

III, Computersimulationen

III.1. Vorbemerkungen

Wozu Simulationen?

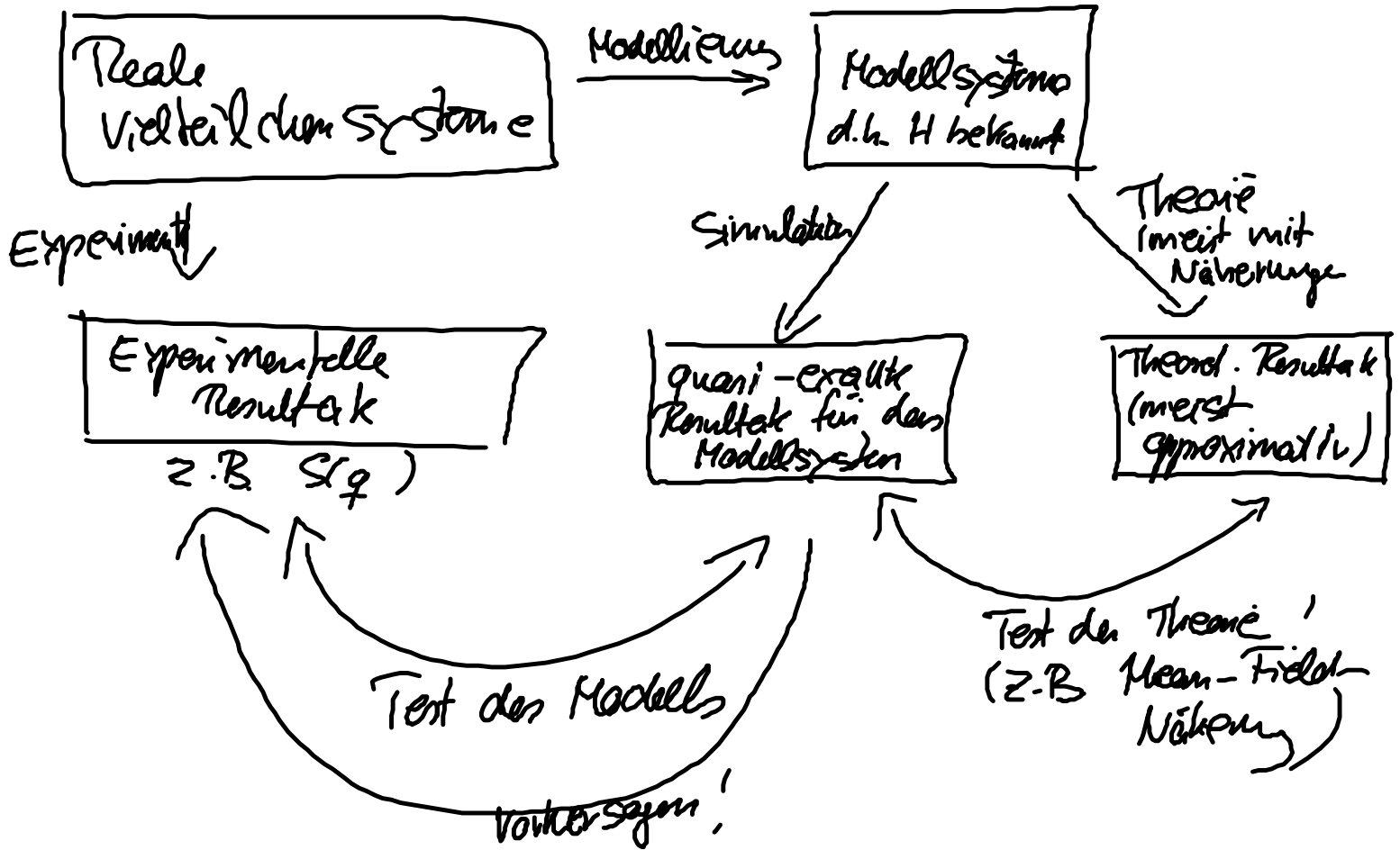
→ Berechnung makroskopischer (und mikroskopischer) Eigenschaften von Vielteilchen-Systemen

- mit Wechselwirkung im Hamiltonian
(d.h. die Zustandssumme ist nun sehr selten analytisch zugänglich!)

