

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

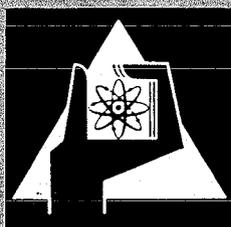
Februar 1972

KFK 1413

Institut für Angewandte Kernphysik

Molekulardynamische Rechnungen für Rubidium

W. Schommers



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Februar 1972

KFK 1413

Institut für Angewandte Kernphysik

Molekulardynamische Rechnungen für Rubidium^{*]}

von

Wolfram Schommers

Gesellschaft für Kernforschung mbH, Karlsruhe

^{*]} von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe [T.H.] genehmigte Dissertation.

Zusammenfassung

Es wurden molekulardynamische Rechnungen für Rubidium in der Nähe der Schmelztemperatur mit einem Modellsystem aus 250 bzw. 686 Atomen durchgeführt. Die Wechselwirkung zwischen den Atomen erfolgte über ein Paarpotential, das mit Hilfe der Pseudopotentialmethode gewonnen wurde. Für die Rechnung mit 686 Atomen konnte beobachtet werden, daß sich das System zunächst in einem flüssigkeitsähnlichen Zustand befindet und nach ca 10^{-12} sec ohne äußere Einwirkung in den festen Zustand übergeht. Es wurden für beide Phasen das mittlere Verschiebungsquadrat, die Strukturfunktion und das Frequenzspektrum berechnet und diskutiert.

Für den Selbstanteil $G_s(\underline{r}, t)$ sowie den Fremdanteil $G_d(\underline{r}, t)$ der van-Hove-Korrelationsfunktion wurden Modelle (Gaußansatz, Vineyard-Näherung) überprüft. Durch Einführung eines mittleren Verschiebungsquadrates für die Umgebungsatome konnte die Vineyard-Näherung verbessert werden.

Außerdem wurden analytische Ausdrücke (de Gennes, 1959) für das zweite und vierte Moment der Streufunktion $S(\underline{k}, \omega)$ mit molekulardynamischen Daten verglichen. Während für das zweite Moment keine Abweichungen festgestellt wurden, zeigten sich für das vierte Moment Abweichungen bis zu 20 %. Durch die Abschätzung eines Korrekturtermes konnte ein verbesserter analytischer Ausdruck für das vierte Moment angegeben werden.

Abstract

Molecular dynamics calculations were carried out for rubidium in the vicinity of the melting temperature, using modelsystems of 250 and 686 atoms, respectively. For the interaction between the atoms a pair potential was used obtained by the pseudo-potential method. When calculating with 686 atoms it was noted that the system is, initially, in a quasi-liquid state and changes into the solid state after some 10^{-12} sec in the absence of external influences. The mean-square displacement, the structure function, and the frequency spectrum were calculated and are discussed for both phases.

Specific models (Gaussian approximation, Vineyard approximation) for the self-part $G_s(\underline{r}, t)$ and the distinct-part $G_d(\underline{r}, t)$ of the van-Hove-correlation function were investigated. The Vineyard approximation was improved by introduction of a mean-square displacement for the neighboring atoms.

Analytical expressions (de Gennes, 1959) for the second and fourth moments of the scattering law $S(\underline{k}, \omega)$ were compared with molecular dynamics data. Whereas good agreement was found for the second moment, deviations up to 20 % occurred for the fourth moment. An estimated correction term had the effect of improving the analytical expression for the fourth moment.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	1
I. Theoretische Grundlagen	4
I.1 Einführung der van- Hove-Korrelationsfunktion	4
I.2 Eigenschaften der charakteristischen Funktionen und deren klassische Näherung	8
II. Die molekulardynamische Methode	11
II.1 Numerische Lösung der Bewegungsgleichungen	12
II.2 Rechnung für Rubidium	15
II.2.1 Voraussetzungen	15
II.2.2 Thermodynamisches Verhalten	18
III. Analyse der Daten aus dem Computerexperiment und theoretische Ansätze	21
III.1 Zwei Rechnungen für Rubidium mit 250 Atomen	21
III.1.1 Verlauf der Grundrechnungen	22
III.1.2 Das mittlere Verschiebungsquadrat	26
III.1.3 Die Strukturfunktion	27
III.2 Rechnung für Rubidium mit 686 Atomen	29
III.2.1 Verlauf der Grundrechnung	32
III.2.2 Diskussion der Daten	40
III.2.2.1 Die mittleren Verschiebungsquadrate für große Zeiten	40
III.2.2.2 Diskussion der Strukturfunktion für die feste Phase	40
III.2.2.3 Das Verhalten der Flüssigkeitsatome in der Nähe des Schmelzpunktes	42

	Seite
III.3 Die Dynamik des Einzelatoms und die Untersuchung der Funktionen $G_s(\underline{r}, t)$ und $G_d(\underline{r}, t)$	44
III.3.1 Die Geschwindigkeitsselbst- korrelationsfunktion	44
III.3.2 Der Selbstanteil der van- Hove- Korrelationsfunktion	49
III.3.3 Einfaches Modell für die ver- allgemeinerte Paarkorrelations- funktion $G_d(\underline{r}, t)$	50
III.3.3.1 Die Vineyard-Näherung	51
III.3.3.2 Verbesserung der Vineyard-Näherung	53
III.3.3.3 Numerische Ergebnisse	55
III.4 Momente der Straufunktion $S(\underline{k}, \omega)$	61
III.4.1 Das zweite Moment	62
III.4.2 Das vierte Moment	63
Zusammenfassung	68
Literaturverzeichnis	70
Anhang A	71

Einleitung

Für den Festkörper und das ideale Gas können verhältnismäßig einfache physikalische Modelle angegeben werden, mit denen sich ein großer Teil der experimentellen Daten beschreiben lassen. Ein solches Grundmodell kann für die Flüssigkeit zur Zeit noch nicht angegeben werden. Als gemeinsame Basis fast aller theoretischen Ansätze dient hier lediglich der Ordnungszustand, über den folgendes gesagt werden kann:

Der Ordnungszustand eines Vielteilchensystems wird durch die zwischenatomaren Kräfte und die Temperaturbewegung festgelegt. Die zwischenatomaren Kräfte versuchen die Teilchen in eine möglichst regelmäßige Anordnung zu bringen, während die Temperaturbewegung dem gerade entgegenwirkt. Der Ordnungszustand in einer Flüssigkeit liegt zwischen der vollständigen Unordnung eines idealen Gases und dem gut geordneten Zustand eines Kristalles. Charakteristisch für den Ordnungszustand in einer Flüssigkeit ist, daß die Atome in der unmittelbaren Umgebung (wenige Teilchenabstände) eines herausgegriffenen Atoms regelmäßig angeordnet sind. Diese Regelmäßigkeit geht mit wachsendem Abstand verloren. Man spricht bei Flüssigkeiten deshalb von einer Nahordnung im Gegensatz zur Fernordnung, wie sie in Kristallen vorliegt. Beschreiben kann man den Ordnungszustand in einer Flüssigkeit mit Hilfe der Paarkorrelationsfunktion $g(r)$, die ein Maß für die Wahrscheinlichkeit darstellt, daß zwei Atome den Abstand $|r|$ haben.

Die Paarkorrelationsfunktion geht als Spezialfall aus einem allgemeinen Formalismus hervor, der von van Hove 1954 entwickelt wurde und zur Beschreibung von flüssigen Systemen bevorzugt verwendet wird. In diesem Formalismus werden

die Ordnungs- und Bewegungszustände mit Hilfe von "Korrelationsfunktionen" beschrieben.

Experimentell sind die Korrelationsfunktionen durch Streuexperimente mit Neutronen und elektromagnetischer Strahlung zugänglich. Bei diesen Experimenten erhält man Informationen - das sogenannte "Streugesetz" - in Abhängigkeit vom Energieübertrag $\hbar\omega$ und dem Impulsübertrag $\hbar k$, die beim Streuprozess z.B. vom Neutron an die zu untersuchende Substanz übertragen werden. Durch Fouriertransformation lassen sich diese Informationen orts (\underline{r})- und zeitabhängig (t) bzw. \underline{k} - und t -abhängig gleichberechtigt darstellen. Zur Zeit sind allerdings solche Transformationen der experimentellen Daten noch nicht sinnvoll, da der vom Streuexperiment erfaßbare (ω, \underline{k}) -Bereich noch zu beschränkt ist.

Für die Überprüfung theoretischer Ansätze wäre es jedoch wünschenswert, auch in den Raumbereichen experimentelle Vergleichsmöglichkeiten zu haben, für die vom Experiment her noch keine Aussagen gemacht werden können.

Der Vorschlag von A. Rahman (1964), die Ordnungs- und Bewegungszustände in einer Flüssigkeit mit einem Computer zu simulieren, ist ein Beitrag zur Behebung der durch die experimentellen Beschränkungen vorhandenen Schwierigkeiten. Man geht bei dieser Methode davon aus, daß sich der Zustand des Systems schon mit Hilfe einiger hundert Teilchen in guter Näherung beschreiben läßt. Außerdem muß angenommen werden, daß sich die Gesamtwechselwirkung als Summe von Paarpotentialen wiedergeben läßt. Unter diesen Voraussetzungen stellt diese sogenannte "molekulardynamische Methode" ein echtes Computerexperiment dar, bei dem sonst keinerlei Modellvorstellungen eingehen. Durch Lösung der klassischen Hamiltongleichungen lassen sich die interessierenden Korrelationsfunktionen in klassischer Näherung in allen drei oben beschriebenen Räumen wiedergeben. Aus diesem Grunde

werden gerade theoretische Ansätze bevorzugt mit Ergebnissen aus molekulardynamischen Rechnungen verglichen.

In der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse von Computereperimenten für eine einatomare Substanz (Rubidium) diskutiert. Die Methode der Computerrechnung wird in diesem Zusammenhang ausführlich beschrieben. Außerdem werden theoretische Ansätze für die flüssige Phase entwickelt, bei deren Überprüfung ausschließlich die molekulardynamischen Daten verwendet werden.

I. Theoretische Grundlagen

Sowohl bei Neutronenstreuexperimenten als auch bei molekulardynamischen Rechnungen wird als theoretische Basis der van-Hove-Formalismus benutzt. Auch die meisten theoretischen Untersuchungen an Flüssigkeiten gehen von dieser Theorie aus. Hier sollen nur die Gedanken skizziert werden, die auf die van-Hove-Korrelationsfunktion führen. Außerdem sollen die Eigenschaften dieser Funktion und deren physikalische Bedeutung - insbesondere im klassischen Grenzfall - herausgestellt werden.

I.1 Einführung der van-Hove-Korrelationsfunktion

Van Hove¹⁾ hat für den doppelt differentiellen Streuquerschnitt eines atomaren Vielteilchensystems folgende Beziehung für spinunabhängige Streuung von Neutronen hergeleitet:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} = \hbar a^2 \frac{k_2}{k_1} S(\underline{k}, \omega) \quad (1)$$

$S(\underline{k}, \omega)$ ist das sogenannte Streugesetz. Es hängt nur von den Eigenschaften des Streuers ab. Das Streugesetz enthält wesentliche Informationen über die Struktur und die Dynamik des Vielteilchensystems und hat den folgenden Aufbau:

$$S(\underline{k}, \omega) = \frac{1}{N} \sum_q w_q \sum_{q'} \left| \langle q' | \sum_{i=1}^N \exp(i\underline{k} \cdot \underline{r}_i) | q \rangle \right|^2 \cdot \delta \left[\omega + \frac{\varepsilon_q - \varepsilon_{q'}}{\hbar} \right] \quad (2)$$

Erklärungen und Voraussetzungen:

N: Anzahl der streuenden Atome

\underline{r}_i : Ortsvektor des i-ten Streuatoms

$a = \frac{m}{2\pi \hbar^2} b$, wobei b der Parameter des Fermi-Pseudopotentials und m die Neutronenmasse ist.

hk : Impulsübertrag beim Streuprozeß

$h\omega$: Energieübertrag beim Streuprozeß

$|q\rangle$, $|q'\rangle$, ϵ_q , $\epsilon_{q'}$: Eigenfunktionen des Streuers vor bzw. nach dem Stoß. ϵ_q und $\epsilon_{q'}$ sind die dazugehörigen Eigenwerte.

k_1 , k_2 : Beträge der Wellenzahlvektoren des einfallenden bzw. des gestreuten Neutrons.

w_q ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Untersystem der statistischen Gesamtheit in einem Zustand $|q\rangle$ mit der Energie ϵ_q ist. Arbeitet man in der kanonischen Gesamtheit, so wird

$$w_q = \frac{\exp(-\epsilon_q/k_B T)}{\sum_q \exp(-\epsilon_q/k_B T)}$$

Auf welchem Wege Gl. (1) hergeleitet wurde, ist mit wenigen Worten gesagt:

Den Hamiltonoperator des Gesamtsystems kann man sich aus drei Teilen zusammengesetzt denken: den Term für die Streusubstanz, der des freien Neutrons und den Kopplungsterm, der die Wechselwirkung zwischen dem Neutron und dem Streuer beschreibt. Für diese Wechselwirkung setzte van Hove das Fermipseudopotential an und führte eine Störungsrechnung durch, wobei gerade das Kopplungsglied das Störglied war. Das Ergebnis der Rechnung führt dann auf Gleichung (1).

Was also in einem Neutronenstreuexperiment gemessen wird, ist das Streugesetz $S(\underline{k}, \omega)$. Diese Informationen kann man in den (\underline{r}, t) -Raum übertragen, in dem man eine Fouriertransformation durchführt:

$$G(\underline{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\underline{k} d\omega \exp[-i(\underline{k} \cdot \underline{r} - \omega t)] \times S(\underline{k}, \omega) \quad (3)$$

$G(\underline{r}, t)$ ist die van-Hove-Korrelationsfunktion. Die Transformation vom (ω, \underline{k}) - in den (\underline{r}, t) -Raum ist unter anderem deshalb erstrebenswert, weil im klassischen Grenzfall $G(\underline{r}, t)$ der Anschauung zugänglich ist.

Mit der Definition (3) und der Gleichung (2) kommt man für $G(\underline{r}, t)$ auf die Beziehung:

$$G(\underline{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\underline{k} \exp(-i\underline{k} \cdot \underline{r}) \times \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i,j} \exp[-i\underline{k} \cdot (\underline{r}_i(0) - \underline{r}_j(t))] \right\rangle \quad (4)$$

mit

$$\langle d \rangle = \sum_q w_q \langle q | d | q \rangle$$

$G(\underline{r}, t)$ läßt sich nun in einen Selbstanteil $G_s(\underline{r}, t)$ und einen Fremdanteil $G_d(\underline{r}, t)$ aufspalten:

$$G(\underline{r}, t) = G_s(\underline{r}, t) + G_d(\underline{r}, t), \quad (5)$$

wobei

$$G_s(\underline{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\underline{k} \exp(-i \underline{k} \cdot \underline{r}) \times \left\langle \frac{1}{N} \sum_i \exp[-i\underline{k} \cdot (\underline{r}_i(0) - \underline{r}_i(t))] \right\rangle \quad (6)$$

und

$$G_d(\underline{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\underline{k} \exp(-i \underline{k} \cdot \underline{r}) \times$$

$$\times \left\langle \frac{1}{N} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \exp[-i \underline{k} \cdot (\underline{r}_i(0) - \underline{r}_j(t))] \right\rangle \quad (7)$$

Für $t=0$ bekommt man:

$$G_s(\underline{r}, 0) = \delta(\underline{r}) \quad (8)$$

und

$$G_d(\underline{r}, 0) = g(\underline{r}) \quad (9)$$

$g(\underline{r})$ ist hierbei die Paarverteilungsfunktion.

$G_s(\underline{r}, t)$ beschreibt das dynamische Verhalten des Einzelatoms. Die Funktion $G_d(\underline{r}, t)$ ist bedeutend komplizierter als $G_s(\underline{r}, t)$, denn sie beschreibt sowohl die Struktur als auch die kollektiven Bewegungsvorgänge des Systems.

Die Darstellungen von $G(\underline{r}, t)$ bzw. $G_s(\underline{r}, t)$ mit Hilfe der Gleichungen (4) und (6) stellen Fouriertransformationen von neuen Funktionen, den sogenannten intermediären Streufunktionen, dar. Man definiert als intermediäre Streufunktion:

$$F(\underline{k}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j} \exp[-i \underline{k} \cdot (\underline{r}_i(0) - \underline{r}_j(t))] \right\rangle \quad (10)$$

und als den Selbstanteil von $F(\underline{k}, t)$:

$$F_s(\underline{k}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_i \exp[-i \underline{k} \cdot (\underline{r}_i(0) - \underline{r}_i(t))] \right\rangle \quad (11)$$

I.2 Eigenschaften der charakteristischen Funktionen und deren klassische Näherung

Im folgenden sollen zunächst die Eigenschaften²⁾ der oben eingeführten Funktionen ohne Ableitung angegeben werden, deren Kenntnis - insbesondere für die anschließend diskutierte klassische Näherung - benötigt wird.

Eine wesentliche Eigenschaft ist das Prinzip vom detaillierten Gleichgewicht:

$$S(\underline{k}, \omega) = \exp\left[-\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right] S(\underline{k}, -\omega) \quad (12)$$

Gleichung (12) folgt aus der Annahme der Zeitumkehrinvarianz und der Gültigkeit der Boltzmann-Statistik. Wegen des Faktors $\exp\left[-\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right]$ besagt Gl. (12), daß Streuvorgänge wahrscheinlicher sind, bei denen das Neutron Energie verliert als solche, bei denen es Energie gewinnt.

Mit Gleichung (12) lassen sich zwei weitere Relationen herleiten:

- 1) Die im allgemeinen komplexe Funktion $G(\underline{r}, t)$ kann durch Transformation der Zeit $\left[t \rightarrow t + \frac{1}{2} i \frac{\hbar}{k_B T} \right]$ in eine reelle Funktion überführt werden. Es ist²⁾:

$$H(\underline{r}, t) = G\left(\underline{r}, t + \frac{1}{2} i \frac{\hbar}{k_B T}\right) \quad (13)$$

eine reelle Funktion.

- 2) Das "Fluktuations-Dissipations-Theorem":

$$\text{Im } G(\underline{r}, t) = -\text{tg} \left[\frac{\hbar}{2k_B T} \frac{\partial}{\partial t} \right] \text{Re } G(\underline{r}, t) \quad (14)$$

Gl. (14) sagt aus, daß der Realteil von $G(\underline{r}, t)$ nicht unabhängig vom Imaginärteil dieser Funktion ist. Physikalisch bedeutet das folgendes¹⁾: Der Realteil von $G(\underline{r}, t)$ beschreibt die Dichtefluktuationen im Gleichgewichtszustand. Der Imaginärteil von $G(\underline{r}, t)$ hingegen beschreibt die lokalen Dichtestörungen des Systems, die durch ein einfallendes Teilchen (z.B. Neutron) verursacht werden. Gl. (14) bedeutet also, daß die Störungen des Systems aus den Dichtefluktuationen im Gleichgewichtszustand berechnet werden können.

Klassische Näherung:

Der imaginäre Anteil der im allgemeinen komplexen Funktionen $G_s(\underline{r}, t)$ und $G_d(\underline{r}, t)$ ist auf Quanteneffekte zurückzuführen²⁾. Im klassischen Grenzfall, d.h. wenn $G_s(\underline{r}, t)$ und $G_d(\underline{r}, t)$ reelle Funktionen sind, haben diese folgende anschauliche Bedeutung:

$G_s(\underline{r}, t)$ ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, daß ein Atom sich zur Zeit t im Abstand \underline{r} von einem Ort befindet, den dasselbe Atom zur Zeit $t=0$ einnahm.

$G_d(\underline{r}, t)$ ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, daß ein Atom sich zur Zeit t im Abstand \underline{r} von einem Ort befindet, den ein anderes Atom zur Zeit $t=0$ einnahm.

Der Übergang zur klassischen Grenze (die Mittelungen in den Gleichungen (6) und (7) werden dann klassisch durchgeführt) ist mit der Verletzung des Prinzips vom detaillierten Gleichgewicht verbunden. Bei reellem $G(\underline{r}, t)$ folgt aus Gl. (3):

$$S(\underline{k}, \omega) = S(\underline{k}, -\omega) \quad (15)$$

Damit läßt sich auch sagen, für welche Energieüberträge klassisch gerechnet werden darf. Es muß sein:

$$\hbar\omega \ll k_B T$$

Ist diese Bedingung erfüllt, dann geht Gl. (12) in Gl. (15) über.

Aus großen Energieüberträgen resultieren kleine Zeiten in der Bewegung. Mit Hilfe von Gl. (13) folgt dann:

$$t \gg \frac{1}{2} \frac{\hbar}{k_B T}$$

Die durchgeführten Computere~~x~~perimente für Rubidium wurden bei einer Temperatur von ca. 350°K durchgeführt. Dann wird

$$\frac{\hbar}{2k_B T} \cong 1.2 \cdot 10^{-14} \text{ sec}$$

Sicher darf man dann für Zeiten größer 10^{-13} sec klassisch rechnen.

Damit sind ein Teil der wichtigsten Funktionen, mit denen man die Eigenschaften des Streuers beschreiben kann, eingeführt. Da die Eigenfunktionen des Systems unbekannt sind, muß man sich bei ihrer theoretischen Darstellung im wesentlichen auf klassische Näherungen beschränken. Wir kommen auf diese Frage in Kapitel III zurück.

II. Die molekulardynamische Methode

In der Einleitung wurde darauf hingewiesen, daß es nur im Prinzip möglich ist, die van-Hove-Korrelationsfunktion $G(\underline{r}, t)$ experimentell zu bestimmen. Die mit den derzeitigen experimentellen Methoden erfaßbaren Wertebereiche in \underline{k} und ω sind einfach zu klein, um eine Fouriertransformation ausführen zu können. Mit Hilfe der Molekulardynamik, bei der die Bewegungen der Atome in einem Rechner simuliert werden, läßt sich hingegen $G(\underline{r}, t)$ direkt im klassischen Grenzfall bestimmen. Es handelt sich bei der molekulardynamischen Methode nicht um eine Modellrechnung, sondern um eine Art Computerexperiment. Dabei werden zwei Voraussetzungen an das System gestellt:

- 1) Die Wechselwirkung zwischen den Atomen soll eine Paarwechselwirkung sein.
- 2) Der Zustand des Systems soll sich schon durch Betrachtung eines Teilbereiches von einigen hundert Atomen richtig beschreiben lassen.

Zu der zweiten Voraussetzung sei folgendes gesagt: Wünschenswert ist eine möglichst große Teilchenzahl, um eine möglichst große zeitliche Stabilität des Systems zu erhalten. Die Teilchenzahl ist aber durch die Kapazität der heute verfügbaren Rechner und die erforderliche Rechenzeit auf einige hundert Atome nach oben hin begrenzt.

Im folgenden sollen nun alle wesentlichen Fragen besprochen werden, die zur Durchführung eines Computerexperiments erforderlich sind. Anschließend wird das thermodynamische Verhalten von Systemen mit einigen hundert Atomen diskutiert. In diesem Zusammenhang sollen auch Aussagen über die Schwankungen der thermodynamischen Funktionen gemacht werden.

