

IV. Computersimulation (Vielteilchensysteme!)

Wozu Simulation?

(Systemgemittelte)
→ Berechnung makroskopischer Eigenschaften
von Vielteilchensystemen in Gleichgewicht
und Nichtgleichgewicht

man betrachtet dabei Systeme mit Wechselwirkung
(klar!)

aber: endliche Systemgröße! ($N < \infty$)

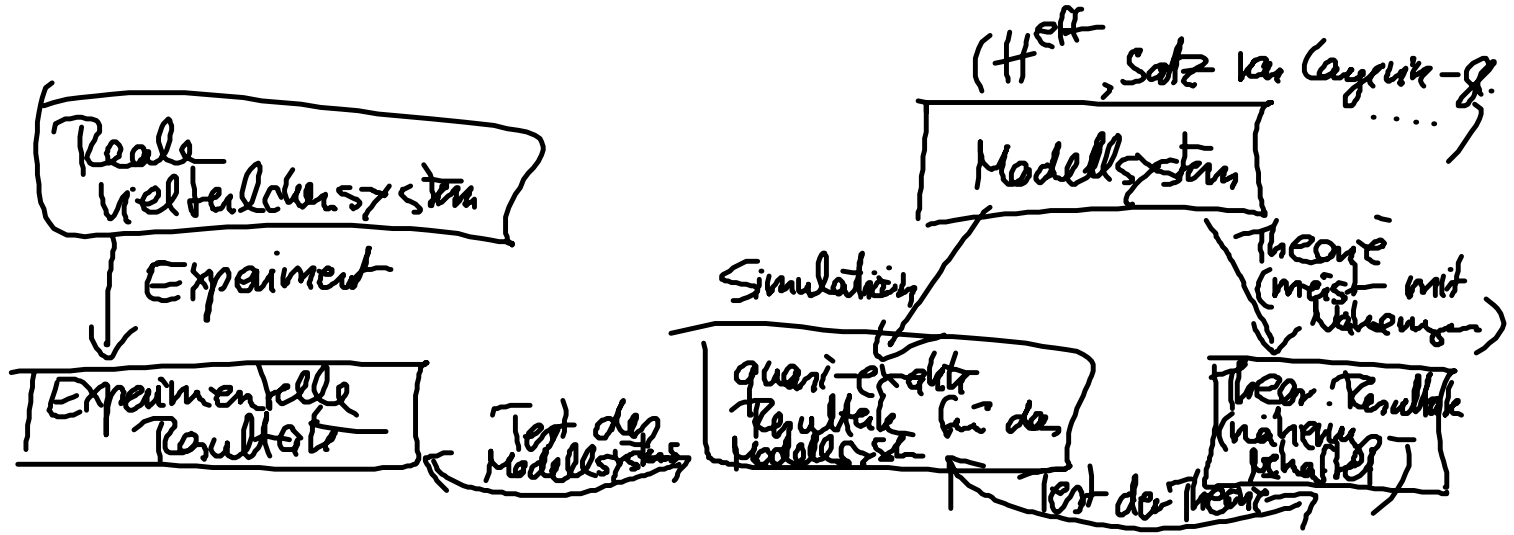
(Nun) bei ausreichender Systemgröße erreicht man
quasi-exakte Resultate

(Vielteilchen)
Stellung von Computersimulation

heute

- anerkannte Methode in der
Theoret. Physik und Theoret. Chemie
(z.B. bei Phasenübergang)

(anders als z.B. in den 70er Jahren)



Vorteile:

- Test theoret. Vorhersage für Modellsysteme
- Test der Güte best. Modelle zur Reproduktion experimenteller Data
- Falls Modell geeignet, versch. Vorteile gegenüber Experiment
 - Präzise definierte Input (Temperatur, Dicke, ...)
 - Monodispersität ...
 - Keine Vermischungseffekte

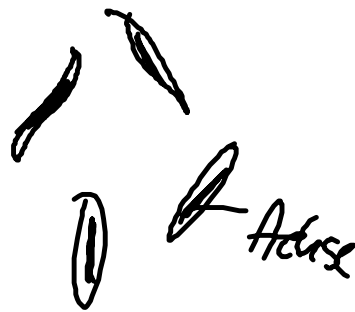
⇒ Simulationen können für manche Systeme quantitativ

Veranschaulichen !

Beispiele simulierte Systeme

- Testkörper
z.B. magnet. Eigenschaften (Spin-Systeme),
Phasenübergänge, incl. quantenmechan. Eigenschaften
- "Einfache" Flüssigkeiten
atomare Fluide (Argon...)
Fluide aus starren Modell-Moleküle (Hard-Sphere) ^{2, 6}
- Komplexe Fluide

- Flüssigkristalle
- Kolloidsuspensionen



mit anisotroper Kollide

- Flexible Moleküle (Kettenmoleküle)
Polymere, Proteine, DNA, ...

Beispiel:
Protein-
Kette,
Protein-Ligand
→ Aktive



- Simulation aus große Moleküle:
Membranen, Vesikel

Beispiel-Fragestellung:
Transport von Ionen / Moleküle
durch Zellwände

IV. 1. Einteilung von Simulationen - methoden

a) Gleichzeitige Eigenschaften klass. Systeme

i) Molekulardynamik (MD) - Simulation
für System mit kontinuierl. Freiheitsgrad

ausgehend von vorgegebenen mikroskop. Hamiltonian
werden die Newton'schen BwG gelöst

im einfachsten Fall.

$$f_i = \frac{F_i}{m_i} \quad \text{Gesamtkraft}$$

Keine Stochastizität,
keine Reibung!

$$F_i = \sum_{j \neq i} (-\nabla U(r_{ij})) + F_i^{\text{extern}}$$

(i=1..N) Kopplg.

