

# Vorwort

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

## 1 Monte Carlo Verfahren

### 1.1 TODO

### 1.2 Monte Carlo Integration

Betrachten Integral

$$I = \int_a^b f(x) dx \quad (1)$$

Konventionelle numerische Methode: Zerlegung in Intervalle  $\Delta x$ :

$$I_n = \sum_{\nu=1}^n f(x_\nu) \text{ , Rechteckregel, für } n \rightarrow \infty \quad (2)$$

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

Besser ist die Trapezregel, Simpson, Konvergenz verschieden

Verallgemeinerung auf höhere Dimensionen:

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

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

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

Betrachten wieder

$$I = \int_a^b f(x) dx \quad (4)$$

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

$N_\mu$  sei Anzahl der  $x_i$  im  $\mu$ ten Teilintervall dann gilt

$$n \cdot \Delta x = b - a \quad (5)$$

$$\Rightarrow \frac{\bar{N}_\nu}{N} = \frac{1}{n} = \frac{\Delta x}{b - a} \quad (6)$$

$$\Rightarrow I = \int_a^b f(x) dx \approx \sum_{\nu=1}^n (b - a) \frac{\bar{N}_\nu}{N} f(x_0) \quad (7)$$

$$= \frac{b - a}{N} \sum_{\nu=1}^n \underbrace{\bar{N}_\nu f(x_0)}_{(*)} \quad (8)$$

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

$$I \approx \frac{v_\nu}{N} \sum_{i=1}^N f(\vec{x}_i) \quad (9)$$

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

$$\langle I \rangle = \int dI P(I) I \quad \text{mit } I = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i) = I(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad (10)$$

$$= \int dx_1, \dots, dx_N \rho(x_1) \dots \rho(x_N) \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i) \quad (11)$$

$$= \int dx f(x), \quad (12)$$

unendlich viele Folgen von UZ gemittelt das exakte Ergebnis geben.

**Fehler:**

$$(I - \langle I \rangle)^2 = \langle I^2 \rangle - \langle I \rangle^2 \quad (13)$$

$$= \left\langle \frac{1}{N^2} \left( \sum_{i=1}^N f(x_i) \right)^2 \right\rangle - \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i) \right\rangle^2 \quad (14)$$

$$= \frac{1}{N^2} \sum_{i,j=1}^N \langle f(x_i) f(x_j) \rangle - \frac{1}{N^2} \sum_{i,j=1}^N \langle f(x_i) \rangle \langle f(x_j) \rangle \quad (15)$$

$$= \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \langle f(x_i)^2 \rangle - \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \langle f(x_i) \rangle^2 + O \text{ weil} \quad (16)$$

$$\langle f(x_i) f(x_j) \rangle = \langle f(x_i) \rangle \langle f(x_j) \rangle \quad \text{für } i \neq j \quad (17)$$

benutze

$$\int dx_1 dx_2 \rho(x_1) \rho(x_2) f(x_1) f(x_2) \quad (18)$$

$$= \int dx_1 \rho(x_1) f(x_1) \underbrace{\int dx_2 \rho(x_2)}_{=1} \cdot \int dx_2 \rho(x_1) f(x_2) \cdot \underbrace{\int dx_1 \rho(x_1)}_{=1} \quad (19)$$

$$\Rightarrow \langle \Delta I \rangle^2 = \frac{1}{N} (\langle f(x)^2 \rangle - \langle f(x) \rangle^2) \quad (20)$$

Diskussion:

1)

$$\Delta I \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (21)$$

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

- 2)  $I \rightarrow \langle I \rangle$  für  $N \rightarrow \infty$ . Ein  $\infty$ -lange Kette führt zum exakten Resultat (selbstmittelnd)
- 3) Verfahren gut, wenn  $f$  konstant.
- 4) Fehler lässt sich bei der Integration berechnen.

Beispiel: Volumen einer D-Dimensionalen Einheitskugel.  
2D:

$$f(x, y) = \begin{cases} 1 & x^2 + y^2 < 1 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (22)$$

$$I = \int_0^1 dx \int_{-1}^1 dy 1 = \int_{-1}^1 dx \int_{-1}^1 dy f(x, y) \approx \frac{4}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i, y_i) \quad (23)$$

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

### 1.2.1 Verbesserung

:

$$(\Delta I)^2 = \frac{1}{N} \underbrace{(\langle f^2(x) \rangle - \langle f(x) \rangle^2)}_{\text{Schwankungsbreite der Fkt}} \quad (24)$$

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

$$I = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{f(y_i)}{w(y_i)} \quad (25)$$

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

$$\langle I \rangle = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{f(y_i)}{w(y_i)} \right\rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left\langle \frac{f(y_i)}{w(y_i)} \right\rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \int dy_i w(y_i) \frac{f(y_i)}{w(y_i)} = \int dx f(x) \quad (26)$$

Fehler:

$$I = \frac{1}{\sqrt{N}} \sqrt{\left\langle \left( \frac{f}{w} \right)^2 \right\rangle - \left\langle \frac{f}{w} \right\rangle^2} \quad (27)$$

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

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

### 1.3 Zufallszahlen einer vorgegebenen Verteilung

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

a) Rejection-Method nach von Neumann

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

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

**Problem:** viele Züge notwendig, wenn selten akzeptiert wird.

*Schlecht wäre zum Beispiel:* die Betrags-Exponentialfunktion

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

b) Transformationsmethode

betrachte monotone Funktion. Dabei seien wieder  $x_i$  gleichverteilte Zufallsvariablen aus  $x_i \in [0, 1]$  und  $y_i = f(x_i)$ . Wie sind die verteilt? (Dafür muss man die Wahrscheinlichkeiten umrechnen. In ein  $\Delta x$  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.)

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

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

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

soll vorgegeben werden

$$\Rightarrow \int_0^x dx' = \int \rho(y) dy \Rightarrow x(y) = \int \rho(y) dy = f^{-1}(y) \quad (28)$$

$$\Rightarrow f(x) = \left( \int \rho(y) dy \right)^{-1} \quad (29)$$

$$\Rightarrow f(x_i) = y_i \text{ sind gesuchte ZZ} \quad (30)$$

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

Beispiel:

$$\rho(y) = \begin{cases} e^{-y} & \text{für } y \geq 0 \\ 0 & \text{für } y < 0. \end{cases} \quad (31)$$

1.