II.1 Numerische Lösung der Bewegungsgleichungen

Es wird ein System von N gleichen Atomen betrachtet, die innerhalb eines Kubus angeordnet sind, wobei die Kantenlänge des Kubus aus der vorgegebenen Teilchenzahl folgt. Um Randeffekte zu vermeiden, werden dem System periodische Randbedingungen auferlegt. Durch Lösung der klassischen Bewegungsgleichungen ist dann die Dynamik der Teilchen bestimmt. Die Lösung dieses gekoppelten Differentialgleichungssystems erfolgt iterativ. Man erhält auf diesem Wege zu den Zeiten t_i Koordinaten, Geschwindigkeiten und Beschleunigungen sämtlicher Atome. Aus den Informationen zu sämtlichen Zeiten t_i lassen sich dann alle uns interessierenden Korrelationsfunktionen berechnen. Die Größe des Zeitschrittes $\Delta t = t_i - t_{i-1}$ wird entsprechend den Eigenschaften (Masse der Atome, Temperatur, Dichte und Potential) des vorliegenden Systems und der gewählten Methode zur Lösung des gekoppelten Differentialgleichungssystems festgelegt.

Zur numerischen Lösung der Bewegungsgleichungen kann keine der üblichen Methoden verwendet werden, weil dann die Rechenzeiten viel zu groß würden. Rahman³⁾ hat deshalb ein einfaches Iterationsverfahren entwickelt, bei dem sich die Rechenzeit in praktikable Grenzen hält. Durch dieses Verfahren ist die Simulation von klassischen Vielteilchensystemen überhaupt erst möglich geworden.

Rahman-Iteration:

Um dieses Verfahren anwenden zu können, benötigt man allerdings zuvor die Informationen zu den Zeitpunkten t_0 und t_1 :

$$t_j: \quad \tilde{r}_i^j = (x_i^j, y_i^j, z_i^j)$$

$$\tilde{v}_i^j = (v_{x_i}^j, v_{y_i}^j, v_{z_i}^j)$$

$$\dot{\tilde{v}}_i^j = (\dot{v}_{x_i}^j, \dot{v}_{y_i}^j, \dot{v}_{z_i}^j) ; \quad \begin{array}{l} j = 0, 1 \\ i = 1, 2, \dots, N \\ \Delta t = t_1 - t_0 \end{array}$$

Wie man günstig die Anfangsbedingungen \tilde{r}_i^0 und \tilde{v}_i^0 festlegen kann, wird später diskutiert. Die Beschleunigungen $\dot{\tilde{v}}_i$ werden mit Hilfe der Hamiltongleichungen bestimmt. Für die x-Komponente gilt:

$$\begin{aligned} \dot{v}_{x_i} &= - \frac{1}{m} \frac{\partial H}{\partial x_i} & (16) \\ &= - \sum_{i,j} \frac{1}{m r_{ij}} \frac{\partial u(r_{ij})}{\partial r_{ij}} (x_i - x_j), \quad i=1,2,\dots,N \end{aligned}$$

wobei

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} p_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} u(r_{ij}) \quad (17)$$

und

$$r_{ij} = |\tilde{r}_i - \tilde{r}_j|$$

ist. m ist die Masse der Atome. p_i der Impuls des i -ten Teilchens und $u(r)$ das vorgegebene Paarpotential. Entsprechend werden die Beschleunigungen für die y - und z -Komponenten berechnet.

Die Informationen zur Zeit t_1 müssen dann mit einem der üblichen Verfahren (z.B. Kutta-Runge) bestimmt werden.

Nach dieser sogenannten Anlaufrechnung kann nun die Rahman-Iteration verwendet werden, die für die x-Komponente folgenden Aufbau hat:

$$t = t_2 ; \quad t = t_2 - t_1$$

$$\bar{x}_i^2 = x_i^0 + 2 \Delta t v_{x_i}^1 ; \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (18)$$

Mit Hilfe dieser \bar{x}_i^2 und Gl. (16) werden die $\bar{v}_{x_i}^2$ berechnet. Man kann jetzt in die eigentliche Iterationsschleife eintreten:

$$\bar{v}_{x_i}^2 = v_{x_i}^1 + \frac{\Delta t}{2} (\bar{v}_{x_i}^2 + \dot{v}_{x_i}^1)$$

$$\bar{x}_i^2 = x_i^1 + \frac{\Delta t}{2} (\bar{v}_{x_i}^2 + v_{x_i}^1) ; \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (19)$$

Dabei steht der obere Index für die Zahl der Zeitschritte. Die Querstriche geben die Zahl der Iterationsschritte an.

Mit diesen \bar{x}_i^2 können nun erneut die Beschleunigungen $\bar{v}_{x_i}^2$ ausgerechnet werden und über die Schleife (19) korrigierte \bar{x}_i^2 . Dieser Vorgang kann so oft wiederholt werden, bis die Informationen zu dem Zeitpunkt t_i (hier z.B. t_2) eine vorgegebene Genauigkeitsschranke erreicht haben.

Sämtliche Daten werden auf Magnetband gespeichert. Durch geeignete Auswertung können dann Aussagen über Struktur und Dynamik des Systems gemacht werden.

II.2 Rechnung für Rubidium

II.2.1 Voraussetzungen

Mit dem oben beschriebenen Verfahren wurden Computerexperimente für eine rubidiumähnliche Substanz durchgeführt. Wie gut die Rechnungen die Verhältnisse für Rubidium beschreiben, hängt davon ab, inwieweit das verwendete Paarpotential die Wechselwirkung zwischen den Rubidiumatomen tatsächlich wiedergibt. Hier wurde ein Festkörperpotential von Schneider⁴⁾ u.a. benutzt (siehe Abb. 1), dessen Parameter mit Hilfe der Phononendispersionskurven festgelegt wurden.

Diese Wechselwirkung wurde bei den Rechnungen innerhalb einer Kugel vom Radius $9,65 \text{ \AA}$ berücksichtigt. Bei größeren Abschneideradien für das Potential wird auch die Anzahl der Atome, die in die Rechnung zur Bestimmung der Kraft auf ein herausgegriffenes Atom eingeht, größer, so daß damit auch die Rechenzeit steigt. Der hier gewählte Abschneideradius wurde hauptsächlich an der Rechenzeit orientiert. Effekte, in die langreichweitige Kräfte (Reichweite größer als $9,65 \text{ \AA}$) eingehen, können mit diesem System nicht mehr erfaßt werden.

Weitere charakteristische Größen für Rubidium sind:

$$\text{Atommasse:} \quad m = 141,90 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

$$\text{Schmelztemperatur:} \quad T_s = 313,2^\circ \text{K}$$

$$\begin{array}{l} \text{Teilchenzahldichte am} \\ \text{Schmelzpunkt:} \end{array} \quad \rho(T_s) = 0,0115 \text{ \AA}^{-3}$$

Wesentlich für die Rechnung sind noch die folgenden Fragen:

- 1) Welche Anfangsbedingungen für die Koordinaten und Geschwindigkeiten sollen vorgegeben werden?
- 2) Welche Teilchenzahl ist zu wählen?
- 3) Wie groß soll der Zeitschritt Δt sein?

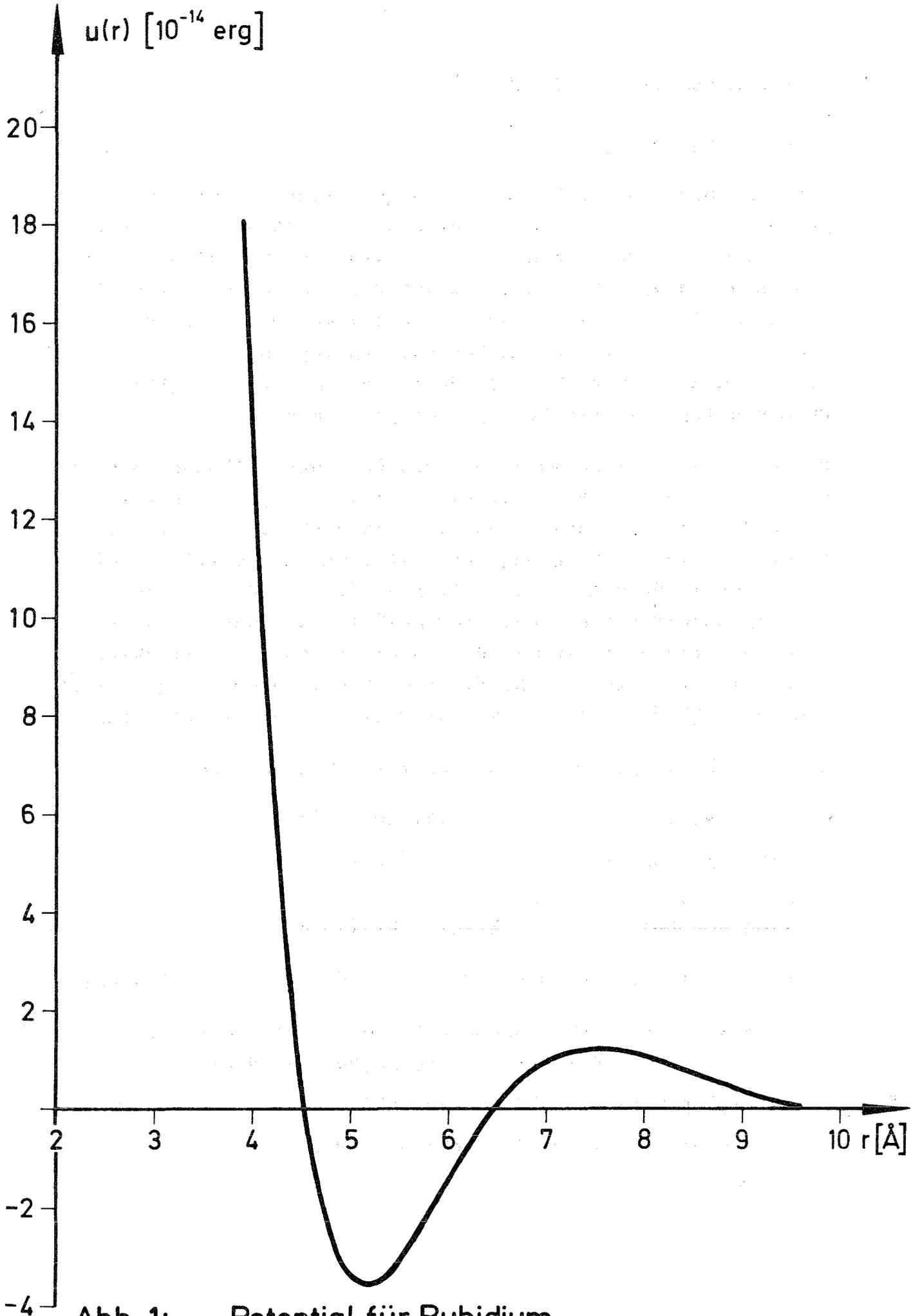


Abb. 1: Potential für Rubidium

Als Anfangsbedingung für die Teilchenkoordinaten soll die geordnete Struktur von festem Rubidium vorgegeben werden. Die Atome der festen Phase sind in einem kubisch-raumzentrierten Gitter angeordnet, so daß sich die möglichen Teilchenzahlen in dem Kubus nach der Formel $N=2n^3$ ergeben. n ist die Anzahl der Elementarzellen, die auf der Kantenlänge des Kubus Platz finden. Man hat also die Auswahl zwischen folgenden Teilchenzahlen:

128, 250, 432, 686, 1024,

Die zeitliche Stabilität des Systems (gemessen an den Fluktuationen wie z.B. denen der Temperatur) hängt von der gewählten Teilchenzahl ab. Es ist unmittelbar klar, daß die Stabilität mit wachsender Teilchenzahl größer wird. In den meisten Fällen wird demnach eine hohe Teilchenzahl angestrebt. Dem steht aber eine hohe Rechenzeit gegenüber. Man strebt also eine solche Teilchenzahl an, bei der eine ausreichende Stabilität gegeben ist und sich die Rechenzeit in Grenzen hält.

Die Anfangswerte für die Beträge der Geschwindigkeiten wurden für alle Atome gleich gewählt:

$$|\underline{v}| = \left[\frac{3 k_B T_a}{m} \right]^{1/2}$$

T_a ist hierbei die Anfangstemperatur.

Die Richtungen der Geschwindigkeitsvektoren wurden mit Hilfe von Zufallszahlen festgelegt. Es liegt also zur Zeit t_0 keine Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung vor; das System ist zu diesem Zeitpunkt im thermodynamischen Ungleichgewicht.

Für den Zeitschritt Δt wurden 10^{-14} sec gewählt. Testrechnungen haben ergeben, daß im Falle von Rubidium bei zweimaligem Durchlauf der Iterationsschleife (19) mit diesem Zeitschritt

die Informationen bis auf sechs Stellen genau werden.

Damit sind alle Voraussetzungen erfüllt, um die Computerexperimente durchführen zu können. Um aber den Verlauf der Grundrechnungen diskutieren zu können, sollen zuvor noch einige allgemeine Aussagen über das thermodynamische Verhalten von Systemen mit einigen hundert Atomen gemacht werden.

II.2.2 Thermodynamisches Verhalten

Läßt sich das Verhalten eines Systems mit einigen hundert Atomen thermodynamisch beurteilen? Müssen solche Systeme bei eventuellen Zustandsänderungen unbedingt dem normalen Richtungssinn thermodynamischer Vorgänge folgen? Dazu sei folgendes bemerkt:

Es ist bekannt, daß die thermodynamischen Zustandsgrößen (z.B. die Temperatur) von abgeschlossenen Systemen mit einigen hundert Atomen zeitlich um ihren Mittelwert schwanken. Solche Mittelwerte bezeichnet man auch als thermodynamische Werte. Die thermodynamischen Werte werden von dem System beim Grenzübergang $N \rightarrow \infty$ zu jedem Zeitpunkt "mit Sicherheit" eingenommen. Schwankungen um derartige Mittelwerte deuten direkt darauf hin, daß es sich um mikroskopische Systeme handelt, bei denen nur mit einer gewissen "Wahrscheinlichkeit" die thermodynamischen Werte eingenommen werden können. Es können also durchaus Vorgänge stattfinden, die dem normalen Richtungssinn thermodynamischer Vorgänge widersprechen können (zweiter Hauptsatz). Das Verhalten solcher Systeme wird lediglich durch den Energiesatz eingeschränkt. Oder mit anderen Worten:

Die Aussagen der Thermodynamik werden in einem System mit hinreichend wenigen Atomen zu bloßen Regeln, die zwar in vielen Fällen erfüllt sind, aber keineswegs erfüllt sein müssen.

Es sei noch erwähnt, daß in einer kanonischen Gesamtheit und unter Voraussetzung einer Paarwechselwirkung sämtliche thermodynamischen Funktionen eines isotropen Systems nur von einer Funktion $S(r)$ abhängen, die mit der reziproken Teilchendichte multipliziert, gerade die Paarkorrelationsfunktion ist. Insbesondere gilt für $N \rightarrow \infty$:

Innere Energie:

$$E = \frac{3}{2} N k_B T + \frac{1}{2} N \cdot 4\pi \int_0^{\infty} r^2 u(r) S(r) dr$$

Druck:

$$P = \frac{2}{3} k_B T - \frac{2}{3} \int_0^{\infty} \frac{du(r)}{dr} 4\pi r^2 S(r) dr$$

Die mittlere Dichte ρ_{R_0} in einem Kugelvolumen mit dem Radius R_0 läßt sich ebenfalls durch $S(r)$ ausdrücken⁵⁾:

$$\begin{aligned} \rho_{R_0} &= \frac{N}{V} \\ &= \frac{3}{4\pi R_0^3} \left(1 + 4\pi \int_0^{R_0} dr r^2 S(r) \right) \end{aligned} \quad (21)$$

Die Möglichkeit, durch $S(r)$ sämtliche thermodynamischen Funktionen bestimmen zu können, macht diese Funktion zu einer fundamental wichtigen Größe in der statistischen Mechanik. Das begründet auch die vielen Bemühungen, Paarpotentiale alleine mit Hilfe der Paarverteilungsfunktion zu finden.

Außerdem sieht man, daß die zeitlichen Schwankungen sämtlicher thermodynamischer Funktionen für Systeme mit endlichen Teilchenzahlen durch die Schwankungen der Temperatur und der Funktion $S(r)$ gegeben sind.

Bei den hier durchgeführten Rechnungen werden das Verhalten der Temperatur T und der mittleren Dichte ρ_{R_0} untersucht. Außerdem wird zur Kontrolle der Grundrechnungen für alle Zeiten das Maxwellverhalten der Geschwindigkeiten überprüft. Eine genauere Diskussion dieser Punkte - insbesondere der numerischen Ergebnisse - erfolgt aber erst im nächsten Kapitel.

III. Analyse der Daten aus dem Computereperiment und theoretische Ansätze

Im vorherigen Kapitel wurden die technischen Einzelheiten besprochen, die zur Durchführung eines Computereperiments erforderlich sind. Außerdem wurde das thermodynamische Verhalten von Systemen mit einigen hundert Atomen diskutiert. In diesem Kapitel sollen nun die Informationen (Koordinaten, Geschwindigkeiten und Beschleunigungen) aus dem Computereperiment, die in Zeitintervallen von 10^{-14} sec auf Magnetband gespeichert wurden, ausgewertet werden.

Es wurden zunächst zwei Rechnungen mit 250 Atomen bei verschiedenen Temperaturen ($286,4^\circ\text{K}$ und $398,5^\circ\text{K}$) durchgeführt. Zur Charakterisierung der Zustände bei $286,4^\circ\text{K}$ und $398,5^\circ\text{K}$ wurden zwei Kriterien herangezogen: das mittlere Verschiebungsquadrat $\langle r^2(t) \rangle$ und die Strukturfunktion $S(|\underline{k}|)$.

Im Anschluß an die beiden Rechnungen mit 250 Atomen erfolgte eine Rechnung mit 686 Atomen. Dabei zeigte sich, daß während der Grundrechnung ein Phasenübergang stattfindet. In diesem Zusammenhang werden Aussagen über die Änderung des dynamischen Verhaltens des Systems bei diesem Übergang gemacht.

Anschließend erfolgt die Überprüfung bzw. Entwicklung theoretischer Ansätze für $G_s(\underline{r}, t)$ und $G_d(\underline{r}, t)$ sowie wichtige Relationen für das zweite und vierte Moment des Streugesetzes $S(\underline{k}, \omega)$.

III.1 Zwei Rechnungen für Rubidium mit 250 Atomen

Die beiden Rechnungen mit 250 Atomen erfolgte mit den in Kapitel II angegebenen Anfangsbedingungen. Mit einer Gitterkonstanten von 5.62 \AA kommt man auf einen Kubus mit der Kantenlänge von 28.1 \AA , in dem die Atome eingeschlossen sind. In Gl. (20) wurden einmal für $T_a = 290^\circ\text{K}$ und einmal $T_a = 400^\circ\text{K}$ eingesetzt. Beide Rechnungen wurden bis $8 \cdot 10^{-12}$ sec durchgeführt.

III.1.1 Verlauf der Grundrechnungen

Im folgenden soll der Verlauf der Grundrechnung mit Hilfe des Temperaturverlaufs, dem Maxwellverhalten der Geschwindigkeiten und dem Verhalten der Dichte studiert werden.

a) Temperaturverlauf und Maxwellverhalten der Geschwindigkeiten

Die Temperatur wurde in jedem Zeitpunkt mit Hilfe der Beziehung

$$T(t) = \frac{m}{3 N k_B} \sum_{i=1}^N v_i^2(t) \quad (22)$$

berechnet. $T(t)$ schwankt im Zeitraum \mathcal{J} um den Mittelwert

$$T = \frac{1}{\mathcal{J}} \int_0^{\mathcal{J}} T(t) dt, \quad (23)$$

was - wie oben schon ausgeführt - der begrenzten Teilchenzahl zugeschrieben werden muß. T ist die wahrscheinlichste Temperatur des Mikrozustandes oder die thermodynamische Temperatur.

Abb. 2 zeigt den Verlauf von $T(t)$ bis $4 \cdot 10^{-12}$ sec für die Rechnung, die mit $T_a = 400^\circ\text{K}$ gestartet wurde. Die mittlere Temperatur T errechnete sich mit Gl. (23) zu $T = 398.5^\circ\text{K}$. Aus Abb. 2 kann man grob entnehmen, daß die Abweichungen der Temperatur vom Mittelwert niemals größer als 11.5 % werden.

Die Schwankungen des Systems um die Maxwellverteilung wurden mit Hilfe der Funktion

$$u = \frac{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (v_{x_i}^2 + v_{y_i}^2 + v_{z_i}^2)^2}{\frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^N (v_{x_i}^2 + v_{y_i}^2 + v_{z_i}^2) \right)^2} \quad (24)$$

untersucht.

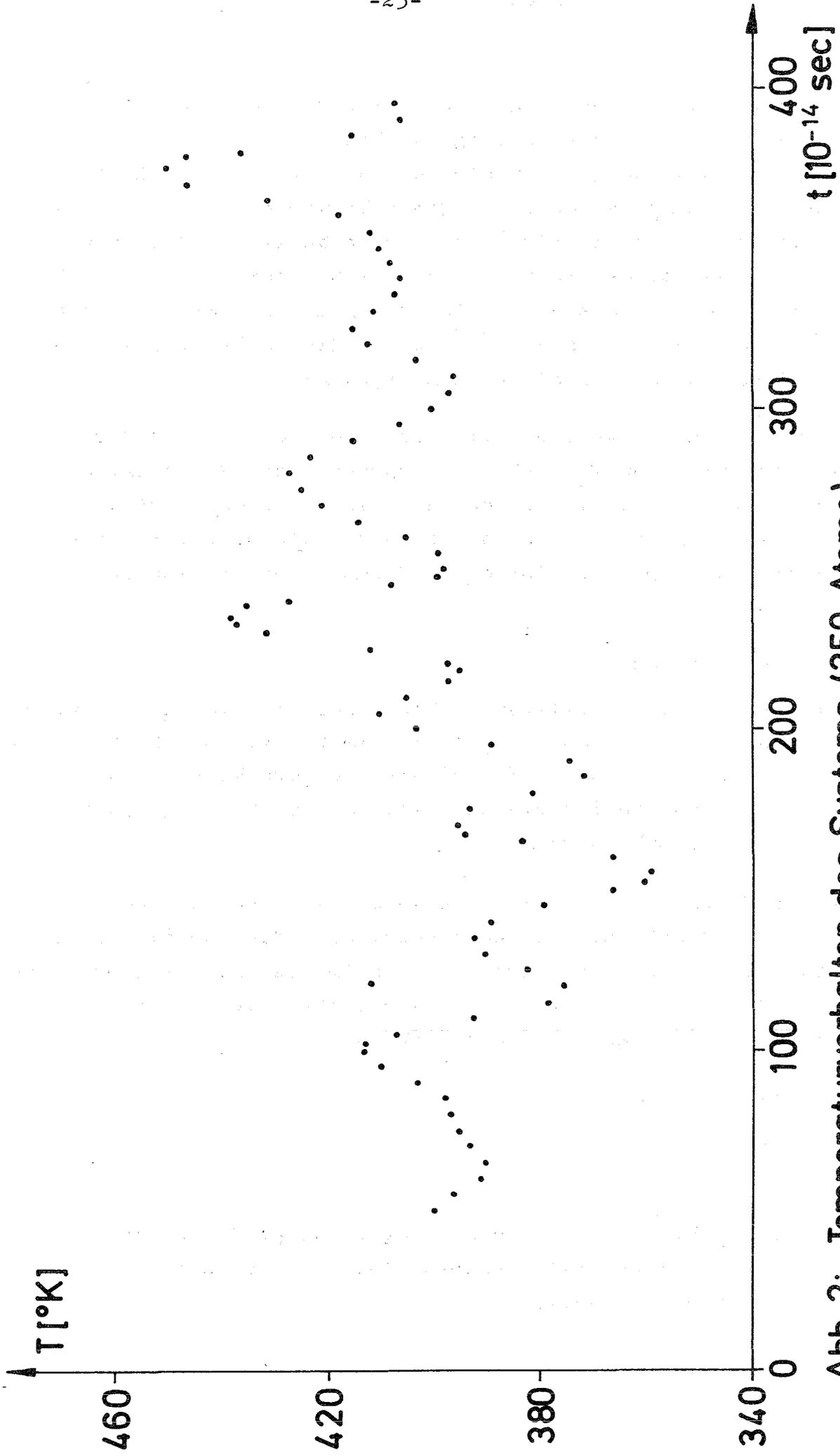


Abb. 2: Temperaturverhalten des Systems (250 Atome)

Beachtet man die Momente für die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung, so kann gezeigt werden, daß u bei einem sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen System den Wert $5/3$ annehmen muß. Bei den hier vorgegebenen Anfangsbedingungen (siehe Gl. (20)) hat u unabhängig von der Anfangstemperatur gerade den Wert 1.0. Man sieht aber in Abb. 3 sehr deutlich, daß sich das System (Rechnung mit der Starttemperatur von $T_a = 400^\circ\text{K}$) nach ca. $9 \cdot 10^{-13}$ sec in die Maxwellverteilung eingeschwungen hat, um die es dann schwankt.

