



universität
wien

MASTERARBEIT

Titel der Masterarbeit

„Evaluierung von MC- und MD-Verfahren im NPT-Ensemble“

verfasst von

David Kain, BSc

angestrebter akademischer Grad

Master of Science (MSc)

Wien, 2014

Studienkennzahl lt. Studienblatt:

A 066 876

Studienrichtung lt. Studienblatt:

Masterstudium Physik UG2002

Betreuer:

ao. Univ.-Prof. Dr. Martin Neumann

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
1 Einführung	1
1.1 Geschichte	2
1.2 Modellsystem	2
1.3 Wechselwirkungspotentiale	3
1.3.1 Lennard-Jones	4
1.3.2 WCA	5
1.4 Periodische Randbedingungen	6
2 Statistische Mechanik	10
2.1 Ensembles	12
2.1.1 Mikrokanonisches Ensemble	12
2.1.2 Kanonisches Ensemble	13
2.1.3 Isotherm-isobares Ensemble	14
2.2 Transformieren zwischen Ensembles	15
2.3 Thermodynamische Mittelwerte	17
2.4 Paarverteilungsfunktion	20
2.5 Geschwindigkeitskorrelationsfunktion	23
3 Monte Carlo	24
3.1 Random und Importance Sampling	24
3.2 Metropolis-Methode	26
3.3 Monte Carlo im isotherm-isobaren Ensemble	27
4 Molekulardynamik	33
4.1 Integrationsschemata	34
4.1.1 Verlet-Verfahren	35
4.1.2 Prädiktor-Korrektor-Verfahren	36
4.2 Molekulardynamik im isotherm-isobaren Ensemble	41

4.2.1	Evans-Morriss	41
4.2.2	Nosé-Hoover	45
5	Durchführung	48
5.1	Ablauf.....	49
5.1.1	Initialisierung	50
5.1.2	Aufwärmphase	51
5.1.3	Produktionsphase	53
5.2	Reduzierte Einheiten	53
5.3	Simulationsparameter.....	55
5.4	Ausgabe.....	56
5.5	Einstellen der Simulationsparameter	56
6	Resultate	73
6.1	Tabelle.....	73
6.2	Grafiken	84
6.3	Paarverteilungsfunktion	89
6.4	Geschwindigkeitskorrelationsfunktion	91
6.5	Evans-Morriss-Verfahren.....	93
6.6	MC mit größeren Teilchenzahlen	99
6.7	Vergleich mit Literaturwerten.....	102
6.8	Schlussfolgerungen	106
Appendix A	Fehlerrechnung.....	108
Appendix B	Hintergrundkorrekturen	109
Literaturverzeichnis		110
Anhang		114
Abstract (Deutsch)		114
Abstract (English)		115
Lebenslauf		116

1 Einführung

Im Zuge einer Neuformulierung des isotherm-isobaren Ensembles (oder: NPT-Ensemble) wurde die sogenannte Shell-Particle-Methode entwickelt [1] [2]. Im Gegensatz zu bisherigen Methoden, die nach neuen theoretischen Erkenntnissen nur im thermodynamischen Limes korrekte Werte liefern [3], soll nun diese neue Methode, die als Monte-Carlo-Verfahren (kurz: MC-Verfahren) und als Molekuldynamikverfahren (kurz: MD-Verfahren) zur Verfügung steht, auch unterhalb des thermodynamischen Limes theoretische Korrektheit gewährleisten. Darüber hinaus wurden eine Variante des älteren McDonald-MC-Verfahrens [4] mit einem unkonventionellen Normierungsfaktor in der Wahrscheinlichkeitsdichte der Mikrozustände und das Nosé-Hoover-MD-Verfahren [5] „rehabilitiert“, da sich bei periodischen Randbedingungen mathematisch zur Shell-Particle-Methode Äquivalenz zeigt [2].

Im Rahmen dieser Arbeit werden die beiden letztgenannten Verfahren dem McDonald-Verfahren mit dem bisher üblichen Normierungsfaktor und dem Evans-Morriss-MD-Verfahren [6] bei verschiedenen thermodynamischen Zuständen gegenübergestellt und es wird unter anderem ergründet, welche Vor- oder auch Nachteile diese Neuformulierung tatsächlich bringt. Zusätzlich werden anhand des Evans-Morriss-Verfahrens zwei Prädiktor-Korrektor-Integrationsschemata verglichen. Das Simulationssystem wurde dabei so simpel wie möglich gewählt. Neben periodischen Randbedingungen findet das WCA-Potential [7] Anwendung, welches wegen seiner kurzen und endlichen Reichweite bei der Berechnung der Wechselwirkung zwischen den Systemteilchen keine Hintergrundkorrekturterme erfordert.

Die Arbeit gliedert sich in einen Theorieteil (Kapitel 1 bis 4) und einen Praxisteil (Kapitel 5 und 6). Kapitel 1 beginnt mit einer kurzen geschichtlichen Einleitung und erläutert in weiterer Folge die Eigenschaften des verwendeten Modellsystems. In Kapitel 2 wird auf die der Arbeit zugrundeliegenden Aspekte der statistischen Mechanik und Thermodynamik eingegangen. Die Theorie hinter den MC- und MD-Verfahren und Integrationsschemata folgt in den Kapiteln 3 und 4. Kapitel 5 beschäftigt sich mit der Struktur des für die Arbeit geschriebenen Programms und den vorbereitenden Testsimulationen für die in Kapitel 6 diskutierten finalen Simulationsdurchläufe.

Anmerkung: Der theoretische Teil dieser Arbeit richtet sich – wenn nicht anders angegeben – nach dem Buch „Computer Simulation of Liquids“ von M. P. Allen und D. J. Tildesley [8].

1.1 Geschichte

In der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts war man bei der Studie von Fluiden und Festkörpern zunehmend an dem Zusammenhang zwischen makroskopischen (Temperatur, Druck, ...) und mikroskopischen (Molekülpositionen, -impulse, ...) Eigenschaften interessiert. Das Bestreben war groß, eine Brücke zwischen Theorien und Experimenten an realen Substanzen zu schlagen. Zudem sind viele Probleme in diesem Bereich nicht exakt lösbar, sodass brauchbare Annäherungen gefunden werden mussten. Da noch keine Computer zur Verfügung standen, versuchte man beispielsweise über mechanische Modelle mit Gelatinekugeln [9] zu Erkenntnissen zu gelangen. Diesen Unterfangen standen aber Probleme wie der enorme Zeitaufwand des Aufbaus und die bezüglich des Modells unphysikalische Krafteinwirkung der Gravitation gegenüber.

Als 1952 schließlich der „MANIAC“ Computer an den Los Alamos National Laboratories in den USA in Betrieb genommen wurde, eröffneten sich völlig neue Möglichkeiten. Bereits 1953 führten Metropolis, Rosenbluth, Rosenbluth, Teller und Teller [10] darauf die erste Monte-Carlo-Simulation, eine auf Wahrscheinlichkeitsverteilungen basierende Methode, an einem einfachen System von harten Scheiben durch. 1957 simulierten Wood und Parker [11] erstmals Argon mithilfe einer über das Lennard-Jones-Potential wechselwirkenden Modellflüssigkeit. Die Molekulardynamik-Methode, mit der die Newton'schen Bewegungsgleichungen numerisch gelöst werden, kam zum ersten Mal 1957 durch Alder und Wainwright [12] an harten Kugeln zum Einsatz, wobei Rahman 1964 [13] die erste Lennard-Jones-Simulation durchführte.

1.2 Modellsystem

Diese Arbeit beschäftigt sich mit einem dreidimensionalen *Vielteilchen-* bzw. *N-Teilchensystem* mit einer Anzahl N an Teilchen bzw. Atomen. Dabei werden zwei Einschränkungen getroffen. Erstens verwendet man die Born-Oppenheimer-Näherung, bei der man sich allgemein für jede Konfiguration der Kerne in einem Molekül das Elektronenproblem als gelöst vorstellt und der intramolekulare Anteil der Energie ignoriert wird. Zweitens geht man von der Annahme aus, dass eine klassische Beschreibung des Systems ausreicht.

Der *Mikrozustand* des Systems wird dann vollständig durch einen Satz an kartesischen Teilchenkoordinaten $\mathbf{r}_i$ und -impulsen $\mathbf{p}_i$ für das jeweilige Teilchen i beschrieben, die man zusammengefasst notieren kann als

$$\mathbf{r}^N = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (1.1)$$

$$\mathbf{p}^N = (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N). \quad (1.2)$$

Die Gesamtenergie des Systems ergibt sich aus der Summe aus kinetischer und potentieller Energie:

$$\mathcal{H}(\mathbf{q}^N, \mathbf{r}^N) = K(\mathbf{p}^N) + U(\mathbf{r}^N). \quad (1.3)$$

Dabei ist die kinetische Energie

$$K = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} p_i^2 \quad (1.4)$$

mit m als Teilchenmasse.

1.3 Wechselwirkungspotentiale

Das Potential U wird üblicherweise in Terme aufgeteilt, die von den Koordinaten einzelner Teilchen, Paare, Triplets, etc. abhängen:

$$U = \sum_i u_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} u_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots \quad (1.5)$$

Die Summation erfolgt hierbei so, dass kein individuelles Paar, Triplet, etc. mehrfach gezählt wird, also z. B. ij und ji . Der Term u_1 beschreibt ein externes Feld (z. B. Wechselwirkung mit den Behälterwänden des Systems, in dieser Arbeit aufgrund periodischer Randbedingungen gleich Null), u_2 beschreibt die Paarwechselwirkung, die im Fall strukturloser kugelförmiger Teilchen – wie hier angenommen – lediglich vom Abstand $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ abhängt und deshalb auch *Paarpotential* genannt wird. Die Wechselwirkungen höherer Ordnung sind entweder

aufwendig zu berechnen oder liefern einen vernachlässigbaren Beitrag zum Gesamtpotential. Als sinnvolle Konsequenz nähert man diese Wechselwirkungen daher durch ein *effektives Paarpotential* an:

$$U \approx \sum_i u_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_2^{eff}(\mathbf{r}_{ij}) = \sum_i u_1(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} u_2^{eff}(\mathbf{r}_{ij}). \quad (1.6)$$

1.3.1 Lennard-Jones

Ein bekannter Vertreter für Paarpotentiale ist das *Lennard-Jones-Potential* (kurz: *LJ-Potential*) (Abb. 1-1):

$$u_{LJ}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (1.7)$$

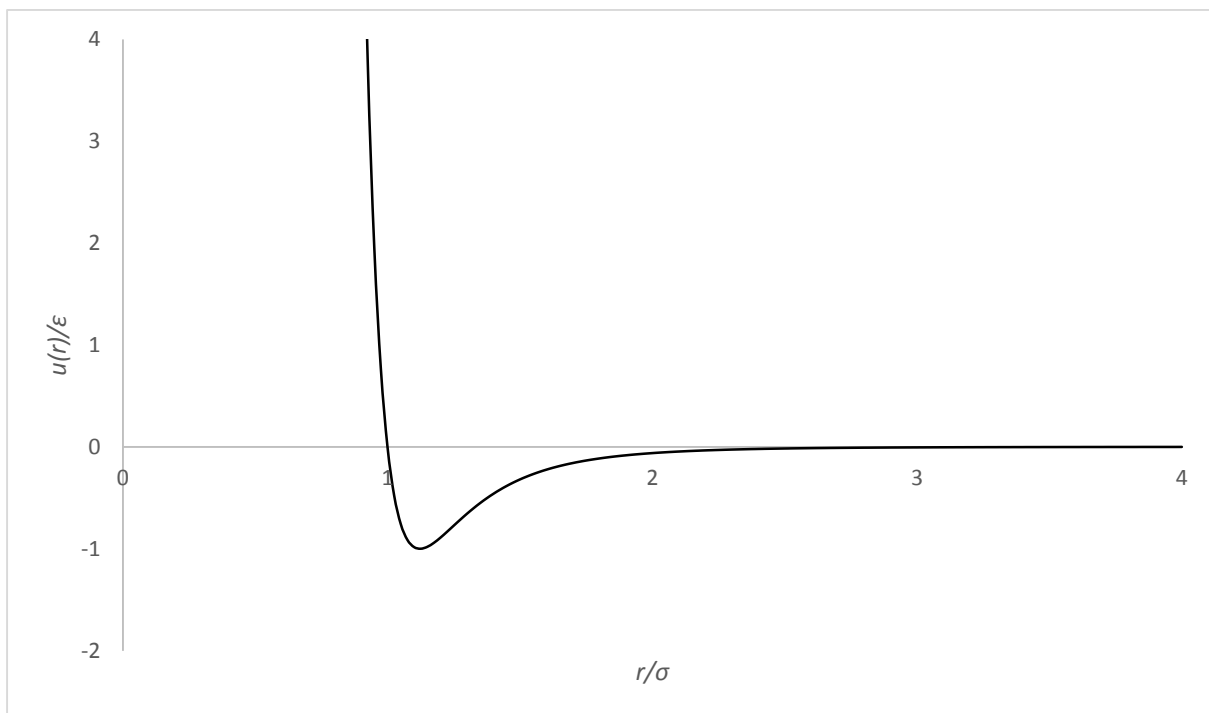


Abbildung 1-1: Lennard-Jones-Potential

Es wird häufig zur vereinfachten Beschreibung von Edelgasen wie Argon verwendet, wobei der Teilchendurchmesser σ und die Potentialtiefe ε , deren Wert (= Minimum) das Potential beim Abstand $r_m = 2^{\frac{1}{6}}\sigma$ annimmt, richtig gewählt werden müssen. Im Gegensatz zum experimentell bestimmten Potential für Argon sei jedoch erwähnt, dass der attraktive r^{-6} -Term

physikalisch korrekter ist als der zu steil ansteigende, aber aus mathematisch praktischen Gründen benutzte repulsive r^{-12} -Term.

1.3.2 WCA

In den 1970er Jahren war man aktiv an den physikalischen Eigenschaften von Flüssigkeiten interessiert, beispielsweise welche Rollen die attraktiven und repulsiven Anteil eines Potentials bei Phasenübergängen spielen. Dabei war der störungstheoretische Ansatz von Longuet-Higgins und Widom gebräuchlich [14], die Struktur nur auf repulsive Kräfte zurückzuführen und dabei den attraktiven Anteil als Störung zu betrachten. In Anlehnung daran und aufgrund der Tatsache, dass sich bei hohen Temperaturen und Drücken die Wirkung des LJ-Potentials durch die geringen Abstände zwischen Teilchen weitgehend auf seinen repulsiven Zweig reduziert, entwarfen Weeks, Chandler und Andersen 1971 das *WCA-Potential* [7]

$$u_{WCA}(r) = \begin{cases} 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + \varepsilon & r \leq 2^{\frac{1}{6}}\sigma \\ 0 & r > 2^{\frac{1}{6}}\sigma \end{cases}, \quad (1.8)$$

das ein um ε nach oben verschobenes und bei r_m abgeschnittenes LJ-Potential ist (Abb. 1-2) und damit nur den repulsiven Anteil beschreibt. Es wird unter anderem dazu verwendet, im direkten Vergleich mit dem LJ-Potential Phasengrenzlinien zu analysieren, um Aufschluss über den Einfluss des attraktiven Zweigs des LJ-Potentials zu gewinnen [15].

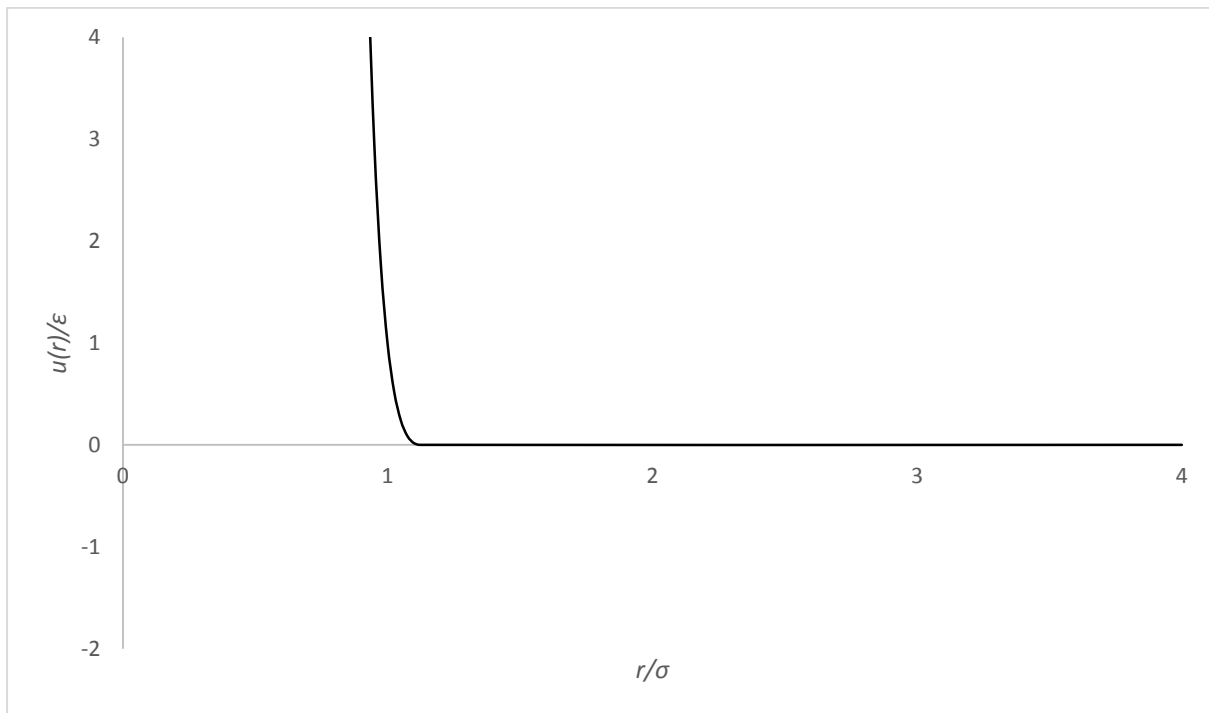


Abbildung 1-2: WCA-Potential

Für diese Arbeit wurde es aus dem Grund gewählt, da speziell bei der Untersuchung kleiner Systeme keine Probleme mit einer größeren Reichweite als der linearen Dimension des Systems auftreten.

1.4 Periodische Randbedingungen

Während in der theoretischen Physik der Übergang zum thermodynamischen Limes $N \rightarrow \infty$ gebräuchlich ist, sind für eine Computersimulation oft Teilchenzahlen im Bereich 10^2 bis 10^3 ausreichend. Hinter diesen im Vergleich zu realistischen Systemen kleinen Zahlen verbirgt sich die Motivation, einen möglichst guten Kompromiss zwischen Aussagekraft der Ergebnisse und Verbrauch an Rechenleistung bzw. Speicherkapazität zu suchen. Werden keine speziellen Techniken eingesetzt, skalieren nämlich oftmals Programmteile wie die Kräfteberechnung zwischen den Teilchen mit N^2 (d. h. der Rechenaufwand ist proportional zum Quadrat der Teilchenzahl).

Bei geringen Teilchenzahlen muss der Einfluss möglicher Randeffekte des Volumens (typischerweise ein Würfel), die das Ergebnis signifikant verfälschen könnten, berücksichtigt werden. Immerhin zählt man bei 1000 Teilchen in einem $10 \times 10 \times 10$ Würfel 488 Teilchen am

Rand in einer atypischen Position. Den Ausweg bieten hier *periodische Randbedingungen*. Sie werden realisiert, indem man das Würfelvolumen, das die Teilchen beinhaltet, periodisch in ein unendlich langes Gitter fortsetzt. Abb. 1-3 zeigt schematisch ein solches System in zwei Dimensionen.

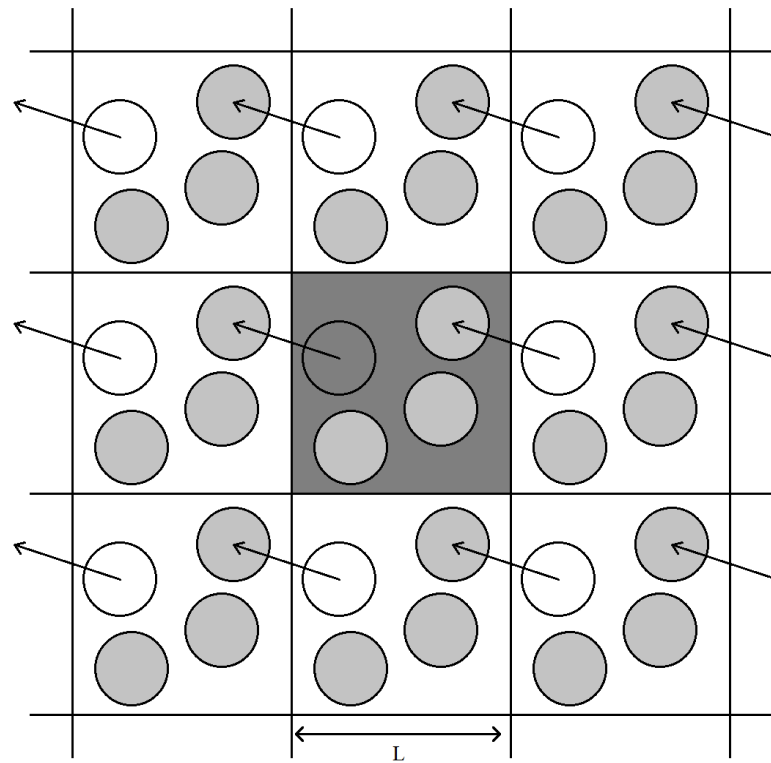


Abbildung 1-3: periodische Fortsetzung des Originalsystems (dunkelgrau) durch Bildsysteme (weiß) in zwei Dimensionen

Jedem Teilchen im Originalwürfel entspricht dabei ein Bildteilchen in jedem Bild des Würfels. Wandert nun ein Teilchen aus dem Originalwürfel in einen Bildwürfel, so tritt an der gegenüberliegenden Würfel­fläche des Originals ein Bildteilchen ein. Dabei wird aus dem Bildteilchen ein Originalteilchen und das ausgetretene Originalteilchen wird zu einem Bildteilchen. Somit bleibt die Zahl der Teilchen im simulierten Volumen immer gleich und es ist auch nur nötig, die Positionen dieser Teilchen zu speichern, da alle Bildteilchen sich aus der jeweiligen Position, verschoben um ein vielfaches der Kantenlänge L des Würfels in die X/Y/Z-Achse, ergeben.

Eine wichtige Konsequenz der periodischen Randbedingungen ergibt sich für die Berechnung der Wechselwirkungen zwischen den Teilchen. Streng genommen müssten jetzt die Paarwechselwirkungen zwischen unendlich vielen Teilchen berechnet werden. Im Fall eines Potentials mit kleiner Reichweite angesichts der linearen Dimension des Systems schafft hier

die *Minimum-Image-Konvention* Abhilfe. Die Idee ist, immer nur die Wechselwirkung eines Teilchens mit dem am nächsten liegenden Bild zu berechnen, wobei in dieser Formulierung alle Originalteilchen ebenfalls als „Bilder“ zu verstehen sind. Um weniger Wechselwirkungen berechnen zu müssen, wird als zusätzliche Einschränkung die Reichweite auf einen durch den *Cutoff-Radius* r_c beschränkten Bereich reduziert mit $r_c \leq \frac{L}{2}$. Es gilt im Allgemeinen, je größer dieser sphärische Cutoff, desto eher ist diese Maßnahme gerechtfertigt. Im Schnitt ist zu erwarten, dass $\frac{4\pi}{3} r_c^3 \frac{N}{V}$ Nachbarn innerhalb des Cutoff-Radius eines Teilchens liegen.

Abb. 1-4 führt dies in zwei Dimensionen vor Augen. Das Quadrat um Teilchen 1 entspricht der Größe der Simulationsfläche. Nur innerhalb dieses Quadrats werden laut Minimum-Image-Konvention Wechselwirkungen berücksichtigt. Der Kreis um das Teilchen ist der Cutoff-Radius, innerhalb dessen die Wechselwirkungen ungleich Null angenommen werden können. Schließlich tragen zur Wechselwirkung, an der Teilchen 1 beteiligt ist, nur die Interaktionen zwischen Teilchen 1 und 2 bei und zulässig wäre zumindest noch ein Beitrag von Bildteilchen 3'.

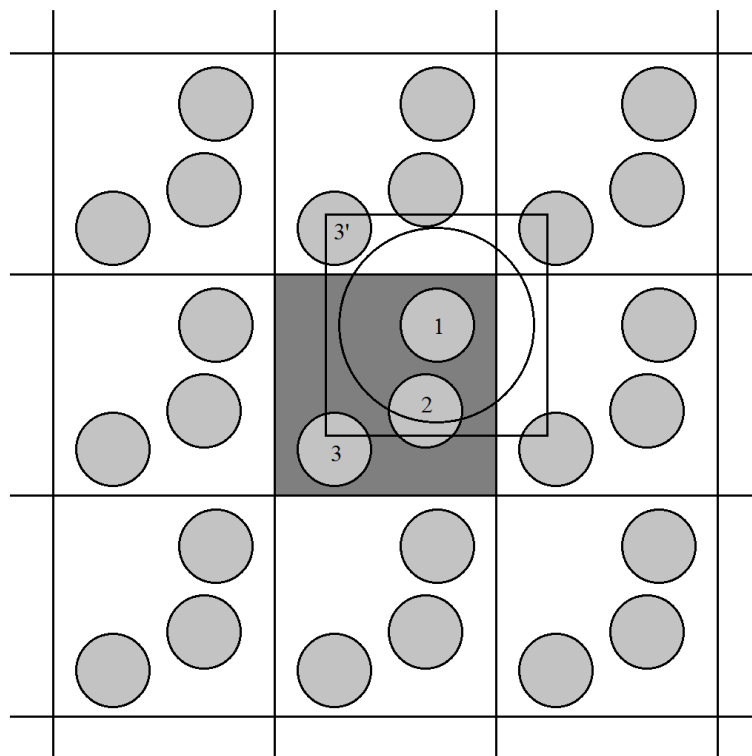


Abbildung 1-4: Minimum-Image-Konvention mit sphärischem Cutoff um Teilchen 1

Demnach sind alle wechselwirkenden Teilchen voneinander jeweils maximal $L/2$ entfernt und die Zahl der paarweisen Interaktionen für die Kräfteberechnung beläuft sich auf $\frac{1}{2}N(N-1)$ Terme bzw. mit Cutoff auf etwa halb so viele. Implementiert man diesen Radius nicht und versucht mehr Bildteilchen in größeren Abständen einzubeziehen, kommt es zum unerwünschten Effekt, dass Teilchen die Periodizität des Simulationszellgitters „spüren“ und Ergebnisse immer weniger der Realität entsprechen, sofern die Zellgröße gegenüber dem Interaktionsbereich zu klein gewählt wird. Für LJ-Systeme ist dies ab einer Kantenlänge von etwa 6σ zu erwarten, für das WCA-Potential liegt der Wert tiefer. Deshalb wird die Rechenleistung, die für die Berechnung dieser zusätzlichen Wechselwirkungen aufgewendet werden müsste, stattdessen in Systeme mit größeren Teilchenzahlen investiert.

Bei periodischen Randbedingungen kann für das WCA-Potential als Cutoff-Radius einfach r_m gewählt werden (da für $r > r_m$ ohnehin $U = 0$ gilt), beim LJ-Potential gibt es mehrere Möglichkeiten.

Die einfachste Lösung ist es, das LJ-Potential bei $L/2$ abzuschneiden. Dadurch skaliert der Interaktionsbereich automatisch mit dem Volumen. Ein weiterer Vorteil, der bei NPT-Monte-Carlo-Simulationen ersichtlich wird, ist der niedrigere Rechenaufwand beim Neuberechnen der anziehenden und abstoßenden Teile der Paarwechselwirkungen nach dem Skalieren des Volumens, da diese dann auch nur skaliert werden müssen.

Eine weitere Möglichkeit ist das Abschneiden bei einem fixen Abstand wie 2.5σ , wo der Wert des Potentials nur mehr 1.6% der Potentialtiefe beträgt und die Wechselwirkungen vernachlässigbar klein werden. Dadurch ergibt sich die zusätzliche Bedingung, dass die Kantenlänge eines nicht-statischen Volumens wie beim hier behandelten NPT-Ensemble nicht unter 5σ schrumpfen sollte.

