

IV. Computersimulation (Vielteiligesystem!)

Wozu Simulation?

(Systemmittel) → Berechnung makroskopischer Eigenschaften von Vielteiligesystemen in Gleichgewicht und Nichtgleichgewicht

man betrachtet dabei Systeme mit Wechselwirkung (klar!)

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

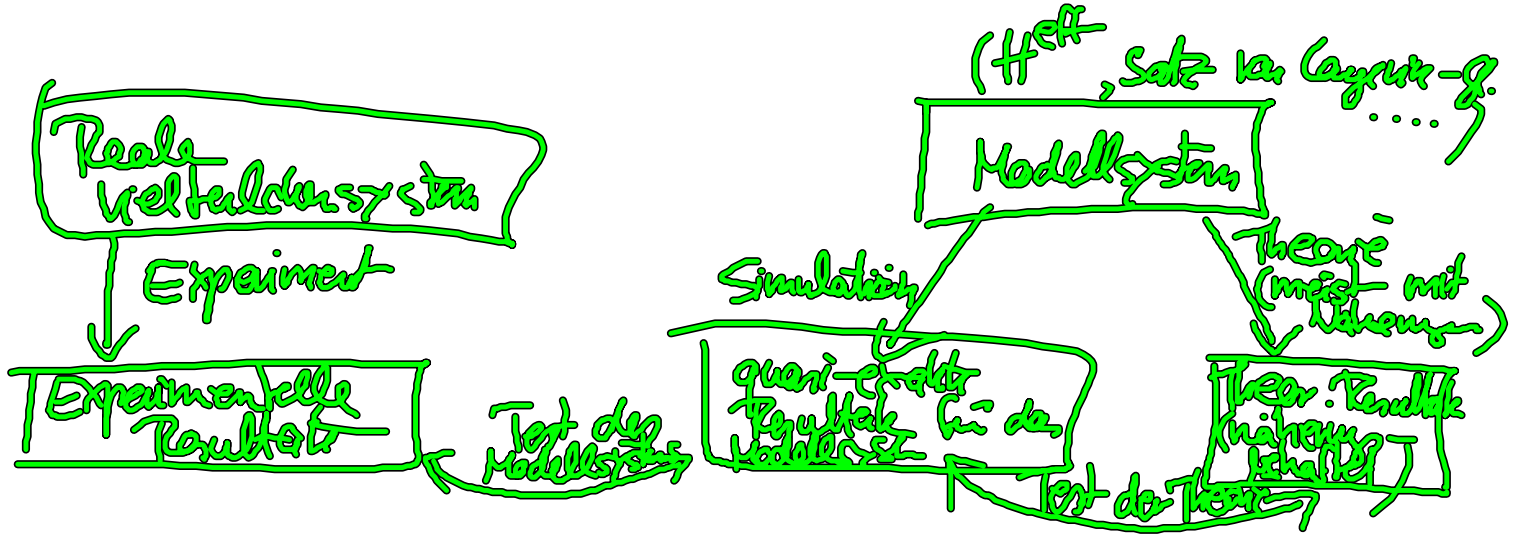
(Nun) bei ausreichender Systemgröße erreicht man quasi-exakte Resultate

Stellung von (Vielteiligesystem) Computersimulation

heute

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

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



Vorteile,

- Test theoret. Vorhersage für Modellsystem
- Test der Güte des Modells zur Reproduktion experimenteller Daten
- Falls Modell geeignet, versch. Vorteile gegenüber Experiment
 - Präzise definierte Input (Temperatur, Dichte, ...)
 - Manipulierbarkeit ...
 - Keine Verunreinigungsrisiko

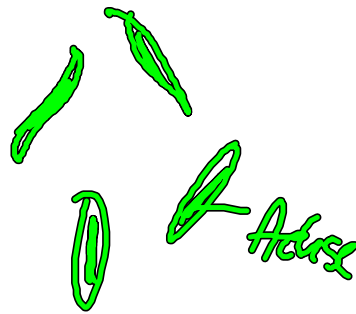
⇒ Simulationen können für manche Systeme qualitativ

Wahrsagen nützlich!

Beispiele simulierte Systeme

- Testkörper
z.B. magnet. Eigenschaften (Spinssystem),
Phasenübergänge, incl. quantenmechan. Eigenschaften
- "Einfache" Flüssigkeiten
atomare Fluide (Argon...)
Fluide aus starren Modell-Molekülen (Harddisk) σ
- Komplexe Fluide

- Flüssigkristalle
- Kolloid Suspensionen



mit anisotroper Kollaterale

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

Regul.
Protein-
kollaterale
Kollaterale
→ Kollaterale



mit
elastizität
Wechselwirkung!

