

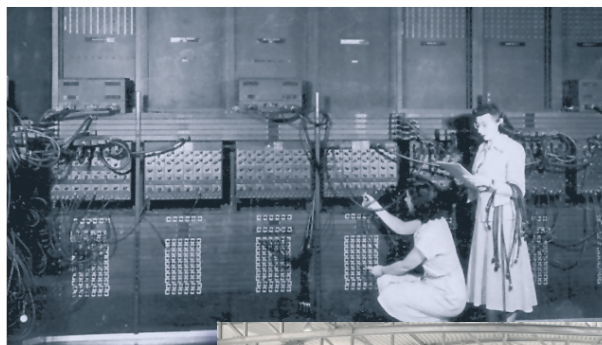
# Computersimulationen

Ein drittes Standbein der Forschung neben Experiment und (analytischer) Theorie

Kurt Binder

Mit dem Fortschritt der Computertechnik und immer leistungsfähigeren Superrechnern ist in der Physik ein methodisch vielfältiger und innovativer Forschungszweig entstanden, der Theorie und Experiment gleichermaßen ergänzt und befruchtet: Computersimulationen liefern oft nicht nur das entscheidende Bindeglied zwischen analytischer Theorie und Experiment, sondern können auch Züge eines Experiments annehmen. Das gilt für physikalische Probleme der unterschiedlichsten Größen- und Zeitskalen, angefangen bei Quantenfluktuationen in der Hadronenphysik bis hin zur Simulation gewaltiger Sternexplosionen.

Der Krieg ist der Vater aller Dinge, das wussten schon die alten Griechen ... Leider (!) trifft das auch auf Computersimulationen zu; die Anfänge der heute üblichen Monte-Carlo- und Molekuldynamik-Methoden gehen zurück auf das Manhattan-Projekt und liegen daher etwas im Dunkeln [1]. 1943 wurde das Los Alamos Laboratorium gegründet, und 1946 ging dort ein erster elektronischer Rechner (ENIAC genannt) in Betrieb, der natürlich Röhren benutzte (noch war der Transistor nicht erfunden!) und eher einer Telefonvermittlung als einem heutigen Computer ähnelte. Um selbst ein einfaches Programm zu implementieren, mussten entsprechende Steckverbindungen mit Kabeln auf dem Schaltbrett geschaffen werden. Dieser Rechner war die Vorstufe für den MANIAC, der 1952 in Betrieb ging und einen Speicher von tausend 40-bit-Worten hatte. Ein Zugriff dauerte 10  $\mu$ s, eine Multiplikation 1000  $\mu$ s! Das war die Maschine, konzipiert von Nicholas Metropolis, auf der dann der nach Metropolis benannte Algorithmus [2] erstmals lief (die wesentlichen Ideen zu diesem Algorithmus gehen wohl mehr auf die Ko-Autoren von Metropolis zurück, siehe [1]). Was heute zu den „Top 10 Algorithms of the Century“ [3] zählt, war also ein Nebenprodukt der Atombomben-Entwicklung. „Monte-Carlo“-Methoden im allgemeinen Sinn, also die Benutzung von Zufallszahlen zur numerischen Integration, zur Lösung von Diffusionsgleichungen etc. sind natürlich schon vor 1953 bekannt gewesen und wurden im Manhattan-Projekt auch von Fermi, Ulam, von Neumann und anderen benutzt. Wegen der durch die Langsamkeit der Rechner bedingten großen statistischen Fehler war man sich der Grenzen der Methodik anfangs wohl bewusst, so soll



Der neueste Superrechner des Forschungszentrums Jülich übertrifft den ersten Röhrengroßrechner ENIAC in der Rechenleistung um mehr als zehn Zehnerpotenzen. (Fotos: U. S. Army Photo / FZ Jülich)

von Neumann gesagt haben „Anyone using Monte Carlo is in a state of sin“ [3], und dieses Odium hing den Praktikern der Methode wohl noch lange an ...



Als erstes „Computer-Experiment“ zur Dynamik gilt eine Studie von Fermi, Pasta und Ulam [4] zur Dynamik einer linearen Kette anharmonischer Oszillatoren, kurz bevor die „Molekular-Dynamik-Methode“, wie sie heute noch benutzt wird, eingeführt wurde [5]. Die nächsten 20 Jahre sehen allerdings nur ein langsames Wachstum des „Know-hows“ der Simulationen; zum Teil war dies natürlich bedingt durch die sehr beschränkten Rechenmöglichkeiten: Jeder PC leistet heute viel mehr als Großrechner der 70er-Jahre, die eine ganze Universität versorgen mussten. Programme wurden auf Lochkarten gestanzt, für jede Zeile in Fortran eine Karte, und die resultierenden „Pakete“ musste man ins Rechenzentrum tragen. Gerade wegen dieser Beschränktheit der Ressourcen kam immer wieder die Idee auf, „special purpose Rechner“ zu bauen, die dediziert konzipiert wurden, nur ein Problem zu lösen, z. B. die Simulation des Ising-Modelles in drei Dimensionen, die Untersuchung der Perkolations-Leitfähigkeit oder das Problem der so genannten Spingläser (siehe z. B. [6–8]). Auch heute noch wird dieses Konzept für extreme Leistungsanforderungen verfolgt, z. B. baut IBM im Rahmen des „Blue Gene“-Projekts den Petaflops-Supercomputer (der also  $10^{15}$  Gleitkommaoperationen pro Sekunde leistet) für die Simulation der Faltung von Proteinen in wässriger Lösung [9]. Die schnellsten in Deutschland verfügbaren Superrechner sind im Vergleich dazu mehrere hundert Mal langsamer!