Temperatur- und Maxwellverhalten für die Rechnung mit der Starttemperatur von $T_a = 290^\circ\text{K}$ entsprechen der Rechnung, die mit $T_a = 400^\circ\text{K}$ gestartet wurde. Auf eine gesonderte Diskussion und Darstellung der Ergebnisse wurde deshalb hier verzichtet. Die mittlere Temperatur für diese Rechnung ergab sich zu $T = 286,4^\circ\text{K}$.

b) Dichteverhalten

Zur Berechnung der mittleren Dichte ρ benötigt man das Volumen des Systems. Das Volumen ändert sich im Verlauf der Rechnung und ist nur schwierig aus den Koordinaten zu berechnen, so daß das Dichteverhalten des Systems mit Hilfe der Dichte ρ_{R_0} nach Gl. (21) untersucht wurde.

Molekulardynamisch läßt sich die in Gl. (21) vorkommende Funktion $S(\underline{r})$ sehr einfach bestimmen, denn die Funktion stellt die Dichte dar, die das mittlere Atom im Abstand $|\underline{r}|$ sieht. Man greift also ein Atom heraus und bildet für alle $|\underline{r}|$ (die obere Grenze ist dabei R_0) die Dichten

$$\frac{n(|\underline{r}|)}{4\pi r^2 \Delta r}$$

mit

$n(|\underline{r}|)$: Anzahl der Atome in der Kugelschale, deren Radien durch r und $r+\Delta r$ gegeben sind. Für Δr wurden $0,025 \text{ \AA}$ gewählt.

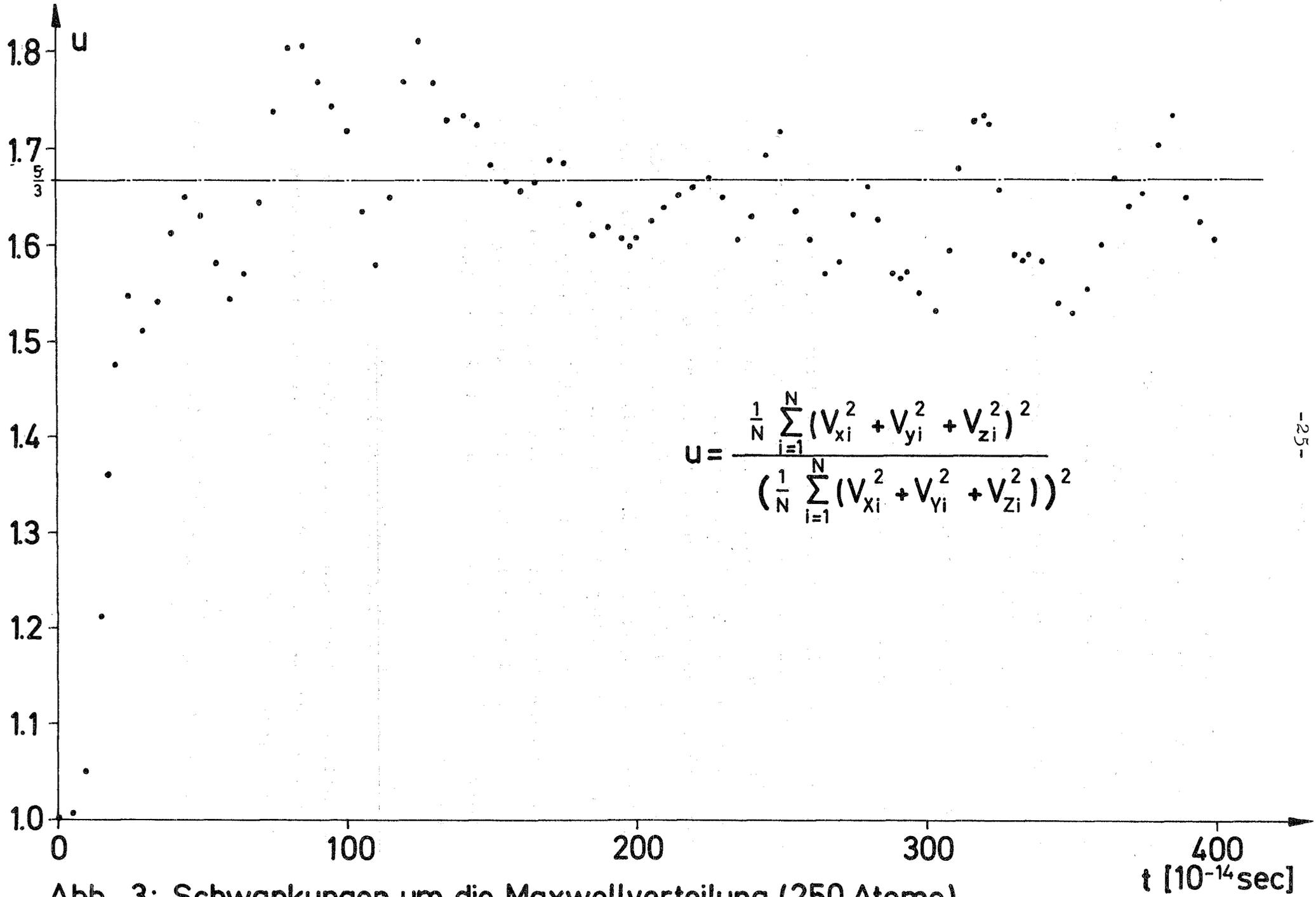


Abb. 3: Schwankungen um die Maxwellverteilung (250 Atome)

Dieser Vorgang wird für alle übrigen Atome (249) wiederholt. Die anschließende Mittelung über sämtliche Atome ergibt dann $S(\underline{r})$. Randeffekte werden dabei wegen der periodischen Randbedingungen (siehe Abschnitt II.1) unterdrückt. Für den Kugeldurchmesser wurde $2 R_0 = 20 \text{ \AA}$ gewählt.

Zeitlich schwankt die Dichte nur geringfügig um ihren Mittelwert. Man bekommt für beide Rechnungen:

$$\rho_{R_0}(T = 398,5^\circ\text{K}) = 0,01143 \text{ \AA}^{-3}$$

$$\rho_{R_0}(T = 286,4^\circ\text{K}) = 0,01243 \text{ \AA}^{-3}$$

Der numerische Unterschied in den Dichten ρ_{R_0} beträgt 8,8 %. Das erscheint bei dem vorliegenden Temperaturunterschied von $121,1^\circ\text{K}$ sehr viel. Berücksichtigt man aber neben der thermischen Ausdehnung (3,3 % bei dem hier vorliegenden Temperaturunterschied) noch die Dichteänderung, die bei einem Übergang von fest nach flüssig auftritt (in der Natur 3,8 %), dann sind die vorliegenden 8,8 % durchaus vernünftig. Man kann aufgrund des Dichteunterschiedes deshalb vermuten, daß das System bei $T = 286,4^\circ\text{K}$ fest und bei $T = 398,5^\circ\text{K}$ flüssig ist. Wie weit diese Annahme berechtigt ist, erkennt man aber deutlicher bei der nun folgenden Untersuchung des mittleren Verschiebungsquadrates $\langle r^2(t) \rangle$ und der Strukturfunktion $S(\underline{k})$ für beide Rechnungen.

III.1.2 Das mittlere Verschiebungsquadrat

Das mittlere Verschiebungsquadrat läßt sich aus dem Computerexperiment direkt mit Hilfe der berechneten Koordinaten sämtlicher Atome berechnen:

$$\langle r^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle \quad (25)$$

Abb. 4 zeigt das Ergebnis für beide Rechnungen (250 Atome, $T = 286,4^\circ\text{K}$ und $T = 398,5^\circ\text{K}$). Man erkennt deutlich, daß für große Zeiten die Bewegung der Atome bei $T = 398,5^\circ\text{K}$ in eine Diffusionsbewegung übergeht, woraus die Diffusionskonstante abgelesen werden kann. Für hinreichend große Zeiten gilt:

$$\langle r^2(t) \rangle = 6 D \cdot t + \text{const.} \quad (26)$$

D ist dabei die Diffusionskonstante, die hier einen Wert von $D = 1,68 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ annimmt (Literaturwert: $D = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$).

In der Rechnung mit $T = 286,4^\circ\text{K}$ knickt $\langle r^2(t) \rangle$ im Mittel horizontal ab, woraus $D \approx 0$ folgt. Das mittlere Verschiebungsquadrat für große Zeiten wird später noch mit einfachen Abschätzungen für den harmonischen Festkörper verglichen.

III.1.3 Die Strukturfunktion

Die Strukturfunktion erhält man durch Fouriertransformation der Paarkorrelationsfunktion $g(\underline{r})$ bzw. mit Hilfe der intermediären Streufunktion $F(\underline{k}, t)$. Aus Gl. (10) folgt:

$$\begin{aligned} S(\underline{k}) &= F(\underline{k}, 0) \\ &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j} \exp \left[i \underline{k} \cdot (\underline{r}_i - \underline{r}_j) \right] \right\rangle \end{aligned} \quad (27)$$

Bei flüssigen Systemen kann Isotropie vorausgesetzt werden. Deshalb hängt die Strukturfunktion in einer Flüssigkeit auch nur von $|\underline{k}|$ ab. $S(|\underline{k}|)$ erhält man dann durch Mittelung von $S(\underline{k})$ über den gesamten Raumwinkel:

$$S(|\underline{k}|) = \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega_{\underline{k}}} d\Omega_{\underline{k}} S(\underline{k}) \quad (28)$$

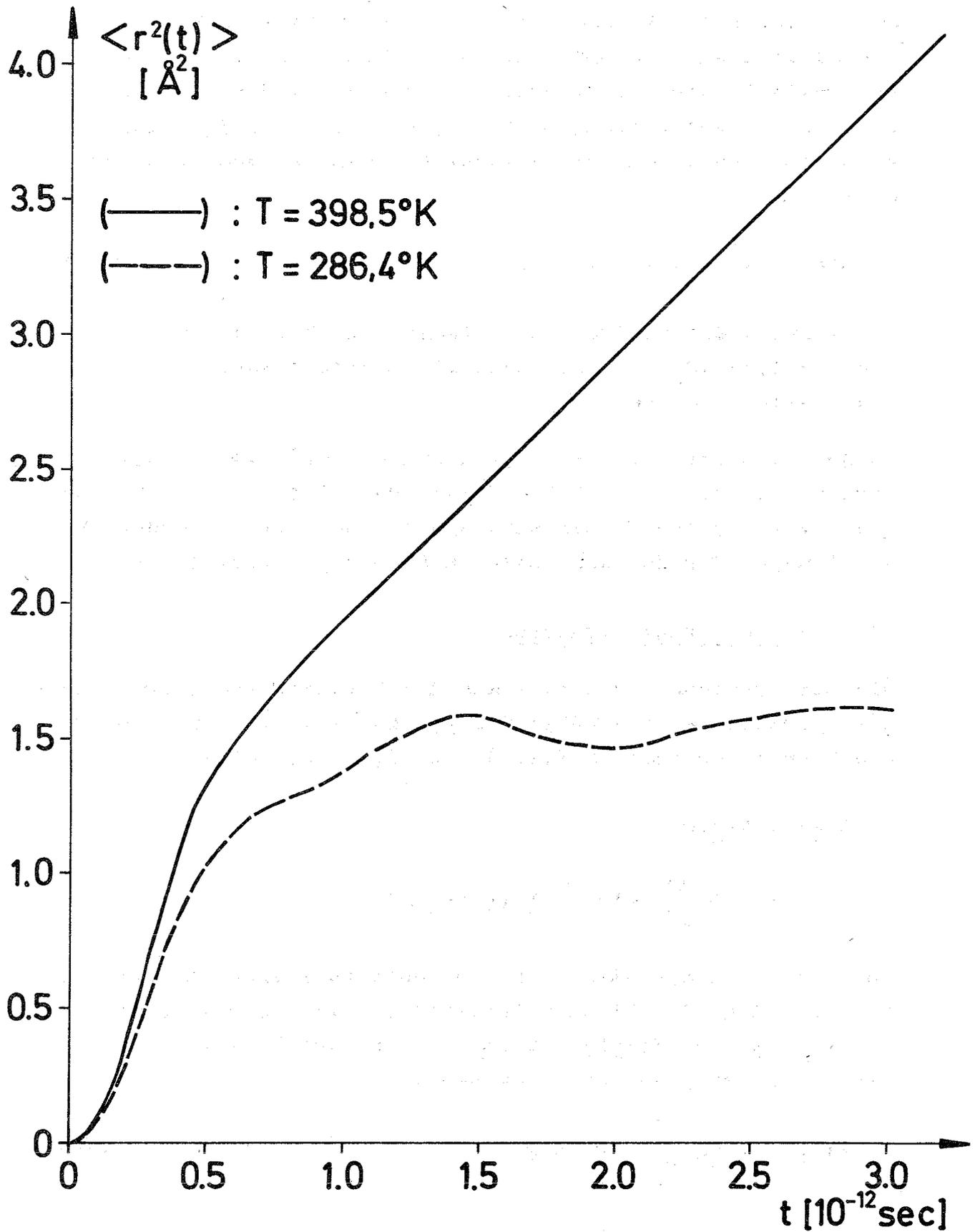


Abb. 4: Mittleres Verschiebungsquadrat
(Rechnungen mit 250 Atomen)

Die Ergebnisse (250 Atome, $T = 286,4^{\circ}\text{K}$ und $T = 398,5^{\circ}\text{K}$) zeigen die Abbildungen 5 und 6.

Die Strukturfunktion für $T = 398,5^{\circ}\text{K}$ wurde mit experimentellen Daten ($T = 314^{\circ}\text{K}$) für flüssiges Rubidium⁶⁾ verglichen. Die Übereinstimmung ist recht gut.

Der Verlauf der Strukturfunktion für $286,4^{\circ}\text{K}$ zeigt mehr Details als die bei $398,5^{\circ}\text{K}$. Man sieht deutlich, wie sich aus der verwaschenen Strukturfunktion für $398,5^{\circ}\text{K}$ Maxima herausbilden. Die Lage der Maxima entsprechen der Gitterstruktur von festem Rubidium im reziproken Ortsraum. Um das zu zeigen, wurden die exakten Lagen der nächsten Nachbarn berechnet und durch Pfeile in Abb. 6 dargestellt. Man sieht, daß sie sich gut mit den gebildeten Maxima decken. Eine Erklärung dafür, warum die Strukturfunktion zwischen den Maxima im Vergleich zu typisch experimentellen Ergebnissen relativ hohe Werte annimmt, wird später gegeben.

Zusammenfassend kann damit folgendes gesagt werden:

Das dynamische Verhalten der Atome (hier charakterisiert durch das mittlere Verschiebungsquadrat) sowie der Struktur (beschrieben mit Hilfe der Strukturfunktion $S(|\mathbf{k}|)$) des Systems bei $286,4^{\circ}\text{K}$ und $398,5^{\circ}\text{K}$ weisen darauf hin, daß das System bei $286,4^{\circ}\text{K}$ fest und bei $398,5^{\circ}\text{K}$ flüssig sein muß.

III.2 Rechnung für Rubidium mit 686 Atomen

Auch die Rechnung mit 686 Atomen erfolgte wieder mit den in Kapitel II angegebenen Anfangsbedingungen. Der Kubus, in dem sich die Atome befinden, hat in diesem Fall eine Kantenlänge von $39,34 \text{ \AA}$, wenn wieder eine Gitterkonstante von $5,62 \text{ \AA}$ zugrunde gelegt wird. In Gl. (20) wurde jetzt die Temperatur $T_a = 340^{\circ}\text{K}$ eingesetzt.

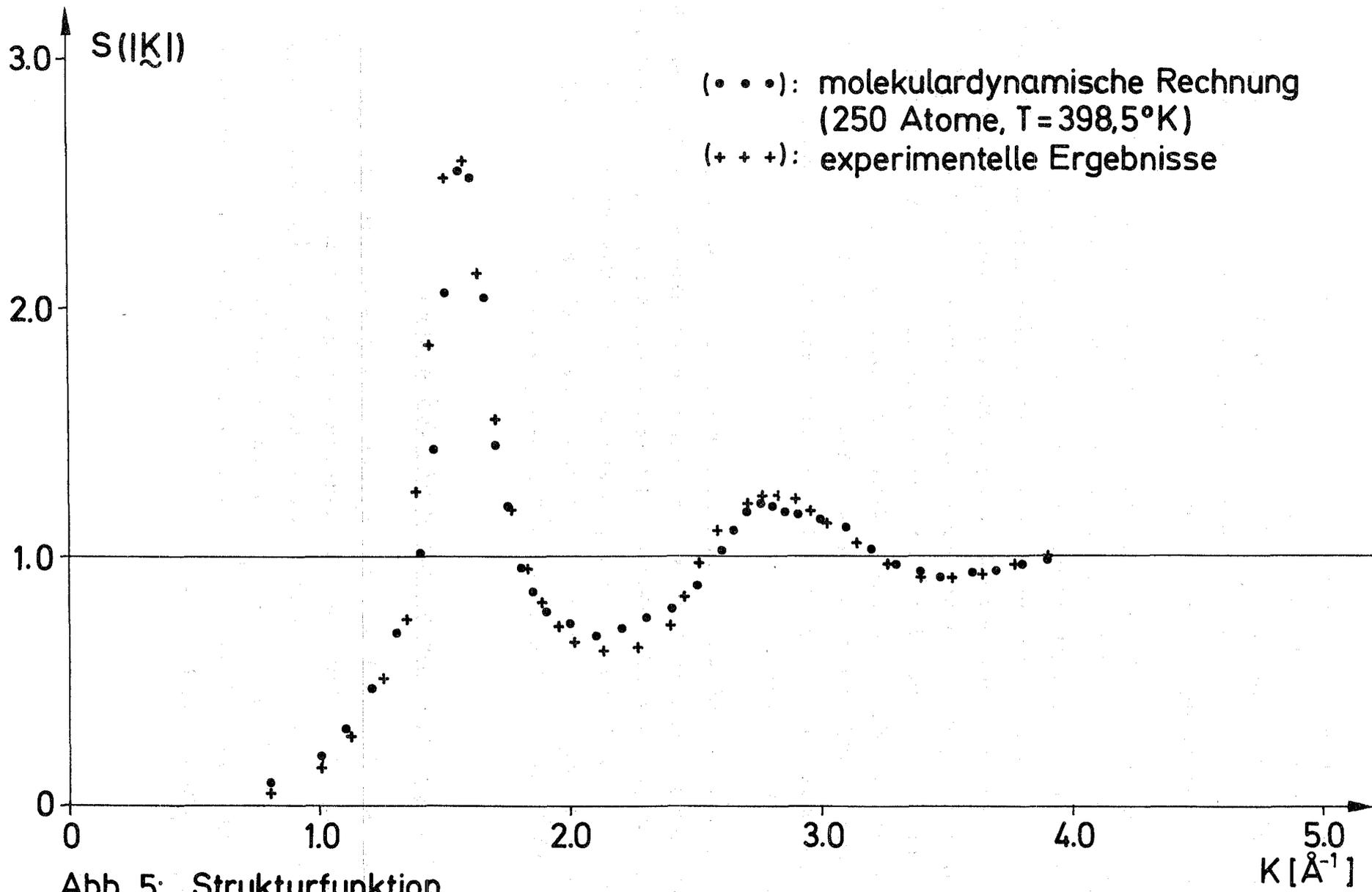


Abb. 5: Strukturfunktion

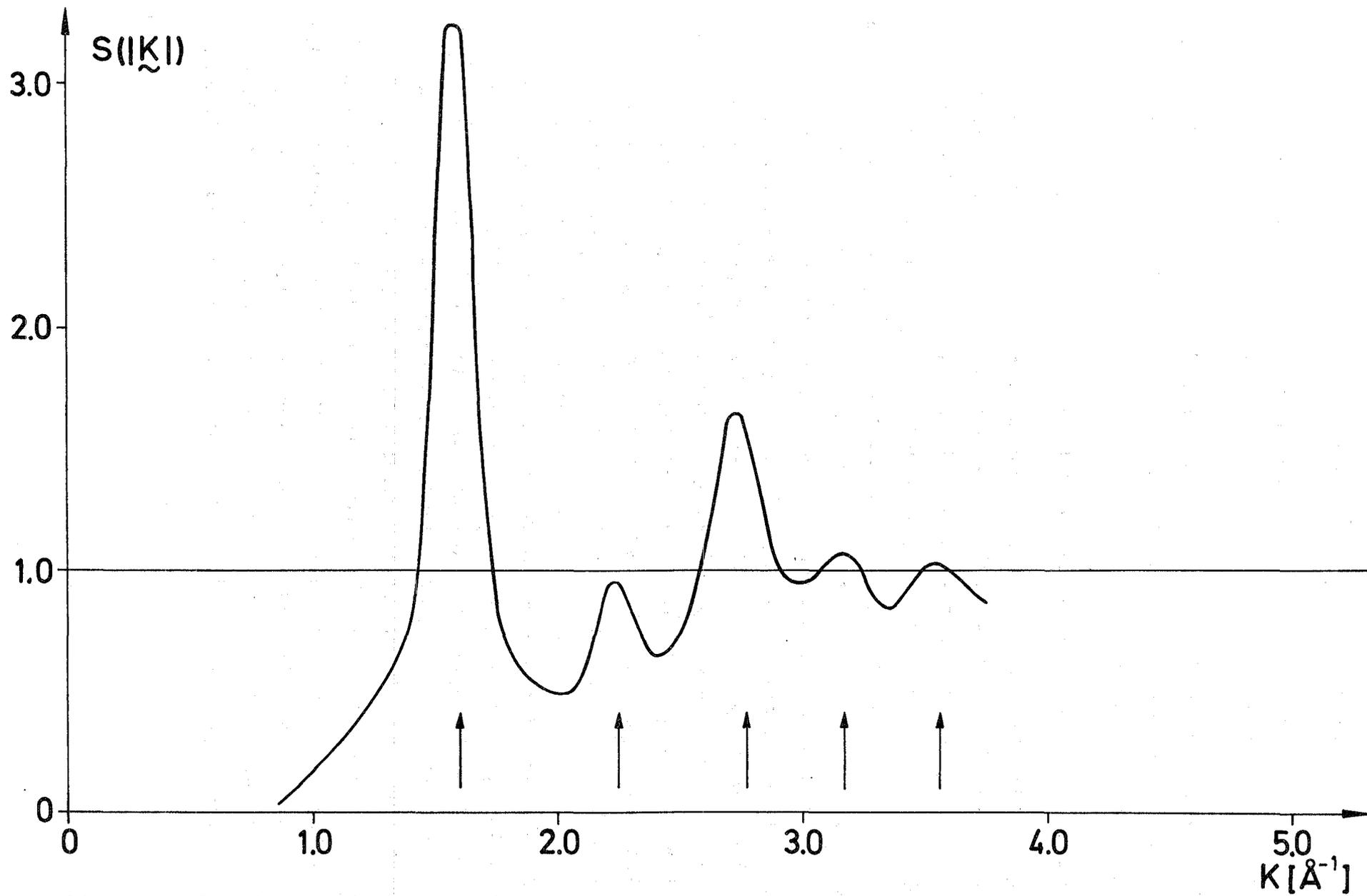


Abb. 6: Strukturfunktion, molekulardynamische Rechnung (250 Atome, $T = 286,4^\circ\text{K}$)

III.2.1 Verlauf der Grundrechnung

Die Untersuchung der Grundrechnung verläuft analog zu der mit 250 Atomen (siehe Abschnitt III.1.2).

