

Simulation von Transporteigenschaften

Hauptseminar Moderne Simulationsmethoden in der Physik

Stefan Wolf

10. Februar 2010

Inhaltsverzeichnis

1	Thermodynamische Observablen und Molekulardynamik	3
1.1	Grundlegendes über die Thermodynamik	3
1.1.1	Was beschreibt die Thermodynamik?	3
1.1.2	Zum Gleichgewichtsbegriff in der Thermodynamik	4
1.2	Die Verbindung der Thermodynamik mit der mikroskopischen Ebene	4
1.2.1	Mittelungen über Zeit und Phasenraum, Ergodizität	5
1.2.2	Zum Temperaturbegriff in der Simulation: kinetische Temperatur	7
2	Zu den betrachteten Transportprozessen	8
2.1	Auswahl der Transportvorgänge	8
2.2	Zur Unterscheidung von thermischen und mechanischen Transportkoeffizienten	8
2.3	Makroskopische Beschreibung der Transportvorgänge	8
2.4	Mögliche Beschreibung der Transportvorgänge auf mikroskopischer Ebene	10
2.4.1	Der Selbstdiffusionskoeffizient aus der Langevingleichung für die brownische Molekularbewegung	10
2.4.2	Weitere Transportkoeffizienten aus den Green-Kubo-Beziehungen	12
2.4.3	Einsteinbeziehungen	13
3	Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtsmolekulardynamik	14
4	Zur Bestimmung der Koeffizienten aus Simulationen	15
4.1	Selbstdiffusionskoeffizient mit EMD aus der Einsteinbeziehung	15
4.2	Selbstdiffusionskoeffizient mit NEMD aus synthetischem Kraftfeld	15
4.3	Wärmeleitfähigkeit mittels inverser NEMD	17
A	Verwendete Größen	20
A.1	Fundamentalkonstanten	20
A.2	Größen zu den Koeffizientenberechnungen	20
B	Mathematik	20

1 Thermodynamische Observablen und Molekulardynamik

1.1 Grundlegendes über die Thermodynamik

Zur effizienten Beschreibung und Auswertung von Transportprozessen benötigen wir einen theoretischen und begrifflichen Rahmen. Auf makroskopischer Ebene ist die Thermodynamik hierfür ein wichtiges Werkzeug. Sie beschreibt in phänomenologischer Weise die Vorgänge in Vielteilchensystemen in einer Weise, die den Berechnungsaufwand sehr klein werden lässt, führt aber dennoch zu zutreffenden und aussagekräftigen Ergebnissen. Der Formalismus der Thermodynamik ist zudem äußerst vielseitig anwendbar und damit nicht nur aber eben auch für die Beschreibung von Transportprozessen geeignet.

Als Einstieg in die Thermodynamik zuerst einmal die Frage nach den betrachteten Größen, einige Beispiele sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Die Beziehungen zwischen diesen Größen sind nun Gegenstand der Thermodynamik, so wie zum Beispiel in der idealen Gasgleichung

$$P V = n R T \quad (1)$$

mit der Anzahl der Mole des Gases n und der Gaskonstanten $R = k_B \cdot N_A$ ¹.

Die Verknüpfungen zwischen den Größen gehen aber noch weiter, so ist zum Beispiel die Temperatur in der Thermodynamik definiert als

$$T_{\text{thermo}} = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V=\text{const.}} \quad (2)$$

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

Tabelle 1: einige thermodynamische Observablen

1.1.1 Was beschreibt die Thermodynamik?

Um die Thermodynamik als Hilfsmittel einsetzen zu können, muss überlegt werden, inwieweit die Anwendbarkeit auf unser eigentliches Vorhaben, Molekulardynamiksimulationen von Transportvorgängen und Bestimmung der entsprechenden Transportkoeffizienten aus diesen Simulationen, gegeben ist. Anders gesagt: Es stellt sich die Frage, was wir mit der Thermodynamik beschreiben und ob wir damit im Hinblick auf Molekulardynamiksimulationen etwas anfangen können.

Wie zuvor erwähnt bezieht sich die Thermodynamik sich auf makroskopische Systeme. Sie erlaubt es uns, Zustände von Vielteilchensystemen (Teilchenzahl N in der Größenordnung 10^{24}) mit wenigen Observablen – meist nicht mehr als zehn oder sogar weniger – vollständig zu beschreiben. Eine solche Beschreibung umfasst zwar alles, was der Mensch im Alltag – auch durch „makroskopische“ Messungen von entsprechender Dauer – erfahren kann und ist auch für viele technische Anwendungen ausreichend aber durch die geringe Zahl von Zustandsgrößen geht zwangsläufig Information über die einzelnen Teilchen, also Information auf der mikroskopischen Ebene, verloren. Die Thermodynamik beschreibt die „makroskopischen Auswirkungen der unsichtbaren, weggemittelten mikroskopischen Koordinaten“. [tre91]

Im Folgenden werden die von der Thermodynamik beschriebenen Zustände also *makroskopische Zustände* heißen. Mit einem solchem makroskopischen Zustand, also mit den

¹zu den Namen und Werten der verwendeten Konstanten etc. s. Tabelle 2 auf Seite 20

Zustandsgrößen, die ihn charakterisieren, sind wiederum viele Realisierungsmöglichkeiten auf mikroskopischer Ebene verträglich. Über die Orte und Impulse und gegenseitigen Wechselwirkungen der einzelnen Teilchen, sagen die thermodynamischen Zustandsgrößen aber nichts aus. Mit den selben Zustandsgrößen verträgliche *mikroskopische Realisierungsmöglichkeiten* sind mittels dieser Zustandsgrößen nicht unterscheidbar. Nur wenn ein Übergang zwischen mikroskopischen Zuständen, die mit *verschiedenen makroskopischen* Kenngrößen verträglich sind, stattfindet, wird die Veränderung von der Thermodynamik erfasst.

1.1.2 Zum Gleichgewichtsbegriff in der Thermodynamik

Damit die Beschreibung eines Systems mit dem Formalismus der Thermodynamik funktioniert, muss das System durch die thermodynamischen Kenngrößen *vollständig* beschreibbar sein. Das heißt, der Zustand darf nur von den Kenngrößen abhängen und nicht von der Vorgeschichte, also muss er unabhängig von früheren Zuständen sein, mithin *zeitunabhängig*. Mit den Worten aus [tre91]:

„Es gibt spezielle Zustände [...], genannt *Gleichgewichtszustände*, die makroskopisch vollkommen beschrieben sind durch die Angabe der inneren Energie $[E]$, des Volumens V und der Molzahlen N_1, N_2, \dots, N_r ihrer chemischen Komponenten.“

Isolierte Systeme streben solchen Gleichgewichtszuständen zu. Außerdem gibt es, da ein Gleichgewichtszustand ein makroskopischer Zustand ist, viele mikroskopische Zustände, die seinen Zustandsgrößen entsprechen. Während der Messzeit durchläuft ein System im Gleichgewicht alle diese mikroskopischen Realisierungsmöglichkeiten.

