

MC mit Lennard-Jones-Potentialen

(11)

Problem: Berechnung von Erwartungswerten

$$\langle A \rangle = \frac{\int_{V^N} d^3N \vec{r} A e^{-\beta W}}{\int_{V^N} d^3N \vec{r} e^{-\beta W}}$$

mit MC-Simulationen, wobei

$A = A(\vec{r})$ eine Observable ist

$\vec{r} \equiv (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ bezeichnet eine Konfiguration, und

$$W = \sum_{i < j=1}^N V^{(w)}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$$

mit dem Lennard-Jones-Potential $V^{(w)}(r)$

Allg.-Bemerkung: Das Verfahren weist eine hohe Ähnlichkeit mit der Moleküldynamik auf.

Nur der Zeitschritt ist grundsätzlich verschieden. Deswegen kann ein Teil des Codes für MD wiederverwendet werden.

Struktur eines Programms

Gespeicherte Daten :
• Aktuelle Konfiguration $X_t \equiv \vec{r} = \{ \vec{r}_i \}$
• Messergebnisse

Hauptteile des Programms :
1. Initialisierung
2. Relaxation
3. Messungen

1. Initialisierung : Erzeugung einer Anfangskonfig. $X_{t=0}$, die so gut wie möglich im thermodynamischen Gleichgewicht ist.

z.B. Für homogene Gase und Flüssigkeiten eine Zufallskonfiguration mit gleichmässiger Verteilung im Konten V

2. Relaxation :
• Durchführung von $2R$ Metropolis-Schritten bis das System ein thermod. Gleichgewicht erreicht hat.
• Justierung der Rückweisungsquote

3. Messungen: • Durchführung von $M \tau_c$ Metropolis-Schritten

(13)

- Kontrolle der Rückweisungsquote
- Abschätzung der Korrelationszeit τ_c
- Messung der Observablen

$$A_M^{MC} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A(X_{t=\tau_R+i\tau_c})$$

- Abschätzung der stat. Fehler

$$\Delta A_M^{MC} = \left[\frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A^2(X_{t=\tau_R+i\tau_c}) - (A_M^{MC})^2 \right]^{1/2}$$

Metropolis-Schritt

0. Vorgabe ist eine Konfiguration $X_t = \{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N\}$
1. Ein Teilchen wird per Zufall ausgewählt (z.B. Teilchen j)
2. Ein Punkt \vec{r}_j' in einem kleinen Würfel ΔV um \vec{r}_j wird per Zufall ausgewählt (gleichmäßige Verteilung)

\Rightarrow Neue Konfig. $X'_t = \{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j', \dots, \vec{r}_N\}$

3. Das Verhältnis der Wahrscheinlichkeit wird berechnet

$$P = \exp[-\beta (W(X'_t) - W(X_t))]$$

4. Eine Zufallszahl $r \in [0,1)$ wird erzeugt (gleichmässige Verteilung)

5. Falls $P > r$ wird der Schritt angenommen
 $\Rightarrow X_{t+1} = X'_t$

Sonst wird der Schritt zurückgewiesen.

Durchlauf (sweep)

Man braucht wenigstens N Metropolis-Schritte, um alle Teilchen zu verschieben

\Rightarrow die minimale "Zeitskala" ist N Schritte

In der Praxis, führt man ein "Sweep" aus N versuchten Metropolis-Schritten.

Am Ende jedes Sweeps wird die Rückweisungsquote bestimmt

$$R = \frac{\text{Anzahl der zurückgewiesenen Schritte}}{\text{Anzahl der versuchten Schritte } (=N)}$$

Idealerweise sollte sie zwischen 0.4 und 0.6 liegen.

Falls $R > 0.6$ wird das Volumen ΔV verkleinert, falls $R < 0.4$ wird das Volumen ΔV vergrößert. Der Anfangswert ΔV sollte ein Bruchteil des Volumens pro Teilchen V/N sein. Nach der Relaxationszeit τ_R sollten R und ΔV nur gering fluktuieren.

Berechnungen von Observablen und Korrelationsfunktionen werden auch am Ende eines Sweeps durchgeführt.

Randbedingungen und Potentialreichweite

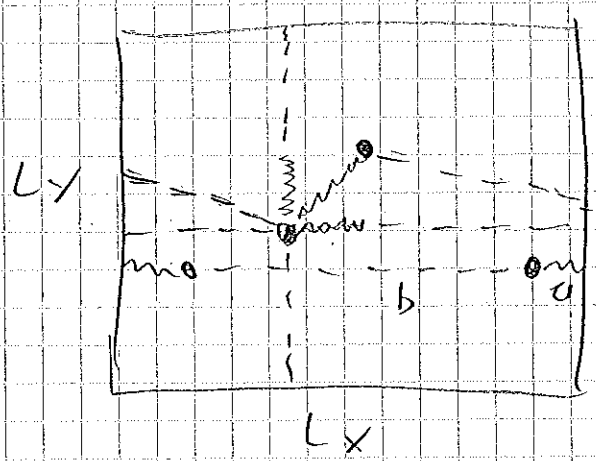
Um Randeffekte und "finite-size"-Effekte zu reduzieren, werden periodische Randbedingungen verwendet.

