

VI. Computersimulationen

VI.1 Vorbemerkungen:

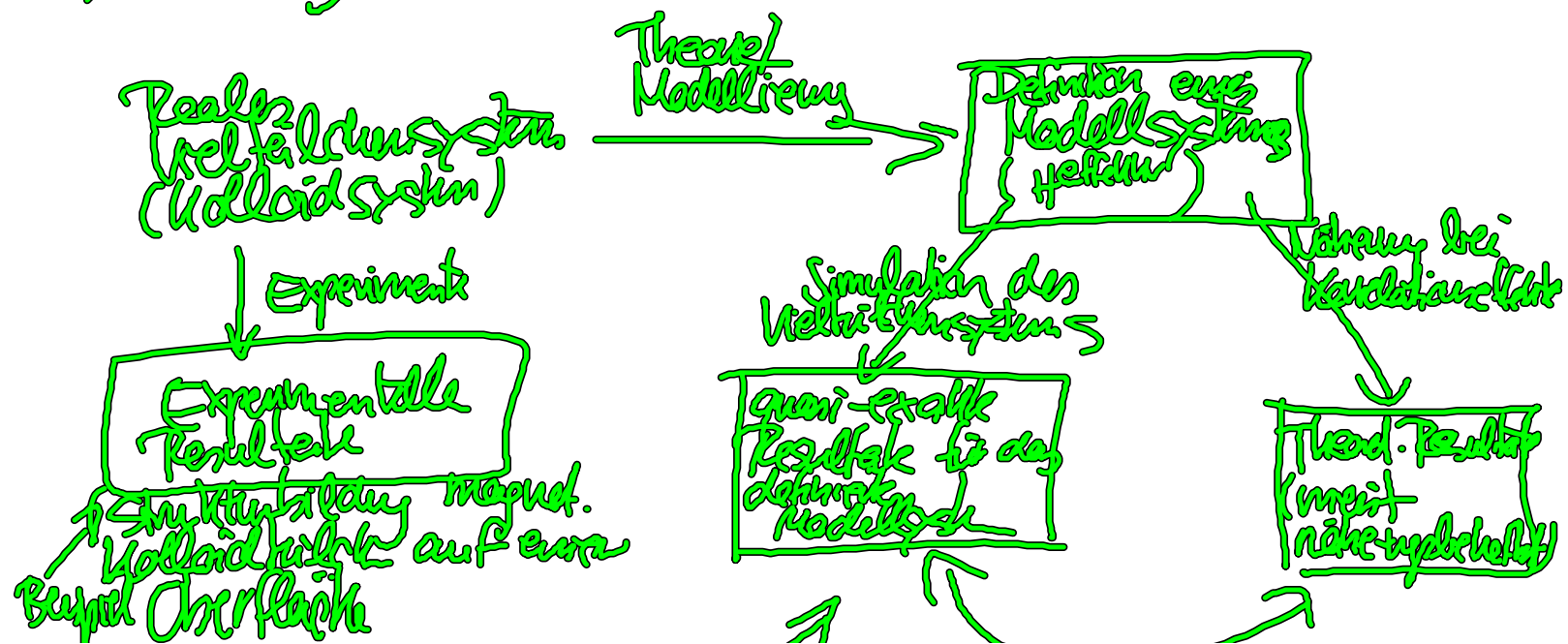
• Wozu?

→ Berechnung mathematischer Eigenschaften von wechselwirkenden Vielteilchensystemen (analytisch meist nicht möglich)

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

• Bei annähernder Systemgröße werden die Simulationsergebnisse quasi-exakt

⇒ Stellung von Computersimulationen heute



Teil des Modells

Teil der Theorie
aber auch Interpretation der
Simulationsergebnisse

⇒ Computersimulationen bilden heute eine
eigenständiges "Tool" zur Untersuchung von Vielteilchensystemen
(Wormlike, Berkey, Kurt Binder (Mainz))

VI.2. Einteilung von Simulationsmethoden

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

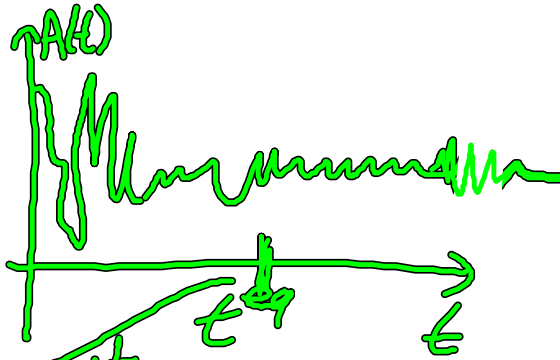
ausgehend von mikroskopischen (effektiven)
Hamiltonian werden die Newton'schen
Bewegungsgleichungen gelöst

$$m \ddot{\underline{r}}_i = \underline{F}_i = \underline{F}_i^{\text{extern}} + \sum_{j \neq i} \underline{V}^{\text{eff}}(r_{ij})$$

Berechnung der physikalischen Eigenschaften aus
Zustandsmittelwert

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

$$[t_0, t_0 + \epsilon]$$



interessierende Größe

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

Phasenraum
Verlauf
 $\gamma_i(t), \gamma_i(\epsilon)$

System relaxiert

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

MD bietet prinzipiell auch die Möglichkeit, zeitabhängige
Eigenschaften zu berechnen