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

2. Umkehrfunktion:

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

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

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

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

c) Gauß-Verteilung

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

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

Trick: betrachte eine zweidimensionale Verteilung:

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

Zahl der Punkte im Intervall  $dx_1, dx_2$  ist:

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

mit

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

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

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

rechne  $x_1, x_2, \dots$

praktisch:

$$\boxed{x_{2i} = \sigma \sqrt{-2\ln(1 - y_{2i})} \cos(2\pi y_{2i-1})} \quad \text{mit } y_i \text{ ZZ} \in [0, 1) \text{ gleichverteilt} \quad (32)$$

Beispiel: Wir nehmen das Integral

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

Importance:

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

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

Importance sampling:

$$i = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{f(y_i)}{w(y_i)} \text{ mit } y_i : \text{ ZZ normalverteilt} \quad (33)$$

Beispiel:

$$\int_0^{2\pi} x e^x dx = e^{2\pi}(2\pi - 1) - 1 \quad (34)$$

$$w(y) = \frac{e^y}{e^{2\pi} - 1} \quad (35)$$

$$y = \ln((e^{2\pi} - 1)x + 1) \text{ mit } x \in [0, 1] \quad (36)$$

$$\Rightarrow I = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i (e^{2\pi} - 1) \quad (37)$$

## 1.4 Ising Modell

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

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

hier: Modell für Ferromagneten (Die Wechselwirkung ist im einfachsten Fall nur mit den nächsten Nachbart, idee: überlapp der wellenfunktion ist begrenzt exponentiell...)

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

Thermische Mittelwerte: Observable  $\Omega$  :  $\langle \Omega \rangle = \sum_{\{\bar{S}\} 2^N} p(\bar{S}) \Omega(\bar{S})$  mit  $\bar{S}$  : Zustand,  $\Omega(\bar{S})$ : Observable,  $p(\bar{S})$  : Wahrscheinlichkeit von  $\bar{S}$ .

- kanonische Gesamtheit

$$p_{\bar{S}} = p(H(\bar{S})) = \frac{e^{-\beta H(\bar{S})}}{\sum_{\{\bar{S}\}} e^{-\beta H(\bar{S})}}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (38)$$

mit *Zustandssumme*

$$Z = \sum_{\{\bar{S}\}} e^{-\beta H(\bar{S})} \quad \text{und} \quad \langle \Omega \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\{\bar{S}\}} \Omega(\bar{S}) e^{-\beta H(\bar{S})} \quad (39)$$

(fürs kanonische Ensemble bestimmbar in obiger Form)

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

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

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

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

## 1.5 Monte Carlo Simulation

(Wir rechnen im kanonischen Ensemble die Zustandssumme aus.)

$$\langle M \rangle = \frac{\sum_{\bar{S}}^{2^N} M(\bar{S}) e^{-\beta H(\bar{S})}}{\sum_{\bar{S}}^{2^N} e^{-\beta H(\bar{S})}} \quad (40)$$

$$\underbrace{\approx}_{\text{simple sampling}} \frac{\sum_{\bar{S}}^k M(\bar{S}) e^{-\beta H(\bar{S})}}{\sum_{\bar{S}}^k e^{-\beta H(\bar{S})}} \quad \text{nicht alle } 2^N \text{ Zustände sondern } k \quad (41)$$

$$\underbrace{\approx}_{\text{importance sampling}} \frac{\sum_{\bar{S}}^k M(\bar{S}) e^{-\beta H(\bar{S})} \frac{1}{w(\bar{S})}}{\sum_{\bar{S}}^k e^{-\beta H(\bar{S})} \frac{1}{w(\bar{S})}} \quad (42)$$

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

$$\boxed{\langle M \rangle = \frac{1}{K} \sum_{[\bar{S}]}^{(k)} M(\bar{S})} \quad (43)$$

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

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

1.  $\bar{S}_n$  sei ein Zustand

2. erzeuge Versuchszustand (trial state)  $\bar{S}_r$  durch *geeignete* Veränderung.
3. berechne:

$$r = \frac{w(\bar{S}_r)}{w(\bar{S}_n)} = e^{-\beta(H(\bar{S}_r) - H(\bar{S}_n))} \quad (44)$$

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

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

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

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

$$\langle M \rangle = \frac{1}{(K - k)} \sum_{i=k}^K M_i \text{ mit } M_i = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N S_j \quad (45)$$

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

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

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

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



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

$$\Rightarrow w(\bar{S})p(\bar{S} \rightarrow \bar{S}') - w(\bar{S}')p(\bar{S}' \rightarrow \bar{S}) = 0 \quad (46)$$

$$\Rightarrow \frac{p(\bar{S} \rightarrow \bar{S}')}{p(\bar{S}' \rightarrow \bar{S})} = \frac{w(\bar{S}')}{w(\bar{S})} = e^{-\beta(E(\bar{S}') - E(\bar{S}))} \quad (47)$$

1. Lösung:

$$p(\bar{S} \rightarrow \bar{S}') \begin{cases} e^{-\beta(E(\bar{S}') - E(\bar{S}))} & \text{für } \Delta E > 0 \\ 1 & \text{sonst} \end{cases} \quad (48)$$

2. Lösung:

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

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

(Heat-bath algorithm)

## 1.6 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

$$\bar{H}_{gesamt} = \underbrace{\bar{H}}_{\text{System}} + \underbrace{\bar{H}'}_{\text{Wärmebad}} + \underbrace{\bar{H}_i}_{\text{Wechselwirkung}} \quad (49)$$

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

Master Gleichung

$$\frac{dp_r}{dt} = \sum_s p_s \underbrace{w_{sr}}_{\text{Übergangsraten}} - p_r \underbrace{w_{rs}}_{\text{Übergangsraten}} \quad (50)$$

- Anwendung im Wärmebad

$$w_{rs} = \sum_{r',s'} p'_{r'} w_g(rr' \rightarrow ss') = \frac{1}{Z'} \sum_{r',s'} e^{-\beta E'_{r'}} w_g(rr' \rightarrow ss') \text{ Wärmebad ist kanonisch!} \quad (51)$$

$$w_{sr} = \frac{1}{Z'} \sum_{r',s'} e^{-\beta E'_{s'}} w_g(ss' \rightarrow rr') \quad (52)$$

- 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

$$w_{sr} = \frac{1}{Z'} \sum_{r',s'} e^{\beta(E'_{r'} - E'_{s'})} e^{-\beta E'_{r'} w_g(rr' \rightarrow ss')} = w_{rs} e^{-\beta(E_r - E_s)} \quad (53)$$

$$\Rightarrow \frac{w_{sr}}{w_{rs}} = e^{-\beta(E_r - E_s)} \quad (54)$$

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

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

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

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

Magnetisierung:  $M(t) = \sum_s p_s(t) M_s = 2(p_{++}(t) + p_{--}(t)) \approx M_0 e^{-\frac{t}{\tau}} + \text{const}$ , 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)