Die Abbildungen 7, 8 und 9 zeigen den Temperaturverlauf während der Grundrechnung, das Maxwellverhalten der Geschwindigkeiten sowie das Dichteverhalten.

Aus dem Dichteverhalten kann folgendes abgelesen werden:

Man beobachtet zwei verschiedene Zustände des Systems (Zone I und Zone III). Im Bereich II findet der stetige Übergang von dem einen in den anderen Zustand statt. Weiterhin sind in Abb. 9 zum Vergleich die schon zeitlich gemittelten Dichten aus den oben besprochenen Rechnungen für flüssiges bzw. festes Rubidium mit 250 Atomen eingetragen. Korrigiert man diese Dichten auf thermische Ausdehnung, so kommt man fast auf die Dichten, die in den Zuständen I und III vorliegen. Daraus kann geschlossen werden, daß während der Grundrechnung mit 686 Atomen eine dem Phasenübergang analoge Änderung (Zone II) von flüssig (Zone I) nach fest (Zone III) stattfindet. Diese Vermutung wird unterstützt, wenn man die mittleren Verschiebungsquadrate in Abb. 10 sowie die Strukturfunktionen in den Abbildungen 11 und 12 betrachtet. Es läßt sich allerdings schwer nachweisen, daß das System in dem Bereich, in dem es sich wie eine Flüssigkeit verhält, schon völlig im Gleichgewicht ist. Der asymptotische Gleichgewichtszustand, der in diesem Falle der feste Zustand ist, wird offenbar erst nach einer sehr großen Zeit erreicht. Im Vergleich zu den Ergebnissen mit 250 Atomen (Abbildungen 4, 5 und 6) erhält man qualitativ die gleichen Ergebnisse. Der quantitative Unterschied in den Ergebnissen für die Rechnungen mit 250 und 686 Atomen ist nicht sehr groß. Daraus kann geschlossen werden, daß Systeme mit nur 250 Atomen mindestens qualitativ richtige Ergebnisse wiedergeben können.

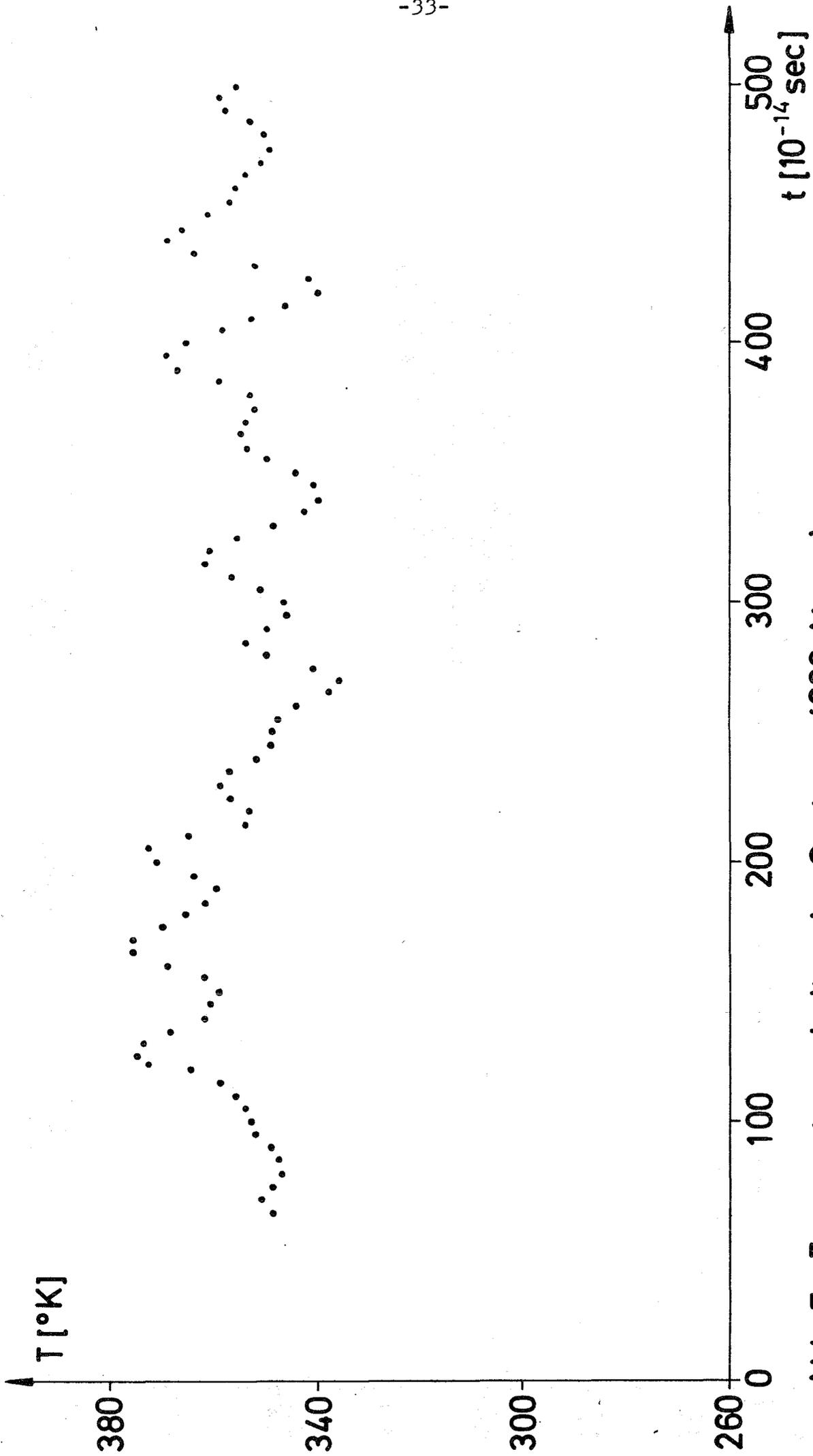


Abb. 7: Temperaturverhalten des Systems (686 Atome)

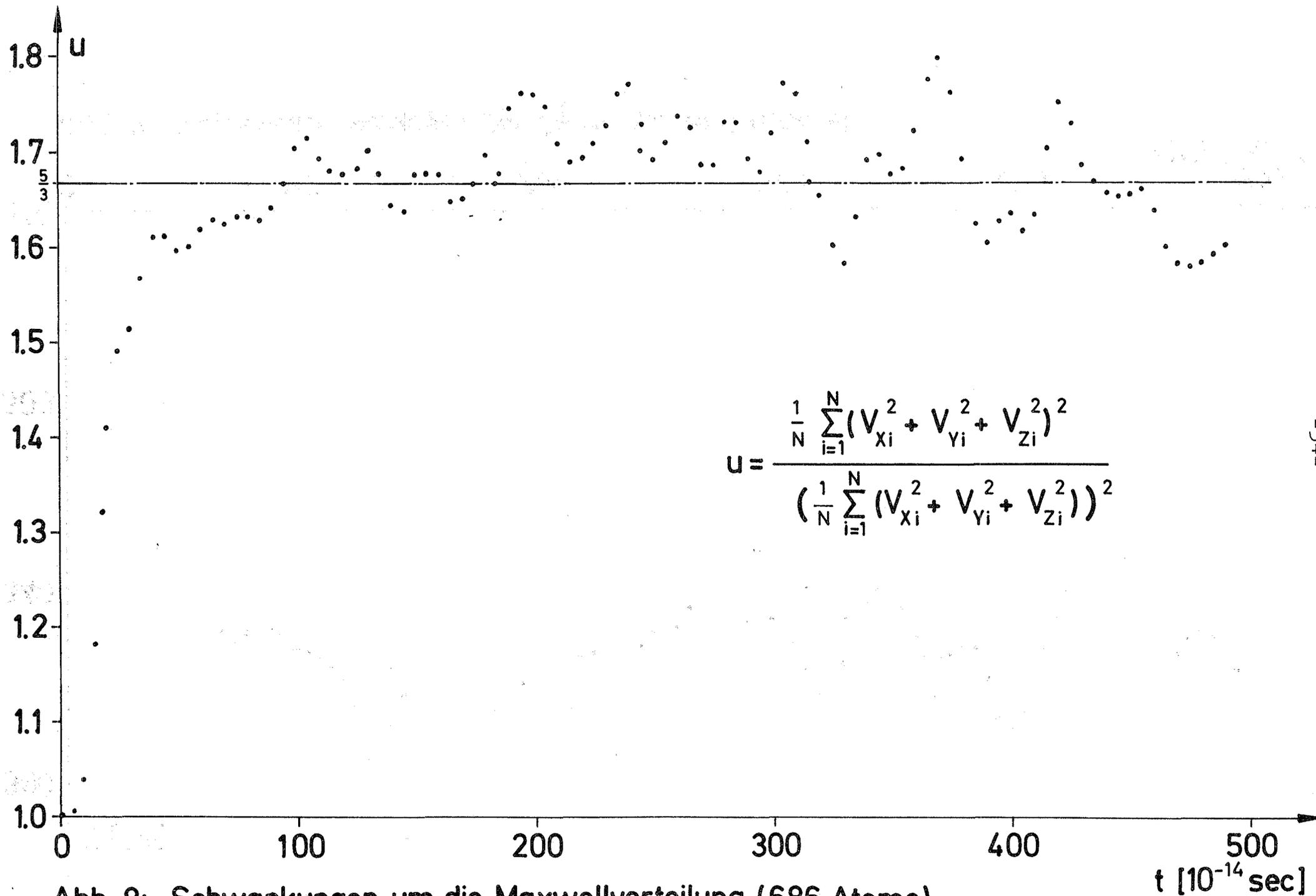


Abb. 8: Schwankungen um die Maxwellverteilung (686 Atome)

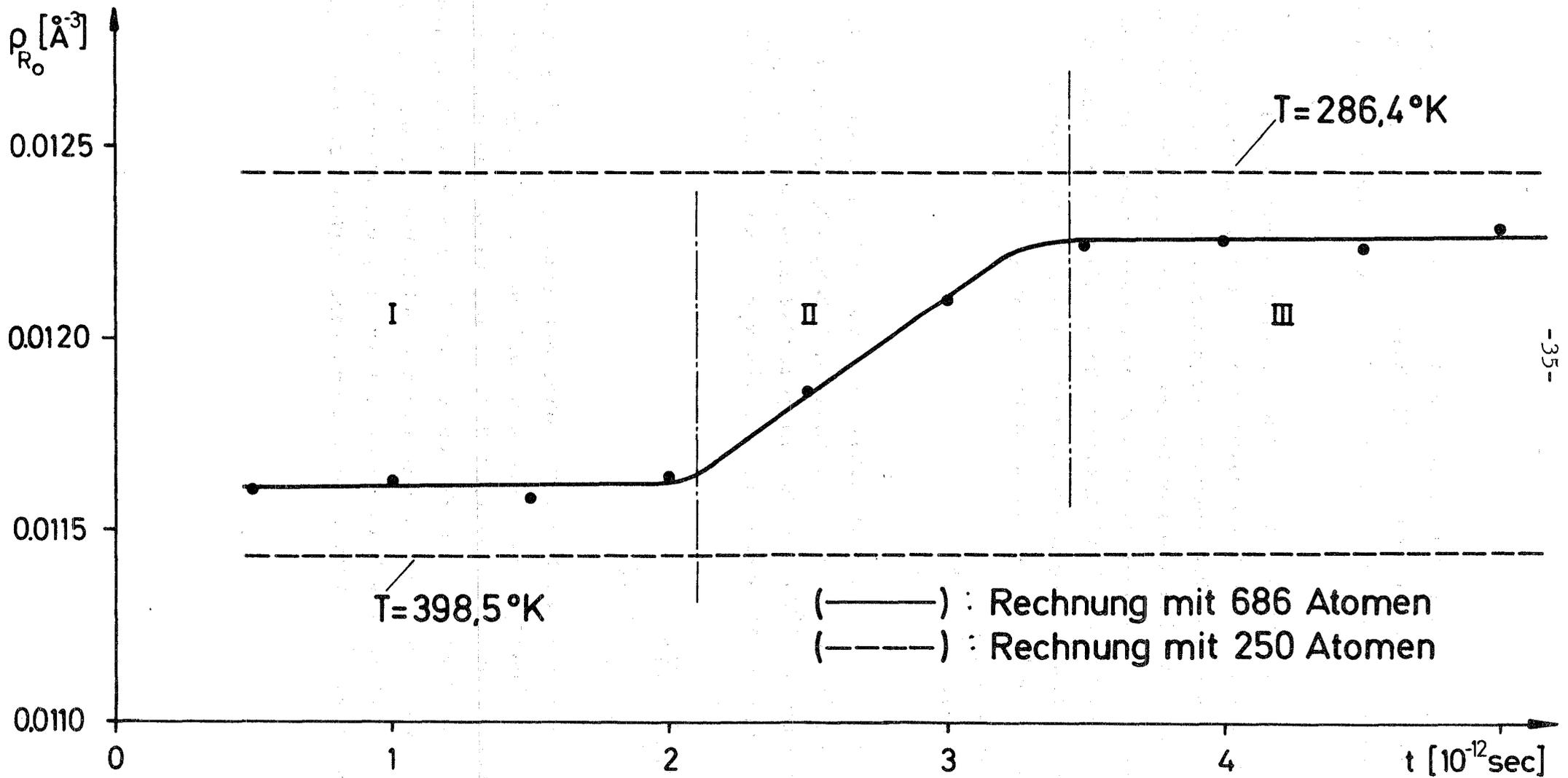


Abb. 9: Mittlere Dichte des Systems als Funktion der Zeit

Die mittleren Temperaturen in den Zonen I und III wurden wieder mit Hilfe von Gl. (23) berechnet. Im Flüssigkeitsbereich bekommt man $T = 357,2^{\circ}\text{K}$ und im Festkörperbereich $352,1^{\circ}\text{K}$.

Für die Rechnung mit 250 Atomen wurde festgestellt, daß die Abweichungen der Temperatur vom Mittelwert nicht größer als 11,5 % werden. Die Temperaturschwankungen für das System mit 686 Atomen sind kleiner (siehe Abb. 7). Man kann deshalb versuchsweise voraussetzen, daß die Abweichungen des Systems vom thermischen Gleichgewicht klein sind. Für hinreichend kleine Abweichungen erhält man für den Mittelwert des relativen Schwankungsquadrates der Temperatur⁷⁾:

$$\overline{\left[\frac{T(t) - \bar{T}}{\bar{T}}\right]^2} = \frac{k_B}{c_v}$$

c_v ist hierbei die spezifische Wärme bei konstantem Volumen. Wir befinden uns weit oberhalb der Debye-Temperatur (für Rubidium $61,8^{\circ}\text{K}$), so daß in guter Näherung $c_v = 3 N k_B$ (Dulong-Petitsche-Regel) gesetzt werden kann. Somit bekommt man:

$$\overline{\left[\frac{T(t) - \bar{T}}{\bar{T}}\right]^2} = \frac{1}{3N}$$

Daraus ergibt sich bei $N = 686$, daß $T(t)$ im Mittel um T mit 2,2 % schwanken darf. Die sich bei unserer Grundrechnung ergebene Schwankung beträgt 2,47 %. Der Grund für den Unterschied in den beiden Werten ist wohl darin zu suchen, daß die oben angegebene Beziehung für die Schwankungen nur für kleine Abweichungen vom Mittelwert gültig ist, was aber für ein System mit 686 Atomen noch nicht ganz erfüllt zu sein scheint.

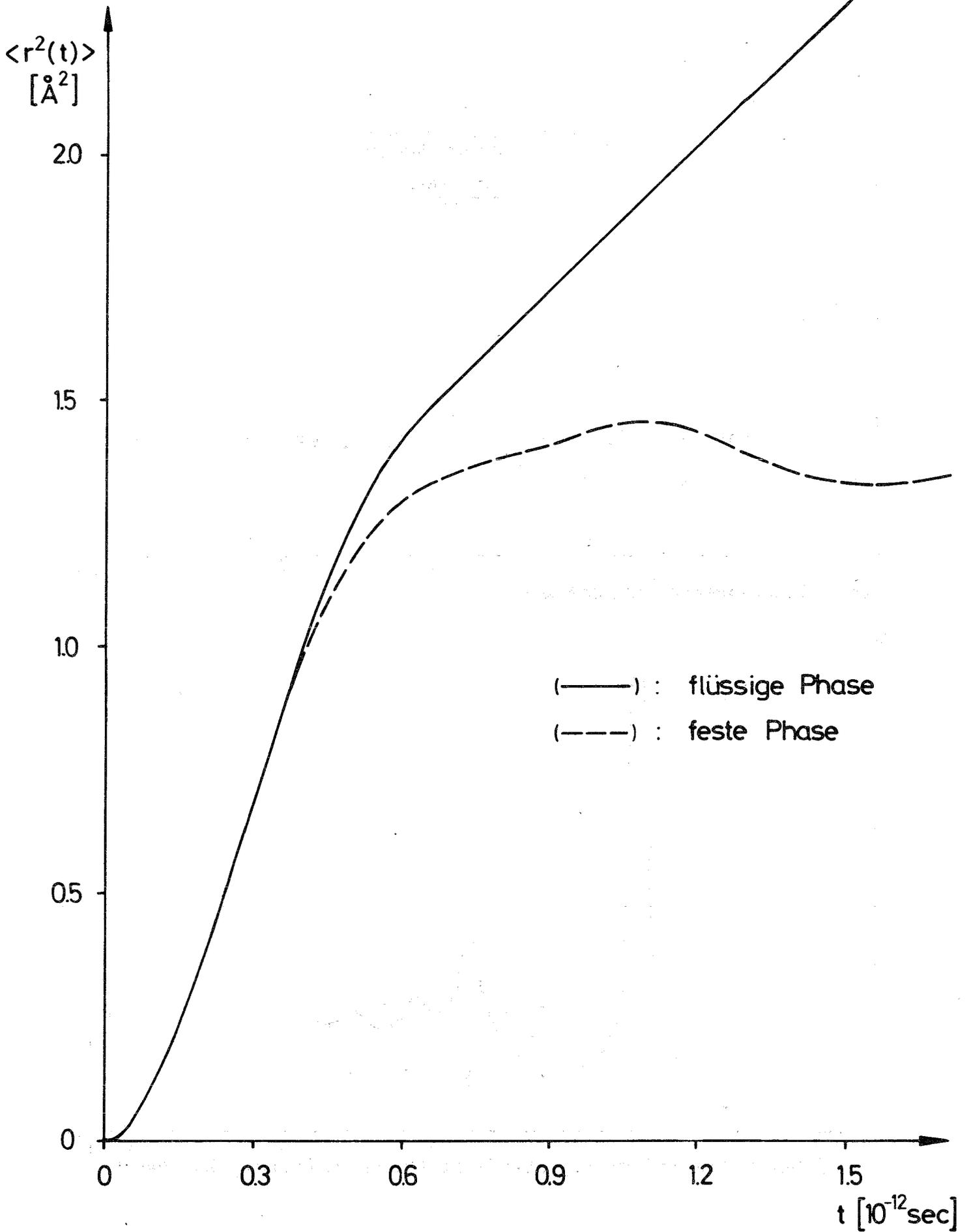
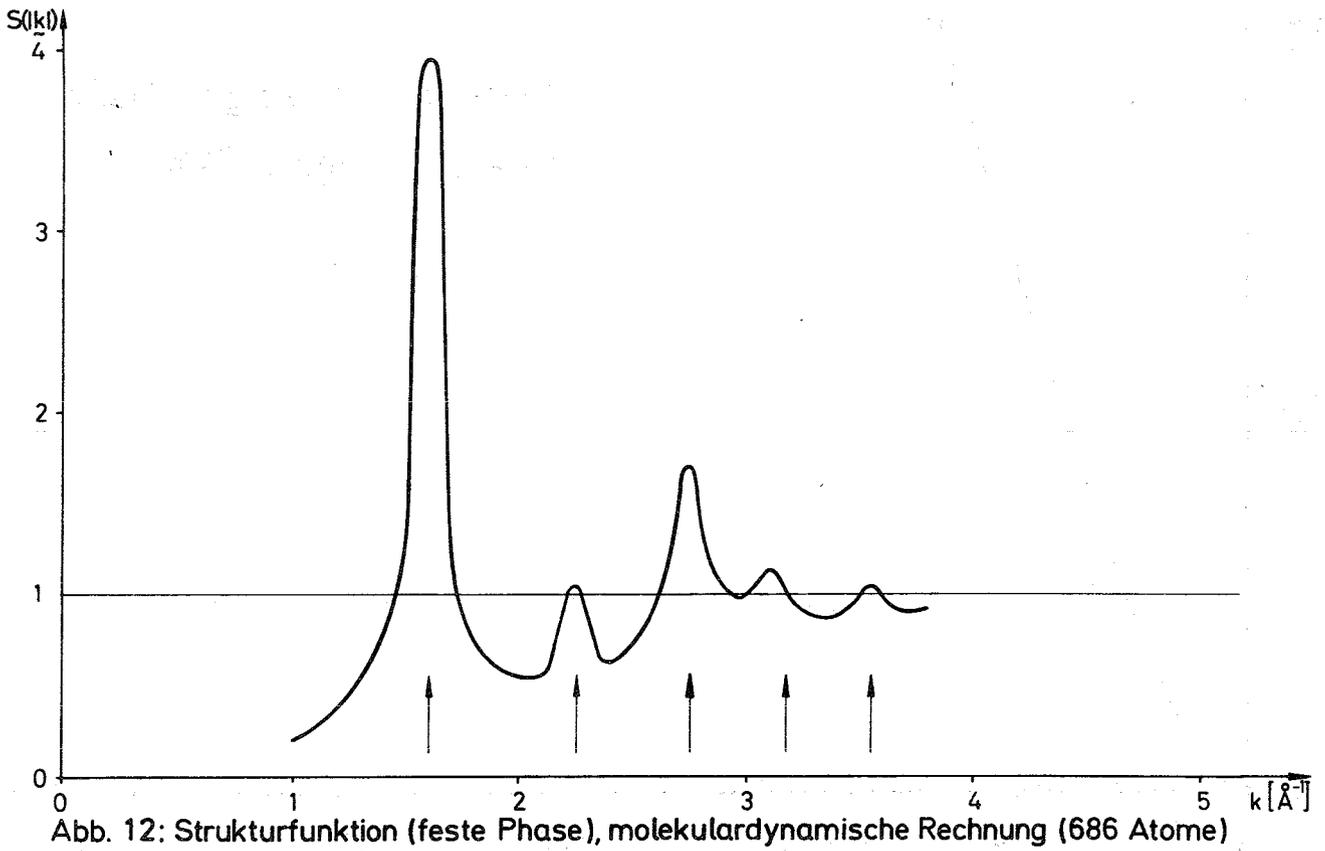
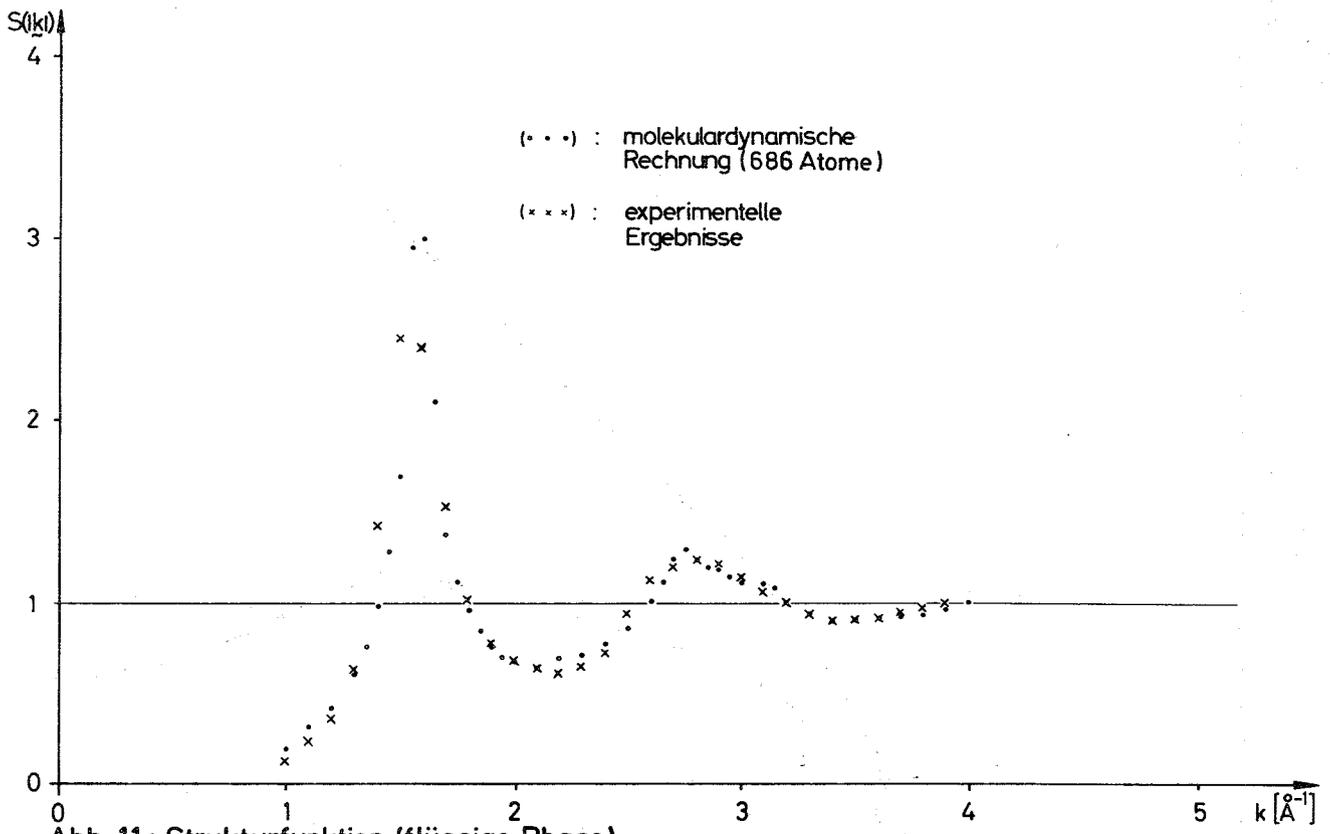