Ein System, das in der Messzeit nicht alle verträglichen mikroskopischen Zustände erreichen kann, befindet sich in einem *metastabilen* Gleichgewicht. Ein solcher metastabiler Gleichgewichtszustand kann auch von der Vorgeschichte abhängen. Das ist Fall zum Beispiel bei Gläsern der Fall, die zwar fließen und in diesem Sinne nicht in einem zeitunabhängigen, echten Gleichgewichtszustand sind, dies allerdings so langsam tun, dass in der Messzeit dadurch keine Veränderung auftritt, deshalb kann eine zeitliche begrenzte Messung einen solchen Zustand nicht zuverlässig von einem Gleichgewicht im strengen Sinn unterscheiden.

In der Praxis kann dies bedeuten, dass zur Überprüfung ob ein Gleichgewichtszustand vorliegt, eine zeitlich begrenzte Messung mit den Vorhersagen aus der thermodynamischen Betrachtung verglichen wird. Bei Übereinstimmung liegt zumindest ein metastabiles Gleichgewicht vor, man spricht von einem Gleichgewichtszustand und die thermodynamische Betrachtung ist gerechtfertigt.

Setzt man diese Argumentation fort, wird die Thermodynamik damit auch außerhalb von zeitunabhängigen Zuständen anwendbar, wenn die Änderungen auf mikroskopischer Ebene nur langsam genug von Statten gehen.

1.2 Die Verbindung der Thermodynamik mit der mikroskopischen Ebene

Da die Molekulardynamik die Bewegung einzelner Moleküle auf einer mikroskopischer Zeitskala beschreibt, die Thermodynamik sich aber auf Systeme mit vielen Teilchen während um Größenordnungen größeren Messzeiten bezieht, können die Ergebnisse nicht direkt mit

denen der Thermodynamik in Verbindung gebracht werden. Diese grundsätzliche Problem lässt sich aber durch Verwendung von zeitlichen Mittelungen oder auch durch den Einsatz der statistischen Mechanik lösen.

1.2.1 Mittelungen über Zeit und Phasenraum, Ergodizität

Man nimmt an, dass die betrachteten Systeme *ergodisch* sind, das heißt, dass in der Messzeit alle zugänglichen mikroskopischen Zustände durchlaufen werden und damit auch, dass das System in allen zugänglichen mikroskopischen Zuständen mit gleicher Wahrscheinlichkeit angetroffen wird.² In [stö05] wird die Ergodizität definiert als

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

Man nimmt auch an, dass man die makroskopisch erfahrbaren Messgrößen, also Werte aus Messungen mit auf mikroskopischer Skala groben räumlichen und, auf Grund der Messdauer, zeitlichen Auflösungen als Mittelwerte über die einzelnen angenommenen Mikrozustände auffassen kann.

Zudem fasst man in *alle* mikroskopischen Zustände, auch die nicht erreichbaren, zu einem Phasenraum zusammen. Für ein N -Teilchen-System ist dieser Phasenraum ein $6N$ -dimensionaler Raum und jeder mikroskopische Zustand ist ein Punkt $\mathbf{\Gamma}(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ darin, der eindeutig bestimmt ist durch seine Koordinaten, die Positionen und Impulse der N Teilchen. Eine kontinuierliche Änderung an den Positionen oder Impulsen einzelner Teilchen bedeutet also eine kontinuierliche Änderung der Phasenraumkoordinaten und die mikroskopische Zeitentwicklung eines Systems wird also dokumentiert durch die Phasenraumtrajektorie $\mathbf{\Gamma}(t)$.

Statt sich nun das Verhalten während der Messzeit als zeitliches Nacheinander der erreichbaren mikroskopischen Zustände vorzustellen wie in Abschnitt 1.1.2, kann man auch zu einem bestimmten Zeitpunkt die erreichbaren mikroskopischen Zustände bzw. ihre Repräsentationen im Phasenraum betrachten. Man stellt sich nun Kopien des betrachteten Systems vor, von denen sich je eine in jedem Mikrozustand befindet. Die Gesamtheit dieser Kopien nennt man ein *Ensemble* und betrachtet man alle Ensemblemitglieder, so ersetzt man ein zeitliches Nacheinander durch die Phasenraumkoordinaten durch ein räumliches Nebeneinander von Phasenraumkoordinaten und kann statt einem zeitlichen Mittelwert einen Ensemblemittelwert, also eine Mittelung über den entsprechenden Teil des Phasenraums zu einem bestimmten Zeitpunkt verwenden.

Die Ensembles werden nach den makroskopischen Zustandsgrößen bezeichnet, die den verträglichen Anteil des Phasenraums und damit eben auch die Ensembles selbst bestimmen. Häufig erwähnte und verwendete Ensembles sind zum Beispiel das *mikrokanonische Ensemble*, das mit N, V und E vorgegeben vollkommen isolierte Systeme beschreibt, das *kanonische Ensemble* mit N, V und T vorgegeben und das *großkanonische Ensemble* mit vorgegebenen μ, V und T .

Ist ein System nun nicht vollkommen isoliert, also kein N, V, E -Ensemble, so steht es in Wechselwirkung mit anderen Systemen und es kommt zu Entartungen in den Mikrozu-

²ausgehend von unterscheidbaren Teilchen \rightarrow mikroskopische Zustände diesbezüglich nicht entartet

ständen, da sowohl die unterschiedlichen Energien der einzelnen Mikrozustände als auch die den Mikrozuständen entsprechenden mikroskopischen Realisierungsmöglichkeiten der angeschlossenen Systeme mit betrachtet werden müssen. Betrachtet man ein solches nicht abgeschlossenes System, braucht man eine Verteilungsfunktion $f(\mathbf{\Gamma}, t)$ um über den Phasenraum mitteln zu können. In einem makroskopischen Gleichgewichtszustand, der ja durch die makroskopischen N, V und E vollständig beschrieben ist, wird die Verteilungsfunktion zeitunabhängig, $f(\mathbf{\Gamma})$ kann also zu einem beliebigen Zeitpunkt ausgewertet werden.

Damit haben wir nun zwei Möglichkeiten thermodynamische Größen aus Betrachtungen auf mikroskopischer Ebene zu erhalten.

Zum einen kann die mikroskopische Zeitentwicklung eines Systems nach den Gesetzen der klassischen Mechanik in einer Molekulardynamiksimulation mit ausreichender Dauer³ betrachtet werden um mit einem Zeitmittel die makroskopischen Größen zu erhalten. Hier beispielhaft für eine Messgröße B :

$$B_{\text{mess}} = \langle B \rangle_t = \langle B(\mathbf{\Gamma}(t)) \rangle_t = \lim_{t_{\text{mess}} \rightarrow \infty} \frac{1}{t_{\text{mess}}} \int_{t_0}^{t_0+t_{\text{mess}}} B(\mathbf{\Gamma}(t)) dt. \quad (3)$$

Für den Fall endlicher Messzeiten und diskreter Zeitschritte, der bei Computersimulationen zwangsläufig vorliegt, ergibt sich daraus eine Mittelung über eine Folge von Zeitschritten:

$$B_{\text{mess}} = \langle B \rangle_t = \frac{1}{s_{\text{mess}}} \sum_{s=1}^{s_{\text{mess}}} B(\mathbf{\Gamma}(s)), \quad (4)$$

wobei die Zahl s_{mess} der Zeit- bzw. Simulationsschritte s groß genug sein muss, entsprechend einer genügend großen Messzeit.

