

Der Druck bei molekular-dynamischen Simulationen von Ionenflüssigkeiten

L. Schäfer und A. Klemm

Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz

(Z. Naturforsch. 31 a, 1068–1072 [1976]; eingegangen am 22. Juni 1976)

The Pressure in Molecular Dynamics Simulations of Ionic Liquids

Precise molecular dynamics calculations on molten potassium chloride have been performed using Born-Mayer-Huggins pair potentials and periodic boxes containing 216 ions. It is found that the function $(2 E_k - \psi)/3 V$, E_k being the kinetic energy, ψ the instantaneous virial and V the volume, respectively, which on averaging yields the pressure, fluctuates by ± 2000 bar due to the fluctuations of the exponential term ψ^{ex} of ψ . To base the calculated pressure and velocity autocorrelation functions on good statistics, it seems necessary to reduce these fluctuations by increasing the periodic boxes.

Zur molekulardynamischen Simulation von Flüssigkeiten wird der Raum meistens in würfelförmige Zellen mit durchlässigen Wänden unterteilt, in denen das molekulare Geschehen gleich ist. Auf diese Weise müssen, wenn N Teilchen pro Zelle vorhanden sind, nur N Teilchentrajektorien berechnet werden, und die Oberfläche kommt in der Rechnung nicht vor. Der Druck eines solchen Systems wird durch Mittelbildung der Funktion

$$P^+(t) = \frac{1}{3} (2 E_k - \psi) S^{-3} \quad (1)$$

gewonnen, wo E_k die kinetische Energie und

$$\psi = - \sum_i^N \mathbf{r}_i \sum_k^\infty \mathbf{F}_{ik} \quad (2)$$

das momentane Virial der N Teilchen ist, die sich in der Zelle der Kantenlänge S befinden. \mathbf{F}_{ik} ist die vom Teilchen k auf das Teilchen i ausgeübte Kraft und \mathbf{r}_i der Ortsvektor des Teilchens i .

Rechnungen an Ionenflüssigkeiten mit 216 Ionen pro Zelle und unter Zugrundelegung des Born-Mayer-Huggins Paarpotentials

$$\varphi(r) = \pm e^2 r^{-1} + b \exp\{-B r\} + C r^{-6} + D r^{-8} \quad (3)$$

ergeben starke und langfristige Schwankungen von ψ , was die Bestimmung des thermodynamischen Virials und damit des Druckes erschwert.

In der vorliegenden Arbeit werden derartige Rechnungen mit einer Genauigkeit ausgeführt, die es ausschließt, daß Rechenfehler eine nennenswerte Rolle spielen. Es wird nachgewiesen, daß die Schwankungen von P^+ im wesentlichen von den

Sonderdruckanforderungen an Dr. L. Schäfer, Max-Planck-Institut für Chemie, Saarstr. 23, Postfach 3060, D-6500 Mainz.

Schwankungen des Anteiles ψ^{ex} von ψ herrühren, der dem exponentiellen Term des Paarpotentials entspricht.

Die Rechnungen wurden für KCl ($m_K = 6,4921 \cdot 10^{-23}$ g, $m_{\text{Cl}} = 5,8863 \cdot 10^{-23}$ g) am Schmelzpunkt 1043 K durchgeführt, wo das Molvolumen V_m 48,8 cm³ beträgt. Aus V_m und $N = 216$ ergibt sich die Kantenlänge S der Zellen. Die verwendeten Werte der Parameter des Paarpotentials sind der Arbeit von Tosi und Fumi¹ entnommen und in Tab. 1 ver-

Tab. 1. Die verwendeten Werte der Parameter des Paarpotentials.

