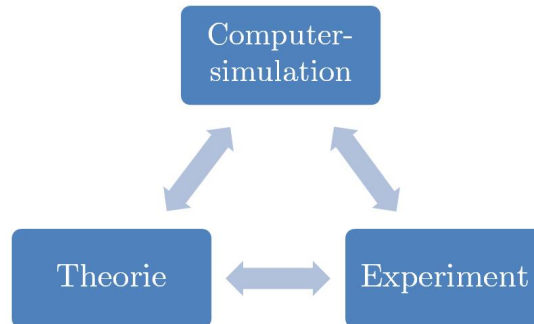


Vorwort

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 $2 \cdot 10^6 \text{ s} \hat{=} 23 \text{ d}$ 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 $1 = p + q$.

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

Wir werfen N-mal:

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

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

Im Phasenraum: $S = 0$ bestehen überall $\rho = 0$ außer an einem Punkt $\rho(p_0, q_0) = 1 \Rightarrow$ nur *ein* Mikrozustand zu vorgegebenen Makrozustand. Hohe Entropie heißt, viele, gleich wahrscheinliche Mikrozustände.

1.2 Mikrokanonische Gesamtheit

Ziel allgemein: Bestimmung von ρ für definierte physikalische Systeme

Hier (mikrokanonisch): Isoliertes (abgeschlossenes) System mit festem U, V, N (innere Energie, Volumen, Teilchenzahl).²

Wir postulieren, dass dann ρ für alle erlaubten Zustände gleich ist, also

$$\rho(q, p) = \begin{cases} \rho & \text{für } H(p, q) = U \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (5)$$

Da ρ Volumenintegral, ist es zweckmäßig, Volumen zwischen zwei Hyperflächen zu betrachten:

$$\beta = \{(p, q) : U \leq H(p, q) \leq U + \Delta\} \quad (6)$$

später dann $\Delta \rightarrow 0$.

$$\int_{\beta} \underbrace{d\Gamma}_{\text{inkl. } (h^{3N} N!)^{-1}} = 1 \Rightarrow \rho = \frac{1}{Z} \quad (7)$$

mit der **Zustandssumme der mikrokanonischen Gesamtheit**

$$Z_{\Delta} = \int_{\beta} d\Gamma = Z_{\Delta}(U, V, N) \quad (8)$$

3

$$\Rightarrow S = -\langle k_B \rho \ln(\rho) \rangle = -k_B \underbrace{\int_{\beta} d\Gamma \rho}_{=1} \underbrace{\ln(\rho)}_{\text{unabhängig von } p, q} \quad (9)$$

$$= k_B \ln(Z_{\Delta}(U, V, N)) \quad (10)$$

$$= -k_B \ln(\rho) \quad (11)$$

Zusammenhang zur Thermodynamik: $S(U, V, N)$ ist ein thermodynamisches Potential mit natürlichen Variablen U, V, N

$$\left. \begin{aligned} \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V, N} &= \frac{1}{T} = k \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial U} \right)_{V, N} \\ \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{U, N} &= -\frac{p}{T} \\ \frac{\partial S}{\partial N} &= \frac{\mu}{T} \end{aligned} \right\} dS = \frac{\partial S}{\partial U} dU + \frac{\partial S}{\partial V} dV + \frac{\partial S}{\partial N} dN \quad (12)$$

Abschließende Bemerkungen:

²Zur Erinnerung:

Die *kanonische* Gesamtheit: festes N , Energiefluktuation

Das *großkanonische* Ensemble: Energie- und Teilchenfluktuation

³ U steht in β , V steckt in $d\Gamma$, N steckt in Dimension des Phasenraums. Z ist eine thermodynamische Größe. Im mikrokanonischen Ensemble führt Z auf S .

- Zustandssumme der mikrokanonischen Gesamtheit kann als 'Zahl der Zustände' zu vorgegebener Energie U interpretiert werden:

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{H(p,q)=U} dp dq \quad (13)$$

also Entropie $\propto \ln(\text{Zahl der Zustände})$

- Rechnungen in der mikrokanonischen Gesamtheit sind recht kompliziert wegen der Randbedingung $H = U$. Besser sind andere Gesamtheiten.
- Statistik erfordert den Limes großer Teilchenzahlen

Wichtig: löst man numerisch Bewegungsgleichungen unter Energieerhaltung, summiert man im mikrokanonischen Ensemble

1.3 Kanonisches Ensemble

Wir betrachten jetzt ein System in Kontakt mit einem Wärmebad der Temperatur T :

- Die Gesamtenergie $E = E_w + E_k$.
- Das Wärmebad soll sehr groß sein, sodass $\frac{E_K}{E} \ll 1$
- Die Energie in K ist nicht mehr Konstanz, nur im Gesamtsystem. Das Gesamtsystem ist mikrokanonisch, alle Gesamtzustände sind gleich wahrscheinlich. Gesucht ist die Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(p, q) = \rho_i$ der Mikrozustände in K.
- ρ_i gehört zum Mikrozustand mit Energie E_i (siehe links) Zahl der Makrozustände des Gesamtsystems ist gleich der Zahl der Mikrozustände des Wärmebads mit $E_w = E - E_i$ (bzw. gleich der mikrokanonischen Zustandssumme)

$$Z_w(E - E_i) : \rho_i \propto Z_w(E - E_i) \quad (14)$$

Betrachte Entropie

$$S_w = k_B \ln(Z_w(E - E_i)) \quad (15)$$

$$= k_B \ln(Z_w(E)) - \underbrace{k_B \frac{\partial \ln(Z_w(E - E_i))}{\partial E_i}}_{\frac{1}{T}} E_i \quad (E \gg E_i) \quad (16)$$

$$\Rightarrow Z_w(E - E_i) = Z_w(E) e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \quad (17)$$

$$\Rightarrow \rho_i \propto e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \quad (\text{'BOLTZMANN-Faktor'}) \quad (18)$$

$$\Rightarrow \rho(p, q) \propto e^{-\beta H(p, q)} \quad \text{mit: } \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (19)$$

Die Normierung von ρ verlangt:

$$\rho(p, q) = \frac{e^{-\beta H(p, q)}}{Z} \quad (20)$$

mit

$$Z = \int d\Gamma e^{-\beta H(p,q)} \quad (21)$$

der **Zustandssumme der kanonischen Gesamtheit**. Integral erstreckt sich über den gesamten Phasenraum. **Thermodynamik:**

$$S = -k_B \int d\Gamma \rho \ln(\rho) = -k_B \int d\Gamma \frac{e^{-\beta H}}{Z} (-\beta H - \ln(Z)) \quad (22)$$

$$= \frac{1}{T} \underbrace{\int d\Gamma H \rho}_{U} + k_B \ln(Z) \int d\Gamma \rho \quad (23)$$

$$= \frac{U}{T} + k_B \ln(Z) \quad (24)$$

$$\Rightarrow TS = U + k_B T \ln(Z) \quad (F = U - TS) \quad (25)$$

$$\Rightarrow \text{Freie Energie: } F = -k_B T \ln(Z) = F(T, V, N) \quad (26)$$

Beispiel: (Ideales Gas)

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}, \quad \vec{p}_i = (p_x, p_y, p_z)$$

Kanonische Zustandssumme

$$\begin{aligned} Z(T, V, N) &= \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma e^{-\beta \sum \frac{p_i^2}{2m}} = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \int dp_1^3 \dots dp_N^3 e^{-\beta \frac{p_1^2}{2m}} \dots e^{-\beta \frac{p_N^2}{2m}} \\ &= \frac{V^N}{h^{3N} N!} \prod_{i=1}^N \underbrace{\int dp_i^3 e^{-\beta \frac{p_i^2}{2m}}}_{\sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}}} \quad (i = 1 \dots N \text{ Teilchen}) \\ &= \frac{V^N}{h^{3N} N!} \prod_{i=1}^{3N} \int dp_i e^{-\beta \frac{p_i^2}{2m}} \quad (i = 1 \dots 3N, N \text{ Teilchen mit } (x, y, z)) \\ &= \frac{V^N}{h^{3N} N!} \sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}}^{3N} \end{aligned}$$

Für die freie Energie verwenden wir die STIRLING-Formel für große N:

$$\ln(N!) \approx N \ln(N) - N \quad (27)$$

$$\Rightarrow F = -k_B T \ln(Z) = -k_B T N \left[\ln\left(\frac{V}{N}\right) + \frac{3}{2} \ln\left(\frac{2m\pi}{h^3} k_B T\right) + 1 \right] \quad (28)$$

$$\Rightarrow p = -\frac{\partial F}{\partial V} \Big|_{T,N} = \frac{N k_B T}{V} \quad (29)$$

$$\Rightarrow \boxed{pV = Nk_B T} \quad (30)$$

Es folgt also eine der Gasgleichungen. Die andere folgt aus

$$U = F + TS = F + T \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V,N} = \frac{3}{2} Nk_B T \quad (31)$$

Diskussion:

- gilt auch für großkanonische Gesamtheiten
- Berechnung zu verschiedenen Gesamtheiten führen zu gleichen thermodynamischen Potentialen (also 'gleichen Ergebnissen'). → Nach LEGENDRE-Transformation, Zustandssummen verschieden.
Rechnungen jedoch verschieden, Numerik auch! (z.B. Resultate)
- Phasenraumintegrale werden meist nicht numerisch berechnet (*Ausblick*: MD, MC)

1.4 Weitere Resultate der statistischen Mechanik

- **Extremalprinzip:** im Gleichgewicht werden thermodynamische Potentiale extremal⁴, z. B.

$$S(U, V, N) \quad \text{maximal} \quad (32)$$

$$F(T, V, N), U(S, V, N) \quad \text{minimal} \quad (33)$$

- **Schwankungen:** Die Wärmekapazität

$$c_v = T \left. \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right|_{V,N} = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{V,N} = \frac{1}{k_B T^2} \langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle \quad (34)$$

$$= \frac{1}{k_B T^2} (\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2) \quad (\text{numerisch geschickt}) \quad (35)$$

- **Gleichverteilungssatz:** jede quadratische Form in H gibt einen Beitrag $\frac{k_B T}{2}$ in U.
Beispiel: (ideales Gas)

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}$$

$$\text{mit } p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 \Rightarrow U = \frac{3}{2} Nk_B T \quad (\text{gut für Tests der Numerik})$$

⁴genau genommen wir ρ so gewählt

2 Monte Carlo Verfahren

2.1 Zufallszahlen

Statistik wichtig für Physik und andere Disziplinen. Physikalische Probleme sind oft ähnlich. Statt beispielsweise 10^{23} Atomen werden nur wenige betrachtet, dann 'hochgerechnet'.
⇒ Zahl der Freiheitsgrade sinnvoll beschränken. Häufig wichtig für 'Stichprobe': zufällige Auswahl → also Zufallszahl.

Im einfachsten Fall: *diskrete Zufallszahlen* $x_1 \dots x_N$

Beispiel: (Würfel)

$$x_1 = 1, \dots, x_6 = 1, (N = 6)$$

Die **Wahrscheinlichkeitsdichte** ist definiert über die

$$p_i = \frac{\text{Häufigkeit für Auftreten von } x_i}{\text{Gesamtzahl der Messungen}} = \frac{m_i}{M} \Big|_{M \rightarrow \infty} \quad (36)$$

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

Beispiel: (zurück zum Würfel)

$$p_i = \frac{1}{6}, i = \{1, \dots, 6\}$$

Der **Mittelwert** ist definiert über

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^N p_i x_i = \sum_{i=1}^N \frac{M_i x_i}{M} \Big|_{M \rightarrow \infty} \quad (37)$$

und entsprechend bei kontinuierlicher Verteilung $p(x)$ die 'Wahrscheinlichkeitsdichte'

$$p(x) dx = \frac{dM_x}{M} \quad (38)$$

Normierung:

$$\int dx p(x) = 1 \quad (39)$$

$$\bar{x} = \int dx p(x) x \quad (40)$$

Schwankung

$$\overline{(\Delta x)^2} = \sum_{i=1}^N p_i (x_i - \bar{x})^2 \hat{=} \int dx p(x) (x - \bar{x})^2 \quad (41)$$

häufig wichtig ist auch

$$\overline{(x - \bar{x})^2} = \overline{x^2 - \underbrace{2\bar{x}x}_{=0, \text{ s.u.}} - \bar{x}^2} = \overline{x^2} - \bar{x}^2 \quad (42)$$

5

Beispiel:(Gleichverteilung)

$$p(x) = \begin{cases} 1 & 0 \leq x \leq 1 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \Rightarrow \bar{x} = \int_0^1 dx \, x = \frac{1}{2}$$

$$\overline{(\Delta x)^2} = \int_0^1 dx \, (x - \frac{1}{2})^2 \approx \int_0^1 dx \, (x^2 - \frac{1}{4}) = \frac{1}{3} - \frac{1}{4} = \frac{1}{12}$$

6

Erzeugung von Zufallszahlen im Rechner ...geht nicht, da es beim Rechner, einer deterministischen Maschine, keinen Zufall gibt. \Rightarrow 'Pseudo-Zufallszahlen', deterministische Kette von Zahlen x_i , die bestimmten Anforderungen genügen:

- definierter Wertebereich, **z.B.** $[0, 1]$ (*double*), $[0 : RAND_MAX]$ (*Integer*)
- wohldefinierte Wahrscheinlichkeitsverteilung, gleichverteilt, **z.B.**
- lange Periode: x_i ist immer periodisch denn
 - Rechner speichert Information
 - Speicher begrenzt \Rightarrow endliche Zahl von Zuständen
- x_i deterministisch \Rightarrow aus *einem* (gleichen) Zustand folgt immer die gleiche Kette $\Rightarrow x_i$ sind periodisch
- großer Wertevorrat (nicht immer nötig) jedoch unmöglich, deshalb Periode lang, **z.B.** 1 von N aussuchen
- keine Korrelation, d.h. kein 'einfacher' Zusammenhang zwischen den x_i , **z.B.**

$$x_{i+k} = x_i$$

geht nicht wegen der Periode (hier wäre die Periode k).

Methode 1 linear konvergente Zufallsgeneratoren ⁷

$$x_{i+1} = (ax_i + b) \bmod m \quad (43)$$

$$(44)$$

x_i : Integer, m : Wertebereich und a, b : 'magischen Zahlen'.

Man kann zeigen: Der Algorithmus hat keine Zyklen $< m$ wenn:

⁵mittelt sich zu Null, da nach oben gleiche Abweichung wie nach unten

⁶Die Wurzel aus (43) wäre der Wert für die Breite

⁷Anmerkung: Der Rest bei Ganzzahldivision $\bmod \hat{=} \%$ in C!

