

# 5. Computersimulationen

- 1 5.1 Einleitung
- 2 5.2 Periodische Randbedingungen
- 3 5.3 Molekulardynamik Simulationen
- 4 5.4 Monte Carlo Simulationen

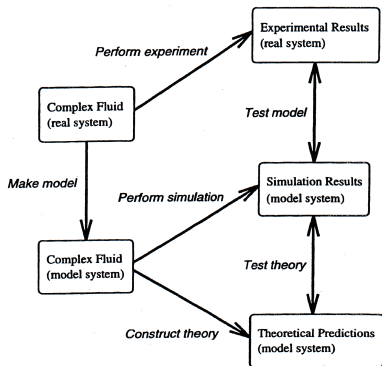
# 5.1 Einleitung

## (a) Motivation

Computerunterstützte Physik ('computational physics'), die sich methodisch der Computersimulationen bedient, wird zunehmend als **drittes Standbein der Physik** neben der **theoretischen** und der **experimentellen Physik** betrachtet

### **Begründung, Notwendigkeit:**

- es existiert nur eine sehr kleine Zahl an exakt (d.h. analytisch) lösbaren Modellen (z.B., Ising Modell für  $D = 2$ ); Computersimulationen ergänzen/ersetzen/testen daher theoretische (Näherungs-)Verfahren
- Simulationen setzen Standards, in dem sie '**quasi-exakte**' Ergebnisse liefern
- Simulationen ermöglichen Behandlung komplexerer Probleme, als dies mit Hilfe theoretischer (Näherungs-)Verfahren möglich ist
- Simulationen führen oft über Experimente und experimentelle Möglichkeiten hinaus:
  - extreme Bedingungen (Temperatur, Druck, ...)
  - *computational materials design*: Abtasten hochdimensionaler Parameterräume, freie Variation des Modells  $\Rightarrow$  Suche nach neuen Systemen (Physik, Chemie, Pharmazie, Werkstoffwissenschaften, ...)



Aus Ref. [4.1].

- aus dem Vergleich zwischen den Ergebnissen aus **Computersimulationen** und **experimentellen Ergebnissen** erhält man Informationen über **Anwendbarkeit/Verlässlichkeit eines Modells** für ein System
- aus dem Vergleich zwischen den Ergebnissen aus **Computersimulationen** und **theoretischen Vorhersagen** erhält man Informationen über die **Qualität und Anwendbarkeit des theoretischen (Näherungs-)Methode**

## (b) (Kurze) Geschichte von Computersimulationen

- einfache Modelle flüssiger Strukturen:  
Gelatinekügelchen, Eisenkügelchen – J.D. Bernal ( $\sim 1930$ )
- erste Computersimulationen von N. Metropolis *et al.* (1953) – Los Alamos: **Monte Carlo Simulationen** an harten Teilchen (Scheiben)
- erste **Molekulardynamik Simulationen** von Alder und Wainwright (1956) an harten Teilchen

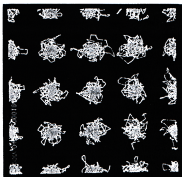


FIG. 2. The traces of 32 hard sphere particles in the periodic boundary conditions in the solid phase for about 3000 collisions.

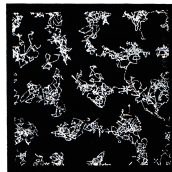


FIG. 3. The traces of the same system as in Fig. 2 after it has transformed to the fluid phase also for 3000 collisions.

Trajektorien harter Scheiben: Festkörper (links) und flüssige Phase (rechts); aus Ref. [4.2].

- Monte Carlo Simulationen an einem Lennard-Jones System von Wood und Parker (1957)
- erste Molekulardynamik Simulationen an Lennard-Jones Systemen von Rahman (1964)
- Computersimulationen beginnen sich  $\sim 1967$  durchzusetzen

**in der Folge:**

- Simulationen an Systemen mit zunehmender Komplexität werden durchgeführt: Moleküle (ab 1968), Wasser (ab 1969), ..., *ab initio* Simulationen (unter Berücksichtigung atomarer und elektronischer Freiheitsgrade), ...

**weitere Anwendungen:**

- Nichtgleichgewichtssimulationen
- Quantenflüssigkeiten
- biologische Systeme
- ...

**andere Bereiche, wo Simulationen eine große Rolle spielen:**

- Katalyse
- *computational materials design*
- Aerodynamik
- Methode der Finiten Elemente
- ...

## (c) Grundlagen

- Festlegung des Modells durch
  - (i) die Hamilton-Funktion  $\mathcal{H}$
  - (ii) die Geometrie des Systems,
  - (iii) ...
- Wahl des Ensembles legt den Phasenraum  $\Gamma = \{\mathbf{z}\} = \{\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N\}$  fest
  - $N = \text{const.}, V = \text{const.}, E = \text{const.} \Rightarrow$  mikrokanonisches Ensemble
  - $N = \text{const.}, V = \text{const.}, T = \text{const.} \Rightarrow$  kanonisches Ensemble
  - ...
- Ziel von Computersimulationen ist die Berechnung physikalischer Eigenschaften (Thermodynamik, strukturelle Eigenschaften, elektronische Eigenschaften, Transporteigenschaften, ...) mit Hilfe einer geeigneten Mittelwertbildung im Phasenraum

sei  $A = A(\mathbf{z})$  eine Observable, dann gibt es (in der klassischen Statistischen Physik) zwei Möglichkeiten der Mittelwertbildung;

- (i) Ensemblemittelwert mit Hilfe jener Verteilungsfunktion  $f(\mathbf{z})$ , die das Ensemble charakterisiert

$$Z = \int_{\Gamma} d\mathbf{z} f(\mathbf{z}) \quad \text{Zustandssumme}$$

$$\langle A \rangle_e = \frac{1}{Z} \int_{\Gamma} d\mathbf{z} A(\mathbf{z}) f(\mathbf{z}) \quad \text{Ensemblemittelwert}$$