Prof. Dr. Kurt Binder,  
Institut für Physik,  
Universität Mainz,  
Staudinger Weg 7,  
55099 Mainz

An dieser Stelle sollte dem Leser schon klar geworden sein, dass Monte-Carlo-Methoden keine Verfahren sind, um die Spielbank zu knacken ... eher ist es richtig, dass man vom Roulettetisch stammende Zufallszahlen als Ausgangspunkt nehmen könnte, um die in der Physik wichtigen Wahrscheinlichkeitsverteilungen zu generieren! Natürlich verdient kein Physiker so viel, um sich das Erzeugen der Zufallszahlen per Spielbank leisten zu können, obzwar die Berufserfahrung mit der Computer-Simulation durchaus eine gefragte Qualifikation am Arbeitsmarkt darstellt, z. B. bei Unternehmensberatungen, für die das „Simulations-Know-how“ im Zusammenhang mit Fragen des Risiko-Managements wertvoll ist. Also werden die Zufallszahlen auch per Computerprogramm erzeugt.

### Das Dilemma der statistischen Thermodynamik

Ein grundlegender Wesenszug der physikalischen Beschreibung von Phänomenen bzw. Eigenschaften der Materie besteht darin, dass es zwar meistens gelingt, Gleichungen zu diesem Zweck zu formulieren, aber exakte Lösungen dieser modellhaften Ansätze selten möglich sind. Die statistische Thermodynamik bietet ein gutes Beispiel für dieses Dilemma: Exakte Zustandsbeschreibungen gelingen für verhältnismäßig einfache Spezialfälle, Paradebeispiel ist das ideale (wechselwirkungsfreie) Gas. Schon bei thermischen Eigenschaften einfacher Festkörper, etwa Wärmekapazität und elastische Konstanten, ist man in Schwierigkeiten: Diese lassen sich analytisch berechnen, wenn die (effektiven) Wechselwirkungen zwischen den Atomen, die den (kristallisierten) Festkörper aufbauen, als strikt harmonisch angenommen werden, d. h. die potentielle Ener-

gie von Paarwechselwirkungen ist streng quadratisch in den Auslenkungen aus den idealen Gitterpositionen im Kristall. So ein Festkörper hätte aber keinerlei thermische Ausdehnung und könnte niemals in eine Flüssigkeit schmelzen. Darüber hinaus hat er viele weitere „pathologische“ Eigenschaften im Vergleich zu den real in den Experimenten untersuchten Festkörpern, ist also kein gutes Modell der Natur, eher eine zu idealisierte Karikatur!

### Simulationen liefern das „missing link“

Studiert man die Quantentheorie der interatomaren Wechselwirkung, findet man erwartungsgemäß wesentlich komplexere Modelle für die Kräfte zwischen Atomen bzw. Molekülen, als mit der genannten „harmonischen Näherung“ verträglich wären. Die Eigenschaften solcher Festkörper oder Flüssigkeiten mit (mutmaßlich) realistischen Wechselwirkungen lassen sich analytisch aber nicht exakt berechnen, die analytische Theorie ist immer wieder zu unkontrollierten Näherungen gezwungen. Diese Näherungen lassen sich aufgrund der Gesetze der Mathematik nicht begründen, sondern allenfalls durch heuristische Intuition, die aber oft in die Irre führt.

Als „Beweis“ für die Güte solcher Approximationen hofft man, einen Vergleich mit dem Experiment durchzuführen. Da die behandelten Modelle in der Regel keine „ab initio“-Beschreibungen sein können, sind aber unbekannte Parameter vorhanden, die selbst erst durch einen Vergleich mit dem Experiment bestimmt (d. h. „ans Experiment gefittet“) werden müssen. Dies hat zur Folge, dass der Vergleich zwischen Theorie und Experiment irreführend sein kann: Manchmal stellt man Übereinstimmung fest, die aber illusorisch ist, weil

### Klassische Molekulardynamik (MD)

Eine **MD-Simulation** betrachtet gewöhnlich ein (atomistisches) Vielteilchensystem aus  $N$  Teilchen mit (kartesischen) Koordinaten  $\vec{X} = \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N$  im  $d$ -dimensionalen Raum. Die Dynamik wird beschrieben durch die Newtonschen Bewegungsgleichungen,

$$m_i \ddot{\vec{r}}_i = \vec{f}_i = -\partial U_{\text{pot}} / \partial \vec{r}_i.$$

Hier bedeutet  $m_i$  die Masse des  $i$ -ten Teilchens,  $\vec{f}_i$  die auf das Teilchen wirkende Kraft. Wenn wir annehmen, dass diese Kraft nur durch paarweise Wechselwirkungen mit anderen Teilchen bewirkt wird, gilt

$$U_{\text{pot}}(\vec{X}) = \sum u(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|), \text{ und}$$

$$\vec{f}_i = -\sum_j \partial u(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) / \partial \vec{r}_i.$$

Natürlich ist die Gesamtenergie

$$E = E_{\text{kin}} + U_{\text{pot}} = \sum_i m_i \dot{\vec{r}}_i^2 / 2 + U_{\text{pot}}$$

Erhaltungsgröße,  $\dot{E} = dE/dt = 0$ ; infolgedessen realisiert eine MD-Simulation normalerweise das mikrokanonische (NVE)-Ensemble der statistischen Mechanik – die Ergodenhypothese vorausgesetzt, die besagt, dass der Zeitmittelwert entlang der Trajektorie durch den Phasenraum des Vielteilchensystems gleich dem Ensemblemittelwert ist.

Bei der numerischen Integration der Newtonschen Gleichungen müssen diese natürlich diskretisiert werden. Ein gebräuchliches und effizientes Verfah-

ren ist der **Verlet-Algorithmus**,

$$\begin{aligned} \vec{r}_i(t + \delta t) &= 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \delta t) + m_i^{-1}(\delta t)^2 \vec{f}_i(t) \\ \vec{r}_i &:= \vec{v}_i = [\vec{r}_i(t + \delta t) - \vec{r}_i(t - \delta t)] / (2\delta t). \end{aligned}$$

Die Fehler dieses Verfahrens sind von der Ordnung  $(\delta t)^4$  bei den Orten und  $(\delta t)^3$  bei den Geschwindigkeiten, weshalb das Zeitinkrement  $\delta t$  hinreichend klein sein muss. Was „hinreichend klein“ ist, hängt vom Potential ab, bei einem **Lennard-Jones-Potential**

$$u_{\text{LJ}}(r) = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6],$$

mit  $r = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ , gilt  $\delta t = 0,03 \tau_0$  (oder kleiner) mit  $\tau_0 = (m\sigma^2/48\epsilon)^{1/2}$ . Typischerweise folgt daraus ein Zeitschritt  $\delta t$  von  $10^{-14}$  s (z. B. ist für Argon  $\sigma \approx 3,4 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon/k_B \approx 120 \text{ K}$ ,  $\tau_0 \approx 3,1 \times 10^{-13} \text{ s}$ ). Selbst mit einer Million Zeitschritte erreicht man bloß eine reale Zeit von etwa 10 ns, weshalb man langsame Prozesse mit normalen MD-Verfahren schlecht simulieren kann.