Abb. 10: Mittleres Verschiebungsquadrat



Vergleich der Rechnung mit den Ergebnissen von de Wette u.a.:

Der bisher einzige Phasenübergang an einem realistischen System wurde von F.W. de Wette⁸⁾ u.a. simuliert. Diese Rechnung wurde mit Hilfe eines zweidimensionalen Systems von 400 Argonatomen, die über ein Lennard-Jones-Potential miteinander wechselwirken, durchgeführt. Wesentlich ist hierbei, daß der Übergang von der flüssigen zur festen Phase ohne Hinzufügen künstlicher Kristallisationskerne erfolgte, die Bewegungsgleichungen jedoch durch Addition von Dämpfungstermen während des Phasenüberganges erweitert wurden, so daß es nicht sinnvoll ist, über das dynamische Verhalten des Systems während der Übergangszeit Aussagen zu machen. Der Wechsel von flüssig nach fest dauerte ca 10^{-11} sec. Diese Zeit ist groß gegenüber den typischen Abklingzeiten der zeitlichen Korrelationen, die bei flüssigem Argon ca $1.5 \cdot 10^{-12}$ sec betragen³⁾.

In der vorliegenden Rechnung wurden die äußeren Parameter nicht geändert, so daß es schwer sein dürfte von der Simulation eines echten Phasenüberganges zu sprechen. Warum das System ohne äußere Einwirkung vom flüssigen in den festen Zustand übergeht, könnte darin liegen, daß sich das System während der Zeitdauer, in der es charakteristische Eigenschaften des flüssigen Zustandes zeigt, weniger stabil ist und deshalb nach einiger Zeit von selbst in den stabileren festen Zustand übergeht. Der Übergang von flüssig nach fest dauerte hier ca 10^{-12} sec. Im Vergleich zu den Abklingzeiten für die zeitlichen Korrelationen, die - wie später noch gezeigt wird - bei flüssigem Rubidium wie beim flüssigen Argon um $1.5 \cdot 10^{-12}$ sec liegen, ist die Übergangszeit also wesentlich kürzer als bei der Rechnung von de Wette u.a.. Die Möglichkeit, die Änderung von zeitlichen Korrelationen während dieses Überganges zu verfolgen, ist nicht gegeben, da zu diesem Zweck die Übergangszeit im Vergleich zu den Abklingzeiten der Korrelationen groß sein müßte.

III.2.2 Diskussion der Daten

III.2.2.1 Die mittleren Verschiebungsquadrate für große Zeiten

Flüssige Phase:

Aus dem linearen Anstieg in Abb. 7 für das mittlere Verschiebungsquadrat der flüssigen Phase bekommt man für den Wert der Diffusionskonstanten $D = 1,69 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ (siehe Gl. (26)). Wie bei der Rechnung mit 250 Atomen liegt also auch dieser Wert unter dem Literaturwert (bei $T = 357,2^\circ\text{K}$ wird $D = 2,3 \text{ cm}^2/\text{sec}$).

Feste Phase:

Die mittlere Verschiebung $\sqrt{\langle r^2(t) \rangle}^{1/2}$ der Atome für große Zeiten beträgt $1,2 \text{ \AA}$. Demgegenüber bekommt man für den harmonischen Festkörper durch grobe Abschätzungen (Lindeman-Formel, Debye-Waller-Faktor) Werte, die zwischen $0,6$ und $0,95 \text{ \AA}$ liegen. Man muß aber noch berücksichtigen, daß in der Nähe des Schmelzpunktes anharmonische Effekte eine große Rolle spielen.

III.2.2.2 Diskussion der Strukturfunktion für die feste Phase

Die Strukturfunktionen für 250 bzw. 686 Atome (siehe Abbildungen 5 und 12) erscheinen verwaschen gegenüber den experimentellen Ergebnissen für kristalline Systeme - insbesondere gehen die Werte der Strukturfunktion zwischen den Maxima nicht auf Null zurück. Es liegt nun nahe, diesen Effekt auf die endliche Teilchenzahl unseres Systems zurückzuführen. Denn bei der Beugung einer Welle an einem Gitter mit einer begrenzten Anzahl von Gitterpunkten bekommen die Beugungsmaxima eine endliche Breite, während die Nebenmaxima einen endlichen Untergrund an Intensität liefern. Es wurden nun einmal 250 Atome und einmal 686 Atome auf ideale Gitterplätze (kubisch-raumzentriert) angeordnet und nach Gl. (28) die Strukturfunktion

berechnet. Die Ergebnisse zeigen, daß die Maxima höher und die Minima um einen Faktor 0.2 tiefer liegen als die in den Abbildungen 5 und 12 auftretenden. Die Linienbreite bleibt jedoch näherungsweise unverändert. Somit kann das Verhalten der hier berechneten Strukturfunktionen nicht alleine auf einen Teilchenzahleffekt zurückgeführt werden, sondern es muß noch ein anderer Effekt hinzukommen. Hier gibt es zwei Möglichkeiten:

- 1) Die Gitterpunkte weisen eine Abweichung von der idealen Gitterstruktur auf.
- 2) Bei einer von Null verschiedenen Temperatur werden durch die Bewegungen der Atome die Intensitäten der Maxima geschwächt. Dieser Anteil erscheint in der Strukturfunktion als diffuser Untergrund.

Um zu entscheiden, ob die Gitterpunkte im zeitlichen Mittel nur unscharf angeordnet sind, wurden sämtliche Atomkoordinaten des Systems über einen Zeitraum von $3 \cdot 10^{-12}$ sec gemittelt. Mit diesen gemittelten Koordinaten wurde dann wieder mit Hilfe von Gl. (28) die Strukturfunktion berechnet. Das Ergebnis entspricht bis auf wenige Prozent dem, das bei der Anordnung der Atome auf ideale Gitterplätze erzielt wurde. Es kann somit angenommen werden, daß die Schwächung der Maxima sowie der relativ große Untergrund in der Strukturfunktion alleine auf den unter Punkt 2 aufgeführten Temperatureffekt zurückzuführen ist. Durch eine Abschätzung kann gezeigt werden, daß 70 % des von uns berechneten Untergrundes schon mit Hilfe eines einfachen Einstein-Modelles erklärt werden können.

III.2.2.3 Das Verhalten der Flüssigkeitsatome in der Nähe des Schmelzpunktes

Durch den direkten Vergleich der Daten kurz über bzw. kurz unter dem Schmelzpunkt für das mittlere Verschiebungsquadrat (siehe Abb. 10) können Aussagen über das dynamische Verhalten der Flüssigkeitsatome gemacht werden.

Bekannt ist, daß der Festkörper und die Flüssigkeit für hinreichend kleine Zeiten Gasverhalten zeigen. In diesem Fall ist das mittlere Verschiebungsquadrat durch

$$\begin{aligned} \langle r^2(t) \rangle_{t \rightarrow 0} &= \langle v^2 \rangle t^2 \\ &= \frac{3k_B T}{m} t^2 \end{aligned} \quad (29)$$

gegeben. Für die Flüssigkeit gilt außerdem für hinreichend große Zeiten Gl. (26), d.h. das mittlere Verschiebungsquadrat ist proportional zur Zeit t . Zu der Bewegung zwischen diesen beiden Extremfällen kann allgemein folgendes gesagt werden:

Nach der zunächst kräftefreien Bewegung (Gasverhalten) macht sich die in Flüssigkeiten vorliegende Nahordnung bemerkbar. Die Nahordnung kommt in der Struktur der Paarverteilungsfunktion $g(\underline{r})$ zum Ausdruck. Das erste Maximum in $g(\underline{r})$ - die sogenannte erste Koordinationsschale - hat zur Folge, daß das sich zur Zeit $t=0$ in $|\underline{r}| = 0$ befindliche Atom, was ja gerade das zu untersuchende Atom ist, in einem Käfig befindet, von dessen Wänden es zurückgestreut wird. Mit dieser Vorstellung versucht man die Festkörperkomponente in der Bewegung der Flüssigkeitsatome zu erklären. Die für große Zeiten dominierende Diffusion kommt dann dadurch zustande, daß die Nahordnung mit zunehmender Zeit zerfällt (beschrieben durch $G_d(\underline{r}, t)$).

Qualitativ führen diese Überlegungen zu einem mittleren Verschiebungsquadrat, daß sich aus einer Schwingungskomponente $\langle r^2(t) \rangle_S$ und einer Diffusionskomponente $\langle r^2(t) \rangle_D$ zusammensetzt:

$$\langle r^2(t) \rangle = \langle r^2(t) \rangle_S + \langle r^2(t) \rangle_D \quad (30)$$

Wie nun für mittlere Zeiten die Schwingungs- bzw. die Diffusionskomponente zum mittleren Verschiebungsquadrat beitragen, kann mit Hilfe von Abb. 10 studiert werden:

Es wurde zunächst untersucht, bis zu welchen Zeiten das System Gasverhalten zeigt. Zu diesem Zweck wurden in Gl. (29) für die Temperatur $T = 355^\circ\text{K}$ gesetzt. Es wurde festgestellt, daß schon bei Zeiten unterhalb von $0.5 \cdot 10^{-13}$ sec die Abweichungen vom Gasverhalten groß sind.

Abb. 10 zeigt nun, daß bis zu Zeiten von $0.4 \cdot 10^{-12}$ sec das mittlere Verschiebungsquadrat für den Festkörper und der Flüssigkeit quantitativ übereinstimmen. Ohne große Übergangszeit ($0,15 \cdot 10^{-12}$ sec) setzt dann in der Flüssigkeit schon die Diffusion ein.

III.3 Die Dynamik des Einzelatoms und die Untersuchung der Funktion $G_s(\underline{r}, t)$ und $G_d(\underline{r}, t)$

Die Dynamik des Einzelatoms wurde schon mit Hilfe des mittleren Verschiebungsquadrates diskutiert. Hier soll diese Untersuchung fortgesetzt bzw. ergänzt werden. Zu diesem Zweck werden die molekulardynamischen Ergebnisse für die Geschwindigkeitsselbstkorrelationsfunktion herangezogen.

Außerdem sollen die in Kapitel I eingeführten Funktionen $G_s(\underline{r}, t)$ und $G_d(\underline{r}, t)$ näher besprochen werden. In diesem Zusammenhang werden Modellansätze geprüft bzw. entwickelt. Diese Ansätze werden dann mit den molekulardynamischen Ergebnissen aus der Rechnung mit 686 Atomen verglichen.

III.3.1 Die Geschwindigkeitsselbstkorrelationsfunktion

Die in Abschnitt III.2.2.3 diskutierte Streuung des Atoms an der ersten Koordinationsschale, die zu einer Rückstreuung führt, kann gut mit Hilfe der Geschwindigkeitsselbstkorrelationsfunktion beobachtet werden.

Definiert ist die Geschwindigkeitsselbstkorrelationsfunktion folgendermaßen:

$$\Psi(t) = \langle \underline{v}(0) \cdot \underline{v}(t) \rangle \quad (31)$$

$\underline{v}(t)$ ist die Geschwindigkeit eines herausgegriffenen Atoms zur Zeit t . Gemittelt wird wieder über die kanonische Gesamtheit. Ihr asymptotischer Grenzwert ($t \rightarrow \infty$) wird:

$$\Psi(t \rightarrow \infty) = \langle v(0) \rangle \langle v(t) \rangle = 0 \quad (32)$$

Modelle ⁹⁾⁻¹⁴⁾ für die Geschwindigkeitsselbstkorrelationsfunktion sollen hier nicht besprochen werden, sondern nur die molekulardynamischen Ergebnisse.

Molekulardynamisch erhält man $\Psi(t)$ direkt mit Hilfe der in der Grundrechnung ausgerechneten Geschwindigkeiten sämtlicher Atome. Man hat dann nur noch die Ausdrücke

$$\Psi(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \underline{v}_i(0) \cdot \underline{v}_i(t) \quad (33)$$

zu bilden. Dabei ist $\underline{v}_i(t)$ der Geschwindigkeitsvektor des i -ten Atoms zur Zeit t . Die Ergebnisse für die Rechnung mit 686 Atomen zeigt Abb. 13. Man erkennt, daß die Geschwindigkeitsselbstkorrelationsfunktion für die flüssige Phase einmal überschwingt und dann den asymptotischen Grenzwert anstrebt, den sie bei $1.5 \cdot 10^{-12}$ sec erreicht. Durch das Überschwingen von $\Psi(t)$ für die flüssige Phase wird die oben erwähnte Streuung des Atoms an der ersten Koordinationsschale deutlich. Die Geschwindigkeitsselbstkorrelationsfunktion für die feste Phase zeigt - wie erwartet - ein mehrmaliges Schwingen um die Nullachse. Auch sind die Korrelationen im festen Zustand langlebiger, denn $\Psi(t)$ ist erst nach $2.8 \cdot 10^{-12}$ sec auf Null abgeklungen.

Die Bedeutung der Geschwindigkeitsselbstkorrelationsfunktion liegt aber nicht allein darin, daß sie in anschaulicher Weise die Dynamik des Einzelatoms beschreibt, sondern daß ihre Fouriertransformierte ein Frequenzspektrum ergibt, daß im Falle des harmonischen Festkörpers gerade dem Frequenzspektrum der Normalschwingungen entspricht. Man definiert somit das Frequenzspektrum für die Flüssigkeit:

$$f(\omega) = \frac{2m}{3\pi k_B T} \int_0^{\infty} \Psi(t) \cos \omega t dt, \quad (34)$$

wobei $f(\omega)$ die Norm

$$\int_0^{\infty} f(\omega) d\omega = 1 \quad (35)$$

erfüllt.

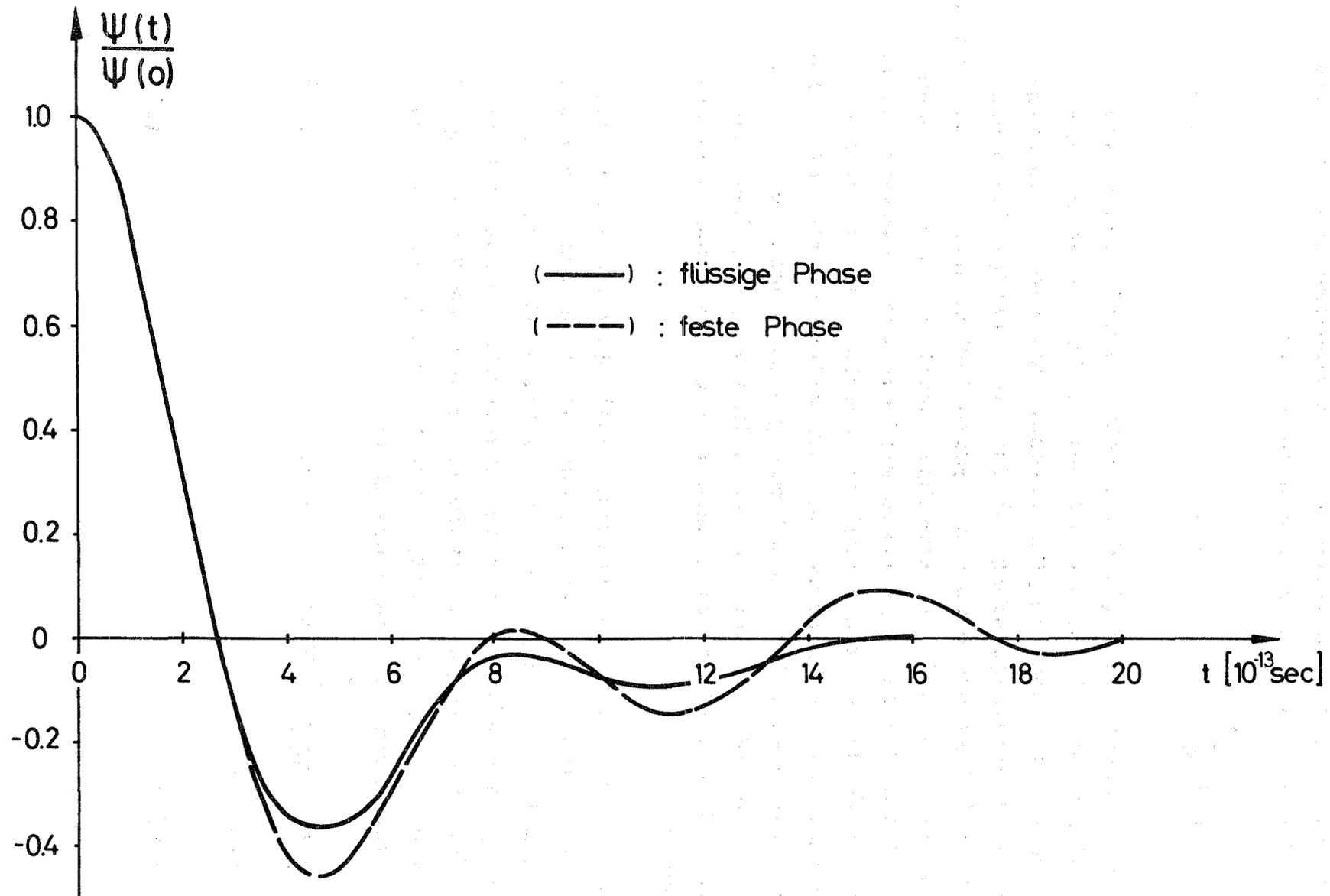


Abb. 13: Normierte Geschwindigkeitsselbstkorrelationsfunktion

Die Ergebnisse für das Frequenzspektrum zeigt Abb. 14. Für die feste Phase erkennt man deutlich den longitudinalen und die beiden transversalen peaks. Die eingezeichneten Pfeile geben die entsprechenden Maxima des Frequenzspektrums an, das man aus Messungen der Dispersionskurven für festes Rubidium bei 120°K erhält. Bemerkenswert ist, daß die Lagen der Maxima und die der Pfeile recht gut übereinstimmen, obwohl sie verschiedenen Temperaturen entsprechen. Der Grund dafür könnte sein, daß sich die Lagen der peaks weit oberhalb der Debye-Temperatur (61,8°K) nicht mehr wesentlich verändern. Wie sich die longitudinalen- und transversalen Schwingungsanteile von fest nach flüssig ändern, läßt sich alleine aus Abb. 14 schlecht ablesen.

