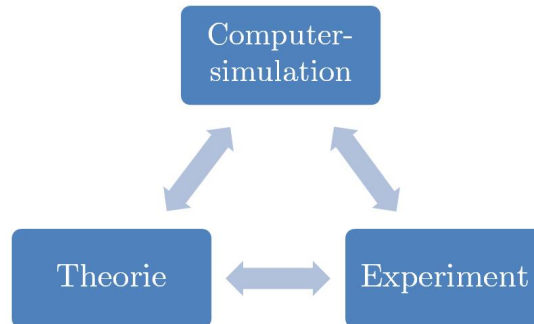


Vorwort

Die Bedeutung der Computersimulation für die physikalische Forschung steigt. Man kann von einem 3. methodischen Standbein der Physik sprechen:



- Vorteile:
 - löst Probleme für die es keine analytische Lösung gibt
 - schafft Raum für Modelle, zu denen es keine analytischen Verfahren gibt
 - kann physikalische Größen berechnen, die nicht messbar sind
 - immer leistungsfähiger
 - immer billiger
- Vorgehensweise:
 - Modellierung: realistisch \longleftrightarrow einfach
 - Programmierung / Test
 - Erzeugen von Daten / Optimierung
 - Analyse / Interpretation

0.1 Hardware

Diese Vorlesung beschäftigt sich nicht mit Hardware an sich, aber wir müssen abschätzen, ob ein Problem numerisch lösbar ist!

Beispiel: Wie weit kann ein Rechner zählen?

$$S(N) = \sum_{i=1}^N x_i \quad \text{beispielsweise mit: } x_i = 1$$

1. **Rechenleistung:** typisch 10 GFLOP/S ('Giga Floating Point Operations Per Second', Gleitkommazahlen Operationen)

Zum Beispiel Additionen:

Bei $N = 10^{10}$ pro Sekunde

\Rightarrow Für die Zahl der Atome ($N = 10^{23}$) dann $10^{13}s \approx 3 \cdot 10^5 a$

Hauptspeicher	CPU	Festplatte
<ul style="list-style-type: none"> • klein • schnell • (Daten der laufenden Programme) 	<ul style="list-style-type: none"> • rechnet 	<ul style="list-style-type: none"> • langsam • groß • (permanente Datenhaltung, 'Ergebnisse')

2. Speicherbedarf:

'Trivialmodell' eines Rechners:

Informationseinheit:

$1\text{Byte} \hat{=} 1 \text{ Zeichen (z.B. einer Tastatur)}$

$1k\text{Byte} \hat{=} 1 \text{ Seite Text (z.B. 50 Zeilen, 20 Seiten)}$

Typisch beim Programmieren ist die Gleitkommazahl ('double' in C):

$\text{double} \hat{=} 8$

$\Rightarrow 10^{10} \text{ Zahlen} \approx 10^{11} \text{ Byte} \approx 100 \text{ GB}$

Typischer **Hauptspeicher** (bei uns 16 GB) wäre im Bruchteil einer Sekunde voll. Die Zahlen, die der Rechner in einer Sekunde verarbeitet *passen nicht* in den Hauptspeicher, falls Zwischenergebnisse gespeichert werden (ist aber auch nicht nötig). Eine typische **Festplatte** fasst 500 GB. Hier passen die Daten drauf.

3. Präzision:

	Integer (ohne Komma)	Double (mit Komma)
Wertebereich (min/max)	$\pm 2147\ 483\ 647 \approx 2 \cdot 10^9$	$\pm 2 \cdot 10^{308}$
Genauigkeit	1	$2 \cdot 10^{-16} \hat{=} 17 \text{ Stellen}$

Vorsicht - der Computer nähert/rendert!

- Der Wertebereich vom Integer wird nach 0,2s verlassen
- Der Wertebereich vom Double wird nach $2 \cdot 10^6 s \hat{=} 23d$ verlassen.

Beispiel: (Addieren) Wo sind die Grenzen?

$$\sum_{i=1}^N 1$$

- Wenn alle Partialsummen in ein Feld aufgeschrieben werden, läuft der Hauptspeicher nach spätestens 16/100s über.
- nach 0,2s reicht Integer Wertebereich nicht mehr

- (c) Nach $2 \cdot 10^6 s \hat{=} 23d$ reicht Double Präzision nicht
(Beispielsweise 17 Stellen: 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 + 1 obwohl $10^{18} < 2 \cdot 10^{308}$)

Beispiel: (Addition von Double)

5 signifikante Stellen - Berechnung von $10^9 + 10^4$:

$$\begin{aligned} \text{Exakt:} &= 1 \cdot 10^9 + 0,00001 \cdot 10^9 = 1,00001 \cdot 10^9 \\ \text{Rechner:} &= 1,0000 \cdot 10^9 + 0,0000... \cdot 10^9 = 1 \cdot 10^9 \end{aligned}$$

Bemerkung: \Rightarrow 1. Kommutativgesetz der Addition gilt nicht numerisch!

Denn:

$$1 \cdot 10^9 + \underbrace{0,000001 \cdot 10^9 + \dots}_{10^5} = 1 \cdot 10^9$$

während

$$\underbrace{0,00001 \cdot 10^9 + \dots}_{10^5} + 1 \cdot 10^9 = 1,0001 \cdot 10^9$$

\Rightarrow Regel für den Programmierer: Bei langen Zahlenreihen erst die kleinen addieren!

1 Stochastische Physik

1.1 Mikrozustände, Phasenraum und Entropie

Die **Gesamtheit (Ensemble)** ist eine Menge von Mikrozuständen, die einen Makrozustand repräsentieren (Zeit/Systemabhängig). Der **Mikrozustand** eines Systems wird durch generalisierte Koordinaten q_i und Impulse p_i mit $i = \{1, \dots, 3N\}$ beschrieben.

\rightarrow $6N$ -dimensionaler Phasenraum. Ein Punkt im Phasenraum ist ein Mikrozustand, Dynamik führt auf eine Bahn (*Phasenraumtrajektorie*)

Die **Hamiltonfunktion** $H(q, p)$ entspricht der Gesamtenergie des Systems. **Energieerhaltung:** Im abgeschlossenen System ist die Gesamtenergie konstant mit $U = H(q(t), p(t)) = \text{const.}$ (*innere Energie*).

Die stochastische Beschreibung ist zurückzuführen auf die **Wahrscheinlichkeitsverteilung** $\rho(p, q)^1$ mit der Wahrscheinlichkeit $\rho(q, p) dq^{3N} dp^{3N} = \prod_{i=1}^N dq_i dp_i =: d\Gamma$ die Mikrozustände im Phasenraumelement $dq^{3N} dp^{3N}$ des Systems zu finden. Die Normierung verlangt:

$$1 = \int \rho(q, p) d\Gamma \quad (\text{mit Phasenraumvolumen } d\Gamma) \quad (1)$$

Das Phasenraumintegral wird also etwas anders definiert:

1. Faktor $\frac{1}{h^{3N}}$ wird eingeführt, damit ρ dimensionslos ist. Mit dem PLANCKschen Wirkungsquantum h und macht Sinn wegen $\Delta q \Delta p \approx h$ (kleinstmögliches Phasenraumelement)

¹besser: eine Wahrscheinlichkeitsdichte

2. Bislang gehen wir davon aus, dass die Teilchen ununterscheidbar sind (durchnummierbar). Bei unterscheidbaren Teilchen wäre das gleiche Zustände! Deswegen muss zusätzlich durch die Zahl der Vertauschungen ($N!$) dividiert werden! (GIBBSONscher Korrelationsfaktor)

$$1 = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \rho(q, p) d\Gamma \quad (2)$$

Ohne diese Korrektur kommt man zum GIBBSchen Paradoxon. Der **thermische Mittelwert** $A(q, p)$ einer beliebigen Größe ist damit

$$\langle A \rangle = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \rho(q, p) A(q, p) d\Gamma \quad (3)$$

Dieser ist Numerisch nicht lösbar, da für 10 Teilchen bereits 10^{60} Rechenoperationen nötig wären!

Die **Entropie** definieren wir analog zur Informationstheorie über

$$S = -\langle k_B \ln(\rho) \rangle = -\frac{k_B}{h^{3N} N!} \int \rho \ln(\rho) d\Gamma \quad (4)$$

Bedeutung der Entropie:

- Informationsgehalt und Ungewissheit (*Informationstheorie*);
- thermisches Mittel, 'Unordnung' (*Physik*)

Beispiel: (gezinkter Münzwurf)

Es sei $p(Kopf) = p \neq p(Zahl) = q$ und $1 = p + q$.

$$\begin{aligned} \Rightarrow S &= -k_B \sum_{\text{Kopf, Zahl}} \rho \ln(\rho) = -k_B(p \ln(p) + q \ln(q)) \\ &\quad \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{\text{Integral wird Summe}} \\ &= -k_B(p \ln(p) + (1-p) \ln(1-p)) \end{aligned}$$

Wir werfen N-mal:

$$\left. \begin{array}{l} p = 0 : Z Z Z Z Z Z Z \dots \\ p = 1 : K K K K K K \dots \end{array} \right\} \text{'Unordnung' } S = 0$$

$$p = 0.5 : K K Z K Z \dots \} \text{hier ist } S \text{ maximal}$$

2 Monte Carlo Verfahren

2.1 TIDIIII

2.2 Monte Carlo Integration

Betrachten Integral

$$I = \int_a^b f(x) dx \quad (5)$$

Konventionelle numerische Methode: Zerlegung in Intervalle Δx :

$$I_n = \sum_{\nu=1}^n f(x_\nu), \text{ Rechteckregel, für } n \rightarrow \infty \quad (6)$$

$\Rightarrow I_N \rightarrow I$ (falls integrierbar).

Besser ist die Trapezregel, Simpson, Konvergenz verschieden

Verallgemeinerung auf höhere Dimensionen:

d-dimensional, n Stützstellen pro Achse $\Rightarrow n^d$ Hypercubi der Größe $(\Delta x)^d$ und damit $\Rightarrow n^d$ Terme summieren Beispiel: Phasenraumintegral: 3TL, Freiheitsgrade \vec{r}, \vec{p}

$$\int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 d^3\vec{r}_3 d^3\vec{p}_1 d^3\vec{p}_2 d^3\vec{p}_3 \dots \quad (7)$$

ist 118 dimensional mit $n = 100, d = 18 \Rightarrow n^d = 100^{18} = 10^{36}$. Bei 10^{10} FLOPS \Rightarrow Summation dauert $10^{36}/10^{10} = 10^{26}s$ (Vergleich: alter des Universums ist $10^{19}s$.) Wir brauchen also andere Methoden der Statistik:

Betrachten wieder

$$I = \int_a^b f(x) dx \quad (8)$$

mit x_1, \dots, x_N seine N gleichverteilte Zufallszahlen über $[a, b]$

N_ν sei Anzahl der x_i im ν ten Teilintervall dann gilt

$$n \cdot \Delta x = b - a \quad (9)$$

$$\Rightarrow \frac{\bar{N}_\nu}{N} = \frac{1}{n} = \frac{\Delta x}{b - a} \quad (10)$$

$$\Rightarrow I = \int_a^b f(x) dx \approx \sum_{\nu=1}^n (b - a) \frac{\bar{N}_\nu}{N} f(x_0) \quad (11)$$

$$= \frac{b - a}{N} \sum_{\nu=1}^n \underbrace{\bar{N}_\nu f(x_0)}_{(*)} \quad (12)$$

mit $* \approx \sum_{x_j \leftarrow \square_\nu} f(x_j)$. Dies gilt auch in höheren Dimensionen:

$$I \approx \frac{v_\nu}{N} \sum_{i=1}^N f(\vec{x}_i) \quad (13)$$

Mittelwert der Funktionswerte an zufälligen Stützstellen \vec{x}_i . **Fehler:** $\{x_1, x_2, \dots, x_N\}$ sei spezielle Folge von Zufallszahlen mit I_1 als Resultat. Andere Folge erzeugt $I_2, \dots \Rightarrow$ Es gibt eine Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(I)$ betrachte deswegen unendliche (exaktes Resultat, aber wie groß ist dann die Schankung) viele Ketten von Zufallszahlen der Länge N : $\Rightarrow P(I)dI$ wäre dann die Wahrscheinlichkeit, dass I im Intervall I liegt.

$$\langle I \rangle = \int dI P(I) I \quad \text{mit } I = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i) = I(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad (14)$$

$$= \int dx_1, \dots, dx_N \rho(x_1) \dots \rho(x_N) \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i) \quad (15)$$

$$= \int dx f(x), \quad (16)$$

unendlich viele Folgen von UZ gemittelt das exakte Ergebnis geben.

