

## Molekulardynamische Simulation idealer Gase mit Delphi

D. Joensson

Vorgestellt wird ein Windows-Programm zur Simulation einatomiger idealer Gase, deren Moleküle als elastische harte Kugeln mit glatter Oberfläche modelliert sind. Mit der Beschränkung auf ideale Gase lassen sich die Bewegungsvorgänge in größeren Schrittweiten berechnen als mit heute üblichen Molekulardynamikprogrammen. Allerdings können damit weder Phasenübergänge zu flüssigen und festen Zuständen oder sonstige Eigenschaften realer Gase modelliert werden. Das Programm ist jedoch gut geeignet, bestimmte Aussagen der ursprünglichen kinetischen Gastheorie von Clausius, Maxwell und Boltzmann anschaulich zu demonstrieren.

### 1 Einleitung

Das Molekulardynamik-Programm jMD-1 (Version 1) steht als Freeware auf [www.joen.de](http://www.joen.de) zur Verfügung. Das Programm wurde vom Autor in allen Einzelheiten selbst programmiert mit Borland Delphi 2006.

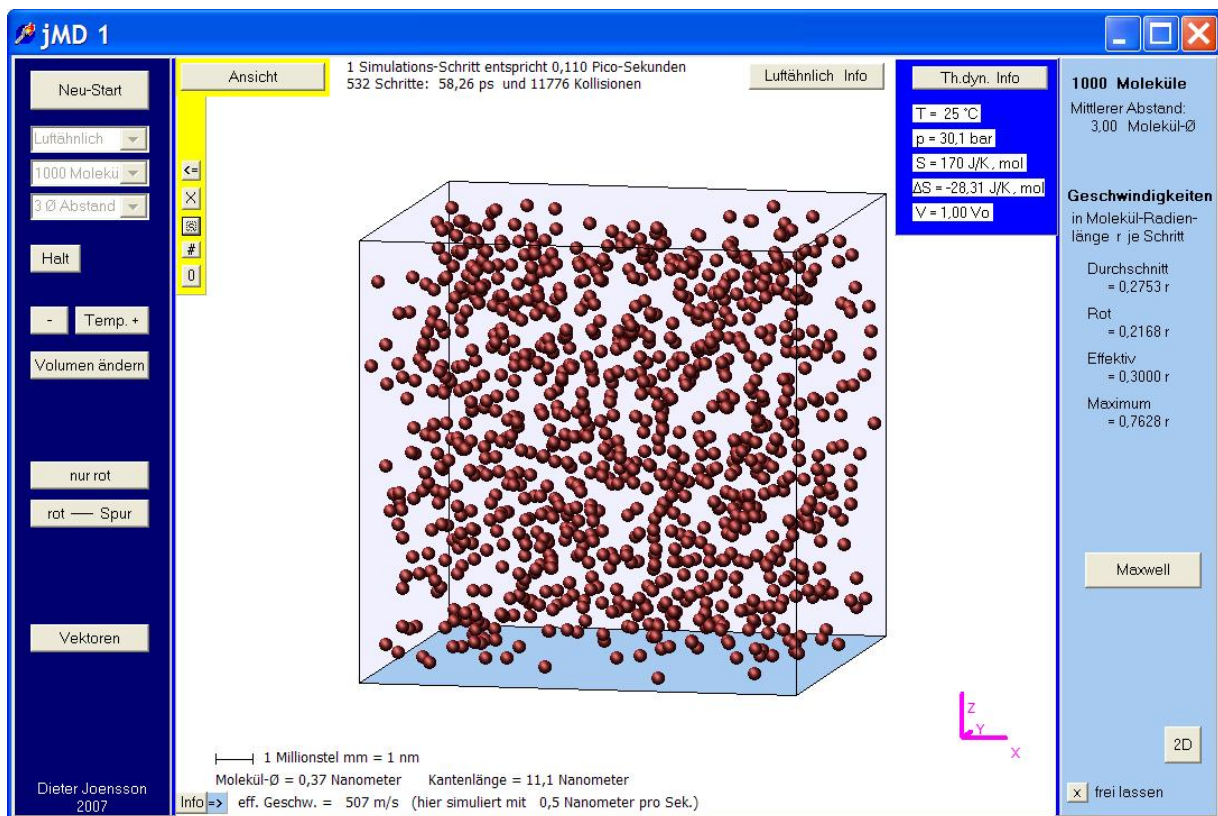


Bild 1: Beispiel mit 1000 Molekülen

Bei jedem Neu-Start des Programms kann ein Gas gewählt werden: "Luftähnlich" (trockene Luft idealisiert als einatomiges Gas) oder eines von fünf Edelgasen: Helium, Neon, Argon, Krypton oder Xenon.

Luft wird hier als einatomiges Gas idealisiert, obwohl es überwiegend aus zweiatomigen Stickstoff- und Sauerstoff-Molekülen besteht, um vorerst Molekülrotationen und -schwingungen auszuschließen.

Des Weiteren ist die Anzahl der Moleküle wählbar bis maximal 1000 Moleküle sowie ein mittlerer Molekülabstand zwischen 2 und 15 Moleküldurchmessern.

Die Simulationsbox kann vom Programmnutzer während der laufenden Simulation frei gedreht, vergrößert und verkleinert sowie quaderförmig verändert werden.

Je nach gewählter Gasart, mittlerer Geschwindigkeit und mittlerem Abstand der Moleküle werden im Programm die zugehörigen thermodynamischen Kennwerte Temperatur, Druck und Entropie für den stationären Gleichgewichtszustand angezeigt.

## 2 Stoßimpulsberechnungen

Die Moleküle in jMD sind als vollkommen elastische Kugeln mit ideal glatter Oberfläche idealisiert. Die Glätte bewirkt, dass bei den Kollisionen keine Tangentialkräfte zwischen den Kugeln übertragen werden können. Bei derartigen Kugeln treten nur zentrische Stöße durch Normalkräfte auf. Beim Zusammenprall ändern sich nur die Geschwindigkeiten auf der Verbindungslinie zwischen den Schwerpunkten der beiden Kugeln. Senkrecht zu dieser "Stoßnormale"  $\vec{n}$  bleiben die Geschwindigkeitskomponenten beider Kugeln jeweils vollkommen unverändert. Bild 2 zeigt zwei Kugeln während eines Stoßes und danach.

