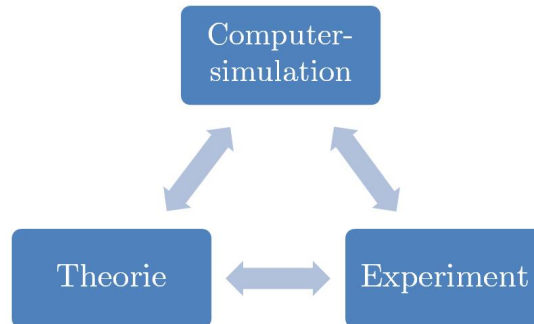


# Vorwort

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

## 2. Speicherbedarf:

'Trivialmodell' eines Rechners:

Informationseinheit:

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

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

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

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

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

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

## 3. Präzision:

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

Vorsicht - der Computer nähert/rendert!

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

**Beispiel:** (Addieren) Wo sind die Grenzen?

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

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

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

**Beispiel:** (Addition von Double)

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

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

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

Denn:

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

während

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

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

# 1 Stochastische Physik

## 1.1 Mikrozustände, Phasenraum und Entropie

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

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

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

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

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

Das Phasenraumintegral wird also etwas anders definiert:

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

---

<sup>1</sup>besser: 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  $\rho$  für definierte physikalische Systeme

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

Wir postulieren, dass dann  $\rho$  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  $\rho$  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  $U, V, N$

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

Abschließende Bemerkungen:

---

<sup>2</sup>Zur Erinnerung:

Die *kanonische* Gesamtheit: festes  $N$ , Energiefluktuation

Das *großkanonische* Ensemble: Energie- und Teilchenfluktuation

<sup>3</sup> $U$  steht in  $\beta$ ,  $V$  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.
- $\rho_i$  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  $\rho$  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 extrem<sup>4</sup>, 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)

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

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

---

<sup>4</sup>genau genommen wir  $\rho$  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 <sup>7</sup>

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

$$(44)$$

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

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

<sup>5</sup>mittelt sich zu Null, da nach oben gleiche Abweichung wie nach unten

<sup>6</sup>Die Wurzel aus (43) wäre der Wert für die Breite

<sup>7</sup>Anmerkung: 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  $\Delta x$ . 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  $\Delta x$ :

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

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  $\Delta x$ .  $N_\nu$  sei weiterhin die Anzahl der  $x_i$  im  $\nu$ ten Teilintervall. Dann gilt

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

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

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

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

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 Ketten<sup>8</sup> von Zufallszahlen

<sup>8</sup> $\rightarrow$  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  $\infty$ -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  $\xi_i$ . 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? <sup>9</sup>

$N$  Zufallszahlen

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

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

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

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

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

1) Integrieren

---

<sup>9</sup>Dafür muss man die Wahrscheinlichkeiten umrechnen. In ein  $\Delta x$  fallen irgendwelche Zufallsvariablen rein und werden auf  $\Delta y$  abgebildet, das ja kleiner sein kann. Die dichte in  $\Delta y$  sowie  $\Delta x$  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: <sup>10</sup> 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:

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

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

---

<sup>10</sup>Der 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  $\phi_i$  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

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

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 ISINGmodell<sup>11</sup> findet zahlreiche Anwendungen (**z.B.** in den Sozialwissenschaften, in der Phyik für Fest-Flüssig-Übergänge oder mehr noch für *magnetische Eigenschaften*, wie

---

<sup>11</sup>Zweizustandsmodell: minimales Modell für ein reales system, jeder einzelne Freiheitsgrad hat nur zwei Zustände, ist aber das erste Modell das einen Phasenübergang zeigt. Es ist im  $2d$  Fall aber exakt lösbar und daher gut für uns.

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 Nachbarn<sup>12</sup>. 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-Funktion<sup>13</sup>

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

- $B > 0$  :  $S_i = 1$  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*)

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

<sup>13</sup>Spin 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

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

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)<sup>14</sup>

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

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

<sup>14</sup>meint dass der nächste Zustand nur von seinem Vorgänger abhängt, d.h. ein Zustand wird vom Vorgängerezustand 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 System im nicht-Gleichgewicht, das equilibriert (irreversibel)

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

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

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

Master Gleichung

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

- Anwendung im Wärmebad

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

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

- 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  $\frac{dp_r}{dt} = \sum_s (p_s(t) w_{sr} - p_r(t) w_{rs})$  mit  $\frac{w_{sr}}{w_{rs}} = e^{-\beta(E_r - E_s)}$ . Diese Dynamik wird durch Metropolis Algorithmus (oder Heat Bath Algorithmus) simuliert.

Beachte:

- $w_{sr}$  liegen nicht absolut fest. Mit  $w_{sr}, w_{rs}$  ist auch  $\gamma(t)w_{sr}, \gamma(t)w_{rs}$  Lösung  
 $\Rightarrow$  Zeitskala ist nicht absolut festgelegt!
- $w_{sr}$  ist nicht mikroskopisch bekannt (im Raum nicht festgelegt)
- Die Master Gleichung beschreibt *ausschließlich* irreversible Dynamiken!
- speziell für Ising Modell heißt diese Dynamik Glauber-Dynamik.

Beispiel: Glauber Dynamik für 2 Spins:  $H = -JS_1 S_2$  mit  $S_{1,2} = \pm 1$   $2^2 = 4$  Zustände:  
 $\uparrow\uparrow\uparrow \quad \uparrow\uparrow\downarrow \quad \downarrow\uparrow\uparrow \quad \downarrow\downarrow\uparrow$

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

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

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

Es gibt

- $w_{++ \rightarrow --} = w_{+- \rightarrow -+}$  etc...