Durch die begrenzte Rechenzeit und die computerbedingten diskreten Koordinaten können aber nicht alle möglichen Mikrozustände (Kombinationen von Phasenraumkoordinaten) berücksichtigt werden. Mit der Annahme, dass das System ergodisch ist, entledigt man sich jedoch dieses Problems, da eine ergodische Trajektorie den Phasenraum abdeckt. Im Fall einer in allen Variablen diskreten Computersimulation heißt das, dass bei genügend vielen Zeitschritten nur Phasenraumpunkte von geringem statistischem Gewicht unberücksichtigt bleiben.

Zum anderen kann ein Ensemblemittel betrachtet werden. Das heißt die Größe B wird mit einer normierten Verteilungsfunktion über den gesamten Phasenraum integriert:

$$B_{\text{mess}} = \langle B \rangle_{\text{ens}} = \langle B(\mathbf{\Gamma}(\mathbf{r}, \mathbf{p})) \rangle_{\text{ens}} = \int f(\mathbf{\Gamma}(\mathbf{r}, \mathbf{p})) B(\mathbf{\Gamma}(\mathbf{r}, \mathbf{p})) d\mathbf{r}d\mathbf{p}. \quad (5)$$

Über alle möglich bzw. im Computer darstellbaren Kombinationen von Phasenraumkoordinaten zu integrieren, bzw. zu summieren scheidet auf Grund begrenzter Rechenzeit aus. Es wird deshalb versucht entsprechend der Verteilungsfunktion den relevanten Teil des Phasenraums zu untersuchen damit wiederum nur Punkte mit geringem statistischem Gewicht unberücksichtigt bleiben. Ausgehend von einer Verteilung zu Beginn kann man zum Beispiel mit Monte-Carlo-Methoden⁴ durch Variation der Koordinaten nach dem Zufallsprinzip eine

³also genügend großer Messzeit zum durchlaufen aller erreichbaren Mikrozustände

⁴wegen der großen Bedeutung von Zufallszahlen für die Methode nach einem bekannten Casino so benannt

Trajektorie durch den Phasenraum erhalten. Durch Berücksichtigung der Wahrscheinlichkeit, mit der eine bestehende Verteilung in die zufällig generierte neue Verteilung übergehen würde, versucht man sicherzustellen, dass nur Phasenraumpunkte von genügendem statistischem Gewicht betrachtet werden. Es ergibt sich wiederum ein Mittel über Simulationsschritte, das formal dem für die Molekulardynamik entspricht:

$$B_{\text{mess}} = \langle B \rangle_{\text{ens}} = \frac{1}{s_{\text{mess}}} \sum_{s=1}^{s_{\text{mess}}} B(\Gamma(s)), \quad (6)$$

Der handwerkliche Unterschied zum vorigen Mittel besteht bei der Simulation lediglich in der Methode mit der die Phasenraumtrajektorie erhalten wird. Begründung und Interpretation der Mittelungen sind natürlich – auch auf Grund der Beschränkung der Monte-Carlo-Simulationen auf den Konfigurationsraum – verschieden.

1.2.2 Zum Temperaturbegriff in der Simulation: kinetische Temperatur

Die Temperatur wie sie in der Thermodynamik definiert ist, vgl. (2)

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

kann so zumindest nicht direkt aus einer Molekulardynamiksimulation erhalten werden.

Die Verteilung der inneren Energie auf die Freiheitsgrade eines Systems wird durch den Gleichverteilungssatz beschrieben. Dieser geht von harmonischen Schwingungen, also quadratischen Beiträgen der Koordinaten zur Energie aus. Der Gleichverteilungssatz besagt:

„Bei genügend hoher Temperatur trägt jeder quadratische Term in der Energie mit $\frac{1}{2}k_B T$ zur inneren Energie ... bei.“ [tre91]

Genügend hohe Temperatur bedeutet hier, dass die Energieunterschiede zwischen den quantenmechanisch erlaubten Niveaus klein gegenüber $k_B T$ sein müssen. Da pro Translations- und Rotationsfreiheitsgrad ein, für jeden Schwingungsfreiheitsgrad hingegen zwei quadratische Terme in die Energie eingehen, ist die innere Energie auf die Freiheitsgrade entsprechend verteilt.

Mit dem Gleichverteilungssatz kann man nun eine instantane *kinetische Temperatur* definieren. Im einatomigen Fall mit 3 Translationsfreiheitsgraden f je Atom, in dem der Gleichverteilungssatz für die mittlere Teilchenenergie $\bar{W} = f/2 k_B T = 3/2 k_B T$ ergibt, erhalten wir für die kinetische Temperatur

$$\mathcal{T} = \frac{2 \mathcal{K}}{3Nk_B} \quad (7)$$

In der Mittelung über alle Teilchen erhalten wir aus der kinetischen Temperatur wieder die Temperatur $T = \langle \mathcal{T} \rangle$, die zuvor in den Gleichverteilungssatz einging.

2 Zu den betrachteten Transportprozessen

2.1 Auswahl der Transportvorgänge

Es sollen im Folgenden drei verschiedene Transportvorgänge näher betrachtet werden. Diese sind im Einzelnen:

1. die Diffusion als Teilchentransport
2. die Scherviskosität als Impulstransport senkrecht zur angreifenden Kraft
3. die Wärmeleitung als Energietransport

Insbesondere sollen auf zu den Transportvorgängen gehörende Transportkoeffizienten Bezug genommen werden.

Die genannten wie auch andere Transportvorgänge lassen sich in verschiedenen Darstellungen betrachten. Grundsätzlich unterscheidet man auch zwischen zwei verschiedenen Arten von Transportkoeffizienten, nämlich thermischen und mechanischen. Welche Art von Transportkoeffizient betrachtet wird hängt von der betrachteten Situation ab.

2.2 Zur Unterscheidung von thermischen und mechanischen Transportkoeffizienten

Thermische Transportkoeffizienten beziehen sich auf Transportvorgänge in Systemen, die auf makroskopischer Ebene durch Randbedingungen aus dem Gleichgewicht gebracht werden und in denen ein Transportvorgang stattfindet, der die Auswirkungen dieser Randbedingungen auszugleichen sucht. Beispiele sind Diffusion gegen einen Dichtegradienten oder Wärmeleitung gegen einen Temperaturgradienten.

Im Gegensatz dazu beziehen sich *mechanische Transportkoeffizienten* auf Systeme, die durch auf mikroskopischer Ebene durch (mechanische) Kraftfelder, die explizit in den Bewegungsgleichungen auftreten, aus dem Gleichgewicht gebracht werden. Hier sind die Transportvorgänge durch die Kraftfelder bedingt, die direkt auf die einzelnen Teilchen wirken. Ein Beispiel ist die elektrische Leitfähigkeit im Zusammenhang mit einem elektrischen Feld.

