2 Simulationen

2.1 Grundlagen der Simulationstechnik

2.1.1 Statistische Thermodynamik

Das Ziel von Computersimulationen ist, makroskopische Größen eines physikalischen oder chemischen Systems zu bestimmen. Die in der Simulation direkt bestimmbaren Größen müssen oft allerdings erst in makroskopische Größen transformiert werden. In der Simulation erhält man z.B. die Positionen und Geschwindigkeiten der einzelnen Moleküle oder Atome, sogenannte Mikrozustände. Kein Experiment liefert solch detaillierte Aussagen über die Zustandsgrößen der einzelnen Teilchen. Vielmehr liefern Experimente Mittelwerte über eine Vielzahl von Mikrozuständen, die das System durchläuft. Die Herleitung [71] erfolgt aus den Grundlagen der Quantenmechanik. Ein System mit der Energie E, der Teilchenzahl N und dem Volumen V durchläuft in einer genügend großen Zeitspanne alle quantenmechanischen Mikrozustände $\Omega(E,V,N)$. Um dies zu verdeutlichen, wird ein System der Energie E betrachtet, das aus zwei Teilsystemen der Energie E_1 und E_2 besteht. Dabei soll gelten

$$E_{\text{ges}} = E_1 + E_2 \tag{2.1}$$

Eine Wechselwirkung zwischen den Teilsystemen soll nur in Form eines Energieaustausches möglich sein – es wird also ein geschlossenes System betrachtet. Die Festlegung der Gesamtenergie E_{ges} und einer Energie eines Teilsystems E_1 führt zu einer Festlegung der Mikrozustände $\Omega_1(E_1)$ und $\Omega_2(E_2)$. Für das Gesamtsystem gibt es danach folgende Anzahl von Mikrozuständen

$$\Omega(E_{\text{ges}}) = \Omega_1(E_1) \cdot \Omega_2(E_2) \tag{2.2}$$

Wie müssen jetzt E_1 und E_2 verteilt sein, damit die Anzahl der Mikrozustände für E_{ges} maximal wird? Um dies zu bestimmen, logarithmiert man Gl. 2.2

$$\ln(\Omega(E_1,E_2)) = \ln\Omega_1(E_1) + \ln\Omega_2(E_2) \tag{2.3}$$

Das Maximum ist erreicht, wenn gilt

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega(E_1, E_{\text{ges}} - E_1)}{\partial E_1}\right)_{N,V,E} = 0 \tag{2.4}$$

bzw. in Zusammenhang mit den Teilsystemen E_1 und E_2

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1}\right)_{N_1,V_1} = \left(\frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2}\right)_{N_2,V_2} \tag{2.5}$$

Bringt man die zwei Teilsysteme in einem nicht-Gleichgewichtszustand zusammen, wird so lange Energie zwischen den beiden Systemen ausgetauscht, bis $\Omega(E_{\text{ges}})$ maximal wird.
Aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik folgt, dass die Entropie S eines Systems maximal ist, wenn sich das System im thermischen Gleichgewicht befindet.
Der Ausdruck für die Entropie S ergibt sich aus dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik

$$\mathrm{d}U = \Delta w_{\text{rev}} + \Delta Q_{\text{rev}} = -p\mathrm{d}V + T\mathrm{d}S \tag{2.6}$$

Dabei ist Δw_{rev} die vom System geleistete Arbeit und ΔQ_{rev} die reversibel ausgetauschte Wärmemenge.
Für die innere Energie U gilt

$$U = \langle E \rangle = \frac{1}{n}\sum_{i=1} n_i E_i = \sum_{i=1} P_i E_i \tag{2.7}$$

Dabei ist n die Gesamtzahl der Systemkonfigurationen und P_i die Besetzungswahrscheinlichkeit des Zustands i. Für das Differential von U gilt

$$\mathrm{d}U = \sum_{i=1} \frac{n_i \mathrm{d}E_i}{n} + \sum_{i=1} \frac{E_i \mathrm{d}n_i}{n} = \sum_{i=1} P_i \mathrm{d}E_i + \sum_{i=1} E_i \mathrm{d}P_i \tag{2.8}$$