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

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

$\Rightarrow$  homogenes, lineares Gleichungssystem  $\Rightarrow$  Lösung für  $\lambda$  mit

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

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

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

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

Diskussion:

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

## 2.7 Phasenübergänge und Skalentheorie

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

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

Analytisch: 2D, Quadratgitter:

$$J = - \sum_{i,j} \frac{J}{2} \sigma_i \sigma_j, \quad \sigma_i = \pm 1 \quad (103)$$

Onsager: innere Energie:

$$\frac{U}{N} = -J \coth\left(\frac{2J}{k_B T}\right) \left[ 1 + \frac{2}{\pi} \left( 2 \tanh^2\left(\frac{2J}{k_B T}\right) - 1 \right) K_1(\kappa) \right] \quad \text{mit} \quad (104)$$

$$\kappa = \frac{2 \sinh\left(\frac{2J}{k_B T}\right)}{\cosh^2\left(\frac{2J}{k_B T}\right)}, \quad K_1(\kappa) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{\sqrt{1 - \kappa^2 \sinh^2(\Phi)}} d\Phi \quad (105)$$

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

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

$$m = \begin{cases} 0 & T > T_c \\ \sqrt[4]{1+x^2} \sqrt[8]{1-6x^2+x^4} & T < T_c \end{cases} \quad (106)$$

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

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

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

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

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

Magnetisierung (OP)

$$m = \begin{cases} M \propto \epsilon^{-\beta} & T < T_c \\ M \propto |B|^{\frac{1}{\delta}} & T = T_c \end{cases} \quad (107)$$

genauer:

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

wichtig: Universalität

Skalenhypothese: Freie Energie ist eine verallgemeinerte, homogene Funktion:

$$G(a^{x_1} B, a^{x_2} \epsilon) = a G(B, \epsilon) \quad (108)$$

für führenden nicht-analytischen Anteil.

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

Beispiel:  $f(x) = x^{0.5} \Rightarrow f(bx) = (bx)^{0.5} = b^{0.5} x^{0.5}$

$$b = a^2 \boxed{f(a^2 x) = a x^{0.5} = a f(x)}$$

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

$$\Rightarrow \boxed{\Delta f(ax) = f'(0)ax = a\Delta f(x)} \quad (109)$$

Folgerungen: setze  $a = |\epsilon|^{-1/x^2}$

$$\Rightarrow G \left( |\epsilon|^{-\frac{x_1}{x_2}} B, \underbrace{\frac{\epsilon}{|\epsilon|}}_{\pm 1} \right) = |\epsilon|^{\frac{-1}{x^2}} G(B, \epsilon) \quad (110)$$

Definition: Skalenfunktion:

$$f^{\pm} \left( \frac{B}{|\epsilon|^{\frac{x_1}{x_2}}} \right) = G \left( \epsilon^{\frac{-x_1}{x_2}} B, \pm 1 \right) \quad (111)$$

Skalenhypothese:

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

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

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

spezifische Wärme:

$$G(0, \epsilon) = |\epsilon|^{\frac{1}{x_2}} f^{\pm}(0), \quad B = 0 \quad (114)$$

$$\Rightarrow c \propto \frac{\partial^2 G}{\partial \epsilon^2} \propto |\epsilon|^{\frac{1}{x_2}-2} = |\epsilon|^{-\alpha}, \quad \Rightarrow \alpha = 2 - \frac{1}{x_2} \quad (115)$$

spontane Magnetisierung:

$$M(0, \epsilon) \propto \frac{\partial G(B, \epsilon)}{\partial B} |\epsilon|^{\frac{1}{x_2}} f^{\pm} \left( \frac{B}{|\epsilon|^{\frac{x_1}{x_2}}} \right) \propto |\epsilon|^{\frac{1}{x_2}} \frac{1}{|\epsilon|^{\frac{x_1}{x_2}}} \propto |\epsilon|^{\beta} \Rightarrow \beta = \frac{1 - x_1}{x_2} \quad (116)$$

Suszeptibilität:

$$\xi = \left. \frac{\partial M}{\partial B} \right|_{B \rightarrow 0} \propto |\epsilon|^{\frac{1}{x_2}} \frac{1}{|\epsilon|^{\frac{2x_1}{x_2}}} \Rightarrow \gamma = \frac{2x_1 - 1}{x_2} \quad (117)$$

Magnetisierung für  $\epsilon = 0$ :

$$M(B, \epsilon) = -\frac{\partial G}{\partial B} = -\frac{\partial}{\partial B} \left[ |B|^{\frac{1}{x_1}} g \left( \frac{\epsilon}{|B|^{\frac{x_2}{x_1}}} \right) \right] \quad (118)$$

$$= -B^{\frac{1}{x_1}-1} g \left( \frac{\epsilon}{B^{\frac{x_2}{x_1}}} \right) - |B|^{\frac{1}{x_1}} \frac{x_2}{x_1} \frac{\epsilon}{|B|^{\frac{x_2}{x_1}+1}} g' \left( \frac{\epsilon}{|B|^{\frac{x_2}{x_1}}} \right) \quad (119)$$

$$= -B^{\frac{1}{x_1}-1} \left[ g \left( \frac{\epsilon}{B^{\frac{x_2}{x_1}}} \right) - \frac{x_2}{x_1} \frac{\epsilon}{|B|^{\frac{x_2}{x_1}}} g' \left( \frac{\epsilon}{|B|^{\frac{x_2}{x_1}}} \right) \right] \quad (120)$$

$$\Rightarrow M(B, \epsilon) = B^{\frac{1}{\delta}} \tilde{g} \left( \frac{\epsilon}{B^{\frac{1}{\beta\delta}}} \right) \quad (121)$$

$$\frac{M(B, \epsilon)}{\underbrace{B^{\frac{1}{\delta}}}_{\text{Grösse hängt von einem Feld ab}}} = \tilde{g} \left( \frac{\epsilon}{\underbrace{B^{\frac{1}{\beta\delta}}}_{\text{hängt von zwei Feldern ab}}} \right) \quad (122)$$

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

Crossover-Verhalten

Skalarverhalten:

$$G(B, \epsilon) = |\epsilon|^{\frac{1}{x_2}} f^{\pm} \left( \frac{B}{|\epsilon|^{\frac{x_1}{x_2}}} \right) \quad (123)$$

$$G(B, \epsilon) = |B|^{\frac{1}{x_1}} g \left( \frac{\epsilon}{B^{\frac{x_1}{x_2}}} \right), \quad B > 0 \quad (124)$$

$$\Rightarrow B = 0 : G(0, \epsilon) \propto |\epsilon|^{\frac{1}{x_2}} \propto |\epsilon|^{2-\alpha} \quad (125)$$

$$\Rightarrow B \neq 0 : \text{solange } \frac{B}{|\epsilon|^{\frac{x_1}{x_2}}} \ll 1 \Leftrightarrow B < |\epsilon|^{\frac{x_1}{x_2}} \quad (126)$$

$$\text{gleiches kritisches Verhalten wie bei } B = 0. \frac{B}{|\epsilon|^{\frac{x_1}{x_2}}} \approx 1 \quad (127)$$

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

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

## 2.8 Finite size scaling

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

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

$$\frac{\text{ff}}{\text{ff}} \quad (128)$$

- $L \gg \xi(T) \Rightarrow$  wie unendliches System

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

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

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

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

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

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

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

Superparamagnetismus

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

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

$\Rightarrow$  zeitabhängiger (Algorithmus-abhängige) Ordnungsparameterkurven.