1. b und m teilerfremd
2. $a - 1$ ein Vielfaches von jedem Primfaktor von m
3. $a - 1$ ein Vielfaches von 4, falls 4 Teiler von m

Beispiele:

- $a = 137, \quad b = 187, \quad m = 256$
- $a = 1366, \quad b = 150887, \quad m = 714025$

Mögliche Testverfahren dafür sind:

1. Histogramm bezüglich Gleichmäßigkeit der Verteilung: Man teilt den Wertebereich in I Teilintervalle der Länge Δx . Es gilt $I \cdot \Delta x = 1$. Ziehe N Zufallszahlen, N_i im Teilintervall i

$$N = \sum_{i=1}^I N_i, \quad \overline{N_i} = \frac{N_i}{I} = N \Delta x \quad (45)$$

- $\frac{N_i}{N}$ sollte für $N \rightarrow \infty$ gegen $\frac{N}{I}$ gehen
- Konvergenz (Fehler) Betrachte 1. Teilintervall (als Beispiel) Wahrscheinlichkeit, dass von N Zufallszahlen N_1 im 1. Teilintervall sind:

$$p_N(N_1) = p^{N_1} (1-p)^{N-N_1} \frac{N!}{N_1! (N-N_1)!} \quad \text{'Binomialverteilung'} \quad (46)$$

$$\text{mit } p = \Delta x \quad (47)$$

Die Binomialverteilung geht in Grenzfällen in einfachere, d.h. analytische Verteilungen über: In diesem Beispiel geht sie für $N \rightarrow \infty$ und konstantes p in die **Gaußverteilung** über.

$$p_N(N_1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi N p(1-p)}} e^{-\frac{(N_1 - Np)^2}{2Np(1-p)}} \quad (48)$$

Der Beweis hierfür ist etwas komplizierter, unter Anderem mit STIRLING-Formel $\ln(N!) = N \ln(N) - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi N)$.

Die Eigenschaften der GAUSS-Formel auf einen Blick:

- Mittelwert: $\overline{N_1} = Np$
- Schwankung: $\chi^2 = \overline{(N_1 - \overline{N_1})^2} \propto Np(1-p)$
- \Rightarrow relativer Fehler: $\frac{\sqrt{\chi^2}}{\overline{N_1}} \propto \frac{\sqrt{N}}{N} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$

2. Weiteres Testverfahren:

Auf Korrelation prüfen. Aufeinanderfolgende Zufallszahlen werden als Punkte in einem d -dimensionalen Einheitskubus dargestellt:

$$(x_k, x_{k+1}, \dots, x_{k+(d-1)}) \in \mathbb{R}^d \quad (49)$$

Falls Korrelation vorhanden: Punkte füllen nicht den Raum sondern liegen auf $(d-1)$ -dimensionalen Ebenen.

Beispiel: $d = 2$.

Muster $\hat{=}$ schlechter Zufallszahlengenerator.

3. Momente testen:
Bilde

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i^n \quad (50)$$

Falls zufällig verteilte x_i (also gleichverteilt) gilt analytisch:

$$\overline{x_i^n} = \int_0^1 dx x_i^n = \frac{1}{n+1} \quad (51)$$

Dies muss auch stimmen für eine große Zahl N von Zufallszahlen:

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i^n = \frac{1}{n+1} \quad (52)$$

- Es existieren zahlreiche Weiterentwicklungen des linear-konvergenten Zufallszahlen-Generators. (siehe z.B. `rand()`), immer in C implementiert aber mit verschiedenen Methoden realisiert.
- bessere Zufallszahlen-Generatoren sind:
 - Schieberegister (shift, Tanswert...TODO) Generator: Speichert Array von Zufallszahlen und berechnet die nächste Zufallszahl auf Basis mehrerer Vorgänger, **z.B** Kirchpatrick-Stall `z[250]`
 - * $Z = Z[0] \underbrace{\quad \quad \quad}_{\text{XOR linewise}} Z[147]$
 - * dann wird Feld umsortiert
 - * 250 Startwerte mit anderem Zufallszahlen-Generator
- seed reproduzierbar halten (wegen Reproduzierbarkeit wirtschaftlicher Ereignisse)
- Programmbibliotheken!
- Häufig sind anderen Verteilungsfunktionen gewünscht \Rightarrow Transformationen

2.2 Monte Carlo Integration

Betrachten Integral

$$I = \int_a^b f(x) dx \quad (53)$$

Konventionelle numerische Methode:

Zerlegung in kleine Intervalle Δx :

$$I_n = \sum_{\nu=1}^n \Delta x f(x_\nu) \quad \text{'Rechteckregel'} \quad (54)$$

für $n \rightarrow \infty \Rightarrow I_N \rightarrow I$ (falls integrierbar).

Besser ist die Trapezregel oder die von Simpson. Sie sind im Prinzip 'gleich', unterscheiden sich allerdings bezüglich ihrer Konvergenz.

Verallgemeinerung auf höhere Dimensionen:
 d-dimensionales Integral, n Unterteilungen (Stützstellen) pro Achse
 $\Rightarrow n^d$ Hypercubi der Größe $(\Delta x)^d$ und damit
 $\Rightarrow n^d$ Terme müssen summiert werden
 Für kleine d kein Problem, für große jedoch absolut unmöglich.

Beispiel: (Phasenraumintegral)

3TL, Freiheitsgrade $\vec{r}, \vec{p} \Rightarrow$ Integral im Phasenraum:

$$\int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 d^3\vec{r}_3 d^3\vec{p}_1 d^3\vec{p}_2 d^3\vec{p}_3 \dots$$

ist immerhin 18-dimensional mit

$$n = 100, d = 18 \Rightarrow n^d = 100^{18} = 10^{36} \text{ Summanden (Rechenoperationen)}$$

Unsere Cluster schaffen 10^{10} FLOPS \Rightarrow Summation dauert $10^{36}/10^{10} = 10^{26}s$
 (Vergleich: alter des Universums ist $10^{19}s$!)

Wir brauchen also ganz andere Methoden für hochdimensionale Integrale - die Statistik!
 Dafür betrachten wir wieder (der Einfachheit halber) folgendes Integral:

$$I = \int_a^b f(x) dx \quad (55)$$

mit x_1, \dots, x_N als N gleichverteilte Zufallszahlen über $[a, b]$. Wir zerlegen das Intervall in n Kästchen der Länge Δx . N_ν sei weiterhin die Anzahl der x_i im ν ten Teilintervall. Dann gilt

$$n \cdot \Delta x = b - a \Rightarrow \frac{\bar{N}_\nu}{N} = \frac{1}{n} = \frac{\Delta x}{b - a} \quad (56)$$

$$\Rightarrow I = \int_a^b f(x) dx \approx \sum_{\nu=1}^n \Delta x f(x_\nu) \quad (\text{Rechteckregel}) \quad (57)$$

$$= \sum_{\nu=1}^n (b - a) \frac{\bar{N}_\nu}{N} f(x_\nu) = \frac{b - a}{N} \sum_{\nu=1}^n \underbrace{\bar{N}_\nu f(x_\nu)}_{\approx \sum_{x_j \in [\cdot]_\nu} f(x_j)} \quad (58)$$

$$= \frac{b - a}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i) \quad (59)$$

Diese Formel ist nicht auf $d = 1$ beschränkt, sondern gilt auch in höheren Dimensionen:

$$I \approx \frac{V_d}{N} \sum_{i=1}^N f(\vec{x}_i) \quad (60)$$

d.h. das Integral ist der Mittelwert der Funktionswerte an zufälligen Stützstellen \vec{x}_i .

Fehler: (für $I = \int_0^1 f(x) dx$)

$\{x_1, x_2, \dots, x_N\}$ sei spezielle Folge von Zufallszahlen mit I_1 als Integralwert (also Resultat).
 Eine andere Folge erzeugt anderes Ergebnis I_2, \dots

\Rightarrow Es existiert eine Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(I)$ um dafür einen bestimmten Integralwert I zu erhalten. Betrachte deswegen unendliche viele Ketten⁸ von Zufallszahlen

⁸ \rightarrow exaktes Resultat, aber wie groß ist dann die Schwankung?

der Länge N :

$\Rightarrow P(I)dI$ wäre dann die Wahrscheinlichkeit, dass I im I -ten Intervall dI um I liegt.

$$\langle I \rangle = \int dI P(I) I \quad \left(\text{mit } I = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i) = I(x_1, x_2, \dots, x_N) \right) \quad (61)$$

$$= \int dx_1, \dots, dx_N \rho(x_1) \dots \rho(x_N) \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i) \quad (62)$$

$$= \int_0^1 dx f(x) \quad (63)$$

unendlich viele Folgen von Zufallszahlen der Länge N liefern gemittelt das exakte Ergebnis! Die Berechnung des Fehlers folgt dann:

$$\langle (I - \langle I \rangle)^2 \rangle = \langle I^2 \rangle - \langle I \rangle^2 \quad (64)$$

$$= \left\langle \frac{1}{N^2} \left(\sum_{i=1}^N f(x_i) \right)^2 \right\rangle - \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i) \right\rangle^2 \quad (65)$$

$$= \frac{1}{N^2} \sum_{i,j=1}^N \langle f(x_i) f(x_j) \rangle - \frac{1}{N^2} \sum_{i,j=1}^N \langle f(x_i) \rangle \langle f(x_j) \rangle \quad (66)$$

$$= \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \langle f(x_i)^2 \rangle - \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \langle f(x_i) \rangle^2 + \mathcal{O} \quad \text{für } i = j \quad (67)$$

weil

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

brauche

$$\int dx_1 dx_2 \rho(x_1) \rho(x_2) f(x_1) f(x_2) \quad (68)$$

$$= \int dx_1 \rho(x_1) f(x_1) \underbrace{\int dx_2 \rho(x_2)}_{=1} \times \int dx_2 \rho(x_2) f(x_2) \cdot \underbrace{\int dx_1 \rho(x_1)}_{=1} \quad (69)$$

aber

$$\int dx_1 \rho(x_1) f(x_1)^2 \neq \left(\int dx_1 \rho(x_1) f(x_1) \right)^2$$

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

Diskussion:

1) Konvergenz:

$$\Delta I \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (70)$$

Zum Vergleich der Konvergenz mit herkömmlichen Methoden, **z.B.** der Trapezregel. Ihr Fehler in einer Dimension ist $\propto h^2$. 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' als Trapezregel

- 2) $I \rightarrow \langle I \rangle$ für $N \rightarrow \infty$. Eine ∞ -lange Kette (o. Folge) führt (auch) zum exakten Resultat, d.h. das Verfahren ist selbstmittelnd.
- 3) Verfahren gut, wenn f möglichst konstant. Anschaulich in Abbildung . Man sieht, dass das Verfahren exakt ist, falls $f = \text{const.}$
- 4) Der Fehler lässt sich während der Integration berechnen und sollte endlich bleiben.

Beispiel: (Volumen einer D-Dimensionalen Einheitskugel)

Wir starten in 2D.

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

Flächenberechnung:

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

mit $[x_i, y_i]$ gleichverteilt aus $[-1, 1]$. Zeige Programm: Das Volumen verschwindet für hohe Dimensionen: 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 für große Dimensionen ab.

→ Wie kann man das Verfahren verbessern?

Verbesserung:

$$(\Delta I)^2 = \frac{1}{N} \underbrace{(\langle f^2(x) \rangle - \langle f(x) \rangle^2)}_{\text{Schwankungsbreite der Fkt}} \quad (71)$$

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

$$I = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{f(y_i)}{w(y_i)} \quad (72)$$

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

$$\langle I \rangle = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{f(y_i)}{w(y_i)} \right\rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left\langle \frac{f(y_i)}{w(y_i)} \right\rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \int dy_i w(y_i) \frac{f(y_i)}{w(y_i)} = \int dx f(x) \quad (73)$$

Fehler:

$$\Delta I = \frac{1}{\sqrt{N}} \sqrt{\left\langle \left(\frac{f}{w} \right)^2 \right\rangle - \left\langle \frac{f}{w} \right\rangle^2} \quad (74)$$

⇒ für kleine Felder: w so wählen, dass $\frac{f}{w} \approx \text{const.}$ Man muss allerdings w integrieren können und w muss f ähnlich sein und man braucht Zufallszahlen mit einer vorgegebenen Verteilung!

⇒ Mann nennt dieses Verfahren: **Importance sampling**, (weil 'wichtige' $\hat{=}$ 'hohe' Werte des Integranden $f(x)$ in der ursprünglichen Funktion häufiger genommen werden, im Gegensatz zum herkömmlichen **simple sampling**)

⇒ 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 einem Intervall berechnen mit einer Verteilung $\rho(x)$ mit

- $\rho(x) > 0$
- $\int_0^1 dy \rho(x) = 1.$

a) **Rejection-Method** nach VON NEUMANN (1947)

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

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

→ 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 $\rho(x) \cdot \Delta x$ und damit proportional zu $\rho(x)$.

Problem: viele Züge notwendig, wenn selten akzeptiert wird.

Schlecht wäre zum Beispiel: die Betrags-Exponentialfunktion (GAUSSfunktion) benötigt ein großes x -Intervall.

Gut wäre dafür aber: Kugeln - Vektoren innerhalb (oder auf) Einheitskreis

b) **Transformationsmethode**

betrachte monotone Funktion. Dabei seien wieder x_i gleichverteilte Zufallsvariablen aus $x_i \in [0, 1]$ und $y_i = f(x_i)$. Frage: Wie sind die verteilt? ⁹

N Zufallszahlen

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

\Rightarrow Änderung der Punktdichte $\rho(y)\Delta y = \Delta x$.

Der limes $\Delta x \rightarrow 0$ mit

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

soll vorgegeben werden. Wie lautet dann $f(x)$?

$$\Rightarrow \int_0^x dx' = \int \rho(y) dy \Rightarrow x(y) = \int \rho(y) dy = x(y) = f^{-1}(y) \quad (75)$$

$$\Rightarrow f(x) = \left(\int \rho(y) dy \right)^{-1} \quad (76)$$

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

also: $\rho(y)$ gegebene Verteilung muss man

1) Integrieren

⁹Dafür 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.