- aber mit endlicher Systemgröße

Bei ausreichender Systemgröße
quasi-exakte Resultate!

III.1.1. Stellung der Computersimulation (heute)



Also:

- Computersimulationen stehen heute ~~gleichberechtigt~~ ^{gleichberechtigt} zwischen Experiment und (reiner) Theorie
- Sie bilden heute ein eigenständiges, sehr leistungsfähiges Instrument zur Untersuchung von Vielteilchen-Systemen

Vorteile : - Test theoret. Vorhersagen für Modellsysteme
 - Test der Güte bestimmter Modelle
 (für Reproduktion experimenteller Daten)

- Falls Modell "gut": Es gibt verschiedenen Vorteil gegenüber Experiment
 - präzise definierte Input (z.B. Temperatur)
 - keine "Verunreinigungs-effekte"

- Verständnis davon, welchen Beitrag zum Hamiltonian für welche physik. Eigenschaften verantwortlich ist!

Bsp. ~~Spin~~ magnet. System

Hamiltonian

- Heisenberg - WW
- Kristallanisotropie
- Dipol-Dipol - WW
- äußere Felde

III. 1.2. Beispiele simulierter Systeme

• Fest Körper

z.B. magnet. Eigenschaften, Phasenübergänge, dielektrische ~~z~~ Eigenschaften (z.B. in Ferroelektrika)

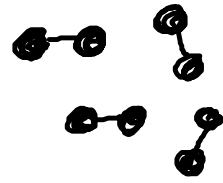
incl. quantenmechan. Eigenschaften

• "Einfache" Flüssigkeit

(atomare Fluide, Fluss aus starren "Molekülen")
ohne inneren Freiheitsgrad



z.B. LJ-Teilchen

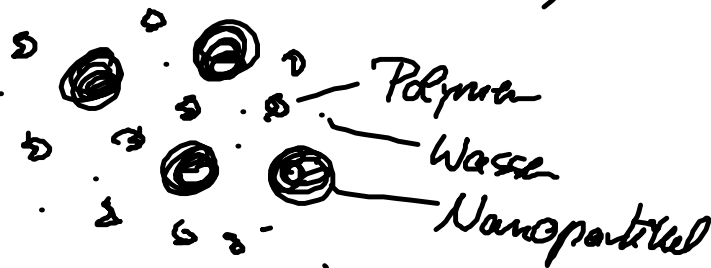


Wasser

• Komplexe Flüssigkeiten

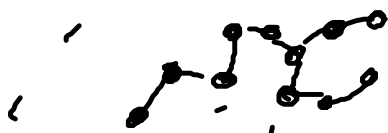
• Kolloidsuspensionen =

Nanopartikel in einem
Lösungsmittel (z.B. Polymerlösungen,
Wasser)



• Flexible Moleküle (Polymere, Proteine, DNA, ...

Biol.-Moleküle)

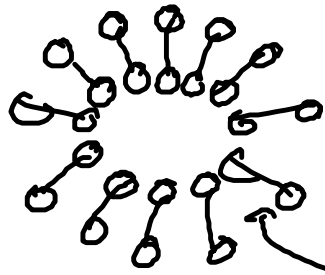


← Lösungsmittel (Wasser)

• Schäume, granulare Systeme (Sand), ...

• Membranen, Vesikel

(→ Zellwände, Zellkern)



überstrukturiert (Aggregation!)

Amphiphiler Molekül

Nanometerstark

Zusammenfassend:

Es könne sowohl Systeme aus der „harten“ kondensierten Materie (Festkörper) als auch aus der „weichen“ kondensierten Materie betrachtet werden!