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

hiermit wird finite-size Analysis durchgeführt:

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

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

Heisenberg-Ferromagnet mit axialer Anisotropie:

$$H = -J \sum_{i,j} \vec{S}_i \vec{S}_j - K \sum_i S_{iz}^2, \quad |\vec{S}| = 1 \quad (129)$$

Universalität: Kriterium hängt von Dimensionen des Ordnungsparameters ab:

1.  $K = 0$ :  $S_i \cdot S_j$  isotrop  $\Rightarrow$  OP hat  $n = 3$  Komponenten ( $m_x, m_y, m_z$ )
  2.  $K < 0$  Spins legen sich in  $x - y$ -Ebene, OP hat 2 Komponenten
  3.  $K > 0$  Spins entlang  $z$ -Achse, OP hat 1 Komponente
- entlang der  $K = 0$ -Linie anderes kritisches Verhalten (andere Exponenten) als für  $K = 0$ .
  - für jedes endliche  $K$  ist man in Universalitätsklasse von Ising- oder 'x-y'-Modell.

- $K = 0$ : Heisenberg
1.  $x - y$ -Modell: 1 Spin
    - ergodisch
    - symmetrisch

2. Heisenberg-Modell

$$H = -\frac{J}{2} \sum_{i,j} \vec{S}_i \vec{S}_j - D \sum_i S_{iz}^2 - \vec{B} \sum_i \vec{S}_i, \quad |\vec{S}_i| = 1 \quad (130)$$

single spin flip algorithm: Phasenraum des einzelnen Spins ist Einheitskugeloberfläche

(a) gleichverteilt auf Einheitskugel

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

$$TODO \quad (131)$$

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

$$dF = \underbrace{r^2}_{=1} \sin(\Theta) d\Theta d\phi \quad (132)$$

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

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

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

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

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

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

$$\vec{S}_r = \frac{\vec{S} + \vec{S}_r}{\sqrt{\vec{S}^2 + \vec{S}_r^2}} \quad (133)$$

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

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

## 2.10 Perkolation

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

		$p_c$	bond
<b>2d</b>	Quadrat	0.592	0.5
•	sc	0.312	0.249
<b>3d</b>	fcc	0.198	0.119
•	bcc	0.245	0.179

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

Korrelationslänge:

$$\xi^2 = \frac{\sum_r r^2 g(r)}{\sum_r g(r)} \quad (134)$$

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

$$\frac{\int d^3r r^2 e^{-\frac{r}{\xi}}}{\int d^3r e^{-\frac{r}{\xi}}} = \frac{\int_0^\infty dr r^4 e^{-\frac{r}{\xi}}}{\int_0^\infty dr r^2 e^{-\frac{r}{\xi}}} = \frac{\xi^5 \int_0^\infty d\tilde{r} \tilde{r}^4 e^{-\tilde{r}}}{\xi^3 \int_0^\infty d\tilde{r} \tilde{r}^2 e^{-\tilde{r}}} = \xi^2 \quad (135)$$

- $p > p_c$ : Beitrag des  $\infty$ -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  $\nu$ .

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

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

$$D(s, p) = (1 - p)^2 p^s \quad (136)$$

$$= (1 - p)^2 e^{\ln(p)s} = (1 - p)^2 e^{-|\ln(p)|s} = (1 - p)^2 e^{-\frac{s}{\xi}} \quad (137)$$

mit Korrelationslänge  $\xi = \frac{1}{|\ln(p)|} = -\frac{1}{\ln(p)}$  und mit  $\ln(p) = p - 1 = p - p_c$  wobei  $p_c = 1$ .  
 $\Rightarrow \xi(p \rightarrow p_c) = \frac{1}{p_c - p} = (p_c - p)^{-\nu}$  mit dem kritischen Exponenten  $\nu = 1$

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

### 1. Rekursiv

- Schleife durch das Gitter
- 1.Besetzter Platz erhält Index 1

- Nachbarn werden besucht, falls besetzt nicht indiziert
- weiter zum nächsten Platz falls besetzt und falls nicht indiziert, dann Index 2...

2. schneller: Hoshen-Kopelman-Algorithmus

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

- in der Nähe des kritischen Punktes  $p_c$  gilt  $D(s, p_c) \propto s^{-\epsilon}$  mit einem kritischen Exponenten  $\epsilon$ .
- 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

$$s \propto \underbrace{r^{D_f}}_{\text{Gyrationsradius}} \quad \text{fraktale Dimension } D_f \quad (138)$$

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

Beispiel: aus der Mathematik

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

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

### 3 Molekulardynamiksimulationen

Es gibt 2 Klassen von Verfahren in der statistischen Physik

1. Monte Carlo (kanonische Gesamtheit)
2. Molekulardynamik (zunächst mikrokanonisch) Lösen Bewegungsgleichungen für viele Teilchen

$\Rightarrow$  brauchen Verfahren zur numerischen Lösung von DGL

Dynamische Systeme ist beispielsweise die Newtonsche Bewegungsgleichung

$$m\ddot{\mathbf{r}} = \mathbf{F}(\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}}, t) \quad (139)$$

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

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

sodass

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

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

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}(\mathbf{x}, t) \text{ mit } \mathbf{x} \in \mathbb{R}^n \text{ (Dynamisches System)} \quad (140)$$



