

VI. Computersimulationen

VI.1 Vorbemerkungen:

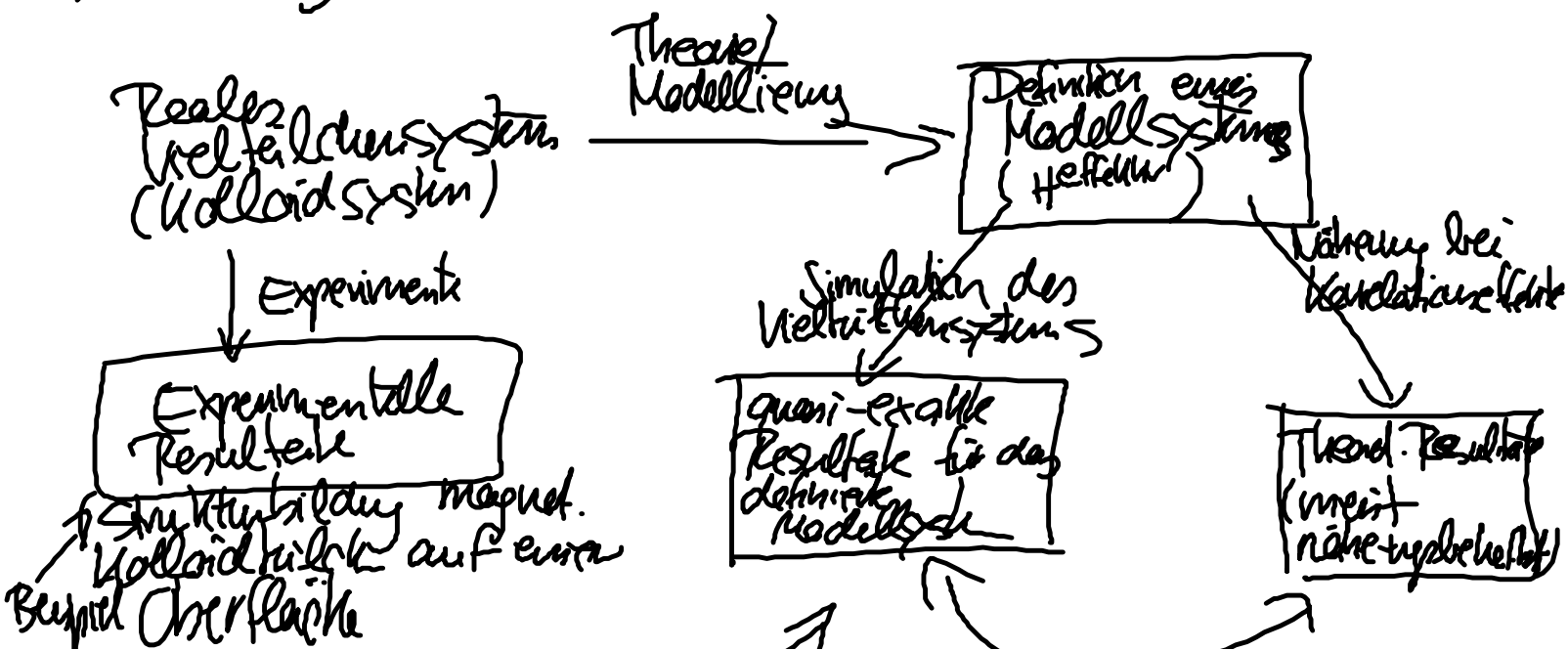
• Wozu?

→ Berechnung mathematischer Eigenschaften von wechselwirkenden Vielteilchen-Systemen
(analytisch meist nicht möglich)

• Dies will man erreichen mit endlicher Systemgröße (N endlich)

• Bei ausreichend Systemgröße werden die Simulationsergebnisse quasi-exakt

⇒ Stellung von Computersimulationen heute



Test des Modells

Test der Theorie
aber auch Interpretation der
Simulationsergebnisse

⇒ Computersimulationen bilden heute eine
eigenständiges "Tool" zur Untersuchung von Vielteilchensystemen
(Wichtige Beiträge: Kurt Binder (Mainz))

VI.2. Einbelegung von Simulationen

- a) Gleichgewichtseigenschaften (klass. Systeme)
i) Molekulardynamik (MD)

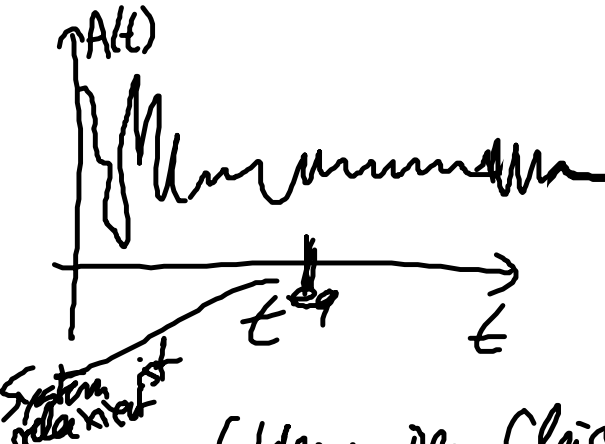
ausgehend von mikroskopischem (effektivem)
Hamiltonian werden die drei Newton'schen
Bewegungsgleichungen gelöst

$$m \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i = \mathbf{F}_i^{\text{extern}} + \sum_{j \neq i} \mathbf{F}_{ij}^{\text{eff}}$$