2) Invertieren

Beispiel:

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

und wie gewünscht

- Normierung $\int_0^\infty \rho(y) dy = 1$
- Positiv $\rho(y) \geq 0$

1. Es gilt:

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

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: ¹⁰ Man muss die gewünschte Verteilung $\rho(y)$ erst integrieren und dann zusätzlich auch invertieren können. Dies geht nicht bei **z.B.** der GAUSS-Verteilung

c) **Gauß-Verteilung** (Normalverteilung)

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

Wieder gilt:

- Normierung $\int_0^\infty \rho(y) dy = 1$
- Positiv $\rho(y) > 0$

Sie ist nicht analytisch (bestimmt) integrierbar, sodass die Transformationsmethode nicht anwendbar ist. Dafür gibt es aber einen Trick:

betrachte eine zweidimensionale Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$p(x_1, x_2) = \frac{1}{2\pi\sigma^2} e^{-\frac{x_1^2 + x_2^2}{2\sigma^2}} = \rho(x_1) \cdot \rho(x_2) \quad (77)$$

die Zahl der Punkte im Intervall dx_1, dx_2 ist:

$$\frac{1}{2\pi\sigma^2} e^{-\frac{x_1^2 + x_2^2}{2\sigma^2}} dx_1 dx_2 = \frac{1}{2\pi\sigma^2} e^{-\frac{r^2}{2\sigma^2}} r dr d\phi \quad \left(\text{subst: } u = \frac{r^2}{2\sigma^2} \right) \quad (78)$$

$$= \frac{1}{2\pi} e^{-u} du d\phi \quad (79)$$

¹⁰Der Computer ist nicht so schnell beim logarithmieren...deswegen ist die rejection Methode diesbezüglich interessanter.

mit

$$x_1 = r \cos(\phi) = \sigma \sqrt{2u} \cos(\phi)$$

$$x_2 = r \sin(\phi) = \sigma \sqrt{2u} \sin(\phi)$$

also...

... ziehe:

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

... rechne:

$$- x_i = \sigma \sqrt{2u_i} \cos(\phi)$$

$$- x'_i = \sigma \sqrt{2u_i} \sin(\phi)$$

praktisch:

$$\boxed{x_{2i} = \sigma \sqrt{-2 \ln(1 - y_{2i})} \cos(2\pi y_{2i-1})} \quad (80)$$

mit y_i ZZ $\in [0, 1)$ gleichverteilt

Beispiel: Wir nehmen das Integral

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

Importance:

$$\rho(y) = \frac{e^y}{e^{2\pi} - 1} \quad \left(\text{normiert } \int_0^{2\pi} e^y dy = 1 \right)$$

$$\int_0^y \rho(y') dy' = \frac{e^y - 1}{e^{2\pi} - 1} = x(y)$$

$$\Rightarrow y = \ln(\underbrace{(e^{2\pi} - 1)}_{\text{Norm.-Konst}} x + 1)$$

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

wobei $x_i \in [0, 1)$.

2.4 Ising Modell

Das ISINGmodell¹¹ findet zahlreiche Anwendungen (**z.B.** in den Sozialwissenschaften, in der Phyik für Fest-Flüssig-Übergänge oder mehr noch für *magnetische Eigenschaften*, wie

¹¹Zweizustandsmodell: 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.

etwa dem Ferromagneten). Es ist *sehr einfach* und zudem auch *exakt lösbar* für Lösungen im 1d (ISING), 2d (ONSAGER) Fall. (→ Nobelpreis)

Wir benutzen das Modell eines Ferromagneten:

Makroskopisch ist eine Gesamtmagnetisierung zu beobachten. Auf mikroskopischer Ebene findet man Atome mit 'Spin', atomare Momente, die in eine Richtung ausgerichtet sind. Sie wechselwirken mit ihren umliegenden Nachbarn¹². Es gibt Vorzugsrichtungen, abhängig von den Kristallstrukturen (Wegen Spin-Bahn Wechselwirkungen)

⇒ Vorzugsachse (**Anisotropie**). Der Kristall hat eine leichte Achse, d.h. Spins wollen in diese Richtung stehen.

⇒ nur noch zwei Zustände! ('rauf' ↑ oder 'runter' ↓)

- Gitter aus Spins, im einfachsten Fall $S = \pm 1$, sodass beispielsweise S_i nur index $i = \{+, -\}$ hat.

- Hamilton-Funktion¹³

$$H = - \sum_{i=1}^N B S_i \quad (81)$$

- $B > 0$: $S_i = 1$ günstig
- $B < 0$: $S_i = -1$ günstig
- $B = 0$; $S_i = \pm 1$ unmöglich
- Hinzüglich einer **Wechselwirkung**: Überlapp der Wellenfunktion führt zu Austauschenergie J zwischen denjenigen Spins, die nächste Nachbarn sind. (Dies ist nicht die makroskopische (Dipol-)Wechselwirkung)

$$H(S_1, S_2, \dots, S_N) = -J \underbrace{\sum_{i,j=1; i,j \text{ NN}}^N S_i S_j}_{\text{Nachbarn auf dem Gitter jedes Paar einmal}} - B \sum_{i=1}^N S_i \quad (82)$$

(B gibt vor, welche Ausrichtung energetisch günstiger ist. Beispiel: ↑↑, B : ↑↑)

- $J > 0$: ↑↑ $E = -J$ günstig → Ferromagnet
- $J < 0$: ↑↓ $E = -J$ günstig → eventuell Antiferromagnet (↑↓, ↓↑)

Im Folgen $J > 0$.

1. Grundzustand (Kette): $E_0 = -J(N-1) - BN$. ↑↑↑↑↑
2. Endliche Temperatur T : angeregte Zustände kommen vor, z.B. ↑↑↑↓↑ (*erster angeregter Zustand*)

¹²Die Wechselwirkung ist im einfachsten Fall nur mit den nächsten Nachbart, idee: überlapp der wellenfunktion ist begrenzt exponentiell

¹³Spin ist hier kein Drehimpuls sondern wirklich ein Spin, das Minuszeichen 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)

Beispiel: System mit abzählbar vielen (quantisierten) Zuständen.

$$N(4) \text{ Spins, } S = \frac{1}{2} \quad \boxed{\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow}$$

Wie berechnet man nun das **thermische Mittel** einer Observablen?

$$\langle \Omega \rangle = \sum_{\{S\}} p(\{S\}) \Omega(\{S\}) \quad (83)$$

Dabei ist $\{S\}$ ein Zustand des Systems und $\Omega(\{S\})$ die zu diesem Zustand gehörende Größe. Die Wahrscheinlichkeit $p(\{S\})$ meint die Wahrscheinlichkeit, dass das System in diesem Zustand ist. Eine vereinfachte Schreibweise ist

$$\{S\} \hat{=} \underline{S}$$

Wir nummerieren die Zustände durch

$$\langle \Omega \rangle = \sum_{\underline{S}} p_{\underline{S}} \Omega_{\underline{S}} \quad (84)$$

wobei man zeigen kann dass:

$$p_{\underline{S}} = p(H_{\underline{S}}) = \frac{e^{-\beta H_{\underline{S}}}}{\underbrace{\sum_{\underline{S}} e^{-\beta H_{\underline{S}}}}_{\text{Normierung: } \sum_{\underline{S}} p_{\underline{S}}=1}}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (85)$$

mit *Zustandssumme*

$$\boxed{Z = \sum_{\underline{S}} e^{-\beta H_{\underline{S}}}} \quad \text{und} \quad \boxed{\langle \Omega \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\underline{S}} \Omega(\underline{S}) e^{-\beta H_{\underline{S}}}} \quad (86)$$

(fürs kanonische Ensemble bestimmbar in obiger Form)

Das ISING-Modell ist lösbar in $1d$ und $2d$. Wir beobachten im Folgenden aber Numerik und deswegen analytisch lösbare 'Vorüberlegung' mit nur 2 Spins:

Beispiel: ($N = 2$): Die beobachtbare Magnetisierung

$$M = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N S_i = \frac{1}{2}(S_1 + S_2) \quad (87)$$

Wieder betrachten wir den thermischen Mittelwert bei Ankopplung der Spins an ein Wärmebad:

$$\langle M \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\{S_1, S_2\}} M e^{-\beta H(S_1, S_2)} \quad \left(\text{mit: } Z = \sum_{\{S_1, S_2\}} e^{-\beta H(S_1, S_2)} \right) \quad (88)$$

im Allgemeinen haben wir

$$2^N \text{ Zustände } \uparrow\uparrow \downarrow\uparrow \uparrow\downarrow \downarrow\downarrow$$

aus 2 Spins folgen also 4 Zustände.

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

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

$$= \frac{\sinh(2\beta B)}{(\cosh(2\beta B) + e^{-2\beta J})}$$

Allgemein: N Spins

$\Rightarrow 2^N$ -Zustände ($2^{100} = 10^{30}$)

\Rightarrow d.h. durch direktes Summieren numerisch nicht lösbar

\Rightarrow Näherungsverfahren!

2.5 Monte Carlo Simulation

(Wir rechnen im kanonischen Ensemble die Zustandssumme aus.)

$$\langle M \rangle = \frac{\sum_{\underline{S}}^{2^N} M(\underline{S}) e^{-\beta H(\underline{S})}}{\sum_{\underline{S}}^{2^N} e^{-\beta H(\underline{S})}} \left\{ \begin{array}{l} \approx \frac{\sum_{\underline{S}}^k M(\underline{S}) e^{-\beta H(\underline{S})}}{\sum_{\underline{S}}^k e^{-\beta H(\underline{S})}} \text{ nicht alle } 2^N \text{ Zust. sondern } k \\ \approx \frac{\sum_{\underline{S}}^k M(\underline{S}) e^{-\beta H(\underline{S})} \frac{1}{w(\underline{S})}}{\sum_{\underline{S}}^k e^{-\beta H(\underline{S})} \frac{1}{w(\underline{S})}} \end{array} \right.$$

(89)

Dabei sind $[\underline{S}]$ Konfigurationen von Spins mit Wahrscheinlichkeit $w(\underline{S})$. Wähle

$$\boxed{w(\bar{S}) = e^{-\beta H(\bar{S})}} \quad (90)$$

und dann folgt

$$\boxed{\langle M \rangle = \frac{1}{K} \sum_{[\underline{S}]}^{(k)} M(\bar{S})} \quad (91)$$

\Rightarrow Problem: wir brauchen Zustände \bar{S} mit Wahrscheinlichkeit $w(\bar{S}) \propto e^{-\beta H(\bar{S})}$ (\Rightarrow Problematisch). Wir brauchen also ein Verfahren das Zustände des Systems (Spinkonfiguration \underline{S}) erzeugt die eben dieser eben genannten Wahrscheinlichkeitsverteilung genügt. Wie bekommt man jetzt Konfigurationen mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeitsverteilung? Lösung: **Metropolis-Algorithmus**.

Beginne einen Markov-Prozess (Kette)¹⁴

$$\underline{S}_0 \rightarrow \underline{S}_1 \rightarrow \underline{S}_2$$

(also beispielsweise $\uparrow\uparrow\uparrow \rightarrow \uparrow\downarrow\uparrow \rightarrow \uparrow\downarrow\downarrow$)

¹⁴meint dass der nächste Zustand nur von seinem Vorgänger abhängt, d.h. ein Zustand wird vom Vorgängerzustand erzeugt

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

$$r = \frac{w(\underline{S}_r)}{w(\underline{S}_n)} = \frac{e^{-\beta H(\underline{S}_r)}}{e^{-\beta H(\underline{S}_n)}} = e^{-\beta(H(\underline{S}_r) - H(\underline{S}_n))} \quad (92)$$

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

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

1. Array von Spins `int spins[N]`: $+1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1$ (mit Anfangsbedingung $S_i = 1$)
2. Versuchsschritt: misst '**single spin flip**', d.h. ein Spin wird gedreht:
 $S_i \rightarrow -S_i$: $+1 | -1 | +1 | +1 | +1 | +1$
3. $\Delta H = H(\underline{S}_r) - H(\underline{S}_n) = 2J(S_i S_{i-1} + S_i S_{i+1}) + 2B S_i \Rightarrow r = e^{-\Delta H/k_B T}$
4. `if (rand()/Randmax < r) $S_r \rightarrow -S_i$`
5. $\rightarrow 2$.

- Wenn alle Spins einmal abgefragt wurden: 1MCS (**M**onte **C**arlo **S**chritt) pro Spin
- 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 und damit bei der Berechnung von $\langle M \rangle$ weggelassen werden.

$$\langle M \rangle = \frac{1}{(K - k)} \sum_{i=k}^K M_i \quad (93)$$

mit der Magnetisierung M_i des i -ten Spinlaufs

$$M_i = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \sigma$$

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

- $w(\bar{S})$: Wahrscheinlichkeit im Zustand \underline{S} zu sein.

- Markov $\underline{S} \rightarrow \underline{S}'$ mit $p(\underline{S}, \underline{S}')$: Wahrscheinlichkeit, im Prozess von \underline{S} nach \underline{S}' zu wechseln

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

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

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

$$\Rightarrow w(\underline{S}) p(\underline{S} \rightarrow \underline{S}') - w(\underline{S}') p(\underline{S}' \rightarrow \underline{S}) = 0 \quad (94)$$

$$\Rightarrow \frac{p(\underline{S} \rightarrow \underline{S}')}{p(\underline{S}' \rightarrow \underline{S})} = \frac{w(\underline{S}')}{w(\underline{S})} = e^{-\beta(E(\underline{S}') - E(\underline{S}))} \quad (95)$$

1. Lösung: (eigentl. Metropolis Algorithmus)

$$p(\underline{S} \rightarrow \underline{S}') \begin{cases} e^{-\beta(E(\underline{S}') - E(\underline{S}))} & \text{für } \Delta E > 0 \\ 1 & \text{sonst} \end{cases} \quad (96)$$

2. Lösung: (**Heat-bath algorithm**)

$$p(\underline{S} \rightarrow \underline{S}') = \frac{1}{1 + e^{\beta \Delta E}}, \text{ weil}$$

$$\frac{p(\underline{S} \rightarrow \underline{S}')}{p(\underline{S}' \rightarrow \underline{S})} = \frac{1 + e^{-\beta \Delta E}}{1 + e^{\beta \Delta E}} = \frac{e^{-\beta \Delta E} (e^{\beta \Delta E} + 1)}{1 + e^{\beta \Delta E}} = e^{-\beta \Delta E}$$

2.6 Master Gleichung und Monte Carlo Dynamik

(Zusammenhang mit irreversibler Dynamik)

Betrachte ein System im nicht-Gleichgewicht, das equilibriert (irreversibel) Beispielsweise ein Gas, das mit der Zeit sinkt oder ein Spinsystem. (Letzteres equilibriert durch 'entkopplung an Phononen') Wie beschreibt man solche **irreversiblen Dynamiken**?