Die Temperatur  $T$  des Systems wird aus der kinetischen Energie bestimmt,

$$T = 2E_{\text{kin}} / (3k_B N) = \sum_i m_i \dot{\vec{r}}_i^2 / (3k_B N),$$

und weist Fluktuationen der Größenordnung  $1/\sqrt{N}$  auf. Das gleiche gilt für den Druck  $p$ , der aus dem Virialtheorem bestimmt wird,

$$p = (2E_{\text{kin}} + \sum \vec{r}_i \vec{f}_i) / (3V).$$

Will man Fluktuationen der Temperatur

vermeiden, muss man MD im NVT-Ensemble (bei dem außer dem Volumen  $V$  und der Teilchenzahl  $N$  die Temperatur  $T$  statt der Energie  $E$  die vorgegebene thermodynamische Zustandsvariable ist) statt im NVE-Ensemble betreiben: dies ist möglich mithilfe des so genannten **Nosé-Hoover-Algorithmus** [6, 10, 11]. Dabei wird der Lagrangian des Systems erweitert durch Variablen, welche die Ankopplung des Systems an einen Thermostaten beschreiben; durch Ankopplung an den „Andersen-Barostat“ [6, 10, 11] lässt sich auch das  $NpT$ -Ensemble realisieren.

Da typische Teilchenzahlen in der Gegend von  $10^2 \leq N \leq 10^6$  liegen, will man normalerweise Oberflächeneffekte vermeiden (außer wenn Nanoteilchen simuliert werden sollen). Dies geschieht in der Regel mit periodischen Randbedingungen. Hierbei erfordert die Behandlung langreichweitiger Wechselwirkungen (WW) besondere Sorgfalt (Lennard-Jones-WW werden oft „abgeschnitten“ und verschoben; Coulomb-WW werden oft mit Ewald-Summation [6, 10, 11] behandelt, etc.).

Schließlich sei bemerkt, dass nicht nur insgesamt ruhende Systeme simuliert werden können, sondern auch Flüssigkeiten, in denen eine Strömung stattfindet („Non-equilibrium Molecular Dynamics“, NEMD [14]).

Fehler einer schlechten Näherung durch systematisch falsch bestimmte Parameter kompensiert werden. Oder man schließt fälschlich, ein Modell könne ein reales System nicht beschreiben: In Wahrheit stammen aber die Diskrepanzen von inadäquaten Näherungen und liegen gar nicht am Modell.

Genau da liefert die Simulation das „missing link“ und erlaubt es, die Modelle der statistischen Thermodynamik, beschrieben durch Wechselwirkungskräfte zwischen Atomen bzw. Molekülen, in Prinzip beliebig genau zu bestimmen. Die klassischen Methoden hierfür sind die Simulation mit „Molekulardynamik“ (MD) [5, 6, 10, 11] oder mit „Monte-Carlo-Methoden“ (MC) [1, 2, 6–8, 10–13]. Bei der MD werden die Newtonschen Gleichungen der Mechanik für das wechselwirkende Vielteilchensystem gelöst, bei der MC die thermodynamischen Wahrscheinlichkeiten gewissermaßen „ausgewürfelt“ (siehe die untenstehenden Infokästen für das „kleine Einmaleins“ dieser Simulationsmethoden). „Im Prinzip beliebig genau“ heißt hier, dass zwar Grenzen existieren wie statistische Fehler durch begrenzte Rechenzeit, systematische Fehler durch die endliche Größe des simulierten Systems und durch Effekte wie die endliche Stellenzahl von Zahlen im Computer etc., sich die Genauigkeit aber zumindest theoretisch durch Erhöhung des Rechenaufwandes immer weiter verbessern lässt.

Deshalb erlauben es Simulationen festzustellen, welche Eigenschaften ein Modell der statistischen Thermodynamik wirklich hat, und man kann die Güte einer analytischen Näherung, die von genau dem gleichen Modell ihren Ausgang nimmt, eindeutig überprüfen. Auf der anderen Seite ist ein Vergleich mit dem Experiment möglich und der Schluss, ob (oder ob nicht!) die Eigenschaften eines realen Systems reproduziert werden, lässt sich eindeutig ziehen.

Diese den Simulationen in der Physik kondensierter Materie zugrundeliegende „Philosophie“ wird in den nachfolgenden Artikeln von D. Marx, G. Besold und K. Kremer sowie von C. Lavalle, M. Rigol und A. Muramatsu an konkreten Beispielen vom Wasser bis zu Hochtemperatur-Supraleitern deutlich werden. Aber Analoges gilt für Simulationen in allen Bereichen der Physik, von der Elementarteilchenphysik (siehe Artikel von T. Lippert und K. Schilling) bis zur Astrophysik (siehe Artikel von W. Hillebrandt und E. Müller).