III, 1.3, Einteilung von Simulationsmethode

a) Gleichgewichtseigenschaften klassischer Systeme

i) Molekulardynamik (MD)

ausgehend vom als bekannt vorausgesetzten mikroskopischen Hamiltonian werden die

Newton'schen Bewegungsgleichungen numerisch gelöst
(BVG)

$$\vec{p}_i = m_i \dot{\vec{r}}_i = \vec{F}_i \quad i = 1, \dots, N$$

Gesamtkraft auf Teilchen i

$$\vec{F}_i = \sum_{j \neq i} (-\nabla u(r_{ij})) + \vec{F}_i^{\text{extern}}$$

↑
Paarpotential

↙ z.B. Oberfläch

$$\Rightarrow \vec{r}_i(t), \vec{v}_i(t) = \frac{1}{m_i} \vec{p}_i(t)$$

d.h. Phasenraumtrajektorie

$$\Gamma(t) = (\vec{r}_i(t), \vec{p}_i(t))$$

Die statistisch-physikalischen Eigenschaften werden dann über einen Zeitmittelwert berechnet

$$\langle A \rangle_t = \lim_{\tilde{t} \rightarrow \infty} \frac{1}{\tilde{t}} \int_{t_0}^{t_0 + \tilde{t}} dt A(\Gamma(t))$$

MD ermöglicht neben der Berechnung statistischer Eigenschaften (z.B. Druck, Energie) auch die Berechnung zeitabhängiger Größen!

Beispiel:

Geschwindigkeits - Autokorrelationsfunktion

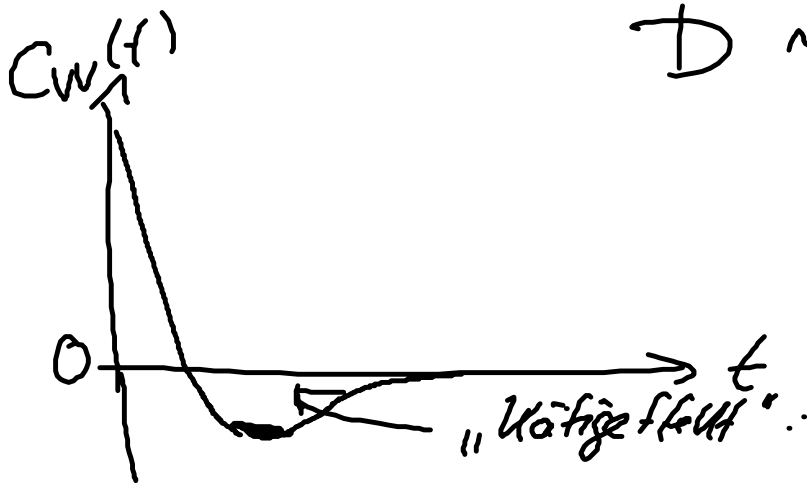
in einer Flüssigkeit

N

$$C_W(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle v_i(t) \cdot v_i(0) \rangle$$

Relevanz: Diffusionskonstante

$$D \sim \int_0^{\infty} dt C_W(t)$$



Rückstreuung eines Teilchens durch seine Nachbarn!

(ii) Monte-Carlo (MC)

ausgehend von mikroskop. Hamiltonian H
werden Ensemble-Mittelwerte berechnet

$$\langle A \rangle = \int d\Gamma g(\Gamma) A(\Gamma)$$

Auswertung erfolgt über stochast. Prozess
(\rightarrow Spitz!

