

III, Computersimulationen

III.1. Vorbemerkungen

Wozu Simulationen?

→ Bestimmung makroskopischer (und mikroskopischer) Eigenschaften von Vielteilchen Systemen

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

• aber mit endlicher Systemgröße

Bei ausreißender Systemgröße
quasi-exakte Resultate!

III.1.1. Stellung der Computersimulation (heute)

- Falls Modell "gut": Es gibt verschiedene Varianten gegenüber Experiment
 - präzise definierte Input (z.B. Temperatur)
 - keine "Kontinuitätsprobleme"

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

Bsp. ~~Spin~~ magnet. System

Hamiltonian

- Heisenberg - WW
- Kristallanisotropie
- Dipol-Dipol - WW
- äußere Felder

III. 1.2. Beispiele simplifizierter Systeme

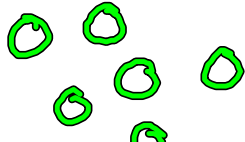
Fest Körper

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

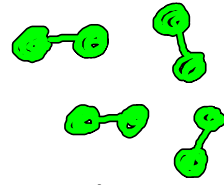
incl. quantenmechan. Eigenschaften

• "Einfache" Flüssigkeit

(atomare Fluide, Flüss aus starren "Molekülen")
ohne inner Freiheitsgrad



z.B. LJ-Teilchen



starren

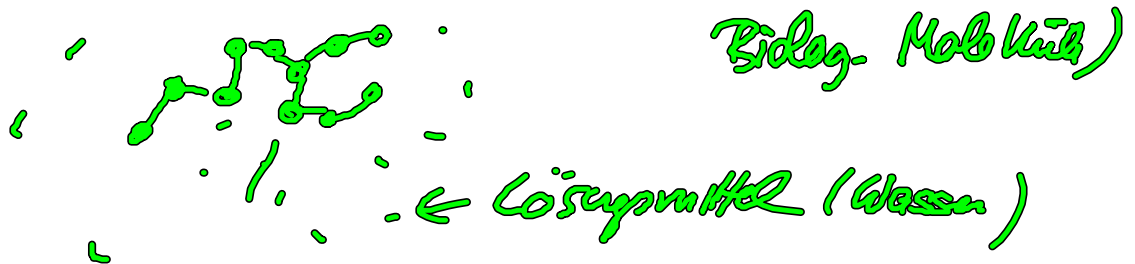
• Komplexe Flüssigkeiten

• Kolloidsuspensionen:

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



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

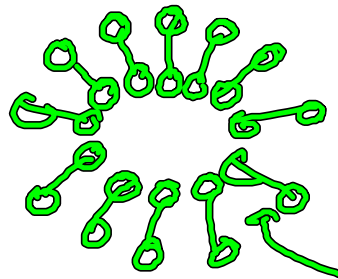


← Lösungsmittel (Wasser)

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

• Membranen, Vesikel

(→ Zellwände, Zellkern:)



überstrukt. (Aggregation!)

Amphiphiler Molekül

Membranzustand

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 von als bekannt vorausgesetzten mikroskopischen Hamiltonian werden die Newton'schen Bewegungsgleichungen numerisch gelöst (BWC)

$$\dot{p}_i = m_i \dot{v}_i = F_i \quad i = 1, \dots, N$$

Gesamtkraft auf Teilchen i

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

↑
Transportkraft

↙ z.B. Oberfläch

$$\Rightarrow r_i(t), v_i(t) = \frac{1}{m_i} p_i(t)$$

d.h. Phasenraumtrajektorie

$$\Gamma(t) = (r_1(t), \dots, r_N(t))$$

Die statistisch-physikalischen Eigenschaften werden dann über einen Zeitmittlerwert berechnet

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

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

Beispiel:

Geschwindigkeits - Autokorrelationsfunktion

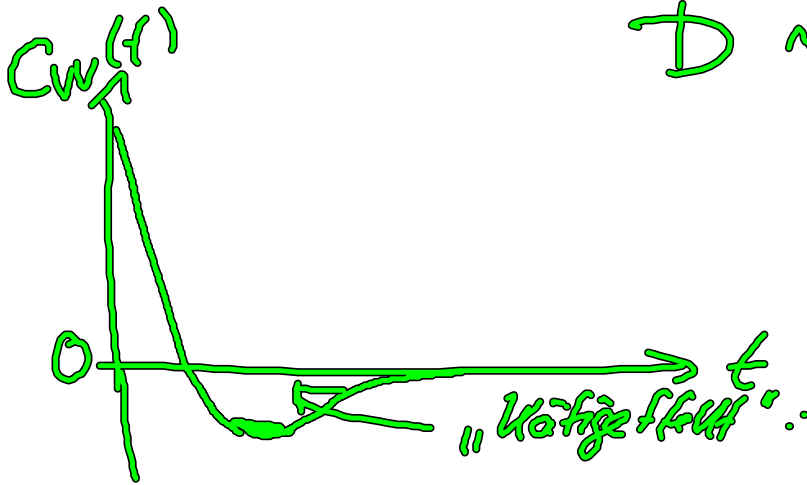
in einer Flüssigkeit

N

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

Relevanz: Diffusionskonstant

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



Rückstrahlung eines Teilchens durch seine Nachbarn!

(i) Monte-Carlo (MC)

ausgegangen 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, verschiedene statistische Ensembles

(z.B. von Kanonisch (fest N) zu großkanonisch (fest μ , N fluktuiert))

• Einfache Anwendung auf Systeme mit diskreten Freiheitsgraden (Spinssysteme)

aber : Es gibt in MC keine
physikalische Zeit

→ keine dynamische
Eigenschaften (jedenfalls nicht direkt)

iii) Brownian-Dynamics (BD)

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

↑
Konservative
Kraft wie in MD

↑
nicht-Konservativ

↑
"Random"
"dissipativ"

$$\underline{F}_i^R = \sigma \hat{f}_i$$

↑
Amplitude der
Zufallskraft

↑
Zufallsvektor
(Einheits-
vektor)

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

Dissipative Kraft
(Reibung)

Anwendungsbeispiel: Kolloidsuspension

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

$\mathbb{F}_i^R = \sigma \hat{\xi}_i$: Zufällige Stöße der Nanopartikel mit Lösungsmittelteilchen

$\mathbb{F}_i^D = -\gamma \underline{v}_i$: Reibung durch Lösungsmittel!

Bemerkungen

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

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

\nearrow Varianz der Randomforce

\nwarrow Reibungskonstant

(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

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

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

„Overdamped BD“
(überdämpfte Fall)

wichtig in der Biophysik

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

$$\text{BWGL: } m \ddot{r}_i = F_i + \sum_{j \neq i} F_{ij}^D + \sum_{j \neq i} F_{ij}^R$$

nicht konservativen Kräfte
sind $j \neq i$ Paarkräfte!

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

b) Nicht gleichgewichtige Systeme (Massive
Fluide)

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

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

• Dissipative Particle Dynamics

c) Erweiterung auf quantenmechanische
Phänomene

- Festkörper:

Pfadintegral - Monte Carlo

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

→ Ensemble mittelwerte

• Car-Panikello MD

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