## 1.7 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:

$$J = - \sum_{i,j} \frac{J}{2} \sigma_i \sigma_j, \quad \sigma_i = \pm 1 \quad (55)$$

Onsager: innere Energie:

$$\frac{U}{N} = -J \coth\left(\frac{2J}{k_B T}\right) \left[ 1 + \frac{2}{\pi} \left( 2 \tanh^2\left(\frac{2J}{k_B T}\right) - 1 \right) K_1(\kappa) \right] \quad \text{mit} \quad (56)$$

$$\kappa = \frac{2 \sinh\left(\frac{2J}{k_B T}\right)}{\cosh^2\left(\frac{2J}{k_B T}\right)}, \quad K_1(\kappa) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{\sqrt{1 - \kappa^2 \sinh^2(\Phi)}} d\Phi \quad (57)$$

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

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

$$m = \begin{cases} 0 & T > T_c \\ \sqrt[4]{1 + x^2} \sqrt{1 - 6x^2 + x^4} & T < T_c \end{cases} \quad (58)$$

- 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)

$$m = \begin{cases} M \propto \epsilon^{-\beta} & T < T_c \\ M \propto |B|^{\frac{1}{\delta}} & T = T_c \end{cases} \quad (59)$$

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:

$$G(a^{x_1} B, a^{x_2} \epsilon) = a G(B, \epsilon) \quad (60)$$

für führenden nicht-analytischen Anteil.

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

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

$$b = a^2 \left[ f(a^2 x) = a x^{0.5} = a f(x) \right]$$

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

$$\Rightarrow \Delta f(ax) = f'(0)ax = a\Delta f(x) \quad (61)$$

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

$$\Rightarrow G \left( |\epsilon|^{-\frac{x_1}{x_2}} B, \underbrace{\frac{\epsilon}{|\epsilon|}}_{\pm 1} \right) = |\epsilon|^{\frac{-1}{x_2}} G(B, \epsilon) \quad (62)$$

Definition: Skalenfunktion:

$$f^{\pm} \left( \frac{B}{|\epsilon|^{\frac{x_1}{x_2}}} \right) = G \left( \epsilon^{\frac{-x_1}{x_2}} B, \pm 1 \right) \quad (63)$$

Skalenhypothese:

$$G(B, \epsilon) = |\epsilon|^{\frac{1}{x_2}} f^{\pm} \left( \frac{B}{|\epsilon|^{\frac{x_1}{x_2}}} \right) \quad (64)$$

$$G(B, \epsilon) = |B|^{\frac{1}{x_1}} g \left( \frac{\epsilon}{|B|^{\frac{x_2}{x_1}}} \right) \quad (65)$$

- 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:

$$G(0, \epsilon) = |\epsilon|^{\frac{1}{x_2}} f^\pm(0), \quad B = 0 \quad (66)$$

$$\Rightarrow c \propto \frac{\partial^2 G}{\partial \epsilon^2} \propto |\epsilon|^{\frac{1}{x_2}-2} = |\epsilon|^{-\alpha}, \quad \Rightarrow \alpha = 2 - \frac{1}{x_2} \quad (67)$$

spontane Magnetisierung:

$$M(0, \epsilon) \propto \frac{\partial G(B, \epsilon)}{\partial B} |\epsilon|^{\frac{1}{x_2}} f^\pm \left( \frac{B}{|\epsilon|^{\frac{x_1}{x_2}}} \right) \propto |\epsilon|^{\frac{1}{x_2}} \frac{1}{|\epsilon|^{\frac{x_1}{x_2}}} \propto |\epsilon|^\beta \Rightarrow \beta = \frac{1-x_1}{x_2} \quad (68)$$

Suszeptibilität:

$$\xi = \frac{\partial M}{\partial B} \Big|_{B \rightarrow 0} \propto |\epsilon|^{\frac{1}{x_2}} \frac{1}{|\epsilon|^{\frac{2x_1}{x_2}}} \Rightarrow \gamma = \frac{2x_1-1}{x_2} \quad (69)$$

Magnetisierung für  $\epsilon = 0$ :

$$M(B, \epsilon) = -\frac{\partial G}{\partial B} = -\frac{\partial}{\partial B} \left[ |B|^{\frac{1}{x_1}} g \left( \frac{\epsilon}{|B|^{\frac{x_2}{x_1}}} \right) \right] \quad (70)$$

$$= -B^{\frac{1}{x_1}-1} g \left( \frac{\epsilon}{B^{\frac{x_2}{x_1}}} \right) - |B|^{\frac{1}{x_1}} \frac{x_2}{x_1} \frac{\epsilon}{|B|^{\frac{x_2}{x_1}+1}} g' \left( \frac{\epsilon}{|B|^{\frac{x_2}{x_1}}} \right) \quad (71)$$

$$= -B^{\frac{1}{x_1}-1} \left[ g \left( \frac{\epsilon}{B^{\frac{x_2}{x_1}}} \right) - \frac{x_2}{x_1} \frac{\epsilon}{|B|^{\frac{x_2}{x_1}}} g' \left( \frac{\epsilon}{|B|^{\frac{x_2}{x_1}}} \right) \right] \quad (72)$$

$$\Rightarrow M(B, \epsilon) = B^{\frac{1}{\delta}} \tilde{g} \left( \frac{\epsilon}{B^{\frac{1}{\beta\delta}}} \right) \quad (73)$$

$$\frac{\underbrace{M(B, \epsilon)}_{\substack{\text{Grösse hängt von einem Feld ab}}}}{\underbrace{B^{\frac{1}{\delta}}}} = \tilde{g} \left( \frac{\epsilon}{\underbrace{B^{\frac{1}{\beta\delta}}}_{\substack{\text{hängt von} \\ \text{zwei Feldern} \\ \text{ab}}}} \right) \quad (74)$$

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

Crossover-Verhalten

Skalarverhalten:

$$G(B, \epsilon) = |\epsilon|^{\frac{1}{x_2}} f^{\pm} \left( \frac{B}{|\epsilon|^{\frac{x_1}{x_2}}} \right) \quad (75)$$

$$G(B, \epsilon) = |B|^{\frac{1}{x_1}} g \left( \frac{\epsilon}{B^{\frac{x_1}{x_2}}} \right), \quad B > 0 \quad (76)$$

$$\Rightarrow B = 0 : G(0, \epsilon) \propto |\epsilon|^{\frac{1}{x_2}} \propto |\epsilon|^{2-\alpha} \quad (77)$$

$$\Rightarrow B \neq 0 : \text{solange } \frac{B}{|\epsilon|^{\frac{x_2}{x_1}}} \ll 1 \Leftrightarrow B < |\epsilon|^{\frac{x_1}{x_2}} \quad (78)$$

$$\text{gleiches kritisches Verhalten wie bei } B = 0. \frac{B}{|\epsilon|^{\frac{x_1}{x_2}}} \approx 1 \quad (79)$$

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

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

## 1.8 Finite size scaling

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

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

$$\frac{\text{ff}}{\text{ff}} \quad (80)$$

- $L \gg \xi(T) \Rightarrow$  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) Ordnungparameterkurven.