Die dritte hier besprochene Alternative ist es, das Potential so zu deformieren, dass es bei einem bestimmten Abstand (Cutoff-Radius) differenzierbar gegen Null geht.

Selbstverständlich gibt es auch Methoden, langreichweitige Wechselwirkungen zu realisieren, diese sind aber nicht Thema dieser Arbeit.

2 Statistische Mechanik

Bislang wurden nur die mikroskopischen Eigenschaften vom Modellsystem behandelt. Die Verbindung zum Makroskopischen schafft die *Thermodynamik*. Der *thermodynamische Zustand* des makroskopischen Systems wird durch eine geringe Anzahl von Parametern, die *thermodynamischen Zustandsgrößen*, festgelegt. Zu diesen zählen die Teilchenzahl N , die Temperatur T , der Druck P , das Volumen V , etc., die alle über die *thermodynamische Zustandsgleichung* und die *Hauptsätze der Thermodynamik* in Beziehung gesetzt werden. Je nach *Ensemble* muss zusätzlich zwischen *unabhängigen* (manipulierbaren) und *abhängigen* (nicht manipulierbaren) Größen unterschieden werden.

Um den Zusammenhang herzustellen, müssen auf der mikroskopischen Ebene ebenfalls neue Begriffe eingeführt werden. Als *Phasenraum* bezeichnet man den $6N$ -dimensionalen Raum, der von den Teilchenkoordinaten und -impulsen der N Teilchen des Systems aufgespannt wird. Der griechische Buchstabe $\boldsymbol{\Gamma}$ benenne nun einen Punkt im Phasenraum und A den momentanen Wert einer Observablen des Systems (z. B. die potentielle Energie) als Funktion $A(\boldsymbol{\Gamma})$. Mit jeder kleinsten Veränderung des Systems wird sich $A(\boldsymbol{\Gamma})$ ändern. Daraus kann man schließen, dass die makroskopisch observierte Größe A_{obs} im Grunde einen zeitlichen Mittelwert von $A(\boldsymbol{\Gamma})$ über ein großes Zeitintervall darstellt:

$$A_{obs} = \langle A \rangle_{zeit} = \langle A(\boldsymbol{\Gamma}(t)) \rangle_{zeit} = \lim_{t_{obs} \rightarrow \infty} \frac{1}{t_{obs}} \int_0^{t_{obs}} A(\boldsymbol{\Gamma}(t)) dt. \quad (2.1)$$

Diese zeitliche Entwicklung wird im Mikroskopischen durch die Newton'schen Bewegungsgleichungen beschrieben, ein System von gewöhnlichen Differentialgleichungen, die bis zu einer beliebigen Präzision numerisch gelöst werden können. Zwei Einschränkungen müssen jedoch nach wie vor hingenommen werden. Erstens, eine ideale Berechnung mit unendlich vielen Teilchen ist nicht möglich, und zweitens, über einen unendlichen Zeitraum ebenso wenig. Die Lösung erfolgt deshalb Schritt für Schritt über eine endliche und möglichst große Anzahl von Zeitschritten τ_{obs} mit Schrittlänge $\delta t = \frac{t_{obs}}{\tau_{obs}}$. Gl. (2.1) wird dann zu

$$A_{obs} = \langle A \rangle_{zeit} = \frac{1}{\tau_{obs}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{obs}} A(\boldsymbol{\Gamma}(\tau)). \quad (2.2)$$

Ist das Modellsystem wie in dieser Arbeit im thermodynamischen Gleichgewicht, verändert sich $\Gamma(\tau)$ zeitlich nicht und man kann A_{obs} (unter der Annahme eines diskreten Phasenraums aufgrund der obigen Einschränkungen) durch den Ensemblemittelwert ausdrücken:

$$A_{obs} = \langle A \rangle_{Ens} = \sum_{\Gamma} A(\Gamma) \rho_{Ens}(\Gamma). \quad (2.3)$$

$\rho_{Ens}(\Gamma)$ ist die im thermodynamischen Gleichgewicht zeitunabhängige normierte *Wahrscheinlichkeitsdichte* des jeweiligen Ensembles mit

$$\rho_{Ens}(\Gamma) = Q_{Ens}^{-1} w_{Ens}(\Gamma), \quad (2.4)$$

wo $w_{Ens}(\Gamma)$ die *Gewichtsfunktion* und

$$Q_{Ens} = \sum_{\Gamma} w_{Ens}(\Gamma) \quad (2.5)$$

die *Zustandssumme* des Ensembles genannt werden. Somit gilt

$$\langle A \rangle_{Ens} = \frac{\sum_{\Gamma} w_{Ens}(\Gamma) A(\Gamma)}{\sum_{\Gamma} w_{Ens}(\Gamma)}. \quad (2.6)$$

Die thermodynamischen Eigenschaften des Systems werden beschrieben durch das *thermodynamische Potential*

$$\Psi_{Ens} = -\ln Q_{Ens}. \quad (2.7)$$

Ein zeitlich fortschreitendes System durchläuft im Phasenraum eine von den Anfangsbedingungen abhängige Trajektorie. Damit der Ensemblemittelwert im diskreten Fall einem zeitlichen Mittelwert gleichgesetzt werden kann und

$$A_{obs} = \langle A \rangle_{Ens} = \frac{1}{\tau_{obs}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{obs}} A(\Gamma(\tau)) \quad (2.8)$$

gilt, muss man die Forderung der Ergodizität stellen, d. h. die Trajektorie des Systems muss in unmessbar langer Zeit alle Punkte des Phasenraums erreichen bzw. es darf sich keine geschlossene Trajektorien Schleife bilden. In der Praxis bedeutet das, eine Simulation lange genug laufen zu lassen, ohne dass diese in einer „Tasche“ des Phasenraums steckenbleibt.

2.1 Ensembles

Ein *statistisch-mechanisches Ensemble* ist eine sehr große Stichprobe an Mikrozuständen, die durch bestimmte makroskopische Parameter beschrieben wird. Man kann es auch als Wahrscheinlichkeitsverteilung dieser Mikrozustände interpretieren. Die thermodynamischen Eigenschaften eines Systems werden in den verschiedenen Ensembles durch ein jeweils zugeordnetes *thermodynamisches Potential* beschrieben. In diesem Kapitel werden drei Ensembles besprochen: das *mikrokanonische*, das *kanonische* und das *isotherm-isobare* Ensemble.

2.1.1 Mikrokanonisches Ensemble

Im mikrokanonischen Ensemble sind die Teilchenzahl N , das Volumen V und die Energie E fixiert. Entsprechend ist die zugrundeliegende Wahrscheinlichkeitsdichte der Mikrozustände proportional zu

$$\delta(\mathcal{H}(\mathbf{r}) - E), \quad (2.9)$$

wobei das δ die Deltafunktion ist. Als Normierungsfaktor für die für das Ensemble charakteristische Wahrscheinlichkeitsverteilung fungiert die mikrokanonische *Zustandssumme*

$$Q_{NVE} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \delta(\mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) - E). \quad (2.10)$$

Hier ist h das Planck'sche Wirkungsquantum. Der Faktor $1/N!$ folgt aus der Ununterscheidbarkeit der Teilchen im Modellsystem.

Der Zusammenhang mit dem thermodynamischen Potential, der negativen *Entropie* S , ergibt sich durch

$$-\frac{S}{k_B} = -\ln Q_{NVE}. \quad (2.11)$$

2.1.2 Kanonisches Ensemble

Die Parameter des kanonischen Ensembles sind die Teilchenzahl N , das Volumen V und die Temperatur T . Die Wahrscheinlichkeitsdichte der Mikrozustände ist proportional zu

$$\exp\left(-\frac{\mathcal{H}(\mathbf{r})}{k_B T}\right) \quad (2.12)$$

und die Zustandssumme

$$Q_{NVT} = \sum_{\mathbf{r}} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(\mathbf{r})}{k_B T}\right) \quad (2.13)$$

bzw.

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)}{k_B T}\right). \quad (2.14)$$

Das thermodynamische Potential ist die *freie Energie* F :

$$\frac{F}{k_B T} = -\ln Q_{NVT}. \quad (2.15)$$

Wenn man $\mathcal{H} = K + U$ schreibt, wobei K die kinetische und U die potentielle Energie ist, kann man die Zustandssumme in zwei Teile faktorisieren, den dem idealen Gas entsprechenden kinetischen und $\mathbf{p}$ -abhängigen *idealen Teil* und den potentiellen, $\mathbf{q}$ -abhängigen *Exzessteil*:

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int d\mathbf{p}^N \exp\left(-\frac{K}{k_B T}\right) \int d\mathbf{r}^N \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) = Q_{NVT}^{id} Q_{NVT}^{ex}. \quad (2.16)$$

Für $U = 0$ (ideales Gas) erhält man daher

$$Q_{NVT}^{id} = \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} \quad (2.17)$$

mit der *thermischen De-Broglie-Wellenlänge*

$$\Lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.18)$$

Anstatt

$$Q_{NVT}^{ex} = V^{-N} \int d\mathbf{r}^N \exp\left(-\frac{U(\mathbf{r}^N)}{k_B T}\right) \quad (2.19)$$

zu schreiben, verwendet man häufig das *Konfigurationsintegral*

$$Z_{NVT} = \int d\mathbf{r}^N \exp\left(-\frac{U(\mathbf{r}^N)}{k_B T}\right). \quad (2.20)$$

2.1.3 Isotherm-isobares Ensemble

Das isotherm-isobare Ensemble wird vollständig durch Teilchenzahl N , Druck P und Temperatur T definiert. Die Wahrscheinlichkeitsdichte der Mikrozustände ist proportional zu

$$\exp\left(-\frac{\mathcal{H} + PV}{k_B T}\right) \quad (2.21)$$

und die Zustandssumme lautet

$$Q_{NPT} = \sum_{\Gamma} \sum_V \exp\left(-\frac{\mathcal{H} + PV}{k_B T}\right) = \sum_V \exp\left(-\frac{PV}{k_B T}\right) Q_{NVT} \quad (2.22)$$

bzw.

$$Q_{NPT} = C \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int dV \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \exp\left(-\frac{\mathcal{H} + PV}{k_B T}\right), \quad (2.23)$$

wobei der Faktor C nur dazu dient, Q_{NPT} dimensionslos zu machen. Für C stehen mehrere Kandidaten zur Wahl. Sie sind nur im thermodynamischen Limes ununterscheidbar [16], wo dann $C = \beta P$ gilt [17]. Ein zentrales Thema dieser Arbeit ist der Vergleich dieser Option mit $C = N/V$. Kurz gefasst stellt βP die historisch ältere Wahl dar, dürfte aber theoretisch nur für unendliche Systeme angewendet werden. N/V ist hingegen die für endliche Systeme korrektere Variante [3] [1] [2], wobei theoretische Korrektheit nicht unbedingt für realistischere bzw. abhängig von der Teilchenzahl konsistentere Simulationsergebnisse stehen muss. In Kapitel 4 wird darauf noch näher eingegangen.

Erwähnt sei, dass der Mittelwert von $\mathcal{H} + PV$ der *thermodynamischen Enthalpie* $H = \langle \mathcal{H} \rangle + P\langle V \rangle$ entspricht. Das thermodynamische Potential ist die *Gibbs-Energie* G :

$$\frac{G}{k_B T} = -\ln Q_{NPT}. \quad (2.24)$$

Das Konfigurationsintegral ist

$$Z_{NPT} = \int dV \exp\left(-\frac{PV}{k_B T}\right) \int d\mathbf{r}^N \exp\left(-\frac{U(\mathbf{r}^N)}{k_B T}\right). \quad (2.25)$$

2.2 Transformieren zwischen Ensembles

Die physikalischen Eigenschaften eines Systems lassen sich in jedem beliebigen Ensemble berechnen. Demnach kann man jeweils das Ensemble wählen, das den einfachsten Zugang zu einer Fragestellung bietet. Die Transformationen zwischen Ensembles erfolgt über die Beziehung zwischen extensiven Variablen F (die mit der Systemgröße skalieren) des einen und intensiven Variablen f (die von der Systemgröße unabhängig sind) des anderen Ensembles. Es gelten folgende Gleichungen:

$$Q_f = \int dF' \exp(-F' f) Q_F \quad (\text{Laplace Transformation}) \quad (2.26)$$

$$\psi_f = \psi_F + Ff \quad (2.27)$$

$$\langle A \rangle_f = \exp(\psi_f) \int dF' \exp(-\psi_{F'} - F' f) \langle A \rangle_{F'} \quad (2.28)$$

und im thermodynamischen Limes

$$\langle A \rangle_f = \langle A \rangle_F. \quad (2.29)$$

Bei Gl. (2.26) sei angemerkt, dass sich für die Transformation zum NPT-Ensemble erneut die Frage des Normierungsfaktors C aus Gl. (2.23) ergibt, der die Zustandssumme dimensionslos macht [17].

Für eine endliche Anzahl von Teilchen kann man Gl. (2.28) um den Mittelwert $\langle F \rangle_f$ entwickeln. Einsetzen von $F' = \langle F \rangle_f + \delta F'$ liefert

$$\langle A \rangle_f = \langle A \rangle_{F=\langle F \rangle_f} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial F^2} \langle A \rangle_F \right)_{F=\langle F \rangle_f} \langle \delta F^2 \rangle_f + \dots \quad (2.30)$$

Mithilfe der Beziehungen

$$\langle F \rangle_f = -\frac{\partial \psi_f}{\partial f} \quad (2.31)$$

$$\langle \delta F^2 \rangle_f = \frac{\partial^2 \psi_f}{\partial f^2} = -\frac{\partial \langle F \rangle_f}{\partial f} \quad (2.32)$$

lässt sich schließlich Gl. (2.30) umformen zu

$$\begin{aligned} \langle A \rangle_F &= \langle A \rangle_f - \frac{1}{2} \langle \delta F^2 \rangle_f \frac{\partial^2}{\partial F^2} \langle A \rangle_f = \langle A \rangle_f + \frac{1}{2} \frac{\partial F}{\partial f} \frac{\partial^2}{\partial F^2} \langle A \rangle_f \\ &= \langle A \rangle_f + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial f} \frac{\partial}{\partial F} \langle A \rangle_f = \langle A \rangle_f + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial f} \left(\frac{\partial f}{\partial F} \right) \frac{\partial}{\partial f} \langle A \rangle_f. \end{aligned} \quad (2.33)$$

Man sieht, dass Erwartungswerte abhängig vom Ensemble einen zusätzlichen Korrekturterm erhalten, der eine Fluktuation beschreibt und üblicherweise mit $\mathcal{O}(N^{-1})$ abnimmt.

Die *Varianz* oder *mittlere quadratische Abweichung* wird definiert durch

$$\sigma^2(A) = \langle \delta A^2 \rangle_{Ens} = \langle A^2 \rangle_{Ens} - \langle A \rangle_{Ens}^2 \quad (2.34)$$

mit

$$\delta A = A - \langle A \rangle_{Ens}. \quad (2.35)$$

Schlussendlich ist die *Kovarianz* zweier Variablen A und B

$$\langle \delta A \delta B \rangle_F = \langle \delta A \delta B \rangle_f + \left(\frac{\partial f}{\partial F} \right) \left(\frac{\partial}{\partial f} \langle A \rangle_f \right) \left(\frac{\partial}{\partial f} \langle B \rangle_f \right), \quad (2.36)$$

woraus man durch geeignete Wahl für A, B, F und f und Umformen wichtige Größen wie die *Wärmekapazität bei konstantem Druck*

$$C_P = \frac{\langle \delta(\mathcal{H} + PV)^2 \rangle_{NPT}}{k_B T^2} \quad (2.37)$$

oder die *isotherme Kompressibilität*

$$\chi_T = \frac{\langle \delta V^2 \rangle_{NPT}}{V k_B T} \quad (2.38)$$

erhält. (Differenzieren von Q_{NPT} nach T bzw. V führt ebenfalls auf diese Beziehungen.)

2.3 Thermodynamische Mittelwerte

In diesem Abschnitt werden die für die Messung relevanten thermodynamischen Größen besprochen, die meist Ableitungen des thermodynamischen Potentials nach einem der makroskopischen Parameter des jeweiligen Ensembles bilden.

Die Formel für die thermodynamische Gesamtenergie ist ausgedrückt durch die Mittelwerte der kinetischen und potentiellen Energien

$$E = \langle \mathcal{H} \rangle = \langle K \rangle + \langle U \rangle. \quad (2.39)$$

Mittels des für allgemeine Koordinaten q_k und p_k aufgeschriebenen Äquipartitionstheorems (gültig bis $\mathcal{O}(N^{-1})$ in jedem Ensemble [8])

$$\langle p_k \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_k} \rangle = k_B T \quad (2.40)$$

$$\langle q_k \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_k} \rangle = k_B T \quad (2.41)$$

werden weitere Beziehungen ersichtlich. Gl. (2.40) bringt im Fall von quadratisch auftretenden Impulsen die kinetische Energie und die Temperatur in Verbindung:

$$\langle \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} \rangle = 2 \langle K \rangle = 3Nk_B T. \quad (2.42)$$

Die instantane *Temperatur* wird dann definiert als

$$T_{inst} = \frac{2K}{3Nk_B} = \frac{1}{3Nk_B} \sum_{i=1}^N \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{m_i}. \quad (2.43)$$

Gl. (2.41) führt auf die Formel zur Berechnung des Drucks. Die Ableitung der Hamiltonfunktion nach kartesischen Ortskoordinaten stellt die Beziehung zur Teilchenwechselwirkung im System her:

$$\frac{1}{3} \langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{f}_i^{ges} \rangle = -Nk_B T \quad (2.44)$$

Hier bezeichnet $\mathbf{f}_i^{ges} = \mathbf{f}_i^{ext} + \mathbf{f}_i^{int}$ die Gesamtkraft auf ein Teilchen, die sich zusammensetzt aus der Wechselwirkung mit möglichen Behälterwänden ($\mathbf{f}_i^{ext}$) und jener mit den anderen Teilchen im System ($\mathbf{f}_i^{int}$).

Ausschließliche Berücksichtigung der externen Kräfte auf ein Volumen führt auf

$$\frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{f}_i^{ext} \right\rangle = -PV, \quad (2.45)$$

wogegen die interne Teilchenwechselwirkung zur Definition des Virials führt:

$$\frac{1}{3} \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{f}_i^{int} = W. \quad (2.46)$$

Gesammelt ergeben diese Gleichungen

$$PV = Nk_B T + \langle W \rangle. \quad (2.47)$$

Erpenbeck und Wood [18] haben gezeigt, dass diese Gleichung auch im Fall periodischer Randbedingungen (keine Behälterwände) gilt.

Für den instantanen *Druck* sind zwei Formulierungen zulässig, die im Mittel gleiche Werte liefern, aber unterschiedlich fluktuieren:

$$P_{inst} = \rho k_B T_{inst} + \frac{W}{V} = P_{inst}^{id} + P_{inst}^{ex} \quad (2.48)$$

und

$$P'_{inst} = \rho k_B T + \frac{W}{V} = \langle P_{inst}^{id} \rangle + P_{inst}^{ex}, \quad (2.49)$$

wobei P_{inst}^{id} den Druck des idealen Gases und P_{inst}^{ex} den Exzess-Druck bezeichnen.

2.4 Paarverteilungsfunktion

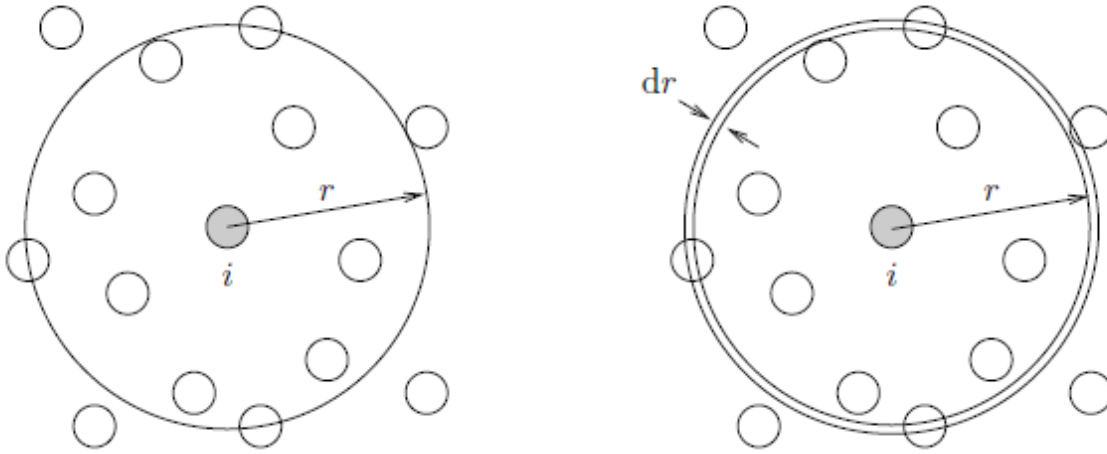


Abbildung 2-1: zweidimensionale Darstellung einer Kugel um Teilchen i mit Radius r und Schalendicke dr

Es bezeichne

$$n(r) = \left\langle \sum_{j(\neq i)} \theta(r - r_{ij}) \right\rangle \quad (2.50)$$

die Anzahl von Teilchen innerhalb der Kugel mit Radius r um Teilchen i (Abb. 2-1). Dabei ist θ die Heaviside-Funktion ($\theta(r - r_{ij}) = 1$ für $r_{ij} < r$, sonst $\theta(r - r_{ij}) = 0$) und r_{ij} der Betrag des Abstandes zwischen Teilchen i und j , wobei über alle $j \neq i$ summiert wird. Differenzieren liefert die Anzahl der Teilchen in der Kugelschale

$$\frac{dn}{dr} = \left\langle \sum_{j(\neq i)} \delta(r - r_{ij}) \right\rangle. \quad (2.51)$$

δ ist hier die Deltafunktion. Für eine Schalendicke von dr beläuft sich die mittlere Anzahl auf

$$\frac{dn}{dr} dr \approx \left\langle \sum_{j(\neq i)} \delta(r - r_{ij}) \right\rangle dr \quad (2.52)$$

und für $n \rightarrow \infty$ und eine homogene Verteilung der Teilchen auf das Produkt des Volumens der Kugelschale und der Anzahlichte ρ der Teilchen

$$\frac{dn}{dr} dr \approx 4\pi r^2 dr \rho. \quad (2.53)$$

Die *Paarverteilungsfunktion* ist dann als Quotient von Gl. (2.52) und (2.53) definiert:

$$g(r) = \frac{1}{4\pi r^2 \rho} \left\langle \sum_{j(\neq i)} \delta(r - r_{ij}) \right\rangle. \quad (2.54)$$

Sie geht für $r \rightarrow \infty$ gegen 1 plus, abhängig vom Ensemble, einen Korrekturterm. Im kanonischen Ensemble gilt z. B. $g(r) \rightarrow 1 + \mathcal{O}(N^{-1})$. Je nach Phase des Systems bildet sie eine andere charakteristische Form aus, wie aus den folgenden Abbildungen ersichtlich wird:

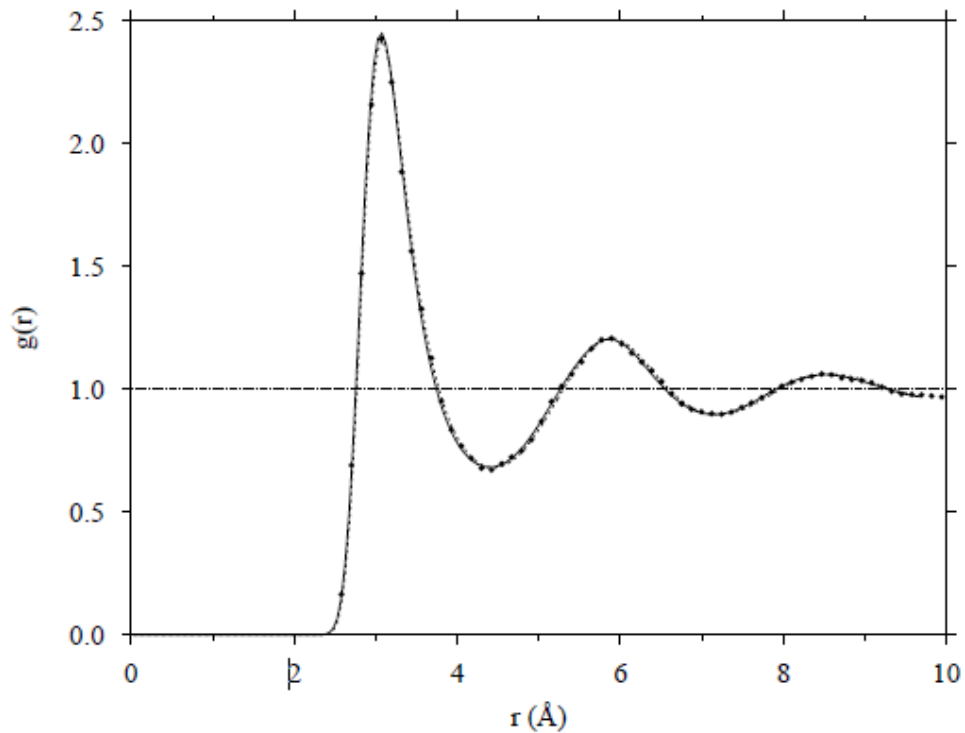


Abbildung 2-2: Paarverteilungsfunktion für flüssiges Neon bei $T = 35.05 \text{ K}$ und $\rho = 34.61 \text{ nm}^{-3}$. Die Punkte wurden hierbei experimentell aufgenommen (Neutronenstreuung), die Linie mittels einer Simulation (Pfadintegral-Monte-Carlo)

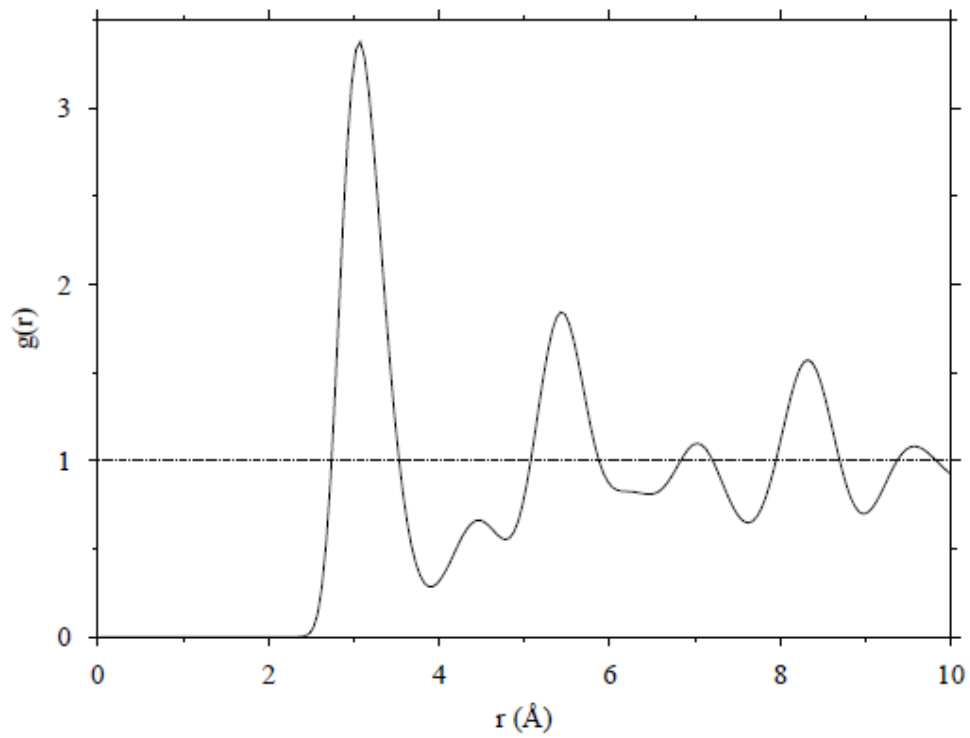


Abbildung 2-3: Paarverteilungsfunktion für festes Neon bei $T = 35$ K und $\rho = 45 \text{ nm}^{-3}$ (Simulation)

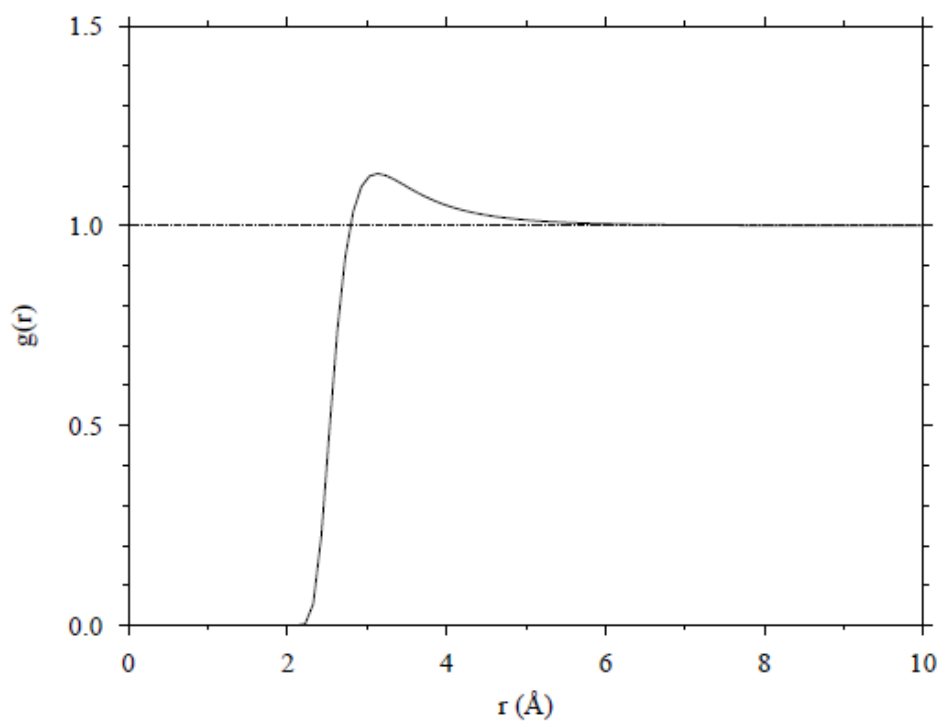


Abbildung 2-4: Paarverteilungsfunktionen für stark verdünntes Neon-Gas bei $T = 300$ K (Simulation)

In einem Fluid mit äquivalenten Teilchen kann zudem über alle Teilchen summiert werden:

$$g(r) = \frac{1}{4\pi r^2 \rho N} \langle \sum_i \sum_{i \neq j} \delta(r - r_{ij}) \rangle = \frac{1}{2\pi r^2 \rho N} \langle \sum_i \sum_{i < j} \delta(r - r_{ij}) \rangle \quad (2.55)$$

Die Paarverteilungsfunktion ist nur zur Charakterisierung von Fluiden (= ungeordneten Systemen) geeignet. Im Festkörper gibt es richtungsabhängige Korrelationen, die bei der Winkelmittelung verlorengehen.