Bei den oberhalb von $\omega = 1,0 \cdot 10^{-13} \text{ sec}^{-1}$ erhaltenen Beiträgen zu $f(\omega)$ könnte es sich um numerische Unsicherheiten handeln.

Aus $f(\omega = 0)$ folgt das Diffusionsverhalten des Systems. Das mittlere Verschiebungsquadrat hängt mit der Geschwindigkeits-selbstkorrelationsfunktion über¹⁵⁾

$$\langle r^2(t) \rangle = 2 \int_0^t (t-t') \langle \underline{v}(0) \cdot \underline{v}(t') \rangle dt' \quad (36)$$

zusammen. Mit den Gleichungen (26) und 34) unter Beachtung von

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \gamma(t') dt' \quad (37)$$

folgt

$$f(0) = \frac{2mD}{\hbar k_B T} \quad (38)$$

Daraus folgt:

festen Phase $D \cong 0$

flüssige Phase: $D = 1,63 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$

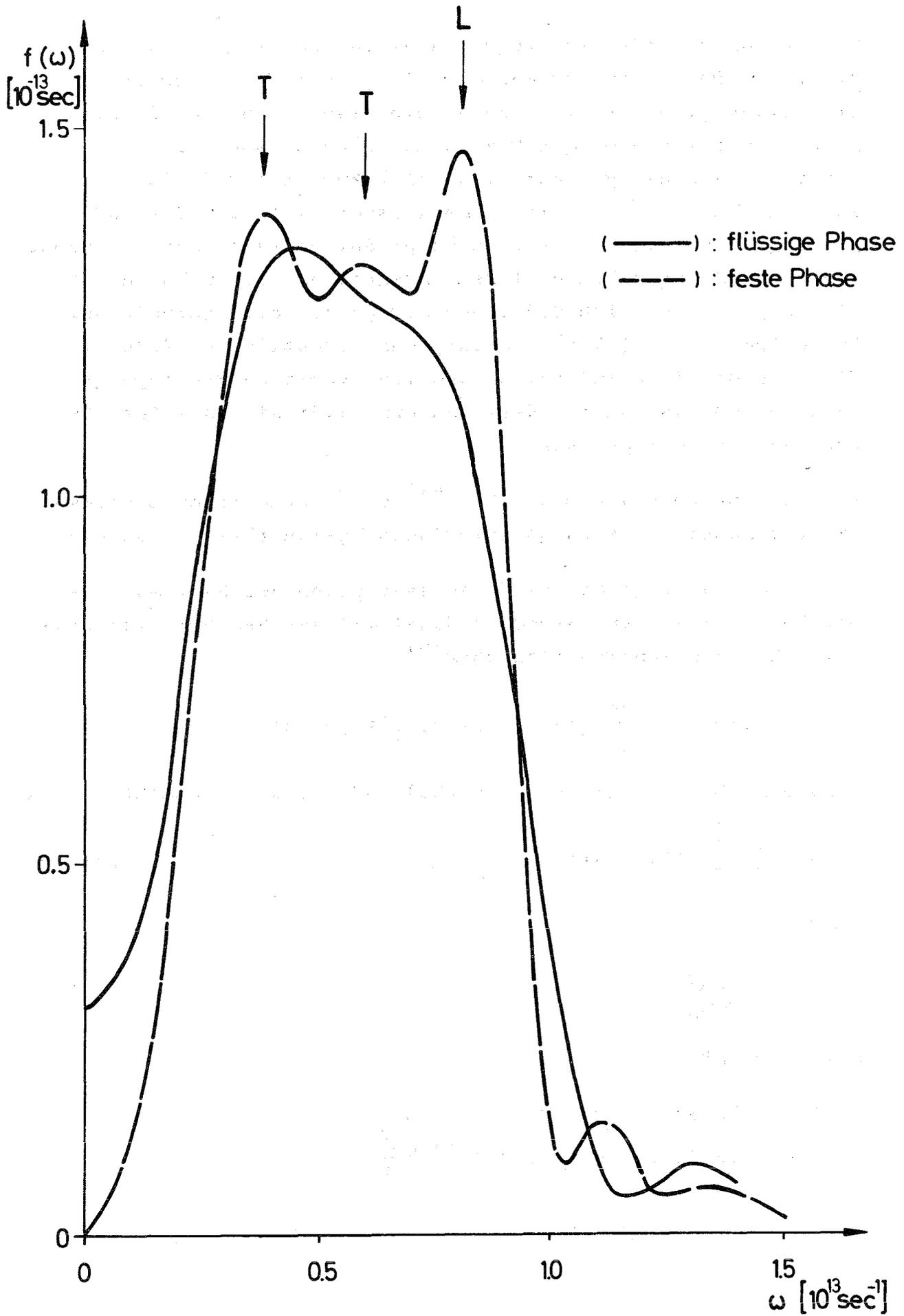


Abb. 14: Frequenzspektrum

Der Wert der Diffusionskonstanten für die flüssige Phase stimmt recht gut mit dem Wert überein, der mit Hilfe von Gl. (26) berechnet wurde.

Die Berechnung der Diffusionskonstanten mit Hilfe der Gleichungen (16) und (38) sind keine unabhängigen Bestimmungen, so daß durch einen Vergleich der Werte Aussagen über die Güte der numerischen Rechnung gemacht werden können.

III.3.2 Der Selbstanteil $G_s(\underline{r}, t)$ der van- Hove-Korrelationsfunktion

Vineyard¹⁶⁾ zeigte, daß für verschiedene dynamische Modelle (ideales Gas, einfache Diffusion, harmonischer Oszillator, Debye-Modell) der Selbstanteil $G_s(\underline{r}, t)$ der van- Hove-Korrelationsfunktion Gaußverhalten zeigt:

$$G_s(\underline{r}, t) = \left[\pi w(t) \right]^{-3/2} \exp\left(-\frac{r^2}{w(t)}\right) \quad , \quad (39)$$

wobei $w(t)$ mit dem mittleren Verschiebungsquadrat über

$$w(t) = \frac{2}{3} \langle r^2(t) \rangle \quad (40)$$

zusammenhängt. Der Gaußansatz für $G_s(\underline{r}, t)$ wurde deshalb von Vineyard auch für die Flüssigkeit vorgeschlagen. $G_s(\underline{r}, t)$ ist also in Gaußscher Näherung vollständig durch das mittlere Verschiebungsquadrat bestimmt, dessen Verlauf oben schon ausführlich besprochen worden ist.

Wie gut beschreibt nun Gl. (39) die Funktion $G_s(\underline{r}, t)$?

Die Frage ist unter anderem deshalb wichtig, weil die Gaußnäherung experimentell nur schwer nachprüfbar ist und der Ansatz wesentlich in ein Extrapolationsverfahren¹⁷⁾ zur experimentellen Bestimmung des Frequenzspektrums $f(\omega)$ eingeht.

Gleichung (39) kann verbessert werden, in dem mittels Hermitescher Polynome Korrekturterme an die Gaußfunktion angebracht werden³⁾. In die Korrekturterme gehen nur Verschiebungen höherer Ordnung ($\langle r^{2n}(t) \rangle$, $n = 1, 2, \dots$) ein, die molekular-dynamisch berechnet werden können.

Es wurden für $G_s(\underline{r}, t)$ zur Gaußnäherung drei Korrekturterme mitgenommen. Das Maximum des auftretenden Fehlers im (\underline{r}, t) -Raum beträgt dann 2,5 %. Die Stelle des Maximums liegt bei $|\underline{r}| = 0$ und $t = 0.7 \cdot 10^{-12}$ sec. Man sieht also, daß die Gaußnäherung für den hier untersuchten Fall eine gute Näherung ist.

III.3.3 Einfaches Modell für die verallgemeinerte Paarkorrelationsfunktionen $G_d(\underline{r}, t)$

Für die verallgemeinerte Paarkorrelationsfunktion $G_d(\underline{r}, t)$ sind im Gegensatz zu $G_s(\underline{r}, t)$ bisher wenige Modelle vorgeschlagen worden. Das liegt daran, daß diese Funktion im Vergleich zu $G_s(\underline{r}, t)$ bedeutend komplizierter ist. In der Literatur wird vor allem die sogenannte Vineyard-Näherung^{16) 18) 19)} diskutiert, bei der die Funktion $G_d(\underline{r}, t)$ mit Hilfe einer Faltung an die Modelle für $G_s(\underline{r}, t)$ angeschlossen wird.

Wie bei Vineyard soll auch in dem hier vorgelegten Modell als Ausgangspunkt die Darstellung von $G_d(\underline{r}, t)$ durch ein Faltungsintegral sein. Aus diesem Grunde wird zunächst das Faltungsintegral eingeführt und die Vineyard-Näherung diskutiert. Zum Schluß werden die Modellansätze mit molekular-dynamischen Ergebnissen verglichen.

III.3.3.1 Die Vineyard-Näherung

Es wurde in Kapitel I schon erläutert, daß $G_d(\underline{r}, t)$ in der klassischen Näherung folgende anschauliche Bedeutung hat:

$G_d(\underline{r}, t)$ ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, daß ein Atom sich zur Zeit t im Abstand $|\underline{r}|$ von einem Punkt befindet, den ein anderes Atom zur Zeit $t = 0$ passiert hat. Oder analytisch ausgedrückt (siehe Abb. 15):

Im Ursprung des Koordinatensystems befinde sich zur Zeit $t = 0$ Atom 1 (Zentralatom). Im Abstand \underline{r}' davon sei Atom 2 (Umgebungsatom) im Volumenelement $d\underline{r}'$ angeordnet.

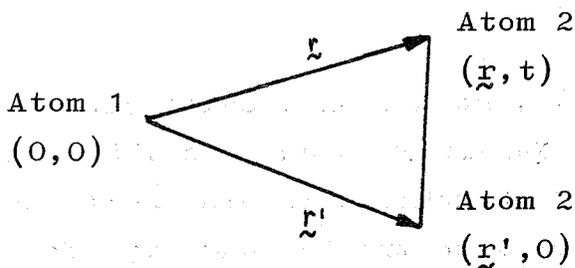


Abb. 15

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich Atom 2 im Abstand \underline{r}' von Atom 1 befindet, ist durch die Paarverteilungsfunktion $g(\underline{r}')$ gegeben. Atom 2 bewege sich nun in den Zeitabschnitt t von \underline{r}' nach \underline{r} mit der Wahrscheinlichkeit $L_s(\underline{r}, \underline{r}', t)$. Die Wahrscheinlichkeit also, daß sich Atom 2 zur Zeit t in \underline{r} befindet und Atom 1 zur Zeit $t = 0$ im Ursprung des Koordinatensystems war, ist $g(\underline{r}') L_s(\underline{r}, \underline{r}', t) d\underline{r}'$. Die Integration über alle \underline{r}' ergibt dann $G_d(\underline{r}, t)$:

$$G_d(\underline{r}, t) = \int g(\underline{r}') L_s(\underline{r}, \underline{r}', t) d\underline{r}' \quad (41)$$

In dieser Darstellung läuft die Ermittlung von $G_d(\underline{r}, t)$ auf die modellmäßige Erfassung von $L_s(\underline{r}, \underline{r}', t)$ bei vorgegebenen $g(\underline{r})$ hinaus.

In der Vineyard-Näherung wird kein Unterschied zwischen der Bewegung des Zentralatoms und der Umgebungsatome gemacht.

Vineyard setzt:

$$L_s(\underline{r}, \underline{r}', t) = G_s(\underline{r}, \underline{r}', t) \quad (42)$$

Die Näherung in diesem Ansatz besteht darin, daß man dabei vom weiteren Vorhandensein des Zentralatoms für $t > 0$ absieht und seinen Einfluß auf die Dynamik der Umgebungsatome vernachlässigt.

Zur Zeit $t = 0$ ist Gl. (41) noch exakt. Setzt man nämlich für $G_s(\underline{r}, t)$ die Gaußsche Näherung voraus und läßt t gegen Null gehen, so geht die Gaußfunktion in eine Deltafunktion über. Die Integration wird dann trivial und man erhält das exakte Ergebnis:

$$G_d(\underline{r}, 0) = g(\underline{r}) \quad (9)$$

Außerdem kann angenommen werden, daß sich die Störung des Zentralatoms für große \underline{r} bzw. t nicht mehr auswirkt, so daß auch hier die Vineyard-Näherung gut sein sollte.

Wie die späteren Ergebnisse zeigen werden, ist der zeitliche Zerfall von $G_d(\underline{r}, t)$ in der Vineyard-Näherung zu schnell. Ersetzt man deshalb die Zeit in $G_s(\underline{r}, t)$ formal durch t' mit $t' < t$ und $t' = t'(t)$ (Rahman³⁰), so bekommt man eine Verbesserung der Vineyard-Näherung. Auf diese phänomenologische Verbesserung wollen wir aber hier nicht weiter eingehen.

III.3.3.2 Verbesserung der Vineyard-Näherung

In der Vineyard-Näherung wird - wie oben schon erwähnt - die Störung der Umgebungsatome durch das Zentralatom vernachlässigt. Die Störung führt dazu, daß die Funktion $L_S(\underline{r}, \underline{r}', t)$ von $G_S(\underline{r}, \underline{r}', t)$ verschieden sein müssen. Welche Form könnte $L_S(\underline{r}, \underline{r}', t)$ haben? In Abschnitt III.3.2 wurde erwähnt, daß für die verschiedensten dynamischen Modelle (ideales Gas, einfache Diffusion, harmonischer Oszillator, Debye-Modell) $G_S(\underline{r}, t)$ durch eine Gaußfunktion dargestellt werden kann, deren Breite nur von der Zeit abhängt (siehe Gl. (39)). Es liegt deshalb nahe, diesen Gaußansatz auch für die Umgebungsatome zu übernehmen. Wir wollen jedoch Gl. (39) verallgemeinern und $L_S(\underline{r}, \underline{r}', t)$ wie folgt darstellen:

$$L_S(\underline{r}, \underline{r}', t) = \left[\pi w(\underline{r}, t) \right]^{-3/2} \exp \left[- \frac{(\underline{r} - \underline{r}')^2}{w(\underline{r}, t)} \right] \quad (43)$$

Die Verallgemeinerung liegt darin, daß die Breite der Gaußkurve nun \underline{r} - und t -abhängig wird. In Analogie zu Gl. (40) führt das zu einem \underline{r} -abhängigen mittleren Verschiebungsquadrat der Umgebungsatome:

$$w(\underline{r}, t) = \frac{2}{3} \langle r^2(\underline{r}, t) \rangle \quad (44)$$

Gl. (43) soll nun auf einen beschränkten \underline{r} -Bereich angewendet werden und weiter dadurch angenähert werden, in dem wir die Breite $w(\underline{r}, t)$ über den herausgegriffenen \underline{r} -Bereich mitteln:

$$w(t) = \frac{1}{V} \int_V w(\underline{r}, t) d\underline{r} = \frac{2}{3} \langle r^2(t) \rangle \quad (45)$$

$w(t)$ ist dann die über das Volumen V gemittelte Breite unserer Gaußkurve. Entsprechendes gilt für das mittlere Verschiebungsquadrat der Umgebungsatome. Bei den später angeführten numerischen Rechnungen wurde ein Volumen herausgegriffen, das in der Umgebung des ersten Maximums von $g(\underline{r})$ liegt. Eine Begründung

hierfür erfolgt später. Das Problem besteht nun darin, einen Modellansatz für das mittlere Verschiebungsquadrat in dieser Umgebung zu finden.

Einfaches Modell für das mittlere Verschiebungsquadrat der Umgebungsatome:

Aus Abb. 10 kann in erster Näherung abgelesen werden, daß das mittlere Verschiebungsquadrat für das Zentralatom ohne große Übergangszeit vom Festkörperverhalten in das Diffusionsverhalten übergeht. Dieser Sachverhalt soll für das mittlere Verschiebungsquadrat der Umgebungsatome übernommen werden. Setzt man der Einfachheit halber diese Übergangszeit Null, so erhält man:

$$\langle r^2(t) \rangle = (1 - \theta(t - \tau)) \langle r^2(t) \rangle_s + \theta(t - \tau) \langle r^2(t) \rangle_D \quad (46)$$

mit

$$\theta(t) \begin{cases} = 0 & \text{für } t \leq 0 \\ = 1 & \text{für } t > 0 \end{cases} \quad (47)$$

Für $t \leq \tau$ sollen die Atome Festkörpereigenschaften (charakterisiert durch $\langle r^2(t) \rangle_s$) und für $t > \tau$ reine Diffusion (charakterisiert durch $\langle r^2(t) \rangle_D$) zeigen.

Zur Beschreibung des Festkörperbereichs soll angenommen werden, daß sich die Umgebung wie ein elastisches Kontinuum verhält. Dann liegt es nahe, für $\langle r^2(t) \rangle_s$ das mittlere Verschiebungsquadrat für ein Debye-Modell anzusetzen²⁰⁾:

$$\langle r^2(t) \rangle_s = \frac{18 k_B T}{m \omega_D^2} \left(1 - \frac{\sin \omega_D t}{\omega_D t} \right) \quad (48)$$

ω_D ist dabei die Debye-Frequenz, wofür im Anhang A eine analytische Beziehung hergeleitet wird.

Für den Diffusionsbereich wird noch Voraussetzung:

$$\langle r^2(t) \rangle_D = 6 \cdot D_u \cdot t + C \quad (49)$$

Für die Konstante C bekommt man:

$$C = \langle r^2(t) \rangle_s \Big|_{t=\tau} - 6 D_u \cdot \tau \quad (50)$$

D_u ist die Diffusionskonstante der Umgebungsatome. Sie kann wie folgt leicht abgeschätzt werden:

Es wurde oben schon erwähnt, daß für hinreichend große Zeiten die Vineyard-Näherung gut sein dürfte. Das bedeutet aber, daß in diesem Fall $L_s(\underline{r}, \underline{r}', t) = G_s(\underline{r}, \underline{r}', t)$ gesetzt werden darf. In Gaußscher Näherung ist das gleichbedeutend mit der Gleichsetzung der mittleren Verschiebungsquadrate. Für hinreichend große Zeiten kann man ferner in den Gleichungen (26) und (49) die Konstanten vernachlässigen, so daß

$$D_u = D \quad (51)$$

wird.

Die Anschlußzeit τ soll ein freier Parameter bleiben.

III.3.3.3 Numerische Ergebnisse

Mit Hilfe von Gl.(A4) im Anhang A erhält man für $\omega_D = 8,36 \cdot 10^{+12} \text{ sec}^{-1}$, wobei die Paarverteilungsfunktion $g(r)$ und das Paarpotential $u(r)$, die in den Abbildungen 1 und 16 dargestellt sind, verwendet wurden. ω_D läßt sich auch aus dem Frequenzspektrum $f(\omega)$ (Abb. 14) abschätzen. Mit Hilfe des zweiten Momentes für $f(\omega)$ bekommt man dann einen Wert, der um 2,3 % unter dem oben angegebenen liegt.

Für die Diffusionskonstante wurde der Wert $D_u = D = 1,68 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ verwendet.

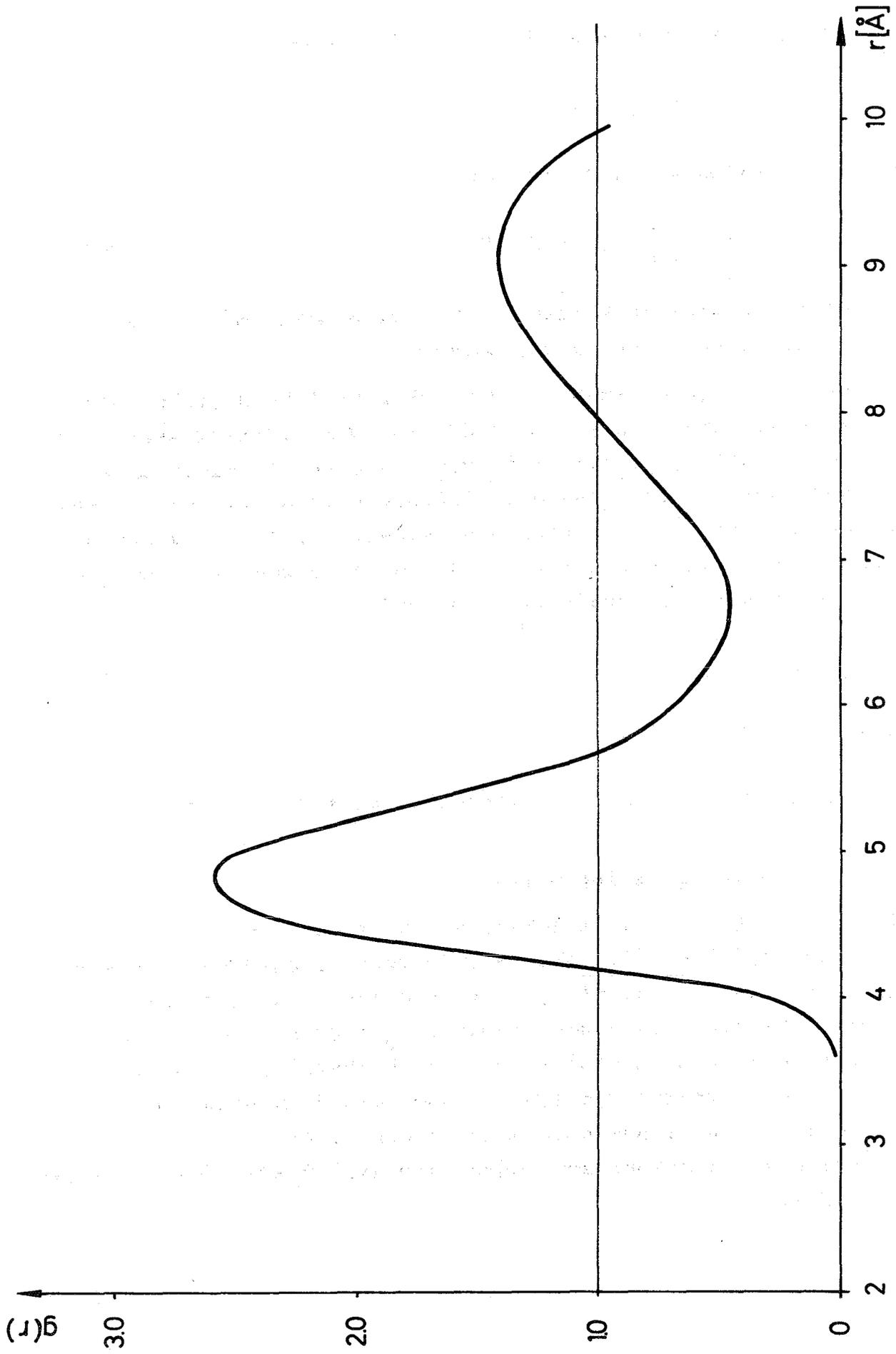


Abb. 16: Paarverteilungsfunktion

Die Störung des Zentralatoms wirkt sich am stärksten auf die nächsten Nachbarn (erste Koordinationsschale) aus. Hier sollte die Vineyard-Näherung am schlechtesten sein. In unserem Bild würde dies bedeuten, daß auch hier der größte Unterschied zwischen dem mittleren Verschiebungsquadrat des Zentralatoms und dem der Umgebungsatome zu erwarten ist. Aus diesem Grunde wurde τ so gewählt, daß $G_d(\underline{r}, t)$ mit den molekulardynamischen Ergebnissen für die erste Koordinationsschale gut übereinstimmt. Für τ bekommt man dann:

$$\tau = 0.5 \cdot 10^{-13} \text{ sec.}$$

Das sich mit diesen Werten (ω_D , D_u , τ) ergebene mittlere Verschiebungsquadrat der Umgebungsatome im Vergleich zu dem des Zentralatoms zeigt Abb. 17. Mit den Gleichungen (41) und (43) läßt sich jetzt $G_d(\underline{r}, t)$ berechnen.