### Simulationen erlauben die Anwendung neuartiger „Werkzeuge“

Bei der Simulation sind der Fantasie und dem Ideenreichtum des Forschers kaum Grenzen gesetzt: Er kann wie ein „Maxwellscher Dämon“ beliebig ins Vielteilchensystem eingreifen. Beispielsweise lassen sich Wechselwirkungskräfte zwischen speziell gewählten

#### Monte-Carlo-Simulation

Nach der (klassischen) statistischen Mechanik sind Mittelwerte von Observablen  $A(\vec{X})$  ( $\vec{X}$  ist ein Punkt im „Phasenraum“ des Systems) im kanonischen Ensemble zu berechnen:

$$\langle A \rangle = \int d\vec{X} P_{\text{eq}}(\vec{X}) A(\vec{X}),$$

$$P_{\text{eq}}(\vec{X}) = (1/Z) \exp[-H(\vec{X})/(k_B T)],$$

wobei  $H(\vec{X})$  die Hamilton-Funktion des Systems,  $Z$  die Zustandssumme,  $T$  die absolute Temperatur und  $k_B$  die Boltzmann-Konstante ist. Die Zustandssumme

$$Z = \int d\vec{X} \exp[-H(\vec{X})/k_B T]$$

liefert dabei auch die freie Energie

$$F = -k_B T \ln Z.$$

Nun besteht die Grundidee der **Monte-Carlo-Methode (MC)** darin, dieses Problem als ein Problem für die numerische Integration aufzufassen, wobei man in Anbetracht der hohen Dimension des Phasenraums kein reguläres Gitter von „Stützpunkten“ wählen darf, sondern die „Stützpunkte“  $\vec{X}_\nu$  statistisch auswählen muss,

$$\langle A \rangle \approx \bar{A} = (1/M) \sum_{\nu=1}^M P_{\text{eq}}(\vec{X}_\nu) A(\vec{X}_\nu), M \rightarrow \infty$$

Nachdem die Verteilungsfunktion  $P_{\text{eq}}(\vec{X}_\nu)$  über sehr viele Größenordnungen variiert ( $H(\vec{X})$  ist extensiv,  $H(\vec{X}) \propto N$ ), funktioniert ein Verfahren, bei dem man die Punkte  $\vec{X}_\nu$  völlig statistisch auswählt, leider nicht. Man bräuchte eine astronomische Anzahl  $M$  von Punkten.

Der **Metropolis-Algorithmus** [1, 2] beruht nun auf der Idee, bevorzugt die Punkte aus dem (je nach Temperatur  $T$  und den anderen vorgegebenen unabhängigen thermodynamischen Variablen) wichtigen Teil des Phasenraums zu

wählen: man spricht von „importance sampling“. Das geschieht, indem man eine Markov-Kette von Zuständen  $\vec{X}_\nu$  rekursiv erzeugt,  $\vec{X}_\nu \rightarrow \vec{X}_{\nu+1} \rightarrow \vec{X}_{\nu+2} \rightarrow \dots$ , mithilfe geeigneter Übergangswahrscheinlichkeiten  $W(\vec{X} \rightarrow \vec{X}')$ . Diese Übergangswahrscheinlichkeiten steuern den Schritt von einem Phasenraumpunkt zum nächsten in der Weise, dass nach genügend vielen Schritten die Zustände  $\vec{X}$  gemäß der Gleichgewichtsverteilung  $P_{\text{eq}}(\vec{X})$  verteilt sind.

Dies ist dann der Fall, wenn die Übergangswahrscheinlichkeit die **Bedingung der detaillierten Balance** erfüllen [2, 6–8, 11–13]:

$$P_{\text{eq}}(\vec{X}) W(\vec{X} \rightarrow \vec{X}') = P_{\text{eq}}(\vec{X}') W(\vec{X}' \rightarrow \vec{X}),$$

was z. B. erfüllbar ist mit  $W(\vec{X} \rightarrow \vec{X}') = 1$ , falls  $\delta H \equiv H(\vec{X}') - H(\vec{X}) < 0$  ist und  $W(\vec{X} \rightarrow \vec{X}') = \exp(-\delta H/k_B T)$ , falls  $\delta H > 0$  ist. Dann erreicht man (für  $M \rightarrow \infty$ ), dass die Punkte  $\vec{X}_\nu$  mit einer Wahrscheinlichkeit proportional zu  $P_{\text{eq}}(\vec{X})$  gewählt werden, und der zu berechnende Mittelwert reduziert sich auf ein gewöhnliches arithmetisches Mittel,  $\bar{A} = (1/M) \sum A(\vec{X}_\nu)$ . Allerdings erhält man dabei keine explizite Information über  $Z$  und damit  $F$ .<sup>1)</sup>

Ein großer Vorteil dieser Methodik ist die Flexibilität, was der **Monte-Carlo-Schritt (MCS)**  $\vec{X} \rightarrow \vec{X}'$  konkret bedeutet: bei einer Flüssigkeit eine kleine Verschiebung nur eines Atoms oder eine kollektive Bewegung vieler Atome; beim Ising-Modell ein „single spin flip“ oder die Reorientierung eines großen Cluster von Spins (dann steht  $\int d\vec{X}$  natürlich symbolisch für eine Summe über die diskreten Systemzustände), etc.

Sehr wichtig ist, dass die Monte-Carlo-Trajektorie durch den Phasenraum

auch als Ergebnis einer „Dynamik“ interpretiert werden kann, die einer Mastergleichung für die Wahrscheinlichkeit  $P(\vec{X}, t)$ , dass zur Zeit  $t$  der Zustand  $\vec{X}$  realisiert ist, genügt.

$$\begin{aligned} dP(\vec{X}, t)/dt = & - \sum_{\vec{X}'} W(\vec{X} \rightarrow \vec{X}') P(\vec{X}, t) \\ & + \sum_{\vec{X}'} W(\vec{X}' \rightarrow \vec{X}) P(\vec{X}', t). \end{aligned}$$