2.5 Geschwindigkeitskorrelationsfunktion

Die Geschwindigkeitskorrelationsfunktion beschreibt in einem gemittelten Sinn den Zerfall der Korrelation der Geschwindigkeit eines Teilchens im Vergleich zu einem früheren Zeitpunkt. Sie lautet

$$C_V(t) = \langle \mathbf{v}_i(0) \cdot \mathbf{v}_i(t) \rangle \quad (2.56)$$

bzw. normiert

$$C_V(t) = \frac{\langle \mathbf{v}_i(0) \cdot \mathbf{v}_i(t) \rangle}{\langle v_i^2 \rangle}. \quad (2.57)$$

Ähnlich der Paarkorrelationsfunktion ist ihr Aussehen phasenabhängig. Daneben kann man noch eine Anzahl von anderen Selbst- und Kreuzkorrelationsfunktionen betrachten.

3 Monte Carlo

Monte-Carlo-Methoden werden weitreichend eingesetzt. Sie finden bei der Berechnung von vielen numerischen und nicht-numerischen Problemen in der Physik, Chemie, Biologie und Finanz Anwendung. Der Lösungsansatz basiert rein auf Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktionen, es besteht kein Bedarf der Kenntnis zugrundeliegender Differentialgleichungen wie der Bewegungsgleichungen. Das schrittweise Lösen erfolgt über *Markov-Prozesse*. Das sind Random Walks mit bestimmten Übergangswahrscheinlichkeiten, die nicht von der Vergangenheit abhängen.

Anmerkung: Dieses Kapitel orientiert sich weitgehend am Buch „Understanding Molecular Simulation“ von D. Frenkel und B. Smit [19].

Für das Modellsystem ergibt sich der Ansatz aus der folgenden Problemstellung. Die kanonische Zustandssumme ist, wie bereits erwähnt,

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)}{k_B T}\right). \quad (3.1)$$

Für den Erwartungswert einer Observable A erhält man

$$\langle A \rangle = \frac{\int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N A(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N) \exp(-\beta \mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N))}{\int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \exp(-\beta \mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N))}, \quad (3.2)$$

wobei $\beta = 1/k_B T$. Die Integration über die Impulse ist analytisch machbar, da die kinetische Energie eine quadratische Funktion ist, wogegen die Integration über die Koordinaten in der Regel numerisch gelöst werden muss. Einen der effizientesten Wege dazu bietet die Monte-Carlo-Methode.

3.1 Random und Importance Sampling

Im Allgemeinen hat man bei der Integration via Monte Carlo zwei Möglichkeiten, *Random Sampling* und *Importance Sampling*. Bei ersterem wird z. B. im einfachsten eindimensionalen Fall ein Integral I der Form

$$I = \int_a^b dx f(x) \quad (3.3)$$

ausgerechnet. Schreiben des Integrals als

$$I = (b - a) \int_a^b dx \frac{1}{b - a} f(x), \quad (3.4)$$

wo $1/(b - a)$ als Wahrscheinlichkeitsdichte einer in $[a, b]$ gleichverteilten Zufallsvariable interpretiert wird und

$$\langle f(x) \rangle = \int_a^b dx \frac{1}{b - a} f(x) \quad (3.5)$$

deren Erwartungswert ist, führt auf

$$I = (b - a) \langle f(x) \rangle. \quad (3.6)$$

Das Integral wird dann beliebig durch einen Stichprobenmittelwert approximiert, wobei die Stichprobe in diesem Fall aus einer endlichen Anzahl N von im Intervall gleichverteilt gemachten Stichproben besteht.

Beim Importance Sampling (im Fall der Statistischen Mechanik) ist man dagegen an Integralen der Form

$$I = \int_a^b dx w(x) f(x) \quad (3.7)$$

interessiert. Die Funktion $w(x)$ stellt eine nicht-negative Wahrscheinlichkeitsdichte dar und entspricht dem Boltzmann-Faktor in Gl. (3.2) für den Erwartungswert einer Observablen A . Hier Random Sampling zu verwenden mit $I \approx (b - a) \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N w(\xi_i) f(\xi_i)$ (mit ξ_i gleichverteilt in den Grenzen von w) ist ineffizient, weil für viele Stützpunkte $w(\xi_i) \approx 0$ ist. Daher würfelt man die ξ_i aus der Verteilung w und erhält dann

$$I \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f(\xi_i). \quad (3.8)$$

3.2 Metropolis-Methode

Zunächst wird die Metropolis-Methode anhand des einfachen Beispiels des zuvor besprochenen eindimensionalen Integrals formuliert [20]. Gesucht sind Mittelwerte des Typs

$$\langle f \rangle = \frac{\int f(x)w(x)dx}{\int w(x)dx}. \quad (3.9)$$

Mittels Importance Sampling wird ein Random Walk von Punkten $\{x_i\}$ produziert, dessen Wahrscheinlichkeitsverteilung für $i \rightarrow \infty$ gegen $w(x)$ konvergiert. Man definiert dazu eine Übergangswahrscheinlichkeit $T(x_i \rightarrow x_j)$ von Punkt zu Punkt. Dabei wird (obwohl nicht zwingend) gefordert, dass die sogenannte *Detailed-Balance-Bedingung*

$$w(x_i)T(x_i \rightarrow x_j) = w(x_j)T(x_j \rightarrow x_i) \quad (3.10)$$

erfüllt ist. Eine passende Wahl für $T(x_i \rightarrow x_j)$ ist

$$T(x_i \rightarrow x_j) = \min \left[1, \frac{w(x_j)}{w(x_i)} \right]. \quad (3.11)$$

Die Methode für den eindimensionalen Fall beläuft sich dann auf diese Schritte:

1. einen Trial-Move $x_{trial} = x_i + \vartheta_i$ erzeugen, wobei ϑ_i eine gleichverteilte Zufallszahl im Intervall $[-\vartheta, \vartheta]$ ist,
2. $p = \frac{w(x_{trial})}{w(x_i)}$ berechnen,
3. wenn $p \geq 1$, Trial Move akzeptieren und $x_{i+1} = x_{trial}$ setzen,
4. wenn $p < 1$, gleichverteilte Zufallszahl $r \in [0,1]$ erzeugen,
5. wenn $r \leq p$, Trial Move akzeptieren und $x_{i+1} = x_{trial}$ setzen,
6. wenn $r > p$, Trial Move nicht akzeptieren und $x_{i+1} = x_i$ setzen.

Im nächsten Kapitel folgt analog die Vorgehensweise mit angepasster Notation für den mehrdimensionalen Fall, wo Mittelwerte des Typs

$$\langle A \rangle = \frac{\int d\mathbf{r}^N \exp(-\beta U(\mathbf{r}^N)) A(\mathbf{r}^N)}{\int d\mathbf{r}^N \exp(-\beta U(\mathbf{r}^N))} \quad (3.12)$$

bestimmt werden. Das Integral im Nenner ist bereits bekannt als Konfigurationsintegral

$$Z = \int d\mathbf{r}^N \exp(-\beta U(\mathbf{r}^N)). \quad (3.13)$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte, das System in einer Konfiguration um $\mathbf{r}^N$ zu finden, ist

$$\mathcal{N}(\mathbf{r}^N) = \frac{\exp(-\beta U(\mathbf{r}^N))}{Z} \quad (3.14)$$

und die Intervallgrenzen für Trial-Moves sind $[-\Delta r_{max}, +\Delta r_{max}]$.

3.3 Monte Carlo im isotherm-isobaren Ensemble

In diesem Abschnitt wird die Metropolis-Methode für das isotherm-isobare Ensemble, ausgehend vom kanonischen Ensemble, hergeleitet. McDonald [4] führte 1969 die ersten Monte-Carlo-Simulationen eines mittels eines kontinuierlichen Potentials wechselwirkenden Systems im NPT-Ensemble durch.

Der kanonischen Zustandssumme (in leicht abgewandelter Notation)

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int d\mathbf{r}^N \exp(-\beta U(\mathbf{r}^N)) \quad (3.15)$$

entspricht eine Wahrscheinlichkeit

$$\mathcal{N}(\mathbf{r}^N) \propto \exp(-\beta U(\mathbf{r}^N)), \quad (3.16)$$

das System in einer Konfiguration $\mathbf{r}^N$ zu finden.

Im kanonischen Ensemble beläuft sich dann die Metropolis-Methode auf drei Schritte, um von einer alten Konfiguration (a) zu einer neuen (n) zu gelangen, wobei die Moves hierbei *Einzelteilchen-Moves* genannt werden:

1. die momentane potentielle Energie $U(a)$ berechnen,
2. per Zufall ein Teilchen auswählen und verschieben von $\mathbf{r}_i(a)$ zu $\mathbf{r}_i(n) = \mathbf{r}_i(a) + \Delta\mathbf{r}$, wo $\Delta\mathbf{r}$ ein gleichverteilter Zufallsvektor mit Koordinaten aus dem Intervall $[-\Delta r_{max}, +\Delta r_{max}]$ (also einem kleinen Würfel) ist,
3. Move akzeptieren mit Akzeptanzwahrscheinlichkeit

$$Akz(a \rightarrow n) = \min(1, \exp\{-\beta[U(n) - U(a)]\}), \quad (3.17)$$

ansonsten alte Konfiguration beibehalten, d. h. $\mathbf{r}_i(n) = \mathbf{r}_i(a)$.

Im isotherm-isobaren Ensemble ist das Volumen nicht konstant. Daher muss die Methode um sogenannte *Volums-Moves* erweitert werden. Eine andere Weise, die Zustandssumme für das kanonische Ensemble zu schreiben, ist

$$Q(N, V, T) = \frac{V^N}{\Lambda^{3N} N!} \int d\mathbf{s}^N \exp(-\beta U(\mathbf{s}^N; L)) \quad (3.18)$$

für skalierte Koordinaten

$$\mathbf{r}^N = L\mathbf{s}^N \quad (3.19)$$

mit $V = L^3$, wobei über ein Einheitsvolumen fixer Gestalt integriert wird.

Die freie Energie, das thermodynamische Potential des kanonischen Ensembles, kann man in einen Ideal- und einen Exzessteil aufspalten:

$$\begin{aligned} F(N, V, T) &= -k_B T \ln Q \\ &= k_B T \ln \left(\frac{V^N}{\Lambda^{3N} N!} \right) - k_B T \ln \int d\mathbf{s}^N \exp(-\beta U(\mathbf{s}^N; L)) \\ &= F_{id}(N, V, T) + F_{ex}(N, V, T). \end{aligned} \quad (3.20)$$

Man stellt sich nun ein System mit Volumen V_0 und einem fluktuierenden Teilvolumen V vor, wo $V_0 - V$ ein Reservoir an idealen Gasteilchen bildet (schematisch dargestellt in Abb. 3-1).

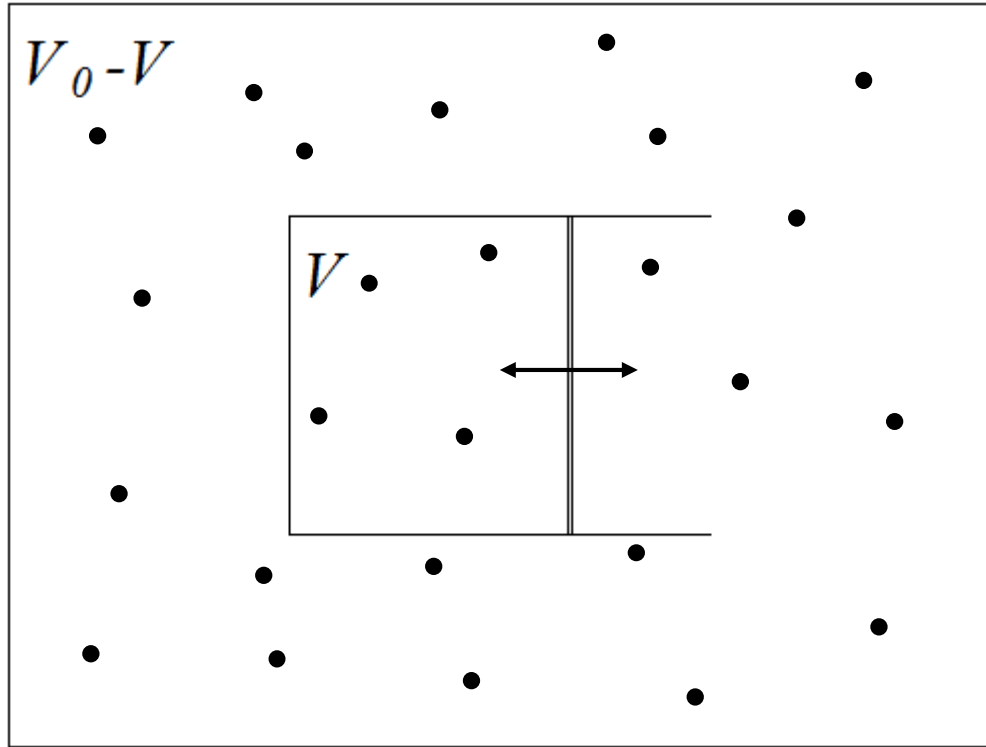


Abbildung 3-1: Volumen V in größerem Volumen V_0 mit beweglicher Trennwand (dargestellt durch Pfeil)

Die gesamte Anzahl an Teilchen in V_0 sei M und in V gleich N . Die Zustandssumme dieses Systems ist dann unter der Annahme, Λ bezeichne die thermische Wellenlänge der Gasteilchen, das Produkt zwischen den Teilsystemen in V (zunächst noch fest) und $V_0 - V$:

$$Q(N, M, V, V_0, T) = \frac{V^N (V_0 - V)^{M-N}}{\Lambda^{3M} N! (M - N)!} \int d\mathbf{s}^{M-N} \int d\mathbf{s}^N \exp(-\beta U(\mathbf{s}^N; L)). \quad (3.21)$$

Das Integral $\int d\mathbf{s}^{M-N}$ ergibt 1. Es folgt für die Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\mathcal{N}(V) = \frac{V^N (V_0 - V)^{M-N} \int d\mathbf{s}^N \exp(-\beta U(\mathbf{s}^N; L))}{\int_0^{V_0} dV' V'^N (V_0 - V')^{M-N} \int d\mathbf{s}^N \exp(-\beta U(\mathbf{s}^N; L'))}. \quad (3.22)$$

Der Übergang ($V_0 \rightarrow \infty, M \rightarrow \infty, \frac{M-N}{V_0} \rightarrow \rho$) macht das große System zu einem Barostaten für das kleine, d. h. Druckschwankungen im kleinen wirken sich nicht auf das große aus. Gl. (3.21) wird dadurch unter Verwendung von

$$(V_0 - V)^{M-N} = V_0^{M-N} \left(1 - \frac{V}{V_0}\right)^{M-N} \rightarrow V_0^{M-N} \exp\left(- (M-N) \frac{V}{V_0}\right) \quad (3.23)$$

und durch Abspaltung der (idealen) kanonischen Zustandssumme des Reservoirs $\frac{V_0^{M-N}}{\Lambda^{3(M-N)}(M-N)!}$ vereinfacht zu

$$Q(N, P, T) = \frac{C}{\Lambda^{3N} N!} \int dV V^N \exp(-\beta PV) \int d\mathbf{s}^N \exp(-\beta U(\mathbf{s}^N; L)), \quad (3.24)$$

wobei $\exp\left(- (M-N) \frac{V}{V_0}\right) \rightarrow \exp(-\beta PV)$ über die ideale Gasgleichung

$$PV_0 = Nk_B T \quad (3.25)$$

gilt und wie in Kapitel 2 der Normierungsfaktor C inkludiert wurde, um $Q(N, P, T)$ dimensionslos zu machen.

Für die Wahl $C = \beta P$ erhält man weiter für Gl. (3.22)

$$\mathcal{N}_{NPT}(V) = \frac{V^N \exp(-\beta PV) \int d\mathbf{s}^N \exp(-\beta U(\mathbf{s}^N; L))}{\int_0^{V_0} dV' V'^N \exp(-\beta PV') \int d\mathbf{s}^N \exp(-\beta U(\mathbf{s}^N; L'))} \quad (3.26)$$

Die Energie des kleinen Systems ist die Gibbs-Energie

$$G(N, P, T) = -k_B T \ln Q(N, P, T). \quad (3.27)$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte, das kleine System in einer bestimmten Konfiguration, ausgedrückt durch die Koordinaten $\mathbf{s}^N$, und bei einem Volumen V zu finden, ist dann

$$\begin{aligned} \mathcal{N}(V; \mathbf{s}^N) &\propto V^N \exp(-\beta PV) \exp(-\beta U(\mathbf{s}^N; L)) \\ &= \exp(-\beta(U(\mathbf{s}^N, V) + PV - N\beta^{-1} \ln V)). \end{aligned} \quad (3.28)$$

Unter Anwendung der Metropolis-Methode auf Gl. (3.28) erhält man für Volumes-Moves von V zu $V' = V + \Delta V$, wo ΔV eine Zufallszahl aus dem Intervall $[-\Delta V_{max}, +\Delta V_{max}]$ ist, die Akzeptanzwahrscheinlichkeit

$$Akz(a \rightarrow n) = \min \left(1, \exp \left\{ -\beta \left[U(\mathbf{s}^N, V') - U(\mathbf{s}^N, V) + P(V' - V) - N\beta^{-1} \ln \left(\frac{V'}{V} \right) \right] \right\} \right). \quad (3.29)$$

Will man den Random Walk stattdessen in $\ln V$ durchführen, wird Gl. (3.24) für die Wahl $C = \beta P$ zu

$$Q(N, P, T) = \frac{\beta P}{\Lambda^{3M} N!} \int d(\ln V) V^{N+1} \exp(-\beta P V) \int d\mathbf{s}^N \exp(-\beta U(\mathbf{s}^N; L)) \quad (3.30)$$

und Gl. (3.28) zu

$$\mathcal{N}(V; \mathbf{s}^N) \propto V^{N+1} \exp(-\beta P V) \exp(-\beta U(\mathbf{s}^N; L)) \quad (3.31)$$

mit einer mathematisch äquivalenten Akzeptanzwahrscheinlichkeit

$$Akz(a \rightarrow n) = \min \left(1, \exp \left\{ -\beta \left[U(\mathbf{s}^N, V') - U(\mathbf{s}^N, V) + P(V' - V) - (N+1)\beta^{-1} \ln \left(\frac{V'}{V} \right) \right] \right\} \right). \quad (3.32)$$

Da Volumes-Moves die Berechnung aller Teilchenwechselwirkungen erfordern, werden sie mit der $1/N$ -fachen Wahrscheinlichkeit eines Teilchen-Moves durchgeführt. Eine Ausnahme bilden LJ-Systeme mit einem Cutoff-Radius gleich $L/2$, hier müssen bloß die gespeicherten anziehenden und abstoßenden Summen skaliert werden und somit können Volumes-Moves häufiger durchgeführt werden. Die Angabe der Dauer einer Monte-Carlo Simulation wird im Übrigen in Passes ($= N$ Moves) gemacht.

Die Wahl $C = N/V$ führt zu einer unterschiedlichen Akzeptanzwahrscheinlichkeit und somit zu anderen Ergebnissen der Methode. Gl. (3.32) wird hier beispielsweise zu

$$Akz(a \rightarrow n) = \min \left(1, \exp \left\{ -\beta \left[U(\mathbf{s}^N, V') - U(\mathbf{s}^N, V) + P(V' - V) - N\beta^{-1} \ln \left(\frac{V'}{V} \right) \right] \right\} \right) \quad (3.33)$$

Ein Ziel dieser Arbeit ist es, die Unterschiede zwischen beiden Varianten zu ergründen.

Einen völlig anderen Ansatz, der direkt auf $C = N/V$ führt, bietet die vergleichsweise neue Shell-Particle-Methode [1] [2] [21], die es auch in einer Molekulardynamikausführung gibt. Sie ist unter periodischen Randbedingungen mathematisch mit den Ergebnissen der obigen Herleitung äquivalent, bietet aber eine andere Interpretation, die ohne die Kolben-Dynamik in Abb. 3-1 auskommt. Ausgegangen wird hier von der Zwangsbedingung, dass genau ein Teilchen sich innerhalb einer der Wände der Simulationsbox bewegt (Abb. 3-2). Demnach wird das Volumen zu einer Funktion der Teilchenkoordinaten und muss nicht mehr unabhängig davon behandelt werden. Die Argumentation für die Richtigkeit der Methode stützt sich dabei auf die Tatsache, dass im Fall eines Systems, das nicht durch physische Wände mit Masse, sondern durch mathematische Konstrukte (wie periodische Randbedingungen) begrenzt wird, von der Zustandssumme redundante Konfigurationen gezählt werden.

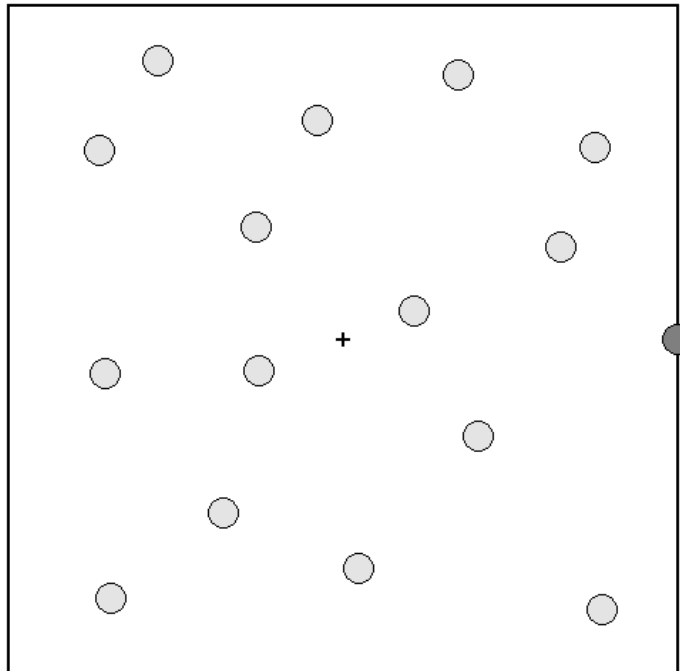


Abbildung 3-2: schematische Darstellung der Shell-Particle-Methode in zwei Dimensionen; das Volumen wird zur Funktion der Position des in einer der Seitenwände sitzenden, dunkelgrauen "Shell-Particles" (Kreuz kennzeichnet Ursprung)

4 Molekulardynamik

Die Methode der Molekulardynamik beschäftigt sich mit dem numerischen Lösen der klassischen Bewegungsgleichungen eines Systems und somit im Gegensatz zur Monte-Carlo-Methode mit der zeitlichen Entwicklung.

Die grundlegendste Form der Beschreibung eines klassischen Systems bietet die Lagrange'sche Bewegungsgleichung

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{q}}_k} \right) - \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{q}_k} \right) = 0. \quad (4.1)$$

Hier sind die $\mathbf{q}_k$ generalisierte Koordinaten und $\mathcal{L}(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}})$ ist die Lagrange-Funktion mit

$$\mathcal{L} = K - U. \quad (4.2)$$

Für kartesische Koordinaten wird die Gleichung zur Newton'schen Bewegungsgleichung

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{f}_i, \quad (4.3)$$

wo m_i die Masse des Teilchens i ist und

$$\mathbf{f}_i = \nabla_{\mathbf{r}_i} \mathcal{L} = -\nabla_{\mathbf{r}_i} U \quad (4.4)$$

die Kraft auf das Teilchen. Der generalisierte Impuls ist

$$\mathbf{p}_k = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{q}}_k}. \quad (4.5)$$

Ausgehend davon liefern eine weitere Möglichkeit der Beschreibung die Hamilton'schen Bewegungsgleichungen

$$\dot{\mathbf{q}}_k = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_k} \quad (4.6)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_k = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{q}_k}, \quad (4.7)$$

wo die Hamiltonfunktion $\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ definiert ist mit

$$\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \sum_k \dot{\mathbf{q}}_k \mathbf{p}_k - \mathcal{L}(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}). \quad (4.8)$$

In kartesischen Koordinaten werden Gleichungen (4.6) und (4.7) zu

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad (4.9)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} U = \mathbf{f}_i. \quad (4.10)$$

Für den Gesamtimpuls des Systems gilt

$$\mathbf{P} = \sum_i \mathbf{p}_i. \quad (4.11)$$

4.1 Integrationsschemata

Entsprechend der endlichen Größe eines Zeitschrittes beim numerischen Integrieren der Bewegungsgleichungen werden die im Folgenden besprochenen Integrationsschemata als Finite-Differenz-Methoden bezeichnet. In der Molekulardynamik ist die Wahl eines Schemas an konkrete Anforderungen gebunden. Es sollte

1. einen möglichst großen Zeitschritt ermöglichen,
2. so nahe wie möglich die exakte Trajektorie reproduzieren,
3. zeitlich reversibel sein und eine gute Energie- und Impulserhaltung vorweisen,
4. einfach zu programmieren sein,
5. wenig Speicher verbrauchen (früher relevanter als heute).