Berechnung der physikalischen Eigenschaften aus
Zeitmittelwert

$$\langle A \rangle_t = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0 + \tau} dt A(\epsilon, T(\epsilon))$$

$[t_0, t_0 + \tau]$



interessierende Größe

$$\hat{S}(N, t) = \sum_{i=1}^N d(\epsilon - v_i(\epsilon))$$

Phasenraum
Variablen
 $v_i(\epsilon), f_i(\epsilon)$

(Idee: im Gleichgewicht ergibt das Zeitmittel dasselbe
wie ein Ensemblemittel \Rightarrow Ergodizität)

MD bietet prinzipiell auch drei Möglichkeiten, zeitabhängige
Eigenschaften zu berechnen

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

Zeitpunkt nach t_0

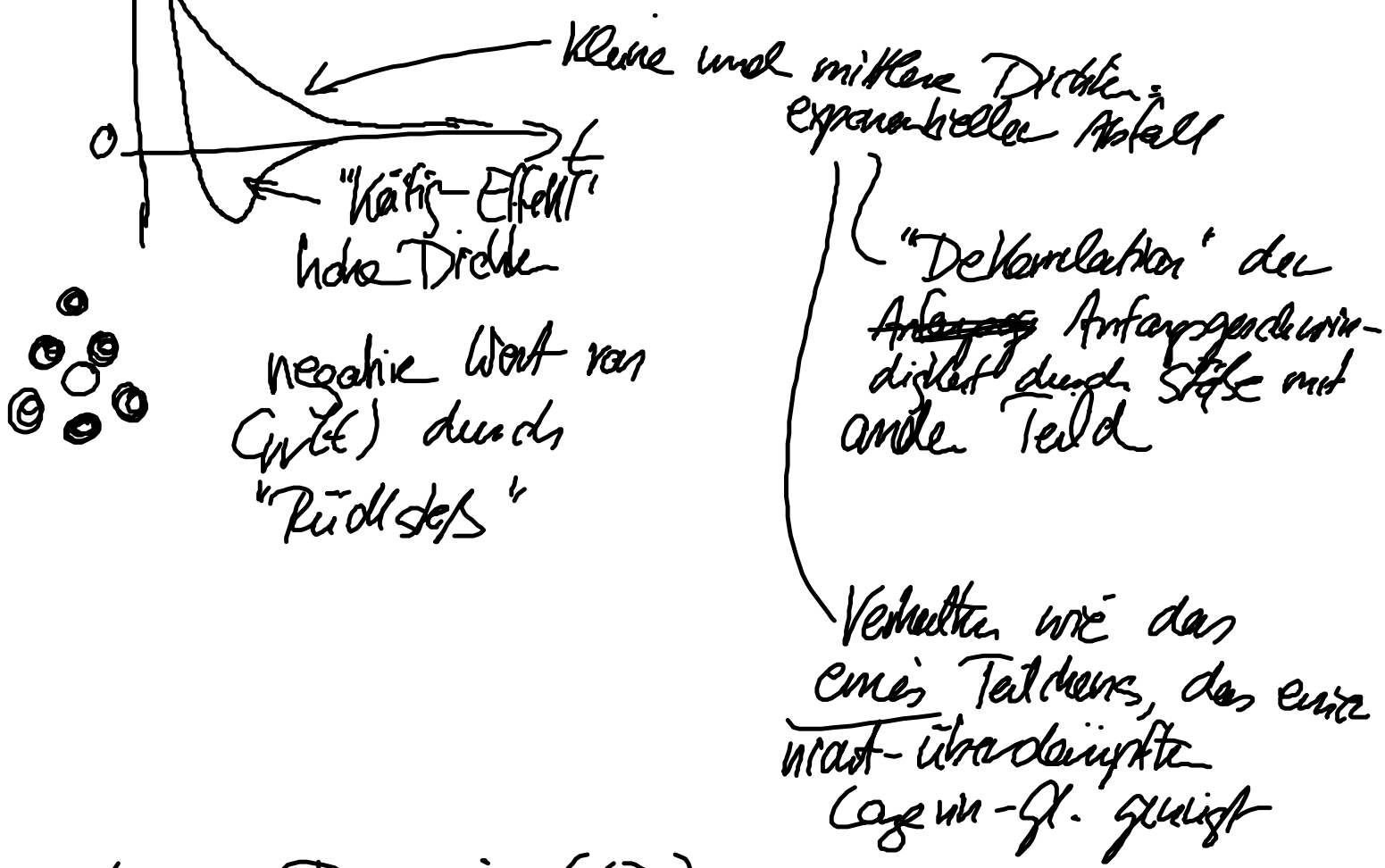
typ. Verlauf z.B.
für Lennard-Jones
System

relevant u.a. für die Diffusionskonstante



$$D \sim \int_{t_0}^{t_0 + t} dt' C_W(\epsilon')$$

Green-Kubo-Integral



ii) Langevin Dynamics (LD) und Brownian Dynamics (BD)