Fehler:

$$(I - \langle I \rangle)^2 = \langle I^2 \rangle - \langle I \rangle^2 \quad (17)$$

$$= \left\langle \frac{1}{N^2} \left(\sum_{i=1}^N f(x_i) \right)^2 \right\rangle - \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i) \right\rangle^2 \quad (18)$$

$$= \frac{1}{N^2} \sum_{i,j=1}^N \langle f(x_i) f(x_j) \rangle - \frac{1}{N^2} \sum_{i,j=1}^N \langle f(x_i) \rangle \langle f(x_j) \rangle \quad (19)$$

$$= \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \langle f(x_i)^2 \rangle - \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \langle f(x_i) \rangle^2 + O \text{ weil} \quad (20)$$

$$\langle f(x_i) f(x_j) \rangle = \langle f(x_i) \rangle \langle f(x_j) \rangle \text{ für } i \neq j \quad (21)$$

benutze

$$\int dx_1 dx_2 \rho(x_1) \rho(x_2) f(x_1) f(x_2) \quad (22)$$

$$= \int dx_1 \rho(x_1) f(x_1) \underbrace{\int dx_2 \rho(x_2)}_{=1} \cdot \int dx_2 \rho(x_2) f(x_2) \cdot \underbrace{\int dx_1 \rho(x_1)}_{=1} \quad (23)$$

$$\Rightarrow \langle \Delta I \rangle^2 = \frac{1}{N} (\langle f(x)^2 \rangle - \langle f(x) \rangle^2) \quad (24)$$

Diskussion:

1)

$$\Delta I \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (25)$$

Zum Vergleich: Trapezregel. Fehler $\propto h^2$, N Rechenschritte: $h \propto N^{-\frac{1}{d}}$ in d Dimensionen. $\Rightarrow \Delta I \propto N^{-\frac{2}{d}} \Rightarrow$ für $d < 4$ ist Monte Carlo 'besser'.

2) $I \rightarrow \langle I \rangle$ für $N \rightarrow \infty$. Ein ∞ -lange Kette führt zum exakten Resultat (selbstmittelnd)

3) Verfahren gut, wenn f konstant.

4) Fehler lässt sich bei der Integration berechnen.

Beispiel: Volumen einer D-Dimensionalen Einheitskugel.

2D:

$$f(x, y) = \begin{cases} 1 & x^2 + y^2 < 1 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (26)$$

$$I = \int_0^1 dx \int_{-1}^1 dy 1 = \int_{-1}^1 dx \int_{-1}^1 dy f(x, y) \approx \frac{4}{N} \sum_{i=0}^N f(x_i, y_i) \quad (27)$$

Zeige Programm: Volumen für hohe dimension verschwindet: Eindimensionale Betrachtung: Intervall geht exakt von $[-1, 1]$, bei einem Kreis in $[-1, 1] \times [-1, 1]$ fallen schon die Ecken weg. Das Volumen auf den Einheitsradius ist nicht mehr ganz so groß. Bei drei Dimensionen fallen schon die 8 Ecken weg...daher nimmt das relative Volumen ab für große Dimensionen. Wie kann man das Verfahren verbessern?

2.2.1 Verbesserung

:

$$(\Delta I)^2 = \frac{1}{N} \underbrace{(\langle f^2(x) \rangle - \langle f(x) \rangle^2)}_{\text{Schwankungsbreite der Fkt}} \quad (28)$$

Idee: Transformation, so dass der Integrand $\approx \text{const}$, dafür aber Zufallszahl nicht gleichverteilt.

$$I = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{f(y_i)}{w(y_i)} \quad (29)$$

wobei y_i eine Folge von ZZ mit Verteilung $w(y)$ mit $w(y) > 0$, $\int w(y) dy = 1$. Beweis:

$$\langle I \rangle = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{f(y_i)}{w(y_i)} \right\rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left\langle \frac{f(y_i)}{w(y_i)} \right\rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \int dy_i w(y_i) \frac{f(y_i)}{w(y_i)} = \int dx f(x) \quad (30)$$

Fehler:

$$I = \frac{1}{\sqrt{N}} \sqrt{\left\langle \left(\frac{f}{w} \right)^2 \right\rangle - \left\langle \frac{f}{w} \right\rangle^2} \quad (31)$$

\Rightarrow für kleine Felder: w so wählen, dass $\frac{f}{w} \approx \text{const}$. Man muss allerdings w integrieren können.

\Rightarrow Mann nennt dieses Verfahren: **Importance sampling**, weil 'wichtige' Werte von $f(x)$ in der ursprünglichen Funktion häufiger vorkommen, gegensätzlich zu **simple sampling** \rightarrow die Wurzel N im Fehler ist geblieben. Leider konnten wir die Konvergenz dadurch nicht verstärken. Neues Problem hierbei ist jetzt:

2.3 Zufallszahlen einer vorgegebenen Verteilung

Problem: Zufallszahlen x_i aus Intervall berechnen mit einer Verteilung $\rho(x)$ mit $\rho(x) > 0$, $\int_0^1 dy \rho(x) = 1$.

a) Rejection-Method nach von Neumann

betrachte Paar von Zufallszahlen, $x_i \in [0, 1]$, $y_i \in [0, b]$ mit $b = \text{Max}[\rho(x)]$.

\rightarrow wenn $y_i < \rho(x_i) \Rightarrow x_i$ wird akzeptiert mit $\xi_i = x_i$

\rightarrow wenn $y_i > \rho(x_i) \Rightarrow x_i$ wird nicht akzeptiert.

\Rightarrow Folge von Zufallszahlen ξ_i . Zahl der $\xi_i \in \Delta x$ ist proportional zur Fläche $\rho(x) \Delta x$ und damit proportional zu $\rho(x)$.

Problem: viele Züge notwendig, wenn selten akzeptiert wird.

Schlecht wäre zum Beispiel: die Betrags-Exponentialfunktion

Gut wäre dafür aber: Vektoren mit (oder auf) Einheitskreis

b) Transformationsmethode

betrachte monotone Funktion. Dabei seien wieder x_i gleichverteilte Zufallsvariablen aus $x_i \in [0, 1]$ und $y_i = f(x_i)$. Wie sind die verteilt? (Dafür muss man die Wahrscheinlichkeiten umrechnen. In ein Δx fallen irgendwelche Zufallsvariablen rein und werden auf Δy abgebildet, das ja kleiner sein kann. Die dichte in Δy sowie Δx kann also verschieden sein.)

N Zufallszahlen, $\Rightarrow N \cdot \Delta x$ fallen in das Intervall Δx . Die entsprechenden abgebildeten Zufallszahlen $y_i = f(x_i)$ fallen in Δy .

\Rightarrow Änderung der Punktdichte $\rho(y)\Delta y = \Delta x$. Im limes $\Delta x \rightarrow 0$ mit

$$\rho(y) = \frac{dx}{dy}$$

soll vorgegeben werden

$$\Rightarrow \int_0^x dx' = \int \rho(y) dy \Rightarrow x(y) = \int \rho(y) dy = f^{-1}(y) \quad (32)$$

$$\Rightarrow f(x) = \left(\int \rho(y) dy \right)^{-1} \quad (33)$$

$$\Rightarrow f(x_i) = y_i \text{ sind gesuchte ZZ} \quad (34)$$

also: $\rho(y)$ gegebene Verteilung muss man 1) Integrieren 2) Invertieren

Beispiel:

$$\rho(y) = \begin{cases} e^{-y} & \text{für } y \geq 0 \\ 0 & \text{für } y < 0. \end{cases} \quad (35)$$

1.

$$\int_0^y dy' \rho(y') = 1 - e^{-y} = x(y)$$

2. Umkehrfunktion:

$$y = -\ln(1 - x) = f(x)$$

\Rightarrow ziehe gleichverteilte Zufallszahl $x_i \in [0, 1]$ (nicht die 1 selber!)

$\Rightarrow y_i = -\ln(1 - x_i)$ sind exponentiell verteilte Zufallszahlen $\in [0, \infty]$.

Nachteil: (Der Computer ist nicht so schnell beim logarithmieren...deswegen ist die rejection Methode diesbezüglich interessanter.) Man muss aber vor allem die gewünschte Verteilung $\rho(y)$ erst integrieren und dann invertieren können. Dies geht beispielsweise nicht bei:

c) Gauß-Verteilung

$$\rho(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}$$

denn sie ist nicht analytisch bestimmt integrierbar. Dafür gibt es einen Trick:

Trick: betrachte eine zweidimensionale Verteilung:

$$p(x_1, x_2) = \frac{1}{2\pi\sigma^2} e^{-\frac{x_1^2 + x_2^2}{2\sigma^2}}$$

Zahl der Punkte im Intervall dx_1, dx_2 ist:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\pi\sigma^2} e^{-\frac{x_1^2 + x_2^2}{2\sigma^2}} dx_1 dx_2 &= \frac{1}{2\pi\sigma^2} e^{-\frac{r^2}{2\sigma^2}} r dr d\phi \quad \text{subst: } u = \frac{r^2}{2\sigma^2} \\ &= \frac{1}{2\pi} e^{-u} du d\phi \end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned} x_1 &= r \cos(\phi) = \sigma \sqrt{2u} \cos(\phi) \\ x_2 &= r \sin(\phi) = \sigma \sqrt{2u} \sin(\phi) \end{aligned}$$

\Rightarrow ziehe Zufallszahl ϕ_i aus $[0, 2\pi]$, y_i ist exp-verteilt aus $[0, \infty]$.

rechne x_1, x_2, \dots

praktisch:

$$\boxed{x_{2i} = \sigma \sqrt{-2\ln(1 - y_{2i})} \cos(2\pi y_{2i-1})} \quad \text{mit } y_i \text{ ZZ} \in [0, 1) \text{ gleichverteilt} \quad (36)$$

Beispiel: Wir nehmen das Integral

$$\int_0^{2\pi} x e^x dx \quad \underbrace{\quad}_{\text{analytisch}} \quad e^{2\pi}(2\pi - 1) + 1$$

Importance:

$$\begin{aligned} \rho(y) &= \frac{e^y}{e^{2\pi} - 1} \quad (\text{normiert}) \Rightarrow f(x) = \ln(\underbrace{(e^{2\pi} - 1)}_{\text{Norm.-Konst}} x + 1) \\ \Rightarrow I &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i (e^{2\pi} - 1) \end{aligned}$$

Importance sampling:

$$i = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{f(y_i)}{w(y_i)} \quad \text{mit } y_i : \text{ ZZ normalverteilt} \quad (37)$$

Beispiel:

$$\int_0^{2\pi} x e^x dx = e^{2\pi}(2\pi - 1) - 1 \quad (38)$$

$$w(y) = \frac{e^y}{e^{2\pi} - 1} \quad (39)$$

$$y = \ln((e^{2\pi} - 1)x + 1) \quad \text{mit } x \in [0, 1] \quad (40)$$

$$\Rightarrow I = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i (e^{2\pi} - 1) \quad (41)$$

2.4 Ising Modell

(Zweizustandsmodell: minimales Modell für ein reales system, jeder einzelne Freiheitsgrad hat nur zwei zustände, ist aber das erste Modell das einen Phasenübergang zeigt. Es ist im 2D Fall aber exakt lösbar und daher gut für uns.)

- Findet zahlreiche Anwendungen
 - einfach
 - exakte Lösungen im 1D,2D Fall

hier: Modell für Ferromagneten (Die Wechselwirkung ist im einfachsten Fall nur mit den nächsten Nachbart, idee: überlapp der wellenfunktion ist begrenzt exponentiell...)
 - Gitter aus Spins, im einfachsten Fall $S = \pm 1$, sodass beispielsweise S_i nur index $i = \{x, -\}$ hat.
 - Hamilton-Funktion $H = -\sum_{i=1}^N B S_i$ (Spin hier kein Drehimpuls sondern Spin, das minus kommt vom Drehimpuls des *Elektrons*. Es ist ein phänomenologisches klassisches Modell, also nicht wirklich ein quantenmechanisches Spin-1/2-Modell sonder im klassischen Limes (Limes Heisenbergmodell und gleichzeitig anisotropie gegen unendlich))
 - Hinzüglich einer Wechselwirkung: Austauschenergie J zwischen Spinpaaren. Am stärksten zwischen nächsten Nachbarn $H = -J \sum_{i,j=1 \text{ und } i,j \text{ NN}} S_i S_j - B \sum_{i=1}^N S_i$ (B gibt vor, welche ausrichtung energetisch günstiger ist. Beispiel: $\uparrow\uparrow, B : \uparrow$)
 - $J > 0 : \uparrow\uparrow$ günstig \rightarrow Ferromagneten
 - $J < 0 : \uparrow\downarrow$ günstig \rightarrow eventuell Antiferromagneten ($\uparrow\downarrow, \downarrow\uparrow$)
 - 1. Grundzustand (Kette): $E_0 = -J(N-1) - BN$. $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$
 - 2. Endliche Temperatur T : angeregte Zustände, z.B. $\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow$ (*erster angeregter Zustand*)
- Thermische Mittelwerte: Observable $\Omega : \langle \Omega \rangle = \sum_{\{\bar{S}\}} p(\bar{S}) \Omega(\bar{S})$ mit $\bar{S} : \text{Zustand}$, $\Omega(\bar{S}) : \text{Observable}$, $p(\bar{S}) : \text{Wahrscheinlichkeit von } \bar{S}$.
- kanonische Gesamtheit

$$p_{\bar{S}} = p(H(\bar{S})) = \frac{e^{-\beta H(\bar{S})}}{\sum_{\{\bar{S}\}} e^{-\beta H(\bar{S})}}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (42)$$

mit *Zustandssumme*

$$Z = \sum_{\{\bar{S}\}} e^{-\beta H(\bar{S})} \quad \text{und} \quad \langle \Omega \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\{\bar{S}\}} \Omega(\bar{S}) e^{-\beta H(\bar{S})} \quad (43)$$

(fürs kanonische Ensemble bestimmbar in obiger Form)

Beispiel ($N = 2$): Magnetisierung $\langle M \rangle = \frac{1}{Z} \sum M e^{-\beta H(S_1, S_2)}$ mit $M = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N S_i$.