Punkte 1-3 sind hierbei klar hervorzuheben, da sie direkten Einfluss auf die Qualität der Simulation haben. Die Schnelligkeit eines Integrationsschemas ist relativ unwichtig angesichts des viel größeren Rechenaufwands der Kräfteberechnung pro Schritt, daher der Wunsch nach einem großen Zeitschritt zum effizienten Überbrücken großer Simulationszeitspannen. Bezüglich der Punkte 2 und 3 sind einfachere Methoden wie das Verlet-Verfahren zeitlich reversibel und bieten eine hervorragende langzeitige Erhaltung der Energie und des Impulses, komplexe Prädiktor-Korrektor-Verfahren höherer Ordnung reproduzieren bei gleichem Zeitschritt besser die exakte Trajektorie und zeigen eine bessere kurzzeitige Erhaltung genannter Größen, sind aber oft weder zeitlich reversibel noch erhalten sie über längere Zeiträume die Energie [19].

4.1.1 Verlet-Verfahren

Bei der Herleitung dieses Verfahrens zweiter Ordnung geht man von zwei Taylorentwicklungen aus:

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \mathbf{a}(t) + \dots \quad (4.12)$$

$$\mathbf{r}(t - \delta t) = \mathbf{r}(t) - \delta t \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \mathbf{a}(t) - \dots \quad (4.13)$$

mit $\mathbf{v}$ als Geschwindigkeit und $\mathbf{a}$ als Beschleunigung. Addieren der beiden Gleichungen und Umformen führt auf das *Verlet-Verfahren* (Abb. 4-1):

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \delta t) + \delta t^2 \mathbf{a}(t). \quad (4.14)$$

Die Geschwindigkeit ist nicht im Verfahren enthalten und kann mittels Zentralkdifferenz berechnet werden:

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \delta t) - \mathbf{r}(t - \delta t)}{2\delta t}. \quad (4.15)$$

Der Fehler von Gl. (4.14) liegt bei $\mathcal{O}(\delta t^4)$ und von Gl. (4.15) bei $\mathcal{O}(\delta t^2)$.

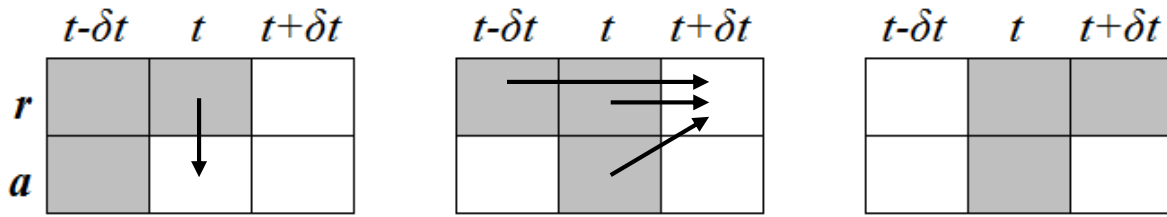


Abbildung 4-1: Schematische Darstellung der Berechnung des nächsten Zeitschritts $t + \delta t$ im Verlet-Verfahren

4.1.2 Prädiktor-Korrektor-Verfahren

Prädiktor-Korrektor-Verfahren versuchen, die Vorteile expliziter (direkt lösbar, nur bedingt stabil) und impliziter (nur iterativ lösbar, stabil) Integrationsverfahren zu kombinieren, indem zunächst ein Schätzwert des Funktionswertes bei $t + \Delta t$ berechnet wird, der dann ein- oder mehrfach korrigiert wird. Sie teilen sich in zwei Schritte,

1. den Prädiktor-Schritt $\mathbf{r}_p(t + \delta t)$ bzw. $\mathbf{v}_p(t + \delta t)$, welcher den Schätzwert für die Position bzw. Geschwindigkeit eines Teilchens zum neuen Zeitpunkt liefert und
2. den Korrektor-Schritt $\mathbf{r}_c(t + \delta t)$ bzw. $\mathbf{v}_c(t + \delta t)$, welcher diesen Wert verbessert.

Sie werden üblicherweise mittels der sogenannten PECE-Strategie in MD-Algorithmen eingebunden:

- P (Predict): $\mathbf{r}_p(t + \delta t)$ ausrechnen
- E (Evaluate): $\dot{\mathbf{r}}(t + \delta t) = \mathbf{f}(t + \delta t, \mathbf{r}_p(t + \delta t))$ evaluieren
- C (Correct): $\mathbf{r}_c(t + \delta t)$ ausrechnen
- E (Evaluate): $\dot{\mathbf{r}}(t + \delta t) = \mathbf{f}(t + \delta t, \mathbf{r}_c(t + \delta t))$ evaluieren

4.1.2.1 Adams-Bashforth/Adams-Moulton

Das AB/AM-Verfahren [22] löst Differentialgleichungen erster Ordnung der Form

$$\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{f}(t, \mathbf{r}). \quad (4.16)$$

Ausgegangen wird von einer Taylorentwicklung beliebiger (hier beispielsweise dritter) Ordnung für $\mathbf{r}(t + \delta t)$:

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \delta t \dot{\mathbf{r}}(t) + \frac{\delta t^2}{2} \ddot{\mathbf{r}}(t) + \frac{\delta t^3}{6} \dddot{\mathbf{r}}(t) + \mathcal{O}(\delta t^4). \quad (4.17)$$

Für $\mathbf{r}(t + \delta t)$ wird dann ein Ansatz gemacht, in dem die schon zu früheren Zeitpunkten bekannten ersten Ableitungen mit unbekannten Koeffizienten vorkommen, welche dann so bestimmt werden, dass sie bis in einer gewissen Ordnung mit der Taylorentwicklung übereinstimmen. Man erhält somit den expliziten Prädiktor-Schritt (Adams-Bashforth-Verfahren):

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_p(t + \delta t) &= \mathbf{r}(t) + \delta t [a_0 \dot{\mathbf{r}}(t) + a_1 \dot{\mathbf{r}}(t - \delta t) + a_2 \dot{\mathbf{r}}(t - 2\delta t)] \\ &= \mathbf{r}(t) \\ &\quad + \delta t \left[a_0 \dot{\mathbf{r}}(t) + a_1 \left(\dot{\mathbf{r}}(t) - \delta t \ddot{\mathbf{r}}(t) + \frac{\delta t^2}{2} \dddot{\mathbf{r}}(t) \right) \right. \\ &\quad \left. + a_2 \left(\dot{\mathbf{r}}(t) - 2\delta t \ddot{\mathbf{r}}(t) + 2\delta t^2 \dddot{\mathbf{r}}(t) \right) \right]. \end{aligned} \quad (4.18)$$

Ein Koeffizientenvergleich liefert die a_i -Werte.

Analog bestimmt man den impliziten Korrektor-Schritt (Adams-Moulton-Verfahren):

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_c(t + \delta t) &= \mathbf{r}(t) + \delta t [b_{-1} \dot{\mathbf{r}}(t) + b_0 \dot{\mathbf{r}}(t - \delta t) + b_1 \dot{\mathbf{r}}(t - 2\delta t)] \\ &= \mathbf{r}(t) \\ &\quad + \delta t \left[b_{-1} \left(\dot{\mathbf{r}}(t) + \delta t \ddot{\mathbf{r}}(t) + \frac{\delta t^2}{2} \dddot{\mathbf{r}}(t) \right) + b_0 \left(\dot{\mathbf{r}}(t) \right) \right. \\ &\quad \left. + b_1 \left(\dot{\mathbf{r}}(t) - \delta t \ddot{\mathbf{r}}(t) + \frac{\delta t^2}{2} \dddot{\mathbf{r}}(t) \right) \right] \end{aligned} \quad (4.19)$$

mit

$$\dot{\mathbf{r}}(t + \delta t) = f(t + \delta t, \mathbf{r}_p(t + \delta t)). \quad (4.20)$$

Tab. 4-1 und 4-2 listen die Koeffizienten bis zur sechsten Ordnung auf.

Tabelle 4-1: Koeffizienten des Adams-Bashforth-Verfahrens

k		$i = 0$	1	2	3	4	5
1	a_i	1					
2	$2a_i$	3	-1				
3	$12a_i$	23	-16	5			
4	$24a_i$	55	-59	37	-9		
5	$720a_i$	1901	-2774	2616	-1274	251	
6	$1440a_i$	4277	-7923	9928	-7298	2877	-475

Tabelle 4-2: Koeffizienten des Adams-Moulton Verfahrens

k		$i = 0$	1	2	3	4	5
1	b_i	1					
2	$2b_i$	1	1				
3	$12b_i$	5	8	-1			
4	$24b_i$	9	19	-5	1		
5	$720b_i$	251	646	-264	106	-19	
6	$1440b_i$	475	1427	-798	482	-173	27

4.1.2.2 Gear

Das Gear-Prädiktor-Korrektor-Verfahren löst Differentialgleichungen erster Ordnung der Form

$$\dot{\mathbf{r}} = f(t, \mathbf{r}) \quad (4.21)$$

und zweiter Ordnung der Formen

$$\ddot{\mathbf{r}} = f(t, \mathbf{r}) \quad (4.22)$$

und

$$\ddot{\mathbf{r}} = f(t, \mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}}). \quad (4.23)$$

Im Unterschied zum AB/AM-Verfahren werden nicht die ersten Ableitungen zu früheren Zeitpunkten des momentanen Werts $\mathbf{r}_0$ verwendet, sondern höhere Ableitungen der Form $\mathbf{r}_1 = \delta t(d\mathbf{r}_0/dt)$, $\mathbf{r}_2 = \frac{1}{2}\delta t^2(d^2\mathbf{r}_0/dt^2)$, $\mathbf{r}_3 = \frac{1}{6}\delta t^3(d^3\mathbf{r}_0/dt^3)$, etc.

Der Prädiktor-Schritt sieht am Beispiel des Verfahrens vierter Ordnung folgendermaßen aus:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{r}_0^p(t + \delta t) \\ \mathbf{r}_1^p(t + \delta t) \\ \mathbf{r}_2^p(t + \delta t) \\ \mathbf{r}_3^p(t + \delta t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 2 & 3 \\ 0 & 0 & 1 & 3 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{r}_0(t) \\ \mathbf{r}_1(t) \\ \mathbf{r}_2(t) \\ \mathbf{r}_3(t) \end{pmatrix}. \quad (4.24)$$

Hier (und analog bei niedrigeren/höheren Ordnungen) ist die Matrix die Pascal'sche Dreiecksmatrix. Der Korrektor ist

$$\begin{pmatrix} \mathbf{r}_0^c(t + \delta t) \\ \mathbf{r}_1^c(t + \delta t) \\ \mathbf{r}_2^c(t + \delta t) \\ \mathbf{r}_3^c(t + \delta t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{r}_0^p(t + \delta t) \\ \mathbf{r}_1^p(t + \delta t) \\ \mathbf{r}_2^p(t + \delta t) \\ \mathbf{r}_3^p(t + \delta t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} \Delta \mathbf{r} \quad (4.25)$$

mit Koeffizienten c_i . Im Fall einer Differentialgleichung 1. Ordnung werden diese Tab. 4-3 entnommen und es gilt

$$\Delta \mathbf{r} = \mathbf{r}_1^C - \mathbf{r}_1^P, \quad (4.26)$$

wobei man $\mathbf{r}_1^P$ aus Gl. (4.24) und $\mathbf{r}_1^C$ aus der Bewegungsgleichung durch Einsetzen von $\mathbf{r}_0^P$ erhält. Für eine Gleichung 2. Ordnung nimmt man die Koeffizienten aus Tab. 4-4 und verwendet analog zu Gl. (4.26)

$$\Delta \mathbf{r} = \mathbf{r}_2^C - \mathbf{r}_2^P. \quad (4.27)$$

Tabelle 4-3: Gear-Koeffizienten für Differentialgleichungen erster Ordnung

Werte	c_0	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5
3	5/12	1	1/2			
4	3/8	1	3/4	1/6		
5	251/720	1	11/12	1/3	1/24	
6	95/288	1	25/24	35/72	5/48	1/120

Tabelle 4-4: Gear-Koeffizienten für Differentialgleichungen zweiter Ordnung; im Fall einer Form wie Gl. (4.23) muss c_0 beim Verfahren 5. Ordnung durch 19/90 und beim Verfahren 6. Ordnung durch 3/16 ersetzt werden, wobei letzterer Wert manchmal für bessere Ergebnisse in allen Fällen verwendet wird [23]

Werte	c_0	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5
3	0	1	1			
4	1/6	5/6	1	1/3		
5	19/120	3/4	1	1/2	1/12	
6	3/20	251/360	1	11/18	1/6	1/60

4.2 Molekulardynamik im isotherm-isobaren Ensemble

Molekulardynamik wird normalerweise im mikrokanonischen Ensemble durchgeführt, da die Bewegungsgleichungen eines Systems direkt übernommen werden können. Um Simulationen im isotherm-isobaren Ensemble durchführen zu können, sind viele Ansätze vorgeschlagen worden: einerseits solche, in denen die instantane kinetische Energie oder der instantane Druck durch Zwangsbedingungen exakt konstant gehalten werden, andererseits solche, in denen sie um den gewünschten Mittelwert fluktuieren dürfen. In jedem Fall werden aber die Bewegungsgleichungen gestört.

4.2.1 Evans-Morriss

Das erstmals 1983 vorgestellte Verfahren von Evans und Morriss [24] [25] [6] simuliert eigentlich ein isokinetisch-isobares Ensemble. Mittels Gauß'scher Zwangsbedingungen werden die momentane kinetische Energie bzw. der momentane Druck (möglichst) konstant gehalten (*Gauß-Thermostat* bzw. *-Barostat*), das Volumen fluktuiert.

Die Herleitung startet mit einer modifizierten Hamiltonfunktion

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \dot{\epsilon} \sum_i \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{p}_i \quad (4.28)$$

mit der *Ausdehnungsrate* $\dot{\epsilon}$ und der Hamiltonfunktion

$$\mathcal{H}_0 = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + U \quad (4.29)$$

eines N-Teilchensystems im Gleichgewicht (NPT-Ensemble, zunächst noch ohne Thermostat und Barostat), das über ein zeitlich konstantes Potential $U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ wechselwirkt. Die entsprechenden Bewegungsgleichungen sind

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m} + \dot{\epsilon} \mathbf{r}_i \quad (4.30)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{F}_i - \dot{\epsilon} \mathbf{p}_i \quad (4.31)$$

Als nächstes betrachtet man ein „kaltes“ System mit $\mathbf{p}_i = 0$ für alle i in einem nicht wechselwirkenden Zustand mit $U = 0$. Gleichungen (4.30) und (4.31) reduzieren sich dann zu

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \dot{\epsilon} \mathbf{r}_i, \quad (4.32)$$

was abhängig vom Vorzeichen von $\dot{\epsilon}$ eine uniforme Ausdehnung oder Kontraktion des Systems beschreibt. Da dieser Vorgang isotrop ist, gilt für ein System im kubischen Volumen V

$$\dot{V} = 3V\dot{\epsilon}. \quad (4.33)$$

Folglich sind in Gl. (4.30) $\mathbf{p}_i$ als Pekuliarimpuls des Teilchens i und $\dot{\mathbf{q}}_i$ als „Strömungsgeschwindigkeit“ an dessen Ort zu verstehen.

Zurück zum Fall eines „warmen“ ($\mathbf{p}_i \neq 0$) und interagierenden ($U \neq 0$) Systems – für die Momentanwerte soll nun gelten:

$$3PV = \sum_i \left(\frac{p_i^2}{m} + \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \right). \quad (4.34)$$

$$\frac{3}{2} N k_B T = \sum_i \frac{p_i^2}{2m}. \quad (4.35)$$

Gl. (4.34) ergibt sich für die durch einen Barostaten im System dissipierte Energie

$$\begin{aligned} \frac{d\mathcal{H}_0}{dt} &= \sum_i \left(\frac{\partial \mathcal{H}_0}{\partial \mathbf{r}_i} \dot{\mathbf{r}}_i + \frac{\partial \mathcal{H}_0}{\partial \mathbf{p}_i} \dot{\mathbf{p}}_i \right) = \sum_i \left(-\mathbf{F}_i \left(\frac{\mathbf{p}_i}{m} + \dot{\epsilon} \mathbf{r}_i \right) + \frac{\mathbf{p}_i}{m} (\mathbf{F}_i - \dot{\epsilon} \mathbf{p}_i) \right) \\ &= -\dot{\epsilon} \sum_i \left(\frac{p_i^2}{m_i} + \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \right), \end{aligned} \quad (4.36)$$

wenn man diese mit der Leistung des Barostaten, $-3PV\dot{\epsilon}$, gleichsetzt. Gl. (4.35) folgt aus der Forderung nach fixer kinetischer Energie (Thermostat). Die Bewegungsgleichungen werden entsprechend erweitert zu

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m} + \dot{\epsilon} \mathbf{r}_i, \quad (4.37)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{F}_i - \dot{\epsilon} \mathbf{p}_i - \alpha \mathbf{p}_i \quad (4.38)$$

und es gelten folglich die Zwangsbedingungen für den Druck

$$\dot{P}(t) = 0 \quad (4.39)$$

und für die Temperatur

$$\sum_i \mathbf{p}_i \cdot \dot{\mathbf{p}}_i = 0. \quad (4.40)$$

Aus Gl. (4.38) erhält man durch Nullsetzen der Ableitung der kinetischen Energie

$$\alpha = -\dot{\epsilon} + \frac{\sum_i \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{p}_i}{\sum_i p_i^2}. \quad (4.41)$$

Differenzieren des Produkts PV in Gl. (4.34) führt auf

$$3\dot{P}V + 3P\dot{V} = \sum_i \left(\frac{2}{m} \dot{\mathbf{p}}_i \cdot \mathbf{p}_i + \dot{\mathbf{r}}_i \cdot \mathbf{F}_i + \mathbf{r}_i \cdot \frac{\partial \mathbf{F}_i}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \dot{\mathbf{r}}_i + \sum_{j \neq i} \mathbf{r}_i \cdot \frac{\partial \mathbf{F}_i}{\partial \mathbf{r}_j} \cdot \dot{\mathbf{r}}_j \right). \quad (4.42)$$

Hier ist der erste Term auf der linken Seite gleich Null, weil der Druck konstant ist und der erste Term auf der rechten Seite ebenfalls, weil die kinetische Energie konstant gehalten wird.

Einsetzen der Bewegungsgleichungen für $\dot{\mathbf{r}}_i$ und $\dot{V}$ ergibt für die Ausdehnungsrate

$$\dot{\epsilon} = - \frac{\frac{1}{2m} \sum_{i \neq j} \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{p}_{ij} \left(u''_{ij} + \frac{u'_{ij}}{r_{ij}} \right)}{\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} r_{ij}^2 \left(u''_{ij} + \frac{u'_{ij}}{r_{ij}} \right) + 9PV}. \quad (4.43)$$

wobei sphärisch-symmetrische Teilchen identischer Masse angenommen werden, die über ein Paarpotential $u(\mathbf{r})$ wechselwirken, u' und u'' die ersten beiden Ableitungen von u sind, $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$, $\mathbf{p}_{ij} = \mathbf{p}_j - \mathbf{p}_i$ sind und gilt:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} u_{ij}. \quad (4.44)$$

Im Fall eines abgeschnittenen Potentials wie des LJ-Potentials ist im Algorithmus die Beachtung von Hintergrundkorrekturtermen notwendig [24].

Ein Nachteil der Evans-Morriss-Methode ist die numerische Drift der kinetischen Energie und des Drucks, da pro Schritt immer nur die erste Ableitung der kinetischen Energie Null gesetzt wird. Abhängig vom Integrationsschema ist diese Drift mehr oder weniger stark. Als Gegenmittel kann man regelmäßig die Impulse aller Teilchen und das Volumen skalieren. Ersteres wird durch Neuberechnung aus der eingestellten Temperatur realisiert. Letzteres erreicht man z. B. durch Lösen nach dem Volumen mittels Bisektion von Gl. (2.47), in der der Mittelwert des Virials W durch seinen momentanen, über die Teilchenkoordinaten von V abhängigen, Wert ersetzt wurde:

$$PV = Nk_B T + W. \quad (4.45)$$

Daraus resultiert aber eine beträchtliche Einschränkung, wie sich in den für diese Arbeit durchgeführten Simulationen zeigte: der Evans-Morriss-Algorithmus ist (vor allem bei niedrigen Drücken und Teilchenzahlen) inkompatibel mit in Relation zur Simulationsboxgröße sehr kurzreichweitigen Potentialen wie dem in dieser Arbeit untersuchten WCA-Potential. In so einem Fall kann nämlich das momentane Virial aufgrund der fehlenden rein repulsiven Wechselwirkungen zwischen fast allen Teilchen in gewissen Konfigurationen sehr klein oder sogar Null werden, worauf das aus Gl. (4.45) errechnete Volumen schlimmstenfalls direkt aus der idealen Gasgleichung

$$PV = Nk_B T \quad (4.46)$$

folgen würde und im Typischen dann etwa eine Größenordnung unter seinem Mittelwert liegen würde. Die Folge für die Simulation sind dann wegen des Fehlens des Virialbeitrags immer falschere Momentanwerte der makroskopischen Größen aufgrund falscher Skalierung.

4.2.2 Nosé-Hoover

Beim Nosé-Hoover-Verfahren [26] [27] [5] von 1985 werden ein Thermostat und ein Barostat verwendet, die abhängig von einstellbaren *Relaxationszeiten* verzögert wirken. Im Gegensatz zum Evans-Morriss-Verfahren, wo die instantane kinetische Energie und der instantane Druck exakt fixiert werden, fluktuieren dadurch die Temperatur und der Druck um vorgegebene Mittelwerte und es wird ein isotherm-isobares Ensemble simuliert.

Im Algorithmus werden *skalierte Koordinaten*

$$\mathbf{r}_i = V^{\frac{1}{3}} \mathbf{s}_i \quad (4.47)$$

mit

$$\dot{\mathbf{s}}_i = \frac{1}{V^{\frac{1}{3}} m_i} \mathbf{p}_i \quad (4.48)$$

verwendet. Die $\mathbf{s}_i$ sind nun Koordinaten in einem Einheitsvolumen. In Volumensänderungen geht die *Ausdehnungsrate* $\dot{\zeta}$ ein. Sowohl die Koordinaten und Impulse, als auch das Volumen, die Ausdehnungsrate und der *Thermostat-Reibungskoeffizient* ξ , der dem α von Evans-Morriss entspricht, gehorchen jetzt Bewegungsgleichungen:

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{1}{3} \frac{V^{\frac{1}{3}}}{V} \dot{V} \mathbf{s}_i + V^{\frac{1}{3}} \dot{\mathbf{s}}_i = \dot{\zeta} \mathbf{r}_i + \frac{1}{m_i} \mathbf{p}_i \quad (4.49)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{F}_i - (\dot{\zeta} + \xi) \mathbf{p}_i \quad (4.50)$$

$$\frac{dV}{dt} = 3\dot{\zeta}V \quad (4.51)$$

$$\frac{d\dot{\zeta}}{dt} = \frac{V\Delta P}{k_B T \tau_V^2} \quad (4.52)$$

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{\Delta K}{K_0 \tau_T^2}, \quad (4.53)$$

wobei

$$\Delta P = \frac{1}{3V} \left(\sum_i \frac{p_i^2}{m_i} + \sum_i \mathbf{r}_i \mathbf{F}_i \right) - P_0 \quad (4.54)$$

mit P_0 als dem eingestellten Soll-Mittelwert für den Druck und

$$\Delta K = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} - K_0 \quad (4.55)$$

mit

$$K_0 = \frac{3}{2} N k_B T \quad (4.56)$$

als Soll-Mittelwert für die kinetische Energie gelten.

Weiters bezeichnen τ_T die Relaxationszeit für den Thermostaten und τ_V jene für den Barostaten, wobei $\tau_T \rightarrow 0$ zu isokinetischen Gleichungen führt.

Ein „Schönheitsfehler“ der Nosé-Hoover-Methode ist der Faktor V^{N-1} (entspricht bei periodischen Randbedingungen N/V als Normierungsfaktor im Monte-Carlo-Verfahren [2]) anstatt V^N (entspricht βp als Normierungsfaktor) in der Wahrscheinlichkeitsdichte der von den obigen Bewegungsgleichungen erzeugten stationären Verteilung [28] [29]:

$$f(x, p, V, \xi, \dot{\zeta}) = V^{N-1} \exp \left(-\frac{1}{k_B T} (E + P_0 V) - \frac{3}{2} (\tau_T \xi)^2 - \frac{3}{2} (\tau_V \dot{\zeta})^2 \right) \quad (4.57)$$

Das ältere Verfahren von Andersen [30] erzeugt zwar die „korrekte“ Verteilung [31], hat aber das Problem unphysikalischer Änderungen in den Teilchentrajektorien [32] und wird deshalb in dieser Arbeit nicht getestet.

Wie jedoch in Unterkapitel 3.3 besprochen ist bislang ohnehin nicht klar, welcher Faktor „korrekter“ ist bzw. die korrekteren Ergebnisse liefert.

5 Durchführung

Insgesamt wurden sieben Verfahren bzw. Varianten zur Durchführung von Simulationen im NPT-Ensemble getestet. Dazu zählen das McDonald-MC-Verfahren mit βp bzw. N/V als Normierungsfaktor der Wahrscheinlichkeitsdichte der Mikrozustände, das Nosé-Hoover-MD-Verfahren mit Verlet-Integrationsschema und das Evans-Morriss-MD-Verfahren mit AB/AM- bzw. Gear-Prädiktor-Korrektor-Integrationsschema. Für Nosé-Hoover wurde Verlet gewählt, weil das Verfahren in dieser Kombination von Hoover vorgestellt wurde [5]. Ebenso verhielt es sich für die Wahl Evans-Morriss samt Gear [24]. Da bei diesem Verfahren jedoch die numerische Drift der fixierten Größen (instantaner Druck und instantane Temperatur) berücksichtigt werden muss, was in entsprechenden Abständen regelmäßiges Skalieren auf die Sollwerte erfordert, war es von Interesse, die Größe dieser Drift bei Gear und AB/AM zu vergleichen und somit das in dieser Hinsicht geeignetere Integrationsschema zu finden. Ebenfalls wichtig beim Vergleich der MD-Verfahren ist die Frage des höchstmöglichen Zeitschritts beim jeweiligen Zustand. Tab. 5-1 listet alle Varianten samt in weiterer Folge verwendeter Bezeichnung auf (das Skalieren bei MDEGS und MDEAS wird im nächsten Unterkapitel erklärt):

Tabelle 5-1: getestete Verfahren/Varianten

MCB	McDonald-Monte-Carlo βp als Normierungsfaktor
MCV	McDonald-Monte-Carlo N/V als Normierungsfaktor
MDH	Nosé-Hoover-Molekulardynamik Verlet-Integration
MDEA	Evans-Morriss-Molekulardynamik AB/AM-Prädiktor-Korrektor 4. Ordnung kein Skalieren
MDEG	Evans-Morriss-Molekulardynamik Gear-Prädiktor-Korrektor 5. Ordnung kein Skalieren
MDEAS	Evans-Morriss-Molekulardynamik AB/AM-Prädiktor-Korrektor 4. Ordnung Skalieren
MDEGS	Evans-Morriss-Molekulardynamik Gear-Prädiktor-Korrektor 5. Ordnung Skalieren

Es wurden WCA-Simulationen unter periodischen Randbedingungen bei verschiedenen Drücken/Temperaturen entlang der Phasengrenze zwischen fluid und fest (die einzige im WCA-Phasendiagramm [15] [33] – es gibt keine Unterteilung in gasförmig und flüssig) durchgeführt, was je nach Startgitter der Simulation entweder zu fluiden oder festen Phasen führte. Die entsprechenden thermodynamischen Parameter dazu wurden der Arbeit von Ahmed und Sados [34] entnommen und sollen zugleich als grobe (weil gerundete) Referenz dienen. Es wurden Zustände mit niedrigen Werten für Temperatur und Druck (geringe kinetische Energie und schwache Wechselwirkung zwischen Teilchen) bis hin zu hohen Werten untersucht (hohe Energie, starke Wechselwirkung).