### 3.1 Euler Verfahren

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

Taylor:

$$x(t_0 + h) = x(t_0) + \dot{x}(t_0)h + \mathcal{O}(h^2) \quad (141)$$

$$= x(t_0) + f(x, t_0)h + \mathcal{O}(h^2) \quad (142)$$

Diskretisierung der Zeit:

$$t_n = t_0 + nh, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (143)$$

Euler:

$$\boxed{x_{n+1} = x_n + f(x_n, t_n)h + \mathcal{O}(h^2)} \quad (144)$$

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

$$\boxed{\text{Gesamtfehler} \propto h^2 N \propto h} \quad (145)$$

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  $\epsilon_n$ :

$$\mathbf{x}_{n+1} + \epsilon_{n+1} = \mathbf{x}_n + \epsilon_n + f(\mathbf{x}_n + \epsilon_n, t_n)\Delta t := \mathbf{T}(\mathbf{x}_n + \epsilon_n) \quad (146)$$

entwickle  $T$  für kleines  $\epsilon$ :

$$\mathbf{T}(\mathbf{x}_n + \epsilon_n) \approx \mathbf{T}(\mathbf{x}_n) + \underbrace{\frac{d\mathbf{T}}{d\mathbf{x}}}_{\text{Funktionalmatrix (Jacobi)}} \cdot \epsilon_n \quad (147)$$

$$\Rightarrow \epsilon_{n+1} = \frac{d\mathbf{T}}{d\mathbf{x}}|_{x_n} \epsilon \equiv \mathbb{G} \epsilon, \quad (148)$$

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

Beispiel 1:

$$\frac{dx}{dt} = -\lambda x \quad (\text{zum Beispiel radioaktiver Zerfall für } \lambda < 0) \quad (149)$$

Euler:

$$x_{n+1} = x_n(1 - \lambda\Delta t) = T(x_n) \quad (150)$$

$$\Rightarrow \epsilon_{n+1} = \frac{dT}{dx}|_{x_n} \epsilon_n = (1 - \lambda\Delta t) \epsilon_n \quad (151)$$

$$\Rightarrow |1 - \lambda\Delta t| < 1, \quad \text{für alle } \lambda < 0 \quad (152)$$

$$\Rightarrow \text{stabil!} \quad (153)$$

(instabil für  $\lambda < 0$ )

Beispiel 2:

$$\ddot{z} = -\omega^2 z \text{ (harmonischer Oszillator)} \quad (154)$$

$$\begin{cases} \dot{x}_1 = x_2 \\ \dot{x}_2 = -\omega^2 x_1 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x_1(n+1) = x_1(n) + x_2(n)\Delta t \\ x_2(n+1) = x_2(n) - \omega^2 x_1(n)\Delta t \end{cases} \Rightarrow \mathbb{G} = \begin{pmatrix} 1 & \Delta t \\ -\omega^2 \Delta t & 1 \end{pmatrix} \quad (155)$$

für Eigenwerte aus

$$\begin{vmatrix} 1-g & \Delta t \\ -\omega^2 \Delta t & 1-g \end{vmatrix} = 0 = (1-g)^2 + \omega^2 \Delta t^2 \quad (156)$$

$$\Rightarrow g_{1,2} = 1 \pm i\omega t \quad (157)$$

$$\Rightarrow |g_{1,2}| = \sqrt{1 + \omega^2 \Delta t^2} < 1 \quad \forall \omega, \Delta t \quad (158)$$

$$\Rightarrow \text{immer instabil} \quad (159)$$

Anschaulich:

$$\dot{x} = f(x) = -\lambda x \Rightarrow x(t) = x_0 e^{-\lambda t} \quad (160)$$

Weitere Tests (numerisch):

- Energieerhaltung (oder Impuls, Drehimpuls)
- Rückwärtsintegration

### 3.3 Runge-Kutta Verfahren

besser: stabiler; schnellere Konvergenz

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

Euler:

$$x(t_n + h) = x(t_n) + \dot{x}(t_n) \cdot h + \mathcal{O}(h^2) \quad (161)$$

$$x(t_n - h) = x(t_n) - \dot{x}(t_n) \cdot h + \mathcal{O}(h^2) \quad (162)$$

$$\Rightarrow x(t_n + h) - x(t_n - h) = 2h\dot{x}(t_n) + \mathcal{O}(h^3) \quad (163)$$

Lösung von  $\dot{x} = f(x, t)$  :

$$x_{n+1} = x_{n-1} + 2hf(x_n, t) + \mathcal{O}(h^3) \quad (164)$$

$$x_{n+2} = x_n + 2hf(x_{n+1}, t) + \mathcal{O}(h^3) \quad (165)$$

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

noch besser: Runge-Kutta 2.Stufe:

$$x_{n+1} = x_{n-1} + 2hf(x_n, t_n) + \mathcal{O}(h^3) \quad (166)$$

$$\text{berechne } x_n \text{ aus Euler: } x_n = x_{n-1} + hf(x_{n-1}, t_{n-1}) + \mathcal{O}(h^2) \quad (167)$$

$$\text{umschreiben: } 2h = \bar{h} : \quad (168)$$

$$K = \frac{1}{2}\bar{h}f(x_n, t_n) \quad (169)$$

$$x_{n+1} = x_n + \bar{h}f(x_n + k, t_n + \frac{1}{2}\bar{h}) + \mathcal{O}(h^3) \quad (170)$$

$$t_{n+1} = t_n + \bar{h} \quad (171)$$

$$\text{Runge-Kutta 2.Stufe, Zwischenschrittverfahren} \quad (172)$$

Bsp:

$$\ddot{x} = f(x, t) \Rightarrow \begin{cases} \dot{x} = v \\ \dot{v} = f(x, v, t) \end{cases} \quad (173)$$

RKZ:

$$K_x = \frac{1}{2}h v_n \quad (174)$$

$$K_v = \frac{1}{2}h f(x_n, t) \quad (175)$$

$$x_{n+1} = x_n + (v_n + K_v)h \quad (176)$$

$$v_{n+1} = v_n + f(x_n + K_x, (v_n + K_v), t_n + \frac{1}{2}h)h \quad (177)$$

(ohne Beweis:) Runge Kutta 4.Stufe:

$$K_1 = hf(x_n, t_n) \quad (178)$$

$$K_2 = hf(x_n + \frac{1}{2}K_1, t_n + \frac{h}{2}) \quad (179)$$

$$K_3 = hf(x_n + \frac{1}{2}K_2, t_n + \frac{h}{2}) \quad (180)$$

$$K_4 = hf(x_n + K_3, t_n + h) \quad (181)$$

$$x_{n+1} = x_n + \frac{1}{6}(K_1 + 2K_2 + 2K_3 + K_4) \quad (182)$$

$$t_{n+t} = t_n + h + \mathcal{O}(h^5) \quad (183)$$

Prinzip:

$$\dot{x} = f(x, t) \quad (184)$$

$$x_{n+1} - x_n = \int_{t_n}^{t_n+h} dt f(x(t), t) \text{ allerdings ist } x(t) \text{ nicht bekannt} \quad (185)$$