	b 10^{-12} erg	B \AA^{-1}	C 10^{-12} erg \AA^6	D 10^{-12} erg \AA^8
K ⁺ –K ⁺	1991,67768	2,967	– 24,3	– 24,0
K ⁺ –Cl ⁻	1224,32459	2,967	– 48,0	– 73,0
Cl ⁻ –Cl ⁻	4107,95500	2,967	– 145,5	– 250,0

zeichnet. Zur Berechnung der Coulomb-Energie und der Coulomb-Kräfte wurde die Ewald-Methode² angewandt. Für die in dieser Methode erforderliche Trennungsstelle η , die Anzahl der Nachbarn n_η und den Betrag des maximalen Vektors im reziproken Gitter h sind folgende Werte verwendet worden:

$$\eta = 0,175, \quad n_\eta = 6, \quad h = 8.$$

Es wurden zwei Simulationsläufe durchgeführt, die von derselben Anfangsbedingung ausgingen. Im Simulationslauf I trugen zur Kraft auf ein Teilchen, was die nicht-Coulomb'schen Wechselwirkungen betrifft, alle $(N - 1)$ Teilchen bei, die sich in einem Umgebungswürfel der Kantenlänge S befanden, während im Simulationslauf II alle Teilchen in der



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

dem Umgebungswürfel umschriebenen Kugel bei trugen.

Der in der Simulation verwandte Integrationsalgorithmus³ ist im Anhang erläutert. Er stellt ein Extrapolations-Interpolations-Verfahren dar, das zur schrittweisen Lösung eines $6N$ -dimensionalen Gleichungssystems 1. Ordnung anstelle des gegebenen $3N$ -dimensionalen Newton'schen Gleichungssystems 2. Ordnung benutzt wurde. Die Schrittweite Δt betrug $0,25 \cdot 10^{-14}$ s. Zunächst wurden 1440 Zeitschritte für die Äquilibrierung ausgeführt, dann wurde das System in das Schwerpunktsystem gebracht, und anschließend wurden 1440 Zeitschritte für die eigentliche Produktion von Teilchentrajektorien ausgeführt.

Die Lösung des Gleichungssystems kann nur näherungsweise bestimmt werden, da mit zunehmender Anzahl der Zeitschritte die Abweichung der Näherungslösung von der nicht zu bestimmenden exakten Lösung durch Fortpflanzungsfehler ständig zunimmt. Zu dieser nicht zu vermeidenden Fehlersumierung treten die durch die Benutzung des Rechnerautomaten entstehenden Fehler wie Rundungsfehler und Fehlerauslöschung hinzu, die nicht rein statistisch sind. Ein Maß dieser Fehler ist die Schwankung von Impuls und Energie des Systems.

Der Betrag des Gesamtmpulses pro Mol

$$p = \frac{2 L}{N} \left| \sum_i^N \mathbf{p}_i \right|$$

(L = Loschmidt'sche Zahl), bezogen auf die zeitlich gemittelte Summe der Einzelimpulsbeträge pro Mol (die Klammern $\langle \rangle$ bezeichnen in dieser Arbeit zeitliche Mittelwerte)

$$\Pi = \frac{2 L}{N} \left\langle \sum_i^N |\mathbf{p}_i| \right\rangle$$

genügte während der Produktionszeit der Ungleichung

$$p/\Pi \leq 1,9 \cdot 10^{-7}.$$

Während der Simulationsläufe war auch die Summe der an den Teilchen i angreifenden Kräfte pro Mol

$$\mathbf{F} = \frac{2 L}{N} \sum_i^N \mathbf{F}_i$$

nicht exakt Null. Eine genauere Analyse ergab die Beziehung

$$\mathbf{p} \approx \int_0^t \mathbf{F} dt'$$

(komponentenweise) zwischen \mathbf{p} und \mathbf{F} . In der Tat fallen in Abb. 1 die Extrema in den Komponenten von \mathbf{p} mit den Nullstellen in den Komponenten von \mathbf{F} zusammen.