Die Teilchenzahl betrug 32, 108 oder 256. Die Motivation, verschiedene Teilchenzahlen zu untersuchen, beruht auf der N -Abhängigkeit der Verfahren, die sich im von der Teilchenzahl abhängigen Konvergenzverhalten der Mittelwerte hin zu einem Grenzwert im thermodynamischen Limes und in den Paarverteilungs- und Geschwindigkeitskorrelationsfunktionen widerspiegelt. Dementsprechend ist besonders der Vergleich zwischen den beiden MC-Varianten unter diesem Aspekt von großem Interesse, da sie sich nur geringfügig durch verschiedene Normierungsfaktoren unterscheiden.

Als Zufallszahlengenerator bei den Monte-Carlo-Simulationen kam der Mersenne Twister [35] zum Einsatz.

Dieses Kapitel beleuchtet in weiterer Folge den Ablauf einer typischen Simulation, die systematische Vorgehensweise beim Einstellen der notwendigen, von Verfahren zu Verfahren verschiedenen Simulationsparameter mittels Testsimulationen sowie die korrekte Interpretation der Simulationsergebnisse. Im nächsten Kapitel folgen die Resultate der entscheidenden finalen Simulationsdurchläufe samt Diskussion und Schlussfolgerungen.

5.1 Ablauf

Ein Simulationsdurchlauf unterteilt sich in drei Abschnitte: die Initialisierung, die Aufwärmphase und die Produktionsphase.

5.1.1 Initialisierung

Zunächst müssen die mikroskopischen Parameter wie die Teilchenpositionen und gegebenenfalls -impulse *initialisiert* werden. Die Wahl der Geometrie der Konfiguration ist dabei kritisch: Abb. 5-1 und 5-2 zeigen das Gitter für die feste und fluide Phase samt entsprechendem C-Code. Um das kubisch flächenzentrierte Gitter im ersten Fall für ein Würfelvolumen komplett aufzufüllen, sind nur Teilchenzahlen zulässig, die $2N = M^3$ erfüllen, wobei M eine ganze Zahl ist. Die Wahl des unvollständigen kubisch primitiven Gitters im letzteren Fall ist rein pragmatisch, um genügend Unordnung zu schaffen, ohne dass Teilchen zu nahe aneinander geraten.

```
c = cbrt(V);
m = cbrt(2 * N);
i = 0;
for (ix = 0; ix < m; ix++) {
  for (iy = 0; iy < m; iy++) {
    for (iz = 0; iz < m; iz++) {
      if ((ix + iy + iz) % 2 == 0) {
        x[i] = c * ((ix + 0.5) / m - 0.5);
        y[i] = c * ((iy + 0.5) / m - 0.5);
        z[i] = c * ((iz + 0.5) / m - 0.5);
        i++;
      }
    }
  }
}
```

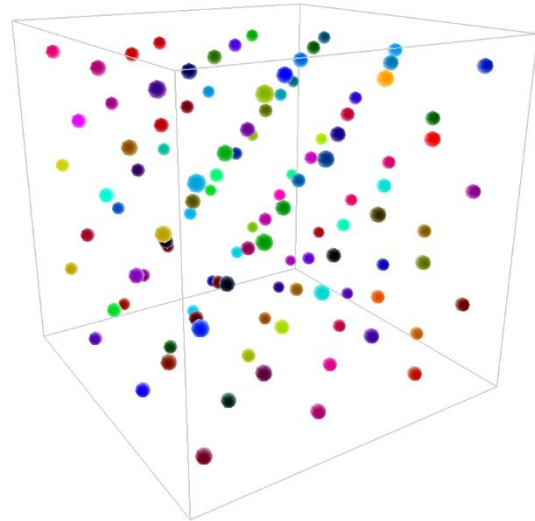


Abbildung 5-1: kubisch flächenzentriertes Gitter für die feste Phase ($N = 108$)

```
c = cbrt(V);
m = ceil(cbrt(N));
i = 0;
for (ix = 0; ix < m; ix++) {
  for (iy = 0; iy < m; iy++) {
    for (iz = 0; iz < m; iz++) {
      x[i] = c * ((0.5 + ix) / m - 0.5);
      y[i] = c * ((0.5 + iy) / m - 0.5);
      z[i] = c * ((0.5 + iz) / m - 0.5);
      i++;
      if (i == N)
        goto done;
    }
  }
}
done:
```

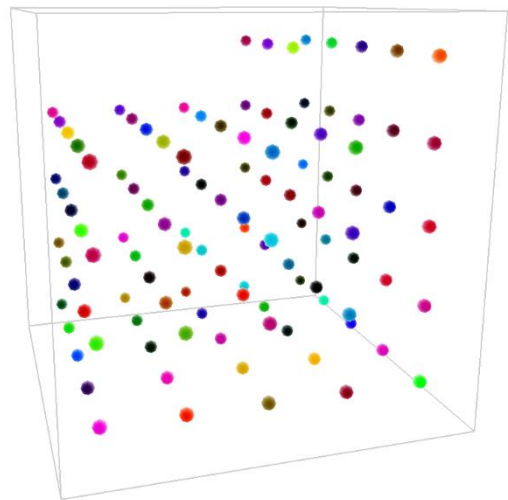


Abbildung 5-2: kubisch primitives Gitter für die fluide Phase ($N = 108$)

Bezüglich der Impulse bzw. Geschwindigkeiten ist es wichtig, den Gesamtimpuls bzw. die Gesamtgeschwindigkeit des Systems und damit den Beitrag zur kinetischen Energie Null zu setzen.

Eine etwas unangenehme Eigenschaft des MDH-Verfahrens ist seine Empfindlichkeit auf die Startkonfiguration. Für die fluide Phase muss die Dichte für diesen Algorithmus in der Regel niedriger als der tatsächlich erwartete Wert eingestellt werden, z. B. 1.5 statt 1.924. Eine Erklärung dafür liefert die Arbeit von Feller, Zhang, Paster et al. [36], wo eine durch ungünstige Initialisierung übermäßige Fluktuation im Volumen festgestellt wurde, die hier ebenfalls auftrat. Eine weitere Lösung bieten sogenannte Nosé-Hoover-Ketten [37], wo mehrere Thermostate bzw. Barostate zusammengeschaltet werden.

5.1.2 Aufwärmphase

Nach der Initialisierung wird in der *Equilibrierungs-* bzw. *Aufwärmphase* für eine vorgeschriebene Anzahl von Schritten der jeweilige Algorithmus durchlaufen, bis sich das System im thermodynamischen Gleichgewicht befindet bzw. Mittelwerte aufhören zu driften. Abhängig von der Messanordnung (Kombination aus thermodynamischem Zustand und Verfahren) variiert die Dauer, i. A. werden ein paar tausend Schritte (Zeitschritte bei MD, Passes bei MC) gemacht. Ein Trick zum Verkürzen der Equilibrierungsdauer ist z. B. beim Schmelzen eines Gitters das Erhöhen der Temperatur, danach müsste man aber wieder vorsichtig abkühlen. Abb. 5-3 und 5-4 zeigen typische Gleichgewichtszustände.

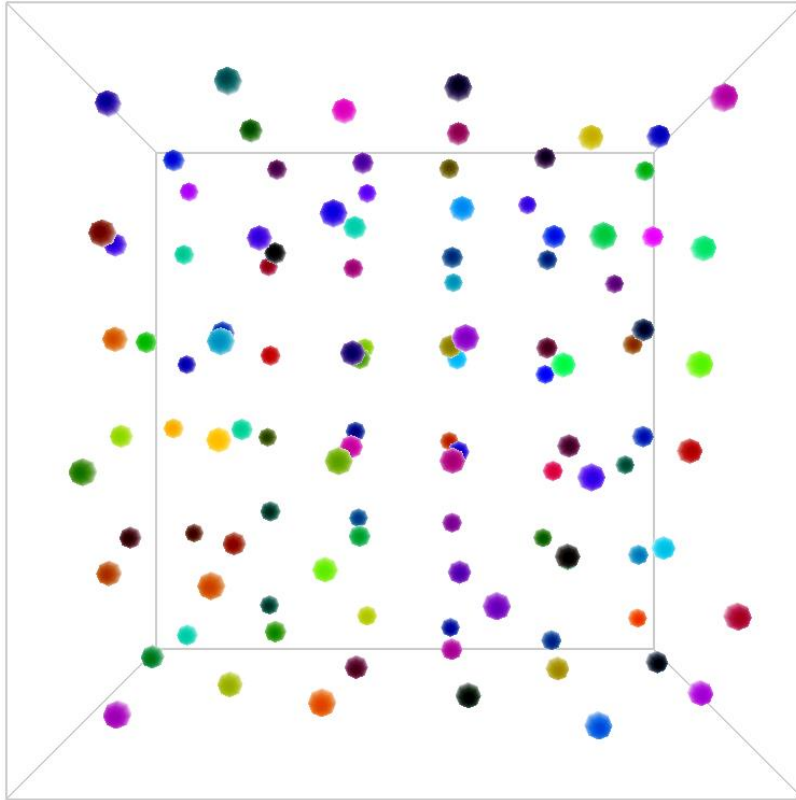


Abbildung 5-3: feste Phase nach Equilibrierung ($N = 108$)

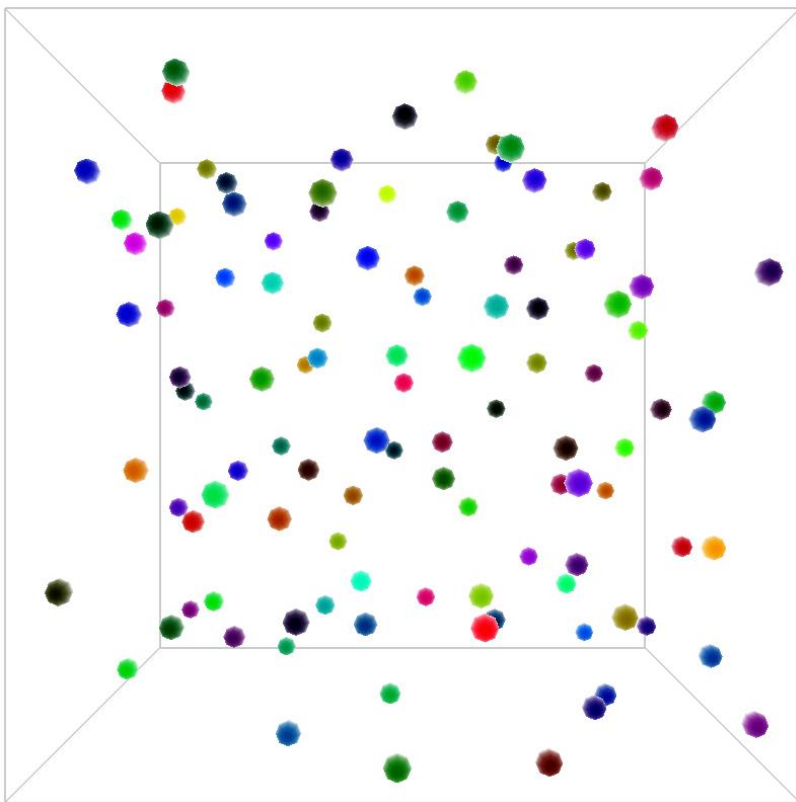


Abbildung 5-4: fluide Phase nach Equilibrierung ($N = 108$)

Während der Equilibrierungsphase müssen zudem bei den MDE-Verfahren nach jedem Schritt das instantane Volumen und die instantane kinetische Energie auf den jeweiligen Sollwert skaliert werden. Das ist nötig, weil das System hier eine vergleichsweise schnelle Veränderung durchläuft und die Bisektionsmethode zum Finden des Volumen-Sollwerts auf zu große instantane Abweichungen von diesem anfällig ist und dann fehlschlägt.

5.1.3 Produktionsphase

Die *Produktionsphase* eines Durchlaufs besteht im Aufnehmen der Mittelwerte der makroskopischen Größen und unter anderem der Berechnung der Paarverteilungssfunktion sowie der Geschwindigkeitskorrelationsfunktion. Die Messung teilt sich dabei in mehrere aufeinanderfolgende Blöcke (siehe Appendix A), die als statistisch voneinander unabhängig angesehen werden, um zu Fehlerabschätzungen für die Mittelwerte zu kommen. Um Rechenzeit zu sparen, werden sowohl bei MC als auch MD instantane Werte der thermodynamischen Größen nicht zu jedem Zeitschritt, sondern in bestimmten Intervallen in die Berechnung der Mittelwerte aufgenommen, da zu knapp beieinander liegende Konfigurationen statistisch zu stark korreliert sind. Dasselbe gilt für die Geschwindigkeitskorrelationsfunktion bei den MD-Verfahren: Zwischen allen aufgenommenen Werten liegt eine Anzahl von Zeitschritten, sodass die maximale Zeitdifferenz, für die $C(t)$ berechnet wird, dem Produkt dieser Intervalllänge mit der Anzahl der aufzunehmenden Punkte auf der Zeitachse des Histogramms von $C(t)$ gleicht.

Das „Skalieren“ beim MDEAS- bzw. MDEGS-Algorithmus in Tab. 5-1 bezieht sich auf das Skalieren pro Block während der Produktionsphase.

5.2 Reduzierte Einheiten

Im Simulationsprogramm werden aus praktischen Gründen reduzierte Einheiten verwendet. Erstens führt das zu simpleren (und schnelleren) Algorithmen, weil Faktoren weggelassen werden können, zweitens bewegen sie sich in einem möglicherweise binär besser darstellbaren Bereich bezüglich der Größenordnung (früher wichtiger als heute) und drittens ist es bei einfachen Modellen Konvention [38], was den Vergleich mit der Literatur erleichtert:

$$\rho^* = \sigma^3 \rho \quad (5.1)$$

$$T^* = \frac{k_B}{\varepsilon} T \quad (5.2)$$

$$E^* = \frac{1}{\varepsilon} E \quad (5.3)$$

$$P^* = \frac{\sigma^3}{\varepsilon} P \quad (5.4)$$

$$t^* = \left(\frac{\varepsilon}{m\sigma^2} \right)^{\frac{1}{2}} t \quad (5.5)$$

$$\boldsymbol{f}^* = \frac{\sigma}{\varepsilon} \boldsymbol{f} \quad (5.6)$$

etc.

Die Sterne zum Kennzeichnen der reduzierten Variablen werden in weiterer Folge weggelassen.

5.3 Simulationsparameter

Das zum Testen der Algorithmen geschriebene Programm bietet eine Vielzahl von teilweise Algorithmus-spezifischen Parametern (Tab. 5-2 bis 5-5). Die Bezeichnung „Schritte“ bezieht sich im Fall von MC auf Passes und im Fall von MD auf Zeitschritte.

Tabelle 5-2: allgemeine Parameter

N	Teilchenzahl
P	Druck
T	Temperatur
$lattice$	Ja = kubisch flächenzentriertes Gitter für feste Phase Nein = primitives Gitter für fluide Phase
$ntask$	Anzahl der Schritte zwischen dem Aufnehmen der instantanen Werte der Ausgabegrößen in die Berechnung der Mittelwerte
dr	Auflösung des Histogramms der Paarverteilungsfunktion auf der r -Achse
$nteq$	Anzahl der Schritte der Equilibrierungsphase
$ntbn$	Anzahl der Blöcke
$ntbs$	Anzahl der Schritte pro Block

Tabelle 5-3: MC-spezifische Parameter

$mcrho$	Dichte bei der Initialisierung des McDonald-Verfahrens
$disp$	Größe eines Teilchen-Moves bzw. des Intervalls $[-\Delta r_{max}, \Delta r_{max}]$ aus Kap. 3.2
$dlnv$	Größe eines Volums-Moves bzw. des Intervalls $[-\Delta V_{max}, \Delta V_{max}]$ aus Kap. 3.2

Tabelle 5-4: MD-spezifische Parameter

dt	Länge des Zeitschritts
$ntcsk$	Anzahl der Schritte zwischen dem Aufnehmen von Werten in die Berechnung von $C(t)$
$ncor$	Anzahl der aufzunehmenden Werte auf der Zeitachse des Histogramms von $C(t)$, wobei für die maximale Zeitdifferenz gilt: $\Delta t = ncor \cdot ntcsk$

Tabelle 5-5: MDH-spezifische Parameter

$mdhrho$	Dichte bei der Initialisierung des Nosé-Hoover-Verfahrens
tT	Relaxationszeit τ_T des Thermostaten aus Kapitel 4.2.2
tV	Relaxationszeit τ_V des Barostaten aus Kapitel 4.2.2

5.4 Ausgabe

Die nachfolgenden Größen werden vom Programm ausgegeben (Tab. 5-6 bis 5-8). Mittelwerte werden samt Standardfehler (siehe Appendix A) angegeben.

Tabelle 5-6: allgemeine Ausgabegrößen

$\langle \rho \rangle$	Dichte
$\langle V \rangle / N$	Volumen pro Teilchen
$\langle U \rangle / N$	potentielle Energie pro Teilchen
C_P	Wärmekapazität
χ_T	isotherme Kompressibilität

Tabelle 5-7: MC-spezifische Ausgabegrößen

$accrp$	Akzeptanzverhältnis für Teilchen-Moves
$accrv$	Akzeptanzverhältnis für Volums-Moves

Tabelle 5-8: MD-spezifische Ausgabegrößen

$\langle P \rangle$	Druck
$\langle T \rangle$	Temperatur
$\langle K \rangle / N$	kinetische Energie pro Teilchen

Die in dieser Arbeit gewählte Simulationsdauer ist zu klein, um vernünftige Fehler von C_P und χ_T zu berechnen, da diese als Fluktuationen im Gegensatz zu den Fehlern der anderen thermodynamischen Größen viel langsamer gegen Null gehen.

5.5 Einstellen der Simulationsparameter

Aufgrund der relativ komplexen Zusammenhänge zwischen den Parametern wurde zum effizienten Einstellen eine bestimmte Reihenfolge berücksichtigt:

1. $N, P, T, lattice, ntask, ntcsk, ncor, dr, ntbn, ntbs, mcrho$

Gewisse Parameter waren unabhängig von der jeweiligen Messanordnung fixiert:

- $ntask = 20$ erweist sich als guter Kompromiss zwischen Genauigkeit und Rechenaufwand im Bestimmen der Mittelwerte,
- $dr = 0.01$ gewährleistet etwa 200 Punkte pro „Wellenlänge“ der Paarverteilungsfunktion,
- $ntcsk = 10$ und
- $ntcor = 100$ liefern ein detailliertes Histogramm der Geschwindigkeitskorrelationsfunktion.

Die restlichen Parameter wurden abhängig von der Messanordnung eingestellt.

2. $nreq$

Um einen guten Wert für $nreq$ zu finden, also weder zu kurz aufzuwärmen, noch zu viel Rechenzeit zu verbrauchen, musste eine Testsimulationen für die jeweilige Messanordnung durchgeführt und die Ausgabe beobachtet werden. Die nachfolgenden Grafiken (Abb. 5-5 bis 5-8) aus dem Anfangsstadium von MCB-Simulationen zeigen für verschiedene Größen die zeitliche Entwicklung während des Equilibrierens in der fluiden und der festen Phase bei $T = 2.74$, $P = 45.1$, $N = 108$. Der enorme Ausschlag zu Beginn der fluiden Phase lässt sich auf das unvollständige primitive Startgitter zurückführen, welches die Teilchen in einer unnatürlichen Konfiguration anordnet. In der festen Phase dagegen wird das kubisch flächenzentrierte Gitter beibehalten.

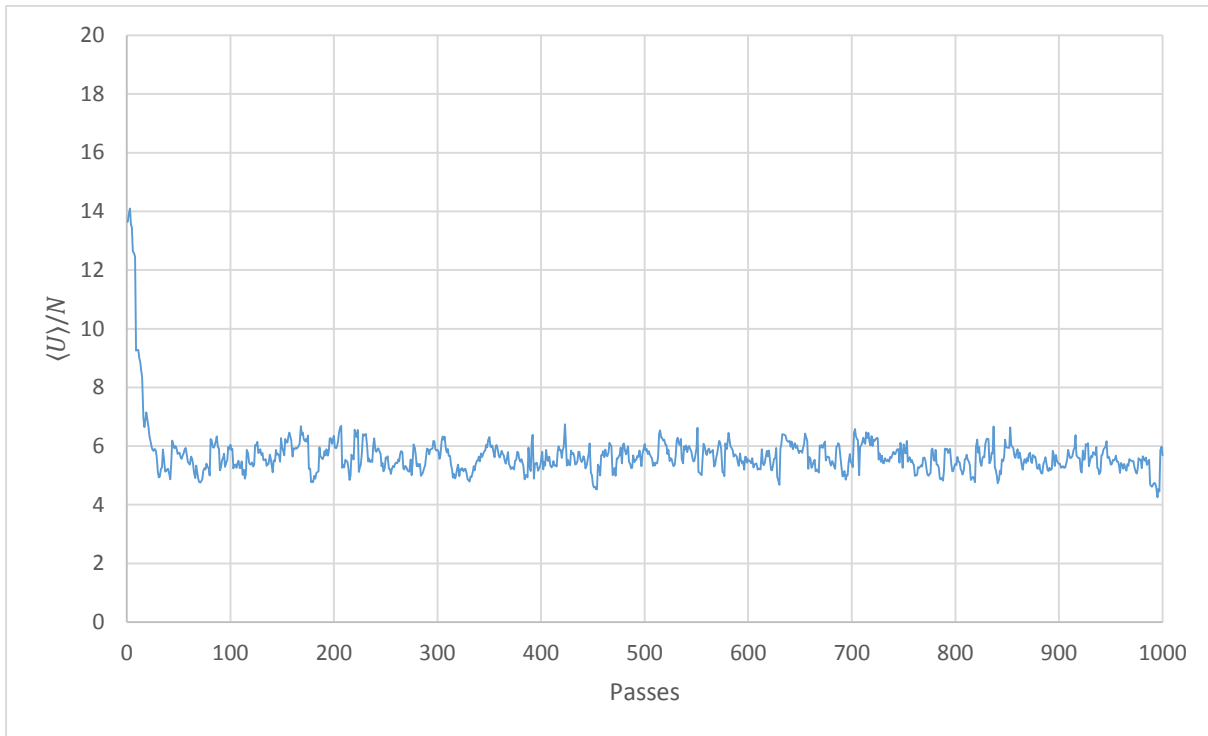


Abbildung 5-5: potentielle Energie pro Teilchen während der Aufwärmphase in der fluiden Phase;
 MCB, $T = 2.74$, $P = 45.1$, $N = 108$, $\text{disp} = 0.21$, $\text{dlnv} = 0.092$

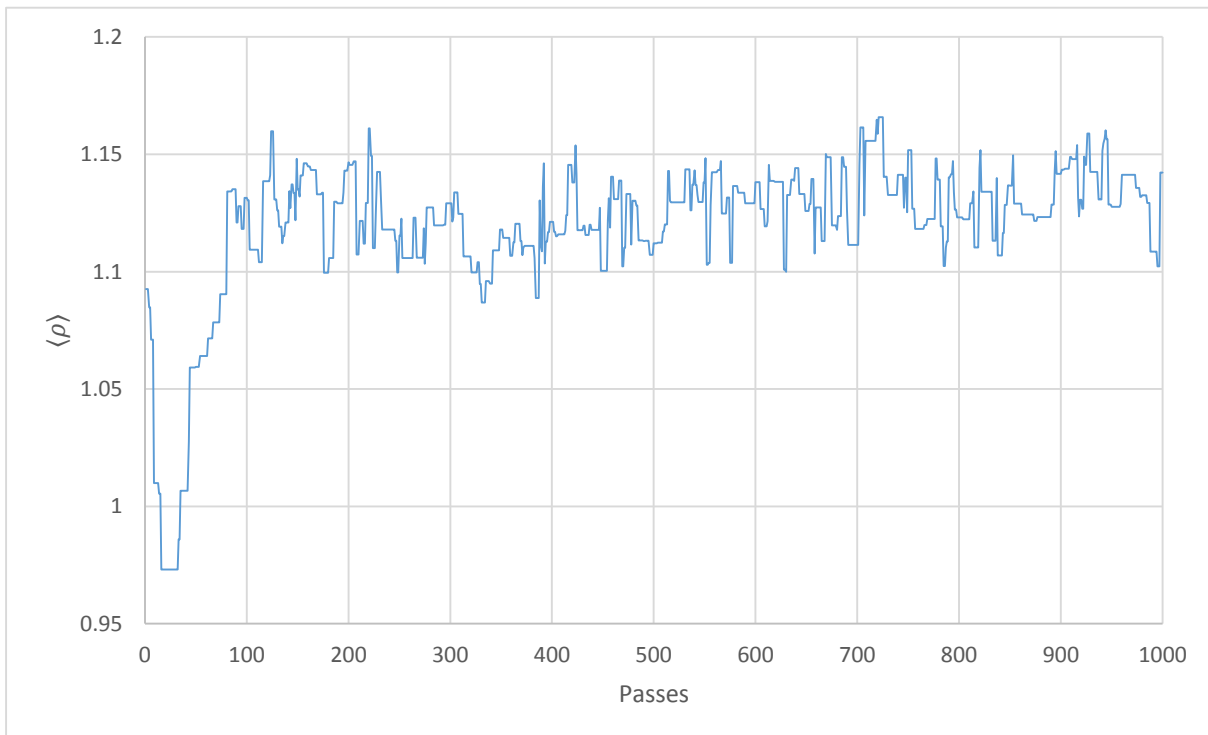


Abbildung 5-6: Dichte während der Aufwärmphase in der fluiden Phase;
 MCB, $T = 2.74$, $P = 45.1$, $N = 108$, $\text{disp} = 0.21$, $\text{dlnv} = 0.092$

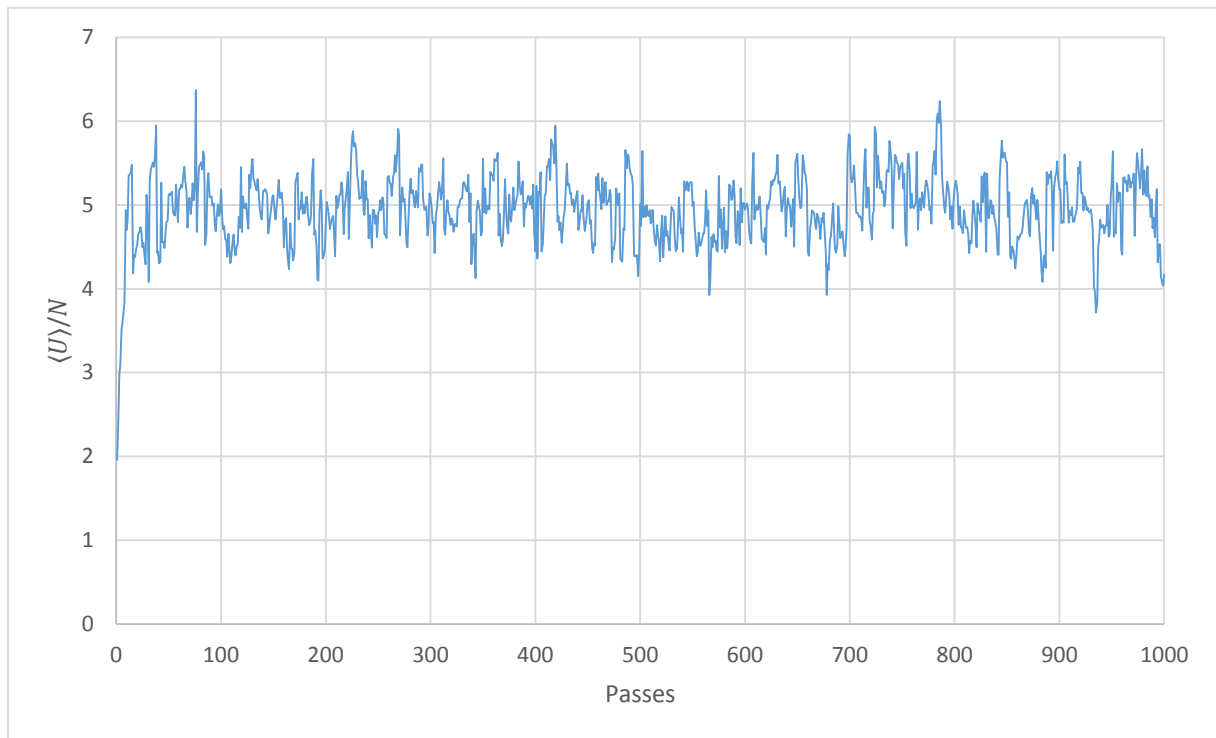


Abbildung 5-7: potentielle Energie pro Teilchen während der Aufwärmphase in der festen Phase;
 MCB, $T = 2.74$, $P = 45.1$, $N = 108$, $disp = 0.21$, $dlnv = 0.092$