- (ii) **Zeitmittelwert:** Konstruktion einer **Trajektorie**  $\mathbf{z} = \mathbf{z}(t)$  durch den Phasenraum, Mittelwertbildung erfolgt dann entlang dieser Trajektorie über ein Zeitintervall  $T$ , mit (idealerweise)  $T \rightarrow \infty$

$$\langle A \rangle_t = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt' A[\mathbf{z}(t')] \quad \text{Zeitmittelwert}$$

**zentrale Frage:** gilt die Gleichheit dieser Mittelwerte, also

$$\langle A \rangle_t = \langle A \rangle_e$$

führt zur **Ergodenhypothese**  
in der Praxis

- können nur **endliche Bereiche im Phasenraum**  $\Gamma$  abgetastet werden
- kann nur eine **endliche Beobachtungsdauer**  $T$  realisiert werden

**praktische Umsetzung:**

- (i) **stochastische Methode:**  
es wird (fast immer) nur der Konfigurationsanteil von  $\mathcal{H}$  benötigt;  
'Bewegung' von einer Konfiguration zur anderen im  
**Konfigurationsraum**  $\Gamma$  mit Hilfe einer '**probabilistischen Mechanik**'  $\Rightarrow$   
**Monte Carlo Simulation**

## (ii) deterministische Methode:

Verwendung der **intrinsicischen Dynamik** (Newton, Lagrange, Hamilton) des Systems:

es werden die **Bewegungsgleichungen aufgestellt und numerisch integriert**

$$t = t_0 \quad \mathbf{z}(t_0) = \{\mathbf{p}_1(t_0), \dots, \mathbf{p}_N(t_0); \mathbf{r}_1(t_0), \dots, \mathbf{r}_N(t_0)\}$$

numerische Integration  $\Downarrow$

$$t > t_0 \quad \mathbf{z}(t) = \{\mathbf{p}_1(t), \dots, \mathbf{p}_N(t); \mathbf{r}_1(t), \dots, \mathbf{r}_N(t)\}$$

$\Rightarrow$  **Molekulardynamik Simulation**



## (d) Mittelwerte und Fluktuationen

Aussage aus der LVA "Statistische Physik I":

... im thermodynamischen Grenzwert (also, z.B.,  $N \rightarrow \infty$  und  $V \rightarrow \infty$  mit  $\rho = N/V = \text{const.}$ ) stimmen die in verschiedenen Ensembles ermittelten Ergebnisse für eine Observable (die mit Hilfe von Mittelwerten berechnet wurden) überein ...

in der Praxis von Computersimulationen können aber nur Ensembles mit endlicher Größe (z.B. Teilchenzahl, Volumen, ...) betrachtet werden, daher ist obige Aussage nicht mehr richtig

**aber:** es können Beziehungen zwischen den Mittelwerten in den verschiedenen Ensembles hergeleitet werden (vgl., z.B., Ref. [4.1])

Mittelwerte:

bei der Berechnung physikalischer Observablen über Zeit- oder Ensemblemittelwerte werden grundlegende thermodynamische Relationen ausgenützt

Beispiele:

- **Temperatur:** sei  $\mathcal{H} = \mathcal{K} + \mathcal{V}$ , dann ist

$$\langle \mathcal{K} \rangle = \frac{3}{2} N k_B T \quad \Rightarrow \quad (\text{kinetische}) \text{ Temperatur}$$

- **Druck:** sei  $\mathbf{F}_i = -\nabla_i \mathcal{V}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  die Kraft, die auf das Teilchen mit Index  $i$  wirkt, dann gilt

$$PV = Nk_B T - \frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \right\rangle \quad (\text{Virial-})\text{Druck}$$

- **statische Korrelationsfunktionen:**

$$\Gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle (\varrho(\mathbf{r}) - \varrho)(\varrho(\mathbf{r}') - \varrho) \rangle$$

geben Auskunft über die **statische Struktur**

- **dynamische Korrelationsfunktionen:**

Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion  $\Psi(t)$

$$\Psi(t) = \langle \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(t_0) \rangle \quad \Rightarrow \quad D = \frac{1}{3} \int_0^\infty dt \Psi(t)$$

$\Psi(t)$  gibt Auskunft über die **dynamischen Eigenschaften** des Systems und, im weiteren, über **Transporteigenschaften** ( $D$  ist hier der Diffusionskoeffizient)

## Fluktuationen:

- die Wahl des Systems, des Ensembles und der Randbedingungen legen (rigorose) Erhaltungsgrößen fest (**Noether-Theorem**)

Beispiele für Erhaltungsgrößen:

- Gesamtenergie im mikrokanonischen Ensemble
- Gesamtimpuls in Ensembles mit fixer Teilchenzahl **und** periodischen Randbedingungen
- ...

**Erhaltungsgrößen sind wichtig**, um Aufschluß über die **numerische Genauigkeit** der Implementierung der Computersimulation zu erhalten

- andere Größen **dürfen/sollen fluktuieren**:

sei **A eine Observable** und  $\delta A = A - \langle A \rangle$  mit  $\langle (\delta A)^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2$   
es gilt, zum Beispiel (Beweise sind in Ref. [4.1] angegeben):

○

$$\langle (\delta \mathcal{V})^2 \rangle_{NVE} = \langle (\delta \mathcal{K})^2 \rangle_{NVE} = \frac{3}{2} N k_B T^2 \left( 1 - \frac{3 N k_B}{2 C_V} \right)$$

○

$$\langle (\delta \mathcal{V})^2 \rangle_{NPT} = V k_B T \kappa_T$$

○

$$\langle (\delta N)^2 \rangle_{\mu VT} = k_B T \frac{N^2}{V} \kappa_T$$

○ etc

## (e) Nachteile und Schwachpunkte von Computersimulationen

- **begrenzte Ensemblegröße:**  
 $10^5 \sim 10^7$  Teilchen im Vergleich zu  $\sim 10^{23}$  Teilchen in realen Systemen
- **verschiedene Zeitskalen** innerhalb eines Modells/Problems  
z.B.: Elektronen vs. Kerne, Moleküle vs. Bestandteile der Moleküle, ...
- **begrenzte Computerleistung**  
(sowohl bezüglich Rechenzeit als auch Speicherplatz)
- **begrenzte numerische Genauigkeit**
- **Mittelungsprozeß**
- ...

