. Cambridge University Press
- [47] Li, X., Tully, J. C., Schlegel, H. B., & Frisch, M. J. (2005). Ab initio Ehrenfest dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 123(8), 084106. doi:10.1063/1.2008258
- [48] Car, R., & Parrinello, M. (1985). Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory. *Physical Review Letters*, 55(22), 2471-2474. doi:10.1103/physrevlett.55.2471