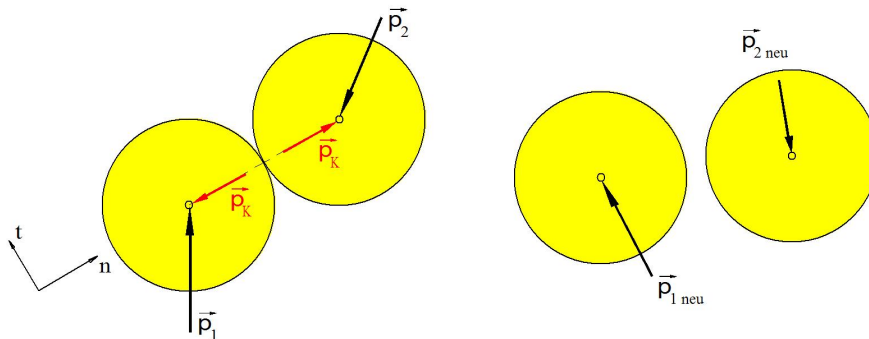


Bild 2

Die Bewegungs-Impulse  $\vec{p}_1 = m_1 \cdot \vec{v}_1$  und  $\vec{p}_2 = m_2 \cdot \vec{v}_2$  (mit  $m$ : Masse,  $\vec{v}$ : Geschwindigkeit) der beiden Kugeln 1 und 2 vor dem Zusammenprall erzeugen bei der Kollision beidseitig einen gleich großen Kraftstoß-Impuls  $\vec{p}_k$ :

$$\vec{p}_k = \int_0^{\Delta\tau} \vec{F}(t) dt$$

mit  $\vec{F}(t)$ : Stoßkraft und  $\Delta\tau$ : Stoß-Zeitspanne. Bei harten Kugeln ist die Zeitspanne  $\Delta\tau$  deutlich kürzer als die Flugbahnzeiten der Kugeln.

Die senkrecht zur Stoßnormale in Richtung  $\vec{t}$  vorhandenen Geschwindigkeitsanteile bleiben vom Stoß unberührt und müssen deshalb nicht extra berechnet werden.

Die Impulsbilanzen in Richtung der Stoßnormale  $\vec{n}$  lauten:

$$m_1 \cdot v_{n_1} - p_k = m_1 \cdot v_{n_1}'$$

$$m_2 \cdot v_{n_2} + p_k = m_2 \cdot v_{n_2}'$$

Der Index  $n$  kennzeichnet die Geschwindigkeitskomponente in Richtung der Normale zwischen den Schwerpunkten der beiden Kugeln und  $v'$  die neue Geschwindigkeit nach dem Stoß.

Durch Addition dieser beiden Gleichungen kann  $p_k$  eliminiert werden:

$$m_1 \cdot v_{n_1} + m_2 \cdot v_{n_2} = m_1 \cdot v_{n_1}' + m_2 \cdot v_{n_2}' \quad (1)$$

Des Weiteren gilt wegen der ideal-elastischen Materialannahme, dass die kinetische Energie der Geschwindig-

keitsbeträge vor und nach dem Stoß exakt gleich bleibt:

$$\frac{1}{2} \cdot m_1 \cdot v_1^2 + \frac{1}{2} \cdot m_2 \cdot v_2^2 = \frac{1}{2} \cdot m_1 \cdot v_1'^2 + \frac{1}{2} \cdot m_2 \cdot v_2'^2 \quad (2)$$

Dies gilt ebenso einzeln für die Komponenten:

$$m_1 \cdot v_{n_1}^2 + m_2 \cdot v_{n_2}^2 = m_1 \cdot v_{n_1}'^2 + m_2 \cdot v_{n_2}'^2$$

Aus dem Impulserhaltungssatz (1) und dem Energieerhaltungssatz (2) sind somit die beiden unbekanntes Geschwindigkeitskomponenten  $v_{n_1}'$  und  $v_{n_2}'$  berechenbar:

$$v_{n_1}' = \frac{1}{m_1 + m_2} \cdot \left[ (m_1 - m_2) \cdot v_{n_1} + 2 \cdot m_2 \cdot v_{n_2} \right] \quad (3)$$

$$v_{n_2}' = \frac{1}{m_1 + m_2} \cdot \left[ (m_2 - m_1) \cdot v_{n_2} + 2 \cdot m_1 \cdot v_{n_1} \right] \quad (4)$$

Beide Gleichungen gelten gleichermaßen für zwei- und dreidimensionale zentrische Stöße und beschreiben das Kollisionsverhalten vollständig.

Zur Simulation der Bewegung werden in jMD die Kugeln schrittweise parallel zu den Achsen x,y,z des Würfels verschoben. In jedem Schritt wird getestet, ob irgendwo der Abstand zwischen zwei Kugeln im Folgeschritt kleiner sein wird als die Summe beider Radien. Nur dann werden Kollisionsberechnungen ausgeführt.

Für jMD wurden zwei Algorithmen getestet:

- Kollisionsberechnungen nach Gl. (3) und (4) einschließlich Koordinatentransformation
- Der Algorithmus von Alder und Wainwright, der keine Koordinatentransformation benötigt.

## 2.1 Algorithmus mit Koordinatentransformation

Die Lage des Stoßnormalen-Vektors  $\vec{n}$  ergibt sich aus dem momentanen Richtungsvektor vom Schwerpunkt  $S_1$  der Kugel 1 zum Schwerpunkt  $S_2$  der Kugel 2 im Augenblick des Stoßes.

Weil die Lagen der beiden Achsen s und t frei wählbar sind, wird in jMD jeweils ein Vektor  $\vec{w}$  von  $S_1$  zum ersten Würfel-Eckpunkt  $W_1$  gebildet. Das Kreuzprodukt  $(\vec{n} \times \vec{w})$  liefert den Vektor  $\vec{s}$  senkrecht zu  $\vec{n}$  und das Kreuzprodukt  $(\vec{n} \times \vec{s})$  den zweiten tangentialen Vektor  $\vec{t}$ .

Die vorhandenen Geschwindigkeitskomponenten  $v_x, v_y, v_z$  der beiden Kugeln vor dem Stoß werden in das gedrehte Koordinatensystem n-s-t transformiert mit

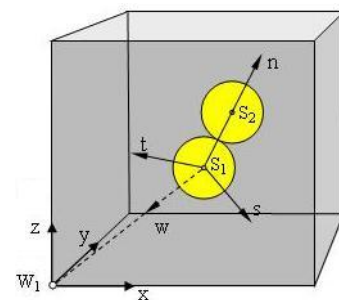


Bild 3

$$\begin{Bmatrix} v_n \\ v_s \\ v_t \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} \end{Bmatrix} \cdot \begin{Bmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{Bmatrix} \quad \text{bzw.} \quad \vec{v}_{nst} = \{D\} \cdot \vec{v}_{xyz}$$

Die 9 Komponenten  $d_{ij}$  der Transformations-Drehmatrix  $\{D\}$  sind die Richtungs-cosinusse zwischen den Koordinaten n-s-t und x-y-z:

$$d_{11} = n_x / L_n \quad \text{x-Komponente von } \vec{n}, \text{ dividiert durch die Länge des Vektors } \vec{n}$$

$$d_{12} = s_x / L_s \quad \text{x-Komponente von } \vec{s}, \text{ dividiert durch die Länge des Vektors } \vec{s} \quad \text{usw.}$$

Nach Berechnung der neuen Geschwindigkeiten  $v_{n_1}'$  und  $v_{n_2}'$  im n-s-t-System mit Gl. (3) und (4) erfolgt die Rücktransformation mit der gleichen Matrix, nur transponiert:

$$\vec{v}_{xyz}' = \{D\}^T \cdot \vec{v}_{nst}'$$

Die Kugeln setzen nun ihre Bewegung mit den neuen Geschwindigkeiten  $v_x', v_y', v_z'$  fort.