Um die Doppelberücksichtigung der Wechselwirkungen zu vermeiden, werden alle Abstände neu definiert:

$$\Delta X_{ij} = \begin{cases} |X_i - X_j| & \text{falls } |X_i - X_j| \leq \frac{L_x}{2} \\ L_x - |X_i - X_j| & \text{falls } |X_i - X_j| > \frac{L_x}{2} \end{cases}$$

$$\Delta Y_{ij} = \dots$$

$$\Delta Z_{ij} = \dots$$



$$a + b = L_x$$

$$a = L_x - b$$

Da periodische RB mit langreichweitigen WW störende Effekte verursachen können, wird explizit eine endliche Reichweite der WW benutzt. Ein echtes Potential $V(r)$ wird ersetzt durch

$$\tilde{V}(r) = \begin{cases} V(r) - V(r_c) & \text{für } r < r_c \\ 0 & \text{für } r > r_c \end{cases}$$

\Rightarrow Das Potential verschwindet stetig am $r = r_c$
 (\Rightarrow keine künstliche Kraft) und ist null darüber
 hinaus.

Korrelationsfunktionen

Korrelationsfunktionen werden am Ende jedes Sweep
 berechnet um die Relaxationszeit τ_R bzw. die
 Korrelationszeit τ_c zu bestimmen. z.B.

$$C_R(\tau) = \frac{X_0 X_{\tau N}}{X_0^2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\vec{r}_i(0) - \vec{R}(0)) \cdot (\vec{r}_i(\tau N) - \vec{R}(\tau N))$$

mit dem Schwerpunkt $\vec{R}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{r}_i(t)$

und

$$C_c(\tau) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{r}} X_{\vec{r}N} X_{(\vec{r}+\vec{r})N}$$

Optimierung

17

• Berechnung von P (Seite 13)

Die Berechnung der potentiellen Energie $V(\vec{r})$ erfordert N^2 Operationen. Aber wir brauchen nur die Änderung

$$\begin{aligned} \Delta W &= W(\vec{r}') - W(\vec{r}) \\ &= \sum_{i \neq j} V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) - V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \end{aligned}$$

Sie kann mit nur $\sim N$ Operationen berechnet werden

Da das Potential für Abstände $r > r_c$ verschwindet, können wir Verfahren wie in der MD verwenden. Es wird nur über die Teilchen summiert, die sich in der gleichen Zelle oder in benachbarten Zellen befinden.

\Rightarrow Anzahl der Operationen ist unabhängig von N

• MC-Simulationen eignen sich hervorragend für MPP Rechner (massively parallel processing).

Statt einer Markov-Kette der Länge $\tau_R + \tau_C \cdot M$, berechnet man z parallel z Markov-Ketten der Länge $\tau_R + \tau_C \cdot M/z$ und mittelt die Ergebnisse.

Rechenaufwand

(18)

- Ein Metropolis - Zeitschritt erfordert $\sim N^0$ Operationen ($\sim N$ ohne Optimierung für endliche Reichweite)
- Ein Sweep besteht aus N Metropolis - Zeitschritten
- Messungen bestimmter Observablen (Energie, Druck über den Virialsatz, ...) erfordern $\sim N$ Operationen (bisher $\sim N^2$ ohne Optimierung). Aber sie werden nur einmal per Sweep durchgeführt.
- Berechnungen der Korrelationsfunktionen erfordern $\sim N$ Operationen. Sie werden auch nur einmal per Sweep durchgeführt. Aber sie erfordern die Speicherung vergangener Konfigurationen, etwa τ_R / N bzw. τ_c / N davon.

\Rightarrow Der Gesamtrechenaufwand skaliert wie

$$\tau_R + M \tau_c \sim N M \quad (\text{Ohne Optimierung } \sim N^2 M)$$

Der Speicherbedarf ist $\sim \left(\frac{\tau_R}{N}\right) \cdot N \sim N$

weil $\tau_R, \tau_c \sim N$

Man sollte immer daran denken, dass die Genauigkeit sich verbessert wie $M^{-1/2}$!

Anmerkung zur Seite 13

In der Praxis kennt man τ_c (und τ_R) nicht vor der Simulation. Deswegen berechnet man nicht

$$\frac{1}{M} \sum_{i=1}^M f(X_{\tau_R + i\tau_c})$$

aber

$$\frac{1}{M'} \sum_{i=1}^{M'} f(X_{\tau_R + iN})$$

Das ist unbedenklich, aber die statistischen Fehler sind nicht $\sim (M')^{-1/2}$ aber bleiben $\sim M^{-1/2} \sim (M'/\tau_c)^{-1/2}$.