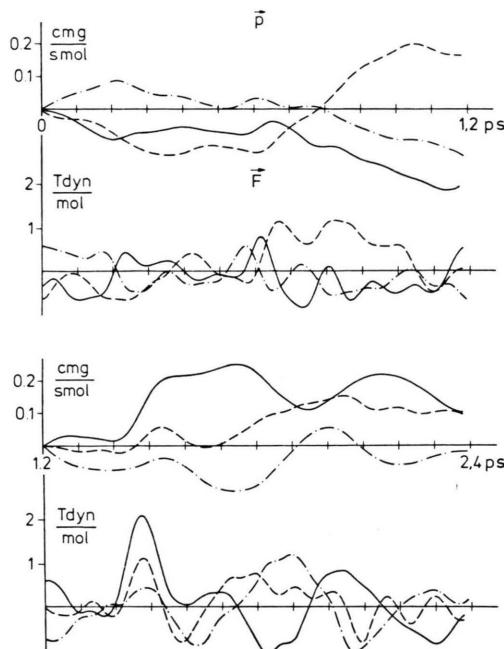


Abb. 1. Die drei Komponenten (ausgezogene, unterbrochene und strichpunktuierte Linien) des Gesamtmpulses \mathbf{p} und der Gesamtkraft \mathbf{F} als Funktion der Zeit.

Ein Teil der Fehler, die in $\mathbf{F} \neq 0$ zum Ausdruck kommen, entsteht durch die Art der Bestimmung der

$$\mathbf{F}_i = \sum_k \mathbf{F}_{ik}.$$

Die einzelnen \mathbf{F}_{ik} werden durch Aufsuchen bei den entsprechenden $r_{ik} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|$ in vorher erstellten Tabellen ermittelt. Dabei wird eine Everett-Interpolation verwendet.

Der größte Tabellenfehler entsteht bei der Bestimmung des vom exponentiellen Glied φ^{ex} des Paarpotentialen φ herrührenden Kraftanteiles $\mathbf{F}_{ik}^{\text{ex}}$ für den kleinsten vorkommenden Abstand r^+ , wenn r^+ kleiner als $\frac{1}{4} S$ ist und in die Mitte eines Tabellenintervall fällt. Dieser Fehler beträgt $2,967 \cdot 10^{-6} F^{\text{ex}}(r^+)$. Für alle Zeitschritte war

$$|\mathbf{F}|/N < 2,967 \cdot 10^{-6} F^{\text{ex}}(r^+),$$

so daß eine Korrektur aller \mathbf{F}_i mit Hilfe der zu jedem Zeitschritt bestimmbarer Größe $|\mathbf{F}|/N$ zu keiner Verbesserung der \mathbf{F}_i geführt hätte.

Die Gesamtenergie E des Systems setzt sich aus der kinetischen Energie E_k und den Anteilen Φ^c , Φ^{ex} , Φ^6 und Φ^8 der potentiellen Energie zusammen:

$$E = E_k + \Phi^c + \Phi^{ex} + \Phi^6 + \Phi^8. \quad (4)$$

Werte für E und die einzelnen Energieterme mit ihren Abweichungen sind in Tab. 2 zusammengestellt. Obwohl E als Differenz stark schwankender Terme berechnet wird, war die Abweichung ΔE vom Mittelwert $\langle E \rangle$ sehr gering:

$$\Delta E / \langle E \rangle \leq 1,6 \cdot 10^{-6}.$$

Tab. 2. Werte für die Energieterme der Gl. (4) im Simulationsverlauf I in J/mol. Die Daten für E und E_k entsprechen einer vollständigen Auswertung über die Produktionszeit, während die Daten für Φ^c , Φ^{ex} , Φ^6 und Φ^8 aus der Auswertung nur jedes 120. Zeitschrittes erhalten wurden.