2^N Zustände $\uparrow\uparrow \downarrow\uparrow \uparrow\downarrow \downarrow\downarrow$

$$Z = e^{-\beta(-J-2B)} + 2e^{-\beta J} + e^{-\beta(-J+2B)}$$

$$\langle M \rangle = \frac{1}{2} \frac{2e^{-\beta(-J-2B)} - 2e^{-\beta(-J+2B)}}{Z}$$

2.5 Monte Carlo Simulation

(Wir rechnen im kanonischen Ensemble die Zustandssumme aus.)

$$\langle M \rangle = \frac{\sum_{\bar{S}}^{2^N} M(\bar{S}) e^{-\beta H(\bar{S})}}{\sum_{\bar{S}}^{2^N} e^{-\beta H(\bar{S})}} \quad (44)$$

$$\underbrace{\approx}_{\text{simple sampling}} \frac{\sum_{\bar{S}}^k M(\bar{S}) e^{-\beta H(\bar{S})}}{\sum_{\bar{S}}^k e^{-\beta H(\bar{S})}} \text{ nicht alle } 2^N \text{ Zustände sondern } k \quad (45)$$

$$\underbrace{\approx}_{\text{importance sampling}} \frac{\sum_{\bar{S}}^k M(\bar{S}) e^{-\beta H(\bar{S})} \frac{1}{w(\bar{S})}}{\sum_{\bar{S}}^k e^{-\beta H(\bar{S})} \frac{1}{w(\bar{S})}} \quad (46)$$

wähle $w(\bar{S}) = e^{-\beta H(\bar{S})}$ und dann folgt

$$\boxed{\langle M \rangle = \frac{1}{K} \sum_{[\bar{S}]}^{(k)} M(\bar{S})} \quad (47)$$

\Rightarrow Problem: wir brauchen Zustände \bar{S} mit Wahrscheinlichkeit $w(\bar{S}) \propto e^{-\beta H(\bar{S})}$ (\Rightarrow Problematisch).
Wie bekommt man jetzt Konfigurationen mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeitsverteilung? Lösung: Metropolis-Algorithmus.

Beginne einen Markov-Prozess (Kette), (meint dass der nächste Zustand hängt nur von seinem Vorgänger ab, d.h. ein Zustand wird vom Vorgängerzustand erzeugt:) $\bar{S}_0 \rightarrow \bar{S}_1 \rightarrow \bar{S}_2$ beispielsweise $\uparrow\uparrow\uparrow \rightarrow \uparrow\downarrow\uparrow \rightarrow \uparrow\downarrow\downarrow$

1. \bar{S}_n sei ein Zustand
2. erzeuge Versuchszustand (trial state) \bar{S}_r durch *geeignete* Veränderung.
3. berechne:

$$r = \frac{w(\bar{S}_r)}{w(\bar{S}_n)} = e^{-\beta(H(\bar{S}_r) - H(\bar{S}_n))} \quad (48)$$

4. Fallunterscheidung:
 - $r > 1$: akzeptieren, $\bar{S}_{n+1} = \bar{S}_r$
 - $r \leq 1$: akzeptieren mit Wahrscheinlichkeit r
5. $\rightarrow 2$.

Implementierung: am Beispiel einer Spinkette $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$ (der letzte wechselwirkt mit dem ersten wieder...periodische Randbedingungen also)

1. Array von Spins $spins[N]$: $+1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 |$
2. Versuchsschritt: misst 'single spin flip' $S_i \rightarrow -S_i$: $+1 | -1 | +1 | +1 | +1 | +1 |$
3. $\Delta H = H(\bar{S}_r) - H(\bar{S}_n) = 2J(S_i S_{i-1} + S_i S_{i+1}) + 2B S_i \Rightarrow r = e^{-\Delta H/k_B T}$
4. if (rand()/Randmax < r) $S_r \rightarrow -S_i$

5. \rightarrow 2.

- Wenn alle Spins einmal abgefragt wurden: 1MCS (MonteCarloSchritte)
- Mittelung über viele MCS
- Zu Beginn der Simulationen ist der Markov Prozess nicht im Gleichgewicht (hängen vom Anfangszustand ab) \Rightarrow die ersten k MCS sollten nicht zur Mittlung herangezogen werden:

$$\langle M \rangle = \frac{1}{(K - k)} \sum_{i=k}^K M_i \text{ mit } M_i = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N S_j \quad (49)$$

Beweis: Metropolis erzeugt Konfiguration \bar{S} mit einer Wahrscheinlichkeitsverteilung von $w(\bar{S}) \propto e^{-\beta H(\bar{S})}$ (Wie betrachtet man denn nun statistische nicht gleichgewichtsprozesse so wie diesen Markov Prozess?)

- $w(\bar{S})$: Wahrscheinlichkeit im Zustand \bar{S} zu sein.
- Markov $\bar{S} \rightarrow \bar{S}'$ mit $p(\bar{S}, \bar{S}')$: Wahrscheinlichkeit, im Prozess von \bar{S} nach \bar{S}' zu wechseln

Aufgabe: p bestimmen, sodass $w(\bar{S})$ herauskommt

$$\begin{aligned} \Delta w(\bar{S}) &= - \sum_{\bar{S}'} w(\bar{S}) p(\bar{S} \rightarrow \bar{S}') \text{ (raus)} \\ &\quad + \sum_{\bar{S}'} w(\bar{S}') p(\bar{S}' \rightarrow \bar{S}) \text{ (rein)} \\ &\stackrel{!}{=} 0 \end{aligned}$$

Betrachte eine mögliche Lösung: jeder Summand = 0. ('detailed balance').

$$\Rightarrow w(\bar{S}) p(\bar{S} \rightarrow \bar{S}') - w(\bar{S}') p(\bar{S}' \rightarrow \bar{S}) = 0 \quad (50)$$

$$\Rightarrow \frac{p(\bar{S} \rightarrow \bar{S}')}{p(\bar{S}' \rightarrow \bar{S})} = \frac{w(\bar{S}')}{w(\bar{S})} = e^{-\beta(E(\bar{S}') - E(\bar{S}))} \quad (51)$$

1. Lösung:

$$p(\bar{S} \rightarrow \bar{S}') \begin{cases} e^{-\beta(E(\bar{S}') - E(\bar{S}))} & \text{für } \Delta E > 0 \\ 1 & \text{sonst} \end{cases} \quad (52)$$

2. Lösung:

$$\begin{aligned} p(\bar{S} \rightarrow \bar{S}') &= \frac{1}{1 + e^{\beta \Delta E}}, \text{ weil} \\ \frac{p(\bar{S} \rightarrow \bar{S}')}{p(\bar{S}' \rightarrow \bar{S})} &= \frac{1 + e^{-\beta \Delta E}}{1 + e^{\beta \Delta E}} = \frac{e^{-\beta \Delta E} (e^{\beta \Delta E} + 1)}{1 + e^{\beta \Delta E}} = e^{-\beta \Delta E} \end{aligned}$$

(Heat-bath algorithm)

2.6 Master Gleichung und Monte Carlo Dynamik

Zusammenhang mit irreversibler Dynamik.

betrachte System im nicht-Gleichgewicht, das equilibriert (irreversibel)

- Stellen uns vor, wir haben ∞ viele Kopien des Systems
- Berechne nun die zeitliche Änderung der Wahrscheinlichkeit $p_r(t)$ (Wahrscheinlichkeit, das System zur Zeit t im Zustand r zu finden)
- betrachte quantenmechanisches System im Kontakt mit einem Wärmebad

$$\bar{H}_{gesamt} = \underbrace{\bar{H}}_{\text{System}} + \underbrace{\bar{H}'}_{\text{Wärmebad}} + \underbrace{\bar{H}_i}_{\text{Wechselwirkung}} \quad (53)$$

- System sei im Zustand r , $\bar{H}\Psi_r = E_r\Psi_r$ mit Wahrscheinlichkeit $p_r(t)$.

Master Gleichung

$$\frac{dp_r}{dt} = \sum_s p_s \underbrace{w_{sr}}_{\text{Übergangsraten}} - p_r \underbrace{w_{rs}}_{\text{Übergangsraten}} \quad (54)$$

- Anwendung im Wärmebad

$$w_{rs} = \sum_{r',s'} p'_{r'} w_g(rr' \rightarrow ss') = \frac{1}{Z'} \sum_{r',s'} e^{-\beta E'_{r'}} w_g(rr' \rightarrow ss') \quad \text{Wärmebad ist kanonisch!} \quad (55)$$

$$w_{sr} = \frac{1}{Z'} \sum_{r',s'} e^{-\beta E'_{s'}} w_g(ss' \rightarrow rr') \quad (56)$$

- Energieerhaltung: $E'_{r'} + E_r = E'_{s'} + E_s$ (*)
- Symmetrie im Gesamtsystem $w_g(rr' \rightarrow ss') = w_g(ss' \rightarrow rr')(*)$

aus (*) einsetzen folgt

$$w_{sr} = \frac{1}{Z'} \sum_{r',s'} e^{\beta(E'_{r'} - E'_{s'})} e^{-\beta E'_{r'}} w_g(rr' \rightarrow ss') = w_{rs} e^{-\beta(E_r - E_s)} \quad (57)$$

$$\Rightarrow \frac{w_{sr}}{w_{rs}} = e^{-\beta(E_r - E_s)} \quad (58)$$

also: Irreversible Dynamik eines Systems in Kontakt mit einem Wärmebad wird beschrieben durch Master-Gleichung $\frac{dp_r}{dt} = \sum_s (p_s(t)w_{sr} - p_r(t)w_{rs})$ mit $\frac{w_{sr}}{w_{rs}} = e^{-\beta(E_r - E_s)}$. Diese Dynamik wird durch Metropolis Algorithmus (oder Heat Bath Algorithmus) simuliert.

Beachte:

- w_{sr} liegen nicht absolut fest. Mit w_{sr}, w_{rs} ist auch $\gamma(t)w_{sr}, \gamma(t)w_{rs}$ Lösung
 \Rightarrow Zeitskala ist nicht absolut festgelegt!
- w_{sr} ist nicht mikroskopisch bekannt (im Raum nicht festgelegt)

- Die Master Gleichung beschreibt *ausschließlich* irreversible Dynamiken!
- speziell für Ising Modell heißt diese Dynamik Glauber-Dynamik.

Beispiel: Glauber Dynamik für 2 Spins: $H = -JS_1S_2$ mit $S_{1,2} = \pm 1$ $2^2 = 4$ Zustände:
 $\uparrow\uparrow\uparrow$ $\uparrow\uparrow\downarrow$ $\downarrow\uparrow\uparrow$ $\downarrow\downarrow\downarrow$

$$\frac{dp_{++}}{dt} = \sum_s p_s w_{sr} - p_r w_{rs}$$

(Energie $++$ und $--$ sind genau gleich, da ja kein externes Feld angelegt ist. Nur interessant ist also der Übergang von $++$, $--$ zu $+-$, $-+$) \Rightarrow Annahme: Single spin flip und 'Metropolis' mit

$$w = \begin{cases} 1 & \Delta E < 0 \\ e^{-\frac{\Delta E}{kT}} & \Delta E > 0 \end{cases}$$

Es gibt

- $w_{++\rightarrow--} = w_{+-\rightarrow-+}$ etc...
- $w_{+-\rightarrow++} = w_{-+\rightarrow++} = 1$ etc...
- $w_{--\rightarrow-+} = w_{--\rightarrow+-} = w = e^{-\frac{2J}{k_B T}}$ etc...

$$\begin{aligned} \frac{dp_{++}}{dt} &= \sum_s p_s w_{s\rightarrow++} - p_{++} w_{++\rightarrow s} \\ &= p_{+-} w_{+-\rightarrow++} - p_{++} w_{++\rightarrow+-} + p_{-+} w_{-+\rightarrow++} - p_{++} w_{++\rightarrow-+} = p_{+-} + p_{-+} - 2p_{++}w \\ \frac{dp_{--}}{dt} &= p_{+-} + p_{-+} - 2p_{--}w \\ \frac{dp_{+-}}{dt} &= p_{++}w + p_{--}w - 2p_{+-} \\ \frac{dp_{-+}}{dt} &= p_{++}w + p_{--}w - 2p_{-+} \end{aligned}$$

\Rightarrow homogenes, lineares Gleichungssystem \Rightarrow Lösung für λ mit

$$\begin{vmatrix} -2w + \lambda & 0 & 1 & 1 \\ 0 & -2w + \lambda & 1 & 1 \\ w & w & -2w + \lambda & 0 \\ w & w & 0 & -2w + \lambda \end{vmatrix}$$

$$\Rightarrow \lambda_1 = 0, \lambda_2 = 2, \lambda_3 = 2w + 2, \lambda_4 = 2w$$

Wichtig: Kleinstes $\lambda > 0$ definiert die Relaxationszeit \Rightarrow für lange Zeiten: $p_s(t) \approx a_s + b_s e^{-\lambda_4 t} \approx a_s + b_s e^{-\frac{t}{\tau}}$ mit $\tau = \frac{1}{20} = \frac{e^{2J/k_B T}}{2}$

Magnetisierung: $M(t) = \sum_s p_s(t) M_s = 2(p_{++}(t) + p_{--}(t)) \approx M_0 e^{-\frac{t}{\tau}} + const$, wobei $const = 0$. (Formel gilt für $t \rightarrow \infty$)

Diskussion:

- τ hängt vom 'Algorithmus' ab
- $p(t)$ hängen von Dynamik ab (single spin flip oder nicht)

2.7 Phasenübergänge und Skalentheorie

- ideale Gase haben keine Wechselwirkung
- erst die Wechselwirkung zwischen Teilchen erklärt aber das Entstehen von Ordnung
- Ordnung entsteht häufig spontan durch PÜ, bei dem eine Symmetrie gebrochen wird.
- lösbares Modell: Ising-Modell:

Ordnungsparameter; $\lim_{B \rightarrow 0} \lim_{N \rightarrow \infty} M(B)$.