Vorteile: • ^{Relativ} Einfache Implementierung verschiedener
statistischer Ensembles

(z.B. von N -Körper (festes N)
zu großem N (festes μ ,
 N fluktuierend))

• Einfache Anwendung auf
Systeme mit diskreten Freiheitsgraden
(Spinsysteme)

aber : Es gibt in MC keine
physikalische Zeit

→ keine dynamische
Eigenschaften (jedenfalls nicht direkt)

iii) Brownian-Dynamics (BD) "Random"

BWGL: $\dot{p}_i = \underline{F}_i + \underline{F}_i^R + \underline{F}_i^D$ "dissipative"

\uparrow
konservative
Kraft wie in MD

nicht-konservativ

$\underline{F}_i^R = \sigma \hat{f}_i$
 \uparrow Zufallsvektor
Amplitude der (Einheits-
vektor)
Zufallskraft

$$\underline{F}_i^D = -\gamma \underline{v}_i$$

Dissipative Kraft
(Reibung)

Anwendungsbeispiel: Kolloidsuspension

- BD-BWGL beschreibt die Dynamik der Nanopartikel
- Lösungsmittel geht nicht explizit (d.h. als eigenständige Freiheitsgrade) in die BWGL ein
Sondern nur über die nicht-konservativen Kräfte!

$$\begin{aligned} \underline{F}_i^R &= \sigma \hat{\xi}_i & : \text{Zufällige Stöße der Nanopartikel} \\ & & \text{mit Lösungsmittelteilchen} \\ \underline{F}_i^D &= -\gamma \underline{v}_i & : \text{Reibung durch Lösungsmittel!} \end{aligned}$$

Bemerkungen

- Damit sich das System (im Mittel) im Gleichgewicht bei einer festen Temperatur T befindet, muß folgendes gelten:

$$\sigma^2 = 2 \gamma k_B T$$

σ^2 → Vorfaktor der Randomforce

γ → Reibungskonstante

(folgt aus einem dynamischen Fluktuations-Dissipationstheorem!)

- Manchmal ~~meint~~ meint man mit Brownian Dynamik eine ~~für~~ modifizierte BWGL für den Fall sehr starker Reibung!

$$\dot{p}_i = m \ddot{r}_i = \underbrace{F_i}_{\text{Reibung}} - \underbrace{\gamma \dot{r}_i}_{\text{Zufall}} + \underbrace{\sigma \xi_i}_{\text{Zufall}}$$

starke Reibung:

Inertialterm ($\sim m$) wird irrelevant
und kann vernachlässigt werden

$$\text{d.h. } m \ddot{r}_i \approx 0$$

$$\Rightarrow \text{BWGL} \quad \boxed{\dot{r}_i = \frac{1}{\gamma} F_i + \frac{\sigma}{\gamma} \xi_i}$$

„overdamped BD“
(überdämpfter Fall)
wichtig in der Biophysik

- Erweiterung von BD ist die sogenannte „Dissipative particle dynamics“ Methode

$$\text{BWGL: } m \ddot{r}_i = F_i + \underbrace{\sum_{j \neq i} F_{ij}^D + \sum_{j \neq i} F_{ij}^R}_{\text{nicht konservativen Kräfte sind paar Kräfte!}}$$

nicht konservativen Kräfte
sind paar Kräfte!

→ Gesamtimpuls des Systems bleibt erhalten, im Gegensatz zu BD!

b) Nicht gleichzeitige Eigenschaften (klassische
Fluide)

- Fluide unter Scherströmungen,
bei Durchströmung von Kanälen
(Mikrofluidik, Nanofluidik)
- Temperaturgradienten
- oszillierende elektromagnet. Felder

Methoden: • Non-Equilibrium Molecular Dynamics (NEMD)
→ Lösung von BWC, die die treibende Kraft für das Nichtgleichgewicht enthält

- Dissipative Particle Dynamics

c) Erweiterung auf quantenmechanische
Phänomene

- Festkörper:

Pfadintegral - Monte Carlo

(Berücksichtigung der Tatsache, dass Orte und
Impulse in der QM nicht vertauscht

→ Ensemble mittelwerte

- Car - Pannele MD

Kopplung klassischer MD - Bewegungsgleichung
mit elektronische Dichtefunktionaltheorie (DFT)
→ Verteilung der
Elektronendichte!