2.3 Makroskopische Beschreibung der Transportvorgänge

Diffusion

In der makroskopischen Beschreibung ist die Diffusion der Transport von Masse gegen einen Dichtegradienten, also aus einem Gebiet mit höherer Massenkonzentration in ein Gebiet mit geringerer Massenkonzentration.

Veranschaulicht wird die Diffusion in Abbildung 1⁵ für den Fall des Konzentrationsausgleichs zwischen zwei ursprünglich getrennten Teilchensorten.

⁵Bildquelle: http://www.matsceng.ohio-state.edu/mse205/lectures/chapter5/chap5_slide2.gif, bearbeitet

Die mathematische Beschreibung auf makroskopischer Ebene erfolgt durch das *ficksche Gesetz*, das Teilchenfluss und Dichtegradient in Beziehung setzt:

$$\mathbf{j} = -D \cdot \nabla n \quad (8)$$

mit der Teilchenstromdichte \mathbf{j} , der Teilchendichte n und dem Diffusionskoeffizienten D .

Mit dem Bezug auf den Dichtegradienten und damit auf makroskopische Änderungen der makroskopischen Größe Teilchendichte beschreibt das *ficksche Gesetz* eine makroskopische Nichtgleichgewichtssituation.

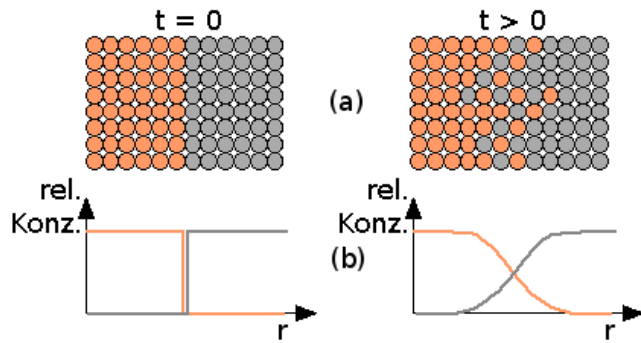


Abbildung 1: Zur Diffusion: a) Verteilung der Teilchen; b) Konzentrationsprofile

Scherviskosität

Die Scherviskosität ist auf makroskopischer Ebene Impulstransport gegen einen Impulsgradienten. Der Impuls ist hier allerdings senkrecht zum Impulsgradienten gerichtet, deshalb auch die Bezeichnung *Scherviskosität*. Eine Veranschaulichung der Scherviskosität findet sich in Abbildung 2.⁶ Zu sehen sind eine feste und eine bewegte Fläche zwischen denen sich eine laminare Flüssigkeit befindet, in der sich ein Impuls- bzw. Geschwindigkeitsgradient ausgebildet hat. Gut zu erkennen ist, dass der Impuls der bewegten Fläche und der Geschwindigkeitsgradient senkrecht zueinander orientiert sind.

Eine mathematische Beschreibung kann durch eine Umformung aus dem *newtonschen Reibungsgesetz* erhalten werden: Aus

$$F_{R,x} = \eta A \frac{\partial v_x}{\partial y} \quad (9)$$

mit der Reibungskraft $F_{R,x}$, der Scherviskosität η und der Fläche A wird

$$j_{p_{x,y}} = \eta \frac{\partial v_x}{\partial y} \quad (10)$$

mit der y -Komponente der Stromdichte der x -Komponente des Impulses $j_{p_{x,y}}$.

Wegen des Bezugs auf den Geschwindigkeitsgradienten ist diese Darstellung der Scherviskosität die Beschreibung einer makroskopischen Nichtgleichgewichtssituation.

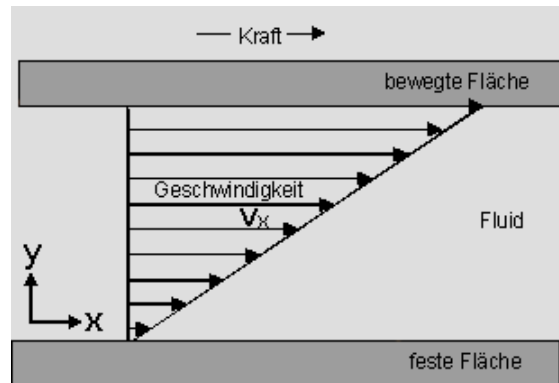


Abbildung 2: Zur Scherviskosität

⁶Bildquelle: <http://www.chemgapedia.de/vsengine/media/vsc/de/ch/13/pc/praktikum1/viskositatet/images/abb1.gif>, bearbeitet

Wärmeleitung

Die Wärmeleitung ist der Energietransport durch Stöße zwischen benachbarten Teilchen, im Gegensatz zu einem ruhenden Medium kommt in einem bewegten Medium noch Energietransport durch Konvektion zu den Stoßprozessen.

In Abbildung 3 ist schematisch Wärmeleitung von einem Bereich hoher Temperatur in einen Bereich niedrigerer Temperatur durch zwei Schichten verschiedener Wärmeleitfähigkeiten $\lambda_1 < \lambda_2$ mit dem dazugehörigen Temperaturprofil dargestellt. In den äußeren Bereichen (hell und dunkel) ist jeweils eine Temperatur vorgegeben und der Temperaturverlauf in den wärmeleitenden Schichten stellt sich entsprechend ein.

Mathematisch beschrieben wird die makroskopische Darstellung des Wärmetransports durch das *Fouriergesetz*

$$\mathbf{j}_Q = -\lambda \nabla T \quad (11)$$

mit der Wärmestromdichte \mathbf{j}_Q , dem Temperaturgradienten ∇T und der Wärmeleitfähigkeit λ .

Der Bezug auf den Temperaturgradienten, also eine makroskopische Änderung der makroskopischen Größe Temperatur, ist diese Darstellung der Wärmeleitung die Beschreibung einer makroskopischen Nichtgleichgewichtssituation.

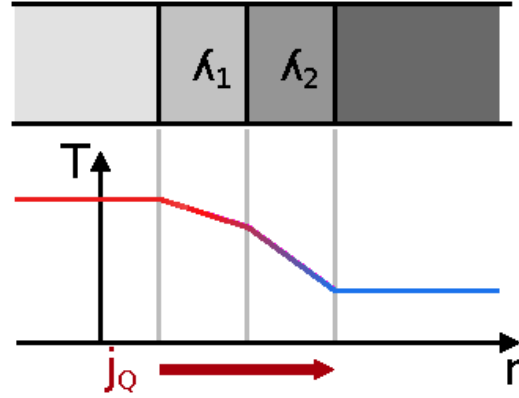


Abbildung 3: Zur Wärmeleitung

2.4 Mögliche Beschreibung der Transportvorgänge auf mikroskopischer Ebene

Mit den Green-Kubo-Beziehungen lassen sich Transportkoeffizienten, die eigentlich in linearen Nichtgleichgewichtsmaterialgesetzen auftreten, aus den Gleichgewichtsfuktuationen der entsprechenden Ströme ermitteln. Man beschränkt sich in diesem Zusammenhang auf die Betrachtung kleiner Auslenkungen aus dem Gleichgewicht um im Bereich einer *linearen* Antwort des Systems zu bleiben. In [eva90, Kap. 4.3] wird die Annahme, dass eben der Zusammenhang zwischen Gleichgewichtsfuktuationen und Nichtgleichgewichtstransportkoeffizienten besteht, die *Onsagerhypothese*, anschaulich damit begründet, dass man bei der Betrachtung eines Gleichgewichtssystems über einen Zeitraum von der Größenordnung der Relaxationszeit des Systems nicht zwischen dem letzten Stadium einer Relaxation ⁷ ins Gleichgewicht und den Gleichgewichtsfuktuationen unterscheiden kann.