Mittelwert	Maximale positive Abweichung	Maximale negative Abweichung
E	- 629 450	< 1
E_k	25 650	2 500
Φ^c	- 725 000	3 600
Φ^{ex}	96 600	5 600
Φ^6	- 23 400	380
Φ^8	- 3 300	100
		160

In den Simulationen der Arbeiten^{4–6} betrug die relative Abweichung ca. 10^{-3} . Es sei bemerkt, daß aus der Größe von $\Delta E / \langle E \rangle$ nicht auf die Genauigkeit der einzelnen Energiebeiträge in (4) geschlossen werden kann, da diese wegen möglicher Fehlerauslösung eine größere Ungenauigkeit besitzen können.

Die der kinetischen Energie entsprechende momentane Temperatur $T(t) = 2E_k(t)/3R$ ist in Abb. 2 a aufgetragen. Sie besitzt eine maximale Schwankung von ± 100 K um den Sollwert 1043 K.

Das momentane innere Virial eines Systems aus n Teilchen kann in der Form ($\varphi_{ik} = \varphi(r_{ik})$)

$$\psi_n = \frac{1}{2} \sum_{ik} r_{ik} d\varphi_{ik}/dr_{ik}$$

geschrieben werden. Einsetzen von (3) mit

$$\Phi_n = \frac{1}{2} \sum_{ik} \varphi_{ik}$$

ergibt

$$\psi_n = -\Phi_n^c + \psi_n^{ex} - 6\Phi_n^6 - 8\Phi_n^8. \quad (5)$$

Da n beliebig groß gemacht werden kann, gilt (5) auch für die unendliche periodische Struktur mit N

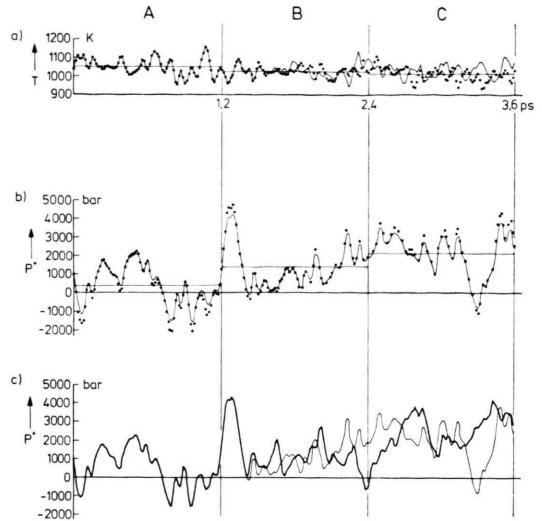


Abb. 2. a) Die momentane Temperatur $T(t) = 2E_k(t)/3R$ für die Simulationsläufe I (durchgezogene Linie) und II (punktierter Linie). Die Mittelwerte von T in den Zeitabschnitten A, B und C betragen 1050 K, 1025 K und 1010 K. b) Die Funktion $P^+(t)$ nach Gl. (7) (durchgezogene Linie) und die gemäß Gl. (8) genäherte Funktion $P^+(t)$ (punktierter Linie) für den Simulationslauf II. c) Die Funktion $P^+(t)$ für die Simulationsläufe I (dicke Linie) und II (dünnne Linie). Die Mittelwerte von P^+ in den Zeitabschnitten A, B und C betragen für den Simulationslauf I 400 bar, 1400 bar und 2110 bar und für den Simulationslauf II 450 bar, 1280 bar und 2300 bar.

Teilchen pro Zelle, wobei dann die mit n indizierten Größen durch

$$\Phi = \frac{2L}{N} \sum_i \sum_k^\infty \varphi_{ik}, \quad \psi = -\frac{2L}{N} \sum_i \mathbf{r}_i \sum_k^\infty \mathbf{F}_{ik}$$

und deren Teile sinngemäß zu ersetzen sind. Die numerische Rechnung zeigte, daß als Näherung

$$\psi^{ex}(t) \approx -B r_0 \Phi^{ex}(t) \quad (6)$$

gesetzt werden kann, wo $r_0 = 3 \text{ \AA}$ der Abstand ist, für den die radiale Verteilungsfunktion $g_u(r)$ der ungleich geladenen Teilchen das erste Maximum besitzt.