Statist.-physikal. Eigenschaften
aus Zeitmitteln.

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

Phasenraum
Koord.

aufbauen durch Zugriff
auf Projektionen $N_i(t)$ etc.

→ mikroscop. Dynamik

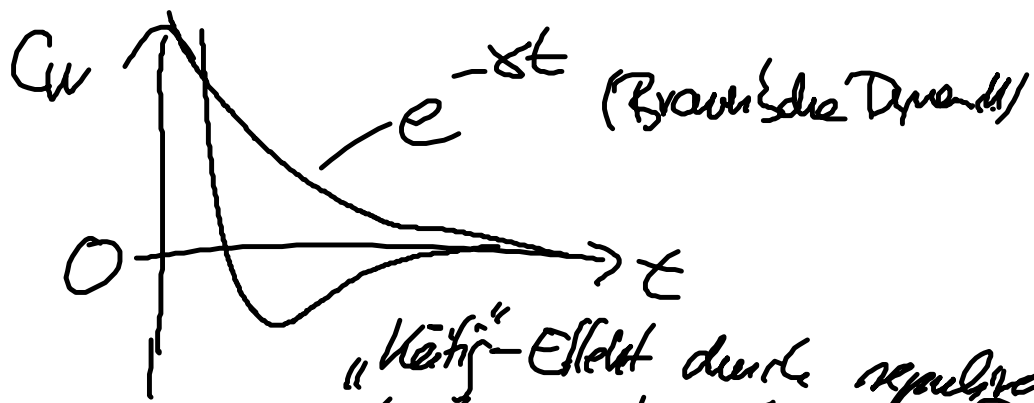
Vorteile gegenüber anderen Simulationsmethoden für Gleichgewichtszust.

Zugriff auf ein ganzes
Spektrum dyn. Eigenschaften,

z.B. Geschwindigkeits-Autokorrelations
funktion

N

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



„Körnung“-Effekt durch regelmäßige
Wechselwirkung bei hoher Dichte
(Stoßen an Nachbarn)

aus $C_W(t)$ kann man auch
den Diffusionskoeffizienten berechnen!

(ii) Monte Carlo (MC)

ausgehend vom mikroskop. (oder effektiven)
Hamiltonian betrachtet man den Ensemble-Mittelwert

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

$\Gamma = (q^N, p^N)$ — Phasenraumdichte

mittels stochast. Prozess

Vorteile:

- Einfache Implementierung
(Keine Differentialgleichungen!)
- einfache Betrachtung versch. Ensembles.

Ensembles

z.B. Kanonisch $(T, V, N = \text{const})$

großkanonisch $(\mu, T, V = \text{const})$

Keinst.- Druck $(P, T, N = \text{const})$

Nachteil: Keine physikal. Zeit \Rightarrow keine dynamische Eigenschaften!

(i) Lagrange- und Hamilton Dynamik
(LD) (TD)

- und Modifikation hierzu

Lageun.

$$\dot{p}_i = \underline{F}_i + \underline{F}_i^{\text{Reibung}} + \underline{F}_i^{\text{Zufall}}$$

Konservative
Kraft aus
Wechselwirkung,
extern Pot. ~~Widerstand~~

$$\underline{F}_i^{\text{Reibung}} = -6\eta R \underline{v}_i$$

$$\underline{F}_i^{\text{Zufall}} = \underline{f}_i$$

Bewegung:

$$0 = \underline{F}_i + \underline{F}_i^{\text{Reibung}} + \underline{F}_i^{\text{Zufall}} \Rightarrow \underline{v}_i = \dots$$

typischerweise nimmt man an,
dass das Reibung-Dissipations-Modell
gilt, d.h. $\underline{F}_i^{\text{Reibung}} \Leftrightarrow \underline{F}_i^{\text{Zufall}}$

(denn Übergang in klass. System
für lange Zeit)

Modifikation:

- Eindeutigkeit hydrodyn. ~~Widerstand~~ Wechselwirkung
(Reibungskonstant \rightarrow Reibungsmaß)
oder dissipative Partikel Dynamik)

Im Gleichgewicht treten alle
diese Methoden (MD, MC, CD, BD
Modifikation)

diesselben Ergebnisse für statische
Eigenschaften (z.B. $S(k)$
 $g(r)$)

(Aussage kann als Test des Algorithmus
verwendet werden)

b) Nicht-Gleichgewichtseigenschaften

- Einfluss von Scherströmungen
- Temperaturgradienten
- oszillierende externe Felder

Methoden - - Non-equilibrium Molecular Dynamics
(NEMD)

→ mikroskopische Dynamik
(Teilchenbasal)

- Lattice-Boltzmann, Multipartikel-Collision-Dynamik
besonders relevant für Kolloide, da Abhängigkeit
des Lösungsmittels, Hydrodynamik

c) Erweiterung auf quantenmechan. Systeme

• Pfadintegral - MC

(Beachtung der Tatsache, dass
in der QM Orte und Impulse
nicht vertauschbar sind)

• Car-Parrinello - MD

Kopplung klassischer MD

mit DFT für Elektron. Struktur