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

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

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

Heisenberg-Ferromagnet mit axialer Anisotropie:

$$H = -J \sum_{i,j} \vec{S}_i \vec{S}_j - K \sum_i S_{iz}^2, \quad |\vec{S}| = 1 \quad (81)$$

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

$$H = -\frac{J}{2} \sum_{i,j} \vec{S}_i \vec{S}_j - D \sum_i S_{iz}^2 - \vec{B} \sum_i \vec{S}_i, \quad |\vec{S}_i| = 1 \quad (82)$$

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:

$$TODO \quad (83)$$

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

- Kugelkoordinaten Flächenelement:

$$dF = \underbrace{r^2}_{=1} \sin(\Theta) d\Theta d\phi \quad (84)$$

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

$$\vec{S}_r = \frac{\vec{S} + \vec{S}_r}{\sqrt{\vec{S}^2 + \vec{S}_r^2}} \quad (85)$$

- $\vec{S}_r$  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')

## 1.10 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
	•	sc	0.312
	<b>3d</b>	fcc	0.198
	•	bcc	0.245



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

Korrelationslänge:

$$\xi^2 = \frac{\sum_r r^2 g(r)}{\sum_r g(r)} \quad (86)$$

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

$$\frac{\int d^3r r^2 e^{-\frac{r}{\xi}}}{\int d^3r e^{-\frac{r}{\xi}}} = \frac{\int_0^\infty dr r^4 e^{-\frac{r}{\xi}}}{\int_0^\infty dr r^2 e^{-\frac{r}{\xi}}} = \frac{\xi^5 \int d^3r r^2 e^{-\frac{r}{\xi}}}{\xi^3 \int d^3r e^{-\frac{r}{\xi}}} \quad (87)$$

- $p > p_c$ : Beitrag des  $\infty$ -großen Clusters 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  $s$ :

$$D(s, p) = (1 - p)^2 p^s \quad (88)$$

$$= (1 - p)^2 e^{ln(p)s} = (1 - p)^2 e^{-|ln(p)|s} = (1 - p)^2 e^{-\frac{s}{\xi}} \quad (89)$$

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

$$s \propto \underbrace{r^{D_f}}_{\text{Gyrationsradius}} \quad \text{fraktale Dimension } D_f \quad (90)$$

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

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

## 2 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

$$m\ddot{\mathbf{r}} = \mathbf{F}(\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}}, t) \quad (91)$$

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:

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}(\mathbf{x}, t) \text{ mit } \mathbf{x} \in \mathbb{R}^n \text{ (Dynamisches System)} \quad (92)$$

### 2.1 Euler Verfahren

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

Taylor:

$$x(t_0 + h) = x(t_0) + \dot{x}(t_0)h + \mathcal{O}(h^2) \quad (93)$$

$$= x(t_0) + f(x, t_0)h + \mathcal{O}(h^2) \quad (94)$$

Diskretisierung der Zeit:

$$t_n = t_0 + nh, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (95)$$

Euler:

$$\boxed{x_{n+1} = x_n + f(x_n, t_n)h + \mathcal{O}(h^2)} \quad (96)$$

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

$$\boxed{\text{Gesamtfehler} \propto h^2 N \propto h} \quad (97)$$

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

## 2.2 Stabilitätsanalyse

$x_n$ : berechne Werte  $x(t)$  mit Fehler  $\epsilon_n$ :

$$\mathbf{x}_{n+1} + \epsilon_{n+1} = \mathbf{x}_n + \epsilon_n + f(\mathbf{x}_n + \epsilon_n, t_n)\Delta t := \mathbf{T}(\mathbf{x}_n + \epsilon_n) \quad (98)$$

entwickle  $T$  für kleines  $\epsilon$ :

$$\mathbf{T}(\mathbf{x}_n + \epsilon_n) \approx \mathbf{T}(\mathbf{x}_n) + \underbrace{\frac{d\mathbf{T}}{d\mathbf{x}}}_{\text{Funktionalmatrix (Jacobi)}} \cdot \epsilon_n \quad (99)$$

$$\Rightarrow \epsilon_{n+1} = \frac{d\mathbf{T}}{d\mathbf{x}}|_{x_n} \epsilon \equiv \mathbb{G} \epsilon, \quad (100)$$

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

Beispiel 1:

$$\frac{dx}{dt} = -\lambda x \text{ (zum Beispiel radioaktiver Zerfall für } \lambda < 0 \text{)} \quad (101)$$

Euler:

$$x_{n+1} = x_n(1 - \lambda\Delta t) = T(x_n) \quad (102)$$

$$\Rightarrow \epsilon_{n+1} = \frac{dT}{dx}|_{x_n} \epsilon_n = (1 - \lambda\Delta t) \epsilon_n \quad (103)$$

$$\Rightarrow |1 - \lambda\Delta t| < 1, \text{ für alle } \lambda < 0 \quad (104)$$

$$\Rightarrow \text{stabil!} \quad (105)$$

(instabil für  $\lambda < 0$ )

Beispiel 2:

$$\ddot{z} = -\omega^2 z \text{ (harmonischer Oszillator)} \quad (106)$$

$$\begin{cases} \dot{x}_1 = x_2 \\ \dot{x}_2 = -\omega^2 x_1 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x_1(n+1) = x_1(n) + x_2(n)\Delta t \\ x_2(n+1) = x_2(n) - \omega^2 x_1(n)\Delta t \end{cases} \Rightarrow \mathbb{G} = \begin{pmatrix} 1 & \Delta t \\ -\omega^2 \Delta t & 1 \end{pmatrix} \quad (107)$$

für Eigenwerte aus

$$\begin{vmatrix} 1-g & \Delta t \\ -\omega^2 \Delta t & 1-g \end{vmatrix} = 0 = (1-g)^2 + \omega^2 \Delta t^2 \quad (108)$$

$$\Rightarrow g_{1,2} = 1 \pm i\omega \Delta t \quad (109)$$

$$\Rightarrow |g_{1,2}| = \sqrt{1 + \omega^2 \Delta t^2} < 1 \quad \forall \omega, \Delta t \quad (110)$$

$$\Rightarrow \text{immer instabil} \quad (111)$$

Anschaulich:

$$\dot{x} = f(x) = -\lambda x \Rightarrow x(t) = x_0 e^{-\lambda t} \quad (112)$$