- Stellen uns vor, wir haben ∞ viele Kopien des Systems und machen nun 'Momentaufnahmen' der Zustände über der Zeit.
- 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

$$\bar{H}_{\text{gesamt}} = \underbrace{\bar{H}}_{\text{System}} + \underbrace{\bar{H}'}_{\text{Wärmebad}} + \underbrace{\bar{H}_i}_{\text{Wechselwirkung}} \quad (97)$$

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

Master Gleichung

$$\frac{dp_r}{dt} = \sum_s (p_s w_{sr} - p_r w_{rs}) \quad (98)$$

mit w_{sr} , w_{rs} als Übergangsraten. Eine Anwendung im Wärmebad ergibt

$$w_{rs} = \sum_{r',s'} p'_{r'} w_g(rr' \rightarrow ss') = \frac{1}{Z'} \sum_{r',s'} e^{-\beta E'_{r'}} w_g(rr' \rightarrow ss') \quad \text{Wärmebad ist kanonisch!} \quad (99)$$

$$w_{sr} = \frac{1}{Z'} \sum_{r',s'} e^{-\beta E'_{s'}} w_g(ss' \rightarrow rr') \quad (100)$$

- 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

$$w_{sr} = \frac{1}{Z'} \sum_{r',s'} e^{\beta(E'_{r'} - E'_{s'})} e^{-\beta E'_{r'}} w_g(rr' \rightarrow ss') = w_{rs} e^{-\beta(E_r - E_s)} \quad (101)$$

$$\Rightarrow \frac{w_{sr}}{w_{rs}} = e^{-\beta(E_r - E_s)} \quad (102)$$

also: Irreversible Dynamik eines Systems in Kontakt mit einem Wärmebad wird beschrieben durch Master-Gleichung (unter Verwendung von Formel 102)

$$\frac{dp_r}{dt} = \sum_s (p_s(t) w_{sr} - p_r(t) w_{rs}) \quad (103)$$

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, nicht aber die Bewegungsgleichung innerhalb des Systems \tilde{H} !
- speziell für das Ising Modell heißt diese Dynamik, die durch die Mastergleichung beschrieben wird **Glauber-Dynamik**. (Besonders wichtig, das Ising Modell keine Bewegungsgleichung hat)

Beispiel: (Glauber Dynamik für 2 Spins)

$H = -JS_1S_2$ mit $S_{1,2} = \pm 1 \Rightarrow 2^2 = 4$ Zustände:

$$\begin{array}{cccc} \uparrow\uparrow & \uparrow\downarrow & \downarrow\uparrow & \downarrow\downarrow \\ ++ & +- & -+ & -- \end{array}$$

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

(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...

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

$$\frac{dp_{--}}{dt} = p_{+-} + p_{-+} - 2p_{--} w$$

$$\frac{dp_{+-}}{dt} = p_{++} w + p_{--} w - 2p_{+-}$$

$$\frac{dp_{-+}}{dt} = p_{++} w + p_{--} w - 2p_{-+}$$

\Rightarrow homogenes, lineares Gleichungssystem

\Rightarrow Lösung für λ mit

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

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

Wichtig: Kleinstes $\lambda > 0$ definiert die Relaxationszeit!

\Rightarrow für lange Zeiten:

$$p_s(t) \approx a_s + b_s e^{-\lambda_4 t} \approx a_s + b_s e^{-\frac{t}{\tau}} \quad \left(\text{mit } \tau = \frac{1}{2w} = \frac{e^{2J/k_B T}}{2} \right)$$

Magnetisierung:

$$M(t) = \sum_s p_s(t) M_s = p_{++}(t) + p_{--}(t) \underbrace{\approx}_{t \rightarrow \infty} M_0 e^{-\frac{t}{\tau}} + \underbrace{const}_{=0} \quad (104)$$

Diskussion:

- τ hängt vom 'Algorithmus' ab (siehe auch Grenze für $T \rightarrow \infty$)
- $p(t)$ hängt von Annahmen bezüglich Übergangswahrscheinlichkeitsraten also der 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 Phasenübergänge, bei dem eine Symmetrie gebrochen wird. Ein Analytisch lösbares Modell für das Studium von Phasenübergängen ist das **(2d) Ising-Modell**:

Ordnungsparameter:

$$\lim_{\substack{B \rightarrow 0 \\ N \rightarrow \infty}} M(B)$$

Analytisch: (2D, Quadratgitter mit $B = 0$ und $N \rightarrow \infty$)

$$H = - \sum_{\substack{i,j \\ \underbrace{\hspace{1cm}} \\ \text{4 nächste} \\ \text{Nachbarn}}} \frac{J}{2} \sigma_i \sigma_j, \quad \sigma_i = \pm 1 \quad (105)$$

Die exakte Lösung von Onsager (1944) erhielt einen Nobelpreis. Heutzutage löst man es jedoch auf andere Weise, beispielsweise

- graph theory
- transfermatrix methods

innere Energie:

$$\frac{U}{N} = -J \coth \left(\frac{2J}{k_B T} \right) \left[1 + \frac{2}{\pi} \left(2 \tanh^2 \left(\frac{2J}{k_B T} \right) - 1 \right) K_1(\kappa) \right] \quad (106)$$

mit

$$\kappa = \frac{2 \sinh \left(\frac{2J}{k_B T} \right)}{\cosh^2 \left(\frac{2J}{k_B T} \right)}, \quad K_1(\kappa) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{\sqrt{1 - \kappa^2 \sinh^2(\Phi)}} d\Phi \quad (107)$$

U ist nicht analytisch bei einer Temperatur T_c mit

$$\sinh \left(\frac{2J}{k_B T_c} \right) = 1 \quad \Rightarrow \quad \cosh \left(\frac{2J}{k_B T_c} \right) = \sqrt{2} \quad \Rightarrow \quad 2 \tanh^2 \left(\frac{2J}{k_B T_c} \right) = 1$$

mit $k_B T_c = 2.269J$. Beachte, dass $K_1(\kappa)$ hat eine Singularität für $\kappa \rightarrow 1$:

$$K_1(\kappa) \propto \ln \left(\frac{U}{\sqrt{1 - \kappa^2}} \right)$$

U bleibt endlich, aber seine Ableitung divergiert. Typisch für einen Phasenübergang sind unter anderem kritische Punkte mit nicht-analytischen Singularitäten sowie auch Werte hüpfen oder divergieren können. (kritisches Verhalten) Beispielsweise:

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

Der Ordnungsparameter jedoch bleibt endlich. (Magnetisierung:)

- Magnetisierung

$$m = \begin{cases} 0 & T > T_c \\ \frac{4\sqrt{1+x^2}\sqrt{1-6x^2+x^4}}{\sqrt{1-x^2}} & T < T_c \end{cases} \quad \text{wobei} \quad \begin{cases} x = e^{-\frac{2J}{k_B T}}, \\ x_c = e^{-\frac{2J}{k_B T_c}} = \sqrt{2} - 1 \end{cases} \quad (108)$$

Kritische Exponenten

Ising Modell mit Feld:

- Phasenübergang 1.Ordnung bei des Feldes \Rightarrow *Hysterese*, Ordnungsparameter stetig, kritische Exponenten
- kritischer Punkt: $B = 0$, $(T = T_c) \hat{=}$ Phasenübergang 2.Ordnung $\hat{=}$ 2. Ableitung der freien Energie unstetig (z.B. spezifische Wärme) sind viele Größen nicht-analytisch.

Definition: Kritische Exponenten beschreiben das Verhalten in der Nähe des kritischen Punktes ($\epsilon = \frac{T-T_c}{T_c}$, $B = (0,0)$ ($\hat{=}$ Abstand vom kritischen Punkt).

- $T > T_c$, $B = 0$:
 - $c \propto \epsilon^{-\alpha}$ (*spezifische Wärme*)
 - $\chi \propto \epsilon^{-\gamma}$ (*Suszeptibilität*)
 - $\xi \propto \epsilon^{-\nu}$ (*Korrelationslänge*)
- $T < T_c$, $B = 0$:
 - $c \propto |\epsilon|^{-\alpha}$
 - $\chi \propto |\epsilon|^{-\gamma}$
 - $\xi \propto |\epsilon|^{-\nu}$
- $T = T_c$, $B \rightarrow 0$: siehe (*Magnetisierung*)
- + eventuelle weitere...

Magnetisierung (OP)

$$m = \begin{cases} M \propto |E|^{-\beta} & T < T_c \\ M \propto |B|^{\frac{1}{\delta}} & T = T_c \end{cases} \quad (109)$$

Kritische Exponenten beschreiben das führende nicht-analytische Verhalten einer Funktion. Genauer:

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

$$\rightarrow A(\epsilon) \propto A > \epsilon^{0.8}$$

Kritische Exponenten haben Eigenschaften, die sie interessant machen:

- 1) Sie sind nicht unabhängig, d.h. es gibt sogenannte Skalengesetze

- 2) Universalität, Werte hängen nur von räumlicher Dimension und Symmetrie des Hamiltonoperators ab und nicht von Stärke der Wechselwirkungen, ...

Moderne Theorie der Phasenübergänge 2.Ordnung:

Verschiedene physikalische Systeme können dieselben kritischen Exponenten aufweisen!

Bestimmung der kritischen Exponenten aus:

- a) exakte Lösung (2d-Ising-Model)
- b) Reihenentwicklung
- c) Computersimulation
- d) Experimente

⇒ Bestätigung des Konzepts der Universalität. Beweis später, zunächst werden Beziehungen zwischen den Exponenten hergeleitet. Die Folgen aus:

Skalenhypothese: (WIDOM, GRIFFITH 1965) als Postulat

Freie Energie ist eine verallgemeinerte, homogene Funktion der Variablen ϵ, B :

$$G(a^{x_1} B, a^{x_2} \epsilon) = a G(B, \epsilon) \quad \forall a > 0 \quad (110)$$

für führenden nicht-analytischen Anteil. Gültig in unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes $(\epsilon, B) = 0$ für den singulären Anteil der freien Energie. Beachte, dass G eine gerade Funktion von B ist, $\epsilon = \frac{T-T_c}{T_c}$ kann beide Vorzeichen haben!

Beispiel:

$$\begin{aligned} f(x) = x^{0.5} &\Leftrightarrow f(bx) = (bx)^{0.5} = b^{0.5} x^{0.5} \\ b = y^2 &\Rightarrow \boxed{f(a^2 x) = a x^{0.5} = a f(x)} \end{aligned}$$

'Normal' wäre: f analytisch

$$\begin{aligned} f(x) &= f(0) + f'(0)x + \dots \\ \Delta f(x) &= f(x) - f(0) = f'(0)x + \dots \\ \Delta f(ax) &= f'(0)ax + \dots \\ \Rightarrow \boxed{\Delta f(ax) &= a \Delta f(x)} \end{aligned}$$

Erinnerung an 'Thermodynamik'

Wir verdoppeln ein System sodass

$$\left. \begin{aligned} U_{ges} &= 2U \\ V_{ges} &= 2V \\ N_{ges} &= 2N \\ S_{ges} &= 2S \end{aligned} \right\} \quad \text{also } U(2S, 2V, 2N) = 2U(S, V, N)$$

allgemein

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N)$$

die innere Energie U ist eine homogene Funktion 1.Grades!

Folgerungen aus der Skalenhypothese (110):

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

$$\Rightarrow G\left(|\epsilon|^{-\frac{x_1}{x_2}} B, \underbrace{\frac{\epsilon}{|\epsilon|}}_{\substack{+1 \ (T > T_c) \\ -1 \ (T < T_c)}}\right) = |\epsilon|^{\frac{-1}{x_2}} G(B, \epsilon) \quad (111)$$

Definition: Skalenfunktion:

$$f^\pm\left(\frac{B}{|\epsilon|^{\frac{x_1}{x_2}}}\right) = G\left(\epsilon^{-\frac{x_1}{x_2}} B, \pm 1\right) \quad (112)$$

Skalenhypothese:

$$G(B, \epsilon) = |\epsilon|^{\frac{1}{x_2}} f^\pm\left(\frac{B}{|\epsilon|^{\frac{x_1}{x_2}}}\right) \quad (113)$$

$$G(B, \epsilon) = |B|^{\frac{1}{x_1}} g^\pm\left(\frac{\epsilon}{|B|^{\frac{x_2}{x_1}}}\right) \quad (114)$$

Letztere Gleichung erhält man durch tauschen von (ϵ, x_2) mit (B, x_1) . Außerdem ist

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

da G eine gerade Funktion von B ist, ist \pm überflüssig.

Eigenschaften der Skalenfunktionen g, f :

G soll am kritischen Punkt $(B \rightarrow 0, \epsilon \rightarrow 0)$ 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:**

$$G(0, \epsilon) = |\epsilon|^{\frac{1}{x_2}} f^\pm(0) \quad (B = 0) \quad (115)$$

$$\Rightarrow c \propto \frac{\partial^2 G}{\partial \epsilon^2} \propto |\epsilon|^{\frac{1}{x_2}-2} = |\epsilon|^{-\alpha} \quad (116)$$

$$\Rightarrow \alpha = 2 - \frac{1}{x_2} \quad (117)$$

(Die Exponenten sind allgemein auf beiden Seiten gleich.)