In den Abbildungen 18 und 19 ist die Modellrechnung im Vergleich zur Vineyard-Näherung für vier verschiedene Zeiten dargestellt. In die Vineyard-Näherung wurde für $G_s(\underline{r}, t)$ der übliche Gaußansatz verwendet. Beide Modelle werden mit molekulardynamischen Rechnungen verglichen, aus denen man $G_d(\underline{r}, t)$ durch Auszählen der Atome, die in einer Kugelschale mit dem Volumen $4\pi r^2 \Delta r$ um einen Punkt angeordnet sind, an dem ein nicht mitgezähltes Atom zur Zeit $t = 0$ war. Es ist:

$$G_d(\underline{r}, t) = \frac{1}{S} \frac{n(\underline{r}, t)}{4\pi r^2 \Delta r} \quad (52)$$

$n(\underline{r}, t)$: Anzahl der Atome in der Kugelschale mit dem Volumen $4\pi r^2 \Delta r$. Für Δr wurden $0,025 \text{ \AA}$ gewählt.

Die Ergebnisse zeigen, daß das oben entwickelte einfache Modell $G_d(\underline{r}, t)$ besser beschreiben kann als die Vineyard-Näherung. Insbesondere beobachtet man, daß das mittlere Verschiebungsquadrat der Umgebungsatome bedeutend kleiner bleibt als das des Zentralatoms.

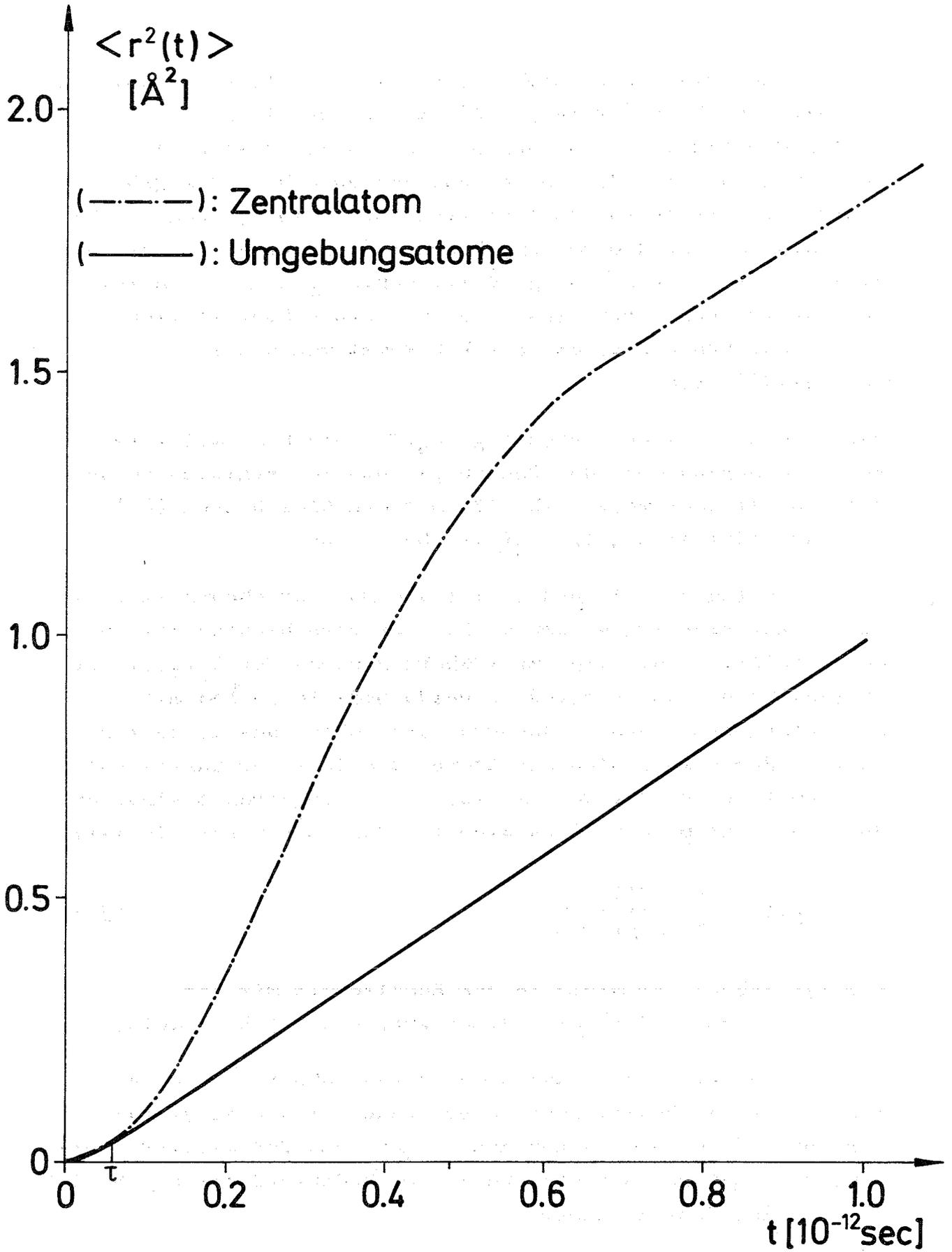


Abb. 17: Mittleres Verschiebungsquadrat

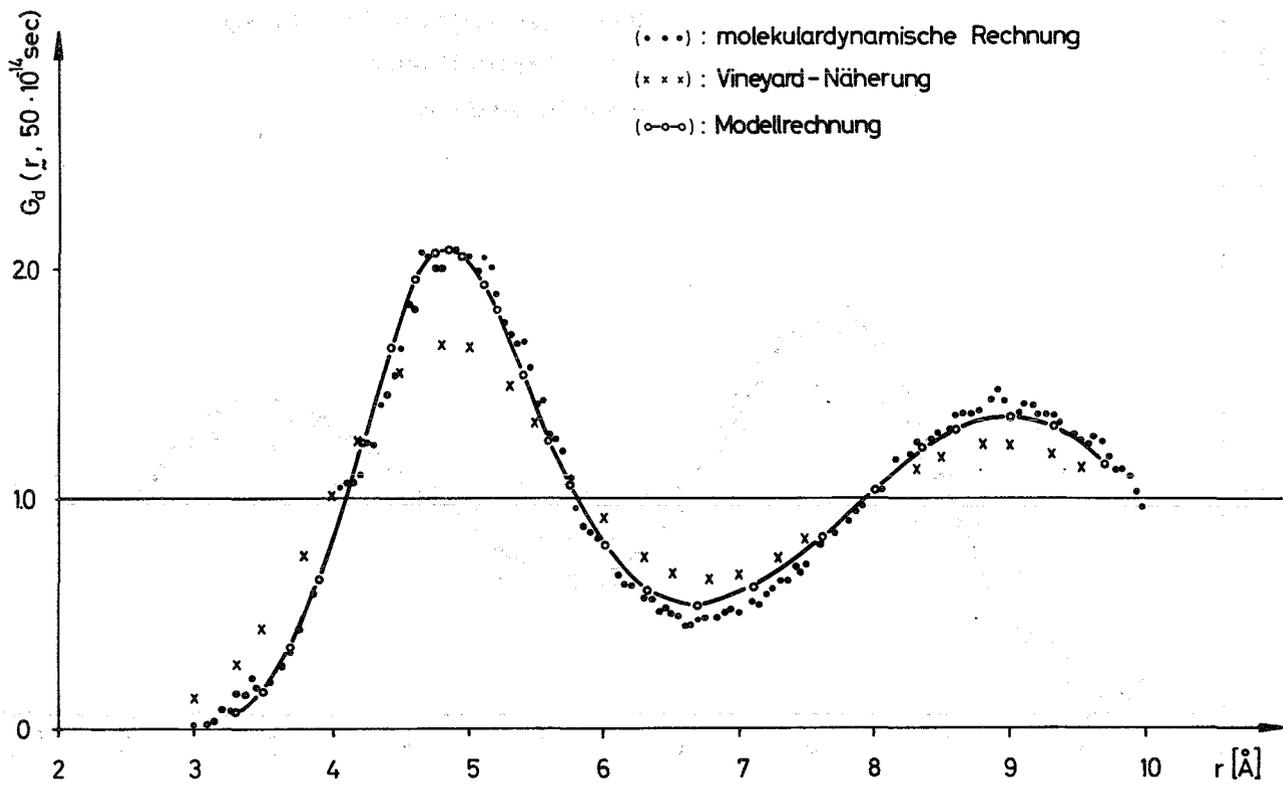
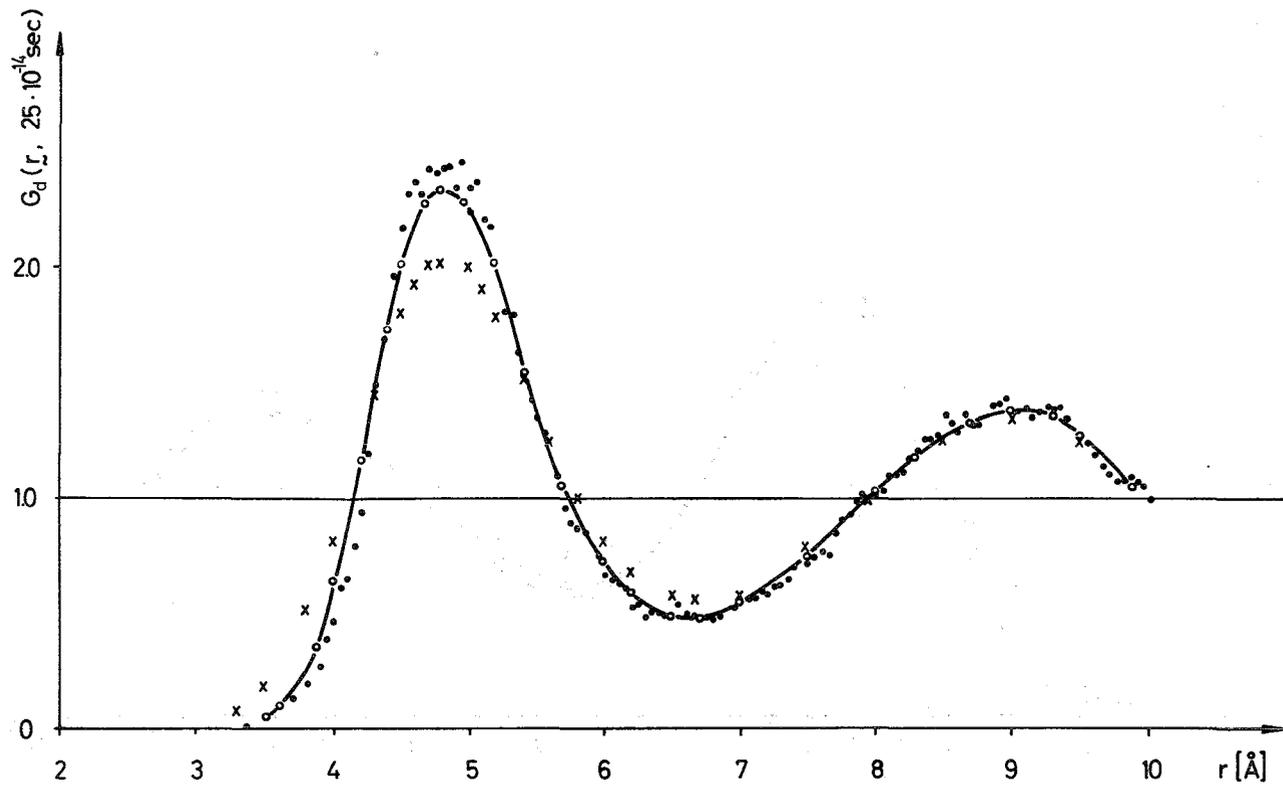


Abb. 18: Verallgemeinerte Paarverteilungsfunktion

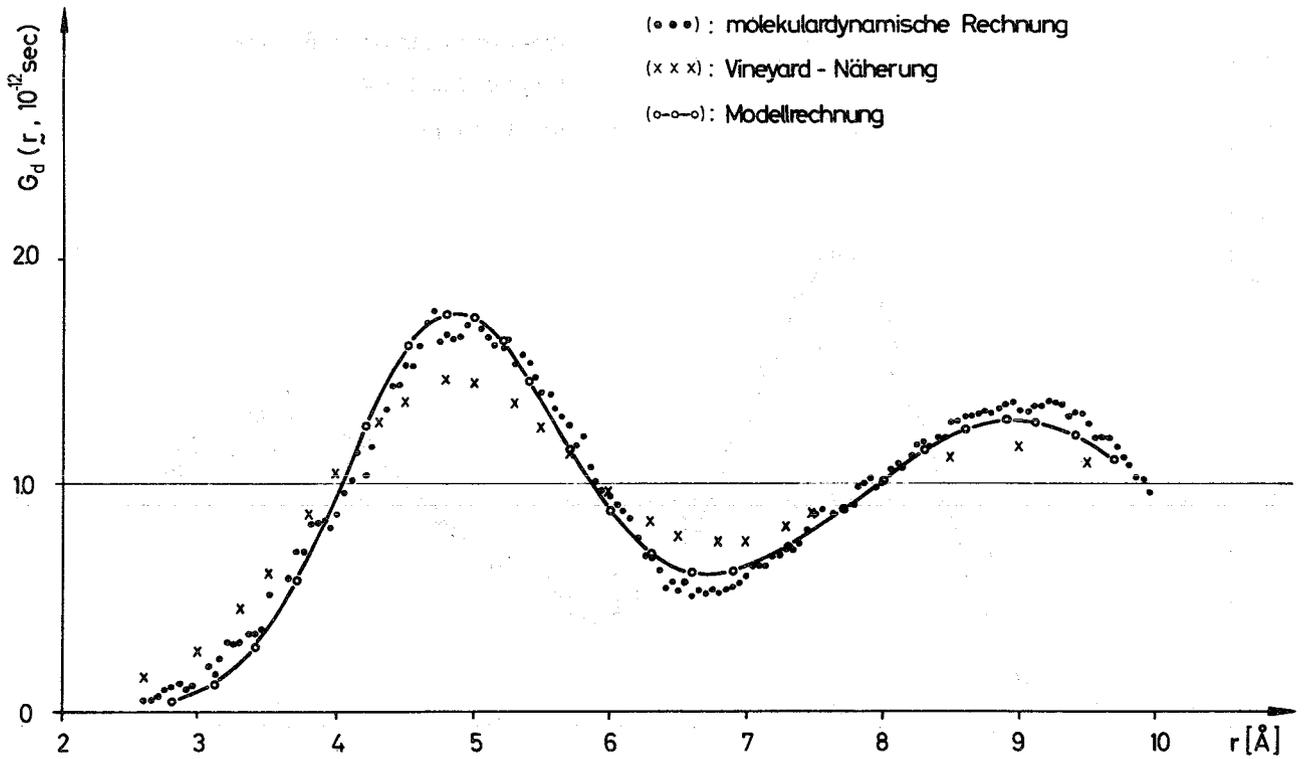
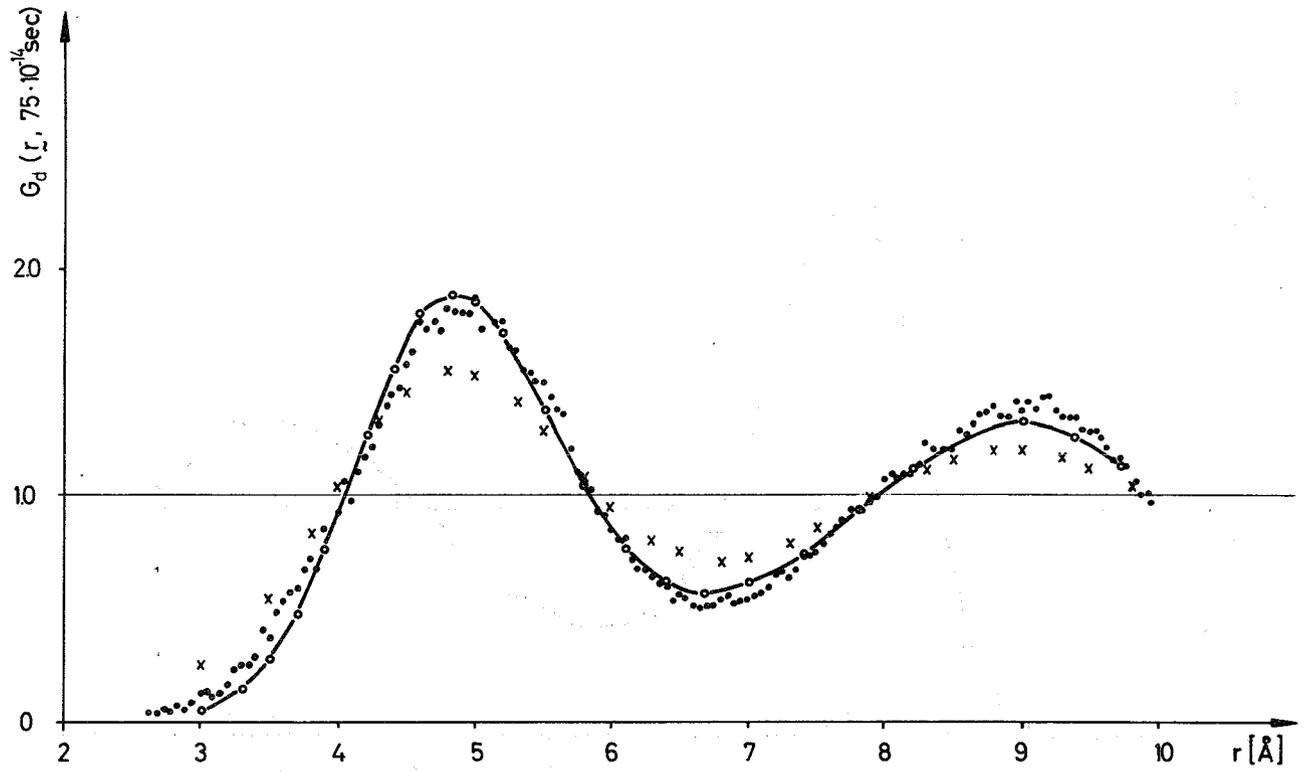


Abb. 19: Verallgemeinerte Paarverteilungsfunktion

III.4 Momente der Streufunktion $S(\underline{k}, \omega)$

Bei der Entwicklung theoretischer Ansätze für die Streufunktion $S(\underline{k}, \omega)$ werden oft die Momentenrelationen zu ihrer Überprüfung herangezogen. Es ist deshalb wichtig zu wissen, wie genau die Momentenbeziehungen selbst sind. Zu ihrer Überprüfung eignen sich molekulardynamische Daten gut. Ein entsprechender experimenteller Test ist deshalb schwierig, weil die Werte für die Streufunktion nur in einem beschränkten ω -Bereich zur Verfügung stehen. Aus diesem Grunde sollen hier das zweite und vierte Moment molekulardynamisch überprüft werden.

Das Moment n -ter Ordnung wird wie folgt definiert:

$$\overline{\omega^n(\underline{k})} = \int_{-\infty}^{+\infty} \omega^n S(\underline{k}, \omega) d\omega \quad (53)$$

Mit der intermediären Streufunktion

$$F(\underline{k}, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(i\omega t) S(\underline{k}, \omega) d\omega \quad (54)$$

wird

$$\overline{\omega^n(\underline{k})} = (-i)^n \left(\frac{d^n F(\underline{k}, t)}{dt^n} \right)_{t=0} \quad (55)$$

Es sollen nur die Momente in klassischer Näherung diskutiert werden. In diesem Fall verschwinden sämtliche $\overline{\omega^n(\underline{k})}$ mit ungeraden n , da die Streufunktion $S(\underline{k}, \omega)$ im klassischen Grenzfall eine gerade Funktion ist. Außerdem wurde in Kapitel I gezeigt, daß nur bei hinreichend kleinen Energieüberträgen (das entspricht kleinen ω) klassisch gerechnet werden darf, so daß die Ordnung n nicht zu groß gewählt werden darf, weil sich sonst das Gewicht bei der Berechnung der $\overline{\omega^n(\underline{k})}$ nach zu großen ω hin verschiebt. Deshalb wird auch in klassischen Theorien nur auf das zweite und vierte Moment ($n=2, 4$) eingegangen.

Diese Momente sind von Bedeutung, weil hierfür einfache analytische Ausdrücke hergeleitet wurden (de Gennes²¹). Man ist in der Lage, mit diesen Momentenrelationen theoretische Ansätze (z.B. für $S(\underline{k}, \omega)$) auf ihre Güte zu untersuchen. Es ist deshalb wichtig zu wissen, wie gut diese von de Gennes angegebenen Beziehungen sind.

III.4.1 Das zweite Moment

Mit den Gleichungen (10) und (55) wird

$$\overline{\omega^2}(\underline{k}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j} (\underline{k} \cdot \underline{v}_i) (\underline{k} \cdot \underline{v}_j) \exp[i\underline{k}(\underline{v}_i - \underline{v}_j)] \right\rangle \quad (56)$$

In einem klassischen System sind zu einem bestimmten Zeitpunkt die Geschwindigkeiten unabhängig von den Koordinaten, so daß man für

$$\overline{\omega^2}(\underline{k}) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \langle (\underline{k} \cdot \underline{v}_i) (\underline{k} \cdot \underline{v}_j) \rangle \langle \exp[i\underline{k}(\underline{v}_i - \underline{v}_j)] \rangle \quad (57)$$

schreiben kann.

Setzt man nun voraus, daß die Geschwindigkeiten verschiedener Atome unkorreliert sind, so bekommt man die von de Gennes hergeleitete Beziehung für das zweite Moment:

$$\begin{aligned} \overline{\omega^2}(\underline{k}) &= \frac{1}{N} \sum_i (\underline{k} \cdot \underline{v}_i)^2 \\ &= k^2 \frac{k_B T}{m} \end{aligned} \quad (58)$$

Das zweite Moment wurde nun exakt nach Gl. (56) mit Hilfe der molekulardynamischen Daten berechnet und mit den Werten aus Gl. (58) verglichen, wobei für T die mittlere Temperatur der flüssigen Phase (357.2°K) eingesetzt wurde.

Aus der nahezu vollständigen Übereinstimmung der beiden Kurven in Abb. 20 kann geschlossen werden, daß die Geschwindigkeiten verschiedener Atome in dem hier vorliegenden System unkorreliert sind. Das Ergebnis von de Gennes für das zweite Moment kann also bestätigt werden.

III.4.2 Das vierte Moment

Für das vierte Moment erhält man mit Gl. (55):

$$\overline{\omega^4}(\underline{k}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j} (\underline{k} \cdot \underline{v}_i)^2 (\underline{k} \cdot \underline{v}_j)^2 \exp[i\underline{k}(\underline{r}_i - \underline{r}_j)] \right\rangle + k^2 \frac{k_B T}{m} \chi(\underline{k}) \quad (59)$$

wobei

$$\chi(\underline{k}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j} \frac{\partial^2 v}{\partial x_i \partial x_j} \exp[-i\underline{k}(\underline{r}_i - \underline{r}_j)] \right\rangle \quad (60)$$

ist²¹⁾.