Analytisch: 2D, Quadratgitter:

$$J = - \sum_{i,j} \frac{J}{2} \sigma_i \sigma_j, \quad \sigma_i = \pm 1 \quad (59)$$

Onsager: innere Energie:

$$\frac{U}{N} = -J \coth\left(\frac{2J}{k_B T}\right) \left[1 + \frac{2}{\pi} \left(2 \tanh^2\left(\frac{2J}{k_B T}\right) - 1 \right) K_1(\kappa) \right] \quad \text{mit} \quad (60)$$

$$\kappa = \frac{2 \sinh\left(\frac{2J}{k_B T}\right)}{\cosh^2\left(\frac{2J}{k_B T}\right)}, \quad K_1(\kappa) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{\sqrt{1 - \kappa^2 \sinh^2(\Phi)}} d\Phi \quad (61)$$

U ist nicht analytisch bei einer Temperatur T_c mit $\sinh\left(\frac{2J}{k_B T_c}\right) = 1 \Rightarrow \cosh\left(\frac{2J}{k_B T_c}\right) = \sqrt{2} \Rightarrow 2 \tanh^2\left(\frac{2J}{k_B T_c}\right) = 1$ mit $k_B T_c = 2.269J$.

- spezifische Wärme $c(T \rightarrow T_c) \propto -\ln\left(\left|1 - \frac{T}{T_c}\right|\right)$
- Magnetisierung

$$m = \begin{cases} 0 & T > T_c \\ \sqrt[4]{1+x^2} \sqrt[3]{1-6x^2+x^4} & T < T_c \end{cases} \quad (62)$$

- PÜ (Phasenübergang) 2.Ordnung, Ordnungsparameter stetig, kritische Exponenten

kritische Exponenten beschreiben Verhalten in der Nähe des kritischen Punktes ($\epsilon = \frac{T-T_c}{T_c}, B) = (0, 0)$

spezifische Wärme: $c \propto \epsilon^{-\alpha}$

Suszeptibilität: $\chi \propto \epsilon^{-\gamma}$

Korrelationslänge: $\xi \propto \epsilon^{-\nu}$

Magnetisierung (OP)

$$m = \begin{cases} M \propto \epsilon^{-\beta} & T < T_c \\ M \propto |B|^{\frac{1}{\delta}} & T = T_c \end{cases} \quad (63)$$

genauer:

$$A(\epsilon) = \underbrace{A_0 + A_1\epsilon + A_2\epsilon + \dots}_{\text{analytisch}} + \underbrace{A_3\epsilon^{0.8}}_{\substack{\text{führend} \\ \text{nichtanalytisch} \\ \text{(kritisch)}}} + \underbrace{A_4\epsilon^{1.7}}_{\text{Korrekturen}}$$

wichtig: Universalität

Skalenhypothese: Freie Energie ist eine verallgemeinerte, homogene Funktion:

$$G(a^{x_1} B, a^{x_2} \epsilon) = a G(B, \epsilon) \quad (64)$$

für führenden nicht-analytischen Anteil.

'normal' wäre: $U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N)$

Beispiel: $f(x) = x^{0,5} \Rightarrow f(bx) = (bx)^{0,5} = b^{0,5} x^{0,5}$

$$b = a^2 \left[f(a^2 x) = a x^{0,5} = a f(x) \right]$$

'normal' f analytisch $\Rightarrow f(x) = f(0) + f'(0)x + \dots \Rightarrow \Delta f(x) = f(x) - f(0) = f'(0)x + \dots$

$$\Rightarrow \Delta f(ax) = f'(0)ax = a\Delta f(x) \quad (65)$$

Folgerungen: setze $a = |\epsilon|^{-1/x_2}$

$$\Rightarrow G \left(|\epsilon|^{-\frac{x_1}{x_2}} B, \underbrace{\frac{\epsilon}{|\epsilon|}}_{\pm 1} \right) = |\epsilon|^{\frac{-1}{x_2}} G(B, \epsilon) \quad (66)$$

Definition: Skalenfunktion:

$$f^\pm \left(\frac{B}{|\epsilon|^{\frac{x_1}{x_2}}} \right) = G \left(\epsilon^{\frac{-x_1}{x_2}} B, \pm 1 \right) \quad (67)$$

Skalenhypothese:

$$G(B, \epsilon) = |\epsilon|^{\frac{1}{x_2}} f^\pm \left(\frac{B}{|\epsilon|^{\frac{x_1}{x_2}}} \right) \quad (68)$$

$$G(B, \epsilon) = |B|^{\frac{1}{x_1}} g \left(\frac{\epsilon}{|B|^{\frac{x_2}{x_1}}} \right) \quad (69)$$

- Eigenschaften der Skalarfunktionen g, f : G soll am kritischen Punkt endlich bleiben $\Rightarrow f^\pm(0)$ und $g(0)$ bleiben endlich (und ihre Ableitungen) $\Rightarrow \alpha, \beta, \gamma, \delta$ lassen sich durch x_1, x_2 ausdrücken:

spezifische Wärme:

$$G(0, \epsilon) = |\epsilon|^{\frac{1}{x_2}} f^\pm(0), \quad B = 0 \quad (70)$$

$$\Rightarrow c \propto \frac{\partial^2 G}{\partial \epsilon^2} \propto |\epsilon|^{\frac{1}{x_2}-2} = |\epsilon|^{-\alpha}, \Rightarrow \alpha = 2 - \frac{1}{x_2} \quad (71)$$

spontane Magnetisierung:

$$M(0, \epsilon) \propto \frac{\partial G(B, \epsilon)}{\partial B} |\epsilon|^{\frac{1}{x_2}} f^\pm \left(\frac{B}{|\epsilon|^{\frac{x_1}{x_2}}} \right) \propto |\epsilon|^{\frac{1}{x_2}} \frac{1}{|\epsilon|^{\frac{x_1}{x_2}}} \propto |\epsilon|^\beta \Rightarrow \beta = \frac{1-x_1}{x_2} \quad (72)$$

Suszeptibilität:

$$\xi = \frac{\partial M}{\partial B} \Big|_{B \rightarrow 0} \propto |\epsilon|^{\frac{1}{x_2}} \frac{1}{|\epsilon|^{\frac{2x_1}{x_2}}} \Rightarrow \gamma = \frac{2x_1 - 1}{x_2} \quad (73)$$

Magnetisierung für $\epsilon = 0$:

$$M(B, \epsilon) = -\frac{\partial G}{\partial B} = -\frac{\partial}{\partial B} \left[|B|^{\frac{1}{x_1}} g \left(\frac{\epsilon}{|B|^{\frac{x_2}{x_1}}} \right) \right] \quad (74)$$

$$= -B^{\frac{1}{x_1}-1} g \left(\frac{\epsilon}{B^{\frac{x_2}{x_1}}} \right) - |B|^{\frac{1}{x_1}} \frac{x_2}{x_1} \frac{\epsilon}{|B|^{\frac{x_2}{x_1}+1}} g' \left(\frac{\epsilon}{|B|^{\frac{x_2}{x_1}}} \right) \quad (75)$$

$$= -B^{\frac{1}{x_1}-1} \left[g \left(\frac{\epsilon}{B^{\frac{x_2}{x_1}}} \right) - \frac{x_2}{x_1} \frac{\epsilon}{|B|^{\frac{x_2}{x_1}}} g' \left(\frac{\epsilon}{|B|^{\frac{x_2}{x_1}}} \right) \right] \quad (76)$$

$$\Rightarrow M(B, \epsilon) = B^{\frac{1}{\delta}} \tilde{g} \left(\frac{\epsilon}{B^{\frac{1}{\beta\delta}}} \right) \quad (77)$$

$$\frac{M(B, \epsilon)}{\underbrace{B^{\frac{1}{\delta}}}_{\text{Grösse hängt von einem Feld ab}}} = \tilde{g} \left(\frac{\epsilon}{\underbrace{B^{\frac{1}{\beta\delta}}}_{\text{hängt von zwei Feldern ab}}} \right) \quad (78)$$

vorher: $M = M(B, \epsilon)$

Crossover-Verhalten

Skalarverhalten:

$$G(B, \epsilon) = |\epsilon|^{\frac{1}{x_2}} f^{\pm} \left(\frac{B}{|\epsilon|^{\frac{x_1}{x_2}}} \right) \quad (79)$$

$$G(B, \epsilon) = |B|^{\frac{1}{x_1}} g \left(\frac{\epsilon}{B^{\frac{x_2}{x_1}}} \right), \quad B > 0 \quad (80)$$

$$\Rightarrow B = 0 : G(0, \epsilon) \propto |\epsilon|^{\frac{1}{x_2}} \propto |\epsilon|^{2-\alpha} \quad (81)$$

$$\Rightarrow B \neq 0 : \text{solange } \frac{B}{|\epsilon|^{\frac{x_1}{x_2}}} \ll 1 \Leftrightarrow B < |\epsilon|^{\frac{x_1}{x_2}} \quad (82)$$

$$\text{gleiches kritisches Verhalten wie bei } B = 0. \frac{B}{|\epsilon|^{\frac{x_1}{x_2}}} \approx 1 \quad (83)$$

ändert sich das Verhalten. \rightarrow 'Crossover' zu anderem (oder keinem) kritischen Verhalten.

crossover für $B \approx |\epsilon|^{\frac{x_1}{x_2}} = |\epsilon|^{\Phi}$

2.8 Finite size scaling

betrachten $\frac{1}{L}$ als Skalenfeld.

Ansatz: $G(B, \epsilon, \frac{1}{L}) = |\epsilon|^{2-\alpha} f \left(\frac{\frac{1}{L}}{|\epsilon|^{\Phi}} \right)$, Φ = Crossover erwarten, dass G nur von

dimensionalsten Größen abhängt:

$$\frac{\text{ff}}{\text{ff}} \quad (84)$$

- $L \gg \xi(T) \Rightarrow$ wie unendliches System
- $L \approx \xi(T)$ crossover $|\epsilon| \propto L^{-\frac{1}{\nu}}$
- $L \ll \xi(T)$ Singularitäten verschwinden

Beispiel: $B = 0$, spezifische Wärme: $c \propto \frac{\partial^2 G}{\partial \epsilon^2} \propto |\epsilon|^{-\alpha} f^{\pm} \left(\frac{1}{L|\epsilon|^{\nu}} \right) \propto L^{\frac{\alpha}{\nu}} (L^{\frac{1}{\nu}} |\epsilon|)^{-\alpha} f^{\pm}()$

$\Rightarrow \frac{c}{L^{\frac{\alpha}{\nu}}} = \tilde{f}(L^{\frac{1}{\nu}} \epsilon)$ und $c \propto L^{\frac{\alpha}{\nu}}$ bei T_c .

ohne Beweis: $L^{\frac{\beta}{\nu}} M(\epsilon, L) = f(L^{\frac{1}{\nu}} \epsilon)$

zu jedem \vec{S} mit $M(\vec{S})$ gibt es einen (bei $B = 0$) gleichwahrscheinlichen Zustand $\vec{S}' = -\vec{S}$ mit $M(\vec{S}') = -M(\vec{S})$.

\Rightarrow es ist $\langle M(T, B = 0) \rangle \geq 0$ (Statistisches Mittel \approx MC-Mittel)

Symmetriebruch nur für: $\langle M(T, B = 0) \rangle = \lim_{B \rightarrow 0} \lim_{N \rightarrow \infty} \langle M(T, B) \rangle$ auch experimentell beobachtbar: endliches System fluktuiert thermisch ($\pm M$), sodass im zeitmittel $M \rightarrow 0$
Superparamagnetismus

Zeitskala: $\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta E}{k_B T}}$

Energieverbrauch: $\Delta E(L^n)$ (n meint Dimension: Oberfläche, Volumen...)