## 5.2 Periodische Randbedingungen

Hauptproblem von Computersimulationen: **endliche Systemgröße** (Teilchenzahl  $N$ )

Systemgröße durch Rechenleistung begrenzt, da die Berechnung von Kräften oder Energien (im allgemeinen) wie  $N^2$  skaliert

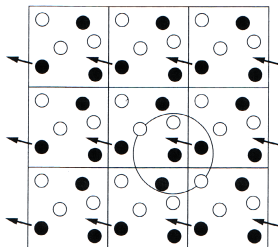
die (relativ) kleine Systemgröße führt zu erheblichen Einschränkungen:

- **begrenzte Statistik**
- **Oberflächeneffekte**  
in einem **Würfel** mit  $10 \times 10 \times 10 = 1000$  Teilchen befinden sich **488 (!) Teilchen an den sechs Oberflächen**; ohne zusätzliche Maßnahmen wirken auf die Teilchen an den Oberflächen (bzw. nahe den Oberflächen) andere Kräfte als auf jene Teilchen, die sich im Inneren des Würfels befinden
- eingeschränkte Beschreibung **kritischer Phänomene**
- ...

Mögliche Randbedingungen:

- harte, undurchdringliche Wände
- **periodische Randbedingungen** (Born & von Karman, 1912)
- spezielle, problemspezifische Randbedingungen (Oberflächen, Schichtstrukturen, ...)

## periodische Randbedingungen



Schematische Darstellung einer (zwei dimensional) **Simulationzelle mit periodischen Randbedingungen**; aus Ref. [4.3].

- die **Simulationzelle** wird 'vervielfältigt'; somit wird ein periodisches Gitter aufgebaut;  
die Simulationzelle muß nicht notwendigerweise kubisch sein!
- die **Bewegungen** der Teilchen in der zentralen Zelle und in den Spiegelzellen verlaufen parallel
- der **Austritt eines Teilchens** aus der (zentralen) Simulationzelle entspricht dem **Eintritt seines Spiegelteilchens** aus einer Kopie der Simulationzelle  $\Rightarrow$  die Teilchenzahl und somit die Teilchendichte bleibt erhalten

- es werden nur die Daten (Orte, Geschwindigkeiten, ...) der Teilchen in der zentralen Simulationszelle abgespeichert
- für die Reichweite des Potentials wird ein Abschneideradius  $r_c$  (mit  $r_c < L/2$ ) eingeführt  
es gilt die 'minimum image convention': ein herausgegriffenes Teilchen ist mit all jenen Teilchen in Wechselwirkung, die sich zu einem gegebenen Zeitpunkt in einer (fiktiven) Zelle befinden, die (maximal) so groß ist wie die Simulationszelle und um dieses Teilchen zentriert ist
- die Einführung eines Abschneideradius erfordert spezielle Methoden (z.B. Ewald-Summen) bei langreichweitigen Potentialen (z.B. Coulomb-Wechselwirkung, Dipolwechselwirkung, ...)

### Fragen, Probleme:

- ist das 'kleine' System mit periodischen Randbedingungen äquivalent dem großen ('realistischen') System?
- was passiert bei Phänomenen, wo langreichweitige Korrelationen relevant sind (kritische Phänomene, ...)

## 5.3 Molekulardynamik Simulationen

### (a) Molekulardynamik Simulationen im mikrokanonischen Ensemble

System ist gegeben durch:

- Teilchenzahl  $N$  (fest)
- Volumen  $V$  (fest); z.B. Würfel
- Annahme: es existieren keine äußeren Kräfte (wie, z.B., Schwerkraft)
- die **Hamiltonfunktion** ist gegeben durch

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) = \mathcal{K}(\mathbf{p}^N) + \mathcal{V}(\mathbf{r}^N) \quad \text{mit} \quad \mathcal{K} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}$$

Bewegungsgleichungen:

(i) Hamilton

$$\frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i} \quad \frac{d\mathbf{p}_i(t)}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i} \quad i = 1, \dots, N$$

(ii) Newton

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2} &= \mathbf{p}_i(t) / m \\ \frac{d\mathbf{p}_i(t)}{dt} &= -\nabla_i \mathcal{V} = \mathbf{F}_i \end{aligned} \right\} \quad m \frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2} = \mathbf{F}_i = -\nabla_i \mathcal{V}(\mathbf{r}^N)$$



## Bemerkungen:

- es existieren je nach Randbedingungen **Erhaltungsgrößen**
- die Bewegungsgleichungen sind **formal invariant unter Zeitumkehr**
- **besondere Algorithmen** werden bei Systemen mit **unstetigen Potentialen** benötigt

## numerische Integration der Bewegungsgleichungen:

- **Diskretisierung der Zeit**:  $t \Rightarrow i\Delta t$ ,  $i = 1, \dots, N_T$   
 $\Delta t$  ist das **Zeitinkrement** – wird systemspezifisch gewählt  
 (z.B. Argon:  $\Delta t \sim 10^{-15}$  s)  
**Simulationsdauer**  $N_T$  – wird systemspezifisch gewählt  
 (z.B. 'einfache' Flüssigkeiten:  $N_T \sim 10^9$ )  
 somit ergibt sich eine **makroskopische Simulationsdauer** von  $\sim 10^{-9}$  s

- durch die **Diskretisierung in der Zeit** werden die **Differentialgleichungen** der Bewegungsgleichungen zu **Differenzgleichungen** für die diskretisierten Orte, Geschwindigkeiten, Beschleunigungen, ... der Teilchen:

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_k(t) &\Rightarrow \mathbf{r}_k(t = i\Delta t) \\ \frac{d\mathbf{r}_k(t)}{dt} = \mathbf{v}_k(t) &\Rightarrow \mathbf{v}_k(t = i\Delta t) \\ \frac{d^2\mathbf{r}_k(t)}{dt^2} = \mathbf{a}_k(t) &\Rightarrow \mathbf{a}_k(t = i\Delta t) \quad k = 1, \dots, N \end{aligned}$$