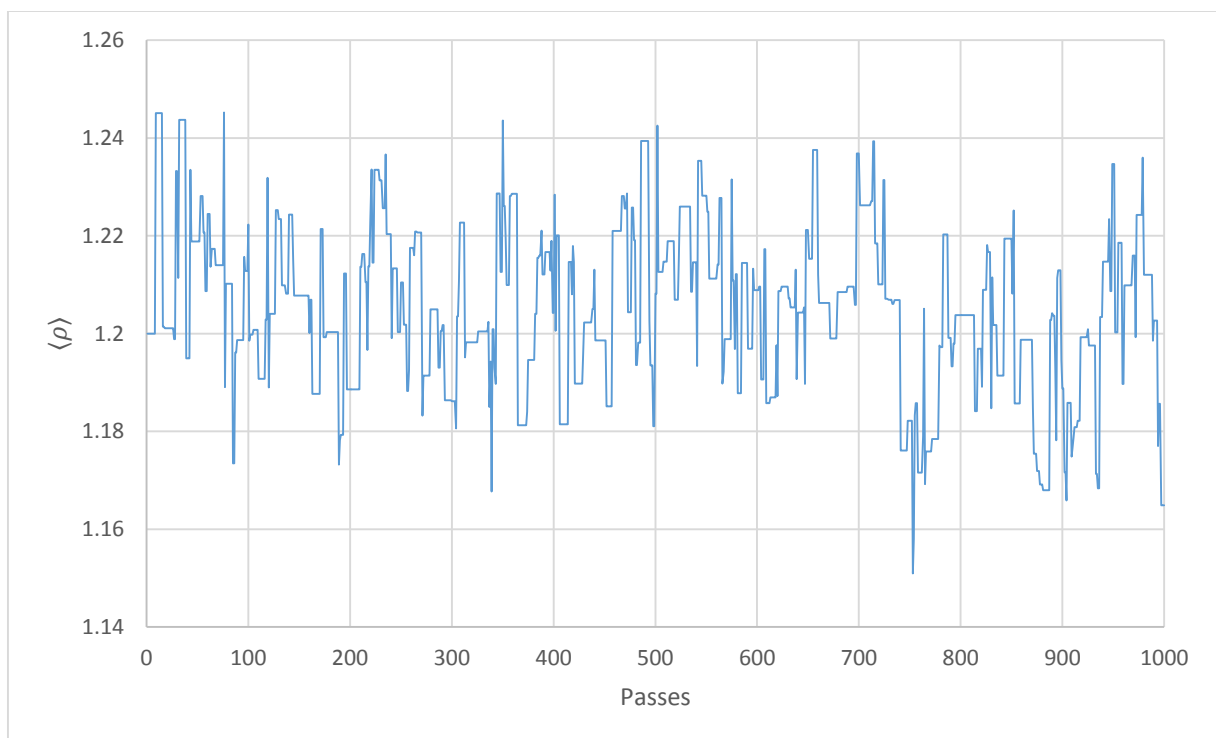


Abbildung 5-8: Dichte während der Aufwärmphase in der festen Phase;
 MCB, $T = 2.74$, $P = 45.1$, $N = 108$, $disp = 0.21$, $dlnv = 0.092$

3. *disp*, *dlnv*

Zum Einstellen der maximalen Teilchen- und Volumes-Move-Größen *disp* und *dlnv* mussten mehrere MC-Simulationen für alle gewünschten NPT Werte des Gesamtdurchlaufs gemacht werden, um auf günstige Akzeptanzverhältnisse von etwa 35% [38] zu kommen, die ein gutes Gleichgewicht zwischen überflüssigem Rechenaufwand aufgrund von Ablehnung eines Moves und schnellem Voranschreiten im Phasenraum bieten. Eine nun überholte Daumenregel empfahl 50%, bis sich bei Simulationen eines Lennard-Jones-Systems mit 20% eine doppelt so hohe Effizienz zeigte [19].

Da keine hohe Messgenauigkeit zur Bestimmung der beiden Parameter gefordert war, wurden $nteq = 10000$, $ntbn = 10$, und $ntbs = 1000$ gesetzt, was sehr schnelles Herantasten an die richtigen Werte erlaubte.

Die nachfolgenden Tabellen listen die gefundenen Werte samt Akzeptanzwahrscheinlichkeiten für alle Messanordnungen auf. Die Zahlen in Klammern geben die Unsicherheit der letzten signifikanten Stellen an.

Tabelle 5-9: Akzeptanzwahrscheinlichkeiten; $P = 0.0068$, $T = 0.001$

N = 32, disp = 0.18, dlnv = 0.05, fluid		
Methode	accrp	accrv
MCB	0.3520 (6)	0.3453 (13)
MCV	0.3521 (21)	0.3511 (27)
N = 32, disp = 0.18, dlnv = 0.05, fest		
Methode	accrp	accrv
MCB	0.3616 (11)	0.3604 (15)
MCV	0.3604 (17)	0.3626 (9)
N = 108, disp = 0.18, dlnv = 0.028, fluid		
Methode	accrp	accrv
MCB	0.3493 (9)	0.3290 (16)
MCV	0.3492 (9)	0.3296 (7)
N = 108, disp = 0.18, dlnv = 0.028, fest		
Methode	accrp	accrv
MCB	0.3501 (5)	0.3315 (14)
MCV	0.3601 (5)	0.3425 (8)
N = 256, disp = 0.18, dlnv = 0.018, fluid		
Methode	accrp	accrv
MCB	0.3492 (4)	0.3304 (11)
MCV	0.3486 (3)	0.3318 (12)
N = 256, disp = 0.18, dlnv = 0.018, fest		
Methode	accrp	accrv
MCB	0.3598 (3)	0.3439 (8)
MCV	0.3514 (17)	0.3355 (30)

Tabelle 5-10: Akzeptanzwahrscheinlichkeiten; $P = 4.37$, $T = 0.4$

N = 32, disp = 0.2, dlnv = 0.15, fluid		
Methode	accrp	accrv
MCB	0.3426 (9)	0.3394 (16)
MCV	0.3416 (11)	0.3427 (12)
N = 32, disp = 0.2, dlnv = 0.15, fest		
Methode	accrp	accrv
MCB	0.3406 (4)	0.3438 (14)
MCV	0.3400 (4)	0.3433 (14)
N = 108, disp = 0.2, dlnv = 0.08, fluid		
Methode	accrp	accrv
MCB	0.3469 (2)	0.3486 (8)
MCV	0.3469 (2)	0.3490 (13)
N = 108, disp = 0.2, dlnv = 0.08, fest		
Methode	accrp	accrv
MCB	0.3407 (2)	0.3495 (11)
MCV	0.3403 (2)	0.3509 (11)
N = 256, disp = 0.2, dlnv = 0.051, fluid		
Methode	accrp	accrv
MCB	0.3470 (1)	0.3526 (13)
MCV	0.3471 (1)	0.3536 (15)
N = 256, disp = 0.2, dlnv = 0.051, fest		
Methode	accrp	accrv
MCB	0.3409 (2)	0.3551 (10)
MCV	0.3409 (1)	0.3548 (10)

Tabelle 5-11: Akzeptanzwahrscheinlichkeiten; $P = 45.1$, $T = 2.74$

N = 32, disp = 0.21, dlnv = 0.165, fluid		
Methode	accrp	accrv
MCB	0.3430 (5)	0.3543 (18)
MCV	0.3429 (4)	0.3541 (16)
N = 32, disp = 0.21, dlnv = 0.165, fest		
Methode	accrp	accrv
MCB	0.3418 (2)	0.3547 (9)
MCV	0.3418 (3)	0.3546 (13)
N = 108, disp = 0.21, dlnv = 0.092, fluid		
Methode	accrp	accrv
MCB	0.3462 (2)	0.3416 (5)
MCV	0.3459 (2)	0.3436 (13)
N = 108, disp = 0.21, dlnv = 0.092, fest		
Methode	accrp	accrv
MCB	0.3430 (1)	0.3474 (16)
MCV	0.3430 (1)	0.3467 (10)
N = 256, disp = 0.21, dlnv = 0.06, fluid		
Methode	accrp	accrv
MCB	0.3463 (1)	0.3406 (10)
MCV	0.3462 (1)	0.3410 (9)
N = 256, disp = 0.21, dlnv = 0.06, fest		
Methode	accrp	accrv
MCB	0.3433 (1)	0.3438 (12)
MCV	0.3432 (1)	0.3445 (13)

Tabelle 5-12: Akzeptanzwahrscheinlichkeiten; $P = 1021.973$, $T = 28.57142$

N = 32, disp = 0.175, dlnv = 0.165, fluid		
Methode	accrp	accrv
MCB	0.3489 (8)	0.3482 (9)
MCV	0.3489 (7)	0.3494 (19)
N = 32, disp = 0.175, dlnv = 0.165, fest		
Methode	accrp	accrv
MCB	0.3499 (3)	0.3501 (12)
MCV	0.3495 (3)	0.3459 (15)
N = 108, disp = 0.175, dlnv = 0.088, fluid		
Methode	accrp	accrv
MCB	0.3469 (2)	0.3505 (13)
MCV	0.3470 (2)	0.3498 (13)
N = 108, disp = 0.175, dlnv = 0.088, fest		
Methode	accrp	accrv
MCB	0.3518 (1)	0.3526 (15)
MCV	0.3518 (2)	0.3542 (11)
N = 256, disp = 0.175, dlnv = 0.056, fluid		
Methode	accrp	accrv
MCB	0.3473 (1)	0.3537 (11)
MCV	0.3472 (2)	0.3554 (9)
N = 256, disp = 0.175, dlnv = 0.056, fest		
Methode	accrp	accrv
MCB	0.3521 (1)	0.3617 (12)
MCV	0.3521 (1)	0.3606 (13)

4. dt, tT, tV

Für alle Testsimulationen in diesem Unterpunkt waren $nteq = 20000$, $ntbn = 4$, und $ntbs = 20000$.

Zur Bestimmung der Größe des Zeitschritts für die jeweilige Messanordnung wurden zunächst MDEA- und MDEG-Simulationen mit verschiedenen Werten für dt gemacht, bis der höchstmögliche Wert gefunden worden war, bei dem keine Änderung der Mittelwerte für kleinere Zeitschritte bemerkbar waren. Bei kurzen Tests für MDH zeigte sich, dass dieses Verfahren generell höhere Zeitschritte zuließ, aber bei Zuständen höherer Temperatur/höheren Drucks wurde der Unterschied zu den Verfahren des Typs MDE immer kleiner.

Mit einem zur Sicherheit etwas kleineren Zeitschritt wurden dann MDH-Simulationen durchgeführt und durch Probieren die besten Werte für tT und tV , angefangen bei den erprobten Werten von 1 bzw. 36 [5], bestimmt (Tab. 5-13 bis 5-16). Gute Werte zeichnen sich dadurch aus, dass die Größe der Fluktuationen und damit die Wärmekapazität C_p und die isotherme Kompressibilität χ_T den aus einer MC-Simulation gewonnen Größen entsprechen (man vergleiche Abb. 5-9 mit 5-10 und 5-11 mit 5-12).

Bei der Bestimmung der Werte wurde nicht allzu strikt vorgegangen und keine Unterscheidung für verschiedene Teilchenzahlen vorgenommen, da

- MCB und MCV teilweise verschiedene Werte lieferten (einerseits bedingt durch Kippen in die falsche Phase bei kleinen Teilchenzahlen/niedriger Temperatur/niedrigem Druck, andererseits wegen der Unterschiedlichkeit der beiden Varianten),
- es sich bei C_p und χ_T um Fluktuationen handelt und die genaue Bestimmung dieser einer längeren Simulationsdauer bedürfte und
- sich zwar eine N -Abhängigkeit zeigt, diese sich aber nur auf einzelne fluide Zustände und den Schritt von 32 auf 108 Teilchen beschränkt – von 108 auf 256 besteht fast kein Unterschied.

Fehlende Einträge in allen folgenden Tabellen dieser Arbeit bedeuten, dass bei der jeweiligen Kombination der Simulationsparameter das jeweilige Verfahren fehlschlug. Ein möglicher Grund ist ein zu hoher Zeitschritt, sodass die Ausgabe offensichtlich falsche Werte (wenn z. B.

der ausgegebene Mittelwert dem Fehler gleicht) oder NaN (= Not a Number) lieferte. Eine weitere Möglichkeit kann das Fehlschlagen des Skalierens aus zuvor genannten Gründen bei den MDE-Verfahren sein.

Die Werte für C_p und χ_T bei MDE-Verfahren wurden zunächst nur der Vollständigkeit halber aufgelistet, da bei diesen Verfahren ja eigentlich die fluktuierenden Größen fixiert sind. Es zeigte sich aber trotz aller Erwartungen, dass die Werte teilweise sehr groß waren. Auf diese Beobachtung wird in Kapitel 6 näher eingegangen.

Tabelle 5-13: C_p und χ_T ; $P = 0.0068$, $T = 0.001$

N = 32, tT = 1, tV = 50, fluid		
Methode	C_p/N	χ_T
MCB	4.41E+00	4.06E+01
MCV	8.96E+00	1.06E+02
MDH	4.25E+00	4.03E+01
MDEA	3.66E+01	4.25E+02
MDEG	1.06E+02	1.20E+03
MDEAS	-	-
MDEGS	1.66E+01	1.83E+02

N = 108, tT = 1, tV = 50, fluid		
Methode	C_p/N	χ_T
MCB	4.17E+00	3.72E+01
MCV	4.09E+00	3.63E+01
MDH	4.06E+00	3.68E+01
MDEA	8.30E+01	1.04E+03
MDEG	1.14E+02	1.43E+03
MDEAS	1.05E+01	1.23E+02
MDEGS	5.25E+01	6.63E+02

N = 256, tT = 1, tV = 50, fluid		
Methode	C_p/N	χ_T
MCB	4.18E+00	3.73E+01
MCV	3.96E+00	3.42E+01
MDH	3.79E+00	3.41E+01
MDEA	1.94E+00	6.39E+00
MDEG	1.80E+00	4.48E+00
MDEAS	3.01E+00	2.16E+01
MDEGS	3.17E+00	2.37E+01

N = 32, tT = 1, tV = 50, fest		
Methode	C_p/N	χ_T
MCB	5.40E+00	5.92E+01
MCV	4.76E+00	5.01E+01
MDH	4.63E+00	4.88E+01
MDEA	4.70E+01	5.72E+02
MDEG	7.51E+01	8.88E+02
MDEAS	-	-
MDEGS	-	-

N = 108, tT = 1, tV = 50, fest		
Methode	C_p/N	χ_T
MCB	6.18E+00	6.50E+01
MCV	4.80E+00	4.95E+01
MDH	6.61E+00	7.75E+01
MDEA	1.88E+01	2.41E+02
MDEG	3.32E+01	4.37E+02
MDEAS	1.84E+01	2.33E+02
MDEGS	1.06E+01	1.26E+02

N = 256, tT = 1, tV = 50, fest		
Methode	C_p/N	χ_T
MCB	5.79E+00	6.42E+01
MCV	4.32E+01	5.86E+02
MDH	4.92E+00	5.37E+01
MDEA	1.83E+00	4.79E+00
MDEG	2.41E+00	1.40E+01
MDEAS	3.04E+00	2.36E+01
MDEGS	2.85E+00	2.04E+01

Tabelle 5-14: C_p und χ_T ; $P = 4.37$, $T = 0.4$

N = 32, tT = 0.5, tV = 40, fluid		
Methode	C_p/N	χ_T
MCB	1.41E+01	1.96E-01
MCV	1.21E+01	1.68E-01
MDH	4.20E+00	6.98E-02
MDEA	2.19E+00	1.69E-02
MDEG	3.26E+00	2.62E-02
MDEAS	4.19E+00	2.93E-02
MDEGS	2.78E+00	2.97E-02

N = 108, tT = 0.5, tV = 40, fluid		
Methode	C_p/N	χ_T
MCB	4.25E+00	5.84E-02
MCV	4.23E+00	5.79E-02
MDH	3.95E+00	5.80E-02
MDEA	2.31E+00	1.84E-02
MDEG	2.16E+00	1.15E-02
MDEAS	2.68E+00	2.86E-02
MDEGS	2.43E+00	1.86E-02

N = 256, tT = 0.5, tV = 40, fluid		
Methode	C_p/N	χ_T
MCB	4.17E+00	5.69E-02
MCV	4.20E+00	5.60E-02
MDH	3.90E+00	2.47E-01
MDEA	2.11E+00	9.18E-03
MDEG	2.18E+00	1.25E-02
MDEAS	2.24E+00	1.38E-02
MDEGS	2.57E+00	2.57E-02

N = 32, tT = 0.5, tV = 40, fest		
Methode	C_p/N	χ_T
MCB	4.44E+00	6.06E-02
MCV	4.42E+00	6.08E-02
MDH	7.15E+00	1.50E-01
MDEA	2.31E+00	1.15E-02
MDEG	2.24E+00	1.64E-02
MDEAS	2.34E+00	1.41E-02
MDEGS	4.41E+00	8.47E-02

N = 108, tT = 0.5, tV = 40, fest		
Methode	C_p/N	χ_T
MCB	4.50E+00	6.06E-02
MCV	4.52E+00	6.17E-02
MDH	3.97E+00	5.14E-02
MDEA	2.20E+00	1.59E-02
MDEG	2.01E+00	1.24E-02
MDEAS	3.80E+00	7.07E-02
MDEGS	2.52E+00	2.10E-02

N = 256, tT = 0.5, tV = 40, fest		
Methode	C_p/N	χ_T
MCB	4.58E+00	6.35E-02
MCV	4.53E+00	6.22E-02
MDH	4.67E+00	8.05E-02
MDEA	2.09E+00	9.97E-03
MDEG	2.17E+00	1.26E-02
MDEAS	2.92E+00	3.65E-02
MDEGS	3.03E+00	4.01E-02

Tabelle 5-15: C_p und χ_T ; $P = 45.1$, $T = 2.74$

N = 32, tT = 0.1, tV = 15, fluid		
Methode	C_p/N	χ_T
MCB	1.13E+01	1.27E-02
MCV	1.24E+01	1.39E-02
MDH	3.78E+00	6.72E-03
MDEA	2.46E+00	8.79E-04
MDEG	2.74E+00	7.71E-04
MDEAS	2.65E+00	2.22E-03
MDEGS	8.12E+00	9.11E-03

N = 108, tT = 0.1, tV = 15, fluid		
Methode	C_p/N	χ_T
MCB	4.10E+00	5.81E-03
MCV	3.96E+00	5.58E-03
MDH	3.93E+00	1.26E-02
MDEA	2.39E+00	1.02E-03
MDEG	2.67E+00	9.15E-04
MDEAS	2.88E+00	3.09E-03
MDEGS	2.89E+00	3.70E-03

N = 256, tT = 0.1, tV = 15, fluid		
Methode	C_p/N	χ_T
MCB	3.89E+00	5.61E-03
MCV	4.02E+00	5.72E-03
MDH	5.01E+00	1.60E-01
MDEA	2.40E+00	9.53E-04
MDEG	2.25E+00	1.00E-03
MDEAS	2.75E+00	2.81E-03
MDEGS	2.97E+00	4.27E-03

N = 32, tT = 0.1, tV = 15, fest		
Methode	C_p/N	χ_T
MCB	3.98E+00	5.59E-03
MCV	3.95E+00	5.53E-03
MDH	3.73E+00	4.87E-03
MDEA	2.34E+00	9.70E-04
MDEG	2.40E+00	9.64E-04
MDEAS	2.72E+00	2.78E-03
MDEGS	2.71E+00	2.09E-03

N = 108, tT = 0.1, tV = 15, fest		
Methode	C_p/N	χ_T
MCB	4.05E+00	5.71E-03
MCV	4.18E+00	5.83E-03
MDH	3.91E+00	7.06E-03
MDEA	2.42E+00	9.12E-04
MDEG	2.43E+00	8.70E-04
MDEAS	2.64E+00	2.50E-03
MDEGS	3.63E+00	7.26E-03

N = 256, tT = 0.1, tV = 15, fest		
Methode	C_p/N	χ_T
MCB	4.04E+00	5.60E-03
MCV	4.16E+00	5.84E-03
MDH	3.63E+00	4.45E-02
MDEA	2.39E+00	9.76E-04
MDEG	2.40E+00	9.30E-04
MDEAS	2.91E+00	3.83E-03
MDEGS	2.56E+00	2.02E-03

Tabelle 5-16: C_p und χ_T ; $P = 1021.973$, $T = 28.57142$

N = 32, tT = 0.001, tV = 4, fluid		
Methode	C_p/N	χ_T
MCB	9.99E+00	4.73E-04
MCV	8.67E+00	4.17E-04
MDH	1.14E+01	5.45E-04
MDEA	2.35E+00	8.20E-05
MDEG	2.34E+00	4.61E-05
MDEAS	4.87E+00	1.20E-04
MDEGS	2.82E+00	1.12E-04

N = 108, tT = 0.001, tV = 4, fluid		
Methode	C_p/N	χ_T
MCB	4.44E+00	2.82E-04
MCV	3.99E+00	2.64E-04
MDH	3.65E+00	2.18E-04
MDEA	2.49E+00	4.25E-05
MDEG	2.66E+00	4.21E-05
MDEAS	3.05E+00	2.26E-04
MDEGS	2.64E+00	9.98E-05

N = 256, tT = 0.001, tV = 4, fluid		
Methode	C_p/N	χ_T
MCB	3.78E+00	2.59E-04
MCV	3.91E+00	2.57E-04
MDH	3.73E+00	2.77E-04
MDEA	2.56E+00	4.20E-05
MDEG	2.48E+00	4.11E-05
MDEAS	2.62E+00	7.55E-05
MDEGS	2.80E+00	1.15E-04

N = 32, tT = 0.001, tV = 4, fest		
Methode	C_p/N	χ_T
MCB	3.60E+00	2.56E-04
MCV	3.63E+00	2.51E-04
MDH	3.90E+00	3.93E-04
MDEA	2.55E+00	3.67E-05
MDEG	2.49E+00	4.18E-05
MDEAS	3.09E+00	2.73E-04
MDEGS	2.83E+00	1.36E-04

N = 108, tT = 0.001, tV = 4, fest		
Methode	C_p/N	χ_T
MCB	3.76E+00	2.56E-04
MCV	3.77E+00	2.62E-04
MDH	3.48E+00	2.35E-04
MDEA	2.47E+00	3.96E-05
MDEG	2.49E+00	3.56E-05
MDEAS	2.77E+00	1.68E-04
MDEGS	2.50E+00	6.26E-05

N = 256, tT = 0.001, tV = 4, fest		
Methode	C_p/N	χ_T
MCB	3.71E+00	2.55E-04
MCV	3.77E+00	2.58E-04
MDH	3.40E+00	3.75E-04
MDEA	2.50E+00	4.08E-05
MDEG	2.50E+00	3.89E-05
MDEAS	2.78E+00	1.56E-04
MDEGS	2.67E+00	1.19E-04

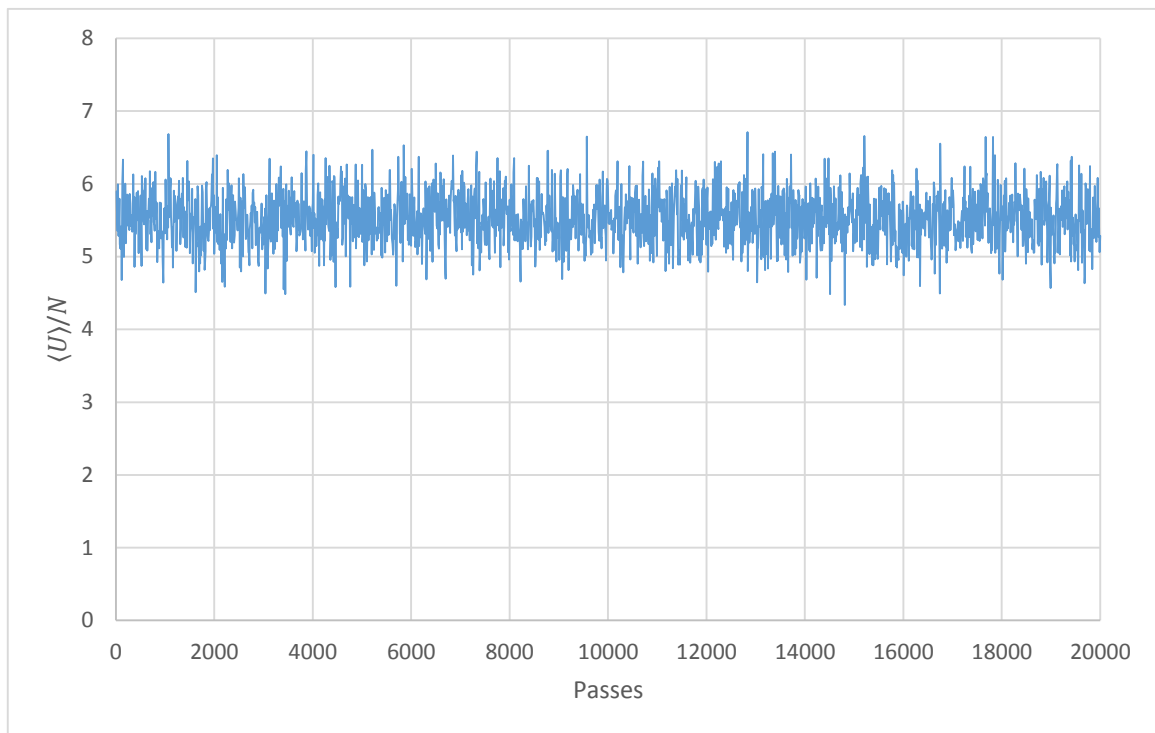


Abbildung 5-9: Fluktuation der potentiellen Energie bei MCB während der Produktionsphase;
 $N = 108, P = 45.1, T = 2.74, \text{fluid}, \text{disp} = 0.21, \text{dlnv} = 0.092$

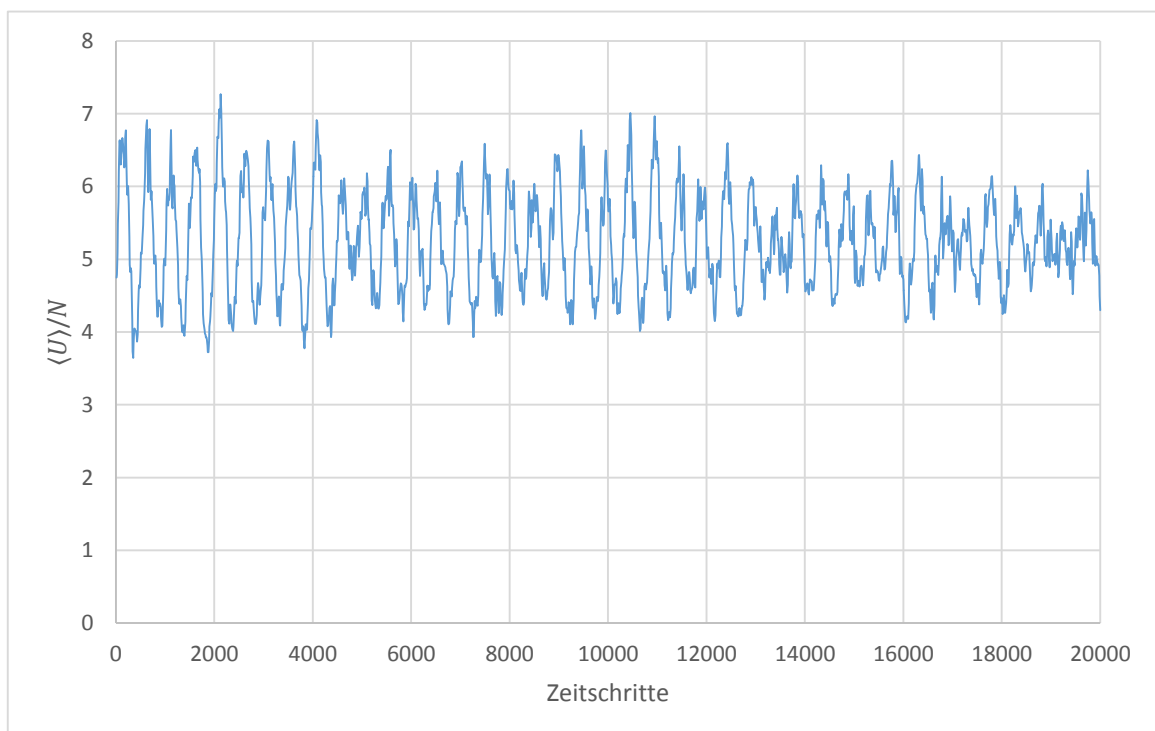


Abbildung 5-10: Fluktuation der potentiellen Energie bei MDH während der Produktionsphase;
 $N = 108, P = 45.1, T = 2.74, \text{fluid}, dt = 0.001, tT = 0.1, tV = 15$