\Rightarrow zeitabhängiger (Algorithmus-abhängige) Ordnungsparameterkurven.

besser: $M(T, B = 0) = \sqrt{\langle \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N S_i \right)^2 \rangle} = \sqrt{\langle S^2 \rangle}$

hiermit wird finite-size Analysis durchgeführt:

- innere Energie: $U = \langle H \rangle$
- spezifische Wärme: $c_v = \frac{1}{k_B T} (\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2)$
- Binder-Kummulante (4^{th} order cummulant) zur Bestimmung von T_c : $U_L = 1 - \frac{\langle S^4 \rangle}{3\langle S^2 \rangle^2}$ mit folgenden Eigenschaften:
 1. $T > T_c, L \gg \xi$: $U_L \rightarrow 0 \approx L^{-\alpha}$
 2. $T < T_c, L \gg \xi$: $U_L \rightarrow \frac{2}{3}$
 3. $L \ll \xi$: $U_L \rightarrow U^*, L, \epsilon$ unabhängiger Zahlenwert

2.9 Kontinuierliche Freiheitsgrade: 'x-y' und Heisenbergs-Modell

Heisenberg-Ferromagnet mit axialer Anisotropie:

$$H = -J \sum_{i,j} \vec{S}_i \vec{S}_j - K \sum_i S_{iz}^2, |\vec{S}| = 1 \quad (85)$$

Universalität: Kriterium hängt von Dimensionen des Ordnungsparameters ab:

1. $K = 0$: $S_i \cdot S_j$ isotrop \Rightarrow OP hat $n = 3$ Komponenten (m_x, m_y, m_z)
2. $K < 0$ Spins legen sich in $x - y$ -Ebene, OP hat 2 Komponenten

3. $K > 0$ Spins entlang z -Achse, OP hat 1 Komponente

- entlang der $K = 0$ -Linie anderes kritisches Verhalten (andere Exponenten) als für $K = 0$.
- für jedes endliche K ist man in Universalitätsklasse von Ising- oder 'x-y'-Modell.
- $K = 0$: Heisenberg

1. $x - y$ -Modell: 1 Spin

- ergodisch
- symmetrisch

2. Heisenberg-Modell

$$H = -\frac{J}{2} \sum_{i,j} \vec{S}_i \vec{S}_j - D \sum_i S_{iz}^2 - \vec{B} \sum_i \vec{S}_i, \quad |\vec{S}_i| = 1 \quad (86)$$

single spin flip algorithm: Phasenraum des einzelnen Spins ist Einheitskugeloberfläche

(a) gleichverteilt auf Einheitskugel

- rejection Methode:
 - ziehe 3 Zufallszahlen $\in [-1 : 1]$. z_x, z_y, z_z .
 - verwirfe die Wahl, wenn außerhalb der Einheitskugel. $\sqrt{z_x^2 + z_y^2 + z_z^2} > 1$.
 - sonst normieren:

$$TODO \quad (87)$$

- schnelle Methode, beruht auf 3 ZZ + Algebra. Relative Zahl der berücksichtigten Tripel ist $\frac{4}{3}\pi/2^3 = \frac{\pi}{6}$
- Kugelkoordinaten Flächenelement:

$$dF = \underbrace{r^2}_{=1} \sin(\Theta) d\Theta d\phi \quad (88)$$

Würden man gleichverteilte ZZ in Θ und ϕ nehmen, wären die Vektoren auf der Einheitskugeloberfläche nicht gleichverteilt, da $dF \propto \sin(\Theta)$

Aber: $\sin(\Theta) d\Theta = -d\cos(\Theta) = -dz$ mit $S_z = \cos(\Theta)$.

$\Rightarrow dF = -dS_z d\phi \Rightarrow$ man kann S_z und ϕ gleichverteilt aus $[-1 : 1]$ und $[0 : 2\pi)$ wählen. \Rightarrow

Nachteil: $\cos()$, $\sin()$ müssen gerechnet werden \rightarrow langsam!

(b) kleine Schritte um den alten Vektor \vec{S} innerhalb eines Kegels

- erzeuge Zufallsvektor \vec{S}_r mit maximalen Radius R.
- rechne

$$\vec{S}_r = \frac{\vec{S} + \vec{S}_r}{\sqrt{\vec{S}^2 + \vec{S}_r^2}} \quad (89)$$

- \vec{S}_r aus rejection Methode ohne Normierung

Diese Methode erzeugt kleine Schritte, sodass Energiebarrieren überwunden werden müssen \rightarrow Konsequenz für die Dynamik. Man kann maximale Schrittweite R berechnen um einen Monte Carlo Schritt zu eichen β to Zeitquantifizierung ('time quantified Monte Carlo')

2.10 Perkolation

- betrachte Gitter in d Dimensionen
- besetze Plätze (Verbindungen) mit Wahrscheinlichkeit p
- definiere Nachbarschaft, z.B via nächste Nachbarn (je nach fall vielleicht auch übernächste nachbarn bei dottierung einer Monolage beispielsweise...)
- Perkolation beschäftigt sich mit Clustern, d.h. besetzte, benachbarte Gitterplätze
- oberhalb der sogenannten Perkulationswahrscheinlichkeit (oder Perkulationsgrenze) p_c gibt es einen ∞ großen, perkolierenden Cluster. \Rightarrow wichtig für Leitfähigkeit,

		p_c	bond
2d	Quadrat	0.592	0.5
•	sc	0.312	0.249
3d	fcc	0.198	0.119
•	bcc	0.245	0.179

magnetische Ordnung

Definiere Korrelationsfunktion $g(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$: Wahrscheinlichkeit, dass \vec{r}_1 und \vec{r}_2 zum gleichen Cluster gehören.

Korrelationslänge:

$$\xi^2 = \frac{\sum_r r^2 g(r)}{\sum_r g(r)} \quad (90)$$

Definition ist vereinbar mit $g(r) \propto e^{-\frac{r}{\xi}}$, da

$$\frac{\int d^3r r^2 e^{-\frac{r}{\xi}}}{\int d^3r e^{-\frac{r}{\xi}}} = \frac{\int_0^\infty dr r^4 e^{-\frac{r}{\xi}}}{\int_0^\infty dr r^2 e^{-\frac{r}{\xi}}} = \frac{\xi^5 \int d^3r r^2 e^{-\frac{r}{\xi}}}{\xi^3 \int d^3r e^{-\frac{r}{\xi}}} \quad (91)$$

- $p > p_c$: Beitrag des ∞ -großen Clustern wird subtrahiert $\Rightarrow g(r)$ geht immer gegen Null
- $p \rightarrow p_c$: $\xi(p) \propto |p - p_c|^{-\nu}$ mit kritischem Exponenten ν .

Universalität: $\nu_{2d} = \frac{4}{3}$, $\nu_{3d} = 0.88$

Wir betrachten die Wahrscheinlichkeitsverteilung $D(s, p)$ für Cluster der Größe s :

$$D(s, p) = (1 - p)^2 p^s \quad (92)$$

$$= (1 - p)^2 e^{ln(p)s} = (1 - p)^2 e^{-|ln(p)|s} = (1 - p)^2 e^{-\frac{s}{\xi}} \quad (93)$$

mit Korrelationslänge $\xi = \frac{1}{|ln(p)|} = -\frac{1}{ln(p)}$ und mit $ln(p) = p - 1 = p - p_c$ wobei $p_c = 1$.

$\Rightarrow \xi(p \rightarrow p_c) = \frac{1}{p_c - p} = (p_c - p)^\nu$ mit dem kritischen Exponenten $\nu = 1$

In hpheren Dimensionen $D > 1$ nur numerische Verfahren möglich. numerisches Verfahren zur Clusteranalyse.

1. Rekursiv

- Schleife durch das Gitter
- 1.Besetzter Platz erhält Index 1
- Nachbarn werden besucht, falls besetzt nicht indiziert
- weiter zum nächsten Platz falls besetzt und falls nicht indiziert, dann Index 2...

2. schneller: Hoshen-Kopelman-Algorithmus

Cluster-Analyse erlaubt weitere Auswirkung der Verteilung $D(s, p)$.

- in der Nähe des kritischen Punktes p_c gilt $D(s, p_c) \propto s^{-\epsilon}$ mit einem kritischen Exponenten ϵ .
- weiter weg gilt $D(s, p) \propto e^{-\frac{s}{\xi}}$ mit $\xi(p) \propto |p_c - p|^{-\nu}$
- das perkulierende Cluster am kritischen Punkt ist ein Fraktal

Fraktal:

- gebrochene Dimension

$$s \propto \underbrace{r^{D_f}}_{\text{Gyrationsradius}} \quad \text{fraktale Dimension } D_f \quad (94)$$

- 'normal' wäre Fläche $F \propto r^2$ und Volumen $V \propto r^3$.
- D_f ist dabei kleiner als die einbettende Dimension (2, 3)
- Fraktale sind selbstähnlich

Beispiel: aus der Mathematik

allgemein: $\ln(as) = a^x \ln(s)$ mit $4 = 3^x \Rightarrow x = \frac{\ln(4)}{\ln(3)}$

setze: $a = \frac{1}{s} \Rightarrow \ln(1) = \left(\frac{1}{s}\right)^x \ln(s) \Rightarrow \ln(s) = \ln(1)s^x$

3 Molekulardynamiksimulationen

Es gibt 2 Klassen von Verfahren in der statistischen Physik

1. Monte Carlo (kanonische Gesamtheit)
2. Molekulardynamik (zunächst mikrokanonisch) Lösen Bewegungsgleichungen für viele Teilchen
 \Rightarrow brauchen Verfahren zur numerischen Lösung von DGL
Dynamische Systeme ist beispielsweise die Newtonsche Bewegungsgleichung

$$m\ddot{\mathbf{r}} = \mathbf{F}(\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}}, t) \quad (95)$$

mit der Bahn $\mathbf{r}(t)$. neue Variablen sind

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{r}} &= \mathbf{v} \\ \dot{\mathbf{v}} &= \frac{1}{m} \mathbf{F}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)\end{aligned}$$

sodass

$$\begin{pmatrix} \mathbf{r} \\ \mathbf{v} \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^6$$

Es handelt sich um 6 DGLn 1.Ordnung (siehe auch 'Hamilton Formalismus'). Es genügt eine DGL folgenden Typs zu studieren:

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}(\mathbf{x}, t) \text{ mit } x \in \mathbb{R}^n \text{ (Dynamisches System)} \quad (96)$$

3.1 Euler Verfahren

Eindimensional $\dot{x} = f(x, t)$.

Taylor:

$$x(t_0 + h) = x(t_0) + \dot{x}(t_0)h + \mathcal{O}(h^2) \quad (97)$$

$$= x(t_0) + f(x, t_0)h + \mathcal{O}(h^2) \quad (98)$$

Diskretisierung der Zeit:

$$t_n = t_0 + nh, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (99)$$

Euler:

$$\boxed{x_{n+1} = x_n + f(x_n, t_n)h + \mathcal{O}(h^2)} \quad (100)$$

Fehler des Einzelschritts $\propto h^2$. Für ein Intervall der Länge T benötigt man $N = \frac{T}{h}$ Schritte.

$$\boxed{\text{Gesamtfehler} \propto h^2 N \propto h} \quad (101)$$

Fehler oben heißt systematischer Fehler, er entsteht durch die Approximation. Verkleinern durch $h \rightarrow 0$. Geht das? Nein! Wegen Rundungsfehlern und eventueller Instabilitäten.

3.2 Stabilitätsanalyse

x_n : berechne Werte $x(t)$ mit Fehler ϵ_n :

$$\mathbf{x}_{n+1} + \epsilon_{n+1} = \mathbf{x}_n + \epsilon_n + f(\mathbf{x}_n + \epsilon_n, t_n)\Delta t := \mathbf{T}(\mathbf{x}_n + \epsilon_n) \quad (102)$$

entwickle T für kleines ϵ :

$$\mathbf{T}(\mathbf{x}_n + \epsilon_n) \approx \mathbf{T}(\mathbf{x}_n) + \underbrace{\frac{d\mathbf{T}}{d\mathbf{x}}}_{\text{Funktionalmatrix (Jacobi)}} \cdot \epsilon_n \quad (103)$$

$$\Rightarrow \epsilon_{n+1} = \frac{d\mathbf{T}}{d\mathbf{x}}|_{x_n} \epsilon \equiv \mathbb{G} \epsilon, \quad (104)$$

...wenn für alle Eigenwerte von \mathbb{G} , $|g_i| < 1$ gilt:

Beispiel 1:

$$\frac{dx}{dt} = -\lambda x \quad (\text{zum Beispiel radioaktiver Zerfall für } \lambda < 0) \quad (105)$$

Euler:

$$x_{n+1} = x_n(1 - \lambda\Delta t) = T(x_n) \quad (106)$$

$$\Rightarrow \epsilon_{n+1} = \frac{dT}{dx}|_{x_n} \epsilon_n = (1 - \lambda\Delta t) \epsilon_n \quad (107)$$

$$\Rightarrow |1 - \lambda\Delta t| < 1, \text{ für alle } \lambda < 0 \quad (108)$$

$$\Rightarrow \text{stabil!} \quad (109)$$

(instabil für $\lambda > 0$)

Beispiel 2:

$$\ddot{z} = -\omega^2 z \quad (\text{harmonischer Oszillator}) \quad (110)$$

$$\begin{cases} \dot{x}_1 = x_2 \\ \dot{x}_2 = -\omega^2 x_1 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x_1(n+1) = x_1(n) + x_2(n)\Delta t \\ x_2(n+1) = x_2(n) - \omega^2 x_1(n)\Delta t \end{cases} \Rightarrow \mathbb{G} = \begin{pmatrix} 1 & \Delta t \\ -\omega^2 \Delta t & 1 \end{pmatrix} \quad (111)$$

für Eigenwerte aus

$$\begin{vmatrix} 1 - g & \Delta t \\ -\omega^2 \Delta t & 1 - g \end{vmatrix} = 0 = (1 - g)^2 + \omega^2 \Delta t^2 \quad (112)$$

$$\Rightarrow g_{1,2} = 1 \pm i\omega t \quad (113)$$

$$\Rightarrow |g_{1,2}| = \sqrt{1 + \omega^2 \Delta t^2} > 1 \quad \forall \omega, \Delta t \quad (114)$$

$$\Rightarrow \text{immer instabil} \quad (115)$$

Anschaulich:

$$\dot{x} = f(x) = -\lambda x \Rightarrow x(t) = x_0 e^{-\lambda t} \quad (116)$$

Weitere Tests (numerisch):

- Energieerhaltung (oder Impuls, Drehimpuls)
- Rückwärtsintegration

3.3 Runge-Kutta Verfahren

besser: stabiler; schnellere Konvergenz

Warum schneller? \rightarrow CPU-Zeit \Leftrightarrow bessere Konvergenz.