Phänomenologisch betrachtet verschiebt eine Volumenänderung die Lage der Energieniveaus, während sich die Besetzung der Zustände mit Änderung der Temperatur T ändert. Deshalb zeigt der Vergleich von Gl. 2.8 mit Gl. 2.6, dass gelten muss

$$-p\mathrm{d}V = \sum_{i=1} P_i \mathrm{d}E_i \tag{2.9}$$

$$T\mathrm{d}S = \sum_{i=1} E_i \mathrm{d}P_i \tag{2.10}$$

P_i ist die Besetzungswahrscheinlichkeit eines Zustands i

$$P_i = \frac{n_i}{n} = \frac{\exp(-\beta E_i)}{\sum\limits_{i=1} \exp(-\beta E_i)} = \frac{\exp(-\beta E_i)}{Q} \tag{2.11}$$

Q ist dabei die Zustandssumme. Umstellen nach E_i und Einsetzen in Gl. 2.10 führt zu

$$T\mathrm{d}S = \frac{1}{\beta}\left(\sum_{i=1} \ln P_i \cdot \mathrm{d}P_i + \ln Q \cdot \sum_{i=1} \mathrm{d}P_i\right) = -\frac{1}{\beta}\,\mathrm{d}\left(\sum_{i=1} P_i \ln P_i\right) \tag{2.12}$$

Damit ergibt sich für den Fall eines mikrokanonischen Ensembles mit der Randbedingung

$$P_i = \frac{1}{\Omega} \tag{2.13}$$

$$S = -k_\mathrm{B} \sum_{i=1}^{\Omega} P_i \ln P_i = k_\mathrm{B} \ln \Omega \tag{2.14}$$

Die thermodynamische Definition der Temperatur ist

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = \left(\frac{k_\mathrm{B} \ln \Omega(N,V,E)}{\partial E}\right)_{V,N} \tag{2.15}$$

und daraus folgt

$$\left(\frac{\ln \Omega(N,V,E)}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{1}{k_\mathrm{B} T} \tag{2.16}$$

Mit Gl. 2.16 ist das primäre Ziel erreicht, denn hier ist explizit die absolute Temperatur eingeführt. Um schließlich noch die freie Energie A des Systems zu bestimmen, werden U und S in der Definition der freien Energie substituiert

$$A = U - TS \tag{2.17}$$

U ist aber nach Gl. 2.7 auch

$$U = \frac{\sum\limits_{i=1} E_i \cdot \exp\left(\frac{-E_i}{k_\mathrm{B}T}\right)}{\sum\limits_{i=1} \cdot \exp\left(\frac{-E_i}{k_\mathrm{B}T}\right)} = \frac{\sum\limits_{i=1} E_i \cdot \exp\left(\frac{-E_i}{k_\mathrm{B}T}\right)}{Q} \tag{2.18}$$

S ist nach Gl. 2.14

$$S = -k_\mathrm{B} \sum_{i=1}^{\Omega} P_i \ln P_i \tag{2.19}$$

Die Besetzungswahrscheinlichkeit eines Zustands ist gegeben durch

$$P_i = \frac{\exp\left(\frac{E_i}{k_\mathrm{B}T}\right)}{Q} \tag{2.20}$$

Gl. 2.20 substituiert in Gl. 2.14 führt zu

$$S = -k_\mathrm{B} \sum_{i=1}^{\Omega} \frac{\exp\left(\frac{E_i}{k_\mathrm{B}T}\right)}{Q} \ln \frac{\exp\left(\frac{E_i}{k_\mathrm{B}T}\right)}{Q} \tag{2.21}$$