Weitere Tests (numerisch):

- Energieerhaltung (oder Impuls, Drehimpuls)
- Rückwärtsintegration

## 2.3 Runge-Kutta Verfahren

besser: stabiler; schnellere Konvergenz

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

Euler:

$$x(t_n + h) = x(t_n) + \dot{x}(t_n) \cdot h + \mathcal{O}(h^2) \quad (113)$$

$$x(t_n - h) = x(t_n) - \dot{x}(t_n) \cdot h + \mathcal{O}(h^2) \quad (114)$$

$$\Rightarrow x(t_n + h) - x(t_n - h) = 2h\dot{x}(t_n) + \mathcal{O}(h^3) \quad (115)$$

Lösung von  $\dot{x} = f(x, t)$  :

$$x_{n+1} = x_{n-1} + 2hf(x_n, t) + \mathcal{O}(h^3) \quad (116)$$

$$x_{n+2} = x_n + 2hf(x_{n+1}, t) + \mathcal{O}(h^3) \quad (117)$$

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

noch besser: Runge-Kutta 2.Stufe:

$$x_{n+1} = x_{n-1} + 2hf(x_n, t_n) + \mathcal{O}(h^3) \quad (118)$$

$$\text{berechne } x_n \text{ aus Euler: } x_n = x_{n-1} + hf(x_{n-1}, t_{n-1}) + \mathcal{O}(h^2) \quad (119)$$

$$\text{umschreiben: } 2h = \bar{h} : \quad (120)$$

$$K = \frac{1}{2}\bar{h}f(x_n, t_n) \quad (121)$$

$$x_{n+1} = x_n + \bar{h}f(x_n + K, t_n + \frac{1}{2}\bar{h}) + \mathcal{O}(h^3) \quad (122)$$

$$t_{n+1} = t_n + \bar{h} \quad (123)$$

$$\text{Runge-Kutta 2.Stufe, Zwischenschrittverfahren} \quad (124)$$

Bsp:

$$\ddot{x} = f(x, t) \Rightarrow \begin{cases} \dot{x} = v \\ \dot{v} = f(x, v, t) \end{cases} \quad (125)$$

RKZ:

$$K_x = \frac{1}{2} h v_n \quad (126)$$

$$K_v = \frac{1}{2} h f(x_n, t) \quad (127)$$

$$x_{n+1} = x_n + (v_n + K_v) h \quad (128)$$

$$v_{n+1} = v_n + f(x_n + K_x, (v_n + K_v), t_n + \frac{1}{2} h) h \quad (129)$$

(ohne Beweis:) Runge Kutta 4.Stufe:

$$K_1 = h f(x_n, t_n) \quad (130)$$

$$K_2 = h f(x_n + \frac{1}{2} K_1, t_n + \frac{h}{2}) \quad (131)$$

$$K_3 = h f(x_n + \frac{1}{2} K_2, t_n + \frac{h}{2}) \quad (132)$$

$$K_4 = h f(x_n + K_3, t_n + h) \quad (133)$$

$$x_{n+1} = x_n + \frac{1}{6} (K_1 + 2K_2 + 2K_3 + K_4) \quad (134)$$

$$t_{n+t} = t_n + h + \mathcal{O}(h^5) \quad (135)$$

Prinzip:

$$\dot{x} = f(x, t) \quad (136)$$

$$x_{n+1} - x_n = \int_{t_n}^{t_n+h} dt f(x(t), t) \text{ allerdings ist } x(t) \text{ nicht bekannt} \quad (137)$$

## 2.4 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:

$$x_{n+1} = x_n + K_2 + \mathcal{O}(h^3) \quad (138)$$

RK4:

$$x_{n+1} = x_n + \frac{1}{6} (K_1 + 2K_2 + 2K_3 + K_4) = x_n + K_2 + \underbrace{\frac{1}{6} (K_1 - 4K_2 + 2K_3 + K_4)}_{\delta} + \mathcal{O}(h^5) \quad (139)$$

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

$$\left| \frac{\delta}{K_2} \right| = \mathcal{O}(h^2) \quad (140)$$

und versuchen diesen Fehler konstant zu halten.

$$\left| \frac{\delta}{K_2} \right| = a h^2 \stackrel{!}{=} \epsilon \quad (141)$$

wird vorgegeben durch Wahl von  $h$ . Verlange

$$ah_{neu} = \epsilon \Rightarrow h^2 = \frac{\epsilon}{a} = h^2 \frac{\epsilon}{\left| \frac{\delta}{K_2} \right|} \quad (142)$$

$$\Rightarrow h_{neu} = h \sqrt{\frac{\epsilon}{\left| \frac{\delta}{K_2} \right|}} \quad (143)$$

also:

- $h$  vorgegeben

$$\rightarrow \epsilon = \left| \frac{\delta}{K_2} \right| \quad (144)$$

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

GROSSER SCHNITT

## 2.5 whatever

## 2.6 Chaotische Systeme und fraktale Dimensionen

Beispiel: (Diffusion limited aggregation) DLA

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

## 2.7 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  $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$

$$\Rightarrow \text{Newton} \quad \boxed{m_i \ddot{\vec{r}}_i = -\text{grad}_{\vec{r}_i} V(\vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N)} \quad i = 1, \dots, N \quad (145)$$

$$\text{Anfangsbedingungen } \vec{r}_i^{(0)}, \dot{\vec{r}}_i^{(0)} \quad (146)$$

- 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:

$$\vec{r}_i(t+h) = \vec{r}_i(t) + h\vec{\dot{r}}_i(t) + \frac{h^2}{2}\vec{\ddot{r}}_i(t) + \mathcal{O}(h^3) \quad (147)$$

$$\Rightarrow \vec{r}_i(t-h) = \vec{r}_i(t) - h\vec{\dot{r}}_i(t) + \frac{h^2}{2}\vec{\ddot{r}}_i(t) - \mathcal{O}(h^3) \quad (148)$$

$$\Rightarrow \boxed{\vec{r}_i(t+h) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t-h) + h^2\vec{\ddot{r}}_i(t) + \mathcal{O}(h^3)} \quad (149)$$

$$\text{mit } \vec{\ddot{r}}_i(t) = \frac{\vec{F}(\vec{r}_1(t), \dots, \vec{r}_N(t))}{m} \quad (150)$$

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

zu 2) Geschwindigkeitsvariation: (häufiger)