## 2.2 Algorithmus ohne Koordinatentransformation

Hartkugel-Kollisionsberechnungen ohne Koordinatentransformation wurden bereits von Alder and Wainwright (1957) praktiziert. Die entsprechenden Formeln dafür lauten gemäß Alder and Wainwright (1959):

$$\Delta \vec{v}_i = -\Delta \vec{v}_j \quad (5)$$

$$\Delta \vec{v}_j = \frac{\vec{r}_{ij} \cdot b_{ij}}{\sigma_1^2} \quad (6)$$

jeweils für Kugeln gleicher Massen und Durchmesser  
mit

$\sigma_1$  : Abstand der Kugeln beim Stoß (= Radius Kugel i + Radius Kugel j),

$\Delta \vec{v}_i = \vec{v}_i - \vec{v}_i'$  : Änderungsvektor der Geschwindigkeiten der Kugel i vor und nach dem Stoß, ebenso für Kugel j,

$\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$  : Differenzvektor der Schwerpunktporte bei der Kollision,

$b_{ij} = \vec{r}_{ij} \cdot \vec{v}_{ij}$  : Skalarprodukt aus der Ortsdifferenz  $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$  beim Stoß mal Geschwindigkeitsdifferenz  $\vec{v}_{ij} = \vec{v}_i - \vec{v}_j$  vor dem Stoß.

Verallgemeinert auf Kugeln mit unterschiedlichen Durchmessern und Massen gilt: [siehe z.B. Haberlandt et al. (1995) S.62]

$$m_i \cdot \Delta \vec{v}_i = -m_j \cdot \Delta \vec{v}_j \quad (7)$$

$$m_j \cdot \Delta \vec{v}_j = 2 \cdot \frac{m_i \cdot m_j}{m_i + m_j} \cdot \frac{\vec{r}_{ij} \cdot b_{ij}}{r_{ij}^2} \quad (8)$$

mit  $m_i, m_j$  Masse der Kugeln i und j sowie  $r_{ij} = \sigma_1$  : Abstand der Kugeln i und j beim Stoß.

Die Umstellung dieser beiden Formeln liefert folgende Geschwindigkeiten  $\vec{v}'$  nach dem Stoß:

$$\boxed{\vec{v}_i' = \vec{v}_i + 2 \cdot \frac{m_j}{m_i + m_j} \cdot \frac{\vec{r}_{ij} \cdot b_{ij}}{r_{ij}^2}} \quad \text{und} \quad \boxed{\vec{v}_j' = \vec{v}_j - 2 \cdot \frac{m_i}{m_i + m_j} \cdot \frac{\vec{r}_{ij} \cdot b_{ij}}{r_{ij}^2}} \quad (9)$$

mit

$$\vec{v}_i' = \begin{Bmatrix} v_{x_i}' \\ v_{y_i}' \\ v_{z_i}' \end{Bmatrix} \quad \vec{v}_i = \begin{Bmatrix} v_{x_i} \\ v_{y_i} \\ v_{z_i} \end{Bmatrix} \quad \vec{r}_{ij} = \begin{Bmatrix} x_i - x_j \\ y_i - y_j \\ z_i - z_j \end{Bmatrix}$$

$$b_{ij} = \begin{Bmatrix} x_i - x_j \\ y_i - y_j \\ z_i - z_j \end{Bmatrix} \cdot \begin{Bmatrix} v_{x_i} - v_{x_j} \\ v_{y_i} - v_{y_j} \\ v_{z_i} - v_{z_j} \end{Bmatrix}$$

und  $r_{ij} = r_i + r_j$  : Summe der beiden Radien sowie  $x_i$  bis  $z_j$  : Lagekoordinaten der Kugelschwerpunkte beim Stoß.

Dass die Gleichungen (9) mit (3) und (4) äquivalent sind, soll hier nur angedeutet werden. So liefert die Umformung des Impulserhaltungssatzes (1) zunächst:

$$m_1 \cdot (v_{n_1} - v_{n_1}') = -m_2 \cdot (v_{n_2} - v_{n_2}')$$

bzw. in Komponenten geschrieben bezüglich des xyz-Systems:

$$m_1 \cdot (v_{x_1} - v_{x_1}') = -m_2 \cdot (v_{x_2} - v_{x_2}')$$

$$m_1 \cdot (v_{y_1} - v_{y_1}') = -m_2 \cdot (v_{y_2} - v_{y_2}')$$

$$m_1 \cdot (v_{z_1} - v_{z_1}') = -m_2 \cdot (v_{z_2} - v_{z_2}')$$

und als Vektor zusammengefasst:

$$m_1 \cdot (\vec{v}_1 - \vec{v}_1') = -m_2 \cdot (\vec{v}_2 - \vec{v}_2')$$

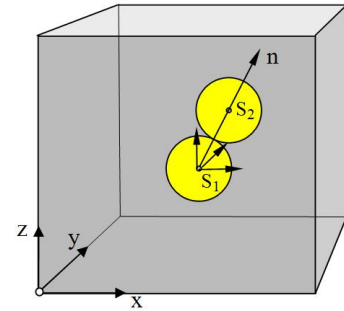


Bild 4

bzw.  $m_1 \cdot \Delta \vec{v}_1 = -m_2 \cdot \Delta \vec{v}_2$  siehe Gl. (7)

Weil Alder und Wainwright konsequent Wertedifferenzen verwendet haben, konnten sie die explizite Angabe der Stoßnormale vermeiden und damit auch die Koordinatentransformation.

Ein Rechenzeitvergleich in jMD ergab etwa eine Halbierung der Rechenzeit nach Alder und Wainwright gegenüber dem Algorithmus mit Koordinatentransformation. Im Gesamtkontext ist dieser Vorsprung deutlich geringer, weil außer den reinen Kollisionsberechnungen noch die Abstände der Kugeln zu ermitteln sind und in jedem Zeitschritt sämtliche Computergrafikanweisungen zu berechnen und auszuführen sind.

In der Version 1 von jMD wird der Algorithmus von Alder und Wainwright verwendet.

### 2.3 Genaue Ermittlung der Kollisionsorte

Die Frage, wo genau und in welcher Schräglage die Kugeln kollidieren, haben Alder und Wainwright optimal auf die Frage reduziert, wann die Kugeln kollidieren. Falls die Kugeln im Zeitabstand  $t_{ij}$  kollidieren, wird folgende Gleichung erfüllt:

$$|\vec{r}_{ij}(t + t_{ij})| = |\vec{r}_{ij} + \vec{v}_{ij} \cdot t_{ij}| = \sigma$$

mit  $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$  Differenz der Ortsvektoren der Kugeln i und j zum Zeitpunkt t vor dem Stoß,  $\vec{v}_{ij} = \vec{v}_i - \vec{v}_j$  Differenz der Geschwindigkeitsvektoren zum Zeitpunkt t und  $\sigma =$  Summe der beiden Kugelradien.