Aus (1) und (5) folgt für P^+ , wenn man noch Φ^c durch Einführung von E eliminiert und die Energien pro Mol nimmt:

$$3V_m P^+ = E + E_k + 5\Phi^6 + 7\Phi^8 - \psi^{ex} - \Phi^{ex}. \quad (7)$$

Unter Verwendung der Näherung (6) und bei Vernachlässigung aller Schwankungen außer denen von ψ^{ex} erhält man die Näherung

$$3V_m P^+(t) \approx \langle E \rangle + \langle E_k \rangle + 5\langle \Phi^6 \rangle + 7\langle \Phi^8 \rangle - (1 - 1/B r_0) \psi^{ex}(t). \quad (8)$$

Aus Abb. 2 b, in der die Funktionen $P^+(t)$ nach (7) und (8) aufgetragen sind, ist zu erkennen, daß die Näherung (8) recht gut ist. Die Abweichungen betragen maximal 500 bar und lassen sich aus den Schwankungen von E_k , Φ^6 und Φ^8 bestimmen. Damit ist erwiesen, daß die Schwankungen von P^+ im wesentlichen von den Schwankungen von ψ^{ex} herühren.

Aufgrund des Rechenverfahrens (vgl. Anhang) sind Fehler in r_i bis zu 10^{-6} Å pro Zeitschritt möglich. Andererseits betrug die durchschnittliche Änderung von P^+ pro Zeitschritt 42 bar. Die Frage, ob allein die Fehler von r_i solche Änderungen von P^+ verursachen können, läßt sich diskutieren, wenn man den Zusammenhang zwischen den radialen Verteilungsfunktionen und ψ^{ex} untersucht.

Da der Exponentialterm φ^{ex} des Paarpotentials φ beim ersten Maximum der radialen Verteilungsfunktion der gleichgeladenen Teilchen bereits so klein ist wie der Term Cr^{-6} , genügt es, bei der Abschätzung von ψ^{ex} nur die ungleich geladenen Teilchen zu berücksichtigen:

$$\psi^{\text{ex}} \approx A \int_0^\infty g_u(r) r^3 \exp \{-B r\} dr. \quad (9)$$

Bei einer Verschiebung von $g_u(r)$ um δr ist in (9) $r^3 \exp \{-B r\}$ durch $(r + \delta r)^3 \exp \{-B(r + \delta r)\}$ zu ersetzen. Damit erhält man unter Verwendung von (6) für die entsprechende Änderung von ψ^{ex} in erster Näherung

$$\delta\psi^{\text{ex}} \approx -(B r_0 - 3) \psi^{\text{ex}} \delta r / r_0. \quad (10)$$

Die durch die Änderung von ψ^{ex} verursachte Änderung von P^+ ergibt sich aus (8) und (10) zu

$$\delta P^+ \approx (1 - 1/B r_0) (B r_0 - 3) \psi^{\text{ex}} \delta r / 3 r_0 V_m. \quad (11)$$

Nach (6) mit $B r_0 = 9$ und dem Wert für Φ^{ex} aus Tab. 2 ist $\psi^{\text{ex}} \approx 8,7 \cdot 10^5 \text{ J/mol}$ zu setzen. Setzt man ferner $V_m = 48,8 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $r_0 = 3 \text{ Å}$ und $1 \text{ J/cm}^3 = 10 \text{ bar}$ in (11) ein, so ergibt sich schließlich

$$\delta P^+ \approx -1,06 \cdot 10^5 \delta r \text{ bar/Å}.$$

Die maximalen Rechenfehler in der Ortsbestimmung der Teilchen (10^{-6} Å) können also nach dieser Abschätzung keinen größeren Fehler in P^+ als 0,1 bar pro Zeitschritt hervorbringen, was im Vergleich zur mittleren Änderung (42 bar) pro Zeitschritt vernachlässigbar ist.