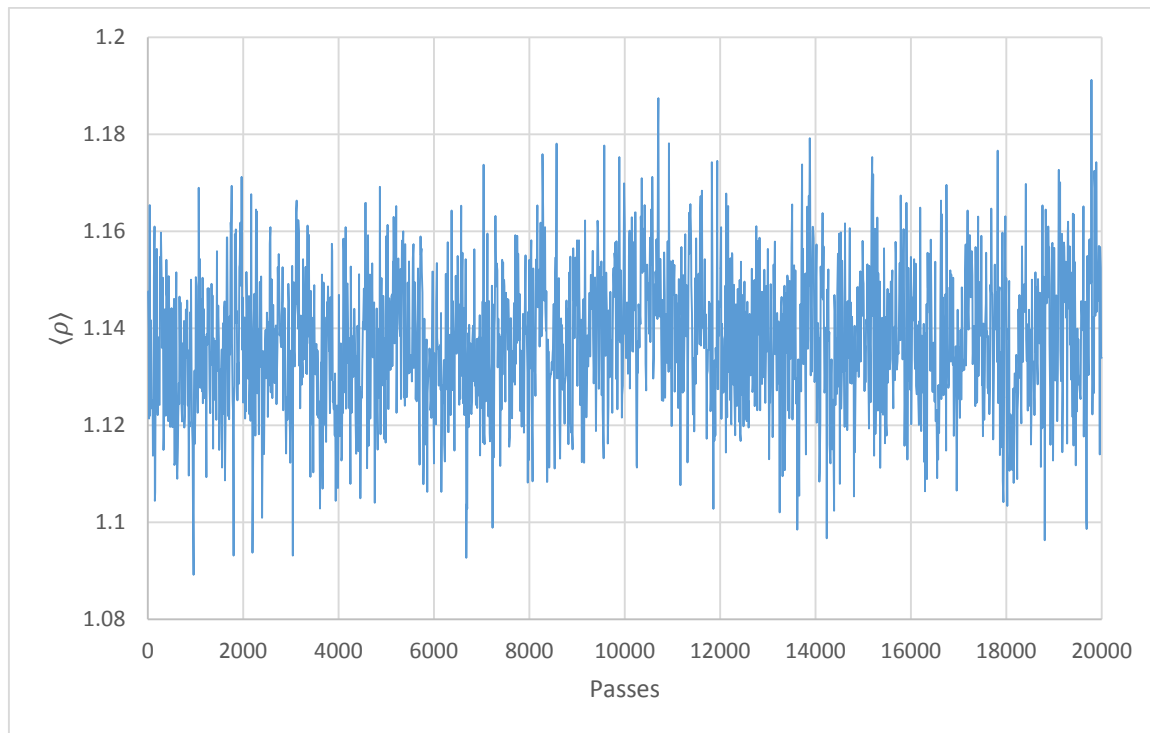


Abbildung 5-11: Fluktuation der Dichte bei MCB während der Produktionsphase;
 $N = 108$, $P = 45.1$, $T = 2.74$, fluid, disp = 0.21, dlnv = 0.092

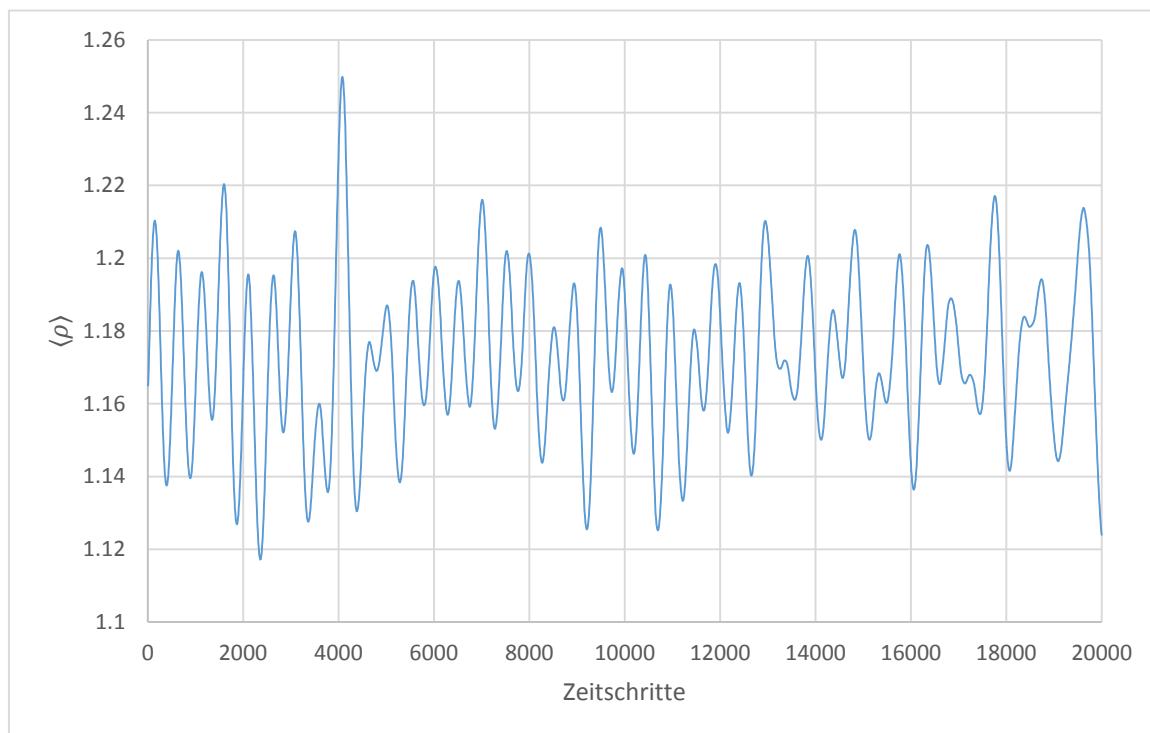


Abbildung 5-12: Fluktuation der Dichte bei MDH während der Produktionsphase;
 $N = 108$, $P = 45.1$, $T = 2.74$, fluid, dt = 0.001, tT = 0.1, tV = 15

Abschließend wurden für alle Algorithmen die höchstmöglichen stabilen Zeitschritte für die fluiden Phasen der getesteten Zustände bestimmt. In den finalen Simulationen wurden sowohl für fluid als auch fest zur Sicherheit die nächstniedrigeren Schrittweiten verwendet (grau in den Tab. 5-17 bis 5-20 markiert, durch vertikale Linie in den Abb. 5-13 bis 5-16 gekennzeichnet). Die in Klammern angegebenen Fehler bezeichnen die Unsicherheit in den letzten signifikanten Stellen der Mittelwerte. U_{ref} bezeichnet die Referenzwerte von Ahmed und Sadus [34].

Da MDH sich nur bei den ersten zwei getesteten Zuständen durch einen größeren möglichen Zeitschritt von den MDE-Algorithmen absetzen konnte, fiel die Entscheidung für die finalen Simulationen auf einen gemeinsamen Wert. Zwischen MDEA und MDEG bestand zudem wenig Unterschied, bezüglich des Fehlers ergaben sich dieselben optimalen Schrittweiten.

Zudem wurde ersichtlich, dass bei zu kleinen Zeitschritten bei den kühleren Zuständen die MDH-Systeme beim Austritt aus der Aufwärmphase noch nicht ins Gleichgewicht gelangt waren (z. B. Abb. 5-13). Dies war aber bei der Wahl der Schrittweite nicht von Bedeutung, da für genügend höhere und stabile Werte das Gleichgewicht erreicht wurde.

Tabelle 5-17: $\langle U \rangle / N$ für verschiedene Zeitschritte; $N = 108$, $P = 0.0068$, $T = 0.001$, $U_{ref} = 6.5E-05$, fluid

Methode	$\langle U \rangle / N$ (dt=0.02)	$\langle U \rangle / N$ (dt=0.01)	$\langle U \rangle / N$ (dt=0.005)	$\langle U \rangle / N$ (dt=0.002)	$\langle U \rangle / N$ (dt=0.001)	$\langle U \rangle / N$ (dt=0.0005)	$\langle U \rangle / N$ (dt=0.0002)	$\langle U \rangle / N$ (dt=0.0001)
MDH	7.182E-05 (58)	7.038E-05 (105)	6.880E-05 (97)	6.839E-05 (110)	7.959E-05 (985)	1.487E-04 (655)	2.697E-03 (385)	7.928E-02 (3272)
MDEA	5.198E-05 (611)	5.354E-05 (391)	6.592E-05 (63)	6.994E-05 (131)	7.185E-05 (129)	6.881E-05 (188)	6.894E-05 (200)	7.551E-05 (217)
MDEG	-	5.993E-05 (323)	6.297E-05 (207)	6.654E-05 (227)	6.704E-05 (107)	7.259E-05 (125)	6.514E-05 (258)	7.053E-05 (229)

Tabelle 5-18: $\langle U \rangle / N$ für verschiedene Zeitschritte; $N = 108$, $P = 4.37$, $T = 0.4$, $U_{ref} = 0.427$, fluid

Methode	$\langle U \rangle / N$ (dt=0.02)	$\langle U \rangle / N$ (dt=0.01)	$\langle U \rangle / N$ (dt=0.005)	$\langle U \rangle / N$ (dt=0.002)	$\langle U \rangle / N$ (dt=0.001)	$\langle U \rangle / N$ (dt=0.0005)	$\langle U \rangle / N$ (dt=0.0002)	$\langle U \rangle / N$ (dt=0.0001)
MDH	4.391E-01 (98)	4.463E-01 (57)	4.283E-01 (11)	4.257E-01 (4)	4.286E-01 (34)	4.435E-01 (152)	6.021E-01 (810)	2.630E+00 (578)
MDEA	1.205E-01 (480)	8.073E-01 (1524)	3.999E-01 (56)	4.378E-01 (16)	4.233E-01 (19)	4.466E-01 (26)	4.384E-01 (42)	4.609E-01 (69)
MDEG	-	-	4.236E-01 (110)	4.305E-01 (19)	4.276E-01 (17)	4.372E-01 (59)	4.251E-01 (50)	4.276E-01 (102)

Tabelle 5-19: $\langle U \rangle / N$ für verschiedene Zeitschritte; $N = 108$, $P = 45.1$, $T = 2.74$, $U_{ref} = 5.6$, fluid

Methode	$\langle U \rangle / N$ (dt=0.02)	$\langle U \rangle / N$ (dt=0.01)	$\langle U \rangle / N$ (dt=0.005)	$\langle U \rangle / N$ (dt=0.002)	$\langle U \rangle / N$ (dt=0.001)	$\langle U \rangle / N$ (dt=0.0005)	$\langle U \rangle / N$ (dt=0.0002)	$\langle U \rangle / N$ (dt=0.0001)
MDH	-	-	6.821E+00 (231)	5.637E+00 (52)	5.553E+00 (2)	5.577E+00 (39)	5.596E+00 (68)	5.775E+00 (255)
MDEA	-	1.380E+00 (421)	4.846E+00 (1005)	5.830E+00 (41)	5.471E+00 (14)	5.416E+00 (35)	5.297E+00 (16)	5.521E+00 (31)
MDEG	-	-	-	5.606E+00 (79)	5.312E+00 (16)	5.682E+00 (34)	5.533E+00 (64)	5.944E+00 (68)

Tabelle 5-20: $\langle U \rangle / N$ für verschiedene Zeitschritte; $N = 108$, $P = 1021.973$, $T = 28.57142$, $U_{ref} = 109.2$, fluid

Methode	$\langle U \rangle / N$ (dt=0.02)	$\langle U \rangle / N$ (dt=0.01)	$\langle U \rangle / N$ (dt=0.005)	$\langle U \rangle / N$ (dt=0.002)	$\langle U \rangle / N$ (dt=0.001)	$\langle U \rangle / N$ (dt=0.0005)	$\langle U \rangle / N$ (dt=0.0002)	$\langle U \rangle / N$ (dt=0.0001)
MDH	-	-	-	-	-	9.621E+01 (58)	1.036E+02 (1)	1.001E+02 (4)
MDEA	-	-	-	4.774E+01 (1147926)	1.270E+02 (128)	1.052E+02 (2)	9.324E+01 (30)	1.053E+02 (3)
MDEG	-	-	-	-	-	9.966E+01 (47)	1.039E+02 (5)	1.008E+02 (6)

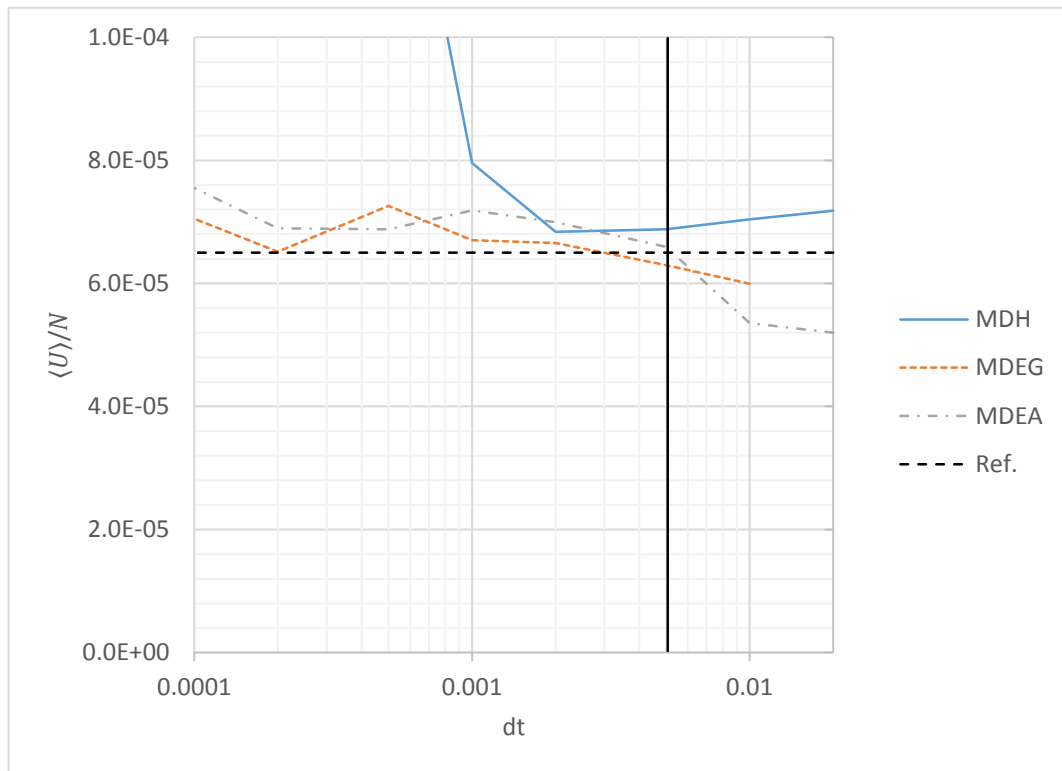


Abbildung 5-13: $\langle U \rangle / N$ für verschiedene Zeitschritte; $N = 108, P = 0.0068, T = 0.001, U_{ref} = 6.5E-05$, fluid

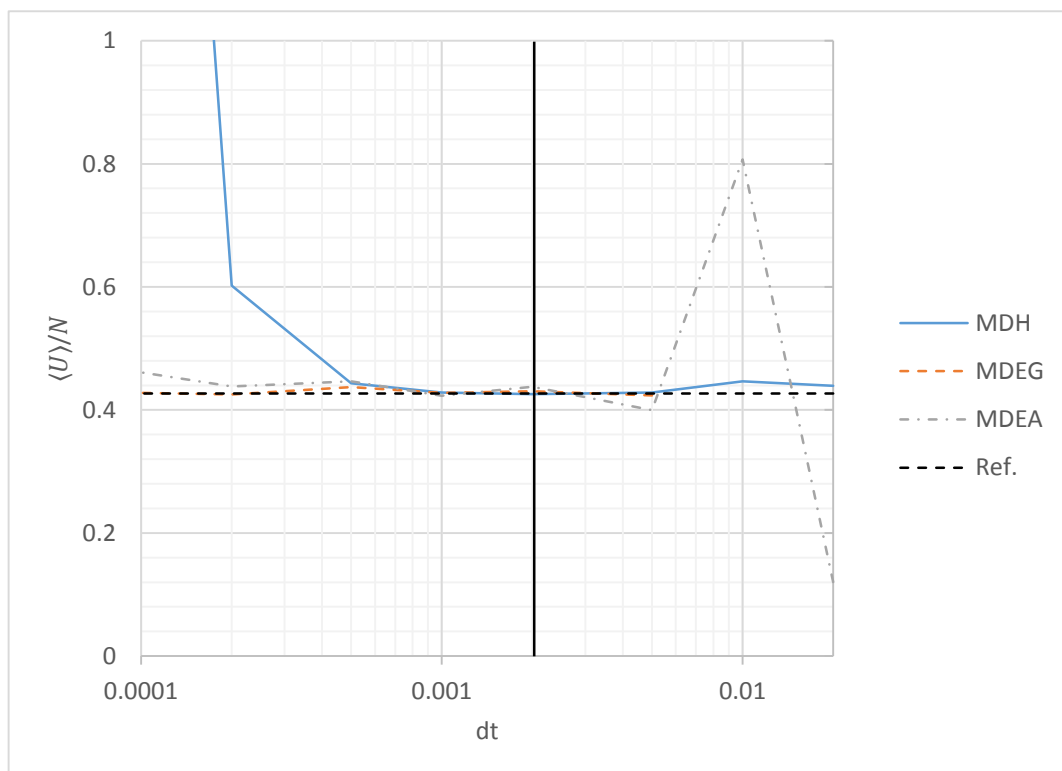


Abbildung 5-14: $\langle U \rangle / N$ für verschiedene Zeitschritte; $N = 108, P = 4.37, T = 0.4, U_{ref} = 0.427$, fluid

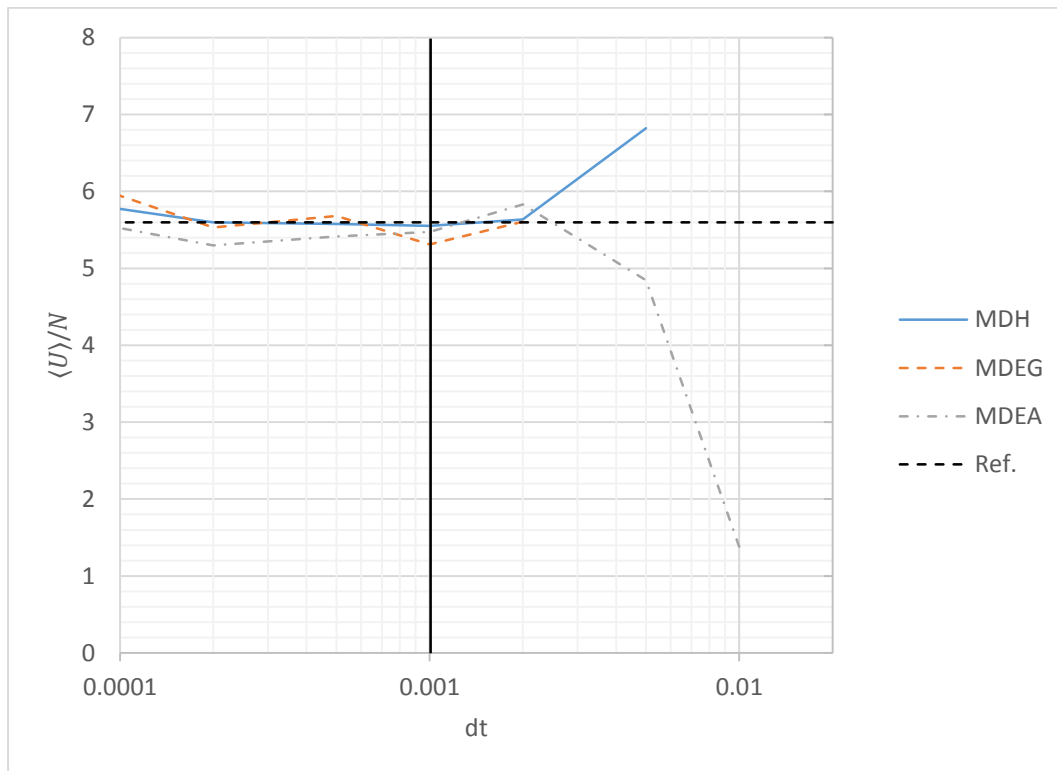


Abbildung 5-15: $\langle U \rangle / N$ für verschiedene Zeitschritte; $N = 108, P = 45.1, T = 2.74, U_{ref} = 5.6$, fluid

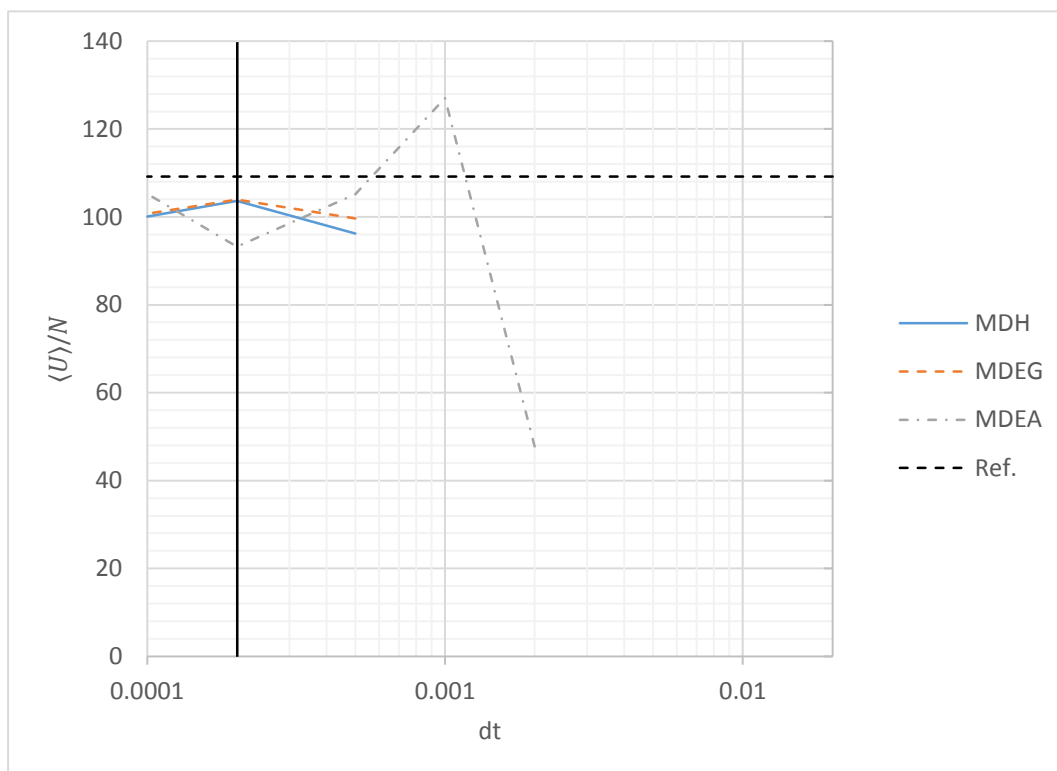


Abbildung 5-16: $\langle U \rangle / N$ für verschiedene Zeitschritte; $N = 108, P = 1021.973, T = 28.57142, U_{ref} = 109.2$, fluid

6 Resultate

In diesem Kapitel folgen

- die Tabellen mit allen Ausgabegrößen der finalen Simulationen,
- Grafiken zur Veranschaulichung der Tabellen und zum Vergleich von MCB/MCV/MDH,
- die Paarverteilungs- und Geschwindigkeitskorrelationsfunktionen zu ausgewählten Messanordnungen,
- eine separate Diskussion der Ergebnisse der Evans-Morriss-Verfahren (MDE),
- Simulationsresultate mit größeren Teilchenzahlen von Martin Neumann [38], dem Betreuer der Masterarbeit
- und eine abschließende Diskussion der Ergebnisse samt Schlussfolgerungen und Ausblicken.

6.1 Tabelle

Die fix eingestellten Simulationsparameter bei diesen Durchläufen waren:

- $ntask = 20$ (alle 20 Schritte Aufnahme eines Wertes in die Berechnung der Mittelwerte)
- $dr = 0.01$ (Auflösung des Histogramms der Paarverteilungsfunktion ist 200 Punkte pro „Wellenlänge“)
- $nteq = 20000$ (Dauer der Aufwärmphase ist 20000 Schritte (= Passes bei MC/Zeitschritte bei MD))
- $ntbn = 10$ (10 statistisch unabhängige Blöcke bei der Berechnung des Fehlers)
- $ntbs = 20000$ (20000 Schritte pro Block $\rightarrow$ Dauer der Produktionsphase ist 200000 Schritte)
- $ntcsk = 10$ (alle 10 Schritte Aufnahme eines Wertes in die Berechnung der Geschwindigkeitskorrelationsfunktion)
- $ncor = 100$ (Auflösung des Histogramms der Geschwindigkeitskorrelationsfunktion ist 100 Werte)

Die Werte der restlichen Simulationsparameter sind entweder bei der jeweiligen Messanordnung angeführt oder können Kapitel 5 bzw. den Resultaten der in Kapitel 5 besprochenen Testsimulationen entnommen werden.

Wie zuvor bedeuten fehlende Einträge in den Tabellen, dass für diese Messanordnungen die Verfahren aus den in Kapitel 5 angeführten Gründen fehlschlugen.

Da Fehler immer aufgerundet werden, kann ein Wert von 1 des in Klammern angegebenen Standardfehlers bei den fixierten Größen der MDE-Verfahren natürlich einen um ein paar Größenordnungen kleineren Fehler, der der numerischen Drift entspricht, bezeichnen.

Die Ausdrücke U_{ref} und ρ_{ref} stehen wie in Kapitel 5 für die der Arbeit von Ahmed und Sadus [34] entnommenen Referenzwerte.