In die Definition der freien Energie eingesetzt führen Gleichungen 2.7 und 2.21 zu

$$\begin{aligned}
A =& \frac{\sum\limits_{i=1} E_i \cdot \exp\left(\frac{-E_i}{k_\mathrm{B}T}\right)}{Q} - T \cdot \left[-k_\mathrm{B} \sum_{i=1}^{\Omega} \frac{\exp\left(\frac{E_i}{k_\mathrm{B}T}\right)}{Q} \ln \left(\frac{\exp\left(\frac{E_i}{k_\mathrm{B}T}\right)}{Q} \right) \right] \\
A =& \frac{\sum\limits_{i=1} E_i \cdot \exp\left(\frac{-E_i}{k_\mathrm{B}T}\right)}{Q} + \frac{k_\mathrm{B}T}{Q} \cdot \left[\sum_{i=1}^{\Omega} \exp\left(\frac{E_i}{k_\mathrm{B}T}\right) \left(\frac{E_i}{k_\mathrm{B}T} - \ln Q \right) \right] \\
A =& \frac{\sum\limits_{i=1} E_i \cdot \exp\left(\frac{-E_i}{k_\mathrm{B}T}\right)}{Q} + \frac{k_\mathrm{B}T}{Q} \cdot \left[\sum_{i=1}^{\Omega} \frac{E_i}{k_\mathrm{B}T} \exp\left(\frac{E_i}{k_\mathrm{B}T}\right) - \sum_{i=1}^{\Omega} \exp\left(\frac{E_i}{k_\mathrm{B}T}\right) \ln Q \right] \\
A =& -\frac{k_\mathrm{B}T}{Q} \sum_{i=1}^{\Omega} \exp\left(\frac{E_i}{k_\mathrm{B}T}\right) \ln Q \\
A =& -k_\mathrm{B}T \ln Q
\end{aligned} \tag{2.22}$$

2.1.2 Monte-Carlo-Methode

Bei der Monte-Carlo-Methode werden Systemeigenschaften wie beispielsweise die thermodynamische Größe U als Näherung über Scharmittel beschrieben. So gilt für die potentielle Energie E_pot

$$\langle E_{\text{pot}} \rangle = \int E_{\text{pot}}(\mathbf{R}) f(\mathbf{R}) \, \mathrm{d}(\mathbf{R}) = \frac{\int E_{\text{pot}}(\mathbf{R}) \exp\left[-E_{\text{pot}}(\mathbf{R})/k_{\text{B}}T\right] \mathrm{d}\mathbf{R}}{\int \exp\left[-E_{\text{pot}}(\mathbf{R})/k_{\text{B}}T\right] \mathrm{d}\mathbf{R}} \tag{2.23}$$

Dabei ist $f(\mathbf{R})$ die Verteilungsfunktion der Ortskoordinaten der Teilchen. Dieser Ausdruck ist noch exakt gültig, da hier der Scharmittelwert über alle Konfigurationen $\mathbf{R}$ gebildet wird. Da dieses Integral jedoch analytisch nicht lösbar ist, wird die potentielle Energie bei Monte-Carlo Simulationen über eine ausreichend große Zahl n an Mikrozuständen gebildet.

$$\langle E_{\text{pot}} \rangle \approx \frac{\sum\limits_{i=1}^{n} E_{\text{pot}}(\mathbf{R}_{\text{i}}) \exp\left[-E_{\text{pot}}(\mathbf{R}_{\text{i}})/k_{\text{B}}T\right]}{\sum\limits_{i=1}^{n} \exp\left[-E_{\text{pot}}(\mathbf{R}_{\text{i}})/k_{\text{B}}T\right]} \tag{2.24}$$