Im Falle eines isotropen Mediums wird

$$\chi(\underline{k}) = \varrho \int d^3 r g(\underline{r}) (1 - \cos kx) \frac{\partial^2 u(\underline{r})}{\partial x^2}$$

$u(\underline{r})$ ist wieder das Paarpotential und hängt über

$$V(\underline{r}) = \sum_i u(\underline{r} - \underline{r}_i)$$

mit $V(\underline{r})$ zusammen. $g(\underline{r})$ und ϱ sind die Paarverteilungsfunktion bzw. die mittlere Dichte des Systems.

Gl. (59) gibt das vierte Moment exakt wieder. Vernachlässigt man nun im ersten Term dieser Gleichung sämtliche Interferenzterme (de Gennes), so kommt man auf einen einfachen

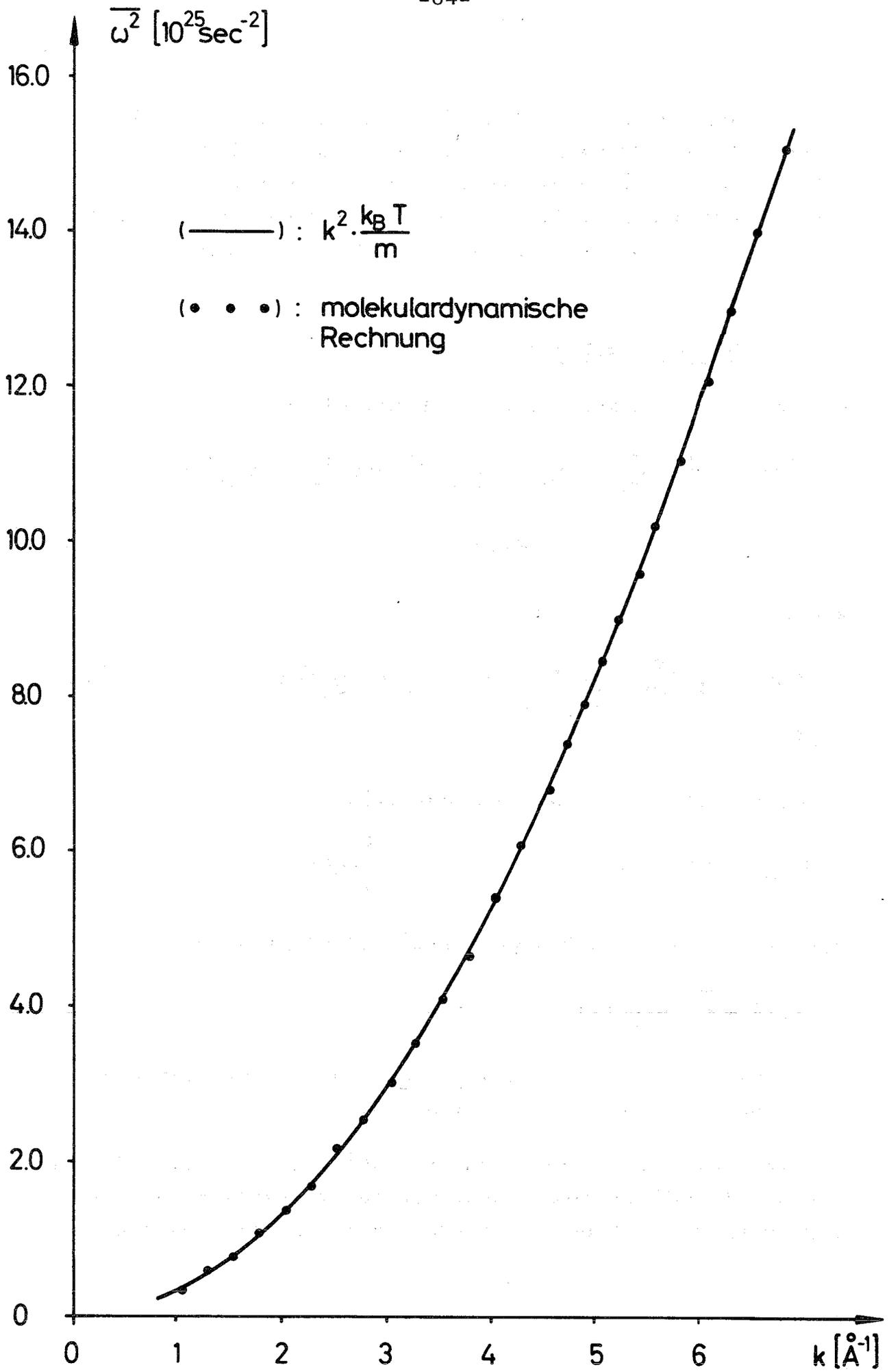


Abb. 20: Das zweite Moment als Funktion von k

analytischen Ausdruck für $\overline{\omega^4(k)}$:

$$\begin{aligned} \overline{\omega_1^4(k)} &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_i (\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_i)^2 (\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_i)^2 \right\rangle + k^2 \frac{k_B T}{m} \chi(k) \\ &= 3 \left(\frac{k_B T}{m} k^2 \right)^2 + k^2 \frac{k_B T}{m} \chi(k) \quad , \end{aligned} \quad (61)$$

wobei

$$\langle v^4 \rangle = 3 (\langle v^2 \rangle)^2 \quad (62)$$

verwendet wurde, was aus dem Maxwellverhalten der Geschwindigkeiten folgt.

Zur Überprüfung der oben gemachten Näherung wurde $\overline{\omega_1^4}/\omega^4$ berechnet und in Abb. 21 dargestellt. Für ω^4 wurden die molekulardynamischen Daten verwendet. Man sieht, daß die Abweichungen von ω_1^4 vom exakten Wert ω^4 bis zu 20 % betragen. Insbesondere beobachtet man, daß diese Abweichungen stark mit der Strukturfunktion korreliert sind.

Eine wirksame Verbesserung von Gl. (62) erhält man durch folgende einfache Abschätzung des Interferenzterms:

Die Geschwindigkeiten der Atome seien nicht maxwellverteilt, sondern für alle Atome soll sein: $v_i^2 = 3k_B T/m$; $i=1, \dots, N$. Dann bekommt man für den in Gl. (61) vernachlässigten Interferenzterm:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \left\langle \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} (\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_i)^2 (\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_j)^2 \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)] \right\rangle \\ \approx \left(k^2 \frac{k_B T}{m} \right)^2 (S(k) - 1) \end{aligned} \quad (63)$$

Korrigiert man nun Gl. (61) mit Gl. (63), so bekommt man für das vierte Moment:

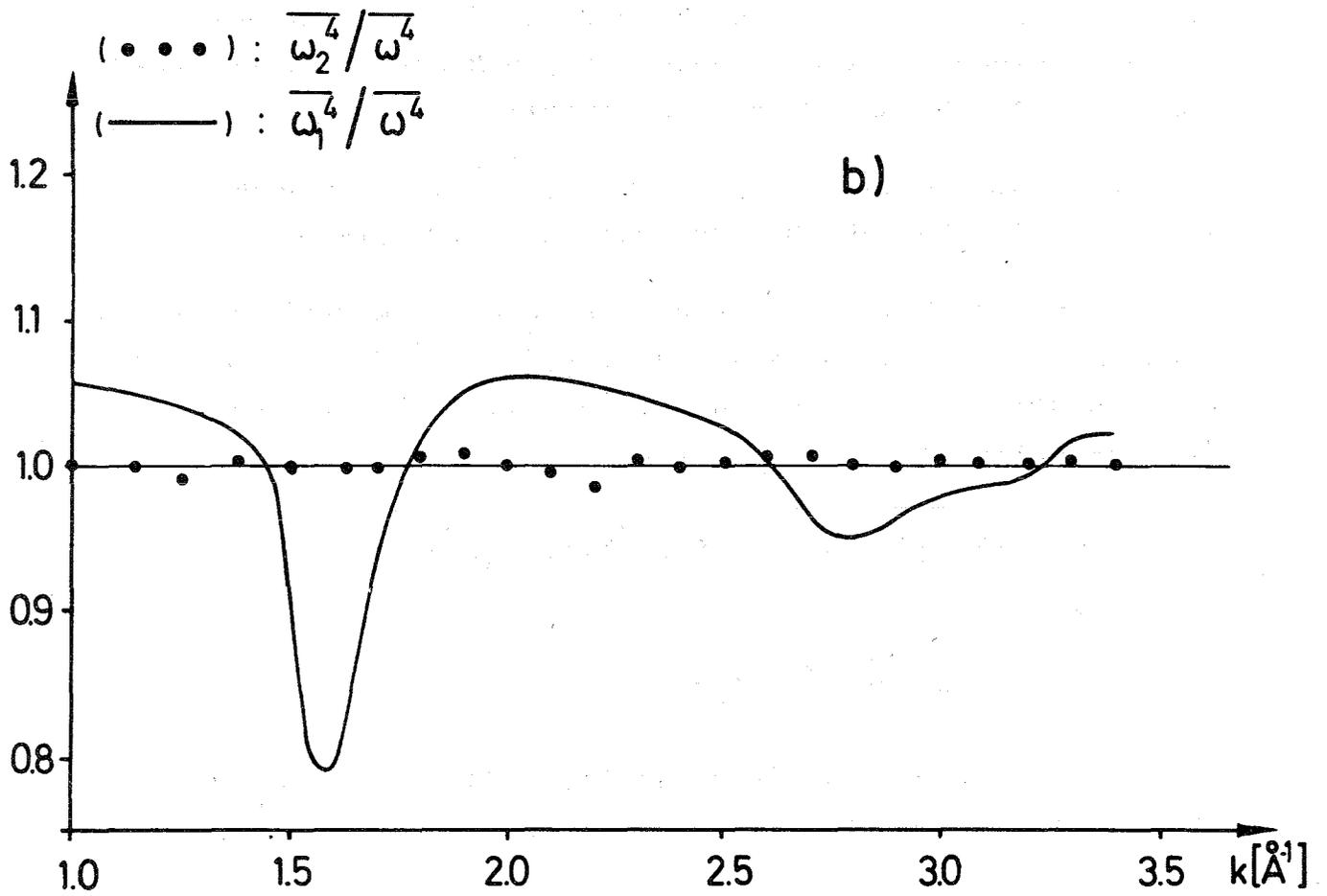
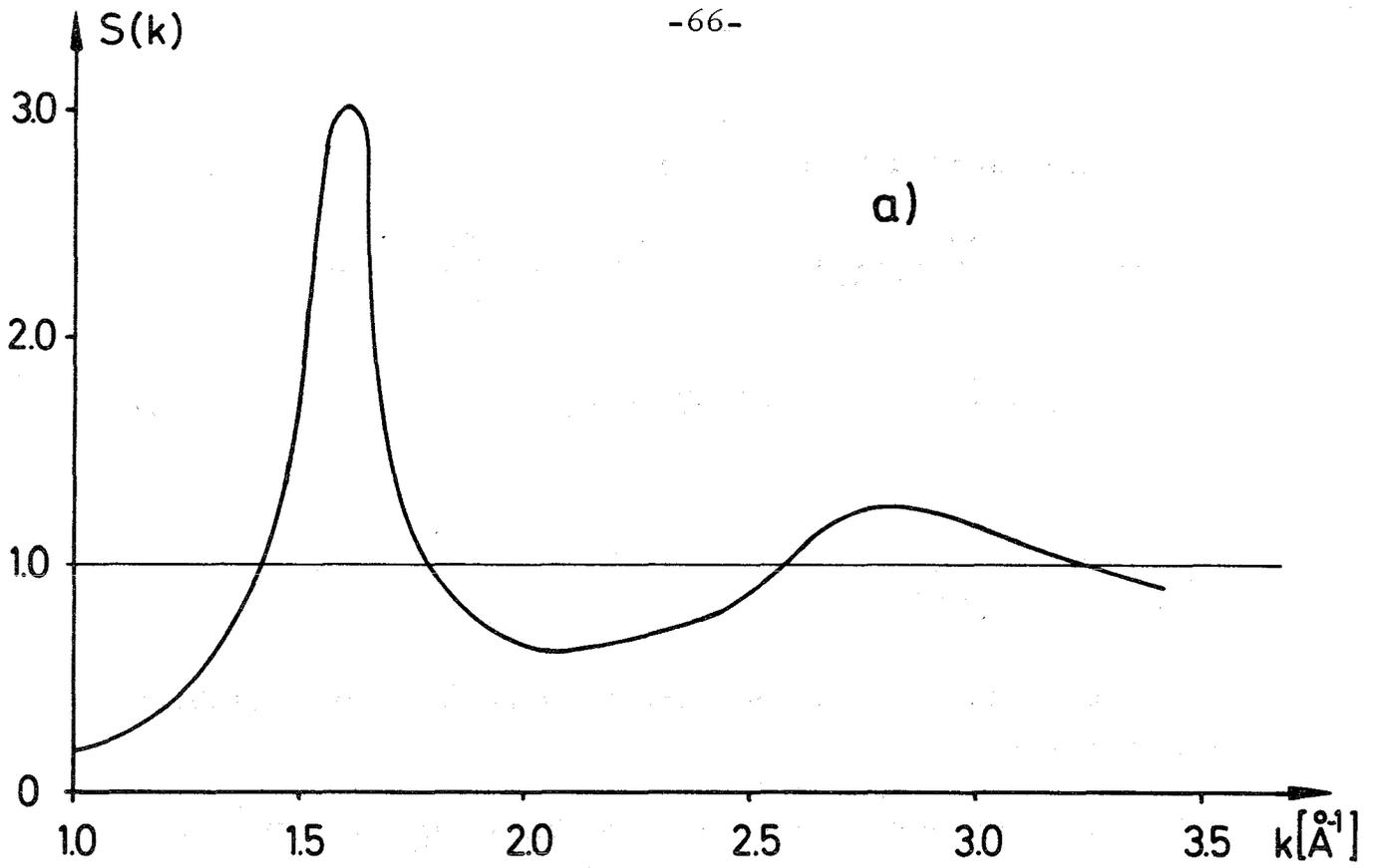


Abb. 21: a) Strukturfunktion
b) viertes Moment (normiert)

$$\overline{\omega_2^4}(\underline{k}) = 2 \left(\frac{k_B T}{m} k^2 \right)^2 + \left(\frac{k_B T}{m} k^2 \right)^2 S(\underline{k}) + k^2 \frac{k_B T}{m} \chi(\underline{k}) \quad (64)$$

In Abb. 21 ist $\overline{\omega_2^4}/\overline{\omega_1^4}$ als Funktion von \underline{k} bis zu $|\underline{k}| = 3,5 \text{ \AA}^{-1}$ dargestellt. Man sieht, daß Gl. (64) das vierte Moment ausgezeichnet wiedergibt. Für $|\underline{k}| > 3,5 \text{ \AA}^{-1}$ setzt sich das Verhalten fort und man beobachtet außerdem, daß $\overline{\omega_1^4}$ in $\overline{\omega_2^4}$ übergeht wie $S(\underline{k})$ gegen Eins geht.

Zusammenfassung

Neben den Streuexperimenten mit Neutronen bzw. elektromagnetischer Strahlung ist die Molekulardynamik eine bedeutende Methode zum Studium von klassischen Vielteilchensystemen. Bei dieser Methode werden die Bewegungen einiger hundert Teilchen in einem Rechner simuliert. In der vorliegenden Arbeit wurden molekulardynamische Rechnungen für Rubidium mit verschiedenen Teilchenzahlen und unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt.

Die Informationen über die Struktur und die Dynamik eines klassischen Vielteilchensystems werden aus den Koordinaten, Geschwindigkeiten und Beschleunigungen sämtlicher Atome gewonnen. Zu diesem Zweck wurden die klassischen Hamiltongleichungen iterativ gelöst. Dabei wurde die Wechselwirkung der Teilchen in Form eines Paarpotentials vorgegeben. Der Zeitschritt betrug bei allen Rechnungen 10^{-14} sec. Insgesamt wurden die Koordinaten, Geschwindigkeiten und Beschleunigungen der Teilchen in 800 bzw. 1200 aufeinanderfolgenden Zeitpunkten registriert. Das entspricht einer Beobachtungszeit von $0.8 \cdot 10^{-11}$ bzw. $1.2 \cdot 10^{-11}$ sec.

Zunächst wurden zwei Rechnungen mit 250 Atomen bei $286,4^{\circ}\text{K}$ und $398,5^{\circ}\text{K}$ durchgeführt. Es konnte festgestellt werden, daß schon mit Systemen von nur 250 Atomen qualitativ richtige Ergebnisse erzielt werden können. Auch die quantitativen Resultate sind im Vergleich zu experimentellen Daten recht gut. Das System zeigt bei $286,4^{\circ}\text{K}$ charakteristische Eigenschaften des festen Zustandes, während bei $398,5^{\circ}\text{K}$ typische Eigenschaften des flüssigen Zustandes vorliegen.

Im Anschluß daran erfolgte eine molekulardynamische Rechnung mit 686 Atomen. Dabei wurde beobachtet, daß sich das System zunächst in einem flüssigkeitsähnlichen Zustand befindet und

nach einer Übergangszeit von ca 10^{-12} sec ohne äußere Einwirkung in den festen Zustand übergeht. Dadurch war die Möglichkeit gegeben, das dynamische Verhalten der Atome kurz über bzw. kurz unter dem Schmelzpunkt zu studieren. Durch Vergleich der mittleren Verschiebungsquadrate für den festen bzw. flüssigen Zustand konnte festgestellt werden, daß die Flüssigkeitsatome bis $0.4 \cdot 10^{-12}$ sec Festkörpereigenschaften zeigen. Nach einer kurzen Übergangszeit ($0.15 \cdot 10^{-12}$ sec) setzt dann schon die Diffusion ein. Weiterhin wurden für beide Phasen die Geschwindigkeitsselbstkorrelationsfunktionen und Frequenzspektren berechnet.

Für den Bereich der flüssigen Phase wurden Modelle für den Selbstanteil der van- Hove-Korrelationsfunktion $G_s(\underline{r}, t)$ sowie der verallgemeinerten Paarkorrelationsfunktion $G_d(\underline{r}, t)$ geprüft bzw. verbessert. Für $G_s(\underline{r}, t)$ konnte die Gültigkeit der sogenannten Gaußnäherung bestätigt werden. Der maximal auftretende Fehler betrug im (\underline{r}, t) -Raum nur 2,5 %. $G_d(\underline{r}, t)$ wurde molekulardynamisch und durch die Vineyard-Näherung dargestellt. Dabei zeigte sich, daß in der Vineyard-Näherung $G_d(\underline{r}, t)$ zu schnell zerfällt. Die Vineyard-Näherung konnte verbessert werden, indem für die Umgebungsatome eines herausgegriffenen Atoms ein anderes mittleres Verschiebungsquadrat eingeführt und durch ein einfaches Modell dargestellt wurde.

Mit Hilfe der molekulardynamischen Daten war außerdem die Möglichkeit gegeben, Ausdrücke (de Gennes 1959) für das zweite und vierte Moment der Streufunktion $S(\underline{k}, \omega)$ zu überprüfen. Dabei zeigte sich, daß die Beziehung für das zweite Moment keine Abweichungen von den molekulardynamisch berechneten Werten aufweist. Für die Beziehung des vierten Momentes wurden jedoch Abweichungen bis zu 20 % festgestellt. Durch die Abschätzung eines Korrekturtermes konnte die Relation für das vierte Moment verbessert werden.

Literaturverzeichnis

- 1) Van Hove, Phys.Rev. 95, (1954), 249
- 2) I.I. Gurevich, L.V. Tarasov, Low Energy Neutron Physics, North-Holland Publishing Company, 1968
- 3) A. Rahman, Phys.Rev. 136, (1964), A 405
- 4) Schneider, Stoll, Solid State Commun. 5, (1967), 79
Stoll, EIR-Rep. Nr. AF-SSP-31, Würenlingen 1969
- 5) O. Krisement, Vorlesungen über Theoretische Physik, Universität Münster
- 6) Stoll, EIR-Rep. Nr. AF-SSP-31, Würenlingen 1969
- 7) R. Becker, Theorie der Wärme, Heidelberger Taschenbücher
- 8) deWette, Allen, Hughes, Rahman, Phys. Letters 29A, (1969), 548
- 9) Sears, Proc. Phys. Soc. 86, (1965), 953
- 10) Damle, Singwi, Sjölander, Phys. Rev. 165, (1967), 277
- 11) W. Schommers, Diplomarbeit, Universität Münster (1969)
- 12) Singwi, Tosi, Phys. Rev. 157, (1966), 153
- 13) Berne, Boon, Rice, J. Chem. Phys. 45, (1966), 1086
- 14) Singwi, Sjölander, Phys. Rev. 167, (1968), 152
- 15) P.A. Egelstaff, An Introduction to the Liquid State, Academic Press, 1967
- 16) Vineyard, Phys. Rev. 110, (1958), 999
- 17) P.A. Egelstaff, P. Schofield, Nuclear Science and Engineering, 12, (1962), 260
- 18) Singwi, Phys. Rev. 136, (1964), A969
- 19) Desai, Yip, Phys. Rev. 166, (1968), 129
- 20) Nijboer, Rahman, Physica 32, (1966), 415
- 21) de Gennes, Physica 25, (1959), 825

Anhang A

Zur groben Abschätzung der Debye-Frequenz ω_D soll angenommen werden, daß die Umgebungsatome sich dynamisch für kleine Zeiten wegen der erst kleinen Störung quantitativ nur wenig vom Zentralatom unterscheiden. Für hinreichend kleine Zeiten kann man deshalb eine Reihenentwicklung der Geschwindigkeits-selbstkorrelationsfunktionen $\Psi(t)$ (Zentralatom) und $\phi(t)$ (Umgebungsatom) nach dem zweiten Glied abbrechen und gleichsetzen und daraus ω_D bestimmen. Mit²⁰⁾

$$\Psi(t) = \frac{3k_B T}{m} \left[1 - \frac{t^2}{2!} \frac{1}{3m} \langle \nabla^2 V(\underline{r}) \rangle + \dots \right] \quad (A1)$$

und

$$\phi(t) = \frac{3k_B T}{m} \left[1 - \frac{t^2}{2!} \frac{5}{5} \omega_D^2 + \dots \right] \quad (A2)$$

erhält man durch Koeffizientenvergleich und der Darstellung von $V(\underline{r})$ durch das Paarpotential $u(\underline{r})$

$$V(\underline{r}') = \frac{1}{2} \sum_i u(\underline{r}' - \underline{r}_i) \quad (A3)$$

den gesuchten Ausdruck für die Debye-Frequenz:

$$\begin{aligned} \omega_D^2 &= \frac{5}{9m} \langle \nabla^2 V(\underline{r}) \rangle \\ &= \frac{5}{9m} \rho \int_0^\infty g(\underline{r}) \nabla^2 u(\underline{r}) d\underline{r} \end{aligned} \quad (A4)$$

$g(\underline{r})$ ist dabei wieder die Paarverteilungsfunktion und ρ die mittlere Dichte des Systems.