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

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

und

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

$$\Rightarrow \boxed{\vec{\dot{r}}(t+h) = \vec{\dot{r}}(t) + \frac{h}{2}(\vec{\ddot{r}}(t) + \vec{\ddot{r}}(t+h)) + \mathcal{O}(h^3)} \quad (154)$$

mit

$$\vec{\ddot{r}}(t) = \frac{\vec{F}(\vec{r}_1(t), \dots, \vec{r}_N(t))}{m}, \quad \vec{\ddot{r}}(t+h) = \frac{\vec{F}(\vec{r}_1(t+h), \dots, \vec{r}_N(t+h))}{m} \quad (155)$$

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

$$1. \text{ Schritt: } \vec{r}(t+h) \text{ aus } \vec{r}(t), \vec{\dot{r}}(t) \quad (156)$$

$$2. \text{ Schritt: } \vec{F}(\vec{r}_1(t+h), \dots, \vec{r}_N(t+h)) \quad (157)$$

$$3. \text{ Schritt: } \vec{\dot{r}}(t+h) \text{ aus } \vec{r}(t), \vec{\dot{r}}(t+h), \vec{\ddot{r}}(t) \quad (158)$$

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)

⇒ Energie als Funktion der Atomposition

⇒ Gitterstruktur, Gleichgewichtsabstände, Kräfte

für Gase, Flüssigkeiten gibt es das stark vereinfacht:

Lennard-Jones-Potential

$$U(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (159)$$

für neutrale Atome ohne innere Freiheitsgrade.

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

Beispiel: N Teilchen mit Lennard-Jones Potential

- Anfangsbedingung:  $\vec{r}_i(0) = 0, \vec{r}_i(0)$  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):

$$|\vec{r}_i^{(0)} - \vec{r}_j^{(0)}| > R_i + R_j + \left( \vec{v}_i^{(0)} - \vec{v}_j^{(0)} \right) t_{s,ij} = 2R \quad (160)$$

$$\Rightarrow (\Delta \vec{r}_{i,j})^2 + 2\Delta \vec{r}_{i,j} \Delta \vec{v}_{i,j} t_{s,ij} + (\Delta \vec{v}_{i,j})^2 t_{s,ij}^2 = 4R^2 \quad (161)$$

$$t_{s,ij} = \frac{1}{(\Delta \vec{v}_{i,j})^2} \left( -\Delta \vec{r}_{i,j} \Delta \vec{v}_{i,j} - \sqrt{(\Delta \vec{v}_{i,j} \Delta \vec{r}_{i,j})^2 - (\Delta \vec{r}_{i,j})^2 - 4R^2(\Delta \vec{v}_{i,j})^2} \right) \quad (162)$$

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:

$$\frac{m}{2}(\vec{v}_i^2 + \vec{v}_j^2) = \frac{m}{2}(\vec{v}'_i^2 + \vec{v}'_j^2) \quad (163)$$

$$\text{mit } \vec{v}_i^2 - \vec{v}'_i^2 = \vec{v}_j^2 + \vec{v}'_j^2(\vec{v}_i^2 - \vec{v}'_i^2)(\vec{v}_i^2 + \vec{v}'_i^2) = (\vec{v}_j^2 - \vec{v}'_j^2)(\vec{v}_j^2 + \vec{v}'_j^2) \quad (164)$$

$$\text{wegen Impulserhalt. } v_i + v'_i = v'_j + v_j \quad (165)$$

und weiterhin

$$\text{Impuls: } v'_i - v_i = v_j - v'_j = v_j - (v_i + v_i - v_j) = 2v_i - v_i - v'_i \quad (166)$$

$$\Rightarrow v'_i - v_i = v_j - v_i \quad (167)$$

$$\text{allgemein: } \boxed{\Delta \vec{v}_i = \vec{l}_{i,j}(\vec{r}_j - \vec{r}_i)\vec{l}_{i,j}} \quad (3D) \text{ mit } \vec{l}_{i,j} = \frac{\vec{r}_i - \vec{r}_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (168)$$

Manchmal ist auch eine Energiedissipation erwünscht:

$$\Rightarrow \Delta \vec{v}_i = \vec{l}_{i,j} \left[ \vec{v}_j - \vec{v}_i \right] - \frac{Q}{m\Delta v_i} \vec{l}_{i,j} \quad (169)$$

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

$$\Rightarrow \frac{Q}{m} = \epsilon \Delta v_i^2 \Rightarrow v'_i = v_i + (v_j - v_i) - \epsilon \underbrace{\Delta v_i}_{= v_j - v_i} = \epsilon v_i + (1 - \epsilon)v_j \quad (170)$$

$\epsilon$  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  $v \rightarrow -v$ )

## 2.8 Stochastische Differentialgleichungen

Bislang:

- klassische Bewegungsgleichungen lösen  $\Rightarrow$  Molekuldynamik *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:

$$\dot{x} = \underbrace{F(x(t))}_{\text{deterministisch}} + \underbrace{\eta(t)}_{\text{stochastisch}} \quad (171)$$

$$dx = f(x(t))dt + d\omega(t) \quad (172)$$

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

$$\underbrace{\dot{v}}_{\text{NEWTON}} = \underbrace{-\frac{c}{m}v(t)}_{\text{STOKES'sche Reibung}} + \underbrace{\frac{1}{m}\eta(t)}_{\text{Rauschen}}, \quad \text{mit } c = 6\pi\nu a \quad (173)$$

(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  $\langle \eta \rangle = 0$

$$\int_t^{t+\Delta t} \eta(t')dt' \rightarrow \text{GAUSS-Verteilung. (Summe von Zufallsprozessen in } (t, t + \Delta t)) \quad (174)$$

2. Rauschen ist unkorreliert

$$\langle \eta(t_1), \eta(t_2) \rangle = \Gamma \delta(t_1 - t_2) \quad (175)$$

$$\langle \Delta\omega(t_2), \Delta\omega(t_2) \rangle = \left\langle \int_{t_1}^{t_1+\Delta t} \eta(t')dt' \int_{t_2}^{t_2+\Delta t} \eta(t'')dt'' \right\rangle = \Gamma \int_{t_2}^{t_2+\Delta t} \int_{t_1}^{t_1+\Delta t} dt' dt'' \delta(t' - t'') \quad (176)$$

$$= \Gamma \Delta t \delta_{t_1, t_2} \quad (177)$$

$$\langle \Delta\omega \rangle = \left\langle \int_t^{t+\Delta t} dt' \eta(t') \right\rangle = 0 \quad (178)$$