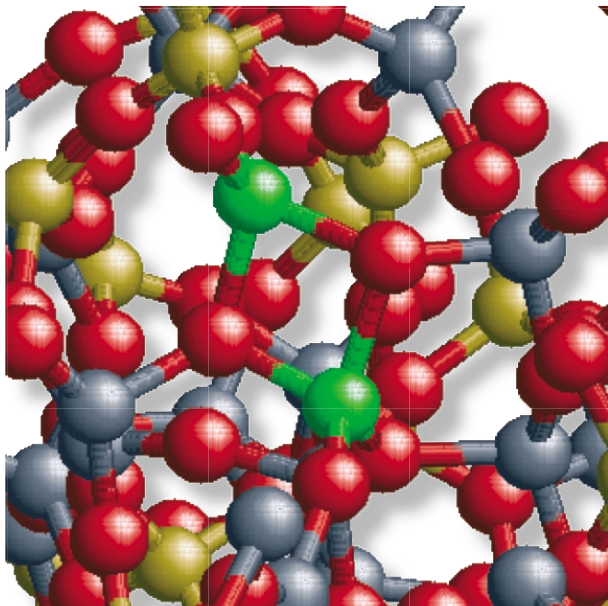
Wegen der Bedingung der detaillierten Balance ist  $P_{\text{eq}}(\vec{X})$  die stationäre Lösung dieser Gleichung. Natürlich ist diese „Dynamik“ nur bis auf die physikalische Zeiteinheit bestimmt, die „Zeiteinheit“ der Monte-Carlo-Simulation ist ja 1 MCS (pro Freiheitsgrad). Die dynamischen Korrelationen, die sich so berechnen lassen, sind immer von Bedeutung, um die Genauigkeit der erzielten Ergebnisse zu beurteilen; darüber hinaus haben sie eine physikalische Bedeutung, wenn der Konfigurationsraum  $\vec{X}$  eine Untermenge von langsamen Variablen darstellt, die angekoppelt sind an sehr viel schnellere Variable die als „Wärmebad“ wirken.

Ein Beispiel ist die Besetzungsvariable  $\vec{X} = C_i^A, C_i^B$  von Gitterplätzen (i) durch Atome A, B in einer binären festen Legierung  $A_x B_{1-x}$ : Phononen im Kristall bewirken (seltene!) Sprünge der Atome A, B auf (seltene) benachbarte Leerstellen im Gitter. Mit MD würde man Rechenzeit verschwenden, wegen der zeitaufwändigen Simulation der Gitterschwingungen; MC modelliert dagegen direkt die stochastischen Platzwechselvorgänge. Auch mit MC lassen sich dynamische stochastische Prozesse fern vom Gleichgewicht simulieren, zum Beispiel Schichtenwachstum auf Oberflächen, etc.

1) Die Entwicklung von Methoden zur expliziten Berechnung von  $F$  ist noch ein aktives Forschungsgebiet [8].



Teilchen gewissermaßen beliebig ein- und ausschalten, schlaue gewählte Anfangsbedingungen an ein System vorgeben, Felder lassen sich anlegen, die im Labor kaum zu realisieren sind (z. B. nur lokal wirkende Magnetfelder), Randbedingungen an der Oberfläche des Systems lassen sich beliebig wählen, etc. So kann man ein physikalisches System in wesentlich größerem Detail untersuchen als es durch Experimente möglich ist, und das hilft zu verstehen, warum entsprechende Systemeigenschaften auftreten. Natürlich kann die Simulation nicht nur im Experiment messbare Eigenschaften berechnen, sondern auch beliebige Zwischenschritte



**Abb. 1:** Aluminiumsilikatgläser spielen eine wichtige Rolle für die Herstellung von Hochleistungskeramiken. Doch dafür gilt es, das Kristallisationsverhalten dieser Gläser besser zu verstehen. Hier sieht man einen Ausschnitt aus einer mit Molekulardynamik erzeugten Konfiguration des Glases  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2(\text{SiO}_2)$  [blau: Silizium- (Si), rot: Sauerstoff- (O), braun bzw. grün: Aluminiumatome (Al)]. Normalerweise befinden sich sowohl Si als auch Al im Zentrum von Tetraedern, mit O an den Ecken, wobei ein O-Atom zwei Tetraedern gemeinsam ist. So geht aber mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  die Stöchiometrie nicht auf! Die Computersimulation zeigt jedoch, wie sich „Tricluster“ ausbilden, d. h. den Al-Atomen benachbarte O-Atome haben drei anstatt zwei kovalente Bindungen. Solche „Tricluster“ sind gleichzeitig oft Mitglied von „Zweierlingen“, d. h. von einem Sauerstoffatom via kovalente Bindungen ausgehend braucht man nur zwei positiv geladene Ionen, um über solche Bindungen zum selben O-Atom zurückzukommen (z. B. der „Zweierling“ mit den zwei grünen Al-Ionen). Solche „Zweierlinge“ kommen in reinem Quarzglas so gut wie gar nicht vor; daher „packen“ sich die  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder im Aluminiumsilikatglas ganz anders als die  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder im Quarzglas (aus [19]).

einer analytischen Theorie testen. Wenn etwa eine Theorie annimmt, zwei Größen seien unkorreliert, so lässt sich eine derartige Annahme unmittelbar prüfen. Die Simulation kann sowohl Anhaltspunkte liefern, wie ein Modell zu verbessern ist, damit die Beschreibung von Eigenschaften eines realen Systems besser wird (z. B. durch Einführung zusätzlicher Wechselwirkungen), als auch zeigen, welche der unkontrollierten Näherungsschritte zu verwerfen sind und welche dagegen Sinn machen.

Durch die Möglichkeit, wesentlich detaillierter ein Modellsystem untersuchen zu können, als dies im realen System je möglich ist, lässt sich auch ein ansonsten nicht zugänglicher Einblick in physikalische Zusammenhänge gewinnen: z. B. sind ja in einem simulierten

(nach klassischer Physik betrachteten) Festkörper oder Fluid die Orte und Impulse aller Atome bzw. Moleküle zu jedem Zeitpunkt verfügbar. Hier kommt natürlich die Schwierigkeit zum Tragen, eine solche Überfülle von Information sinnvoll zu nutzen! Abbildung 1 zeigt ein Beispiel, wie sich die Struktur eines Aluminosilikatglases durch die Visualisierung von mit Molekulardynamik erzeugten Systemkonfigurationen besser verstehen lässt.