Euler:

$$x(t_n + h) = x(t_n) + \dot{x}(t_n) \cdot h + \mathcal{O}(h^2) \quad (117)$$

$$x(t_n - h) = x(t_n) - \dot{x}(t_n) \cdot h + \mathcal{O}(h^2) \quad (118)$$

$$\Rightarrow x(t_n + h) - x(t_n - h) = 2h\dot{x}(t_n) + \mathcal{O}(h^3) \quad (119)$$

Lösung von $\dot{x} = f(x, t)$:

$$x_{n+1} = x_{n-1} + 2hf(x_n, t) + \mathcal{O}(h^3) \quad (120)$$

$$x_{n+2} = x_n + 2hf(x_{n+1}, t) + \mathcal{O}(h^3) \quad (121)$$

und nennt dies Bocksprung, Leop-Frog, Runge Kutta 1.Stufe...

noch besser: Runge-Kutta 2.Stufe:

$$x_{n+1} = x_{n-1} + 2hf(x_n, t_n) + \mathcal{O}(h^3) \quad (122)$$

$$\text{berechne } x_n \text{ aus Euler: } x_n = x_{n-1} + hf(x_{n-1}, t_{n-1}) + \mathcal{O}(h^2) \quad (123)$$

$$\text{umschreiben: } 2h = \bar{h} : \quad (124)$$

$$K = \frac{1}{2}\bar{h}f(x_n, t_n) \quad (125)$$

$$x_{n+1} = x_n + \bar{h}f(x_n + k, t_n + \frac{1}{2}\bar{h}) + \mathcal{O}(h^3) \quad (126)$$

$$t_{n+1} = t_n + \bar{h} \quad (127)$$

$$\text{Runge-Kutta 2.Stufe, Zwischenschrittverfahren} \quad (128)$$

Bsp:

$$\ddot{x} = f(x, t) \Rightarrow \begin{cases} \dot{x} = v \\ \dot{v} = f(x, v, t) \end{cases} \quad (129)$$

RKZ:

$$K_x = \frac{1}{2}hv_n \quad (130)$$

$$K_v = \frac{1}{2}hf(x_n, t) \quad (131)$$

$$x_{n+1} = x_n + (v_n + K_v)h \quad (132)$$

$$v_{n+1} = v_n + f(x_n + K_x, (v_n + K_v), t_n + \frac{1}{2}h)h \quad (133)$$

(ohne Beweis:) Runge Kutta 4.Stufe:

$$K_1 = hf(x_n, t_n) \quad (134)$$

$$K_2 = hf(x_n + \frac{1}{2}K_1, t_n + \frac{h}{2}) \quad (135)$$

$$K_3 = hf(x_n + \frac{1}{2}K_2, t_n + \frac{h}{2}) \quad (136)$$

$$K_4 = hf(x_n + K_3, t_n + h) \quad (137)$$

$$x_{n+1} = x_n + \frac{1}{6}(K_1 + 2K_2 + 2K_3 + K_4) \quad (138)$$

$$t_{n+1} = t_n + h + \mathcal{O}(h^5) \quad (139)$$

Prinzip:

$$\dot{x} = f(x, t) \quad (140)$$

$$x_{n+1} - x_n = \int_{t_n}^{t_n+h} dt f(x(t), t) \text{ allerdings ist } x(t) \text{ nicht bekannt} \quad (141)$$

3.4 Schrittweitenanpassung

- einfachste Vorgehensweise: feste Schrittweite h -Tests.
- unter Umständen ist aber eine Anpassung der Schrittweite besser. Anpassung durch Vergleich (z.B. von RK2 und RK4)

RK2:

$$x_{n+1} = x_n + K_2 + \mathcal{O}(h^3) \quad (142)$$

RK4:

$$x_{n+1} = x_n + \frac{1}{6}(K_1 + 2K_2 + 2K_3 + K_4) = x_n + K_2 + \underbrace{\frac{1}{6}(K_1 - 4K_2 + 2K_3 + K_4)}_{\delta} + \mathcal{O}(h^5) \quad (143)$$

δ ist ein Maß für den Fehler von RK2 und $\delta = \mathcal{O}(h^3)$. Definiere den relativen Fehler:

$$\left| \frac{\delta}{K_2} \right| = \mathcal{O}(h^2) \quad (144)$$

und versuchen diesen Fehler konstant zu halten.

$$\left| \frac{\delta}{K_2} \right| = ah^2 \stackrel{!}{=} \epsilon \quad (145)$$

wird vorgegeben durch Wahl von h . Verlange

$$ah_{neu} = \epsilon \Rightarrow h^2 = \frac{\epsilon}{a} = h^2 \frac{\epsilon}{\left| \frac{\delta}{K_2} \right|} \quad (146)$$

$$\Rightarrow h_{neu} = h \sqrt{\frac{\epsilon}{\left| \frac{\delta}{K_2} \right|}} \quad (147)$$

also:

- h vorgegeben

$$\rightarrow \epsilon = \left| \frac{\delta}{K_2} \right| \quad (148)$$

- immer wieder h neu berechnen aus $\left| \frac{\delta}{K_2} \right|$

GROSSER SCHNITT

3.5 whatever

3.6 Chaotische Systeme und fraktale Dimensionen

Beispiel: (Diffusion limited aggregation) DLA

- Simulation, z.B. d=2, Quadratgitter

3.7 Molekuldynamik im mikrokanonischen Ensemble

moderne Physik: Vielteilchensysteme speziell: klassische Teilchen (z.Bsp. Moleküle...daher auch die Namensgebung) → können durch Bewegungsgleichungen beschrieben werden

- (Intensive Wechselwirkungen) $\hat{=}$ MD-Simulationen
- Teilchen können innere Freiheitsgrade haben. Wird im einfachsten Fall vernachlässigt → Kugel mit Schwerpunktskoordinate \vec{r}_i :
- N Teilchen, die wechselwirken mit Potential $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$

$$\Rightarrow \text{Newton} \quad \boxed{m_i \ddot{\vec{r}}_i = -\text{grad}_{\vec{r}_i} V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)} \quad i = 1, \dots, N \quad (149)$$

$$\text{Anfangsbedingungen } \vec{r}_i^{(0)}, \dot{\vec{r}}_i^{(0)} \quad (150)$$

- ohne Dissipation erhalten diese MD Simulationen die Energie und Teilchenzahl \Rightarrow mikrokanonisches Ensemble innere Energie U durch Anfangsbed. vorgegeben
- Entropie $S(U, V, N)$ wird maximiert

Zwei Vorgehen:

1. Teilchen dicht gepackt, sie wechselwirken zu jeder Zeit \Rightarrow diskretisieren Zeit $t \rightarrow \Delta t$, lösen DGL zu jedem Zeitschritt (**Zeitgesteuerte MD Simulation**), zu englisch 'time step driven'.
2. Teilchen weit auseinander (im Verhältnis zur Reichweite der Wechselwirkung) \rightarrow die Teilchen fliegen frei auf endlichen Strecken \rightarrow zwischen Stößen wird die DGL analytisch gelöst nur für den Stoßprozess wird DGL numerisch gelöst \Rightarrow Ereignisgesteuerte Simulation ('event driven')

Zu 1) TD: populär ist der Verlet Algorithmus, den es in 2 Versionen gibt:

$$\vec{r}_i(t+h) = \vec{r}_i(t) + h\dot{\vec{r}}_i(t) + \frac{h^2}{2}\ddot{\vec{r}}_i(t) + \mathcal{O}(h^3) \quad (151)$$

$$\Rightarrow \vec{r}_i(t-h) = \vec{r}_i(t) - h\dot{\vec{r}}_i(t) + \frac{h^2}{2}\ddot{\vec{r}}_i(t) - \mathcal{O}(h^3) \quad (152)$$

$$\Rightarrow \boxed{\vec{r}_i(t+h) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t-h) + h^2\ddot{\vec{r}}_i(t) + \mathcal{O}(h^3)} \quad (153)$$

$$\text{mit } \ddot{\vec{r}}_i(t) = \frac{\vec{F}(\vec{r}_1(t), \dots, \vec{r}_N(t))}{m} \quad (154)$$

Anfangsbedingungen $\vec{r}_i(0), \dot{\vec{r}}_i(0) \xrightarrow{\text{Euler}} \vec{r}_i(h) = \vec{v}_i(0)h + \vec{r}_i(0)$ Dabei wird $\vec{r}_i(t+h)$ berechnet, ohne dass \vec{v}_i berechnet wird

zu 2) Geschwindigkeitsvariation: (häufiger)

$$\vec{r}(t+h) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)h + \frac{h^2}{2}\dot{\vec{v}}(t) + \mathcal{O}(h^3) \quad (155)$$

$$\dot{\vec{r}}(t+h) = \dot{\vec{r}}(t) + \ddot{\vec{r}}(t)h + \frac{h^2}{2}\ddot{\dot{\vec{r}}}(t) + \mathcal{O}(h^3) \quad (156)$$

und

$$h \vec{\ddot{r}}(t) = \vec{\ddot{r}}(t+h) - \vec{\ddot{r}}(t) + \mathcal{O}(h^2) \quad (157)$$

$$\Rightarrow \boxed{\vec{r}(t+h) = \vec{r}(t) + \frac{h}{2}(\vec{\dot{r}}(t) + \vec{\dot{r}}(t+h)) + \mathcal{O}(h^3)} \quad (158)$$

mit

$$\vec{\ddot{r}}(t) = \frac{\vec{F}(\vec{r}_1(t), \dots, \vec{r}_N(t))}{m}, \quad \vec{\ddot{r}}(t+h) = \frac{\vec{F}(\vec{r}_1(t+h), \dots, \vec{r}_N(t+h))}{m} \quad (159)$$

Anfangsbedingungen $\vec{r}_i(0), \vec{\dot{r}}_i(0) \Rightarrow \vec{F}(\vec{r}_1(0), \dots, \vec{r}_N(0))$

$$1. \text{ Schritt: } \vec{r}(t+h) \text{ aus } \vec{r}(t), \vec{\dot{r}}(t) \quad (160)$$

$$2. \text{ Schritt: } \vec{F}(\vec{r}_1(t+h), \dots, \vec{r}_N(t+h)) \quad (161)$$

$$3. \text{ Schritt: } \vec{\ddot{r}}(t+h) \text{ aus } \vec{r}(t), \vec{\dot{r}}(t+h), \vec{\dot{r}}(t) \quad (162)$$

wichtiges Kriterium für Güte eines Algorithmus:

Erhaltung der Energie: hier:

- Mittelwert stabil
- momentane Werte schwanken

Kräfte: zur Beschreibung eines Festkörpers: QM-Rechnung der Kräfte auf Atome (sog. ab-initio Rechnungen)

\Rightarrow Energie als Funktion der Atomposition

\Rightarrow Gitterstruktur, Gleichgewichtsabstände, Kräfte

für Gase, Flüssigkeiten gibt es das stark vereinfacht:

Lennard-Jones-Potential

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (163)$$

für neutrale Atome ohne innere Freiheitsgrade.

- kleine Abstände: Wellenfunktion zweier Atome überlappen, Pauli Prinzip verbreitet Annäherung (bei abgeschlossenen Schalen im gleichen Zustand) $\Rightarrow U \propto r^{-12}$ (gut für Edelgase)
- große Abstände: Van der Waals Kräfte durch Polarisation der Ladungsverteilung mit $U \propto -r^{-6}$.
- eventuell auch weitere Wechselwirkungen wie z.B. Coulomb...

Beispiel: N Teilchen mit Lennard-Jones Potential

- Anfangsbedingung: $\vec{v}_i(0) = 0, \vec{r}_i(0)$ äquidistant, Eindimensional (1D)

zu 2) ereignisgesteuerte Simulation $\vec{r}_i^{(0)}, \vec{v}_i^{(0)}$ seinen Koordinaten nach einem Stoß (oder Anfangsbedingung).

- Bilde alle $\frac{N(N-1)}{2}$ Abstände zwischen dem Teilchen $|\vec{r}_i(t) - \vec{r}_j(t)| > R_i + R_j \forall i, j \Rightarrow$ freier Flug (freier Flug: $\vec{r}_i(t) = \vec{r}^{(0)} + \vec{v}^{(0)}t$)
- Stoß, wenn für ein Paar (i, j) $|\vec{r}_i(t_s) - \vec{r}_j(t_s)| = R_i + R_j$ und $|\vec{r}_i(t_s) - \vec{r}_j(t_s)| > R_i + R_j \forall 0 < t < t_s$ und alle anderen i, j .