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

Zeitpunkt nach ϵ

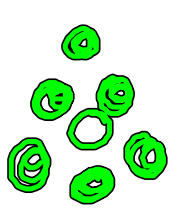
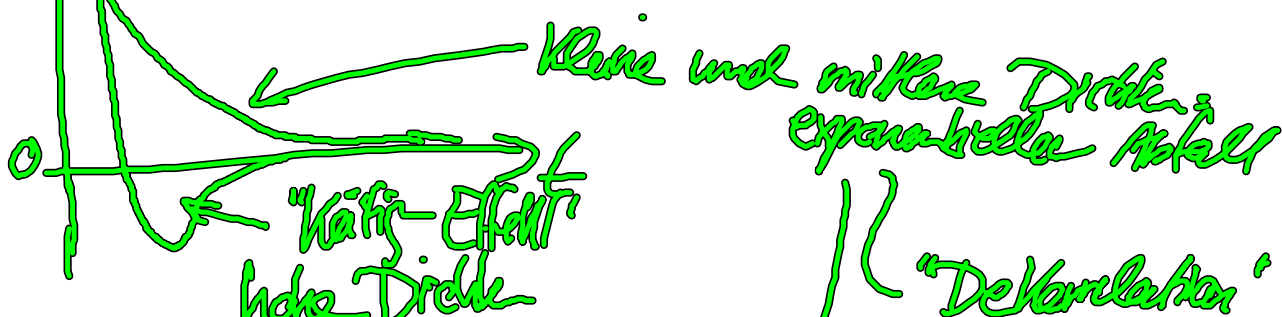
typ. Verlauf z.B.
für Lennard-Jones
System

relevant u.a. für die Diffusionskonstante



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

Grenzwert-
Integral



negative Wert von C_{int} durch "Rückstoß"

"Dekomposition" der Anfangs Anfangsgeschwindigkeit durch Stöße mit anderen Teilchen

Verhalten wie das eines Teilchens, das einer unvollständig überdrängte Lagrange-Gl. genügt

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

LD:
$$m \ddot{r}_i = \underbrace{F_i}_{\text{Wechselwirkung, äußere Kraft}} + \underbrace{F_i}_{\text{friction}} + \underbrace{F_i}_{\text{random}}$$

ξ_i Zufallsvariable

$- \gamma \dot{r}_i$

Unterschied zu MD

BD:
$$\dot{r}_i = \frac{1}{\gamma m} F_i^{\text{conservative}} + \frac{1}{\gamma m} F_i^{\text{random}}$$

Eigenschaften aus Zermitteln

Vernachlässige Inertialeffekte

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

im Gleichgewicht (Kanonisch, $T = \text{const}$)
 ⇒ Es muss das Fluktuations-Dissipations-Theorem erfüllt sein

- Zeitabhängige Korrelationen ^{z.B. $C_W(t)$} sehen etwas anders aus (typischerweise "weicher") als in MD
- Statische Eigenschaften ^{z.B. $\rho(r)$} müssen identisch sein mit denen aus MD

(i) Monte Carlo-Simulation (MC)

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

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

Integral über Phasenraumvariable Γ Verteilungsfunktion $g(\Gamma) = \frac{1}{Z} e^{-\beta H^{\text{eff}}}$ ^{z.B. N}
 $\rho(r) = \sum_{i=1}^N \delta(r - r_i)$
 $\beta = \frac{1}{k_B T}$

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

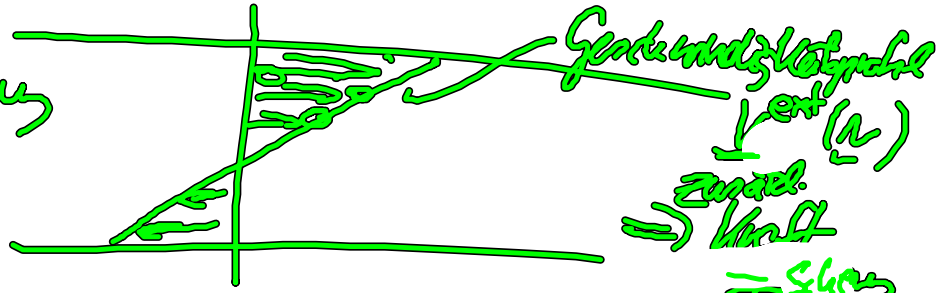
- Einfache Implementierung verschiedener phys. Beispiele
(z.B. großkanonisch)
- Keine physikalische Zeit
→ Keinen direkten Bezug zu Zeitkonstantenstruktur
und generell dyn. Eigenschaften

b) Nicht-Gleichgewichtseigenschaften

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

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

z.B. Lösung



$v_{ext}(t)$
 \Rightarrow Kraft
 $F_i = -\alpha v_{ext}(t)$

oder meskopische 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 vertauschbar sind!)

• Car-Panhandle-MD

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

VI. 3. Historie

~~1952~~ 1952 "Geburtsstunde"

"MANIAC" in Los Alamos wird zugänglich für nichtmilitärische Nutzung

Wohin: Entwicklung der Atombombe,
E Code-Macher während des
2. Weltkrieg

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

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

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

1957 ~~Kristall~~ Anwendung von MD auf den
kristallisierten Übergang harte Kugel
Alder, Wainwright J. Chem. Phys. 27, 1238 (1957)