• **spontane Magnetisierung:**

$$M(0, \epsilon) \propto \left. \frac{\partial G(B, \epsilon)}{\partial B} \right|_{B \rightarrow 0} \propto \left. \frac{\partial}{\partial B} \right|_{B \rightarrow 0} |\epsilon|^{\frac{1}{x_2}} f^\pm\left(\frac{B}{|\epsilon|^{\frac{x_1}{x_2}}}\right) \propto |\epsilon|^{\frac{1}{x_2}} \frac{1}{|\epsilon|^{\frac{x_1}{x_2}}} \propto |\epsilon|^\beta \quad (118)$$

$$\Rightarrow \beta = \frac{1 - x_1}{x_2} \quad (119)$$

- **Suszeptibilität:**

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial B} \bigg|_{B \rightarrow 0} \propto |\epsilon|^{\frac{1}{x_2}} \frac{1}{|\epsilon|^{\frac{2x_1}{x_2}}} = |\epsilon|^\gamma \quad \Rightarrow \gamma = \frac{2x_1 - 1}{x_2} \quad (120)$$

- **Magnetisierung:** (für $\epsilon = 0$)

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

$$M \propto \frac{\partial G(B, 0)}{\partial B} \propto |B|^{\frac{1}{x_1} - 1} \quad (121)$$

Da sich α , β , γ , δ (die sogenannten *thermischen Exponenten*) durch x_1 , x_2 ausdrücken lassen, gibt es offensichtlich Zusammenhänge. Mann nennt sie die

- **Skalengesetze:**

$$\underbrace{\alpha = 2 - \frac{1}{x_2} \quad \beta = \frac{1 - x_1}{x_2} \quad \gamma = \frac{2x_1 - 1}{x_2}}_{\boxed{\alpha + 2\beta + \gamma = 2}} \quad \text{'Rushbrooke-Gleichung'} \quad (122)$$

und

$$\delta = \frac{x_1}{1 - x_1} \quad \Rightarrow \delta - 1 = \frac{x_1 - 1 + x_1}{1 - x_1} = \frac{2x_1 - 1}{1 - x_1}$$

$$\boxed{\gamma = \beta (\delta - 1)} \quad \text{'Widom-Gleichung'} \quad (123)$$

Weitere Folgerungen sind

- **magnetische Zustandsgleichung:**

$$M(B, \epsilon) = -\frac{\partial G}{\partial B} = -\frac{\partial}{\partial B} \left[|B|^{\frac{1}{x_1}} g \left(\frac{\epsilon}{|B|^{\frac{x_2}{x_1}}} \right) \right] \quad (124)$$

$$= -B^{\frac{1}{x_1} - 1} g \left(\frac{\epsilon}{B^{\frac{x_2}{x_1}}} \right) - |B|^{\frac{1}{x_1}} \frac{x_2}{x_1} \frac{\epsilon}{|B|^{\frac{x_2}{x_1} + 1}} g' \left(\frac{\epsilon}{|B|^{\frac{x_2}{x_1}}} \right) \quad (125)$$

$$= -B^{\frac{1}{x_1} - 1} \left[g \left(\frac{\epsilon}{B^{\frac{x_2}{x_1}}} \right) - \frac{x_2}{x_1} \frac{\epsilon}{|B|^{\frac{x_2}{x_1}}} g' \left(\frac{\epsilon}{|B|^{\frac{x_2}{x_1}}} \right) \right] \quad (126)$$

$$\Rightarrow \boxed{M(B, \epsilon) = B^{\frac{1}{\delta}} \tilde{g} \left(\frac{\epsilon}{B^{\frac{1}{\beta\delta}}} \right)} \quad (127)$$

$$M(B, \epsilon) = \underbrace{B^{\frac{1}{\delta}}}_{\substack{\text{Grösse hängt} \\ \text{von einem Feld} \\ \text{ab}}} \cdot \tilde{g}\left(\underbrace{\frac{\epsilon}{B^{\frac{1}{\beta\delta}}}}_{\substack{\text{hängt von} \\ \text{zwei Feldern} \\ \text{ab}}}\right) \quad (128)$$

vorher: $M = M(B, \epsilon)$ **eine** Größe hängt ab von **zwei** Parametern
jetzt: $M = M(B, \epsilon)$ **eine** Größe hängt ab von **einem** Parameter

Dies führt zum sogenannten **scaling plot**:

- **Crossover-Verhalten**

Skalenverhalten der freien Energie:

$$G(B, \epsilon) = |\epsilon|^{\frac{1}{x_2}} f^{\pm} \left(\frac{B}{|\epsilon|^{\frac{x_1}{x_2}}} \right) \quad (129)$$

$$G(B, \epsilon) = |B|^{\frac{1}{x_1}} g \left(\frac{\epsilon}{B^{\frac{x_2}{x_1}}} \right) \quad (B > 0) \quad (130)$$

$$(131)$$

$$\Rightarrow B = 0 : \quad G(0, \epsilon) \propto |\epsilon|^{\frac{1}{x_2}} \propto |\epsilon|^{2-\alpha} \quad (132)$$

$$\Rightarrow B \neq 0 : \quad \text{solange } \frac{B}{|\epsilon|^{\frac{x_2}{x_1}}} \ll 1 \quad \Leftrightarrow \quad B < |\epsilon|^{\frac{x_1}{x_2}} \quad (133)$$

Für $B \neq 0$ sieht man also ein gleiches kritisches Verhalten wie bei $B = 0$. Erst wenn $B/|\epsilon|^{\frac{x_1}{x_2}} \approx 1$ ändert sich das Verhalten. \rightarrow 'Crossover' zu anderem (oder keinem) kritischen Verhalten. Crossover setzt ein für $B \approx |\epsilon|^{\frac{x_1}{x_2}} = |\epsilon|^{\Phi_B}$
Für einen Ferromagnet im Feld beobachtet man jenseits des Crossover-Bereichs kein kritisches Verhalten. Es gibt aber erheblich interessantere Fälle, wo in Abhängigkeit von einem unsichtbaren Systemparameter das kritische Verhalten wechselt (von einem zu einem anderen).

2.8 Finite size scaling

Phasenübergänge werden in einem endlichen System unterdrückt, weil $\xi < L$. (Liniendimension des Systems).

Wir betrachten $\frac{1}{L}$ als Skalenfeld. (parameter, scaling field)

S-Ansatz:

$$G(\xi, \frac{1}{L}) = |\epsilon|^{2-\alpha} f \left(\frac{\frac{1}{L}}{|\epsilon|^{\Phi}} \right), \quad \Phi = \text{Crossover} \quad (134)$$

Wir erwarten, dass G nur von dimensionslosen Größen abhängt:

$$\frac{L}{\xi(T)} \Rightarrow \frac{\frac{1}{L}}{\frac{1}{\xi}} \propto \frac{\frac{1}{L}}{|\epsilon|^{\nu}} \Rightarrow \Phi = \nu \quad (135)$$

Daraus folgt der allgemeine Ansatz:

$$G(B, \epsilon, \frac{1}{L}) = |\epsilon|^{2-\alpha} f^{\pm} \left(\frac{B}{|\epsilon|^{\beta\delta}}, \frac{1}{L|\epsilon|^{\nu}} \right) \quad (136)$$

Betrachte: ϵ ist bezogen auf das unterschiedliche System $\epsilon = \frac{T-T_c}{T_c}$

- $L \gg \xi(T) \Rightarrow L|\epsilon|^{\nu} \gg 1$, also verhält es sich wie ein unendliches System
- $L \approx \xi(T) \Rightarrow |\epsilon| \propto L^{-\frac{1}{\nu}}$ crossover
- $L \ll \xi(T) \Rightarrow$ Singularitäten verschwinden, kein Phasenübergang

Beispiel: ($B = 0$, spezifische Wärme:)

$$c \propto \frac{\partial^2 G}{\partial \epsilon^2} \propto |\epsilon|^{-\alpha} f^{\pm} \left(\frac{1}{L|\epsilon|^{\nu}} \right) \propto L^{\frac{\alpha}{\nu}} (L^{\frac{1}{\nu}} |\epsilon|)^{-\alpha} f^{\pm} \left(\frac{1}{L|\epsilon|^{\nu}} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{c}{L^{\frac{\alpha}{\nu}}} = \tilde{f}^{\pm} \left(L^{\frac{1}{\nu}} |\epsilon| \right) = \tilde{f} \left(L^{\frac{1}{\nu}} \epsilon \right), \quad \text{und} \quad c \propto L^{\frac{\alpha}{\nu}} \quad (\text{bei } T_c)$$

Andere Beispiele folgen in der Übung. Ohne Beweis gilt weiterhin:

$$L^{\frac{\beta}{\nu}} M(\epsilon, L) = \underbrace{f}_{\text{ander-es } f} (L^{\frac{1}{\nu}} \epsilon) \Rightarrow M(0, L) = L^{-\frac{\beta}{\nu}} f(0)$$

Wie berechnet man $M(T)$ im System endlicher Größe?

zu jedem Zustand \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

$$M(T, B = 0) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \underbrace{\langle S_i \rangle}_{\substack{\text{thermisches} \\ \text{Mittel} \\ \cong \text{MC-Mittel}}} = 0 \quad \forall N$$

Der **Symmetriebruch** findet nur statt für:

$$\boxed{\langle M(T, B = 0) \rangle = \lim_{B \rightarrow 0} \lim_{N \rightarrow \infty} \langle M(T, B) \rangle} \quad (137)$$

Dies ist auch experimentell beobachtbar: endliche Systeme fluktuieren thermisch ($\pm M$), sodass sie im Zeitmittel 'nicht-magnetisch' erscheinen $M \rightarrow 0$

\rightarrow **Superparamagnetismus**

(\Rightarrow Bedeutung für Festplatten diskutieren!)

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.

Die Reihenfolge der Limites oben kann man nicht numerisch durchführen. Daher rechnet

man:

$$M(T, B = 0) = \sqrt{\left\langle \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N S_i \right)^2 \right\rangle} = \sqrt{\langle S^2 \rangle} \quad (138)$$

Mit (138) wird dann die Finite-Size-Scaling Analyse durchgeführt.

- innere Energie:

$$U = \langle H \rangle$$

- spezifische Wärme:

$$c_v = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{V,N} = \frac{1}{k_B T^2} (\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2)$$

- Binder-Kummulante (4^{th} order cumulant) 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, T unabhängiger Zahlenwert)

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

Bislang betrachten wir Ising-Spins mit $\uparrow \Rightarrow \downarrow$. Versuchs... des Monte-Carlo-Algorithmus 'offensichtlich'. Wir betrachten jetzt (als Beispiel) Spinmodelle mit kontinuierlichen Freiheitsgraden.

3d Heisenberg-Ferromagnet mit axialer Anisotropie:

$$H = -J \sum_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - K \sum_i S_{iz}^2, \quad |\vec{S}| = 1 \quad (139)$$

Universalität: Das kritische Verhalten hängt nicht von J ab, sondern von Dimensionen des Ordnungsparameters!

1. $K = 0$: $\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$ isotrop \Rightarrow OP hat $n = 3$ Komponenten (m_x, m_y, m_z)
 2. $K < 0$: Spins legen sich in xy -Ebene \Rightarrow OP hat 2 Komponenten (m_x, m_y)
 3. $K > 0$: Spins entlang z -Achse \Rightarrow OP hat 1 Komponente (m_z)
- entlang der ($K = 0$)-Linie anderes kritisches Verhalten (andere Exponenten) als für $K \neq 0$.
 - für jedes endliche K ist man in Universalitätsklasse von Ising- oder 'x-y'-Modell.
 - $K = 0$: Heisenberg
 - besonders interessant: $2d$ - xy -Modell zeigt keine langreichweitige, ferromagnetische Ordnung aber einen KOSTERLITZ-THOULESS-Übergang. (\rightarrow Nobelpreis 2016)

2.10 MC-Algorithmen für kontinuierliche Freiheitsgrade

2.10.1 x-y-Modell

Wir beachten kontinuierlichen 'Spin' (eigentlich ein magnetisches Moment) in der Ebene: $|\vec{S}| = 1$. Ein Spin davon mit Anisotropie

$$H = -D S_x^2 = -D \cos(\phi)^2$$

mit dem Potential

$$V(x) = -D \cos(x)^2$$

Frage: Wie wählt man den Versuchsschritt des Monte-Carlo-Algorithmus?

1. **Idee:** (Falsch!)

$$\varphi_{trial} = \varphi_{initial} \pm \Delta\varphi \quad \Delta\varphi = const.$$

Falsch! Setze $\Delta\varphi = \pi$

\Rightarrow anderes Modell (Ising $S_x = \pm 1$). Allgemein gilt, dass der MC-Algorithmus **ergodisch** sein muss, d.h. er muss genau den Phasenraum erreichen können!¹⁵

Ein anderes Beispiel für 'nicht-ergodisch' ist:

Beispiel ('naiver Clusteralgorithmus')

Im Isingmodell: bestimmte Konfigurationen können nicht vermischt werden. Trotzdem gibt es richtige (=also ergodische) und zudem sehr effektive Cluster-Algorithmen, wie beispielsweise *Swendsten-Wang*. Da werden (immer andere) Cluster nach Regeln getrennt.

2. **Idee:** (falsch!) Wähle zufälligen Punkt im Einheitsquadrat und normiere. Dieser ist auch falsch: Punkte auf dem Einheitskreis sind *nicht* gleichverteilt, entlang Diagonale wahrscheinlicher

$$\frac{w(1 \rightarrow 2)}{w(2 \rightarrow 1)} \stackrel{!}{=} e^{-\beta(E_2 - E_1)} = \frac{w_t(1 \rightarrow 2) w_a(1 \rightarrow 2)}{w_t(2 \rightarrow 1) w_a(2 \rightarrow 1)} = \frac{w_t(2 \rightarrow 1)}{w_t(1 \rightarrow 2)} e^{-\beta(E_2 - E_1)}$$

$$\text{wobei } \begin{cases} w_t : & \text{Wahrscheinlichkeit, Wert vorzuschlagen} \\ w_a : & \text{Wahrscheinlichkeit zu akzeptieren} \end{cases}$$

sodass

$$\Rightarrow w_t(2 \rightarrow 1) = w_t(1 \rightarrow 2)$$

Allgemeine Symmetriebedingung: Wahrscheinlichkeit für Versuchsschritte von Zustand $1 \rightarrow 2$ und zurück müssen gleich sein!

3. **Idee:** (stimmt!) Gleichverteilt auf Einheitskreis,
z.B. $\varphi_i \in [0, 2\pi)$ gleichverteilt, $\Delta H = -D \cos(\varphi_{trial})^2 + D \cos(\varphi_{initial})^2$.
Und damit ergodisch und symmetrisch.
4. **Idee:** kleine Schritte um $\varphi_{initial}$:

$$\varphi_{trial} = \varphi_{initial} + \delta_{trial} \quad \delta_{trial} \in [-\Delta\varphi, \Delta\varphi] \text{ (gleichverteilt)}$$

Auch ergodisch und symmetrisch, wenn δ_{trial} symmetrisch gewählt wird.

Idee 3 ist identisch mit Idee 4 für $\Delta\varphi = \pi$. Für kleines $\Delta\varphi \ll \pi$: Unterschiedliche Dynamik. Allgemein muss Idee 4 über den Energieberg, um Spin umzudrehen, Idee 3 nicht. Daher sind die Relaxationszeiten verschieden, aber Gleichgewichtseigenschaften sind gleich.

¹⁵genauer: Ergodisch bedeutet 'Zeit-Mittelwert $\hat{=}$ Ensemble-Mittelwert'

2.10.2 Heisenberg-Modell

$$H = - \underbrace{\frac{J}{2} \sum_{i,j} \vec{S}_i \vec{S}_j}_{\substack{\text{Austausch} \\ \text{Nächste Nachbarn}}} - D \underbrace{\sum_i S_{iz}^2}_{\text{Anisotropie}} - \underbrace{\vec{B} \sum_i \vec{S}_i}_{\text{Magnetfeld}}, \quad |\vec{S}_i| = 1 \quad (140)$$

single spin flip Algorithmus: Phasenraum des einzelnen Spins ist Einheitskugeloberfläche. Der Versuchsschritt muss

- ergodisch
- symmetrisch

sein.

1. gleichverteilt auf Einheitskugel

Wie erzeugt man Zufallsvariablen auf Einheitskugel?