### 3.4 Schrittweitenanpassung

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

RK2:

$$x_{n+1} = x_n + K_2 + \mathcal{O}(h^3) \quad (186)$$

RK4:

$$x_{n+1} = x_n + \frac{1}{6}(K_1 + 2K_2 + 2K_3 + K_4) = x_n + K_2 + \underbrace{\frac{1}{6}(K_1 - 4K_2 + 2K_3 + K_4)}_{\delta} + \mathcal{O}(h^5) \quad (187)$$

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

$$\left| \frac{\delta}{K_2} \right| = \mathcal{O}(h^2) \quad (188)$$

und versuchen diesen Fehler konstant zu halten.

$$\left| \frac{\delta}{K_2} \right| = ah^2 \stackrel{!}{=} \epsilon \quad (189)$$

wird vorgegeben durch Wahl von  $h$ . Verlange

$$ah_{neu} = \epsilon \Rightarrow h^2 = \frac{\epsilon}{a} = h^2 \frac{\epsilon}{\left| \frac{\delta}{K_2} \right|} \quad (190)$$

$$\Rightarrow h_{neu} = h \sqrt{\frac{\epsilon}{\left| \frac{\delta}{K_2} \right|}} \quad (191)$$

also:

- $h$  vorgegeben

$$\rightarrow \epsilon = \left| \frac{\delta}{K_2} \right| \quad (192)$$

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

GROSSER SCHNITT

### 3.5 whatever

### 3.6 Chaotische Systeme und fraktale Dimensionen

Beispiel: (Diffusion limited aggregation) DLA

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

### 3.7 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  $\rightarrow$  Kugel mit Schwerpunktskoordinate  $\vec{r}_i$ :

- $N$  Teilchen, die wechselwirken mit Potential  $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$

$$\Rightarrow \text{Newton } \boxed{m_i \ddot{\vec{r}}_i = -\text{grad}_{\vec{r}_i} V(\vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N)} \quad i = 1, \dots, N \quad (193)$$

$$\text{Anfangsbedingungen } \vec{r}_i^{(0)}, \dot{\vec{r}}_i^{(0)} \quad (194)$$

- 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:

$$\vec{r}_i(t+h) = \vec{r}_i(t) + h\dot{\vec{r}}_i(t) + \frac{h^2}{2}\ddot{\vec{r}}_i(t) + \mathcal{O}(h^2) \quad (195)$$

$$\Rightarrow \vec{r}_i(t-h) = \vec{r}_i(t) - h\dot{\vec{r}}_i(t) + \frac{h^2}{2}\ddot{\vec{r}}_i(t) - \mathcal{O}(h^2) \quad (196)$$

$$\Rightarrow \boxed{\vec{r}_i(t+h) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t-h) + h^2\ddot{\vec{r}}_i(t) + \mathcal{O}(h^2)} \quad (197)$$

$$\text{mit } \ddot{\vec{r}}_i(t) = \frac{\vec{F}(\vec{r}_1(t), \dots, \vec{r}_N(t))}{m} \quad (198)$$

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)

$$\vec{r}(t+h) = \vec{r}(t) + \vec{r}(t)h + \frac{h^2}{2}\ddot{\vec{r}}(t) + \mathcal{O}(h^3) \quad (199)$$

$$\ddot{\vec{r}}(t+h) = \ddot{\vec{r}}(t) + \ddot{\vec{r}}(t)h + \frac{h^2}{2}\ddot{\ddot{\vec{r}}}(t) + \mathcal{O}(h^3) \quad (200)$$

und

$$h\ddot{\vec{r}}(t) = \ddot{\vec{r}}(t+h) - \ddot{\vec{r}}(t) + \mathcal{O}(h^2) \quad (201)$$

$$\Rightarrow \boxed{\ddot{\vec{r}}(t+h) = \ddot{\vec{r}}(t) + \frac{h}{2}(\ddot{\vec{r}}(t) + \ddot{\vec{r}}(t+h)) + \mathcal{O}(h^3)} \quad (202)$$

mit

$$\ddot{\vec{r}}(t) = \frac{\vec{F}(\vec{r}_1(t), \dots, \vec{r}_N(t))}{m}, \quad \ddot{\vec{r}}(t+h) = \frac{\vec{F}(\vec{r}_1(t+h), \dots, \vec{r}_N(t+h))}{m} \quad (203)$$

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

$$1. \text{ Schritt: } \vec{r}(t+h) \text{ aus } \vec{r}(t), \dot{\vec{r}}(t) \quad (204)$$

$$2. \text{ Schritt: } F(\vec{r}_1(t+h), \dots, \vec{r}_N(t+h)) \quad (205)$$

$$3. \text{ Schritt: } \dot{\vec{r}}(t+h) \text{ aus } \vec{r}(t), \dot{\vec{r}}(t+h), \dot{\vec{r}}(t) \quad (206)$$

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

$$U(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (207)$$

für neutrale Atome ohne innere Freiheitsgrade.