- Simulation aus große Moleküle.
Membranen, Vesikel

Beispiel-Fragestellung:
Proteintyp von Tumor (Funktionsfähig
durch Zellwände)

IV. 1. Einteilung von Simulations- methoden

a) Gleichzeitigkeitseigenschaft klass. Systeme

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

ausgehend von vorgegebenen mikroskopischen Hamiltonian
werden die Newton'schen Bewegungsgleichungen gelöst

im einfachsten Fall.

$$f_i = \sum_j F_{ij}$$

Gesamtkraft

Keine Selbstkraft!
Keine Kraft!

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

(i=1, ..., N)

Kopplg!

Statist.-physikal. Eigenschaften
aus Zeitmitteln.

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

Thermostat
Kondensat

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

→ microscop. Dynamik

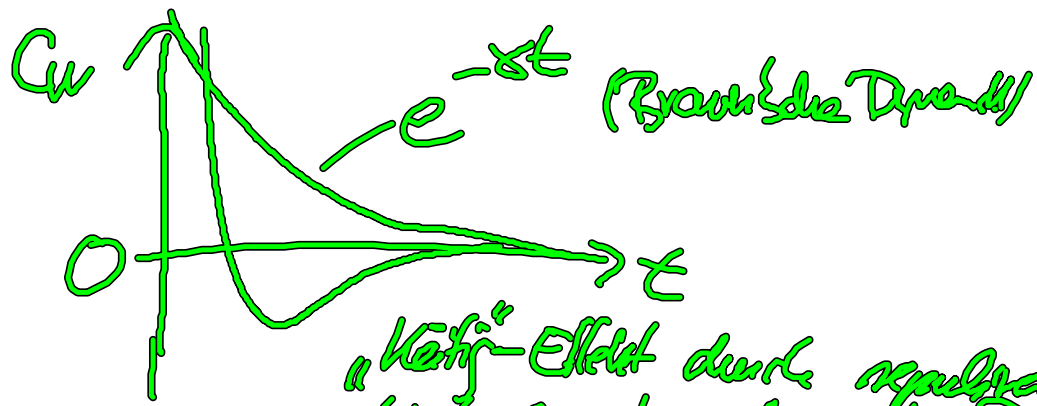
Vorteile gegenüber anderen Simulationsmethoden für Gleichgewichtszust.

Zugriff auf ein ganzes
Spektrum dyn. Eigenschaften,

z.B. Geschwindigkeits-Autokorrelations-
funktion

N

$$C_W(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle (V_i(t) - \langle V_i(0) \rangle) \rangle_t$$



„Kürz“-Effekt durch negative
Wendepunkte bei hohen Ditt
(Stärken an Korrelation)

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

(i) Mark Calc (MC)

ausgehend von 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. Homodyn.

Ensembles

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

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

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

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

(i) Lagrange- und Branton Dynamik
(LD) (TSD)

- und Modifikationen

Lagrange:

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

Konservative
Wahl aus
Wechselwirkung,
etwa Pot. Verlust

$$\overline{F}_i^{\text{Retry}} = -\sigma_{11} R_{-1}$$

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

Brownian:

$$0 = \underline{F}_i + \overline{F}_i^{\text{Retry}} + \overline{F}_i^{\text{Zufall}} \Rightarrow \dot{p}_i = \dots$$

typischerweise nimmt man an,
dass das Fluktuations-Dissipations-Theorem
gilt, d.h. $\overline{F}_i^{\text{Retry}} \Leftrightarrow \overline{F}_i^{\text{Zufall}}$

(dann Übergang in Kanon. System
für lange Zeit)

Modifikation:

- Ende Ziehen hydrodyn. ~~Eff~~ Wechselwirkung
(Reibungskonstant \rightarrow Reibungsmatrix)
oder dissipative Partikel Dynamik)

Im Gleichgewicht treten alle
diese Methode (MD, MC, CD, BD
Monte Carlo)

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

(Aussage kann als Teil des Algorithmus
verwendet werden)

b) Nicht-Gleichgewichtseigenschaften

- Einfluss von Scherströmungen
- Temperaturgradienten
- oszillierende externe Felder

Methoden - - Non-equilibrium Molecular Dynamics
(NEMD)

→ mikroskopische Dynamik
(Teilchen basierend)

- Lattice-Boltzmann, Multipartikel-Cellular-Dynamics
hauptsächlich für Kolloide, da Oberflächenspannung,
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