Aus dem bisher Gesagten sollte nicht der falsche Schluss gezogen werden, dass Simulationen in erster Linie der Berechnung statischer Eigenschaften der Materie dienen. Genauso wichtig ist die Beschreibung von dynamischen Prozessen, z. B. dem Zerfall statistischer Fluktuationen im Laufe der Zeit [1, 8, 6, 12], oder von Systemen fern vom thermodynamischen Gleichgewicht, z. B. mit einer stationären Strömung. Dies kann z. B. der Ionenstrom in einem Ionenleiter sein oder der Strom neutraler Moleküle in einer Flüssigkeit im Scherfeld [14], etc.

Auch instationäre Vorgänge sind Gegenstand vieler Simulationen. Dazu gehören z. B. die Kinetik von Keimbildung und Wachstumsprozessen (Abb. 2), die irreversible Aggregation [15], das dendritische Kristallwachstum [16], die spontane Strukturbildung in Systemen, in denen chemische Reaktionen ablaufen, und vieles andere mehr. Die zugrunde liegenden Modelle sind auch keineswegs nur atomistische Modelle im Rahmen klassischer Physik, sondern reichen von der Quantenmechanik bis zu phänomenologischen feldtheoretischen Ansätzen. Solche Gleichungen und deren Simulationen [17] sollen hier aber weitgehend außerhalb der Betrachtung bleiben, ebenso wie Simulationen von Experimenten, in denen in idealisierter Form eine Versuchsanordnung „nachgestellt“ wird (z. B. „Computer-Experimente“ zur Simulation von Streueignissen zwischen Elementarteilchen, zwecks Optimierung der Auslegung eines Teilchendetektors) oder Simulationen von interdisziplinären Vielteilchen-Prozessen (Simulation von Verkehrsströmen aus sehr vielen Fahrzeugen auf Autobahnen, Aktienkursschwankungen, etc.). Nur Simulationen (relativistischer) hydrodynamischer Gleichungen werden uns im Artikel von Hillebrandt und Müller im astrophysikalischen Kontext wieder begegnen.

### Vielfalt der Modellierung und Methodik

Bei allen Simulationen ist die Formulierung eines adäquaten mathematischen Modells, das der Simulation zugrunde liegen soll, natürlich ein zentrales Problem. Beispielsweise ist die Frage, mit welchen Gleichungen man Stöße zwischen wechselwirkenden Teilchen beschreiben soll, nicht immer leicht zu beantworten. Im Rahmen der „nichtlinearen Dynamik“ von Interesse sind z. B. Stöße zwischen Billardkugeln, ein Problem der klassischen nichtrelativistischen Mechanik, doch muss u. U. Reibung berücksichtigt werden; Stöße zwischen hochenergetischen Elementarteilchen bedürfen dagegen einer Modellierung mittels relativistischer Quantenmechanik. Bei manchen Problemen ist das Finden der geeigneten Modellierung das Hauptproblem – zum Beispiel dem atomistischen Verständnis der Reibung zwischen Festkörperoberflächen [18]: Was spielt dabei die Hauptrolle? Die Rauigkeit, die adsorbierten Verunreinigungen oder die plastische Deformation der Oberflächen auf der Nanoskala? Es gibt bei derartigen Problemen viele konkurrierende Ansätze,

und es ist eine diffizile Frage, welche Aspekte als essenziell und welche als peripher einzustufen sind.

Deshalb kann die Simulation, als „Computer-Experiment“ aufgefasst, das Experiment am realen System nie ersetzen, sondern immer nur ergänzen, will man nicht Gefahr laufen, sich nur mit einer virtuellen Welt zu befassen, die im Wesentlichen nur dank der vorgefassten Meinungen des Forschers existiert. Aber die Simulation kann helfen, die Bedingungen zu definieren, um wirklich aussagefähige Experimente zu machen, und so den Einsatz teurer Ressourcen für reale Experimente wesentlich ökonomischer machen.

Manchmal liefert es auch großen Erkenntnisgewinn, Computer-Simulationen unter Bedingungen zu machen, die prinzipiell im Labor nicht realisierbar sind. Phasenübergänge lassen sich beispielsweise in vier oder noch mehr Raumdimensionen studieren; mathematisch sind die geometrischen Verhältnisse in solchen höherdimensionalen Räumen ja wohl definiert, und da die Qualität mancher Näherungsmethoden entscheidend von der Raumdimension abhängt, können solche Simulationen für das theoretische Verständnis solcher Approximationen sehr hilfreich sein. So erweitert die Computersimulation den Horizont der Wissenschaft in vielerlei Hinsicht, und diese große Flexibilität in der Modellbildung und Analyse der Modelle ist wahrscheinlich die hauptsächliche Stärke der Simulation.

Natürlich haben Simulationen auch mit diversen Schwierigkeiten zu kämpfen: bei klassischen Molekulardynamik-Simulationen (siehe Infokasten) ist es schwierig, Systeme zu studieren, deren Relaxationszeiten größer als Nanosekunden sind, und bei komplexen Flüssigkeiten, die Struktur auf vielen Längenskalen gleichzeitig aufweisen (s. Artikel von Besold und Kremer), sind die nötigen Systemgrößen ein weiteres Problem. Deshalb ist die methodische Verbesserung der Simulationstechniken auch eine spannende Herausforderung: siehe z. B. den Beitrag von Besold und Kremer zum Multiskalenproblem, und die Beiträge von Lavalley et al. und von Marx zur Problematik von Quanten-Monte-Carlo und „ab initio“ Molekulardynamik-Methoden; gerade die korrekte Berücksichtigung der Quantenmechanik im Rahmen von Computersimulationen ist ein sehr wichtiges und aktives Betätigungsfeld der aktuellen Forschung.