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

Beispiel: N Teilchen mit Lennard-Jones Potential

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

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

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

1. Berechnung der Stoßzeit (für gleiche Radien):

$$|\vec{r}_i^{(0)} - \vec{r}_j^{(0)}| > R_i + R_j + \left( \vec{v}_i^{(0)} - \vec{v}_j^{(0)} \right) t_{s,ij} = 2R \quad (208)$$

$$\Rightarrow (\Delta \vec{r}_{i,j})^2 + 2\Delta \vec{r}_{i,j} \Delta \vec{v}_{i,j} t_{s,ij} + (\Delta \vec{v}_{i,j})^2 t_{s,ij}^2 = 4R^2 \quad (209)$$

$$t_{s,ij} = \frac{1}{(\Delta \vec{v}_{i,j})^2} \left( -\Delta \vec{r}_{i,j} \Delta \vec{v}_{i,j} - \sqrt{(\Delta \vec{v}_{i,j} \Delta \vec{r}_{i,j})^2 - (\Delta \vec{r}_{i,j})^2 - 4R^2(\Delta \vec{v}_{i,j})^2} \right) \quad (210)$$

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:

$$\frac{m}{2}(\vec{v}_i^2 + \vec{v}_j^2) = \frac{m}{2}(\vec{v}'_i^2 + \vec{v}'_j^2) \quad (211)$$

$$\text{mit } \vec{v}_i^2 - \vec{v}'_i^2 = \vec{v}_j^2 - \vec{v}'_j^2 \Rightarrow (\vec{v}_i^2 - \vec{v}'_i^2)(\vec{v}_i^2 + \vec{v}'_i^2) = (\vec{v}_j^2 - \vec{v}'_j^2)(\vec{v}_j^2 + \vec{v}'_j^2) \quad (212)$$

$$\text{wegen Impulserhalt. } v_i + v'_i = v'_j + v_j \quad (213)$$

und weiterhin

$$\text{Impuls: } v'_i - v_i = v_j - v'_j = v_j - (v_i + v_i - v_j) = 2v_i - v_i - v'_j \quad (214)$$

$$\Rightarrow v'_i - v_i = v_j - v_i \quad (215)$$

$$\text{allgemein: } \boxed{\Delta \vec{v}_i = \vec{l}_{i,j}(\vec{r}_j - \vec{r}_i)\vec{l}_{i,j}} \quad (3D) \text{ mit } \vec{l}_{i,j} = \frac{\vec{r}_i - \vec{r}_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (216)$$

Manchmal ist auch eine Energiedissipation erwünscht:

$$\Rightarrow \Delta \vec{v}_i = \vec{l}_{i,j} \left[ \vec{v}_j - \vec{v}_i - \frac{Q}{m\Delta v_i} \right] \vec{l}_{i,j} \quad (217)$$

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

$$\Rightarrow \frac{Q}{m} = \epsilon \Delta v_i^2 \Rightarrow v'_i = v_i + (v_j - v_i) - \epsilon \underbrace{\Delta v_i}_{= v_j - v_i} = \epsilon v_i + (1 - \epsilon)v_j \quad (218)$$

$\epsilon$  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:

$$\dot{x} = \underbrace{F(x(t))}_{\text{deterministisch}} + \underbrace{\eta(t)}_{\text{stochastisch}} \quad (219)$$

$$dx = f(x(t))dt + d\omega(t) \quad (220)$$

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

$$\underbrace{\dot{v}}_{\text{NEWTON}} = \underbrace{-\frac{c}{m}v(t)}_{\text{STOKES'sche Reibung}} + \underbrace{\frac{1}{m}\eta(t)}_{\text{Rauschen}}, \quad \text{mit } c = 6\pi\nu a \quad (221)$$

(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  $\langle \eta \rangle = 0$

$$\int_t^{t+\Delta t} \eta(t')dt' \rightarrow \text{GAUSS-Verteilung. (Summe von Zufallsprozessen in } (t, t + \Delta t)) \quad (222)$$

2. Rauschen ist unkorreliert

$$\langle \eta(t_1), \eta(t_2) \rangle = \Gamma \delta(t_1 - t_2) \quad (223)$$

$$\langle \Delta\omega(t_2), \Delta\omega(t_2) \rangle = \left\langle \int_{t_1}^{t_1+\Delta t} \eta(t')dt' \int_{t_2}^{t_2+\Delta t} \eta(t'')dt'' \right\rangle = \Gamma \int_{t_2}^{t_2+\Delta t} \int_{t_1}^{t_1+\Delta t} dt' dt'' \delta(t' - t'') \quad (224)$$

$$= \Gamma \Delta t \delta_{t_1, t_2} \quad (225)$$

$$\langle \Delta\omega \rangle = \left\langle \int_t^{t+\Delta t} dt' \eta(t') \right\rangle = 0 \quad (226)$$



Deterministischer Anteil hat Lösung

$$v(t) = v_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad \tau = \frac{m}{c} \quad (227)$$

mit Rauschen: Berechnen Autokorrelationsfunktion:

$$v(t + \Delta t) - v(t) = -\frac{c}{m}v(t)\Delta t + \frac{1}{m} \int_t^{t+\Delta t} \eta(t') dt' \quad (228)$$

$$\underbrace{\langle v(0) \rangle}_{\text{einfach eine Konstante}} \langle v(t + \Delta t) \rangle - \langle v(0)v(t) \rangle = -\frac{c}{m} \langle v(0)v(t) \rangle \Delta t + \frac{1}{m} \underbrace{\langle v(0) \int_t^{t+\Delta t} \eta(t') dt' \rangle}_{=0} \quad (229)$$

$$\Rightarrow \frac{d}{dt} \langle v(0)v(t) \rangle = \frac{\langle v(0)v(t + \Delta t) \rangle - \langle v(0)v(t) \rangle}{\Delta t} = -\frac{c}{m} \langle v(0)v(t) \rangle \quad (230)$$

$$\langle v(0)v(t) \rangle = \langle v(0)^2 \rangle e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (231)$$

Aus statistischer Mechanik

$$\langle \frac{m}{2} v^2 \rangle = \frac{k_B T}{2} \quad (232)$$

$$\Rightarrow \text{Autokorrelationsfunktion: } \langle v(t)v(t') \rangle = \frac{k_B T}{m} e^{-\frac{t-t'}{\tau}} \quad (233)$$

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

$$\langle v(t)v(t') \rangle \approx \frac{2k_B T}{m} \tau \delta(t'_t) = \frac{2k_B T}{c} \delta(t'_t) \quad (234)$$

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{1}{c} \eta(t) \quad \text{mit} \quad \langle \eta(t')\eta(t) \rangle = \Gamma \delta(t - t') \quad (235)$$

1.

$$\Gamma = c^2 \frac{2k_B T}{c} = 2k_B T c \quad (236)$$

2. lösen

$$\dot{x} = \frac{1}{c} \eta(t) \Rightarrow x(t) = x(0) + \int_0^t \frac{\eta(t')}{c} dt' \quad (237)$$

$$\langle x(t) \rangle = \langle x(0) \rangle = 0 \quad (238)$$

$$\langle (x(t) - x(0))^2 \rangle = \frac{1}{c^2} \int_0^t \int_0^t dt' dt'' \underbrace{\langle \eta(t')\eta(t'') \rangle}_{\Gamma \delta(t' - t'')} = \frac{2k_B T}{c^2} c t = \underbrace{2Dt}_{\text{EINSTEIN-Beziehung}} = \frac{2k_B T t}{c} \quad (239)$$