• rejection Methode:

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

$$\begin{pmatrix} S_x^+ \\ S_y^+ \\ S_z^+ \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Z_x \\ Z_y \\ Z_z \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{Z_x^2 + Z_y^2 + Z_z^2}} \quad (141)$$

- Schnelle Methode, beruht auf 3 Zufallszahlen und Algebra. Relative Zahl der berücksichtigten Tripel

$$\frac{\frac{4}{3}\pi(1)^3}{(2+1)^3} = \frac{\pi}{6}$$

- **Kugelkoordinaten** Flächenelement: Einheitsvektoren beschreiben Punkte auf der Einheitskugeloberfläche. Flächenelement in Kugelkoordinaten ist:

$$dF = \underbrace{r^2}_{=1} \sin(\Theta) d\Theta d\varphi \quad (142)$$

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

Aber:

$$\sin(\Theta) d\Theta = -d \cos(\Theta) = -dz \quad S_z = \cos(\Theta)$$

das heißt

$$\Rightarrow dF = -dS_z d\phi$$

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

\Rightarrow Dies erzeugt gleichverteilte Vektoren auf der Einheitskugeloberfläche mit

$$\begin{pmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sqrt{1 - S_z^2} \cos(\varphi) \\ \sqrt{1 - S_z^2} \sin(\varphi) \\ S_z \end{pmatrix}$$

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

2. kleine Schritte um den alten Vektor \vec{S} innerhalb eines Kegels

- erzeuge Zufallsvektor \vec{S}_r innerhalb einer Kugel, also mit maximalen Radius R .
- rechne

$$\vec{S}_r = \frac{\vec{S} + \vec{S}_r}{\sqrt{\vec{S}^2 + \vec{S}_r^2}} \quad (143)$$

d.h. addiere \vec{S}_r und normiere.

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

Diese Methode erzeugt kleine Schritte (je nach Wahl von R), sodass Anisotropie-Energiebarrieren überwunden werden müssen \rightarrow Konsequenzen für die Dynamik. Man kann maximale Schrittweite R berechnen um einen Monte Carlo Schritt zu eichen, also auf ein 'echtes' Zeitintervall im der dissipativen Dynamik des Systems abzubilden \rightarrow Zeitquantifizierung (*'time quantified Monte Carlo'*)

2.11 Perkolation

- betrachte Gitter in d Dimensionen¹⁶
- besetze Plätze (Verbindungen) mit Wahrscheinlichkeit p
- definiere Nachbarschaft, z.B. via nächste Nachbarn¹⁷
- Perkolation beschäftigt sich mit Clustern, d.h. besetzter, benachbarter Gitterplätze
- speziell oberhalb der sogenannten **Perkolationswahrscheinlichkeit** (oder Perkolationsgrenze) p_c gibt es einen ∞ großen, perkolierenden Cluster. ¹⁸ \Rightarrow wichtig für z.B. Leitfähigkeit, (ferro)magnetische Ordnung

| | | 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 |

Definition Korrelationsfunktion:

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

Korrelationslänge:

$$\xi^2 = \frac{\sum_r r^2 g(r)}{\sum_r g(r)} \quad (144)$$

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

$$\frac{\int d^3r r^2 e^{-\frac{r}{\xi}}}{\int d^3r e^{-\frac{r}{\xi}}} = \frac{\int_0^\infty dr r^4 e^{-\frac{r}{\xi}}}{\int_0^\infty dr r^2 e^{-\frac{r}{\xi}}} = \frac{\xi^5 \int d^3r r^2 e^{-\frac{r}{\xi}}}{\xi^3 \int d^3r r e^{-\frac{r}{\xi}}} \propto \xi^2 \quad (145)$$

¹⁶(1d, 2d, 3d)

¹⁷je nach Fall vielleicht auch übernächste Nachbarn... bei Dottierung einer Monolage beispielsweise

¹⁸2d: ∞ große Cluster nicht möglich, in 2d schon.

- $p > p_c$: 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 . Wieder gilt die Universalität $\nu_{2d} = \frac{4}{3}$, $\nu_{3d} = 0,88$ unabhängig vom Gitter!

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

$$D(s, p) = (1 - p)^2 p^s = (1 - p)^2 e^{\ln(p)s} = (1 - p)^2 \underbrace{e^{-| \ln(p) | s}}_{\text{Korrelationslänge}} = (1 - p)^2 e^{-\frac{s}{\xi}} \quad (146)$$

mit Korrelationslänge

$$\xi = \frac{1}{|\ln(p)|} = -\frac{1}{\ln(p)}, \quad \ln(p) = p - 1 = p - p_c \quad \text{wobei } p_c = 1$$

Wir entwickeln um $p - p_c$:

$$\ln(p) \approx p - 1 \quad \Rightarrow \quad \xi(p \rightarrow p_c) = \frac{1}{p_c - p} = (p_c - p)^{-\nu}$$

mit dem kritischen Exponenten $\nu = 1$ der Korrelationslänge.

In höheren Dimensionen $D > 1$ sind nur numerische Verfahren möglich. Zentrale Größe für die Analyse ist die Verteilungsfunktion der Clustergrößen $D(s, p)$.

2.11.1 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**

Die **Cluster-Analyse** erlaubt weitere Auswertung der Verteilungsfunktionen $D(s, p)$.

- 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 perkolierende Cluster am kritischen Punkt ist ein Fraktal

Fraktal:

- gebrochene Dimension

$$s \propto \underbrace{r^{D_f}}_{\text{Gyrationsradius}} \quad \text{fraktale Dimension } D_f \quad (147)$$

- '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 selbstähnlich¹⁹

Beispiel: aus der Mathematik
allgemein:

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

setze:

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

x bezeichnet man dabei als die fraktale dimension.

3 Molekulardynamiksimulationen

Es gibt 2 Klassen von Verfahren in der statistischen Physik:

1. Monte Carlo (kanonische Gesamtheit)
2. Molekulardynamik (zunächst) mikrokanonisch, d.h. die Energie bleibt erhalten. Durch Lösen der Bewegungsgleichungen für viele Teilchen

\Rightarrow Wir brauchen ein Verfahren zur numerischen Lösung von DGL

Dynamische Systeme ist beispielsweise die Newtonsche Bewegungsgleichung

$$m\ddot{\vec{r}} = \vec{F}(\vec{r}, \dot{\vec{r}}, t) \quad \vec{r} \in \mathbb{R}^3 \text{ (pro Teilchen)} \quad (148)$$

mit der Bahn $\vec{r}(t)$. Hier haben wir 3 DGLn 2.Ordnung mit den zwei Anfangsbedingungen

$$\vec{r}(t=0) \quad \dot{\vec{r}}(t=0)$$

Wir führen neue Variablen ein

$$\begin{cases} \dot{\vec{r}} = \vec{v} \\ \dot{\vec{v}} = \frac{1}{m}\vec{F}(\vec{r}, \vec{v}, t) \end{cases} \quad \text{mit } \begin{pmatrix} \vec{r} \\ \vec{v} \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^6$$

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

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

¹⁹hier im statistischen Sinne

3.1 Euler Verfahren

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

Taylor:

$$x(t_0 + h) = x(t_0) + \dot{x}(t_0)h + \mathcal{O}(h^2) \quad (149)$$

$$= x(t_0) + f(x, t_0)h + \mathcal{O}(h^2) \quad (150)$$

Diskretisierung der Zeit:

$$\left. \begin{array}{l} t_n = t_0 + nh \\ x_n = x(t_n) \end{array} \right\} \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Euler:

$$\boxed{x_{n+1} = x_n + f(x_n, t_n)h + \mathcal{O}(h^2)} \quad (151)$$

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

$$\boxed{\text{Gesamtfehler} \propto h^2 N \propto h} \quad (152)$$

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 :

$$\mathbf{x}_{n+1} + \boldsymbol{\epsilon}_{n+1} = \mathbf{x}_n + \boldsymbol{\epsilon}_n + \mathbf{f}(x_n + \boldsymbol{\epsilon}_n, t_n)\Delta t := \mathbf{T}(\mathbf{x}_n + \boldsymbol{\epsilon}_n) \quad (153)$$

entwickle T für kleines $\boldsymbol{\epsilon}_n$:

$$\mathbf{T}(\mathbf{x}_n + \boldsymbol{\epsilon}_n) \approx \mathbf{T}(\mathbf{x}_n) + \underbrace{\frac{d\mathbf{T}}{d\mathbf{x}}}_{\substack{\text{Funktional-} \\ \text{matrix} \\ \text{(Jacobi)}}} \bigg|_{x_n} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_n \Rightarrow \boldsymbol{\epsilon}_{n+1} = \frac{d\mathbf{T}}{d\mathbf{x}} \bigg|_{x_n} \boldsymbol{\epsilon}_n \equiv \underline{\underline{\mathbf{G}}} \boldsymbol{\epsilon}_n \quad (154)$$

weil

$$\mathbf{x}_{n+1} = \mathbf{T}_{x_n}$$

Der Fehler divergiert nur dann nicht, wenn für alle Eigenwerte von $\underline{\underline{\mathbf{G}}}$, $|g_i| \leq 1$ gilt²⁰.

Beispiel 1:

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

Euler:

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

²⁰Achtung, g_i kann komplex sein!

$$\Rightarrow |1 - \lambda \Delta t| < 1, \quad \forall \lambda > 0, \Delta T \rightarrow 0 \quad (155)$$

\Rightarrow stabil! (instabil für $\lambda < 0$)

Beispiel 2: (harmonischer Oszillator)

$$\ddot{z} = -\omega^2 z \quad (156)$$

$$\left. \begin{array}{l} x_1 = z \\ x_2 = \dot{z} \end{array} \right\} (v) \Rightarrow \left. \begin{array}{l} \dot{x}_1 = x_2 \\ \dot{x}_2 = -\omega^2 x_1 \end{array} \right\} \begin{array}{l} (\dot{z} = v) \\ (\dot{v} = -\omega^2 z) \end{array} \Rightarrow \left. \begin{array}{l} x_1(n+1) = x_1(n) + x_2(n)\Delta t \\ x_2(n+1) = x_2(n) - \omega^2 x_1(n)\Delta t \end{array} \right\} \\ \Rightarrow \underline{\underline{\mathbf{G}}} = \begin{pmatrix} 1 & \Delta t \\ -\omega^2 \Delta t & 1 \end{pmatrix} \quad (157)$$

für Eigenwerte aus

$$\left| \begin{array}{cc} 1-g & \Delta t \\ -\omega^2 \Delta t & 1-g \end{array} \right| \stackrel{!}{=} 0 \quad \Leftrightarrow \quad 0 = (1-g)^2 + \omega^2 \Delta t^2 \quad (158)$$

$$\Leftrightarrow g_{1,2} = 1 \pm i\omega t \quad \Leftrightarrow |g_{1,2}| = \sqrt{1 + \omega^2 \Delta t^2} < 1, \quad \forall \omega, \Delta t \Rightarrow \text{immer instabil}$$

Anschauliche Erklärung: Was passiert?

Wir betrachten noch einmal:

$$\dot{x} = f(x) = -\lambda x \quad \Rightarrow \quad x(t) = x_0 e^{-\lambda t} \quad \Rightarrow \quad \text{stabil} \quad (159)$$

$$x_{n+1} = x_n + \Delta t f(x_n, t_n) = x_n - \lambda x_n \Delta t$$

$$\dot{x} = f(x) = +\lambda x \quad \Rightarrow \quad \lambda > 0 \quad \Rightarrow \quad \text{instabil}$$

Weitere Tests (numerisch):

- Erhaltungssätze überprüfen: Energie-, Impuls-, Drehimpulserhaltung
- Rückwärtsintegration

3.3 Runge-Kutta Verfahren

Es gibt viele bessere Verfahren

- stabiler
- schnellere Konvergenz

Warum schneller? Schneller muss dabei im einzelnen abgewogen werden:
 → 'CPU-Zeit \Leftrightarrow bessere Konvergenz'.

Euler:

$$\begin{aligned}x(t_n + h) &= x(t_n) + \dot{x}(t_n) \cdot h + \mathcal{O}(h^2) \\x(t_n - h) &= x(t_n) - \dot{x}(t_n) \cdot h + \mathcal{O}(h^2)\end{aligned}$$

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

Lösung von $\dot{x} = f(x, t)$:

Runge-Kutta 1. Stufe

$$\begin{aligned}x_{n+1} &= x_{n-1} + 2hf(x_n, t) + \mathcal{O}(h^3) \\x_{n+2} &= x_n + 2hf(x_{n+1}, t) + \mathcal{O}(h^3)\end{aligned}\tag{160}$$

Man nennt dies auch '**Bocksprung**', '**Leap-Frog**' oder '**Merhschrittverfahren**'.

noch besser: Runge-Kutta 2.Stufe.

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

man braucht wegen x_{n-1} und x_n zwei Anfangswerte. Berechne x_n aus Euler:

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

umschreiben mit

$$2h = \bar{h}$$

liefert

Runge-Kutta 2. Stufe

$$\begin{aligned}K &= \frac{1}{2} \bar{h} f(x_n, t_n) \\x_{n+1} &= x_n + \bar{h} f(x_n + K, t_n + \frac{1}{2}\bar{h}) + \mathcal{O}(h^3) \\t_{n+1} &= t_n + \bar{h}\end{aligned}\tag{161}$$

Auch bekannt als '**Zwischenschritt-Verfahren**'.