Aus der rechten Betragsformel und  $\sigma$  folgt eine quadratische Bestimmungsgleichung für die Zeitspanne  $t_{ij}$ :

$$t_{ij} = \frac{1}{v_{ij}^2} \cdot \left[ -b_{ij} - \sqrt{b_{ij}^2 - (r_{ij}^2 - \sigma^2) \cdot v_{ij}^2} \right] \quad (10)$$

Mit  $r_{ij}$  und  $v_{ij}$ : Beträge der Differenzvektoren der aktuellen Ortslagen und Geschwindigkeiten zum Zeitpunkt t vor dem Stoß und  $b_{ij} = \vec{r}_{ij} \cdot \vec{v}_{ij}$ : Skalarprodukt aus Orts- und Geschwindigkeitsdifferenz zum Zeitpunkt t vor dem Stoß. Die Kugeln bewegen sich aufeinander zu, wenn das Skalarprodukt negativ ist.

Alder und Wainwright haben in ihren Simulationen sogar auf feste Zeitschritte verzichtet und nur die Orte der Kollisionen für die Berechnung verwendet.

In jMD wird dieser Vorteil nicht genutzt. Statt dessen werden konstante Zeitschritte  $\Delta t$  verwendet, weil in diesem Programm verschiedene Gastemperaturen durch unterschiedliche Geschwindigkeiten der Moleküle anschaulich gemacht werden sollen.

Die konstanten Zeitschritte erfordern eine Zwischenberechnung der genauen Kollisionsorte. Dazu wird die Gl. (10) verwendet. Diese Gleichung liefert den Zeitanteil des Zeitschrittes, z.B. 63.8 %. Auch wenn die Kugeln unterschiedlich schnell unterwegs sind, so haben beide Kugeln dann 63.8 % ihres jeweiligen Weges zurückgelegt.

Bild 5 zeigt schematisch die Vorgehensweise. Die Kollisionsberechnung erfolgt nur dann, wenn sich im nächsten Schritt die Kugeln überdecken würden (Bild 5a). Die Zeit bis zur Kollision wird berechnet (Bild 5b) und liefert die beiden Kollisionsorte. Von dort aus beginnend werden dann mit den Gleichungen (9) die neuen Geschwindigkeitskomponenten ermittelt. Diese Geschwindigkeiten wirken nur noch während der Restzeit von  $\Delta t$  (im erwähnten Beispiel 36.2 %). Daraus ergeben sich schließlich die neuen Orte nach dem Stoß (Bild 5c).

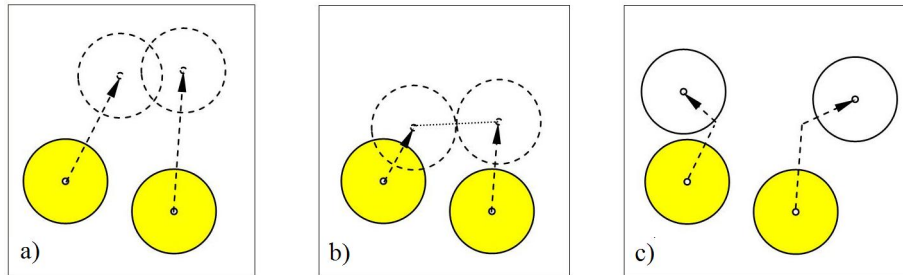


Bild 5

### 3 Verwendete Molekülgrößen

Die Masse eines Moleküls kann rationell als Vielfaches  $M$  der atomaren Masseinheit  $m_a$  angegeben werden:

$$m = M \cdot m_a$$

mit  $m_a = 1.660277 \cdot 10^{-27} \text{kg}$  und  $M$ : relative Atommasse als Kennwert des Periodensystems der Elemente.

Im Unterschied dazu gibt es für Moleküldurchmesser keine einheitlichen Werte in der Fachliteratur. Je nachdem, welche formelmäßige Herleitung oder welche experimentellen Daten zu Grunde liegen, sind verschiedene Angaben üblich mit Schwankungen von  $\pm 10\%$ .

Tabelle 1 enthält die Durchmesser nach Hirschfelder et al. (1954) S. 162, die in jMD verwendet werden. Die Werte wurden hier gerundet auf zwei signifikante Ziffern.

Mit eingetragen ist in der Tabelle die effektive Molekülgeschwindigkeit für  $25^\circ\text{C}$ , berechnet nach Gl. (11). Wie noch weiter unten gezeigt wird, ist die effektive Geschwindigkeit aller beteiligten Moleküle eine wesentliche Kenngröße der Bewegungs-Energie aller Moleküle. Sie stellt eine temperatur- und masseabhängige Geschwindigkeit dar:

$$v_{eff} = \sqrt{3 \cdot \frac{k_B \cdot T}{m}} \quad (11)$$

mit  $m$ : Masse eines einzelnen Moleküls, Boltzmann-Konstante  $k_B := 1,281 \cdot 10^{-23}$  Joule pro Kelvin und  $T$ : Temperatur des Gases in Kelvin.

Gasart	Rel. Atommasse M	Molekül-Ø in Nanometer	eff. Molekülgeschw. bei $25^\circ\text{C}$ in m/s	Anmerkung
Luftähnlich	28.96	0.37	508	1-atomig idealisiert *)
Helium	4.003	0.26	1363	
Neon	20.18	0.28	607	
Argon	39.95	0.34	432	
Krypton	83.80	0.36	298	
Xenon	131.29	0.41	238	

Tabelle 1: In jMD verwendete Massen und Durchmesser der Moleküle

\*) Bestandteile trockener Luft nach Baehr and Kabelac (2006) S.272, idealisierte kugelförmige Moleküldurchmesser nach Hirschfelder et al. (1954) S.162 und eff. Molekülgeschw. nach Gl.(11):

78 % Stickstoff  $N_2$  mit  $M = 2 \cdot 14.007$ ,  $\varnothing = 0.370$  nm,  $v_{eff} = 515$  m/s  
 21 % Sauerstoff  $O_2$  mit  $M = 2 \cdot 15.999$ ,  $\varnothing = 0.346$  nm,  $v_{eff} = 482$  m/s und etwa 1 % Argon.

#### 4 Thermodynamische Kennwerte in jMD

Das Programm ermittelt insbesondere Temperatur, Druck und Entropie aus den berechneten mechanischen Impulskennwerten Masse und Geschwindigkeit der Moleküle und zeigt diese Kennwerte an.

##### 4.1 Temperatur $T$ aus Masse und Geschwindigkeit der Moleküle

Die Temperatur eines Gases ist mit der mittleren kinetischen Energie pro Molekül folgendermaßen verbunden: Trevena (1995) S.50

$$\langle E_{kin} \rangle = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v_r^2 = \frac{3}{2} \cdot k_B \cdot T \quad (12)$$

mit  $m$ : Masse eines einzelnen Moleküls,  $v_r$ : mittlere quadratische Geschwindigkeit aller beteiligten Moleküle (= „effektive“ Geschwindigkeit), Boltzmann-Konstante  $k_B$  und Temperatur  $T$  in Kelvin.