2.4.1 Der Selbstdiffusionskoeffizient aus der Langevingleichung für die brownische Molekularbewegung

[eva90] folgend soll hier für den Fall des Selbstdiffusionskoeffizienten die Bestimmung eines Transportkoeffizienten aus Gleichgewichtsfuktuationen genauer betrachtet werden.

⁷also der Relaxation kommend von einer geringen Auslenkung aus dem Gleichgewicht, entsprechend der Beschränkung auf die lineare Antwort des Systems

Die brownische Molekularbewegung, also die zufällige Bewegung kleiner Teilchen in einem Lösungsmittel, das aus noch deutlich kleineren Teilchen besteht, wird modellhaft beschrieben indem die Beschleunigung des Teilchens als Summe zweier Beiträge aufgefasst wird. Der erste Beitrag kommt von der Reibungskraft, die zur Geschwindigkeit proportional und ihr entgegen gerichtet ist und der zweite von einer Zufallskraft, die von der thermische Bewegung der Lösungsmittelmoleküle herrührt.

Die Langevingleichung für die brownische Molekularbewegung lautet:

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\zeta \mathbf{v} + \frac{1}{m} \mathbf{F}_Z \quad (12)$$

mit dem Reibungskoeffizienten $\zeta = 6\pi\eta d/m$, der Zufallskraft \mathbf{F}_Z , Teilchendurchmesser und -masse d, m und der Scherviskosität η . Das die Gleichgewichtsfluktuationen unter Einbeziehung der Scherviskosität also eines Nichtgleichgewichtstransportkoeffizienten beschrieben werden kann, ergibt sich eben aus der zuvor erwähnten Onsagerhypothese. Der Zufall in der Zufallskraft bedeutet, dass die Zufallskraft und die Geschwindigkeit nicht korreliert sind, also dass gilt $\langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{F}_Z(t) \rangle = 0, \forall t$.⁸

Die Reibungskraft auf ein sich bewegendes Teilchen in eine Flüssigkeit ebbt nach einer Änderung der Bewegung ab, sie ist abhängig von der Vorgeschichte. Um die Reibungskraft auf eine ihren Bewegungszustand häufig ändernde Kugel in einer Flüssigkeit besser zu beschreiben, wird der entsprechende Term verallgemeinert und die verallgemeinerte Langevingleichung lautet nun:

$$\frac{d\mathbf{v}(t)}{dt} = - \int_0^t \zeta(t-t') \mathbf{v}(t') dt' + \mathbf{F}_Z(t) . \quad (13)$$

Wird (13) mit dem komplex Konjugierten von $\mathbf{v}(0)$ – bei reellen Geschwindigkeiten also eben $\mathbf{v}(0)$ – multipliziert und anschließend über das kanonische Ensemble gemittelt, verschwindet der Term mit der Zufallskraft und es bleibt die Gleichung

$$\frac{d\langle \mathbf{v}(t)\mathbf{v}(0) \rangle}{dt} = - \int_0^t \zeta(t-t') \langle \mathbf{v}(t')\mathbf{v}(0) \rangle dt' , \quad (14)$$

in der Gleichgewichtsautokorrelationsfunktion der Geschwindigkeit $\frac{1}{3}\langle \mathbf{v}(t)\mathbf{v}(0) \rangle$ auftritt. Zur Vereinfachung kann man $\mathcal{V}(t) = \frac{1}{3}\langle \mathbf{v}(t)\mathbf{v}(0) \rangle$ als Bezeichnung für die Geschwindigkeitsautokorrelation einführen. Der Faktor $\frac{1}{3}$ rührt von der Isotropie des Ensemblemittels her.

Aus der Laplacetransformation von (14) erhält man

$$\tilde{\mathcal{V}}(s) = \frac{\mathcal{V}(0)}{s + \tilde{\zeta}(s)} . \quad (15)$$

Unter Verwendung von

$$\frac{d^2\mathcal{V}}{dt^2} = \frac{1}{3} \frac{d^2\langle \mathbf{v}(t)\mathbf{v}(0) \rangle}{dt^2} = -\frac{1}{3} \langle \mathbf{a}(t)\mathbf{a}(0) \rangle = -\mathcal{A} \quad (16)$$

mit der Beschleunigung $\mathbf{a}(t) = d\mathbf{v}/dt$ und der entsprechenden Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion \mathcal{A} , lässt sich mit der Laplacetransformierten von $-\mathcal{A}$ (15) nach $\tilde{\zeta}(s)$ auflösen

⁸Die hier mit $\langle \dots \rangle$ abgekürzte Gleichgewichtszeitkorrelationsfunktion weiter auszuschreiben unterbleibt hier um keinen Exkurs zur Liouvillegleichung und zum Liouvilleoperator unternehmen zu müssen.

und man erhält:

$$\tilde{\zeta}(s) = \frac{\tilde{A}(s)}{\tilde{\mathcal{V}}(0) - \frac{1}{s}\tilde{A}(s)} = \frac{\tilde{\mathcal{F}}(s)}{m k_B T - \frac{1}{s}\tilde{\mathcal{F}}(s)} \quad (17)$$

mit der Gleichgewichtsautokorrelationsfunktion der Gesamtkraft $\mathcal{F}(t) = \frac{1}{3}\langle \mathbf{F}(0)\mathbf{F}(t) \rangle$ und ihrer Laplacetransformierten $\tilde{\mathcal{F}}(s) = \frac{1}{3}\langle \mathbf{F}(0)\tilde{\mathbf{F}}(s) \rangle$. Der Faktor $\frac{1}{3}$ kommt aus der Isotropie des Ensemblemittels $\langle \dots \rangle$. Des Weiteren ging $\mathcal{V}(0) = k_B T/m$ in die zweite Gleichheit ein.