**numerische Lösungsstrategien der Differenzgleichungen:**

es handelt sich um  **$3N$  gekoppelte Differenzgleichungen**, die zu vorgegebenen Anfangsbedingungen

$$\{\mathbf{r}^N(t=0); \mathbf{v}^N(t=0)\} \quad \text{bzw.} \quad \{\mathbf{r}^N(t=0); \mathbf{r}^N(t=\Delta t)\}$$

**numerisch** gelöst werden müssen

in der Literatur existieren zahlreiche numerische Verfahren, um dieses Problem zu lösen (vgl. Ref. 4.1, 4.4])

**Qualitätskriterien:** Stabilität, Genauigkeit, numerischer Aufwand, ...

## Beispiele

(a) Verlet-Algorithmus (Teilchenindex weggelassen)

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) \cong \mathbf{r}(t) + \Delta t \mathbf{v}(t) + (1/2) (\Delta t)^2 \mathbf{a}(t) + \dots$$

$$\mathbf{r}(t - \Delta t) \cong \mathbf{r}(t) - \Delta t \mathbf{v}(t) + (1/2) (\Delta t)^2 \mathbf{a}(t) + \dots$$

somit

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) \cong 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 \mathbf{a}(t) + \mathcal{O} [(\Delta t)^4]$$

wobei

$$\mathbf{a}(t) = \frac{d^2 \mathbf{r}(t)}{dt^2} = -\frac{1}{m} \nabla \mathcal{V}(\mathbf{r}^N)$$

weilers

$$\mathbf{v}(t) \cong \frac{1}{2\Delta t} [\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)] + \mathcal{O} [(\Delta t)^2]$$

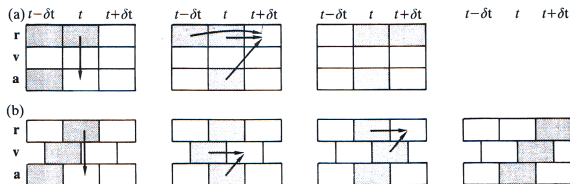
## (b) 'leap-frog'-Algorithmus

$$\begin{aligned} \mathbf{r}(t + \Delta t) &\cong \mathbf{r}(t) + \Delta t \mathbf{v}(t + \Delta t/2) + \dots \\ \mathbf{v}(t + \Delta t/2) &\cong \mathbf{v}(t - \Delta t/2) + \Delta t \mathbf{a}(t) + \dots \end{aligned}$$

mit

$$\mathbf{v}(t) \cong \frac{1}{2} [\mathbf{v}(t + \Delta t/2) - \mathbf{v}(t - \Delta t/2)]$$

die Geschwindigkeiten werden zu 'halbzahligen' Zeitschritten berechnet, während Orte und Beschleunigungen zu 'ganzzahligen' Zeitschritten ermittelt werden



Schematische Darstellung der Berechnung der Teilchenorte aus den Geschwindigkeiten und den Beschleunigungen beim Verlet (oben) und beim 'leap-frog' (unten) Algorithmus; aus Ref. [4.1].

### Bemerkungen:

- die Wahl des Integrationsalgorithmus ist sehr heikel; dabei müssen konzeptuell bessere Algorithmen nicht notwendigerweise bessere Ergebnisse liefern; oft liefert bereits der Verlet-Algorithmus sehr gute Ergebnisse
- eine formale **Zeitumkehrsymmetrie** ist in der Praxis nicht realisiert
- Lyapunov-Instabilität

## Umsetzung einer Molekulardynamik Simulation:

- (i) **Anfangsbedingungen** für die Teilchenkoordinaten und/oder Teilchen Geschwindigkeiten werden für  $t = 0$  vorgegeben, also

$$\{\mathbf{r}^N(t = 0); \mathbf{v}^N(t = 0)\} \quad \text{bzw.} \quad \{\mathbf{r}^N(t = 0); \mathbf{r}^N(t = \Delta t)\}$$

- (ii) **Berechnung von  $\mathcal{V}(\mathbf{r}^N)$**  für  $t = 0$  und  $t = \Delta t$ ;  
daraus erfolgt die **(numerische) Berechnung der Kräfte  $\mathbf{F}_i$**  zum  
Zeitpunkt  $\Delta t$  über  $\mathbf{F}_i = -\nabla_i \mathcal{V}$
- (iii) **Berechnung von  $\mathbf{r}_k(\Delta t + \Delta t) = \mathbf{r}_k(2\Delta t)$**  aus

$$\mathbf{r}_k(\Delta t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_k(\Delta t) - \mathbf{r}_k(0) + (\Delta t)^2 \frac{1}{m} \mathbf{F}_k(\Delta t)$$

- (iv) **Abspeichern und Berechnung verschiedener Observablen:**

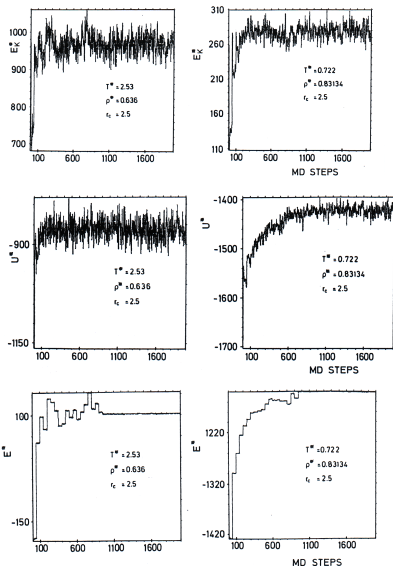
$$\{\mathbf{r}^N(2\Delta t)\}, \{\mathbf{v}^N(2\Delta t)\}, \{\mathbf{a}^N(2\Delta t)\}, \dots \quad \text{bzw.} \quad A[\mathbf{p}^N(2\Delta t), \mathbf{r}^N(2\Delta t)]$$

- (v) **Vorrücken der Zeit um  $\Delta t$**   
(vi) zurück zu **Schritt (ii)**; etc.