Deterministischer Anteil hat Lösung

$$v(t) = v_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad \tau = \frac{m}{c} \quad (179)$$

mit Rauschen: Berechnen Autokorrelationsfunktion:

$$v(t + \Delta t) - v(t) = -\frac{c}{m}v(t)\Delta t + \frac{1}{m}\int_t^{t+\Delta t}\eta(t')dt' \quad (180)$$

$$\underbrace{\langle v(0) \rangle}_{\text{einfach eine Konstante}} v(t + \Delta t) - \langle v(0)v(t) \rangle = -\frac{c}{m}\langle v(0)v(t) \rangle \Delta t + \frac{1}{m}\underbrace{\langle v(0)\int_t^{t+\Delta t}\eta(t')dt' \rangle}_{=0} \quad (181)$$

$$\Rightarrow \frac{d}{dt}\langle v(0)v(t) \rangle = \frac{\langle v(0)v(t + \Delta t) \rangle - \langle v(0)v(t) \rangle}{\Delta t} = -\frac{c}{m}\langle v(0)v(t) \rangle \quad (182)$$

$$\langle v(0)v(t) \rangle = \langle v(0)^2 \rangle e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (183)$$

Aus statistischer Mechanik

$$\langle \frac{m}{2}v^2 \rangle = \frac{k_B T}{2} \quad (184)$$

$$\Rightarrow \text{Autokorrelationsfunktion: } \langle v(t)v(t') \rangle = \frac{k_B T}{m} e^{-\frac{t-t'}{\tau}} \quad (185)$$

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

$$\langle v(t)v(t') \rangle \approx \frac{2k_B T}{m}\tau\delta(t'_t) = \frac{2k_B T}{c}\delta(t'_t) \quad (186)$$

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{1}{c}\eta(t) \quad \text{mit } \langle \eta(t')\eta(t) \rangle = \Gamma\delta(t - t') \quad (187)$$

1.

$$\Gamma = c^2 \frac{2k_B T}{c} = 2k_B T c \quad (188)$$

2. lösen

$$\dot{x} = \frac{1}{c}\eta(t) \Rightarrow x(t) = x(0) + \int_0^t \frac{\eta(t')}{c} dt' \quad (189)$$

$$\langle x(t) \rangle = \langle x(0) \rangle = 0 \quad (190)$$

$$\langle (x(t) - x(0))^2 \rangle = \frac{1}{c^2} \int_0^t \int_0^t dt' dt'' \underbrace{\langle \eta(t')\eta(t'') \rangle}_{\Gamma\delta(t' - t'')} = \frac{2k_B T}{c^2} ct = \underbrace{2Dt}_{\text{EINSTEIN-Beziehung}} = \frac{2k_B T t}{c} \quad (191)$$

$D$  ist die Diffusionskonstante mit

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\nu a} \quad \text{mit: Viskosität } \nu \text{ und Radius } a \quad (192)$$

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

$$\dot{x} = f(x) + \eta(t) \quad (193)$$

$\eta(t)$ : stochastischer Prozess und

$$\langle \eta(t) \rangle = 0, \quad \langle \eta(t), \eta(t') \rangle = \Gamma \delta(t - t') \forall t \quad (194)$$

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

- ohne Rauschen

$$\underbrace{\int_t^{t+\Delta t} \dot{x} dt}_{x(t+\Delta t) - x(t)} = \underbrace{\int_t^{t+\Delta t} f(x(t')) dt'}_{f(x(t))\Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^2)} \quad (195)$$

$$x_{n+1} = x_n + f(x_n)\Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^2) \text{ 'Euler Verfahren'} \quad (196)$$

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

- mit Rauschen

$$x_{n+1} = x_n + f(x_n)\Delta t + \Delta w(t_n) \text{ wobei } \Delta w(t_n) = \int_{t_n}^{t_n+\Delta t} \eta(t) dt \quad (197)$$

$$\langle \Delta w(t_n) \Delta w(t_{n'}) \rangle = \left\langle \int_{t_n}^{t_n+\Delta t} \int_{t_{n'}}^{t_{n'}+\Delta t} \eta(t_1) \eta(t_2) dt_1 dt_2 \right\rangle \quad (198)$$

$$= \int_{t_n}^{t_n+\Delta t} \int_{t_{n'}}^{t_{n'}+\Delta t} \Gamma \delta(t_1 - t_2) dt_1 dt_2 = \Gamma \int_{t_n}^{t_n+\Delta t} \delta_{nn'} dt_1 = \Gamma \Delta t \delta_{nn'} \quad (199)$$

$\rightarrow$  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  $\Delta t$ )

$$\Rightarrow f(x_n + \Delta x) \approx f(x_n) + \mathcal{O}(\Delta x) = f(x_n) + \mathcal{O}(\Delta t^{\frac{1}{2}}) \quad (200)$$

$$\Rightarrow \boxed{x_{n+1} = x_n + f(x_n)\Delta t + \Delta w(t_n) + \mathcal{O}(\Delta t^{\frac{3}{2}})} \quad (201)$$

$\rightarrow$  mit Rauschen: andere Konvergenz

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

- Praktische Durchführung des EULER-MARUYAMA-Verfahrens

$$\dot{x} = \underbrace{f(t, x)}_{\text{det. Teil}} + \underbrace{g(t) \eta(t)}_{\substack{\text{Rauschen} \\ \text{stoch. Teil}}} \quad (202)$$

zusammen mit

$$\langle \eta(t) \rangle = 0, \quad \langle \eta(t) \eta(t') \rangle = \Gamma \delta(t - t') \quad (203)$$

$$\boxed{x_{n+1} = x_n + f(t_n, x_n) \Delta t + g(t_n) \Delta w} \quad (204)$$

$$\text{'EULER-MARUYAMA-Verfahren'} \quad (205)$$

wobei

$$P(\Delta w) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\mathcal{O}} e^{-\frac{\Delta w^2}{2\mathcal{O}^2}}, \quad \mathcal{O}^2 = \Gamma \Delta t \quad (206)$$

$$\langle \Delta w \rangle = 0, \quad \langle \Delta w^2 \rangle = \Gamma \Delta t \quad (207)$$

Beachte: Gaußverteilung ist nicht notwendig um (??) 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

$$\dot{x} = f(t, x) + g(t, x) \cdot \eta(t) \quad (208)$$

(a) Möglichkeit: Diskretisierung wie EULER

$$\Delta x = x(t + \Delta t) - x(t) = f(x) \Delta t + g(x) \Delta w + \mathcal{O}(\Delta t^{\frac{3}{2}}) \quad (209)$$