Für verschwindende Kraft, wird aus (17)

$$\tilde{\zeta}(s) = \frac{1}{3m k_B T} \int_0^\infty e^{-st} \langle \mathbf{F}(t)\mathbf{F}(0) \rangle \quad (18)$$

Mit $\mathcal{V}(0) = k_B T/m$ lässt sich nun aus (15) eine Beziehung zwischen \mathcal{V} und $\tilde{\zeta}(s)$:

$$\tilde{\mathcal{V}}(s) = \frac{k_B T}{m \tilde{\zeta}(s)}, \quad (19)$$

was wegen $\tilde{\mathcal{V}}(0) = \int_0^\infty e^{-0t} \langle \mathbf{v}(t)\mathbf{v}(0) \rangle$ für den Selbstdiffusionskoeffizienten D heißt, dass

$$D \equiv \frac{k_B T}{m \tilde{\zeta}(0)} = \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t \frac{1}{3} \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle dt. \quad (20)$$

Die Zusammenhänge zwischen D, ζ und $\langle \mathbf{v}(t)\mathbf{v}(0) \rangle$ bieten auch eine Möglichkeit die Scherviskosität bei gleichbleibender Kraft, die ja in ζ eingegangen war, zu ermitteln.

Haven-Verhältnis

Zu beachten ist, dass der Selbstdiffusionskoeffizient D aus obiger Betrachtung der brownischen Bewegung im Gleichgewicht nicht identisch mit dem Diffusionskoeffizienten D im fickischen Gesetz ist. Die Koeffizienten verschiedener Arten von Diffusion sind selbst Gegenstand von Veröffentlichungen⁹

Das Verhältnis des Indikatordiffusionskoeffizienten (engl. tracer diffusivity), bezeichnet mit D_T und des Selbstdiffusionskoeffizienten (engl. diffusivity), der mit der Leitfähigkeit zusammenhängt und mit D_σ bezeichnet wird, heißt *Haven-Verhältnis* (engl. Haven ratio) und ist bei der Betrachtung von Diffusionsprozessen von Interesse.

2.4.2 Weitere Transportkoeffizienten aus den Green-Kubo-Beziehungen

Mit den Green-Kubo-Beziehungen lassen sich auch Beziehungen zwischen anderen Transportkoeffizienten und Gleichgewichtsfuktuationen der entsprechenden Ströme herstellen und entsprechende Ausdrücke mit Autokorrelationsfunktionen finden. Hier noch die Ausdrücke für die Scherviskosität und die Wärmeleitung.

Scherviskosität

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty \langle P_{xy}(t) \cdot P_{xy}(0) \rangle dt \quad (21)$$

mit Komponenten des Drucktensors $\underline{\mathbf{P}}$

⁹ vgl. z.B. [mes83], [imr07]

Wärmeleitfähigkeit

$$\lambda = \frac{V}{3k_B T^2} \int_0^\infty \langle \mathbf{J}_Q(t) \cdot \mathbf{J}_Q(0) \rangle dt \quad (22)$$

mit dem Wärmestromvektor \mathbf{J}_Q

2.4.3 Einsteinbeziehungen

Es gibt gleichwertige Beziehungen ohne Autokorrelationsfunktionen, die beiden Darstellungen können ineinander überführt werden. Dies soll hier nach [eva90] nur am Beispiel der Selbstdiffusion gezeigt werden:

$$\begin{aligned} D &= \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^\infty \frac{1}{3} \langle \mathbf{v}(0) \mathbf{v}(t') \rangle dt' = \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^\infty \frac{1}{3} \langle \mathbf{v}(t) \mathbf{v}(t') \rangle dt' \\ &= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{3} \langle \mathbf{v}(t) \Delta \mathbf{r}(t) \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6} \frac{d}{dt} \langle \Delta \mathbf{r}(t)^2 \rangle \end{aligned} \quad (23)$$

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

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle \Delta \mathbf{r}(t)^2 \rangle . \quad (24)$$

Die Beziehung (24) heißt Einsteinbeziehung. Mit dem Ausdruck in Abhängigkeit von Δr kann man also durch Beobachten der Entfernung von Teilchen von ihrem Ursprungsort im Zuge der brownischen Bewegung den Selbstdiffusionskoeffizienten erhalten aber auch, wie in Abschnitt 2.4.1 erwähnt, die Scherviskosität für verschwindende Frequenz, bzw. gleichbleibende Kraft.

3 Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtsmolekulardynamik

Nachdem in Abschnitt 1.1.2 der Gleichgewichtsbegriff in der Thermodynamik Gegenstand der Betrachtung war, soll hier nun auf die Begrifflichkeiten „Gleichgewichtsmolekulardynamik“ und „Nichtgleichgewichtsmolekulardynamik“ eingegangen werden. In diesem Abschnitt soll die Bedeutung der beiden Griffe klar werden, bzw. wofür sie verwendet werden und auch was den Unterschiede zwischen Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtsmolekulardynamik ausmacht.

Eine sinnvolle Definition der Begriffe konnte ich in der Literatur nicht finden, in [all87, Kap. 8] findet sich immerhin ein Kriterium zur Abgrenzung von Gleichgewichtsmolekulardynamiksituationen von Nichtgleichgewichtsmolekulardynamiksituationen: die Abwesenheit thermodynamischer Ströme. Wenn die Bedingungen im simulierten System und die Anbindungen an äußere Systeme keine thermodynamischen Ströme verursachen, liegt nach [all87] eine Gleichgewichtsmolekulardynamiksituation vor. Die Bezeichnungen sind sicherlich nicht optimal, insbesondere „Gleichgewichtsmolekulardynamik“ ist ein potentiell verwirrender Begriff, da solche Simulationen auch kleine Auslenkungen aus dem Gleichgewicht beschreiben können. Die Bezeichnung „Gleichgewichtsmolekulardynamik“ ist mehr in Abgrenzung zum Begriff „Nichtgleichgewichtsmolekulardynamik“ zu verstehen. Dieser wiederum wurde geprägt, da hier echte, wenn auch teils synthetische, Nichtgleichgewichtssituationen simuliert werden können. In diesen kommt man ohne Gleichgewichtskorrelationsfunktionen aus. Dass diese Bezeichnungen dem Uneingeweihten Verständnisprobleme bereiten können, ist auch schon eine Weile bekannt.¹⁰

Das heißt, es handelt sich um eine Gleichgewichtsmolekulardynamiksimulation, wenn keine makroskopischen Transportvorgänge ablaufen. Zudem entwickeln sich die Systeme in Gleichgewichtsmolekulardynamiksimulationen zumindest zum Gleichgewicht hin.

In Nichtgleichgewichtsmolekulardynamiksimulationen sind dagegen auch Eingriffe direkt in die Bewegungsgleichungen über Kraftfelder möglich, die das System daran hindern einen Gleichgewichtszustand zu gelangen. Durch größere Auslenkungen aus dem Gleichgewicht als bei Gleichgewichtsfuktuationen kann das Signalrauschverhältnis deutlich verbessert werden.

Bei der Untersuchung von stationären Nichtgleichgewichtszuständen werden außerdem Probleme mit dem großen Einfluss von Rauschen auf die Integrale der Korrelationsfunktionen für große Zeiten vermieden.

Durch die Möglichkeit makroskopische Transportvorgänge zu simulieren wird es außerdem möglich Situationen, die eher tatsächlichen Experimenten beispielsweise zur Bestimmung von Transportkoeffizienten entsprechen, zu simulieren.