## Ablauf einer Molekulardynamik Simulation:

- **Initialisierungsphase:** Festlegung der Anfangskonfiguration bzw. der Anfangsgeschwindigkeiten (z.B. über eine Maxwell-Boltzmann Verteilung, die durch die Temperatur  $T$  charakterisiert ist)
- **Äquilibrierungsphase:** System wird 'beobachtet' (z.B. zur Überprüfung der Erhaltungsgrößen), ...  
hier besteht die Möglichkeit, korrigierend einzugreifen (Modifikation von  $\Delta t$ , Reskalierung der Geschwindigkeiten, ...)
- **Produktionsphase:** Zeit wird auf  $t = 0$  zurückgesetzt, das System wird sich selbst überlassen;  
die **Koordinaten** und die **Geschwindigkeiten** der Teilchen, sowie weitere relevante Größen werden **in regelmäßigen Abständen abgespeichert**;  
sei  $N_T$  **Zahl der Integrations Schritte**, so gilt für den (Zeit-)Mittelwert einer Observablen  $A$

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N_T \Delta t} \sum_{i=1}^{N_T} A [\mathbf{p}^N(i\Delta t), \mathbf{r}^N(i\Delta t)] \Delta t$$



Verlauf der **kinetischen (oben)**, der **potentiellen (Mitte)** und der **gesamten Energie (unten)** als **Funktionen der Zeit (d.h. Molekulardynamikschritte)** in einer Molekulardynamiksimulation im mikrokanonischen Ensemble; das simulierte System ist ein Lennard-Jones System zu den angegebenen (reduzierten) Dichte- und Temperaturwerten; aus Ref. [4.5].



## (b) Molekulardynamik Simulationen im kanonischen Ensemble

## (i) Andersen Thermostat:

die Teilchen eines (fiktiven) **Wärmebades** (durch die **Temperatur  $T$**  charakterisiert) wechselwirken über zufällig generierte "Stöße" mit den Teilchen des Systems

- in regelmäßigen Intervallen wird die Geschwindigkeit eines zufällig herausgegriffenen Teilchens gemäß einer Maxwell-Boltzmann Verteilung verändert; dies entspricht einer fiktiven Kollision mit einem Teilchen aus dem Wärmebad
- durch die Kollision wird die Energie des Systems verändert, das System wird somit auf eine andere Energiefläche 'verschoben'; zwischen zwei dieser Kollisionen wird das System im Rahmen eines **mikrokanonischen Ensembles** simuliert; das System 'bewegt' sich somit auf einer Folge von Flächen konstanter Energie
- dadurch wird der Phasenraum so abgetastet, wie dies im Rahmen eines kanonischen Ensembles geschehen würde
- trotz des sehr einfachen Konzepts, sind einige technische Schwierigkeiten zu überwinden (z.B. Wahl der Kollisionsrate, ..)
- das Verfahren ist zur Berechnung mancher thermodynamischer oder struktureller Größen (z.B. dynamische Korrelationsfunktionen) nicht geeignet

## (ii) Nosé-Hoover Thermostat:

- es werden eine zusätzliche Koordinate  $s$  und ihr konjugierter Impuls  $p_s$  eingeführt  
für den erweiterten Satz von Variablen (virtuelle Variablen) wird eine Molekulardynamik Simulation im mikrokanonischen Ensemble durchgeführt
- Hamiltonfunktion

$$\mathcal{H}_{\text{Nosé}} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2ms^2} + \mathcal{V}(\mathbf{r}^N) + \frac{p_s^2}{2Q} + g \frac{\ln s}{\beta}$$

- $Q$  ... effektive Masse  
 $g$  ... ein vorerst nicht näher definierter Parameter (sh. später)
- Bewegungsgleichungen für die virtuellen Variablen

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}_{\text{Nosé}}}{\partial \mathbf{p}_i} = \frac{\mathbf{p}_i}{ms^2}$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}_{\text{Nosé}}}{\partial \mathbf{r}_i} = -\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial \mathbf{r}_i}$$

$$\frac{ds}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}_{\text{Nosé}}}{\partial p_s} = \frac{p_s}{Q}$$

$$\frac{dp_s}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}_{\text{Nosé}}}{\partial s} = \frac{1}{s} \left( \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{ms^2} - \frac{g}{\beta} \right)$$

- Berechnung der mikrokanonischen Zustandssumme für das erweiterte Ensemble (basierend auf  $\mathcal{H}_{\text{Nose}}$ )

$$\begin{aligned}
 Z_N &\sim \int ds dp_s dr^N d\mathbf{p}^N \delta(\mathcal{H}_{\text{Nose}} - E) = \\
 &= \int ds dp_s dr^N \underbrace{(d\mathbf{p}'^N s^{3N})}_{\mathbf{p}' = \bar{\mathbf{p}}/s} \delta\left(\underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}'_i{}^2}{2m} + \mathcal{V}(\mathbf{r}^N)}_{\mathcal{H}(\bar{\mathbf{p}}'^N, \bar{\mathbf{r}}^N)} + \frac{p_s^2}{2Q} + g \frac{\ln s}{\beta} - E\right)
 \end{aligned}$$

mit  $\delta[f(s)] = \delta(s - s_0)/|f'(s_0)|$ , wobei  $s_0$  (einfache) Nullstelle von  $f(s)$  ist, gilt somit

$$\begin{aligned}
 Z_N &\sim \int dp_s d\mathbf{p}'^N dr^N \left[ \int ds \frac{\beta}{g} s^{(3N+1)} \times \right. \\
 &\quad \left. \times \delta\left[s - \exp\left\{-\frac{\beta}{g} \left(\mathcal{H}(\mathbf{p}'^N, \mathbf{r}^N) - \frac{p_s^2}{2Q} - E\right)\right\}\right] \right]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Z_N &\sim \frac{\beta}{g} \exp[E(3N+1)/g] \left\{ \int dp_s \exp \left[ -\beta \frac{3N+1}{g} \frac{p_s^2}{2Q} \right] \right\} \times \\
&\quad \times \left\{ \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}'^N \exp \left[ -\frac{\beta}{g} (3N+1) \mathcal{H}(\mathbf{p}'^N, \mathbf{r}^N) \right] \right\} \\
&= C \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}'^N \exp [-\beta \mathcal{H}(\mathbf{p}'^N, \mathbf{r}^N)] \quad \text{wenn } g = 3N + 1
\end{aligned}$$

der letzte Ausdruck entspricht aber einer **kanonischen** Zustandssumme für die Hamiltonfunktion  $\mathcal{H}(\mathbf{p}'^N, \mathbf{r}^N)$ , also in den Variablen  $\mathbf{p}'^N$  und  $\mathbf{r}^N$