Mit zunehmender Anzahl n nähert man sich also statistisch der potentiellen Energie. Allerdings muss jetzt noch festgelegt werden, wie die zu verwendenden Konfigurationen ermittelt werden. Der einfachste Ansatz wäre, rein zufällig Konfigurationen zu ermitteln und damit E_{pot} zu berechnen. Wenn man allerdings bedenkt, dass sowohl das zur Verfügung stehende Volumen, die Teilchenkoordinaten, Winkel und Orientierung der Teilchen verändert werden müssten, wird schnell ersichtlich, dass in angemessener Zeit keine akzeptable Lösung erhalten wird. Deshalb wird in der Praxis das so genannte "importance sampling" benutzt. Dazu betrachtet man zunächst das Konfigurationsintegral Z, wie es im Nenner von Gl. 2.23 auftritt.

$$Z = \int \exp\left[-\beta E_{\text{pot}}(\mathbf{R})\right] \mathrm{d}\mathbf{R} \tag{2.25}$$

Der Exponentialterm in Gl. 2.25 entspricht der Zustandssumme des Systems und gibt eine Wahrscheinlichkeit an, das System in dieser Konfiguration vorzufinden.
Nun wird mit $N(\mathbf{R})$ die Wahrscheinlichkeitsdichte definiert, die die Wahrscheinlichkeit angibt, das System im Zustand $\mathbf{R}$ vorzufinden.

$$N(\mathbf{R}) = \frac{\exp\left[-\beta E_{\text{pot}}(\mathbf{R})\right]}{Z} \tag{2.26}$$

Wenn angenommen wird, dass die für die Scharbildung von $\langle E_{\text{pot}} \rangle$ verwendeten Konfigurationen nun genau dieser Wahrscheinlichkeitsdichte entsprechen, so ergibt sich für $\langle E_{\text{pot}} \rangle$

$$\langle E_{\text{pot}} \rangle \approx \frac{1}{L} \sum_{i=1}^{L} n_i E_{\text{pot}}(\mathbf{R}_{\text{i}}) \tag{2.27}$$

Dabei ist L die Gesamtzahl der erzeugten Konfigurationen und n_i die Gesamtzahl **einer** auftretenden Konfiguration $(\mathbf{R_i})$.
Ein Vergleich von Gl. 2.27 und Gl. 2.24 liefert einen bedeutenden Unterschied. Für Gl. 2.24 muss das Konfigurationsintegral bekannt sein. Jede ermittelte Konfiguration wird genau einmal hinzugezählt. Bei Gl. 2.27 ist Z nicht bekannt und die Konfigurationen $(\mathbf{R_i})$ werden mehrfach gezählt.

Die Monte-Carlo-Teilchenbewegung in der Praxis – Die Metropolis-Methode

Nach Herleitung von Gl. 2.27 muss die Theorie auf das Simulationsprogramm angewendet werden. Dazu wird der Übergang einer Konfiguration „alt“ (a) zu einer Konfiguration „neu“ (n) betrachtet.
Es wird zufällig ein Teilchen aus dem Ensemble ausgewählt und in eine zufällige Richtung um einen zufälligen Betrag bewegt (bei nicht atomaren Teilchen kommt selbstverständlich noch eine Drehung des Moleküls hinzu). Von diesem „neuen“ Zustand wird dann die potentielle Energie mit den der Simulation zugrunde liegenden Potentialen berechnet. Die Wahrscheinlichkeit, dass der neue Zustand akzeptiert wird ist

$$P_{\text{akzept}} = \text{MIN}(1, \exp(-\beta \left[E_{\text{pot}}(\text{n}) - E_{\text{pot}}(\text{a})\right])) \tag{2.28}$$

Diesen Ausdruck erhält man durch die Randbedingung, dass im Gleichgewicht die Wahrscheinlichkeit der Übergänge $(\text{a} \rightarrow \text{n})$ und $(\text{n} \rightarrow \text{a})$ gleich sein muss.

$$N(\text{a}) P_{\text{akzept}}(\text{a} \rightarrow \text{n}) = N(\text{n}) P_{\text{akzept}}(\text{n} \rightarrow \text{a}) \tag{2.29}$$