1. Berechnung der Stoßzeit (für gleiche Radien):

$$|\vec{r}_i^{(0)} - \vec{r}_j^{(0)}| > R_i + R_j + \left| \left(\vec{v}_i^{(0)} - \vec{v}_j^{(0)} \right) t_{s,ij} \right| = 2R \quad (164)$$

$$\Rightarrow (\Delta \vec{r}_{i,j})^2 + 2\Delta \vec{r}_{i,j} \Delta \vec{v}_{i,j} t_{s,ij} + (\Delta \vec{v}_{i,j})^2 t_{s,ij}^2 = 4R^2 \quad (165)$$

$$t_{s,ij} = \frac{1}{(\Delta \vec{v}_{i,j})^2} \left(-\Delta \vec{r}_{i,j} \Delta \vec{r}_{i,j} - \sqrt{(\Delta \vec{v}_{i,j} \Delta \vec{r}_{i,j})^2 - (\Delta \vec{r}_{i,j})^2 - 4R^2(\Delta \vec{v}_{i,j})^2} \right) \quad (166)$$

Stoßzeit $t_s = \min\{t_{s,ij} > 0\} \forall i, j$

2. Geschwindigkeitsänderung bei Stoß

- Impulsänderung $||\vec{r}_i - \vec{r}_j$
- Änderung von \vec{v}_i, \vec{v}_j folgt aus Energiesatz und Impulssatz (hier: gleiche Massen, harte Kugeln)

Impulssatz: $m(\vec{v}'_i - -\vec{v}_i) = -m(\vec{v}'_j - \vec{v}_j)$ mit $(v' \triangleq \text{nach Stoß})$

Energiesatz:

$$\frac{m}{2}(\vec{v}_i^2 + \vec{v}_j^2) = \frac{m}{2}(\vec{v}'_i^2 + \vec{v}'_j^2) \quad (167)$$

$$\text{mit } \vec{v}_i^2 - \vec{v}'_i^2 = \vec{v}_j^2 + \vec{v}'_j^2 (\vec{v}_i^2 - \vec{v}'_i^2)(\vec{v}_i^2 + \vec{v}'_i^2) = (\vec{v}_j^2 - \vec{v}'_j^2)(\vec{v}_j^2 + \vec{v}'_j^2) \quad (168)$$

$$\text{wegen Impulserhalt. } v_i + v'_i = v'_j + v_j \quad (169)$$

und weiterhin

$$\text{Impuls: } v'_i - v_i = v_j - v'_j = v_j - (v_i + v_i - v_j) = 2v_i - v_i - v'_i \quad (170)$$

$$\Rightarrow v'_i - v_i = v_j - v_i \quad (171)$$

$$\text{allgemein: } \boxed{\Delta \vec{v}_i = \vec{l}_{i,j}(\vec{r}_j - \vec{r}_i)\vec{l}_{i,j}} \quad (3D) \text{ mit } \vec{l}_{i,j} = \frac{\vec{r}_i - \vec{r}_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (172)$$

Manchmal ist auch eine Energiedissipation erwünscht:

$$\Rightarrow \Delta \vec{v}_i = \vec{l}_{i,j} \left[\vec{v}_j - \vec{v}_i \right] - \frac{Q}{m\Delta v_i} \vec{l}_{i,j} \quad (173)$$

typische Annahme: $Q \propto \Delta v_i^2$

$$\Rightarrow \frac{Q}{m} = \epsilon \Delta v_i^2 \Rightarrow v'_i = v_i + (v_j - v_i) - \epsilon \underbrace{\Delta v_i}_{= v_j - v_i} = \epsilon v_i + (1 - \epsilon)v_j \quad (174)$$

ϵ ist dabei ein Maß für die beim Stoß dissipative Energie.

Randbedingungen:

In Simulationen nur endliche Teilchenzahl N möglich.

Wünschenswert: $N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty$ (Außer bei Nanotechnologie)

Beispiel: N Teilchen auf einfach kubischem Gitter $N = 512 = 8^3$

\Rightarrow Oberfläche: $8 \cdot 8 \cdot 6 = 384$ Teilchen auf der Oberfläche (mehr als die Hälfte).

\Rightarrow Normal: 6 Nachbarn, auf Oberfläche < 6 Nachbarn.

\Rightarrow Problem sind die Oberflächen wegen geändertem Verhalten. (wegen der Nachbarn)

Lösungsansatz: Periodische Randbedingungen.

- Bewegung der Teilchen wird nur in *einer* Zelle berechnet
- Wechselwirkung wird (prinzipiell) als Summe der Wechselwirkungen mit allen Bildern genommen

Einfaches Beispiel: 1-dim, granulare Materie (geht auch in 2,3D)

komplizierter: langreichweitige Wechselwirkung Wechselwirkung:

- entweder abschneiden
- oder unendliche Reihe ausrechnen (Ewald Summation)

Ergebnis: Oberflächeneffekte verschwinden, aber System bleibt periodisch.

Beispiel: Event driven molekulardynamische Simulation, ($N = 10,1d, R = 0$) (links getrieben, rechts reflektiert $v \rightarrow -v$)

3.8 Stochastische Differentialgleichungen

Bislang:

- klassische Bewegungsgleichungen lösen \Rightarrow Molekulardynamik *ohne* Ankopplung an Wärmebad
- Ankopplung an Wärmebad (Mastergleichung) ohne Bewegungsgleichung

Jetzt: Versuchen Bewegungsgleichung zu erweitern, sodass Wärmebad beschrieben wird

- Wandstöße sorgen für zufällige Impulsübertragung
 \Rightarrow Bewegungsgleichung muss um einen *zufälligen* Beitrag erweitert werden:

$$\dot{x} = \underbrace{F(x(t))}_{\text{deterministisch}} + \underbrace{\eta(t)}_{\text{stochastisch}} \quad (175)$$

$$dx = f(x(t))dt + d\omega(t) \quad (176)$$

Beispiel: BROWN'sche Molekularbewegung (BROWN 1827, EINSTEIN 1905, SMOLUCHOWSKI 1906 \rightarrow FOKKER-PLANCK-Gleichung, LANGEVIN 1908) Folgen LANGEVIN Bewegungsgleichung für ein Teilchen auf einer Flüssigkeit. LANGEVIN Gleichung

$$\underbrace{\dot{v}}_{\text{NEWTON}} = \underbrace{-\frac{c}{m}v(t)}_{\text{STOKES'sche Reibung}} + \underbrace{\frac{1}{m}\eta(t)}_{\text{Rauschen}}, \quad \text{mit } c = 6\pi\nu a \quad (177)$$

(Bewegungsgleichung für ein Teilchen, da ja in Wirklichkeit Wechselwirkung mit anderen Teilchen..ohne Wechselwirkung hätte man gleich ganz viele Teilchen nehmen können)

Problem: Deterministischer Anteil gibt eine Lösung für eine Anfangsbedingung. Durch Rauschen wird Trajektorie 'zufällig'. \Rightarrow müssen ein Ensemble von Trajektorien betrachten. Eigenschaften des Rauschens $\eta(t)$

1. Mittelwert $\langle \eta \rangle = 0$

$$\int_t^{t+\Delta t} \eta(t') dt' \rightarrow \text{GAUSS-Verteilung. (Summe von Zufallsprozessen in } (t, t + \Delta t)) \quad (178)$$

2. Rauschen ist unkorreliert

$$\langle \eta(t_1), \eta(t_2) \rangle = \Gamma \delta(t_1 - t_2) \quad (179)$$

$$\langle \Delta \omega(t_2), \Delta \omega(t_2) \rangle = \left\langle \int_{t_1}^{t_1+\Delta t} \eta(t') dt' \int_{t_2}^{t_2+\Delta t} \eta(t'') dt'' \right\rangle = \Gamma \int_{t_2}^{t_2+\Delta t} \int_{t_1}^{t_1+\Delta t} dt' dt'' \delta(t' - t'') \quad (180)$$

$$= \Gamma \Delta t \delta_{t_1, t_2} \quad (181)$$

$$\langle \Delta \omega \rangle = \left\langle \int_t^{t+\Delta t} dt' \eta(t') \right\rangle = 0 \quad (182)$$

Deterministischer Anteil hat Lösung

$$v(t) = v_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad \tau = \frac{m}{c} \quad (183)$$

mit Rauschen: Berechnen Autokorrelationsfunktion:

$$v(t + \Delta t) - v(t) = -\frac{c}{m} v(t) \Delta t + \frac{1}{m} \int_t^{t+\Delta t} \eta(t') dt' \quad (184)$$

$$\underbrace{\langle v(0) \rangle}_{\text{einfach eine Konstante}} v(t + \Delta t) - \langle v(0) v(t) \rangle = -\frac{c}{m} \langle v(0) v(t) \rangle \Delta t + \frac{1}{m} \underbrace{\langle v(0) \int_t^{t+\Delta t} \eta(t') dt' \rangle}_{=0} \quad (185)$$

$$\Rightarrow \frac{d}{dt} \langle v(0) v(t) \rangle = \frac{\langle v(0) v(t + \Delta t) \rangle - \langle v(0) v(t) \rangle}{\Delta t} = -\frac{c}{m} \langle v(0) v(t) \rangle \quad (186)$$

$$\langle v(0) v(t) \rangle = \langle v(0)^2 \rangle e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (187)$$

Aus statistischer Mechanik

$$\left\langle \frac{m}{2} v^2 \right\rangle = \frac{k_B T}{2} \quad (188)$$

$$\Rightarrow \text{Autokorrelationsfunktion: } \langle v(t) v(t') \rangle = \frac{k_B T}{m} e^{-\frac{t-t'}{\tau}} \quad (189)$$

Betrachten $\tau \rightarrow 0$ (entspricht $m \rightarrow 0$), dann

$$\langle v(t) v(t') \rangle \approx \frac{2k_B T}{m} \tau \delta(t'_t) = \frac{2k_B T}{c} \delta(t'_t) \quad (190)$$

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{1}{c} \eta(t) \quad \text{mit } \langle \eta(t') \eta(t) \rangle = \Gamma \delta(t - t') \quad (191)$$

1.

$$\Gamma = c^2 \frac{2k_B T}{c} = 2k_B T c \quad (192)$$

2. lösen

$$\dot{x} = \frac{1}{c}\eta(t) \Rightarrow x(t) = x(0) + \int_0^t \frac{\eta(t')}{c} dt' \quad (193)$$

$$\langle x(t) \rangle = \langle x(0) \rangle = 0 \quad (194)$$

$$\langle (x(t) - x(0))^2 \rangle = \frac{1}{c^2} \int_0^t \int_0^t dt' dt'' \underbrace{\langle \eta(t') \eta(t'') \rangle}_{\Gamma \delta(t' - t'')} = \frac{2k_B T}{c^2} ct = \underbrace{2Dt}_{\text{EINSTEIN-Beziehung}} = \frac{2k_B T t}{c} \quad (195)$$

D ist die Diffusionskonstante mit

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\nu a} \quad \text{mit: Viskosität } \nu \text{ und Radius } a \quad (196)$$

Ausbreitung von *Random Walk* $\propto \sqrt{t} \Rightarrow$ Wiener Prozess

Random Walk: eines der einfachsten Modelle der Computersimulation

- 'Random Walker' startet auf Gitterpunkt
- bei jedem Zeitschritt: zufällige Bewegung auf Gitter
- einzelne Trajektorie zufällig \Rightarrow statistische Auswertung durch Mittelung über viele RW's

$$\begin{aligned} \langle x(t) \rangle &= \langle x(0) \rangle = x(0) \\ \langle x(t)^2 \rangle &= t \Rightarrow \sqrt{\langle x(t)^2 \rangle} \propto \sqrt{t} \end{aligned}$$

Ausbreitung der RW also $\propto \sqrt{t}$ in jeder Dimension \Rightarrow für Diffusion

Numerik stochastischer Differentialgleichungen (SDGL)

1. Additives Rauschen der Form

$$\dot{x} = f(x) + \eta(t) \quad (197)$$

$\eta(t)$: stochastischer Prozess und

$$\langle \eta(t) \rangle = 0, \quad \langle \eta(t), \eta(t') \rangle = \Gamma \delta(t - t') \forall t \quad (198)$$

Diskretisieren der Zeit $t_n = n\Delta t \forall n \in \mathcal{N}$

- ohne Rauschen

$$\underbrace{\int_t^{t+\Delta t} \dot{x} dt}_{x(t+\Delta t) - x(t)} = \underbrace{\int_t^{t+\Delta t} f(x(t')) dt'}_{f(x(t))\Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^2)} \quad (199)$$

$$x_{n+1} = x_n + f(x_n)\Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^2) \quad \text{'Euler Verfahren'} \quad (200)$$

lokaler Abbruchfehler ist von Ordnung $\mathcal{O}(\Delta t^2)$

- mit Rauschen

$$x_{n+1} = x_n + f(x_n)\Delta t + \Delta w(t_n) \text{ wobei } \Delta W(t_n) = \int_{t_n}^{t_n+\Delta t} \eta(t)dt \quad (201)$$

$$\langle \Delta w(t_n) \Delta w(t_{n'}) \rangle = \langle \int_{t_n}^{t_n+\Delta t} \int_{t_{n'}}^{t_{n'}+\Delta t} \eta(t_1) \eta(t_2) dt_1 dt_2 \rangle \quad (202)$$

$$= \int_{t_n}^{t_n+\Delta t} \int_{t_{n'}}^{t_{n'}+\Delta t} \Gamma \delta(t_1 - t_2) dt_1 dt_2 = \Gamma \int_{t_n}^{t_n+\Delta t} \delta_{nn'} dt_1 = \Gamma \Delta t \delta_{nn'} \quad (203)$$

→ weißes Rauschen mit $\Gamma \Delta t$, siehe (a)

→ stochastische Eigenschaften bleiben erhalten aber Δx wird erhöht um $\Delta x \propto \sqrt{\Delta t}$ in niedrigster Ordnung (statt Δt)

$$\Rightarrow f(x_n + \Delta x) \approx f(x_n) + \mathcal{O}(\Delta x) = f(x_n) + \mathcal{O}(\Delta t^{\frac{1}{2}}) \quad (204)$$

$$\Rightarrow \boxed{x_{n+1} = x_n + f(x_n)\Delta t + \Delta w(t_n) + \mathcal{O}(\Delta t^{\frac{3}{2}})} \quad (205)$$

→ mit Rauschen: andere Konvergenz

→ andere Breite des Rauschens für endliche Zeitschritte ($\Gamma \rightarrow \Gamma \Delta t$)

- Praktische Durchführung des EULER-MARUYAMA-Verfahrens

$$\dot{x} = \underbrace{f(t, x)}_{\text{det. Teil}} + g(t) \underbrace{\eta(t)}_{\substack{\text{Rauschen} \\ \text{stoch. Teil}}} \quad (206)$$

zusammen mit

$$\langle \eta(t) \rangle = 0, \quad \langle \eta(t) \eta(t') \rangle = \Gamma \delta(t - t') \quad (207)$$

$$\boxed{x_{n+1} = x_n + f(t_n, x_n)\Delta t + g(t_n)\Delta w} \quad (208)$$

$$\text{'EULER-MARUYAMA-Verfahren'} \quad (209)$$

wobei

$$P(\Delta w) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\mathcal{O}}} e^{-\frac{\Delta w^2}{2\mathcal{O}^2}}, \quad \mathcal{O}^2 = \Gamma \Delta t \quad (210)$$

$$\langle \Delta w \rangle = 0, \quad \langle \Delta w^2 \rangle = \Gamma \Delta t \quad (211)$$

Beachte: Gaußverteilung ist nicht notwendig um (207) zu erfüllen, aber hinreichend.