$D$  ist die Diffusionskonstante mit

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\nu a} \quad \text{mit: Viskosität } \nu \text{ und Radius } a \quad (240)$$

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

$$\dot{x} = f(x) + \eta(t) \quad (241)$$

$\eta(t)$ : stochastischer Prozess und

$$\langle \eta(t) \rangle = 0, \quad \langle \eta(t), \eta(t') \rangle = \Gamma \delta(t - t') \forall t \quad (242)$$

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

- ohne Rauschen

$$\underbrace{\int_t^{t+\Delta t} \dot{x} dt}_{x(t+\Delta t) - x(t)} = \underbrace{\int_t^{t+\Delta t} f(x(t')) dt'}_{f(x(t))\Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^2)} \quad (243)$$

$$x_{n+1} = x_n + f(x_n)\Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^2) \text{ 'Euler Verfahren'} \quad (244)$$

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

- mit Rauschen

$$x_{n+1} = x_n + f(x_n)\Delta t + \Delta w(t_n) \text{ wobei } \Delta W(t_n) = \int_{t_n}^{t_n+\Delta t} \eta(t) dt \quad (245)$$

$$\langle \Delta w(t_n) \Delta w(t_{n'}) \rangle = \left\langle \int_{t_n}^{t_n+\Delta t} \int_{t_{n'}}^{t_{n'}+\Delta t} \eta(t_1) \eta(t_2) dt_1 dt_2 \right\rangle \quad (246)$$

$$= \int_{t_n}^{t_n+\Delta t} \int_{t_{n'}}^{t_{n'}+\Delta t} \Gamma \delta(t_1 - t_2) dt_1 dt_2 = \Gamma \int_{t_n}^{t_n+\Delta t} \delta_{nn'} dt_1 = \Gamma \Delta t \delta_{nn'} \quad (247)$$

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

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

$$\Rightarrow f(x_n + \Delta x) \approx f(x_n) + \mathcal{O}(\Delta x) = f(x_n) + \mathcal{O}(\Delta t^{\frac{1}{2}}) \quad (248)$$

$$\Rightarrow \boxed{x_{n+1} = x_n + f(x_n)\Delta t + \Delta w(t_n) + \mathcal{O}(\Delta t^{\frac{3}{2}})} \quad (249)$$

$\rightarrow$  mit Rauschen: andere Konvergenz

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

- Praktische Durchführung des EULER-MARUYAMA-Verfahrens

$$\dot{x} = \underbrace{f(t, x)}_{\text{det. Teil}} + \underbrace{g(t) \eta(t)}_{\substack{\text{Rauschen} \\ \text{stoch. Teil}}} \quad (250)$$

zusammen mit

$$\langle \eta(t) \rangle = 0, \quad \langle \eta(t) \eta(t') \rangle = \Gamma \delta(t - t') \quad (251)$$

$$\boxed{x_{n+1} = x_n + f(t_n, x_n) \Delta t + g(t_n) \Delta w} \quad (252)$$

$$\text{'EULER-MARUYAMA-Verfahren'} \quad (253)$$

wobei

$$P(\Delta w) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\mathcal{O}} e^{-\frac{\Delta w^2}{2\mathcal{O}^2}}, \quad \mathcal{O}^2 = \Gamma \Delta t \quad (254)$$

$$\langle \Delta w \rangle = 0, \quad \langle \Delta w^2 \rangle = \Gamma \Delta t \quad (255)$$

Beachte: Gaußverteilung ist nicht notwendig um (251) 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.  $\rightarrow$  Abweichung von  $\langle (x(t) - x(0))^2 \rangle = 2Dt$

## 2. Multiplikatives Rauschen der Form

$$\dot{x} = f(t, x) + g(t, x) \cdot \eta(t) \quad (256)$$

(a) Möglichkeit: Diskretisierung wie EULER

$$\Delta x = x(t + \Delta t) - x(t) = f(x) \Delta t + g(x) \Delta w + \mathcal{O}(\Delta t^{\frac{3}{2}}) \quad (257)$$

(b) Möglichkeit: HEUN-Verfahren (mit Parameter  $\alpha$ )

$$\Delta x = \frac{\Delta t}{2} (f(x) + f(x + \alpha \Delta x)) + \frac{\Delta w}{2} (g(x) + g(x + \alpha \Delta x)) \quad (258)$$

$$f(x + \alpha \Delta x) = f(x) + f'(x) \alpha \Delta x + \mathcal{O}(\Delta x^2) \quad (259)$$

$$g(x + \alpha \Delta x) = g(x) + g'(x) \alpha \Delta x + \frac{1}{2} g''(x) (\alpha \Delta x)^2 + \mathcal{O}(\Delta x^3) \quad (260)$$

$$\Rightarrow \Delta x = f(x) \Delta t + \frac{1}{2} f'(x) \alpha \Delta x \Delta t + \mathcal{O}(\Delta x^2 \Delta t) \quad (261)$$

$$+ g(x) \Delta g + \frac{1}{2} g'(x) \alpha \Delta x \Delta w + \frac{\alpha^2}{4} g''(x) \underbrace{\Delta x^2 \Delta w}_{= \mathcal{O}(\Delta t^{\frac{3}{2}})} + \underbrace{\mathcal{O}(x^3)}_{\Delta t^{\frac{3}{2}}} \quad (262)$$

$$\text{mit: } \mathcal{O}(\Delta x) = \mathcal{O}(\Delta t^{\frac{1}{2}}) \quad (263)$$

$$\Rightarrow f(x)\Delta t + g(x)\Delta w + \frac{\alpha}{2}g'(x)g(x)\underbrace{\Delta w^2}_{\mathcal{O}(\Delta t)} + \mathcal{O}(\Delta t^{\frac{3}{2}}) \quad (264)$$