Nicht die Rechnungsgenauigkeit, sondern die geringe Zahl von Teilchen pro Zelle ist demnach bei

unseren Simulationen die Ursache der großen Schwankungen von P^+ : Für $N \rightarrow \infty$ würde P^+ zeitunabhängig und gleich dem Druck.

In Abb. 2 c sind die aus den Simulationsläufen I und II nach Gl. (7) gewonnenen Funktionen $P^+(t)$ aufgetragen. Man sieht, wie die durch Hinzunahme entfernter Paarwechselwirkungen bewirkten kleinen Änderungen der Kräfte F_i dazu führen, daß die beiden Funktionen $P^+(t)$ allmählich auseinander laufen. Dabei unterscheiden sich die Gesamtenergien beider Läufe nur um 0,02%, was einer konstanten Änderung von P^+ um 9,5 bar entspricht.

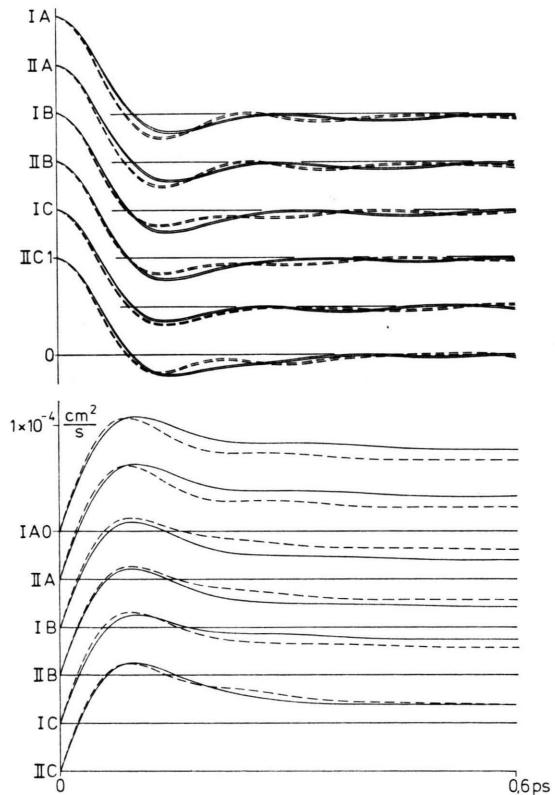


Abb. 3. Die normierten Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktionen $C_{vv}(t)$ (oben) und die daraus berechneten Funktionen $\frac{2}{3} \langle \langle E_k \rangle / 2 L m \pm \int_0^t C_{vv}^{\pm}(t') dt'$ (unten) für die K^+ -Ionen (durchgezogene Linien) und Cl^- -Ionen (unterbrochene Linien). Die parallel laufenden Linien differieren um 2 Standardabweichungen. I und II bezeichnen die Simulationsläufe, und A, B und C die Zeitabschnitte in Abb. 2, aus denen die Funktionen $C_{vv}(t)$ durch Mittelbildung aus je 60 Einzelkurven gewonnen wurden.

Die aus den Zeitabschnitten A, B und C der Abb. 2 gewonnenen normierten Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktionen $C_{vv}(t)$ für die Simulationsläufe I und II sind in Abb. 3 oben aufgetragen. Es zeigt sich, daß die $C_{vv}(t)$ für die drei Zeitabschnitte erheblich voneinander abweichen. Man vergleiche z. B. die Lage der zweiten Nulldurchgänge von $C_{vv}(t)$. Deshalb ist nicht zu erwarten, daß das Mittel über alle drei Zeitabschnitte ein gutes statistisches Mittel von $C_{vv}(t)$ liefern würde.