¹⁰vgl. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 27, S. 319-348, 1976

4 Zur Bestimmung der Koeffizienten aus Simulationen

4.1 Selbstdiffusionskoeffizient mit EMD aus der Einsteinbeziehung

In [rap95, Kap. 5] findet sich ein Berechnungsschema für den Selbstdiffusionskoeffizienten aus der Einsteinbeziehung. Um den Programmcodeanteil erleichtert lässt es sich in etwa so zusammenfassen:

1. Ein System wählen, z.B. eine Lennard-Jones-Flüssigkeit mit periodischen Randbedingungen, und es mit entsprechenden Anfangsbedingungen versehen: Orte, an denen sich die Teilchen zu Beginn aufhalten und Anfangsgeschwindigkeiten für die Teilchen entsprechend der gewählten Geschwindigkeitsverteilung.
2. Das System relaxieren lassen, also abwarten bis sich für die Zustandsgrößen asymptotisches Verhalten zeigt und sich das System im Gleichgewicht befindet.
3. Die Messung beginnen. Dazu nimmt man die Aufenthaltsorte der Teilchen als die neuen Anfangsorte und beobachtet die Änderung der Orte.
 - So sind mit einem Satz Teilchen mehrere unabhängige zeitlich versetzte (und zeitlich überlappende) Messungen möglich, es können immer wieder die Aufenthaltsorte einzelner Teilchen als Anfangsorte für neue Messungen angenommen werden.
 - Nun müssen ausreichend viele Zeitschritte abgewartet werden, ursprünglich war man ja von $\lim_{t \rightarrow \infty}$ ausgegangen und hat sich der Annahme, dass Δr für große t linear in t sei, bedient.
 - Die Endabstände der Teilchen der Messung von ihren Anfangsorten müssen für die Messung berechnet werden.
4. Abwarten bis die gewünschte Zahl von Messungen abgeschlossen ist und über diese mitteln.
5. Zu guter Letzt den gemittelten Abstand $\Delta r(t)$ und die Dauer einer Messung t in die Einsteinbeziehung einsetzen und den Selbstdiffusionskoeffizienten berechnen.

4.2 Selbstdiffusionskoeffizient mit NEMD aus synthetischem Kraftfeld

In [eva90, Kap. 6.2] wird eine Möglichkeit zur Bestimmung des Selbstdiffusionskoeffizienten mit einem synthetische Kraftfeld beschrieben. Die beschriebene Methode ist im Grunde nichts anderes als die Verwendung der in Abschnitt 2.4.1 begründeten Beziehung zwischen dem Selbstdiffusionskoeffizienten D und der Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion $\langle \mathbf{v}(t) \mathbf{v}(0) \rangle$. Der wesentliche Unterschied besteht zwischen den betrachteten Situationen. Während in Abschnitt 2.4.1 Gleichgewichtssituationen betrachtet wurden, wird hier eine Nichtgleichgewichtssituation beschrieben, in der ein homogenes synthetisches Kraftfeld in die Bewegungsgleichungen eingeht.

Das Vorgehen zur Bestimmung des Selbstdiffusionskoeffizienten ist wie folgt:

1. Teilchen mit einer *Farbladung* $c_i = \pm 1$ annehmen, die ähnlich einer elektrischen Ladung das Angreifen des Kraftfelds ermöglicht.

2. Ein auf eben diese Farbladungen wirkendes *synthetisches Kraftfeld* an legen.
3. Den resultierenden *Teilchenstrom* betrachten.
4. Die Messungen für verschiedene Kraftfelder wiederholen und den Selbstdiffusionskoeffizienten aus dem *Grenzfall verschwindenden Kraftfelds* ermitteln.

Das Kraftfeld und seine Wirkung auf die Teilchen soll hier noch etwas genauer betrachtet werden. Kraft und Teilchenströme werden nur in x -Richtung betrachtet und Mittelungen sind als kanonische Ensemblemittel aufzufassen. Der Einfachheit halber gehen wir von einer geraden Zahl N von Teilchen aus. Ausgangspunkt ist ein Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \sum_{i=1}^N c_i x_i F(t) \quad (25)$$

der die Antwort des Systems auf das Kraftfeld in Beziehung zu der Einteilchengeschwindigkeitsautokorrelationsfunktion $\int_0^\infty \langle v_{xi}(t)v_{xi}(0) \rangle dt$ setzt.

Die Kraft auf die Teilchen bewirkt auf Grund der gegensätzlichen Vorzeichen der Koeffizienten c_i für gerade und ungerade i , dass jeweils die Hälfte der Teilchen in $+x$ - bzw. $-x$ -Richtung beschleunigt wird. Die zu betrachtende Größe ist nun die *Teilchenstromdichte*

$$J_x = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N c_i \dot{x}_i \quad (26)$$

Damit erhalten wir eine Dissipationsfunktion für das System

$$\dot{H}_0^{\text{ad}} = F(t) \sum_{i=1}^N c_i v_{xi} = F(t) J_x V \quad (27)$$

Aus der lineare-Antwort-Theorie kommt nach [eva90, Kap. 5.1 & 5.3] für die Teilchenstromdichte

$$\langle J_x(t) \rangle = \frac{V}{k_B T} \int_0^t \langle J_x(t-s) J_x(0) \rangle_0 F(s) ds \quad (28)$$

wobei sich das Mittel $\langle \dots \rangle_0$ auf feldfreies Gleichgewicht bezieht. Das heißt ohne das Kraftfeld wären wir wieder bei der Situation aus Abschnitt 2.4.1.

Die Verbindung zwischen den Autokorrelationsfunktionen von Teilchenstromdichte und Teilchengeschwindigkeit ist

$$\langle J_x(t) J_x(0) \rangle = \frac{1}{V^2} \sum_{i,j}^N c_i c_j \langle v_{xi}(t) v_{xj}(0) \rangle \stackrel{i=j}{=} \frac{N}{V^2} \langle v_x(t) v_x(0) \rangle \quad (29)$$

Die Bedingung $i = j$ rührt daher, dass durch die endliche Ausbreitungsgeschwindigkeit der Wechselwirkung zwischen den Teilchen im thermodynamischen Grenzfall der geringe Bruchteil der Teilchen, die miteinander wechselwirken können, verschwindet.

Zusammen mit der Green-Kubo-Beziehung für den Selbstdiffusionskoeffizienten, auf die x -Richtung eingeschränkt $D = \int_0^\infty \langle v_{xi}(t) v_{xi}(0) \rangle dt$, ergibt sich somit für den Selbstdiffusionskoeffizienten

$$D = \frac{k_B T}{\rho} \lim_{t \rightarrow \infty} \lim_{F \rightarrow 0} \frac{\langle J_x(t) \rangle}{F} \quad (30)$$

mit der Massendichte ρ . Für den Fall, dass der Gesamtimpuls des Systems in der Simulation erhalten bleibt, also es nur noch $N - 1$ unabhängige Teilchengeschwindigkeiten v_{xi} gibt, kommt wegen der Korrelation der Teilchengeschwindigkeiten ein Faktor $\frac{N-1}{N}$ hinzu.