Beispiel: (DGL 2. Ordnung)

$$\ddot{x} = f(x, t) \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} \dot{x} = v \\ \dot{v} = f(x, v, t) \end{cases}\tag{162}$$

RKZ:

$$\begin{aligned}K_x &= \frac{1}{2} h v_n \\K_v &= \frac{1}{2} h f(x_n, t) \\x_{n+1} &= x_n + h (v_n + K_v) \\v_{n+1} &= v_n + h f(x_n + K_x, v_n + K_v, t_n + \frac{1}{2}h) \\t_{n+1} &= t_n + h\end{aligned}$$

(ohne Beweis:) Runge Kutta 4.Stufe:

$$\begin{aligned}K_1 &= h f(x_n, t_n) \\K_2 &= h f(x_n + \frac{1}{2}K_1, t_n + \frac{h}{2}) \\K_3 &= h f(x_n + \frac{1}{2}K_2, t_n + \frac{h}{2}) \\K_4 &= h f(x_n + K_3, t_n + h) \\x_{n+1} &= x_n + \frac{1}{6}(K_1 + 2K_2 + 2K_3 + K_4) + \mathcal{O}(h^5) \\t_{n+1} &= t_n + h\end{aligned}$$

Prinzip: 4 Punkte werden zur Integration herangezogen.

$$\dot{x} = f(x, t) \quad \Rightarrow \quad x_{n+1} - x_n = \int_{t_n}^{t_n+h} dt f(x(t), t) \quad x(t) \text{ aber unbekannt!}$$

3.4 Schrittweitenanpassung

- einfachste Vorgehensweise: feste Schrittweite h + Tests, ob die Lösung wirklich stabil, richtig... ist.
- unter Umständen ist aber eine dynamische Anpassung der Schrittweite besser. Anpassung durch Vergleich (z.B. von RK2 und RK4)

RK2:

$$x_{n+1} = x_n + K_2 + \mathcal{O}(h^3) \quad (163)$$

RK4:

$$x_{n+1} = x_n + \frac{1}{6}(K_1 + 2K_2 + 2K_3 + K_4) \quad (164)$$

$$= x_n + K_2 + \underbrace{\frac{1}{6}(K_1 - 4K_2 + 2K_3 + K_4)}_{\delta} + \mathcal{O}(h^5) \quad (165)$$

δ ist ein Maß für den Fehler von RKZ und

$$\delta = \mathcal{O}(h^3)$$

Wir definieren weiterhin den **relativen Fehler**:

$$\left| \frac{\delta}{K_2} \right| = \mathcal{O}(h^2) \quad (166)$$

und versuchen diesen Fehler konstant zu halten

$$\left| \frac{\delta}{K_2} \right| = a h^2 \stackrel{!}{=} \epsilon. \quad (167)$$

Dieser wird vorgegeben durch Wahl von h . Verlange

$$a h_{neu} = \epsilon \quad \Rightarrow \quad h^2 = \frac{\epsilon}{a} = h^2 \frac{\epsilon}{\left| \frac{\delta}{K_2} \right|} \quad (168)$$

$$h_{neu} = h \sqrt{\frac{\epsilon}{\left| \frac{\delta}{K_2} \right|}}$$

(169)

also:

- h vorgegeben $\rightarrow \epsilon = \left| \frac{\delta}{K_2} \right|$
- ϵ konstant halten
- immer wieder neues h berechnen aus $\left| \frac{\delta}{K_2} \right|$

3.5 Prädiktor-Korrelator-Verfahren

Ein sehr genaues und stabiles Verfahren. Hier soll nur das Prinzip erläutert werden.

$$\dot{x} = f(x, t) \quad \xrightarrow{\text{Integrieren}} \quad x(t+h) = x(t) + \int_t^{t+h} dt' f(x(t'), t')$$

Dabei ist $x(t')$ aber nicht bekannt!

- 1) Prädiktor: $x^{(0)}(t+h) = x(t) + h f(x(t), t)$ (im einfachsten Fall Euler)
- 2) Konstruktor: $x^{(1)}(t+h) = s(t) + \frac{1}{2} (f(x(t), t) + f(x^{(0)}(t+h), t+h))$

$x^{(1)}$ ist genauer, weil f nicht an linken Integralgrenze (\rightarrow Rechteckregel) sondern als Mittelwert von linker und rechter (nicht exakt) genommen wird (\rightarrow Trapezregel).

Verfahren kann iteriert werden:

$$x^{(0+1)}(t+h) = x(t) + \frac{h}{2} (f(x(t), t) + f(x^{(\nu)}(t+h), t+h))$$

Mit steigendem ν wird $x^{(\nu)}$ immer besser, d.h. es konvergiert gegen einen Fixpunkt $x^*(t+h)$.

$$x^*(t+h) = x(t) + \frac{h}{2} (f(x(t), t) + f(x^*(t+h), t+h))$$

In der Praxis:

- 1) Prädiktor häufig aus komplizierteren Formeln als Euler, dafür aber besser
- 2) unter Umständen mehrere Prädiktor-Korrelation-Schritte

3.6 Chaotische Systeme und fraktale Dimensionen

Chaos: Typisches Gebiet der Physik, das durch Einsatz von Rechnen unglaublich beeinflusst wurde, obwohl prinzipiell schon in Newtonscher Bewegungsgleichung enthalten.

Dynamisches System

$$\ddot{\mathbf{x}} = \mathbf{F}(\mathbf{x}, \dot{\mathbf{x}}, t)$$

wird beschrieben durch Trajektorie $(x(t), v(t))$ im Phasenraum.

Beispiel (harmonischer Oszillator)

$$\begin{aligned}\dot{r} &= v \\ \dot{v} &= -\omega^2 r\end{aligned}$$

System ist deterministisch, d.h. aus den Anfangsbedingungen x_0, v_0 folgt eindeutig die Trajektorie. Seit POINCARÉ (1892) ist ebenso bekannt, dass solche DGLn unter Umständen 'irreguläres Verhalten' zeigen können.

Anschaulich: 'normal' ist:

- gebunden \rightarrow periodisch
- nicht gebunden
- zur Ruhe kommend (gedämpft)

\Rightarrow 'chaotisch' wäre gebunden, aber nicht periodisch.

Geht das denn überhaupt?

- betrachte

$$\dot{\mathbf{x}} = f(\mathbf{x}, \dot{\mathbf{x}}) \quad (2d)$$

Trajektorien können sich nicht schneiden. Wenn eine Trajektorie

- endet \rightarrow *Fixpunkt*
- sich schließt \rightarrow *periodische Bewegung*

Für Chaos braucht man entweder

$d \geq 3$

oder $\dot{x} = f(\mathbf{x}, \dot{\mathbf{x}}, t),$

denn nur dann können sich Trajektorien in $2d$ schneiden. $1d$ Molekularphysik mit $\mathbf{F} + \mathbf{F}(t)$ kann nicht chaotisch werden! Ab $d = 3$ kann eine Trajektorie in höhere Dimensionen ausweichen. Siehe bild POINCARÉ-Schritt ist Punktmenge in (z.B) der $x_3 = 0$ Ebene.

- A muss **nicht linear** sein (sonst gibt es Schwingungen oder exponentielle Lösungen)

Wir betrachten als Beispiel für ein chaotisches System den DUFFING-Oszillator: **Beispiel:**
(Duffing-Oszillator)
MP in 1 räumlichen Dimension mit

$$m\ddot{x} = F(x, \dot{x}, t) = -V_0(x^3 - x) - \underbrace{\beta\dot{x}}_{\text{Reibung}} + \underbrace{\gamma \cos(\omega t)}_{\text{treibende Kraft mit Frequenz } \omega}$$

mit Potential

$$V(x) = V_0\left(\frac{x^4}{4} - \frac{x^2}{2}\right)$$

Für Numerik: 2 DGLn 1. Ordnung:

$$\left. \begin{array}{l} \dot{v} = \frac{1}{m}F(x, \dot{x}, t) \\ \dot{x} = v \end{array} \right\} \Rightarrow \text{nicht linear, zeitabhängig} \rightarrow \text{Chaos nachweisbar}$$

\Rightarrow RK 2. Stufe.

Beispiel: (Diffusion limited aggregation) DLA

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

Diskussion:

0) **Tests:** Harmonischer Oszillator, $x(0) = \pm 1$, Reibung...

1) **Fixpunkte:** Punkte im Phasenraum, für die die Lösung stationär ist.

$$F = 0 \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} \gamma = 0, \\ x = \pm 1v = 0 \end{cases}$$

für lange Zeiten und $\gamma = 0$ endet man in einem der beiden Fixpunkte.

2) **Attraktor:** Punktmenge im Phasenraum, auf der die Lösung für $t \rightarrow \infty$ liegt (siehe Beispiel: Trajektorie des harmonischen Oszillators). Mit Reibung ohne Antrieb folgt, dass der Attraktor gleich dem Fixpunkt ist.

Eigenschaften des 'seltsamen Attraktors' (*strange*), d.h. im chaotischen Bereich ($\beta = 1, \gamma \approx 0.8$)

- nicht periodisch
- nicht $2d$ (d.h. füllt nicht den Raum)
- zwei benachbarte Trajektorien auf dem Attraktor laufen auseinander

3.7 Molekulardynamik im mikrokanonischen Ensemble

moderne Physik: Vielteilchensysteme speziell: klassische Teilchen (z.Bsp. Moleküle...daher auch die Namensgebung) \rightarrow 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 $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$

$$\Rightarrow \text{Newton } \boxed{m_i \ddot{\vec{r}}_i = -\text{grad}_{\vec{r}_i} V(\vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N)} \quad i = 1, \dots, N \quad (170)$$

$$\text{Anfangsbedingungen } \vec{r}_i^{(0)}, \dot{\vec{r}}_i^{(0)} \quad (171)$$

- 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:

$$\vec{r}_i(t+h) = \vec{r}_i(t) + h\dot{\vec{r}}_i(t) + \frac{h^2}{2}\ddot{\vec{r}}_i(t) + \mathcal{O}(h^2) \quad (172)$$

$$\Rightarrow \vec{r}_i(t-h) = \vec{r}_i(t) - h\dot{\vec{r}}_i(t) + \frac{h^2}{2}\ddot{\vec{r}}_i(t) - \mathcal{O}(h^2) \quad (173)$$

$$\Rightarrow \boxed{\vec{r}_i(t+h) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t-h) + h^2\ddot{\vec{r}}_i(t) + \mathcal{O}(h^2)} \quad (174)$$

$$\text{mit } \ddot{\vec{r}}_i(t) = \frac{\vec{F}(\vec{r}_1(t), \dots, \vec{r}_N(t))}{m} \quad (175)$$

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 $\vec{r}_i(t+h)$ wird berechnet, ohne dass \vec{v}_i berechnet wird

zu 2) Geschwindigkeitsvariation: (häufiger)

$$\vec{r}(t+h) = \vec{r}(t) + \vec{r}(t)h + \frac{h^2}{2}\ddot{\vec{r}}(t) + \mathcal{O}(h^3) \quad (176)$$

$$\dot{\vec{r}}(t+h) = \dot{\vec{r}}(t) + \ddot{\vec{r}}(t)h + \frac{h^2}{2}\dddot{\vec{r}}(t) + \mathcal{O}(h^3) \quad (177)$$

und

$$h\ddot{\vec{r}}(t) = \ddot{\vec{r}}(t+h) - \ddot{\vec{r}}(t) + \mathcal{O}(h^2) \quad (178)$$

$$\Rightarrow \boxed{\vec{r}(t+h) = \vec{r}(t) + \frac{h}{2}(\ddot{\vec{r}}(t) + \ddot{\vec{r}}(t+h)) + \mathcal{O}(h^3)} \quad (179)$$

mit

$$\vec{r}(t) = \frac{\vec{F}(\vec{r}_1(t), \dots, \vec{r}_N(t))}{m}, \quad \vec{r}(t+h) = \frac{\vec{F}(\vec{r}_1(t+h), \dots, \vec{r}_N(t+h))}{m} \quad (180)$$

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

$$1. \text{ Schritt: } \vec{r}(t+h) \text{ aus } \vec{r}(t), \vec{r}'(t) \quad (181)$$

$$2. \text{ Schritt: } \vec{F}(\vec{r}_1(t+h), \dots, \vec{r}_N(t+h)) \quad (182)$$

$$3. \text{ Schritt: } \vec{r}'(t+h) \text{ aus } \vec{r}(t), \vec{r}(t+h), \vec{r}'(t) \quad (183)$$

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

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (184)$$

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 Polarisierung 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 $|\vec{r}_i(t) - \vec{r}_j(t)| > R_i + R_j \quad \forall i, j \Rightarrow$ freier Flug (freier Flug: $\vec{r}_i(t) = \vec{r}_i^{(0)} + \vec{v}_i^{(0)}t$)
- Stoß, wenn für ein Paar (i, j) $|\vec{r}_i(t_s) - \vec{r}_j(t_s)| = R_i + R_j$ und $|\vec{r}_i(t_s) - \vec{r}_j(t_s)| > R_i + R_j \quad \forall 0 < t < t_s$ und alle anderen i, j .

1. Berechnung der Stoßzeit (für gleiche Radien):

$$|\vec{r}_i^{(0)} - \vec{r}_j^{(0)}| > R_i + R_j + \left| \left(\vec{v}_i^{(0)} - \vec{v}_j^{(0)} \right) t_{s,ij} \right| = 2R \quad (185)$$

$$\Rightarrow (\Delta \vec{r}_{i,j})^2 + 2\Delta \vec{r}_{i,j} \Delta \vec{v}_{i,j} t_{s,ij} + (\Delta \vec{v}_{i,j})^2 t_{s,ij}^2 = 4R^2 \quad (186)$$

$$t_{s,ij} = \frac{1}{(\Delta \vec{v}_{i,j})^2} \left(-\Delta \vec{r}_{i,j} \Delta \vec{v}_{i,j} - \sqrt{(\Delta \vec{v}_{i,j} \Delta \vec{r}_{i,j})^2 - (\Delta \vec{r}_{i,j})^2 - 4R^2 (\Delta \vec{v}_{i,j})^2} \right) \quad (187)$$

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:

$$\frac{m}{2}(\vec{v}_i^2 + \vec{v}_j^2) = \frac{m}{2}(\vec{v}_i'^2 + \vec{v}_j'^2) \quad (188)$$

$$\text{mit } \vec{v}_i^2 - \vec{v}_i'^2 = \vec{v}_j^2 + \vec{v}_j'^2(\vec{v}_i^2 - \vec{v}_i'^2)(\vec{v}_i^2 + \vec{v}_i'^2) = (\vec{v}_j^2 - \vec{v}_j'^2)(\vec{v}_j^2 + \vec{v}_j'^2) \quad (189)$$

$$\text{wegen Impulserhalt. } v_i + v_i' = v_j' + v_j \quad (190)$$

und weiterhin

$$\text{Impuls: } v_i' - v_i = v_j - v_j' = v_j - (v_i + v_i - v_j) = 2v_i - v_i - v_i' \quad (191)$$

$$\Rightarrow v_i' - v_i = v_j - v_i \quad (192)$$

$$\text{allgemein: } \boxed{\Delta \vec{v}_i = \vec{l}_{i,j}(\vec{r}_j - \vec{r}_i)\vec{l}_{i,j}} \quad (3D) \text{ mit } \vec{l}_{i,j} = \frac{\vec{r}_i - \vec{r}_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (193)$$

Manchmal ist auch eine Energiedissipation erwünscht:

$$\Rightarrow \Delta \vec{v}_i = \vec{l}_{i,j} \left[\vec{v}_j - \vec{v}_i \right] - \frac{Q}{m\Delta v_i} \vec{l}_{i,j} \quad (194)$$

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

$$\Rightarrow \frac{Q}{m} = \epsilon \Delta v_i^2 \Rightarrow v_i' = v_i + (v_j - v_i) - \epsilon \underbrace{\Delta v_i}_{= v_j - v_i} = \epsilon v_i + (1 - \epsilon)v_j \quad (195)$$