**zusammenfassend** ist die

**mikrokanonische Zustandssumme**

[mit Hamiltonfunktion  $\mathcal{H}_{\text{Nose}}(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N, s, p_s)$ ]

(im wesentlichen) **gleich** der

**kanonischen Zustandssumme**

[mit Hamiltonfunktion  $\mathcal{H}(\mathbf{p}'^N, \mathbf{r}^N)$ ]

virtuelle Koordinaten  
(mikrokanonisches Ensemble)

reelle Koordinaten  
(kanonisches Ensemble)

$\mathbf{p}$

$\mathbf{r}$

$s$

$\Delta t$

$\mathbf{p}' = \mathbf{p}/s$

$\mathbf{r}' = \mathbf{r}$

$s' = s$

$\Delta t' = \Delta t \frac{1}{s}$

- die **Bewegungsgleichungen** für die **virtuelle Koordinaten** sind auf Folie 25 zusammengestellt  
die **Bewegungsgleichungen** für **reellen Koordinaten** lassen sich aus den obigen Relationen herleiten
- Wahl von  $Q \Leftrightarrow$  Kopplung an den Thermostat

## 5.4 Monte Carlo Simulationen

### (a) Grundlagen, Monte Carlo Simulationen im kanonischen Ensemble

- in Monte Carlo Simulationen werden zur Berechnung von Observablen Ensemblemittelwerte ausgewertet; zum Beispiel im kanonischen Ensemble

$$\langle A \rangle_e = \frac{\int_{\Gamma} dz A(\mathbf{z}) \exp[-\beta \mathcal{H}(\mathbf{z})]}{\int_{\Gamma} dz \exp[-\beta \mathcal{H}(\mathbf{z})]} \sim \frac{\sum_{i=0}^{N_K} A(\mathbf{z}_i) \exp[-\beta \mathcal{H}(\mathbf{z}_i)]}{\sum_{i=0}^{N_K} \exp[-\beta \mathcal{H}(\mathbf{z}_i)]}$$

- die  $\mathbf{z}_i$  sind ausgewählte Sätze von verallgemeinerten Koordinaten
- zentrale Frage: wie werden die  $\{\mathbf{z}_i\}$  ausgewählt?
- in Monte Carlo Simulationen werden die  $\{\mathbf{z}_i\}$  gemäß einer vorgegebenen Wahrscheinlichkeitsverteilung  $\{p_i\}$  ausgewählt; somit gilt für obigen Näherungsausdruck des Ensemblemittelwertes

$$\langle A \rangle_e \sim \frac{\sum_{i=1}^{N_K} A(\mathbf{z}_i) p_i^{-1} \exp[-\beta \mathcal{H}(\mathbf{z}_i)]}{\sum_{i=1}^{N_K} p_i^{-1} \exp[-\beta \mathcal{H}(\mathbf{z}_i)]}$$

d.h. es werden Zustände im Phasenraum zufällig ausgewählt, wobei die Wahrscheinlichkeit der Auswahl konsistent ist mit der vorgegebenen Wahrscheinlichkeitsverteilung der  $\{p_i\}$

- Beispiele für die  $\{p_i\}$ :
  - (i) alle  $p_i$  sind gleich: dann werden auch unphysikalische/unwahrscheinliche Konfigurationen  $\mathbf{z}_i$  (z.B. mit überlappenden Teilchen) mitberücksichtigt, deren Boltzmannfaktor  $\exp[-\beta\mathcal{H}(\mathbf{z}_i)]$  keinen relevanten Beitrag zu  $\langle A \rangle$  liefert
  - (ii) 'importance sampling': die  $p_i$  werden gemäß der Verteilungsfunktion  $f(\mathbf{z})$  ausgewählt, die das Ensemble charakterisiert, also  $p_i \propto f(\mathbf{z}_i)$  konkret für das kanonische Ensemble gilt somit

$$p_i \propto \exp[-\beta\mathcal{H}(\mathbf{z}_i)]$$

und daher

$$\langle A \rangle_e \sim \frac{\sum_{i=1}^{N_K} A(\mathbf{z}_i) p_i^{-1} \exp[-\beta\mathcal{H}(\mathbf{z}_i)]}{\sum_{i=1}^{N_K} p_i^{-1} \exp[-\beta\mathcal{H}(\mathbf{z}_i)]} \sim \frac{1}{N_K} \sum_{i=1}^{N_K} A(\mathbf{z}_i) \quad (1)$$

- zentrale Frage: wie kann man die Zustände  $\mathbf{z}_i$  *a priori* so auswählen, sodaß ihre Wahrscheinlichkeiten  $p_i$  (im kanonischen Ensemble) gemäß  $\exp[-\beta\mathcal{H}(\mathbf{z}_i)]$  verteilt sind?  $\Rightarrow$  Realisierung in einem Markov Prozeß