Die Geschwindigkeit  $v_r$  entsteht aus der Bewegungsenergie aller beteiligten Moleküle folgendermaßen:

Die kinetische Translations-Energie eines einzelnen bewegten Körpers, der sich mit der Geschwindigkeit  $v$  bewegt, ist bekanntlich

$$E_{kin} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2$$

Bewegen sich  $N$  Körper (z.B. Moleküle) gleicher Masse mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten  $v_i$ , so beträgt deren mittlere kinetische Energie pro Körper im arithmetischen Mittel

$$\langle E_{kin} \rangle = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N E_{kin,i} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N (v_i^2)$$

bzw.

$$\langle E_{kin} \rangle = \frac{1}{2} \cdot m \cdot \langle v^2 \rangle \quad \text{mit dem Mittelwert der Geschwindigkeitsquadrate} \quad \langle v^2 \rangle = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N (v_i^2)$$

Die Wurzel aus dem Mittelwert der quadrierten Einzelwerte wird quadratischer Mittelwert oder *Root Mean Square (RMS)* =  $v_r$  oder Effektivwert  $v_{eff}$  genannt:

$$v_{eff} = v_r = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$$

Die mittlere kinetische Energie pro Einzelkörper kann damit rationell geschrieben werden als

$$\langle E_{kin} \rangle = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v_{eff}^2$$

Dem entsprechend folgt aus (12): Die Temperatur eines gasförmigen Körpers ist nur abhängig von der Einzel-Molekülmasse  $m$  und der effektiven Partikel-Geschwindigkeit  $v_{eff}$  aller Moleküle des Gaskörpers:

$$\boxed{T = \frac{1}{3} \cdot \frac{m}{k_B} \cdot v_{eff}^2} \quad (13)$$

Die effektive Geschwindigkeit der Gasmoleküle kann damit andererseits auch als Funktion der Temperatur geschrieben werden (Gleichung 11).

## 4.2 Druck $p$ aus Masse und Geschwindigkeit der Moleküle

Für den Druck  $p$  gilt nach Brenig (1996) S.179:

$$p = \frac{N}{V} \cdot k_B \cdot T \quad (14)$$

mit  $N$ : Anzahl der Moleküle in einem Volumen  $V$  bzw. mit der Teilchendichte  $n = N/V$  geschrieben: Frohn (1988) S.12

$$p = n \cdot k_B \cdot T$$

Demzufolge ist  $p$  nur abhängig von der Teilchendichte, Molekülmasse und  $v_{eff}$ :

$$p = \frac{1}{3} \cdot n \cdot m \cdot v_{eff}^2 \quad (15)$$

## 4.3 Entropie $S$ aus Masse und Geschwindigkeit der Moleküle

Für die Entropie eines einatomigen idealen Gases wird im Programm jMD die Sackur-Tetrode-Gleichung verwendet, die in heutiger Schreibweise lautet:  
z.B. Brenig (1996) S.179 oder Römer and Filk (1994) S.33

$$S = k_B \cdot N \cdot \left[ \ln \left( \frac{V}{N \cdot \lambda^3} \right) + \frac{5}{2} \right] \quad (16)$$

mit der thermischen *deBroglie*-Wellenlänge  $\lambda$ :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi \cdot m \cdot k_B \cdot T}}$$

und dem Planckschen Wirkungsquantum  $h = 6.6262 \cdot 10^{-23}$  Joule mal Sekunde.

Diese Formel wurde von O. Sackur und H. Tetrode zwischen 1911 und 1913 hergeleitet und liefert Absolutwerte der Entropie im Unterschied zur klassischen Thermodynamik, in der nur Entropiedifferenzen quantifizierbar sind.

Speziell für ein Mol folgt aus (16) die *molare* absolute [Translations-] Entropie in Abhängigkeit von  $T$  und  $p$ :

$$S_{mol} = R \cdot \left[ \frac{5}{2} \ln(T) - \ln(p) + \frac{3}{2} \ln(M) \right] + S_{Konst} \quad (17)$$

mit  $R = 8.3144$  J/K je Mol: allgemeine Gaskonstante,  $M$ : relative Atommasse des einatomigen Gases und  $S_{Konst} = 86.145$  J/K je Mol.

Insbesondere für das Gas "Luftähnlich" wird in jMD zusätzlich die Rotationsentropie der zweiatomigen Stickstoff- und Sauerstoff-Moleküle nach folgender Formel berechnet

$$S_{molRot} = R \cdot \ln(T) \quad (18)$$

und zur Translations-Entropie addiert.



Einzelheiten zur Herleitung dieser beiden Gleichungen werden demnächst in einem Folgeartikel [Joensson (2008)] erläutert.

#### 4.4 Startwerte für Temperatur und Druck

Beim Neu-Start ist in jMD eine Temperatur von 25° Celsius sowie ein Druck von 1 bar voreingestellt. Dieser Zustand heißt in der Thermodynamik thermochemischer Standardzustand, Baehr and Kabelac (2006) S. 615.

Die Temperatur 25° C wird beim Start je Simulationsschritt durch vorgegebene Verschiebungen aller Moleküle simuliert, deren Wert einheitlich 0.3 Kugelradien beträgt. Infolge der Kollisionen erhalten die Moleküle unterschiedliche Geschwindigkeiten. Deren quadratischer Mittelwert aber ändert sich nicht, so lange diese Temperatur beibehalten wird.

Der Druck 1 bar wird im Programm jMD simuliert, indem alle Moleküle beim Neustart einen bestimmten Abstandswert  $a$  zueinander innerhalb der würfelförmigen Simulationsbox erhalten.

Die Anzahl der Moleküle ist vom Programmnutzer wählbar. Es handelt sich dabei um Kubik-Zahlen, so dass jeweils eine würfelförmige Simulationsbox mit gleicher Anzahl der Moleküle je Kantenlänge gebildet wird:

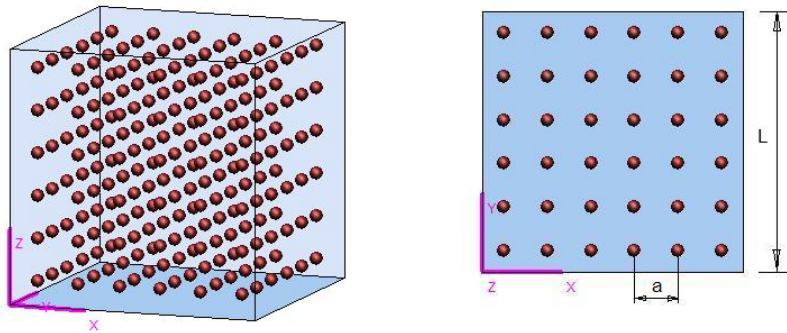


Bild 6: links: Beispiel Startkonfiguration mit  $N = 216$  Molekülen ( $6^3$ ), rechts: Draufsicht