#### Von klassischer zu quantenmechanischer Simulation

Schon jetzt gibt es also eine Vielfalt an Verfahren, über die eine Übersicht nur schwer zu gewinnen ist. Wie erwähnt, waren die historisch ersten Verfahren die Molekulardynamik und die Monte-Carlo-Simulation ganz auf dem Boden der klassischen Physik. Parallel dazu wurden viele Methoden entwickelt, um quantenmechanische Vielteilchenprobleme zu lösen:

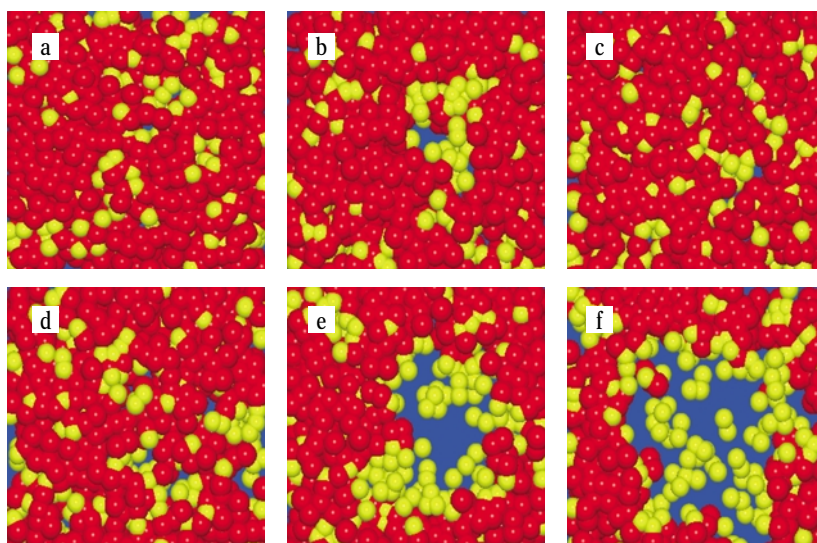
- Die *Dichtefunktionaltheorie* (DFT) berechnet z. B. die quantenmechanische Grundzustandsenergie.
- Mit der „*ab initio* MD“-Methode (s. Artikel von D. Marx) gelingt es, DFT und klassische MD geschickt so zu vereinigen, dass die Freiheitsgrade der Elektronen wenigstens teilweise und näherungsweise explizit behandelt werden, statt sie in ein effektives Potential zwischen Atomen bzw. Ionen zu stecken. Obzwar „*ab initio* MD“ genannt, ist dies keine volle „numerisch exakte“ Simulation des quantenmechanischen Vielteilchenproblems – dafür müsste man in der Physik kondensierter Materie die Schrödinger-Gleichung für das System vieler Kerne plus Elektronen lösen, was viel zu

aufwändig wäre, und in der Elementarteilchenphysik sind die Probleme noch wesentlich komplexer, s. den Artikel von Lippert und Schilling. Insbesondere wird die Bewegung der Kerne noch klassisch behandelt.

► Kommt es aber auf die Quanteneffekte bei der Bewegung der Kerne an, so lassen sich von der Pfadintegralformulierung der Quantenmechanik abgeleitete Methoden einsetzen, *PIMD* und *PIMC* (s. Artikel von D. Marx). Grob gesprochen, wird dabei die nach der Heisenbergschen Unschärferelation nötige Delokalisierung eines Quantenteilchens (ein freies Teilchen ist z. B. über ein Gebiet von der Lineardimension der thermischen de Broglie-Wellenlänge „ausgeschmiert“) dadurch beschrieben, dass jedem Quantenteilchen eine äquivalente Kette klassischer Teilchen entspricht, die also nach den normalen, klassischen MD- bzw. MC-Verfahren simuliert werden können. Die PIMC-Methode ist aber nur eine Variante von vielen *Quanten-Monte-Carlo-Methoden* (QMC), wie sie zur Behandlung elektronisch stark korrelierter Systeme (Magnetismus, Supraleitung, etc., siehe Beitrag von Lavalley et al.) erfunden wurden.

#### Von mikroskopischen zu makroskopischen Systemen

Alle diese Methoden beziehen sich auf die „mikroskopische“ Skala, also Elementarteilchen, Elektronen, Kerne, Atome, Moleküle. Wie im Beitrag von Besold und Kremer diskutiert wird, gibt es natürlich auch großen Bedarf an Simulationsmethoden für Probleme auf der mesoskopischen Längenskala, wobei also z. B. einige wenige Freiheitsgrade einen ganzen Polymerknäuel (aus Hunderttausenden von Atomen!) beschreiben sollen. Die Entwicklung von Methoden, die das sinnvoll leisten, ist noch ein spannendes Thema der aktuellen



**Abb. 2:** Schnappschussbilder aus einer Animation, welche die Kinetik der Keimbildung einer  $\text{CO}_2$ -reichen Blase in einer an  $\text{CO}_2$  übersättigten Hexadekansmelze illustriert (gelb:  $\text{CO}_2$ -Moleküle, rot: effektive Monomere des Hexadekans, blau: Hintergrund). Jedes Hexadekan-Molekül wird als eine flexible Kette von fünf effektiven Monomeren modelliert, die außerdem untereinander mit einem Lennard-Jones-Potential wechselwirken. Die Schnappschussbilder illustrieren die Zeitentwicklung des Systems bei der Temperatur  $T = 486 \text{ K}$ ,  $p = 130 \text{ bar}$  und einem molaren Anteil  $x = 0,60$  von  $\text{CO}_2$ . Zunächst wurde ein Temperatursprung von einer sehr hohen Temperatur zu der betrachteten Temperatur durch-

geführt, zu einem Zustand, der genau der Sättigungsgrenze („Koexistenzkurve“ zwischen dem an Gas gesättigten Polymer und dem reinen Gas) entspricht und der danach dort äquilibriert wurde. Bei der Zeit  $t = 0$  wurde dann durch eine sprunghafte Veränderung des chemischen Potentials bei der Monte-Carlo-Simulation im großkanonischen Ensemble der genannte Druck eingestellt. Die gezeigten Schnappschussbilder entsprechen Zeiten von 0, 750, 1120, 1680, 2240 und 2280 Monte-Carlo-Zyklen. Diese Zyklen entsprechen der physikalischen Zeit natürlich nur in einem sehr vergrößerten Sinne (aus [20]).



Forschung. Und bei vielen Problemen auf der astrophysikalischen Skala wäre es noch zuviel an Detail, selbst einzelne Fixsterne als Punktteilchen erfassen zu wollen: Wie in dem Artikel von Hillebrandt und Müller beschrieben, ist eine noch gröbere Modellierung auf der Basis hydrodynamischer Gleichungen unter Einbeziehung thermonuklearer Reaktionen nötig.