- Konstruktion einer Folge von Zuständen  $\mathbf{z}_i$ :
  - Markov Prozeß, Markov Kette
    - ★ ein Markov Prozeß erzeugt – ausgehend von einem Zustand  $\mathbf{z}_i$  – einen neuen Zustand  $\mathbf{z}_j$ ; dieser Prozeß ist zufallsbehaftet, d.h., ausgehend von einem  $\mathbf{z}_i$ , wird nicht immer derselbe Zustand  $\mathbf{z}_j$  erzeugt
    - ★ die Wahrscheinlichkeit, daß aus  $\mathbf{z}_i$  der Zustand  $\mathbf{z}_j$  erzeugt wird, wird mit  $P(i \rightarrow j)$  bezeichnet
    - ★ in einem Markov Prozeß ist **(i)** diese Wahrscheinlichkeit von der Zeit unabhängig und **(ii)** sollte nur von den Zuständen  $\mathbf{z}_i$  und  $\mathbf{z}_j$  abhängen
    - ★ weiters gilt: **(i)**  $P(i \rightarrow i)$  kann von null verschieden sein;
    - (ii)** offensichtlich ist

$$\sum_j P(i \rightarrow j) = 1$$

- ★ die wiederholte Anwendung eines Markov Prozesses führt zu einer Markov Kette
- ★ in Monte Carlo Simulationen werden durch speziell konstruierte Markov Ketten Folgen von Zuständen erzeugt
- ★ damit die Wahrscheinlichkeiten dieser Folge von Zuständen 'im Gleichgewicht' nach einer kanonischen Verteilungsfunktion verteilt sind, müssen zwei weitere Bedingungen eingeführt werden:

'ergodicity' und 'detailed balance'



- 'ergodicity'  
ausgehend von einem beliebigen Zustand des Systems, soll jeder andere Zustand des Systems mit Hilfe eines Markov Prozesses erreicht werden können (egal wie lange das dauern kann)
- 'detailed balance'  
diese Bedingung garantiert, daß **im Gleichgewicht** die **Wahrscheinlichkeit der Zustände** gemäß der **kanonischen Verteilungsfunktion** verteilt sind  
**Gleichgewicht** bedeutet, daß die Übergangsrate **in** einen Zustand und **aus** diesem Zustand (Index  $j$ ) gleich sind;  
Ausgangspunkt ist ein Spezialfall der s.g. '**master**'-Gleichung:

$$\sum_i p_i P(i \rightarrow j) = \sum_i p_j P(j \rightarrow i) \quad \text{bzw.} \quad \sum_i p_i P(i \rightarrow j) = p_j$$

**ohne Beweis:** diese Beziehung alleine reicht nicht aus, um zu garantieren, daß alle  $p_j$  gemäß der vorgegebenen Verteilungsfunktion verteilt sind; diese Forderung kann durch folgende **zusätzliche Annahme** gewährleistet werden:

$$p_j P(j \rightarrow i) = p_i P(i \rightarrow j) \quad \text{'detailed balance'}$$

wir betrachten nun ein kanonisches Ensemble und sei  $E_i = \mathcal{H}(\mathbf{z}_i)$  und  $E_j = \mathcal{H}(\mathbf{z}_j)$ , dann gilt offensichtlich

$$\frac{P(j \rightarrow i)}{P(i \rightarrow j)} = \frac{p_i}{p_j} = \exp[-\beta(E_i - E_j)] \quad (2)$$

**Achtung:** hier geht die **Verteilungsfunktion des Ensembles ein!**

erfüllen die  $P(i \rightarrow j)$  diese Relation, dann ist garantiert, daß die Wahrscheinlichkeiten der Zustände  $\mathbf{z}_i$  im Gleichgewicht nach den  $p_i$  verteilt sind

allerdings läßt Relation (2) zwischen den  $P(i \rightarrow j)$  noch einen relativ hohen Grad an Freiheit für den Algorithmus zu

### konkretes Beispiel

- o Metropolis Algorithmus

wurde von Metropolis und Mitarbeitern  $\sim 1953$  eingeführt

Erzeugung der Zustände wird in zwei Schritte geteilt:

(i) ausgehend von Zustand  $\mathbf{z}_i$ : **Auswahl eines neuen Zustandes  $\mathbf{z}_j$**  mit Wahrscheinlichkeit  $g(i \rightarrow j)$  – 'selection probability';

(ii) **Annahme des Zustandes  $\mathbf{z}_j$**  mit Wahrscheinlichkeit  $A(i \rightarrow j)$  – 'acceptance ratio'

somit

$$\frac{P(j \rightarrow i)}{P(i \rightarrow j)} = \frac{g(j \rightarrow i)A(j \rightarrow i)}{g(i \rightarrow j)A(i \rightarrow j)}$$

(i) konkret wählt man aus rechentechnischen Gründen  
 $g(i \rightarrow j) = \text{const.}$ ; somit

$$\frac{P(j \rightarrow i)}{P(i \rightarrow j)} = \frac{A(j \rightarrow i)}{A(i \rightarrow j)} = \exp[-\beta(E_i - E_j)] \quad (3)$$

(ii) damit die Akzeptanzrate aus Effizienzgründen möglichst groß ist, wählt man sinnvollerweise folgende Lösung für die  $A(i \rightarrow j)$ :

$$A(i \rightarrow j) = \begin{cases} \exp[-\beta(E_j - E_i)] & \text{wenn } E_j - E_i > 0 \\ 1 & \text{sonst} \end{cases}$$

aber: jede andere Akzeptanzrate, die (3) erfüllt, ist *de facto* genauso gut

- Monte Carlo Simulation im **kanonischen Ensemble (Flüssigkeit)**
  - da die zeitliche Entwicklung bei Monte Carlo Simulationen offensichtlich keine Rolle spielt, werden in den  $\mathbf{z}_i$  die Impulse weggelassen; somit  $\mathbf{z}_i = \{\mathbf{r}^N\}_i$  und  $E_i = \mathcal{V}(\{\mathbf{r}^N\}_i)$
  - ausgehend von einem Zustand  $\{\mathbf{r}^N\}_i$  wird ein Zustand  $\{\mathbf{r}^N\}_j$  erzeugt; dies geschieht, in dem man die Position eines **zufällig herausgegriffenen Teilchens**,  $\mathbf{r}_{\alpha;i}$  um einen **Vektor**  $\delta\mathbf{r}_{\alpha;i}$  verschiebt; der Betrag von  $\delta\mathbf{r}_{\alpha;i}$  ist durch das **'maximal displacement'** begrenzt, seine Richtung ist durch Zufallszahlen gegeben