- (257) und (264) unterscheiden sich um einen Term der Ordnung  $\Delta t$ , global ist die Abweichung dann von Ordnung  $\mathcal{O}(1)$ .
- Spezialfall  $\frac{\partial g}{\partial x} = 0$  (additives Rauschen)  $\Rightarrow$  (257) und (264) stimmen überein
- $\alpha = 0$  ergibt EULER,  $\alpha = 1$  ergibt HEUN
- (257) approximierend SDGL nach Jtö
- (264) 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.

$$\Rightarrow \text{Ito-Stratonovich-Dilemma} \begin{cases} \text{EULER} \rightarrow \text{ITO} \\ \text{HEUN} \rightarrow \text{STRATONOVICH} \end{cases} \quad (265)$$

Beispiel:

$$\dot{x} = \eta(t) \Rightarrow \langle x^2 \rangle = \langle x_0^2 \rangle + 2Dt \quad (266)$$

Transformation  $y = x^2$ :

$$\Rightarrow \dot{y} = 2x\dot{x} = 2x\eta(t) = 2\sqrt{y}\eta(t) \quad (267)$$

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

$$\boxed{\Delta y} = 2\sqrt{y}\Delta w + \frac{\alpha}{2}2\frac{1}{2\sqrt{y}}2\sqrt{y}\Delta w^2 = \boxed{2\sqrt{y}\Delta w + \alpha\Delta w^2} \quad (268)$$

$$\Rightarrow \langle \Delta y \rangle = \langle \alpha \Delta w^2 \rangle = \alpha 2D\Delta t \quad (269)$$

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

### 3.9 Zeitquantifizierung von Monte Carlo

Wir betrachten wie zuvor in Kapitel 2.9: Hamiltonian:

$$H = \underbrace{-\frac{J}{2} \sum_{i,j} \vec{S}_i \vec{S}_j}_{\text{Austausch}} - D \underbrace{\sum_{i=1}^N (\vec{S}_i^2)^2}_{\text{Anisotropie}} - \underbrace{\vec{B} \sum_{i=1}^N \vec{S}_i}_{\text{ZEEMAN}} \quad (270)$$

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

- MC hatten wir schon

- jetzt LANGEVIN Dynamik (Analogon zum Kreisel: Zwar nicht rotation aber präzision)

Bewegungsgleichung: aus HEISENBERG'scher Bewegungsgleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \vec{S}^{tilde}(t) \rangle = \langle [\vec{S}(t), H^{tilde}] \rangle \quad (271)$$

$$\Rightarrow \frac{d\vec{S}_i}{dt} = \frac{\gamma}{\mu} (\vec{S}_i \times \vec{h}_i) \text{ mit } \vec{h}_i = -\nabla_{\vec{S}_i} H \text{ für } \hbar \rightarrow 0 \quad (272)$$

$$(273)$$

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  $\mu$  und  $\frac{g\mu_B}{\hbar} = \gamma$  wobei  $g$  = LANDÉFaktor (für 2 Elektronen),  $\mu_B$ : BOHR'sches Magneton,  $\gamma$ : gyromagnetisches Verhalten. )

+Dissipation: (nach Landau-Lifshitz)

$$\dot{\vec{S}}_i = -\frac{\gamma}{\mu} (\vec{S}_i \times \vec{h}_i) - \frac{\alpha\gamma}{\mu} (\vec{S}_i \times (\vec{S}_i \times \vec{h}_i)) \quad (274)$$

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

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

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

$$\dot{\vec{S}} = -\frac{\gamma}{\mu} \vec{S} \times \left( (\vec{h} + \vec{\eta}) + \alpha \vec{S} \times (\vec{h} + \vec{\eta}) \right) \quad (275)$$

Linearisieren:

$$\vec{S} = \begin{pmatrix} S_x \\ S_y \\ 1 \end{pmatrix} \quad (276)$$

weil

$$S_z = \sqrt{1 - S_x^2 - S_y^2} \quad (277)$$

$$\Rightarrow \dot{\vec{S}}_x = -\frac{\gamma}{\mu} \left( \underbrace{S_y}_{S_y \ll 1} (h_z - \eta_z) - \underbrace{S_z}_{=1} (h_y + \eta_y) \right) - \underbrace{\alpha \dots}_{\text{kleiner für } \alpha \rightarrow 0} \quad (278)$$

mit

$$\vec{B} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B_z \end{pmatrix} \Rightarrow h_y = 0 \text{ und } \vec{h} = -\frac{\partial H}{\partial \vec{S}} = (2DS_z + B_z)\hat{z} \quad (279)$$

$$\Rightarrow \dot{\vec{S}}_x \approx \frac{\gamma}{\mu} \eta_y(t) \Rightarrow \langle \Delta S_x^2 \rangle = Dt = \frac{\gamma^2}{\mu^2} \frac{2\alpha\mu}{\gamma} k_B T \Delta t \quad (280)$$

$$\boxed{\dot{\vec{S}}_z = 2\frac{\gamma}{\mu} \alpha k_B T \Delta t = \langle \Delta S_y^2 \rangle} \quad (281)$$

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*).

$$p_t(r) = \frac{3\sqrt{R^2 - r^2}}{2\pi R^3} \Rightarrow \langle \Delta S_x^2 \rangle = \langle \frac{r^2}{2} \rangle = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^R r dr \frac{r^2}{2} p_r(r) p_a(r) \quad (282)$$

$$= 2\pi \int_0^R dr \frac{r^3}{2} \frac{3\sqrt{R^2 - r^2}}{2\pi R^3 \left( 1 + \underbrace{e^{\frac{\Delta E(r)}{k_B T}}}_{1 + \frac{\Delta E(r)}{k_B T}} \right)} \quad (283)$$

$$\approx \frac{3}{4R^3} \int_0^R dr r^3 \sqrt{R^2 - r^2} \approx \frac{R^2}{10} \quad (284)$$

Vergleich:

$$\begin{array}{cc} \text{LANGEVIN:} & \text{MONTE CARLO} \\ \langle \Delta S_x^2 \rangle = 2\frac{\gamma}{\mu} \alpha k_B T \Delta t & \langle \Delta S_x^2 \rangle = \frac{R^2}{10} \end{array}$$

$\Rightarrow$  1 MCS entspricht Zeitintervall  $\Delta t$  für

$$\boxed{R^2 = \frac{20k_B T \alpha \gamma}{\mu} \Delta t} \quad (285)$$

für  $R \ll 1$