LD:
$$m \ddot{v}_i = \underbrace{F_i}_{\text{Wechselwirkung, äußere Kraft}} + \underbrace{-\gamma v_i}_{\text{friction}} + \underbrace{\xi_i}_{\text{random}}$$

Zufallsvariable

Unterschied zu MD

BD:
$$\dot{v}_i = \frac{1}{m} F_i + \frac{1}{m} \xi_i$$

Eigenschaften aus Zeitmittelwerten

Vernachlässige Inertialeffekte

⇒ Kolloidale Teilchen im Lösungsmittel
 (mit der Annahme, dass hydrodyn. Wechselwirkungen vernachlässigt werden können)

im Gleichgewicht (Kanonisch, $T = \text{const}$)

⇒ Es muss das Fluktuation-Dissipationstheorem erfüllt sein

z.B. $C_W(t)$

- Zeitabhängige Korrelationen sehen etwas anders aus (typischerweise "weicher") als in MD
- Statische Eigenschaften müssen identisch sein mit denen aus MD

(i) Monte Carlo-Simulation (MC)

ausgehend von H^{eff} Berechnung eines Ensemble-Mittelwert
 (im Gleichgewicht identisch mit Zeitmittelwert)

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

Integral über Phasenraumvariablen

Verteilungsfunktion

$$g(\Gamma) = \frac{1}{Z} e^{-\beta H^{\text{eff}}}$$

z.B. Kanonisch

z.B. N

$$g(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

MC: Auswertung von $\langle A \rangle$ mittels stochastischen Prozess
(Markov-Prozess)

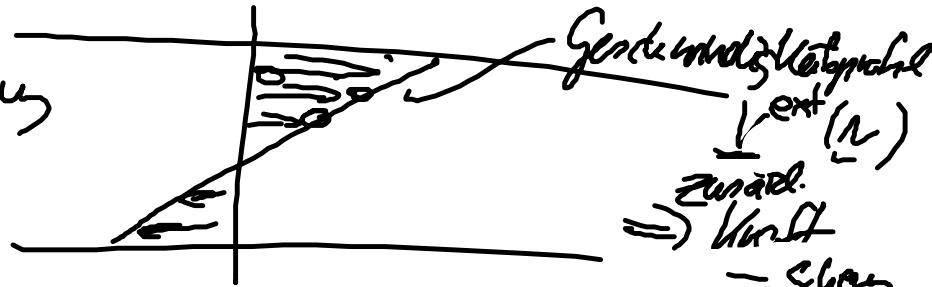
- Einfache Implementierung verschiedener statist. Ensembles
(z.B. großkanonisch)
- Keine physikalische Zeit
⇒ Keinen direkten Zugang zu Zeitkorrelationsfunktionen
und generell dyn. Eigenschaften

b) Nicht-Gleichgewichtseigenschaften

z.B. Kolloide in Scherströmung oder anderen
Störumvorgängen, Temperaturgradienten,
oszillierende magnet./elektr. Felder, etc.

~~MC~~ man benutzt Erweiterung von MD, BD
z.B. Non-Equilibrium Molecular Dynamics
(Büch von D. Evans, G. Morriss)

z.B. Scherung



zurück
=> Kraft

$$\vec{F}_i = \alpha \vec{v}_i^{\text{ext}}(t)$$

oder mesoskopische Simulationsmethode

- Dissipative Particle Dynamics
- Lattice-Boltzmann
- Multiparticle Collision Dynamics

} An Kopplung der Teilchenbewegung an Hydrodynamik

c) Erweiterung auf quantenmechan. Systeme

- Pfadintegral-MC

(Berücksichtigung der Tatsache, dass Orte und Impulse in der QM nicht vertauscht werden dürfen!)

- Car-Parinello-MD

Kopplung klassischer MD-Simulation mit elektronischer DFT zur Berechnung der Kräfte

VI. 3. Historisches

~~1952~~ 1952 "Geburtsstunde"

"MANIAC" in Los Alamos wurde zugänglich für nichtmilitärische Nutzung

Waher: Entwicklung der Atombombe,
Code-Hacker während des
2. Weltkriegs

1952/1953 Erste MC-Simulation eines Fluids
(Zustandsgleichung $p(\rho, T)$)

N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M. Rosenbluth,
E. Teller, J. Chem. Phys. 21, 1087 (1953)

1956 Erste MD-Simulation (Hart-Kugel)
B.J. Alder, A.E. Wainwright (Paper 1956)

1957 ~~Kristall~~ Anwendung von MD auf den
Kristallisationsübergang harter Kugel
Alder, Wainwright J. Chem. Phys. 27, 1008 (1957)