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:

$$\dot{x} = \underbrace{F(x(t))}_{\text{deterministisch}} + \underbrace{\eta(t)}_{\text{stochastisch}} \quad (196)$$

$$dx = f(x(t))dt + d\omega(t) \quad (197)$$

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

$$\underbrace{\dot{v}}_{\text{NEWTON}} = \underbrace{-\frac{c}{m}v(t)}_{\text{STOKES'sche Reibung}} + \underbrace{\frac{1}{m}\eta(t)}_{\text{Rauschen}}, \quad \text{mit } c = 6\pi\nu a \quad (198)$$

(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 $\langle \eta \rangle = 0$

$$\int_t^{t+\Delta t} \eta(t')dt' \rightarrow \text{GAUSS-Verteilung. (Summe von Zufallsprozessen in } (t, t + \Delta t)) \quad (199)$$

2. Rauschen ist unkorreliert

$$\langle \eta(t_1), \eta(t_2) \rangle = \Gamma \delta(t_1 - t_2) \quad (200)$$

$$\langle \Delta\omega(t_2), \Delta\omega(t_2) \rangle = \left\langle \int_{t_1}^{t_1+\Delta t} \eta(t') dt' \int_{t_2}^{t_2+\Delta t} \eta(t'') dt'' \right\rangle = \Gamma \int_{t_2}^{t_2+\Delta t} \int_{t_1}^{t_1+\Delta t} dt' dt'' \delta(t' - t'') \quad (201)$$

$$= \Gamma \Delta t \delta_{t_1, t_2} \quad (202)$$

$$\langle \Delta\omega \rangle = \left\langle \int_t^{t+\Delta t} dt' \eta(t') \right\rangle = 0 \quad (203)$$

Deterministischer Anteil hat Lösung

$$v(t) = v_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad \tau = \frac{m}{c} \quad (204)$$

mit Rauschen: Berechnen Autokorrelationsfunktion:

$$v(t + \Delta t) - v(t) = -\frac{c}{m} v(t) \Delta t + \frac{1}{m} \int_t^{t+\Delta t} \eta(t') dt' \quad (205)$$

$$\underbrace{\langle v(0) \rangle}_{\text{einfach eine Konstante}} v(t + \Delta t) - \langle v(0) v(t) \rangle = -\frac{c}{m} \langle v(0) v(t) \rangle \Delta t + \frac{1}{m} \underbrace{\langle v(0) \int_t^{t+\Delta t} \eta(t') dt' \rangle}_{=0} \quad (206)$$

$$\Rightarrow \frac{d}{dt} \langle v(0) v(t) \rangle = \frac{\langle v(0) v(t + \Delta t) \rangle - \langle v(0) v(t) \rangle}{\Delta t} = -\frac{c}{m} \langle v(0) v(t) \rangle \quad (207)$$

$$\langle v(0) v(t) \rangle = \langle v(0)^2 \rangle e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (208)$$

Aus statistischer Mechanik

$$\left\langle \frac{m}{2} v^2 \right\rangle = \frac{k_B T}{2} \quad (209)$$

$$\Rightarrow \text{Autokorrelationsfunktion: } \langle v(t) v(t') \rangle = \frac{k_B T}{m} e^{-\frac{t-t'}{\tau}} \quad (210)$$

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

$$\langle v(t) v(t') \rangle \approx \frac{2k_B T}{m} \tau \delta(t'_t) = \frac{2k_B T}{c} \delta(t'_t) \quad (211)$$

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{1}{c} \eta(t) \quad \text{mit} \quad \langle \eta(t') \eta(t) \rangle = \Gamma \delta(t - t') \quad (212)$$

1.

$$\Gamma = c^2 \frac{2k_B T}{c} = 2k_B T c \quad (213)$$

2. lösen

$$\dot{x} = \frac{1}{c} \eta(t) \Rightarrow x(t) = x(0) + \int_0^t \frac{\eta(t')}{c} dt' \quad (214)$$

$$\langle x(t) \rangle = \langle x(0) \rangle = 0 \quad (215)$$

$$\langle (x(t) - x(0))^2 \rangle = \frac{1}{c^2} \int_0^t \int_0^t dt' dt'' \underbrace{\langle \eta(t') \eta(t'') \rangle}_{\Gamma \delta(t' - t'')} = \frac{2k_B T}{c^2} c t = \underbrace{2Dt}_{\text{EINSTEIN-Beziehung}} = \frac{2k_B T t}{c} \quad (216)$$

D ist die Diffusionskonstante mit

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\nu a} \quad \text{mit: Viskosität } \nu \text{ und Radius } a \quad (217)$$

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

$$\dot{x} = f(x) + \eta(t) \quad (218)$$

$\eta(t)$: stochastischer Prozess und

$$\langle \eta(t) \rangle = 0, \quad \langle \eta(t), \eta(t') \rangle = \Gamma \delta(t - t') \forall t \quad (219)$$

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

- ohne Rauschen

$$\underbrace{\int_t^{t+\Delta t} \dot{x} dt}_{x(t+\Delta t) - x(t)} = \underbrace{\int_t^{t+\Delta t} f(x(t')) dt'}_{f(x(t))\Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^2)} \quad (220)$$

$$x_{n+1} = x_n + f(x_n)\Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^2) \quad \text{'Euler Verfahren'} \quad (221)$$

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

- mit Rauschen

$$x_{n+1} = x_n + f(x_n)\Delta t + \Delta w(t_n) \quad \text{wobei } \Delta w(t_n) = \int_{t_n}^{t_n+\Delta t} \eta(t) dt \quad (222)$$

$$\langle \Delta w(t_n) \Delta w(t_{n'}) \rangle = \left\langle \int_{t_n}^{t_n+\Delta t} \int_{t_{n'}}^{t_{n'}+\Delta t} \eta(t_1) \eta(t_2) dt_1 dt_2 \right\rangle \quad (223)$$

$$= \int_{t_n}^{t_n+\Delta t} \int_{t_{n'}}^{t_{n'}+\Delta t} \Gamma \delta(t_1 - t_2) dt_1 dt_2 = \Gamma \int_{t_n}^{t_n+\Delta t} \delta_{nn'} dt_1 = \Gamma \Delta t \delta_{nn'} \quad (224)$$

→ 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)

$$\Rightarrow f(x_n + \Delta x) \approx f(x_n) + \mathcal{O}(\Delta x) = f(x_n) + \mathcal{O}(\Delta t^{\frac{1}{2}}) \quad (225)$$

$$\Rightarrow \boxed{x_{n+1} = x_n + f(x_n)\Delta t + \Delta w(t_n) + \mathcal{O}(\Delta t^{\frac{3}{2}})} \quad (226)$$

→ mit Rauschen: andere Konvergenz

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

- Praktische Durchführung des EULER-MARUYAMA-Verfahrens

$$\dot{x} = \underbrace{f(t, x)}_{\text{det. Teil}} + \underbrace{g(t) \eta(t)}_{\substack{\text{Rauschen} \\ \text{stoch. Teil}}} \quad (227)$$

zusammen mit

$$\langle \eta(t) \rangle = 0, \quad \langle \eta(t)\eta(t') \rangle = \Gamma\delta(t - t') \quad (228)$$

$$\boxed{x_{n+1} = x_n + f(t_n, x_n)\Delta t + g(t_n)\Delta w} \quad (229)$$

$$\text{'EULER-MARUYAMA-Verfahren'} \quad (230)$$

wobei

$$P(\Delta w) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\mathcal{O}}} e^{-\frac{\Delta w^2}{2\mathcal{O}^2}}, \quad \mathcal{O}^2 = \Gamma\Delta t \quad (231)$$

$$\langle \Delta w \rangle = 0, \quad \langle \Delta w^2 \rangle = \Gamma\Delta t \quad (232)$$

Beachte: Gaußverteilung ist nicht notwendig um (228) 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

$$\dot{x} = f(t, x) + g(t, x) \cdot \eta(t) \quad (233)$$

(a) Möglichkeit: Diskretisierung wie EULER

$$\Delta x = x(t + \Delta t) - x(t) = f(x)\Delta t + g(x)\Delta w + \mathcal{O}(\Delta t^{\frac{3}{2}}) \quad (234)$$

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

$$\Delta x = \frac{\Delta t}{2} (f(x) + f(x + \alpha \Delta x)) + \frac{\Delta w}{2} (g(x) + g(x + \alpha \Delta x)) \quad (235)$$

$$f(x + \alpha \Delta x) = f(x) + f'(x) \alpha \Delta x + \mathcal{O}(\Delta x^2) \quad (236)$$

$$g(x + \alpha \Delta x) = g(x) + g'(x) \alpha \Delta x + \frac{1}{2} g''(x) (\alpha \Delta x)^2 + \mathcal{O}(\Delta x^3) \quad (237)$$

$$\Rightarrow \Delta x = f(x) \Delta t + \frac{1}{2} f'(x) \alpha \Delta x \Delta t + \mathcal{O}(\Delta x^2 \Delta t) \quad (238)$$

$$+ g(x) \Delta w + \frac{1}{2} g'(x) \alpha \Delta x \Delta w + \frac{\alpha^2}{4} g''(x) \underbrace{\Delta x^2 \Delta w}_{= \mathcal{O}(\Delta t^{\frac{3}{2}})} + \underbrace{\mathcal{O}(x^3)}_{\Delta t^{\frac{3}{2}}} \quad (239)$$

$$\text{mit: } \mathcal{O}(\Delta x) = \mathcal{O}(\Delta t^{\frac{1}{2}}) \quad (240)$$

$$\Rightarrow f(x) \Delta t + g(x) \Delta w + \frac{\alpha}{2} g'(x) g(x) \underbrace{\Delta w^2}_{\mathcal{O}(\Delta t)} + \mathcal{O}(\Delta t^{\frac{3}{2}}) \quad (241)$$

- (234) und (241) 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 (234) und (241) stimmen überein
- $\alpha = 0$ ergibt EULER, $\alpha = 1$ ergibt HEUN
- (234) approximierend SDGL nach Jtö
- (241) approximierend SDGL nach Stratonovich

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.

$$\Rightarrow \text{Ito-Stratonovich-Dilemma} \begin{cases} \text{EULER} \rightarrow \text{ITO} \\ \text{HEUN} \rightarrow \text{STRATONOVICH} \end{cases} \quad (242)$$

Beispiel:

$$\dot{x} = \eta(t) \Rightarrow \langle x^2 \rangle = \langle x_0^2 \rangle + 2Dt \quad (243)$$

Transformation $y = x^2$:

$$\Rightarrow \dot{y} = 2x\dot{x} = 2x\eta(t) = 2\sqrt{y}\eta(t) \quad (244)$$

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

$$\boxed{\Delta y} = 2\sqrt{y} \Delta w + \frac{\alpha}{2} 2 \frac{1}{2\sqrt{y}} 2\sqrt{y} \Delta w^2 = \boxed{2\sqrt{y} \Delta w + \alpha \Delta w^2} \quad (245)$$

$$\Rightarrow \langle \Delta y \rangle = \langle \alpha \Delta w^2 \rangle = \alpha 2D \Delta t \quad (246)$$

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:

$$H = \underbrace{-\frac{J}{2} \sum_{i,j} \vec{S}_i \vec{S}_j}_{\text{Austausch}} - \underbrace{D \sum_{i=1}^N (\vec{S}_i^2)^2}_{\text{Anisotropie}} - \underbrace{\vec{B} \sum_{i=1}^N \vec{S}_i}_{\text{ZEEMAN}} \quad (247)$$

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

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

Bewegungsgleichung: aus HEISENBERGScher Bewegungsgleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \vec{S}^{tilde}(t) \rangle = \langle [\vec{S}(t), H^{tilde}] \rangle \quad (248)$$

$$\Rightarrow \frac{d\vec{S}_i}{dt} = \frac{\gamma}{\mu} (\vec{S}_i \times \vec{h}_i) \text{ mit } \vec{h}_i = -\nabla_{\vec{S}_i} H \text{ für } \hbar \rightarrow 0 \quad (249)$$

$$(250)$$

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 : BOHRsches Magneton, γ : gyromagnetisches Verhalten.)

+Dissipation: (nach Landau-Lifshitz)

$$\dot{\vec{S}}_i = -\frac{\gamma}{\mu} (\vec{S}_i \times \vec{h}_i) - \frac{\alpha\gamma}{\mu} (\vec{S}_i \times (\vec{S}_i \times \vec{h}_i)) \quad (251)$$

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?

$$\dot{\vec{S}} = -\frac{\gamma}{\mu} \vec{S} \times \left((\vec{h} + \vec{\eta}) + \alpha \vec{S} \times (\vec{h} + \vec{\eta}) \right) \quad (252)$$

Linearisieren:

$$\vec{S} = \begin{pmatrix} S_x \\ S_y \\ 1 \end{pmatrix} \quad (253)$$

weil

$$S_z = \sqrt{1 - S_x^2 - S_y^2} \quad (254)$$

$$\Rightarrow \dot{\vec{S}}_x = -\frac{\gamma}{\mu} \left(\underbrace{S_y}_{S_y \ll 1} (h_z - \eta_z) - \underbrace{S_z}_{=1} (h_y + \eta_y) \right) - \underbrace{\alpha \dots}_{\text{kleiner für } \alpha \rightarrow 0} \quad (255)$$

mit

$$\vec{B} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B_z \end{pmatrix} \Rightarrow h_y = 0 \text{ und } \vec{h} = -\frac{\partial H}{\partial \vec{S}} = (2DS_z + B_z)\hat{z} \quad (256)$$

$$\Rightarrow \dot{\vec{S}}_x \approx \frac{\gamma}{\mu} \eta_y(t) \Rightarrow \langle \Delta S_x^2 \rangle = Dt = \frac{\gamma^2}{\mu^2} \frac{2\alpha\mu}{\gamma} k_B T \Delta t \quad (257)$$

$$\boxed{\dot{\vec{S}}_z = 2\frac{\gamma}{\mu} \alpha k_B T \Delta t = \langle \Delta S_y^2 \rangle} \quad (258)$$

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*).

$$p_t(r) = \frac{3\sqrt{R^2 - r^2}}{2\pi R^3} \Rightarrow \langle \Delta S_x^2 \rangle = \langle \frac{r^2}{2} \rangle = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^R r dr \frac{r^2}{2} p_r(r) p_a(r) \quad (259)$$

$$= 2\pi \int_0^R dr \frac{r^3}{2} \frac{3\sqrt{R^2 - r^2}}{2\pi R^3 \left(1 + \underbrace{e^{\frac{\Delta E(r)}{k_B T}}}_{1 + \frac{\Delta E(r)}{k_B T}} \right)} \quad (260)$$

$$\approx \frac{3}{4R^3} \int_0^R dr r^3 \sqrt{R^2 - r^2} \approx \frac{R^2}{10} \quad (261)$$

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

$$\boxed{R^2 = \frac{20 k_B T \alpha \gamma}{\mu} \Delta t} \tag{262}$$

für $R \ll 1$