Beispiel: BROWN'sche Molekularbewegung

$$\Rightarrow z = \begin{pmatrix} x \\ \dot{x} \end{pmatrix} \Rightarrow \dot{z} = \begin{pmatrix} \dot{x} \\ \ddot{x} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} z_1 \\ -\frac{\gamma}{m} z_2 + \frac{1}{m} \eta(t) \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} Z_2 \\ \frac{-\gamma}{m} z_2 \end{pmatrix}}_{\text{det Teil}} + \underbrace{\begin{pmatrix} 0 \\ \frac{1}{m} \eta(t) \end{pmatrix}}_{\text{stoch}}$$

Beachte: *kein* Wiener Prozess, da endliche Masse die zur Beschleunigung für kurze Zeiten führt. → Abweichung von $\langle (x(t) - x(0))^2 \rangle = 2Dt$

2. Multiplikatives Rauschen der Form

$$\dot{x} = f(t, x) + g(t, x) \cdot \eta(t) \quad (212)$$

(a) Möglichkeit: Diskretisierung wie EULER

$$\Delta x = x(t + \Delta t) - x(t) = f(x)\Delta t + g(x)\Delta w + \mathcal{O}(\Delta t^{\frac{3}{2}}) \quad (213)$$

(b) Möglichkeit: HEUN-Verfahren (mit Parameter α)

$$\Delta x = \frac{\Delta t}{2} (f(x) + f(x + \alpha \Delta x)) + \frac{\Delta w}{2} (g(x) + g(x + \alpha \Delta x)) \quad (214)$$

$$f(x + \alpha \Delta x) = f(x) + f'(x)\alpha \Delta x + \mathcal{O}(\Delta x^2) \quad (215)$$

$$g(x + \alpha \Delta x) = g(x) + g'(x)\alpha \Delta x + \frac{1}{2}g''(x)(\alpha \Delta x)^2 + \mathcal{O}(\Delta x^3) \quad (216)$$

$$\Rightarrow \Delta x = f(x)\Delta t + \frac{1}{2}f'(x)\alpha \Delta x \Delta t + \mathcal{O}(\Delta x^2 \Delta t) \quad (217)$$

$$+ g(x)\Delta g + \frac{1}{2}g'(x)\alpha \Delta x \Delta w + \frac{\alpha^2}{4}g''(x) \underbrace{\Delta x^2 \Delta w}_{= \mathcal{O}(\Delta t^{\frac{3}{2}})} + \underbrace{\mathcal{O}(x^3)}_{\Delta t^{\frac{3}{2}}} \quad (218)$$

$$\text{mit: } \mathcal{O}(\Delta x) = \mathcal{O}(\Delta t^{\frac{1}{2}}) \quad (219)$$

$$\Rightarrow f(x)\Delta t + g(x)\Delta w + \frac{\alpha}{2}g'(x)g(x) \underbrace{\Delta w^2}_{\mathcal{O}(\Delta t)} + \mathcal{O}(\Delta t^{\frac{3}{2}}) \quad (220)$$

- (213) und (220) unterscheiden sich um einen Term der Ordnung Δt , global ist die Abweichung dann von Ordnung $\mathcal{O}(1)$.
- Spezialfall $\frac{\partial g}{\partial x} = 0$ (additives Rauschen) \Rightarrow (213) und (220) stimmen überein
- $\alpha = 0$ ergibt EULER, $\alpha = 1$ ergibt HEUN
- (213) approximierend SDGL nach Jtö
- (220) approximierend SDGL nach Stratonovisch

Numerik: $\alpha = 0$ (EULER) und $\alpha = 1$ (HEUN) unterscheiden sich um Term der Ordnung $\Delta t \Rightarrow$ verschiedene Ergebnisse.

Die Verfahren konvergieren zu verschiedenen Integralen.

$$\Rightarrow \text{Ito-Stratonovich-Dilemma} \begin{cases} \text{EULER} \rightarrow \text{ITO} \\ \text{HEUN} \rightarrow \text{STRATONOVICH} \end{cases} \quad (221)$$

Beispiel:

$$\dot{x} = \eta(t) \Rightarrow \langle x^2 \rangle = \langle x_0^2 \rangle + 2Dt \quad (222)$$

Transformation $y = x^2$:

$$\Rightarrow \dot{y} = 2x\dot{x} = 2x\eta(t) = 2\sqrt{y}\eta(t) \quad (223)$$

Betrachte Diskretisierung mit $f = 0$ und $g = 2\sqrt{y}$

$$\boxed{\Delta y} = 2\sqrt{y}\Delta w + \frac{\alpha}{2}2\frac{1}{2\sqrt{y}}2\sqrt{y}\Delta w^2 = \boxed{2\sqrt{y}\Delta w + \alpha\Delta w^2} \quad (224)$$

$$\Rightarrow \langle \Delta y \rangle = \langle \alpha \Delta w^2 \rangle = \alpha 2D\Delta t \quad (225)$$

Stimmt mit Lösung oben überein für $\alpha = 1 \Rightarrow$ 'STRATONOVICH ist richtig'

3.9 Zeitquantifizierung von Monte Carlo

Wir betrachten wie zuvor in Kapitel 2.9: Hamiltonian:

$$H = \underbrace{-\frac{J}{2} \sum_{i,j} \vec{S}_i \vec{S}_j}_{\text{Austausch}} - D \underbrace{\sum_{i=1}^N (\vec{S}_i^2)^2}_{\text{Anisotropie}} - \underbrace{\vec{B} \sum_{i=1}^N \vec{S}_i}_{\text{ZEEMAN}} \quad (226)$$

im klassischen Limes $|\vec{S}|$

- MC hatten wir schon
- jetzt LANGEVIN Dynamik (Analogon zum Kreisel: Zwar nicht rotation aber präzision)

Bewegungsgleichung: aus HEISENBERG'scher Bewegungsgleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \vec{S}^{tilde}(t) \rangle = \langle [\vec{S}(t), H^{tilde}] \rangle \quad (227)$$

$$\Rightarrow \frac{d\vec{S}_i}{dt} = \frac{\gamma}{\mu} (\vec{S}_i \times \vec{h}_i) \text{ mit } \vec{h}_i = -\nabla_{\vec{S}_i} H \text{ für } \hbar \rightarrow 0 \quad (228)$$

$$(229)$$

und weitere Annahmen (ist eigentlich eine Schwingung! Wie bei Phononen) (Der Vorfaktor hat was mit \hbar -quer zu tun und kommt aus der quantenmechanischen Rechnung Raus: ein Spin S (Drehimpuls) hat magnetisches Moment μ und $\frac{g\mu_B}{\hbar} = \gamma$ wobei g =LANDÉFaktor (für 2 Elektronen), μ_B : BOHR'sches Magneton, γ : gyromagnetisches Verhalten.)

+Dissipation: (nach Landau-Lifshitz)

$$\dot{\vec{S}}_i = -\frac{\gamma}{\mu} (\vec{S}_i \times \vec{h}_i) - \frac{\alpha\gamma}{\mu} (\vec{S}_i \times (\vec{S}_i \times \vec{h}_i)) \quad (230)$$

α : Dämpfungskonstante

+ Fluktuation: addiere weißes Rauschen zum effektiven Feld $\vec{h}_i : \vec{h}_i \rightarrow \vec{h}_i + \vec{\eta}(t)$ mit $\langle \vec{\eta}_i(t) \rangle = 0$ und $\langle \vec{\eta}_i^\nu(t) \vec{\eta}_j^\theta(t') \rangle = \frac{2\alpha\mu k_B T}{\gamma} \underbrace{\delta_{ij}}_{\text{Gitterplätze kart.}} \underbrace{\delta_{\nu,\theta}}_{\text{Komponenten}} \delta(t-t')$

- führt zu Gleichgewichtseigenschaften des kanonischen Ensembles

Einfaches Beispiel: 1 Makrospin mit

$$H = -DS_z^2 - \vec{B}\vec{S}$$

Modell für Superparamagnetsimus: Für $\Delta E = D \approx k_B T$ kann die Energiebarriere thermisch überwunden werden.

Theorie: mittlere Zeit τ zum überspringen der Energiebarriere ist $\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta E}{k_B T}}$.

- Für $B = 0$ ist $\Delta E = D$ und τ bekannt $\tau(D, T)$.
- Ansonsten lässt sich $\tau, \Delta E$ asymptotisch rechnen.

Numerik: LANGEVIN: starten in Energieminimum. Wie wachsen Fluktuationen?

$$\dot{\vec{S}} = -\frac{\gamma}{\mu} \vec{S} \times \left((\vec{h} + \vec{\eta}) + \alpha \vec{S} \times (\vec{h} + \vec{\eta}) \right) \quad (231)$$

Linearisieren:

$$\vec{S} = \begin{pmatrix} S_x \\ S_y \\ 1 \end{pmatrix} \quad (232)$$

weil

$$S_z = \sqrt{1 - S_x^2 - S_y^2} \quad (233)$$

$$\Rightarrow \dot{\vec{S}}_x = -\frac{\gamma}{\mu} \left(\underbrace{S_y}_{S_y \ll 1} (h_z - \eta_z) - \underbrace{S_z}_{=1} (h_y + \eta_y) \right) - \underbrace{\alpha \dots}_{\text{kleiner für } \alpha \rightarrow 0} \quad (234)$$

mit

$$\vec{B} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B_z \end{pmatrix} \Rightarrow h_y = 0 \text{ und } \vec{h} = -\frac{\partial H}{\partial \vec{S}} = (2DS_z + B_z) \hat{z} \quad (235)$$

$$\Rightarrow \dot{\vec{S}}_x \approx \frac{\gamma}{\mu} \eta_y(t) \Rightarrow \langle \Delta S_x^2 \rangle = Dt = \frac{\gamma^2}{\mu^2} \frac{2\alpha\mu}{\gamma} k_B T \Delta t \quad (236)$$

$$\boxed{\dot{\vec{S}}_z = 2\frac{\gamma}{\mu} \alpha k_B T \Delta t = \langle \Delta S_y^2 \rangle} \quad (237)$$

Wir berechnen $\langle \Delta S_x^2 \rangle$ für einen MONTE CARLO Schritt: Dabei ist $r = \sqrt{S_x^2 + S_y^2}$ die Schrittweite und R die Maximale Schrittweite.

- Wahrscheinlichkeitsverteilung für Versuchsschritt $p_t(r)$
- Wahrscheinlichkeitsverteilung für Akzeptanz $p_a(r) = \frac{1}{1 + e^{\frac{\Delta E(r)}{k_B T}}}$ (*heat bath*).

$$p_t(r) = \frac{3\sqrt{R^2 - r^2}}{2\pi R^3} \Rightarrow \langle \Delta S_x^2 \rangle = \left\langle \frac{r^2}{2} \right\rangle = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^R r dr \frac{r^2}{2} p_r(r) p_a(r) \quad (238)$$

$$= 2\pi \int_0^R dr \frac{r^3}{2} \frac{3\sqrt{R^2 - r^2}}{2\pi R^3 \left(1 + \underbrace{e^{\frac{\Delta E(r)}{k_B T}}}_{1 + \frac{\Delta E(r)}{k_B T}} \right)} \quad (239)$$

$$\approx \frac{3}{4R^3} \int_0^R dr r^3 \sqrt{R^2 - r^2} \approx \frac{R^2}{10} \quad (240)$$

Vergleich:

LANGEVIN: $\langle \Delta S_x^2 \rangle = 2 \frac{\gamma}{\mu} \alpha k_B T \Delta t$	MONTE CARLO $\langle \Delta S_x^2 \rangle = \frac{R^2}{10}$
--	--

\Rightarrow 1 MCS entspricht Zeitintervall Δt für

$$\boxed{R^2 = \frac{20 k_B T \alpha \gamma}{\mu} \Delta t} \quad (241)$$

für $R \ll 1$