Entsprechend Gl. (14) wird im Würfel als Gasdruck simuliert:

$$p = \frac{N}{V_{sim}} \cdot k_B \cdot T$$

mit  $V_{sim}$ : Volumen der Simulationsbox. Die Kantenlänge dieser Box ist  $L = \sqrt[3]{N_k} \cdot a$  und somit

$$V_{sim} = L^3 = N_k \cdot a^3$$

Der Molekülabstand  $a$  ist demzufolge nur abhängig von  $T$  und  $p$ :

$$a = a(T, p) = \sqrt[3]{\frac{k_B \cdot T}{p}} \quad (19)$$

Speziell für den Standardzustand mit  $T = 298,15$  Kelvin (25° C) und  $p = 1$  bar entsteht einheitlich für alle Gasarten:

$$a = a_{St} = 3.453 \cdot \text{Nanometer}$$

Im Programm werden die Molekülabstände beim Neustart genau auf diesen Wert gesetzt und jeweils als Vielfache des Moleküldurchmessers angezeigt.

Außerdem können vom Programmnutzer ganzzahlige Vielfache der Moleküldurchmesser als mittlerer Abstand gewählt werden. Dementsprechend ändert sich der zugehörige Druck.

## 5 Volumenänderung

Die würfelförmige Simulationsbox mit dem Startvolumen  $V_o$  kann vom Programmnutzer schrittweise in drei Koordinatenrichtungen geändert werden. Dadurch entsteht eine Verdichtung oder eine Expansion des Gasvolumens. Dies kann sowohl isotherm als auch isentrop erfolgen. Im Bild 7 ist ein Beispiel gezeigt für das Gas Argon bei Halbierung des Volumens  $V_o$  und Ausgangskennwerten  $T_o = 25^\circ\text{C}$  und  $p_o = 1$  bar.

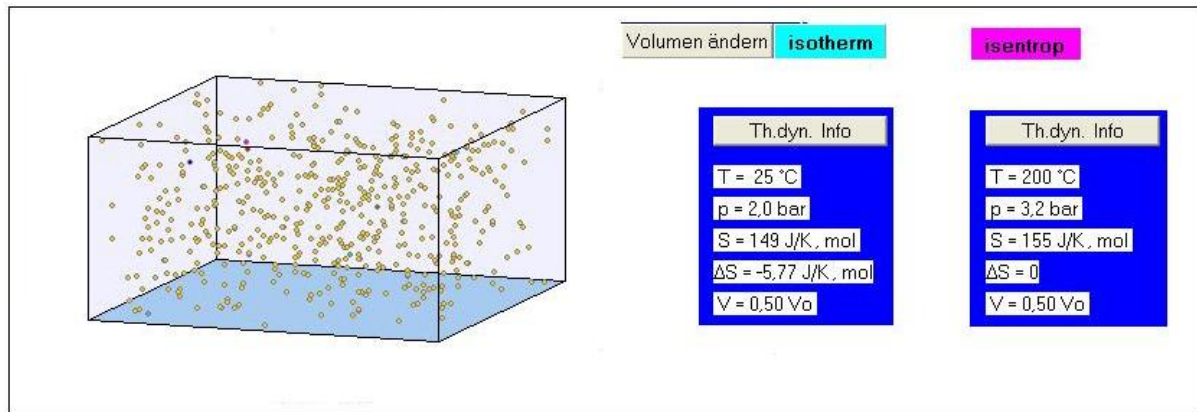


Bild 7: Auswirkungen einer Volumenänderung isotherm im Vergleich zu isentrop

Bei *isothermer* Volumenänderung bleibt die Temperatur konstant. Dies ist der Fall, wenn die Wände wärmedurchlässig sind und damit ein Entropieaustausch mit der Umgebung stattfindet. Speziell bei idealen Gasen gilt für den Druck: Geller (2004) S.134

$$p_1 = p_o \cdot \left( \frac{V_o}{V_1} \right) \quad (20)$$

wenn das Volumen isotherm von  $V_o$  auf  $V_1$  geändert wird. Die zugehörige Entropie wird in jMD nach Gl.(17) und (18) berechnet.

Bei *isentropen* Volumenänderung bleibt die Entropie konstant. Das geschieht bei perfekt wärmeisolierten Wänden und reibungsfreiem Gas. Dabei verändern sich Temperatur und Druck folgendermaßen: Geller (2004) S.137

$$p_1 = p_o \cdot \left( \frac{V_o}{V_1} \right)^\kappa \quad T_1 = T_o \cdot \left( \frac{V_o}{V_1} \right)^{\kappa-1} \quad (21)$$

mit  $\kappa$  : Isentropenexponent. Für einatomige ideale Gase gilt  $\kappa = 5/3$  und für zweiatomige Gase  $\kappa = 7/5$ . Bei realen Gasen ist dieser Exponent nur näherungsweise für bestimmte Temperaturbereiche konstant, siehe Baehr and Kabelac (2006) S.216.

## 6 Maxwellische Geschwindigkeitsverteilung

Die Verteilung der Geschwindigkeitsbeträge kann eingblendet werden mit dem Schalter  Maxwell .

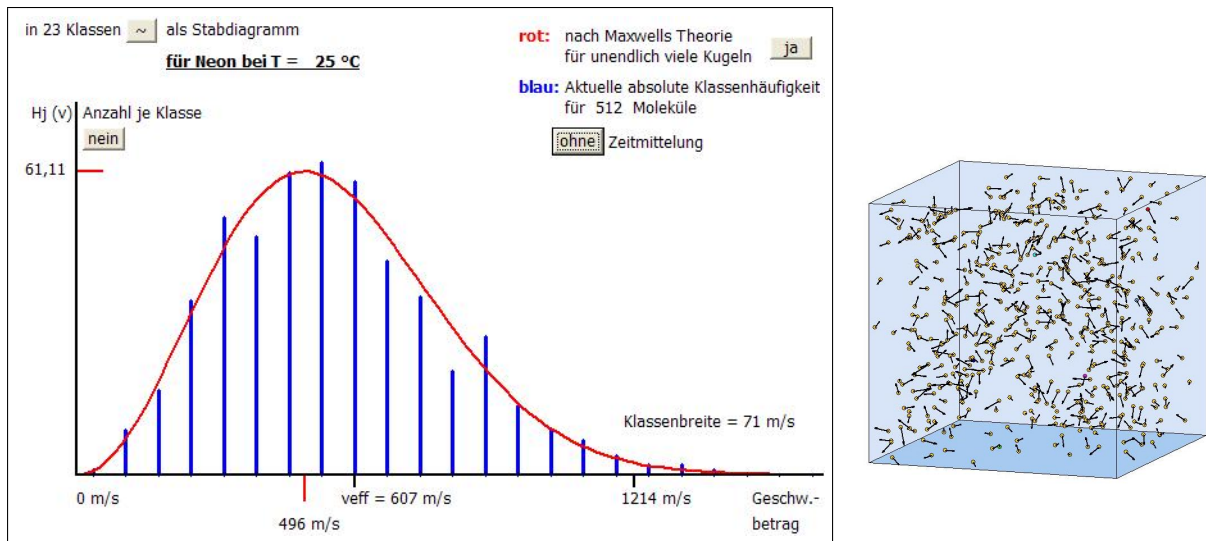


Bild 8: links: Momentaufnahme der Geschwindigkeitsverteilung für 512 Moleküle des Gases Neon  
rechts: Vektorielle Darstellung der zugehörigen Geschwindigkeiten

Gezeigt wird die absolute Klassenhäufigkeit  $H_j$  der aktuellen Partikelgeschwindigkeits-Beträge als Stabdiagramm oder als Histogramm (Staffelbild), aufgetragen über der Geschwindigkeit  $|v|$ , die in Klassen Nr.  $j = 1$  bis  $k$  aufgeteilt ist.