Die Berücksichtigung von Gl. 2.26 führt damit zu Gl. 2.28.
Eine sehr effiziente Methode, die üblicherweise benutzt wird, ist die von Metropolis. Diese verwendet als Akzeptanzkriterium des Bewegungsschritts

$$P_{\text{akzept}}(\text{a} \rightarrow \text{n}) = \begin{cases} \frac{N(\text{n})}{N(\text{a})}, & \text{wenn } E_{\text{pot}}(\text{n}) > E_{\text{pot}}(\text{a}) \\ 1, & \text{wenn } E_{\text{pot}}(\text{n}) \leq E_{\text{pot}}(\text{a}) \end{cases}$$

Das heißt also, wenn die neue Konfiguration energetisch günstiger ist als die Ausgangskonfiguration, wird die neue Konfiguration übernommen. Ist die neue Konfiguration energetisch ungünstiger als die

Ausgangskonfiguration, wird diese nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit P_{akzept} akzeptiert. Dies ist notwendig, da z.B. die Möglichkeit besteht, dass sich das betrachtete System in einem lokalen Minimum befindet. Um nun ins gesuchte globale Minimum zu gelangen, muss zunächst eine Aktivierungsenergie aufgebracht werden, um die Energiebarriere zu überwinden. Würde diese Möglichkeit nicht bestehen, wäre das System im lokalen Minimum „gefangen“.

2.1.3 Das Simulationsensemble und dessen Randbedingungen

Die Teilchen befinden sich bei einer Monte-Carlo-Simulation in einer Simulationsbox. Diese ist in der Regel eine imaginäre dreidimensionale Box, könnte aber auch in speziellen Fällen z.B. einen zweidimensionalen Phasenraum beschreiben, wenn z.B. die Verteilung oder Bewegung von Teilchen auf einer Fläche verfolgt werden soll. Üblicherweise liegen die zu lösenden Problemstellungen im dreidimensionalen Phasenraum, weshalb die häufigste, wenn nicht sogar fast ausschließlich, verwendete Boxgeometrie ein gleichseitiger Hexaeder (Würfel) ist.

Simulationen ohne periodische Randbedingungen

Sollen z.B. die Eigenschaften eines einzelnen Clusters in einem Lösungsmittel bestimmt werden, ohne dass die Geometrie dieses Clusters zur Laufzeit verändert werden darf, kann man selbstverständlich eine Box wählen, die den Cluster umschließt und bei der wenig Teilchen notwendig sind, um sie „auszufüllen“. Beispiele für nichtkubische Simulationsboxen wurden von Adams [72] (Oktaeder) sowie Wang und Krumhansel [73] (Dodekaeder) gezeigt.

Simulationen mit periodischen Randbedingungen

Der Großteil der Simulationen wird mit periodischen Randbedingungen durchgeführt. Das bedeutet, dass die ursprünglich festgelegte imaginäre Simulationsbox in allen Raumrichtungen kontinuierlich an die Ursprungsbox weitergeführt wird. Dabei ist die Ursprungsbox von $3^3 - 1$ identischen Replikaten umgeben.
Der Standard ist dabei ein Kubus als Simulationszelle. Der nahezu einzige Ansatz für variable Boxgeometrien wurde 1985 von Yashonath und Rao [25] für einfache LJ-Teilchen gezeigt. Eine Erweiterung für ionische Wechselwirkungen soll in dieser Arbeit aufgezeigt werden. Die besondere Herausforderung liegt dabei auf der Behandlung der langreichweitigen Coulomb-Kräfte. Durch die periodischen Randbedingungen verschwinden die bei gewöhnlichen Teilchenzahlen vorliegenden Oberflächenphänomene (für einen kubischen Kristall mit 1000 Atomen lägen 49% der Atome auf der Oberfläche), so dass man in der Lage ist, das Phasenverhalten ohne Oberflächeneinwirkung zu simulieren. Wird z.B. die Energie eines Simulationsensembles bestimmt, erfolgt dies im einfachsten Fall eines vorliegenden 2-Körper-Wechselwirkungspotentials durch Aufsummieren aller Teilchenwechselwirkungen.