Es gibt also offensichtlich auch keine einfache, mit der betrachteten Längenskala verbundene „Hierarchie“, nach der man die Vielfalt der Methoden ordnen könnte: Monte-Carlo-Verfahren auf dem Gitter können befasst sein mit der Femtoskala der Quantenchromodynamik ( $10^{-15}$  m), der Angströmskala ( $10^{-10}$  m) der Festkörper-Kristallgitter (z. B. Simulation der Interdiffusion in einer Metalllegierung) oder der Mikrometerskala ( $10^{-6}$  m) der Aggregation von Kolloidpartikeln bei der Simulation irreversibler Wachstumsprozesse.

Man kann auch nicht einfach sagen, Molekulardynamik dient der Simulation dynamischer Prozesse und Monte-Carlo-Verfahren der Berechnung statischer Größen, wie diese Beispiele zeigen. Und ganz verkehrt wäre es zu denken, „ordentliche Simulationen sind heutzutage keine Kunst, es rechnet doch alles der Computer aus“: Nur die Kombination von immer schnelleren Rechnern im Zusammenspiel mit Weiterentwicklungen bei Algorithmen und raffinierten Auswerte-Methoden erlauben spektakuläre Erfolge! Auf allen Ebenen gibt es da noch sehr viel zu tun, selbst die „klassischen“ Monte-Carlo- und Molekulardynamik-Verfahren sind weder in ihrer methodischen Implementierung noch in ihren Anwendungsfeldern ausgereizt, und bei den quantenmechanischen Verfahren stehen wir noch ziemlich am Anfang der Entwicklung.

### Danksagung

In den über 35 Jahren, in denen ich mich mit Computersimulation in der Physik kondensierter Materie beschäftige, habe ich von sehr vielen Kollegen und engagierten Mitarbeitern profitiert und von ihnen sehr viel gelernt: Ihnen allen sei an dieser Stelle herzlich gedankt, ebenso wie den Förderorganisationen, die meine Arbeit unterstützt haben (DFG, BMBF, AvH und viele andere). Besonders bedanke ich mich bei den Herren Dr. J. Horbach und Dr. P. Virnau für die fruchtbare Zusammenarbeit, in deren Rahmen Abb. 1 und Abb. 2 entstanden sind.

### Literatur

- [1] J. E. Gubernatis (Hrsg.) The Monte Carlo Method in the Physical Sciences. Celebrating the 50<sup>th</sup> Anniversary of the Metropolis Algorithm. Los Alamos, New Mexico, 2003 American Inst. Phys., Melville (2003)
- [2] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller und E. Teller, J. Chem. Phys. **31**, 1087 (1953)
- [3] J. Dongarra und F. Sullivan, Computing Sci. Eng. **2**, No. 1, p. 22 (2000)
- [4] E. Fermi, J. Pasta und S. Ulam, Los Alamos Technical Report LA-1940 (1956)
- [5] B. J. Alder und T. E. Wainwright, J. Chem. Phys. **27**, 1208 (1957)
- [6] K. Binder und G. Ciccotti (Hrsg.) Monte Carlo and Molecular Dynamics of Condensed Matter Systems, Società Italiana di Fisica, Bologna (1996)
- [7] K. Binder, Phys. Blätter Juli/August 1993, S. 627; März 1984, S. 53
- [8] D. P. Landau und K. Binder, A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics, Cambridge University Press, Cambridge (2000)
- [9] F. Allen et al., IBM Systems J. **40**, 310 (2001)
- [10] M. P. Allen und D. J. Tildesley, Computer Simulation of Liquids, Clarendon Press, Oxford (1987)
- [11] D. Frenkel und B. Smit, Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications, 2. Aufl., Academic Press, San Diego (2002)
- [12] K. Binder (Hrsg.), Monte Carlo Methods in Statistical Physics, Springer, Berlin (1979).
- [13] K. Binder und D. W. Heermann, Monte Carlo Simulations in Statistical Physics: An Introduction, 4. Aufl., Springer, Berlin (2002)
- [14] D. J. Evans und G. P. Morris, Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids, Academic Press, London (1990)
- [15] P. A. Meakin, Fractals, Scaling and Growth Far From Equilibrium, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1998)
- [16] H. Müller-Krumbhaar, W. Kurz und E. Brener, in: G. Kostorz, (Hrsg.), Phase Transformations in Materials, Wiley-VCH, Weinheim (2001), S. 81
- [17] H. Emmerich, B. Nestler, M. Schreckenbach (Hrsg.), Interface and Transport Dynamics: Computational Modelling, Springer, Berlin (2003)
- [18] M. H. Müser, Physik Journal, Sept. 2003, S. 43
- [19] A. Winkler et al, J. Chem. Phys. **120**, 384 (2004)
- [20] P. Virnau, M. Müller und K. Binder, New Journal of Physics **6**, 7 (2004)

### Der Autor

**Kurt Binder**, Jahrgang 1944, studierte Physik an der TH Wien und wechselte nach der Promotion (1969, bei Ortner/Rauch) an die TU München. Nach Postdoktoranden-Aufenthalten bei IBM Zürich und den Bell Laboratories (Murray Hill) und der Habilitation in Theoretischer Physik (1973, TUM) hatte er Professuren inne in Saarbrücken, Köln und seit 1983 in Mainz. Seit der Doktorarbeit (die sich mit kritischen Korrelationen in Ferromagneten befasste) hat die Begeisterung für die Computersimulation von ihm unwiderruflich Besitz ergriffen, was sich auch in einer sehr reichhaltigen Liste von Publikationen (darunter etliche einschlägige Bücher) niederschlägt, die weltweite Beachtung fanden (laut ISI zählt er zu den zur Zeit 100 meistzitierten Physikern). In Mainz hat er viele administrative Aufgaben übernommen und muss daher die Forschung immer mehr seinen Mitarbeitern überlassen.

