

Moderne Simulationenmethoden in der Physik

Polymersimulation

Daniel Schmidt

10.12.2009

Übersicht

- 1 Was sind Polymere?
 - Allgemeines und Beispiele
 - einfache Polymermodelle
 - Das verwendete Modell

Übersicht

- 1 Was sind Polymere?
 - Allgemeines und Beispiele
 - einfache Polymermodelle
 - Das verwendete Modell
- 2 Bond-fluctuation model

Übersicht

- 1 Was sind Polymere?
 - Allgemeines und Beispiele
 - einfache Polymermodelle
 - Das verwendete Modell
- 2 Bond-fluctuation model
- 3 Off-lattice method
 - Die Idee
 - Mögliche Potentiale
 - Gesamtbetrachtung

Übersicht

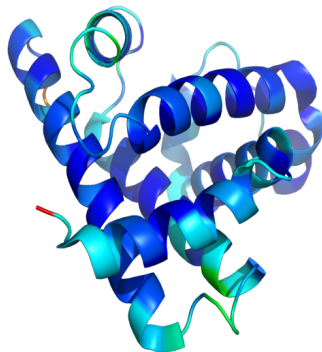
- 1 Was sind Polymere?
 - Allgemeines und Beispiele
 - einfache Polymermodelle
 - Das verwendete Modell
- 2 Bond-fluctuation model
- 3 Off-lattice method
 - Die Idee
 - Mögliche Potentiale
 - Gesamtbetrachtung
- 4 Beispiel einer Polymersimulation

Übersicht

- 1 Was sind Polymere?
 - Allgemeines und Beispiele
 - einfache Polymermodelle
 - Das verwendete Modell
- 2 Bond-fluctuation model
- 3 Off-lattice method
 - Die Idee
 - Mögliche Potentiale
 - Gesamtbetrachtung
- 4 Beispiel einer Polymersimulation
- 5 Zusammenfassung

Allgemeines

- Wortherkunft:
πολυ (poly) „viel“
μερος (meros) „Teil“
- „Ein Polymer ist eine chemische Verbindung aus Ketten- oder verzweigten Molekülen (Makromolekülen), die wiederum aus gleichen oder gleichartigen Einheiten (den sogenannten Monomeren) bestehen.“
(Quelle: Wikipedia Polymer)

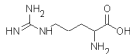


Beispiele

- einfache Polymere (z.B. Polyethylen, Polypropylen,...)
- komplizierte Polymere (Plexiglas,...)
- Biopolymere (z.B. Nukleinsäuren, Proteine, Polysaccharide,...)



Alanin (Ala)



Arginin (Arg)



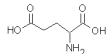
Asparagin (Asn)



Asparaginsäure (Asp)



Cystein (Cys)



Glutaminsäure (Glu)



Glutamin (Gln)



Glycin (Gly)



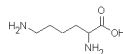
Histidin (His)



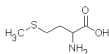
Isoleucin (Ile)



Leucin (Leu)



Lysin (Lys)



Methionin (Met)



Phenylalanin (Phe)



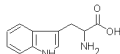
Prolin (Pro)



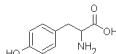
Serin (Ser)



Threonin (Thr)



Tryptophan (Trp)



Tyrosin (Tyr)



Valin (Val)

Einfache Polymermodelle

Der einfachste (und im Folgenden verwendete) Modellansatz:
Polymer besteht aus miteinander verbundenen „Kugeln“



einfache Polymermodelle der Theoretischen Physik:

- Random walk model (on-lattice)
- Freely rotating chain (FRC)
- Freely jointed chain (FJC)
- Gauß'sche Kette

Einfache Polymermodelle

Mögliche Modellerweiterungen

- variable Bindungslängen
- Monomere können sich nicht überschneiden oder kreuzen (Selbstvermeidung, engl. self-avoiding)
- weitere (z.B. attraktive) Wechselwirkungen zwischen den Monomeren

Das verwendete Modell

Modellansatz:

- Polymer besteht aus miteinander verbundenen „Kugeln“
- Bindungslängen sind variabel, aber begrenzt
- Selbstvermeidung soll erfüllt werden, d.h. nicht überschneiden oder kreuzen

Ziel:

- essentielle Merkmale des betrachteten Polymers (z.B. Biegesteifigkeit) sollen erhalten bleiben
- Handwerkszeug zur Untersuchung statistischer Polymerdynamik
- Kurze Rechenzeit

On-lattice method: Bond-fluctuation model

Bond-fluctuation model

(Carmesin/Kremer, 1987)

- jedes Monomer besteht in 2D aus 2×2 Gitterpunkten, bzw. in 3D aus $2 \times 2 \times 2$ Gitterpunkten
- jeder Gitterpunkt kann nur einmal besetzt werden