Um also den Selbstdiffusionskoeffizienten zu ermitteln müssen Simulationen mit verschiedenen starken Kraftfelder durchgeführt werden und der Grenzwert der Verhältnisses von Teilchenstromdichte zu Kraftfeldstärke für verschwindendes Kraftfeld und unendliche Dauer betrachtet werden, durch Extrapolation. Die Reihenfolge der Grenzwerte ist in diesem Fall wichtig, da für nicht verschwindende Kräfte der Grenzwert in der Zeit nicht funktionieren würde.

4.3 Wärmeleitzahl mittels inverser NEMD

Um Transportvorgänge ohne synthetische Kraftfelder oder inhomogene Randbedingungen zu simulieren, kann man das übliche Vorgehen in den Simulationen auch herumdrehen. In [mül97] wird eine Möglichkeit zur Bestimmung der Wärmeleitzahl mit der sogenannten *inversen NEMD* vorgeschlagen.

Hier ist der Ausgangspunkt der Ausdruck für die Wärmeleitzahl aus dem Fouriersgesetz, wiederum eingeschränkt auf die x -Richtung

$$\lambda = \lim_{t \rightarrow \infty} \lim_{\frac{\partial T}{\partial x} \rightarrow 0} \frac{\langle J_{Qx}(t) \rangle}{\langle \partial T / \partial x \rangle} \quad (31)$$

vgl. (11) in Abschnitt ???. In einem realen Experiment oder einer Simulation wäre das übliche Vorgehen nun einen Temperaturgradienten anzulegen und den Wärmestrom zu betrachten. In der inversen NEMD ist das Vorgehen nun eben umgekehrt, in [mül97] war es wie folgt:

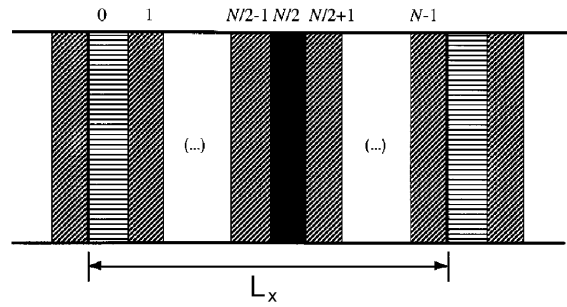


Abbildung 4: Zur Unterteilung des Simulationsgebiets in Schichten. [mül97], bearbeitet

1. Das Simulationsgebiet in x -Richtung in $N - 1$ Schichten unterteilen wie in Abbildung 4 gezeigt.
2. Statt eines Temperaturgradienten wird nun ein synthetischer Wärmefluss durch Austausch von Teilchengeschwindigkeiten angelegt. Das heißt in diesem Fall, das langsamste Teilchen aus der (warmen) Schicht in der Mitte des Simulationsgebiets ($N/2$) wird mit dem schnellstem aus der (kalten) Schicht am Rand (0) vertauscht. So wird die Temperatur in der warmen Schicht erhöht und die kalten Schicht erniedrigt.
Durch die Kenntnis der Geschwindigkeitsdifferenz und damit der Differenz der kinetischen Energien der Teilchen ist die so transportierte Wärmemenge genau bekannt.
3. Die Ausbildung eines stationären Zustands abwarten. Die sich einstellende Wärmestromdichte muss im stationären Zustand natürlich genau der für r Vertauschungen

pro Δt ermittelten Energiemenge, die durch die Vertauschungen transportiert wird, entsprechen.

$$J_{Qx} = \frac{1}{2\Delta t} \frac{m/2}{L_y L_z} \sum_{i=1}^r (v_{\text{warm}}^2 - v_{\text{kalt}}^2) = \lambda \left\langle \frac{\partial T}{\partial x} \right\rangle \quad (32)$$

mit den Abmessungen des Simulationsgebiets in y - und z -Richtung L_y und L_z . Der Faktor $\frac{1}{2}$ kommt von den zwei mögliche Richtungen für den Abfluss der Wärme zu den zwei benachbarte kalte Platten. Der gemittelte Temperaturgradient $\frac{\partial T}{\partial x}$ wird aus den für die einzelnen Schichten ermittelten Temperaturen erhalten.

4. Aus (32) lässt sich nun die Wärmeleitzahl λ erhalten:

$$\lambda = \frac{J_{Qx}}{\langle \partial T / \partial x \rangle} \quad (33)$$

Nach [mül97] liegen die Vorteile der inversen Nichtgleichgewichtsmolekulardynamik darin, dass sie

- einfach zu implementieren ist,
- keine Wärmewände oder ähnliches im System benötigt, die die Eigenschaften beeinflussen und das System inhomogen machen,
- den Temperaturgradient misst, der weniger schwankt und schneller konvergiert als die Wärmestromdichte im umgekehrten Fall, was die Simulation schneller macht und das Signalrauschverhältnis verbessert.

Literatur

- [eva90] D. J. Evans, G. P. Morriss: *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids*. Academic Press, 1990
- [all87] M. P. Allen, D. J. Tildesley: *Computer Simulation of Liquids*. Oxford Science Publications, 1987
- [rap95] D. C. Rapaport: *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge, 1995
- [mül97] F. Müller-Plathe: A simple nonequilibrium molecular dynamics method for calculating the thermal conductivity. *J. Chem. Phys.*, Vol. 106, No. 14, 1997
- [mes83] R. Messer, H. Birli AND L. Schimmele: Haven ratio and correlation effects in diffusion in Li_3N . *Radiation Effects and Defects in Solids*, Vol. 75, S. 151-157, 1983
- [imr07] Á. W. Imre, H. Staesche, S. Voss, M. D. Ingram, K. Funke, H. Mehrer: Pressure-Dependent Diffusion Coefficients and Haven Ratios in Cation-Conducting Glasses. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 111, S. 5301-5307, 2007
- [cal85] H. B. Callen: *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. 2. Auflage, Wiley, 1985
- [tre91] H.-R. Trebin: *Skript zur Vorlesung Thermodynamik und Statistik*. Stuttgart, 1991
- [stö05] Stöcker: *Taschenbuch der Physik*. 5. Auflage, Harri Deutsch, Frankfurt a. M., 2005
- [cod06] CODATA Internationally recommended values of the Fundamental Physical Constants, Stand 2006.
<http://physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html>

A Verwendete Größen

A.1 Fundamentalkonstanten

Größe	Symbol	Zahlenwert	Einheit
Gaskonstante	R	8,314472(15)	$J \text{ mol}^{-1} K^{-1}$
Boltzmannkonstante	k_B	$1,3806504(24) \cdot 10^{-23}$	$J K^{-1}$
Avogadrozahl	N_A	$6,02214179(30) \cdot 10^{23}$	mol^{-1}

Tabelle 2: Fundamentalkonstanten nach den CODATA-Empfehlungen 2006 [cod06]

A.2 Größen zu den Koeffizientenberechnungen

Wärmestromvektor

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

Drucktensor

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

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

B Mathematik

Die in Abschnitt 2.4.1 verwendete Laplacetransformation ist wie folgt definiert

$$\tilde{f}(s) = \int_0^{\infty} e^{-st} f(t) dt$$

mit der Laplacetransformierten $\tilde{f}(s)$ der Funktion $f(t)$.