Wahlweise kann als durchgehende Kurve die absolute Klassenhäufigkeit entsprechend der Maxwellischen Formel mit eingblendet werden. Maxwell hat diese Formel 1860 veröffentlicht, siehe z.B. Brush (1970) ab S.214.

Die Verteilung der Geschwindigkeitsbeträge  $|v|$  ist im Unterschied zur Verteilung der Geschwindigkeitskomponenten  $v_x, v_y, v_z$  nicht symmetrisch. Insbesondere ist die Effektivgeschwindigkeit  $v_{eff}$  stets größer als der Durchschnittswert  $v_D$  aller Geschwindigkeiten  $|v|$  und größer als der häufigste Geschwindigkeitswert  $v_M$ , der als „Modalwert“ das Maximum der Verteilungskurve anzeigt. Zwischen diesen drei Werten gibt es folgenden feststehenden Zusammenhang:

Trevena (1995), S.49

$$v_D = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} \cdot v_{eff} = 0.9213 \cdot v_{eff} \qquad v_M = \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot v_{eff} = 0.8165 \cdot v_{eff}$$

d.h.  $v_{eff}$  ist stets 1.085-fach größer als der Durchschnittswert und 1.225-fach größer als der am häufigsten vorkommende Geschwindigkeitsbetrag.

Weitere Einzelheiten zur Maxwellischen Geschwindigkeitsverteilung werden ebenfalls demnächst in dem schon erwähnten Folgeartikel [Joansson (2008)] erläutert.

## 7 Freie Weglänge

Mit dem Schalter [rot – Spur] kann in jMD der Weg einer einzelnen Kugel sichtbar gemacht werden. Die Kollisionspunkte mit anderen Kugeln werden kenntlich gemacht und die zeitlich gemittelte freie Weglänge dieser einen Kugel wird zahlenmäßig angezeigt. Kollisionen mit den (künstlichen) Wänden der Simulationsbox werden dabei nicht mitgezählt.

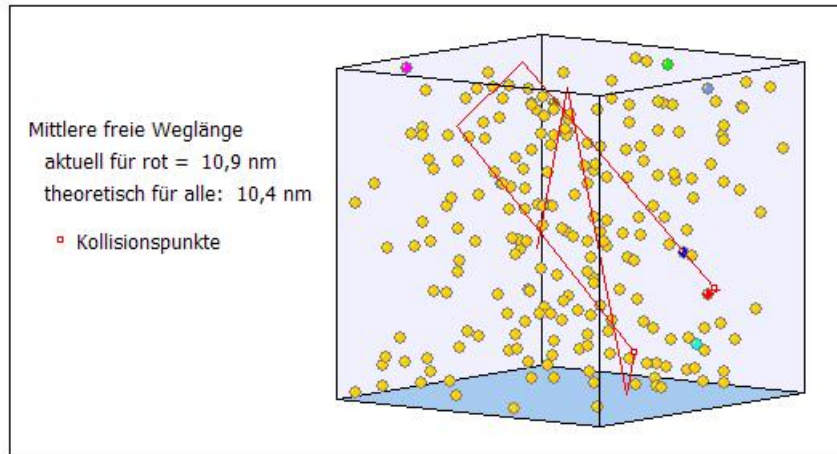


Bild 9: Mittlere freie Weglänge

Die mittlere freie Weglänge von Molekülen als statistisches Ensemblemittel wurde erstmalig 1858 von Clausius definiert und berechnet, siehe Brush (1970) ab S.194. Die heute übliche Formel dafür lautet: Frohn (1988) S.22

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \cdot \sigma^2 \cdot n} \quad (22)$$

mit  $\lambda$ : mittlere freie Weglänge  $\sigma$ : Moleküldurchmesser und  $n = N/V$  Teilchendichte

jMD zeigt im direkten Vergleich Zeitmittelung und Ensemblemittelung dieser Weglänge.

## 8 Taktzeiten des Programms

Die Molekülbewegungen werden in jMD ruckartig mit jeweils konstantem Zeitschritt  $\Delta t^*$  simuliert. Das wird deutlich sichtbar, wenn z.B. 1000 Moleküle schattiert dargestellt werden mit dem Button  im Bedienungsfeld Ansicht.

Beim Neu-Start erhalten alle Moleküle eine gleiche Anfangsgeschwindigkeit  $v_{anf}^*$ , indem jedes Molekül pro simuliertem (\*) Zeitschritt  $\Delta t^*$  um eine konstante Wegstrecke  $\Delta s^* = 0.3$  Kugelradien in Richtung Zentrum des Würfels verschoben wird:

$$v_{anf}^* = \frac{0.3 \cdot r}{\Delta t^*} \quad (23)$$

Je kleiner die Radien der abgebildeten Kugeln auf dem Bildschirm sind, um so langsamer ist die sichtbare simulierte Bewegung beim Neustart.

Die Geschwindigkeit  $v_{anf}^*$  stellt anfangs gleichermaßen den arithmetischen wie auch den quadratischen Mittelwert (Effektivwert) dar. Bei den anschließenden gegenseitigen Kollisionen der Kugeln verändert sich der arithmetische Mittelwert. Der Effektivwert bleibt aber perfekt erhalten, weil in jMD ausschließlich ideal-elastische Stöße simuliert werden und somit die kinetische Energie unverändert bleibt.

Der im Programm simulierte (\*) Effektivwert der Geschwindigkeiten der Moleküle ist also voreingestellt mit:

$$v_{eff}^* = v_{anf}^*$$

Die Zeitschritte  $\Delta t^*$  in jMD haben eine Größenordnung von Hundertstel Sekunden bzw. Millisekunden. In der Natur jedoch wird die tatsächliche Wegstrecke  $\Delta s = 0.3 \cdot$  Molekülradius bei  $25^\circ$  Celsius in wesentlich kürzerer Zeit absolviert. Aus der tatsächlichen Geschwindigkeit

$$v_{eff} = \frac{0.3 \cdot r}{\Delta t} \quad (24)$$

folgt z.B. für Neon (Moleküldurchmesser  $d = 0.278$  Nanometer und  $v_{eff} = 607$  m/s bei  $25^\circ$ C):  $\Delta t = 6.87 \cdot 10^{-14}$  Sekunden.