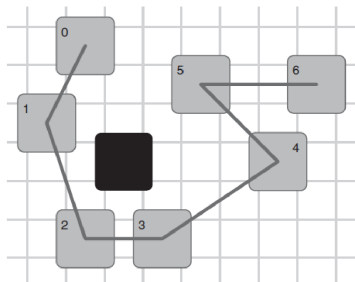
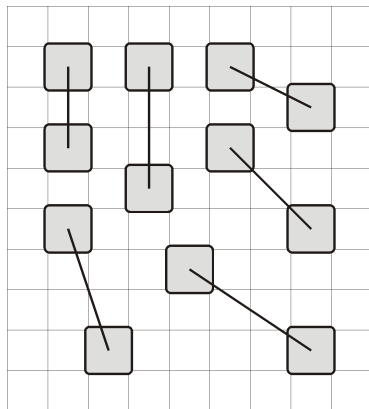


Abbildung: aus [2]

Bond-fluctuation model

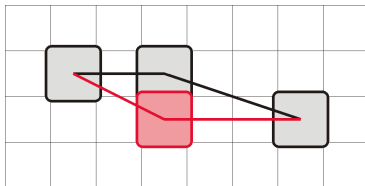
- in 2D: maximale Bindungslänge < 4 (d.h. $2, \sqrt{5}, \sqrt{8}, 3, \sqrt{10}, \sqrt{13}$)
- in 3D: maximale Bindungslänge $\leq \sqrt{10}$ (in 3D)



Bond-fluctuation model

Vorgehensweise:

- zufällige Wahl eines Monomers und Verschiebung um einen Gitterplatz in eine beliebige Koordinatenrichtung
- Verschiebung wird akzeptiert, wenn
 - die Bindungslänge nicht zu groß wird
 - die neuen Gitterpunkte des Monomers noch nicht besetzt sind



Bond-fluctuation model

Vorteile:

- Polymer kann sich nicht kreuzen (erfüllt Selbstvermeidung)
- Bindungslängen können nicht zu groß werden
- einfache Implementierung, wenn schon mit einem Gitter gerechnet wird (z.B. für das Lösungsmittel)
- kurze Rechenzeiten

Nachteile:

- nicht ergodisch (unter praktischen Aspekten meist zu vernachlässigen)
- einfaches Modell (z.B. keine weiteren Wechselwirkungen)

Off-lattice method: Bead-spring model

Bead-spring model

Aufbau:

- Polymerkette mit „Federn“ verbunden
- Wechselwirkung zwischen den Monomeren werden über Potentiale eingebaut

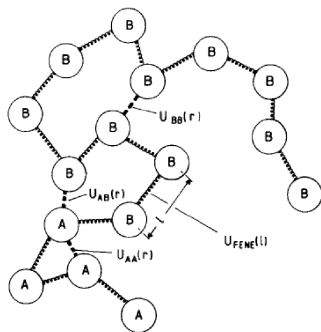


Abbildung: aus [1]

Bead-spring model

Vorgehensweise:

- zufälliges Monomer in jede Koordinatenrichtung um eine zufällige Länge aus $[-\delta/2, \delta/2]$ verschieben (δ ist dabei eine vorgegebene Konstante)
- Schritt wird akzeptiert, wenn
 - die neue Konfiguration energetisch besser ist
 - die neue Konfiguration energetisch schlechter ist, aber nur mit der Wahrscheinlichkeit $e^{-\beta\Delta U}$(Metropolis-Algorithmus)

δ wird typischerweise so gewählt, dass etwa 50% der Schritte akzeptiert werden.

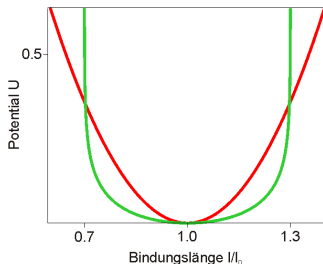
Potentiale für die Federn

- Harmonisches Potential

$$U_{HO} = \frac{k}{2}(l - l_0)^2 \quad (1)$$

- Beschränkendes Potential (FENE - Finitely Extensible Nonlinear Elastic)

$$U_{FENE} = -\frac{k}{2}\Delta l^2 \ln\left(1 - \frac{(l - l_0)^2}{\Delta l^2}\right) \quad (2)$$