- Berechnung von  $E_i = \mathcal{V}(\{\mathbf{r}^N\}_i)$  und  $E_j = \mathcal{V}(\{\mathbf{r}^N\}_j)$
- der **neue Zustand**  $\{\mathbf{r}^N\}_j$  wird mit der Wahrscheinlichkeit

$$\begin{aligned}
 A(i \rightarrow j) &= \begin{cases} \exp[-\beta(E_j - E_i)] & \text{wenn } E_j - E_i > 0 \\ 1 & \text{sonst} \end{cases} \\
 &= \min \{1, \exp[-\beta(E_j - E_i)]\}
 \end{aligned}$$

angenommen oder verworfen:

- (i) wird der Zustand  $\{\mathbf{r}^N\}_j$  **angenommen**, so kann aus ihm ein weiterer Zustand,  $\{\mathbf{r}^N\}_k$ , erzeugt werden
- (ii) wird der Zustand  $\{\mathbf{r}^N\}_j$  **verworfen**, so muß gemäß obigem Algorithmus aus  $\{\mathbf{r}^N\}_i$  ein weiterer Zustand  $\{\mathbf{r}^N\}_{j'}$  erzeugt werden
- Fortführung dieses Verfahrens führt zu einer Folge von Zuständen, deren Wahrscheinlichkeit konstruktionsgemäß (!) durch die Verteilungsfunktion des kanonischen Ensembles gegeben ist
- **Berechnung von Mittelwerten gemäß Formel (1) auf Folie 31**
- Monte Carlo Simulation im kanonischen Ensemble (Spinsystem) anstelle der  $\{\mathbf{r}^N\}_j$  treten die Spineinstellungen  $\{s^N\}_i$ ; ein neuer Zustand wird dadurch erzeugt, indem man an einem zufällig herausgegriffenen Teilchen die Richtung die Spineinstellung verändert

- Ablauf einer Monte Carlo Simulation  
vgl. Molekulardynamiksimulationen
  - Initialisierungsphase
  - Äquilibrierungsphase
  - Produktionsphase

## (b) Monte Carlo Simulationen in anderen thermodynamischen Ensembles

- kanonisch-harmonisches (NPT) Ensemble

neben den **Teilchenverschiebungen** muß auch das **Volumen  $V$**  des Systems in einem Monte Carlo Schritt verändert werden

$V$  wird wie eine zusätzliche Koordinate behandelt:  $V \rightarrow V' = V + \delta V$ , wobei  $\delta V$  innerhalb eines sinnvoll gewählten Intervalls variiert werden kann/soll

Auswahlregeln:

(i) **Teilchenverschiebung** (Zustände  $i$  und  $j$ ):

$$A(i \rightarrow j) = \min \{1, \exp[-\beta(E_j - E_i)]\}$$

(ii) **Volumsänderung** ( $V \rightarrow V'$ ):

$$A(V \rightarrow V') = \min \{1, \exp [-\beta[E(V') - E(V)] + P(V' - V) - N\beta^{-1} \ln(V'/V)]\}$$

- großkanonisches ( $\mu VT$ ) Ensemble

neben den Teilchenverschiebungen können gemäß dem Wert des chemischen Potentials,  $\mu$ , Teilchen in das System eingesetzt ( $N \rightarrow N + 1$ ) oder Teilchen aus dem System entfernt ( $N \rightarrow N - 1$ ) werden

Auswahlregeln:

(i) Teilchenverschiebung (Zustände  $i$  und  $j$ ):

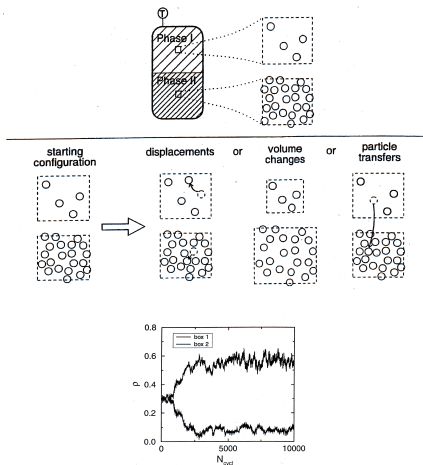
$$A(i \rightarrow j) = \min \{1, \exp[-\beta(E_j - E_i)]\}$$

(ii) Teilchenzahländerung:

$$A(N \rightarrow N + 1) = \min \left\{ 1, \frac{V}{\Lambda^3(N + 1)} \exp[\beta[\mu - E(N + 1) + E(N)]] \right\}$$

$$A(N \rightarrow N - 1) = \min \left\{ 1, \frac{\Lambda^3 N}{V} \exp[-\beta[\mu + E(N - 1) - E(N)]] \right\}$$

## Gibbs Ensemble Monte Carlo Simulation (vgl. Ref. 4.6)]



Schematische Darstellung der verschiedenen Veränderungen am System in **Gibbs Ensemble Monte Carlo Simulationen** (oben). Unten: Teilchendichte in den **Teilsystemen** (= Phasen) als Funktion der Simulationsschritte in einem **phasentrennenden Lennard-Jones System**; aus Ref. [4.6].



# Literatur

- 5.1 B.J. Alder and T.E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **31**, 459 (1959).
- 5.2 M.P. Allen and D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford (Oxford, 1987).
- 5.3 J.-P. Hansen and I.R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, Academic (Amsterdam, 2006), 3. Auflage.
- 5.4 D. Frenkel and B. Smith, *Understanding Molecular Simulations*, Academic (San Diego, 2002) 2. Auflage.
- 5.5 D.W. Heermann, *Computer Simulation Methods in Theoretical Physics*, Springer (Berlin, 1990), 2. Auflage.
- 5.6 A.Z. Panagiotopoulos, *J. Phys. (Condens. Matt.)*, **12**, R25 (2000).
- 5.7 T. Garschall, Projektarbeit aus "Statistischer Physik", TU Wien (2009); (vgl. <http://smt.tuwien.ac.at/extra/teaching/statphys2/garschall.pdf>).
- 5.8 K. Binder, *Z. Phys. B* **43**, 119 (1981).
- 5.9 D.P. Landau and K. Binder, *A guide to Monte Carlo simulations in statistical physics*, Cambridge (Cambridge, 2000).