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

$$\Delta x = \frac{\Delta t}{2} (f(x) + f(x + \alpha \Delta x)) + \frac{\Delta w}{2} (g(x) + g(x + \alpha \Delta x)) \quad (210)$$

$$f(x + \alpha \Delta x) = f(x) + f'(x) \alpha \Delta x + \mathcal{O}(\Delta x^2) \quad (211)$$

$$g(x + \alpha \Delta x) = g(x) + g'(x) \alpha \Delta x + \frac{1}{2} g''(x) (\alpha \Delta x)^2 + \mathcal{O}(\Delta x^3) \quad (212)$$

$$\Rightarrow \Delta x = f(x) \Delta t + \frac{1}{2} f'(x) \alpha \Delta x \Delta t + \mathcal{O}(\Delta x^2 \Delta t) \quad (213)$$

$$+ g(x) \Delta w + \frac{1}{2} g'(x) \alpha \Delta x \Delta w + \frac{\alpha^2}{4} g''(x) \underbrace{\Delta x^2 \Delta w}_{= \mathcal{O}(\Delta t^{\frac{3}{2}})} + \underbrace{\mathcal{O}(x^3)}_{\Delta t^{\frac{3}{2}}} \quad (214)$$

$$\text{mit: } \mathcal{O}(\Delta x) = \mathcal{O}(\Delta t^{\frac{1}{2}}) \quad (215)$$

$$\Rightarrow f(x)\Delta t + g(x)\Delta w + \frac{\alpha}{2}g'(x)g(x)\underbrace{\Delta w^2}_{\mathcal{O}(\Delta t)} + \mathcal{O}(\Delta t^{\frac{3}{2}}) \quad (216)$$

- (??) und (??) 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)  $\Rightarrow$  (??) und (??) stimmen überein
- $\alpha = 0$  ergibt EULER,  $\alpha = 1$  ergibt HEUN
- (??) approximierend SDGL nach Itô
- (??) 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.

$$\Rightarrow \text{Ito-Stratonovich-Dilemma} \begin{cases} \text{EULER} \rightarrow \text{ITO} \\ \text{HEUN} \rightarrow \text{STRATONOVICH} \end{cases} \quad (217)$$

Beispiel:

$$\dot{x} = \eta(t) \Rightarrow \langle x^2 \rangle = \langle x_0^2 \rangle + 2Dt \quad (218)$$

Transformation  $y = x^2$ :

$$\Rightarrow \dot{y} = 2x\dot{x} = 2x\eta(t) = 2\sqrt{y}\eta(t) \quad (219)$$

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

$$\boxed{\Delta y} = 2\sqrt{y}\Delta w + \frac{\alpha}{2}2\frac{1}{2\sqrt{y}}2\sqrt{y}\Delta w^2 = \boxed{2\sqrt{y}\Delta w + \alpha\Delta w^2} \quad (220)$$

$$\Rightarrow \langle \Delta y \rangle = \langle \alpha \Delta w^2 \rangle = \alpha 2D\Delta t \quad (221)$$

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

## 2.9 Zeitquantifizierung von Monte Carlo

Wir betrachten wie zuvor in Kapitel ??: Hamiltonian:

$$H = \underbrace{-\frac{J}{2} \sum_{i,j} \vec{S}_i \vec{S}_j}_{\text{Austausch}} - D \underbrace{\sum_{i=1}^N (\vec{S}_i^2)^2}_{\text{Anisotropie}} - \underbrace{\vec{B} \sum_{i=1}^N \vec{S}_i}_{\text{ZEEMAN}} \quad (222)$$

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

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \vec{S}^{tilde}(t) \rangle = \langle [\vec{S}(t), H^{tilde}] \rangle \quad (223)$$

$$\Rightarrow \frac{d\vec{S}_i}{dt} = \frac{\gamma}{\mu} (\vec{S}_i \times \vec{h}_i) \text{ mit } \vec{h}_i = -\nabla_{\vec{S}_i} H \text{ für } h \rightarrow 0 \quad (224)$$

$$(225)$$

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)

$$\dot{\vec{S}}_i = -\frac{\gamma}{\mu} (\vec{S}_i \times \vec{h}_i) - \frac{\alpha\gamma}{\mu} (\vec{S}_i \times (\vec{S}_i \times \vec{h}_i)) \quad (226)$$

$\alpha$ : 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 Superparamagnetismus: 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?

$$\dot{\vec{S}} = -\frac{\gamma}{\mu} \vec{S} \times \left( (\vec{h} + \vec{\eta}) + \alpha \vec{S} \times (\vec{h} + \vec{\eta}) \right) \quad (227)$$

Linearisieren:

$$\vec{S} = \begin{pmatrix} S_x \\ S_y \\ 1 \end{pmatrix} \quad (228)$$

weil

$$S_z = \sqrt{1 - S_x^2 - S_y^2} \quad (229)$$

$$\Rightarrow \dot{\vec{S}}_x = -\frac{\gamma}{\mu} \left( \underbrace{S_y}_{S_y \ll 1} (h_z - \eta_z) - \underbrace{S_z}_{=1} (h_y + \eta_y) \right) - \underbrace{\alpha \dots}_{\text{kleiner für } \alpha \rightarrow 0} \quad (230)$$

mit

$$\vec{B} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B_z \end{pmatrix} \Rightarrow h_y = 0 \text{ und } \vec{h} = -\frac{\partial H}{\partial \vec{S}} = (2DS_z + B_z)\hat{z} \quad (231)$$

$$\Rightarrow \dot{\vec{S}}_x \approx \frac{\gamma}{\mu} \eta_y(t) \Rightarrow \langle \Delta S_x^2 \rangle = Dt = \frac{\gamma^2}{\mu^2} \frac{2\alpha\mu}{\gamma} k_B T \Delta t \quad (232)$$

$$\boxed{\dot{\vec{S}}_z = 2\frac{\gamma}{\mu} \alpha k_B T \Delta t = \langle \Delta S_y^2 \rangle} \quad (233)$$

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*).

$$p_t(r) = \frac{3\sqrt{R^2 - r^2}}{2\pi R^3} \Rightarrow \langle \Delta S_x^2 \rangle = \langle \frac{r^2}{2} \rangle = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^R r dr \frac{r^2}{2} p_r(r) p_a(r) \quad (234)$$

$$= 2\pi \int_0^R dr \frac{r^3}{2} \frac{3\sqrt{R^2 - r^2}}{2\pi R^3 \left( 1 + \underbrace{e^{\frac{\Delta E(r)}{k_B T}}}_{1 + \frac{\Delta E(r)}{k_B T}} \right)} \quad (235)$$

$$\approx \frac{3}{4R^3} \int_0^R dr r^3 \sqrt{R^2 - r^2} \approx \frac{R^2}{10} \quad (236)$$

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

$$\boxed{R^2 = \frac{20k_B T \alpha \gamma}{\mu} \Delta t} \quad (237)$$

für  $R \ll 1$