Wechselwirkungen zwischen Monomeren

- zwischen Ionen : Coulomb-Potential

$$U_C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}} \quad (3)$$

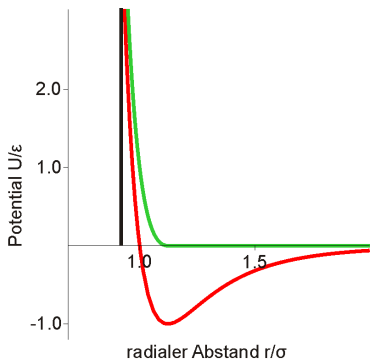
- zwischen ungeladenen Atomen: Lennard-Jones-Potential

$$U_{LJ} = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) \quad (4)$$

- weitere Potentiale, z.B. wenn bestimmte Bindungsrichtungen bevorzugt werden

Potentiale zur Selbstvermeidung

- hartes Kugelschalenmodell
- Lennard-Jones-Potential
- WCA-Potential



Vorteile

- beliebige Wechselwirkungen zwischen Monomeren können eingebaut werden, insbesondere die Selbstvermeidung
- Bindungslängen sind begrenzt
- Ergodizität ist erfüllt

Nachteile

- lange Rechenzeit eines Einzelschrittes
- lange Rechenzeit für kleine statistische Fehler notwendig (MC-Methode)
- die richtige Wahl von δ muss gefunden werden:
 - ist δ zu klein, passiert fast nichts
 - ist δ zu groß, werden nur wenige Monomerverschiebungen akzeptiert

Beispiel einer Polymersimulation

Beispiel einer Polymersimulation

Modell:

- Off-lattice Bead-spring model
- nur eine Monomersorte
- Potentiale:
 - FENE-Potential für die Bindungen
 - Morse-Potential als Wechselwirkung zwischen Monomeren
- Polymerkettenlänge $N \in \{32, 64, 128\}$

Beispiel einer Polymersimulation

Ziel:

- Untersuchung der End-zu-End-Abstandes eines Polymers in Abhängigkeit der Temperatur
- Bestimmung einer Übergangstemperatur θ zwischen den Bereichen
 - Polymer nimmt Kugelgestalt an ($\langle R^2 \rangle \propto N^{2/3}$)
 - Polymer ist entfaltet ($\langle R^2 \rangle \propto N^{2\nu}$, mit $\nu = 0.588$)

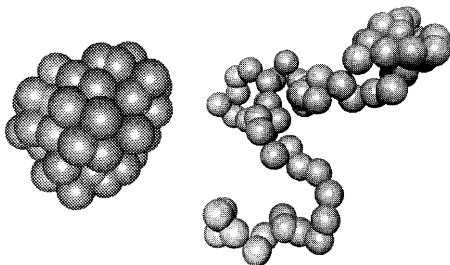


Abbildung: aus [1]

Beispiel einer Polymersimulation

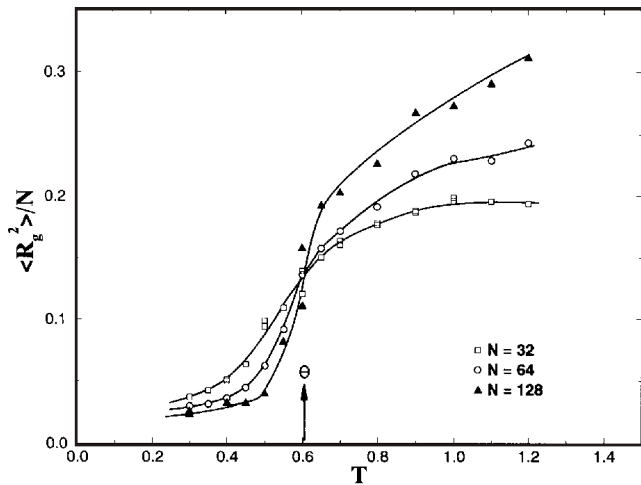


Abbildung: aus [1]





Zusammenfassung

Zusammenfassung

Zusammenfassung:

- Forschung an Polymeren ist in mehreren Disziplinen von Interesse
- richtige Wahl der Vereinfachungen am Modell ist entscheidend für
 - Genauigkeit des Modells
 - Rechenzeit
- „Bond-fluctuation model“ als ein einfaches, heute z.T. noch genutztes Modell mit kurzer Rechenzeit und guten Implementierungsmöglichkeiten
- „Bead-spring model“ als genaueres Modell, jedoch auch mit höheren Rechenanforderungen

Literatur

-  Binder, K., Milchev, A., J. Comput. Aided Mater. Des. 2002, 9, 33-74
-  Slater, G.W., Holm, C., et al., Electrophoresis 2009, 30, 792-818
-  Carmesin, I., Kremer, K., Macromolecules 1988, 21, 2819-2823
-  <http://de.wikipedia.org> mit Unterseiten:
Polymer, Biopolymer, Aminosäure, Protein (Datum: 23.11.09)