Das heißt, irgendeine simulierte Taktzeit  $\Delta t^*$  für diese Temperatur entspricht stets einer realen Taktzeit  $\Delta t = 0.069$  Picosekunden in der "Zeit des Gases" Neon.

Um die aktuelle "Zeitlupe" der Simulation zu ermitteln, wird vom Programm die Zeitspanne  $\Delta t^*$  gemessen, die der vorhandene Computer für einen Simulationsschritt benötigt. Damit wird ein "Zeitlupenfaktor"  $z_{lup} = \Delta t^* / \Delta t$  berechnet und angezeigt (im Programm links unten Button ).

Wenn zum Beispiel für 1000 Kugeln des Gases Neon die angezeigte Zeitlupe 1200 Milliarden beträgt, so bedeutet dies, dass der Computer  $\Delta t^* = z_{lup} \cdot \Delta t = 0.084$  s für einen Simulationsschritt benötigt.

In dieser Zeitspanne werden sämtliche Berechnungen eines Simulationsschrittes ausgeführt: Die Ermittlung aller Impulsänderungen bei Kollisionen, die rechnerische Zentralprojektion der dreidimensionalen Ortslagen der 1000 Kugeln auf den zweidimensionalen Bildschirm und die Häufigkeitszählung für die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung.

Je nach Gasart entstehen unterschiedliche Werte für  $\Delta t$ . Aus der Gleichsetzung von Formel (24) mit (11) für die gewählte Standardtemperatur  $T_{St}$  folgt zunächst für die reale Taktzeit  $\Delta t$ :

$$\Delta t = \frac{0.3 \cdot r}{\sqrt{3 \cdot \frac{k_B \cdot T_{St}}{m}}}$$

Mit  $m = M \cdot m_a$  und  $r = d/2$  sowie  $T_{St} = 25^\circ\text{C} = 298.15$  K kann diese Formel auch kürzer geschrieben werden:

$$\Delta t = 0.055 \text{ Picosekunden} \cdot \sqrt{M} \cdot d$$

mit  $M$ : relative Molekülmasse (dimensionslos) und  $d$ : Moleküldurchmesser in Nanometer.

Für die in jMD verwendeten Gase entstehen daraus mit den Werten von Tabelle 1 folgende Taktzeiten:

Luftähnlich	Helium	Neon	Argon	Krypton	Xenon
0.108	0.024	0.069	0.118	0.181	0.258

Tabelle 2. Reale Taktzeiten für Schrittweiten  $\Delta s = 0.3 \cdot r$  bei  $25^\circ\text{C}$  in Picosekunden

Übliche Zeit-Schrittweiten von Molekulardynamik-Programmen sind meistens kleiner und liegen zwischen 0.01 und 0.001 Pikosekunden [Haberlandt et al. (1995) S.79, Hentschke (2004) S. 100].

Dies entspricht z.B. bei Argon einer Weglänge  $\Delta s \approx 0.003 \dots 0.03$  Molekülradien je Simulationsschritt für  $25^\circ\text{C}$ . In jMD können im Vergleich dazu relativ große Zeitschritte zum Einsatz kommen, weil nur "primitiv" mit Hartkugeln ohne gegenseitige Anziehung der Partikel gerechnet wird.

Bei allen qualifizierteren Programmen, die nicht nur Hartkugeln benutzen, sondern auch stetige Anziehungs- und Abstoßungspotentiale der Moleküle berücksichtigen, muss die Schrittweite zwangsläufig kleiner sein, weil ansonsten die Berechnung zu ungenau erfolgt.

Wird die Temperatur vom Programmnutzer in jMD mit dem Button  oder  verändert, so wird programmintern lediglich der Faktor  $f_{ak} = 0.3$  in Formel (23) geändert, d.h. höhere Effektivgeschwindigkeiten werden durch größere Wegschritte  $\Delta s^* = f_{ak} \cdot$  Molekülradius simuliert, niedrigere Geschwindigkeiten durch kürzere Wegschritte.

Dadurch wird die sichtbare Bewegung der Kugeln bei höherer Temperatur insgesamt schneller, bei niedriger Temperatur langsamer.

Die Änderung der Wegschrittweite hat weder Einfluss auf die Taktzeit  $\Delta t^*$  noch auf  $\Delta t$  und damit auch nicht auf die Zeitlupe. Der Faktor ist nur abhängig von der eingestellten Temperatur  $T$ :

$$f_{ak} = 0.3 \cdot \sqrt{\frac{T}{T_{St}}}$$

Die aktuell eingestellte effektive Geschwindigkeit wird rechts im Programm in Form dieses Faktors angezeigt in der Rubrik Geschwindigkeit unter "Effektiv". Zum Beispiel gilt für  $T = -200^\circ \text{C}$  (73.15 K):  $fak = 0.1486$ .

## Literatur

- Alder, B. J.; Wainwright, T. E.: Phase transition for a hard sphere system. *J. Chem. Phys.*, 27, (1957), 1208 – 1209.
- Alder, B. J.; Wainwright, T. E.: Studies in molecular dynamics. I. General method. *J. Chem. Phys.*, 31, (1959), 459 – 466.
- Baehr, H.; Kabelac, S.: *Thermodynamik*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (2006).
- Brenig, W.: *Statistische Theorie der Wärme*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1996).
- Brush, S.: *Kinetische Theorie I. Die Natur der Gase und der Wärme. Einführung und Originaltexte*. Akademie-Verlag, Berlin (1970).
- Frohn, A.: *Einführung in die Kinetische Gastheorie*. AULA-Verlag, Wiesbaden (1988).
- Geller, W.: *Thermodynamik für Maschinenbauer*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (2004).
- Haberlandt, R.; Fritzsche, S.; Peinel, G.; Heinziger, K.: *Molekulardynamik. Grundlagen und Anwendungen*. Vieweg-Verlag, Braunschweig, Wiesbaden (1995).
- Hentschke, R.: *Statistische Mechanik*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim (2004).
- Hirschfelder, J. O.; Curtiss, C. F.; Bird, R. B.: *Molecular Theory of Gases and Liquids*. Wiley, New York, London (1954).
- Joensson, D.: Erläuterungen zur Entropie und zur Maxwellverteilung in jMD. *Technische Mechanik*, 28, (2008), in Vorbereitung.
- Römer, H.; Filk, T.: *Statistische Mechanik*. VCH Verlag, Weinheim, New York (1994).
- Trevena, D. H.: *Statistische Mechanik*. VCH Verlag, Weinheim, New York (1995).

---

Adresse: Prof. Dr.-Ing. habil. Dieter Joensson, Fachhochschule für Technik und Wirtschaft FHTW Berlin, Fachbereich Ingenieurwissenschaften II, D-10318 Berlin.  
email: d.joensson@fhtw-berlin.de.