Die in Abb. 3 unten aufgetragenen Funktionen sollten für große Zeiten gegen die Selbstdiffusionskoeffizienten D^+ bzw. D^- konvergieren. Da sich aus dem Zeitabschnitt A $D^+ > D^-$ ergeben würde, aus dem Zeitabschnitt B dagegen $D^+ < D^-$, ist auch hier die Statistik für feinere Aussagen offenbar zu schlecht.

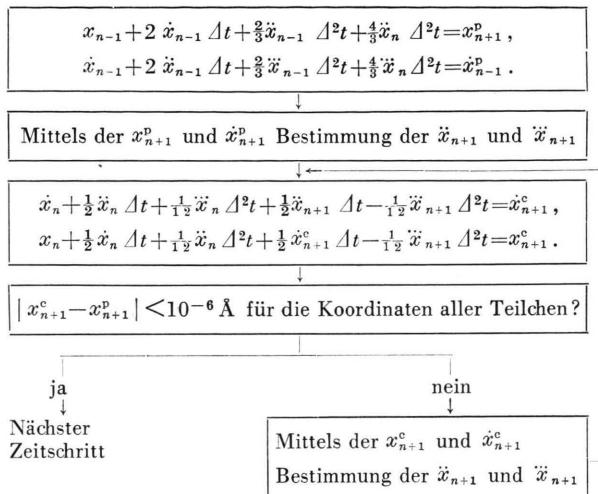
In Abb. 3 treten Unterschiede für die Simulationsläufe I und II erst im Zeitabschnitt C deutlich hervor, weil es einer gewissen Zeit bedarf, bis sich kleine Unterschiede im Ansatz für die Kräfte auf die Teilchentrajektorien auswirken.

Man gewinnt den Eindruck, daß statistisch gut gesicherte Funktionen $C_{vv}(t)$ erst erhalten werden können, wenn das Material ausreicht, einen statistisch gut gesicherten Druck zu ermitteln. Dazu dürfte die Verlängerung der Simulationsläufe allein nicht ausreichen, sondern man wird auch durch Vergrößerung der Zahl der Teilchen pro Zelle die Schwankungen der Funktion $P^+(t)$ zu reduzieren haben.

Anhang

Das Rechenverfahren beruht auf dem Vergleich einer ersten Vorhersage (Extrapolation) mit einer verbesserten Bestimmung (Interpolation) der Ortskoordinaten x_{iv} ($v = 1, 2, 3$) der Teilchen i zur Zeit $(n+1)\Delta t$. Bei Übereinstimmung innerhalb 10^{-6} Å wird zum nächsten Zeitschritt übergegangen, andernfalls wird iteriert, was aber bei keinem der 2880 durchgeföhrten Zeitschritte nötig war. Die Beschleunigungen \ddot{x}_{iv} werden den Tabellen für die Paarkräfte entnommen.

Das folgende Schema, in dem die Indices v und i weggelassen sind und die Indices p und c „predicted“ und „corrected“ bedeuten, zeigt den Gang der Rechnung:



¹ M. P. Tosi u. F. G. Fumi, J. Phys. Chem. Solids **25**, 31 [1964].

² P. P. Ewald, Ann. Physik (4) **64**, 253 [1921].

³ Vgl. z. B.: R. W. Hamming, Numerical Methods for Scientists and Engineers, Chap. 16, Sec. 16.6, McGraw-Hill, New York 1962, 1973.

⁴ L. V. Woodcock u. K. Singer, Trans. Faraday Soc. **67**, 12 [1971]; L. V. Woodcock, Chem. Phys. Letters **10**, 257

[1971]; S. E. Smedley u. L. V. Woodcock, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II **69**, 955 [1974].

⁵ F. Lantelme, P. Turq, B. Quentrec u. J. W. E. Lewis, Mol. Phys. **28**, 6 [1974]; F. Lantelme, P. Turq u. P. Schofield, Mol. Phys. **31**, 1085 [1976].

⁶ J. W. E. Lewis u. K. Singer, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II **71**, 41 [1975].