Tabelle 6-1: finale Resultate; $P = 0.0068$, $T = 0.001$, fluid, $\rho_{ref} = 0.65$, $U_{ref} = 6.5E-05$

N = 32						
Methode	<P>	<T>	<K>/N	<U>/N	<p>	<V>/N
MCB				6.4655E-05 (589)	6.4518E-01 (102)	4.9639E+01 (79)
MCV				6.2683E-05 (1095)	6.6120E-01 (793)	4.8505E+01 (555)
MDH	6.8961E-03 (49)	9.9990E-04 (56)	1.4999E-03 (9)	7.3695E-05 (703)	6.4624E-01 (139)	4.9558E+01 (108)
MDEA	4.2176E-03 (4268)	1.0009E-03 (2)	1.5013E-03 (3)	5.1764E-05 (3929)	5.5208E-01 (1595)	5.8402E+01 (1629)
MDEG	3.9543E-03 (5916)	1.0282E-03 (50)	1.5424E-03 (75)	4.9120E-05 (5114)	5.3143E-01 (2560)	6.1456E+01 (2844)
MDEAS						
MDEGS	4.0993E-03 (2553)	1.0027E-03 (2)	1.5040E-03 (3)	5.0670E-05 (2122)	5.5191E-01 (1064)	5.8174E+01 (1059)
N = 108						
Methode	<P>	<T>	<K>/N	<U>/N	<p>	<V>/N
MCB				6.5015E-05 (296)	6.4320E-01 (42)	1.6795E+02 (11)
MCV				6.5274E-05 (245)	6.4322E-01 (42)	1.6794E+02 (11)
MDH	6.8178E-03 (26)	1.0000E-03 (4)	1.5000E-03 (6)	6.6854E-05 (387)	6.4246E-01 (88)	1.6814E+02 (23)
MDEA	4.7052E-03 (3752)	1.0003E-03 (1)	1.5005E-03 (1)	5.0479E-05 (3127)	5.7719E-01 (1386)	1.8812E+02 (462)
MDEG	4.8311E-03 (4762)	1.0036E-03 (8)	1.5054E-03 (11)	5.1798E-05 (4116)	5.7761E-01 (1650)	1.8839E+02 (545)
MDEAS	5.5280E-03 (1671)	1.0000E-03 (1)	1.5000E-03 (1)	5.7801E-05 (1540)	6.0784E-01 (493)	1.7780E+02 (148)
MDEGS	5.0274E-03 (3122)	1.0004E-03 (1)	1.5005E-03 (1)	5.3455E-05 (2663)	5.8891E-01 (1107)	1.8402E+02 (363)
N = 256						
Methode	<P>	<T>	<K>/N	<U>/N	<p>	<V>/N
MCB				6.5200E-05 (137)	6.4153E-01 (27)	3.9909E+02 (17)
MCV				6.5504E-05 (360)	6.4172E-01 (21)	3.9896E+02 (14)
MDH	6.8133E-03 (15)	1.0000E-03 (2)	1.5001E-03 (2)	6.6734E-05 (180)	6.4182E-01 (43)	3.9890E+02 (26)
MDEA	6.8345E-03 (498)	1.0002E-03 (1)	1.5003E-03 (1)	6.6685E-05 (565)	6.4218E-01 (77)	3.9865E+02 (48)
MDEG	6.4633E-03 (349)	1.0011E-03 (3)	1.5016E-03 (4)	6.3838E-05 (372)	6.3246E-01 (59)	4.0477E+02 (38)
MDEAS	6.3233E-03 (564)	1.0000E-03 (1)	1.5000E-03 (1)	6.2735E-05 (519)	6.2951E-01 (144)	4.0669E+02 (94)
MDEGS	6.3695E-03 (517)	1.0001E-03 (1)	1.5002E-03 (1)	6.2872E-05 (456)	6.3082E-01 (156)	4.0584E+02 (100)

Tabelle 6-2: finale Resultate; $P = 0.0068$, $T = 0.001$, fest, $\rho_{ref} = 0.7$, $U_{ref} = 5.9E-05$

N = 32						
Methode	<P>	<T>	<K>/N	<U>/N	<p>	<V>/N
MCB				5.8220E-05 (448)	7.0442E-01 (152)	4.5486E+01 (105)
MCV				5.7998E-05 (658)	7.0565E-01 (151)	4.5398E+01 (99)
MDH	6.8901E-03 (73)	1.0001E-03 (6)	1.5001E-03 (9)	6.6138E-05 (609)	7.0233E-01 (35)	4.5611E+01 (26)
MDEA	4.5167E-03 (3751)	1.0009E-03 (2)	1.5013E-03 (3)	5.3338E-05 (2979)	5.7818E-01 (1996)	5.5937E+01 (1857)
MDEG	4.2919E-03 (4992)	1.0276E-03 (50)	1.5414E-03 (74)	5.2005E-05 (4047)	5.5786E-01 (2359)	5.8278E+01 (2376)
MDEAS						
MDEGS						
N = 108						
Methode	<P>	<T>	<K>/N	<U>/N	<p>	<V>/N
MCB				6.5138E-05 (322)	6.4502E-01 (147)	1.6750E+02 (36)
MCV				5.9150E-05 (179)	6.9925E-01 (60)	1.5450E+02 (14)
MDH	6.8209E-03 (30)	9.9997E-04 (22)	1.5000E-03 (4)	6.1199E-05 (204)	6.9653E-01 (178)	1.5513E+02 (41)
MDEA	6.1346E-03 (847)	1.0003E-03 (1)	1.5005E-03 (1)	6.0332E-05 (853)	6.4668E-01 (794)	1.6724E+02 (209)
MDEG	5.9515E-03 (1679)	1.0033E-03 (7)	1.5049E-03 (11)	5.9783E-05 (1277)	6.3573E-01 (1075)	1.7033E+02 (286)
MDEAS	6.2141E-03 (1823)	1.0000E-03 (1)	1.5000E-03 (1)	6.2605E-05 (1552)	6.3433E-01 (777)	1.7049E+02 (208)
MDEGS	6.4613E-03 (1274)	1.0003E-03 (1)	1.5005E-03 (1)	6.3963E-05 (1551)	6.4730E-01 (586)	1.6697E+02 (150)
N = 256						
Methode	<P>	<T>	<K>/N	<U>/N	<p>	<V>/N
MCB				5.8991E-05 (148)	6.9688E-01 (33)	3.6742E+02 (18)
MCV				6.3711E-05 (949)	6.5969E-01 (823)	3.8867E+02 (470)
MDH	6.8150E-03 (21)	9.9999E-04 (17)	1.5000E-03 (3)	6.0823E-05 (229)	6.9749E-01 (42)	3.6708E+02 (23)
MDEA	7.6366E-03 (1426)	1.0002E-03 (1)	1.5003E-03 (1)	7.3054E-05 (1448)	6.6222E-01 (68)	3.8658E+02 (40)
MDEG	6.6709E-03 (318)	1.0010E-03 (2)	1.5015E-03 (3)	5.9635E-05 (214)	6.9208E-01 (134)	3.6992E+02 (71)
MDEAS	6.7130E-03 (465)	1.0000E-03 (1)	1.5000E-03 (1)	5.9986E-05 (298)	6.9315E-01 (177)	3.6935E+02 (95)
MDEGS	6.5999E-03 (452)	1.0001E-03 (1)	1.5001E-03 (1)	5.9316E-05 (412)	6.8703E-01 (160)	3.7264E+02 (87)

Tabelle 6-3: finale Resultate; $P = 4.37$, $T = 0.4$, fluid, $\rho_{ref} = 0.85$, $U_{ref} = 0.427$

N = 32						
Methode	<P>	<T>	<K>/N	<U>/N	<p>	<V>/N
MCB				3.8950E-01 (969)	8.9155E-01 (1154)	3.5971E+01 (466)
MCV				3.7756E-01 (846)	9.0775E-01 (973)	3.5318E+01 (393)
MDH	4.3887E+00 (44)	4.0003E-01 (20)	6.0004E-01 (30)	4.2714E-01 (86)	8.5251E-01 (72)	3.7564E+01 (34)
MDEA	3.7607E+00 (306)	4.0022E-01 (5)	6.0032E-01 (7)	3.7649E-01 (249)	8.1871E-01 (204)	3.9092E+01 (97)
MDEG	3.5449E+00 (1214)	4.0048E-01 (9)	6.0072E-01 (13)	3.4212E-01 (1526)	8.3034E-01 (306)	3.8549E+01 (143)
MDEAS	3.9872E+00 (1191)	4.0002E-01 (1)	6.0004E-01 (1)	3.8334E-01 (1604)	8.4880E-01 (382)	3.7712E+01 (170)
MDEGS	4.2364E+00 (850)	4.0006E-01 (1)	6.0010E-01 (1)	4.1403E-01 (759)	8.4729E-01 (401)	3.7780E+01 (177)
N = 108						
Methode	<P>	<T>	<K>/N	<U>/N	<p>	<V>/N
MCB				4.2493E-01 (29)	8.5321E-01 (28)	1.2660E+02 (5)
MCV				4.2595E-01 (68)	8.5285E-01 (33)	1.2666E+02 (5)
MDH	4.3746E+00 (12)	3.9997E-01 (15)	5.9995E-01 (22)	4.2720E-01 (25)	8.5164E-01 (29)	1.2684E+02 (5)
MDEA	4.1874E+00 (304)	4.0019E-01 (4)	6.0028E-01 (6)	4.1113E-01 (275)	8.4276E-01 (142)	1.2816E+02 (22)
MDEG	4.3593E+00 (223)	4.0044E-01 (9)	6.0066E-01 (13)	4.2630E-01 (222)	8.5101E-01 (78)	1.2691E+02 (12)
MDEAS	4.5314E+00 (512)	4.0002E-01 (1)	6.0003E-01 (1)	4.4085E-01 (455)	8.5918E-01 (226)	1.2571E+02 (34)
MDEGS	4.5499E+00 (362)	4.0005E-01 (1)	6.0007E-01 (1)	4.4230E-01 (321)	8.6010E-01 (159)	1.2557E+02 (24)
N = 256						
Methode	<P>	<T>	<K>/N	<U>/N	<p>	<V>/N
MCB				4.2599E-01 (31)	8.5007E-01 (22)	3.0118E+02 (8)
MCV				4.2685E-01 (22)	8.5039E-01 (16)	3.0106E+02 (6)
MDH	4.3998E+00 (12)	3.9998E-01 (10)	5.9998E-01 (14)	4.3062E-01 (25)	8.5058E-01 (20)	3.0107E+02 (8)
MDEA	4.3871E+00 (63)	4.0018E-01 (4)	6.0027E-01 (6)	4.2904E-01 (61)	8.5056E-01 (18)	3.0098E+02 (7)
MDEG	4.2808E+00 (123)	4.0037E-01 (8)	6.0056E-01 (11)	4.2046E-01 (118)	8.4495E-01 (59)	3.0298E+02 (22)
MDEAS	4.3734E+00 (165)	4.0002E-01 (1)	6.0003E-01 (1)	4.2784E-01 (144)	8.5001E-01 (72)	3.0118E+02 (26)
MDEGS	4.3662E+00 (285)	4.0004E-01 (1)	6.0006E-01 (1)	4.2705E-01 (248)	8.4970E-01 (135)	3.0129E+02 (48)

Tabelle 6-4: finale Resultate; $P = 4.37$, $T = 0.4$, f_{est} , $\rho_{ref} = 0.92$, $U_{ref} = 0.364$

N = 32						
Methode	<P>	<T>	<K>/N	<U>/N	<p>	<V>/N
MCB				3.6016E-01 (75)	9.2527E-01 (37)	3.4609E+01 (14)
MCV				3.6274E-01 (56)	9.2646E-01 (49)	3.4564E+01 (19)
MDH	4.4060E+00 (66)	3.9999E-01 (25)	5.9999E-01 (37)	3.6965E-01 (76)	9.2079E-01 (66)	3.4813E+01 (34)
MDEA	4.8060E+00 (363)	4.0024E-01 (5)	6.0035E-01 (7)	3.9753E-01 (242)	9.4356E-01 (167)	3.3919E+01 (60)
MDEG	4.2015E+00 (411)	4.0045E-01 (9)	6.0067E-01 (13)	3.5734E-01 (259)	9.1175E-01 (240)	3.5104E+01 (93)
MDEAS	4.6516E+00 (438)	4.0002E-01 (1)	6.0003E-01 (1)	3.8733E-01 (291)	9.3607E-01 (221)	3.4191E+01 (81)
MDEGS	4.3563E+00 (1633)	4.0005E-01 (1)	6.0007E-01 (1)	3.6791E-01 (1080)	9.1849E-01 (889)	3.4873E+01 (338)

N = 108						
Methode	<P>	<T>	<K>/N	<U>/N	<p>	<V>/N
MCB				3.6420E-01 (24)	9.2265E-01 (9)	1.1708E+02 (2)
MCV				3.6394E-01 (43)	9.2297E-01 (22)	1.1704E+02 (3)
MDH	4.3729E+00 (9)	3.9995E-01 (11)	5.9993E-01 (16)	3.6567E-01 (15)	9.2187E-01 (14)	1.1717E+02 (2)
MDEA	4.1492E+00 (216)	4.0015E-01 (3)	6.0022E-01 (5)	3.5209E-01 (139)	9.0853E-01 (133)	1.1888E+02 (18)
MDEG	3.9558E+00 (96)	4.0029E-01 (6)	6.0043E-01 (9)	3.3994E-01 (63)	8.9607E-01 (67)	1.2053E+02 (9)
MDEAS	4.5853E+00 (954)	4.0001E-01 (1)	6.0002E-01 (1)	3.8051E-01 (627)	9.3233E-01 (461)	1.1587E+02 (57)
MDEGS	4.6510E+00 (409)	4.0003E-01 (1)	6.0005E-01 (1)	3.8470E-01 (264)	9.3596E-01 (205)	1.1540E+02 (26)

N = 256						
Methode	<P>	<T>	<K>/N	<U>/N	<p>	<V>/N
MCB				3.6497E-01 (19)	9.2186E-01 (14)	2.7772E+02 (5)
MCV				3.6475E-01 (23)	9.2190E-01 (14)	2.7771E+02 (4)
MDH	4.3742E+00 (11)	4.0005E-01 (10)	6.0007E-01 (15)	3.6582E-01 (10)	9.2154E-01 (9)	2.7783E+02 (3)
MDEA	4.3804E+00 (54)	4.0014E-01 (3)	6.0021E-01 (5)	3.6664E-01 (38)	9.2204E-01 (32)	2.7765E+02 (10)
MDEG	4.4146E+00 (134)	4.0028E-01 (6)	6.0042E-01 (9)	3.6882E-01 (92)	9.2370E-01 (71)	2.7715E+02 (22)
MDEAS	4.4223E+00 (347)	4.0001E-01 (1)	6.0002E-01 (1)	3.6916E-01 (227)	9.2428E-01 (194)	2.7699E+02 (59)
MDEGS	4.4492E+00 (382)	4.0003E-01 (1)	6.0004E-01 (1)	3.7100E-01 (246)	9.2557E-01 (208)	2.7660E+02 (63)

Tabelle 6-5: finale Resultate; $P = 45.1$, $T = 2.74$, fluid, $\rho_{ref} = 1.13$, $U_{ref} = 5.6$

N = 32						
Methode	<P>	<T>	<K>/N	<U>/N	<p>	<V>/N
MCB				5.0961E+00 (904)	1.1842E+00 (99)	2.7056E+01 (231)
MCV				5.1904E+00 (968)	1.1750E+00 (107)	2.7273E+01 (250)
MDH	4.5259E+01 (35)	2.7401E+00 (5)	4.1101E+00 (8)	5.5645E+00 (52)	1.1357E+00 (4)	2.8194E+01 (9)
MDEA	4.7408E+01 (69)	2.7435E+00 (7)	4.1153E+00 (11)	5.1665E+00 (70)	1.2171E+00 (4)	2.6294E+01 (9)
MDEG	5.3996E+01 (133)	2.7483E+00 (16)	4.1225E+00 (24)	5.7911E+00 (135)	1.2539E+00 (6)	2.5523E+01 (13)
MDEAS	4.6927E+01 (773)	2.7405E+00 (1)	4.1107E+00 (1)	5.7528E+00 (856)	1.1458E+00 (44)	2.7933E+01 (105)
MDEGS	4.4693E+01 (784)	2.7411E+00 (1)	4.1116E+00 (1)	5.0244E+00 (853)	1.1867E+00 (111)	2.6990E+01 (258)

N = 108						
Methode	<P>	<T>	<K>/N	<U>/N	<p>	<V>/N
MCB				5.5322E+00 (32)	1.1396E+00 (3)	9.4783E+01 (23)
MCV				5.5348E+00 (38)	1.1395E+00 (4)	9.4798E+01 (33)
MDH	4.5273E+01 (50)	2.7403E+00 (5)	4.1105E+00 (7)	5.5652E+00 (60)	1.1382E+00 (4)	9.4917E+01 (25)
MDEA	4.4750E+01 (72)	2.7436E+00 (7)	4.1154E+00 (11)	5.5120E+00 (97)	1.1354E+00 (3)	9.5121E+01 (20)
MDEG	5.1124E+01 (155)	2.7493E+00 (18)	4.1239E+00 (27)	6.1797E+00 (205)	1.1752E+00 (5)	9.1906E+01 (33)
MDEAS	4.6265E+01 (443)	2.7404E+00 (1)	4.1106E+00 (1)	5.6689E+00 (454)	1.1454E+00 (31)	9.4295E+01 (249)
MDEGS	4.5439E+01 (524)	2.7408E+00 (1)	4.1112E+00 (1)	5.5809E+00 (556)	1.1403E+00 (34)	9.4721E+01 (280)

N = 256						
Methode	<P>	<T>	<K>/N	<U>/N	<p>	<V>/N
MCB				5.5545E+00 (19)	1.1357E+00 (2)	2.2542E+02 (4)
MCV				5.5572E+00 (32)	1.1361E+00 (3)	2.2535E+02 (5)
MDH	4.6367E+01 (229)	2.7400E+00 (2)	4.1101E+00 (3)	5.6899E+00 (241)	1.1383E+00 (5)	2.2535E+02 (4)
MDEA	4.5896E+01 (45)	2.7435E+00 (7)	4.1153E+00 (10)	5.6516E+00 (66)	1.1402E+00 (2)	2.2453E+02 (2)
MDEG	4.2859E+01 (48)	2.7469E+00 (14)	4.1204E+00 (20)	5.3244E+00 (66)	1.1206E+00 (2)	2.2845E+02 (3)
MDEAS	4.5863E+01 (283)	2.7403E+00 (1)	4.1105E+00 (1)	5.6460E+00 (299)	1.1402E+00 (19)	2.2453E+02 (36)
MDEGS	4.4681E+01 (366)	2.7407E+00 (1)	4.1111E+00 (1)	5.5203E+00 (392)	1.1325E+00 (24)	2.2605E+02 (48)

Tabelle 6-6: finale Resultate; $P = 45.1$, $T = 2.74$, fest, $\rho_{ref} = 1.2$, $U_{ref} = 5.04$

N = 32						
Methode	<P>	<T>	<K>/N	<U>/N	<p>	<V>/N
MCB				4.9034E+00 (74)	1.2058E+00 (4)	2.6553E+01 (8)
MCV				4.9141E+00 (61)	1.2060E+00 (3)	2.6549E+01 (7)
MDH	4.5203E+01 (21)	2.7397E+00 (5)	4.1096E+00 (7)	4.9493E+00 (29)	1.2033E+00 (3)	2.6606E+01 (10)
MDEA	4.4329E+01 (81)	2.7433E+00 (7)	4.1149E+00 (10)	4.8858E+00 (89)	1.1967E+00 (4)	2.6742E+01 (9)
MDEG	4.5455E+01 (83)	2.7468E+00 (14)	4.1203E+00 (20)	4.9916E+00 (89)	1.2041E+00 (5)	2.6578E+01 (11)
MDEAS	4.5018E+01 (846)	2.7403E+00 (1)	4.1105E+00 (1)	4.9455E+00 (781)	1.2014E+00 (55)	2.6643E+01 (121)
MDEGS	4.9596E+01 (825)	2.7408E+00 (1)	4.1111E+00 (1)	5.3722E+00 (777)	1.2299E+00 (48)	2.6025E+01 (100)

N = 108						
Methode	<P>	<T>	<K>/N	<U>/N	<p>	<V>/N
MCB				4.9326E+00 (24)	1.2026E+00 (2)	8.9818E+01 (14)
MCV				4.9514E+00 (55)	1.2029E+00 (3)	8.9796E+01 (15)
MDH	4.5151E+01 (23)	2.7401E+00 (5)	4.1102E+00 (8)	4.9535E+00 (26)	1.2022E+00 (2)	8.9855E+01 (12)
MDEA	4.6664E+01 (27)	2.7426E+00 (5)	4.1139E+00 (8)	5.0988E+00 (32)	1.2119E+00 (2)	8.9115E+01 (10)
MDEG	4.7606E+01 (51)	2.7453E+00 (11)	4.1180E+00 (16)	5.1866E+00 (56)	1.2178E+00 (3)	8.8688E+01 (18)
MDEAS	4.5748E+01 (444)	2.7402E+00 (1)	4.1104E+00 (1)	5.0134E+00 (416)	1.2060E+00 (28)	8.9557E+01 (207)
MDEGS	4.5688E+01 (825)	2.7405E+00 (1)	4.1108E+00 (1)	5.0093E+00 (760)	1.2050E+00 (56)	8.9643E+01 (416)

N = 256						
Methode	<P>	<T>	<K>/N	<U>/N	<p>	<V>/N
MCB				4.9500E+00 (26)	1.2022E+00 (1)	2.1295E+02 (2)
MCV				4.9486E+00 (27)	1.2021E+00 (2)	2.1298E+02 (2)
MDH	4.5481E+01 (151)	2.7398E+00 (3)	4.1097E+00 (5)	4.9878E+00 (139)	1.2026E+00 (4)	2.1299E+02 (2)
MDEA	4.5348E+01 (27)	2.7423E+00 (5)	4.1135E+00 (7)	4.9779E+00 (32)	1.2032E+00 (1)	2.1276E+02 (2)
MDEG	4.6146E+01 (16)	2.7448E+00 (10)	4.1172E+00 (14)	5.0523E+00 (15)	1.2083E+00 (1)	2.1186E+02 (2)
MDEAS	4.5977E+01 (376)	2.7402E+00 (1)	4.1103E+00 (1)	5.0344E+00 (344)	1.2074E+00 (25)	2.1204E+02 (44)
MDEGS	4.5430E+01 (234)	2.7405E+00 (1)	4.1107E+00 (1)	4.9849E+00 (219)	1.2038E+00 (15)	2.1266E+02 (27)

Tabelle 6-7: finale Resultate; $P = 1021.973$, $T = 28.57142$, fluid, $\rho_{ref} = 1.924$, $U_{ref} = 109.2$

N = 32						
Methode	<P>	<T>	<K>/N	<U>/N	<p>	<V>/N
MCB				9.9174E+01 (886)	2.0120E+00 (118)	1.5918E+01 (96)
MCV				9.8950E+01 (880)	2.0184E+00 (112)	1.5866E+01 (90)
MDH	1.0242E+03 (7)	2.8564E+01 (4)	4.2846E+01 (6)	1.0113E+02 (105)	1.9891E+00 (140)	1.6103E+01 (113)
MDEA	7.7016E+02 (1844)	2.8579E+01 (2)	4.2868E+01 (2)	7.8258E+01 (2031)	1.8711E+00 (40)	1.7105E+01 (36)
MDEG	9.1417E+02 (90)	2.8582E+01 (2)	4.2872E+01 (3)	8.9284E+01 (88)	1.9718E+00 (3)	1.6230E+01 (3)
MDEAS	1.0029E+03 (172)	2.8572E+01 (1)	4.2858E+01 (1)	1.0160E+02 (192)	1.9488E+00 (73)	1.6424E+01 (61)
MDEGS	1.0462E+03 (148)	2.8574E+01 (1)	4.2860E+01 (1)	1.0616E+02 (124)	1.9575E+00 (74)	1.6350E+01 (62)

N = 108						
Methode	<P>	<T>	<K>/N	<U>/N	<p>	<V>/N
MCB				1.0341E+02 (9)	1.9573E+00 (10)	5.5187E+01 (28)
MCV				1.0359E+02 (5)	1.9562E+00 (4)	5.5216E+01 (10)
MDH	1.0224E+03 (2)	2.8571E+01 (2)	4.2857E+01 (2)	1.0369E+02 (3)	1.9547E+00 (5)	5.5258E+01 (14)
MDEA	9.8861E+02 (144)	2.8578E+01 (2)	4.2866E+01 (2)	1.0097E+02 (16)	1.9364E+00 (4)	5.5775E+01 (10)
MDEG	1.0426E+03 (27)	2.8587E+01 (4)	4.2881E+01 (5)	1.0543E+02 (28)	1.9641E+00 (6)	5.4988E+01 (16)
MDEAS	1.0492E+03 (135)	2.8572E+01 (1)	4.2858E+01 (1)	1.0584E+02 (112)	1.9687E+00 (65)	5.4865E+01 (181)
MDEGS	9.8847E+02 (719)	2.8573E+01 (1)	4.2859E+01 (1)	1.0089E+02 (63)	1.9370E+00 (36)	5.5758E+01 (102)

N = 256						
Methode	<P>	<T>	<K>/N	<U>/N	<p>	<V>/N
MCB				1.0396E+02 (5)	1.9507E+00 (3)	1.3124E+02 (2)
MCV				1.0398E+02 (3)	1.9501E+00 (3)	1.3128E+02 (2)
MDH	1.0222E+03 (1)	2.8572E+01 (2)	4.2858E+01 (2)	1.0404E+02 (2)	1.9497E+00 (3)	1.3131E+02 (2)
MDEA	1.0130E+03 (16)	2.8577E+01 (2)	4.2866E+01 (2)	1.0328E+02 (17)	1.9451E+00 (3)	1.3161E+02 (2)
MDEG	9.9385E+02 (56)	2.8585E+01 (3)	4.2878E+01 (5)	1.0167E+02 (6)	1.9355E+00 (2)	1.3227E+02 (1)
MDEAS	1.0152E+03 (37)	2.8572E+01 (1)	4.2858E+01 (1)	1.0348E+02 (31)	1.9460E+00 (19)	1.3155E+02 (13)
MDEGS	1.0159E+03 (50)	2.8573E+01 (1)	4.2859E+01 (1)	1.0352E+02 (41)	1.9466E+00 (27)	1.3152E+02 (18)

Tabelle 6-8: finale Resultate; $P = 1021.973$, $T = 28.57142$, fest, $\rho_{ref} = 2$, $U_{ref} = 103.3$

N = 32						
Methode	<P>	<T>	<K>/N	<U>/N	<p>	<V>/N
MCB				9.7496E+01 (88)	2.0343E+00 (7)	1.5737E+01 (5)
MCV				9.7636E+01 (46)	2.0344E+00 (4)	1.5737E+01 (3)
MDH	1.0245E+03 (6)	2.8573E+01 (3)	4.2859E+01 (4)	9.8097E+01 (38)	2.0296E+00 (7)	1.5778E+01 (8)
MDEA	1.0557E+03 (7)	2.8577E+01 (2)	4.2866E+01 (2)	1.0060E+02 (7)	2.0473E+00 (2)	1.5631E+01 (2)
MDEG	9.9244E+02 (82)	2.8582E+01 (3)	4.2874E+01 (4)	9.5601E+01 (86)	2.0143E+00 (2)	1.5887E+01 (2)
MDEAS	1.0248E+03 (281)	2.8572E+01 (1)	4.2858E+01 (1)	9.8143E+01 (2234)	2.0297E+00 (141)	1.5774E+01 (108)
MDEGS	1.0537E+03 (185)	2.8573E+01 (1)	4.2859E+01 (1)	1.0043E+02 (147)	2.0455E+00 (92)	1.5648E+01 (70)

N = 108						
Methode	<P>	<T>	<K>/N	<U>/N	<p>	<V>/N
MCB				9.7881E+01 (21)	2.0311E+00 (3)	5.3181E+01 (8)
MCV				9.7978E+01 (30)	2.0311E+00 (4)	5.3180E+01 (9)
MDH	1.0225E+03 (2)	2.8572E+01 (2)	4.2858E+01 (3)	9.7990E+01 (19)	2.0305E+00 (2)	5.3196E+01 (5)
MDEA	1.0077E+03 (6)	2.8575E+01 (1)	4.2863E+01 (2)	9.6863E+01 (55)	2.0223E+00 (2)	5.3404E+01 (3)
MDEG	1.0500E+03 (3)	2.8580E+01 (2)	4.2870E+01 (3)	1.0020E+02 (3)	2.0444E+00 (1)	5.2828E+01 (2)
MDEAS	1.0138E+03 (110)	2.8572E+01 (1)	4.2858E+01 (1)	9.7312E+01 (873)	2.0257E+00 (57)	5.3320E+01 (149)
MDEGS	1.0141E+03 (48)	2.8572E+01 (1)	4.2858E+01 (1)	9.7369E+01 (375)	2.0257E+00 (25)	5.3316E+01 (66)

N = 256						
Methode	<P>	<T>	<K>/N	<U>/N	<p>	<V>/N
MCB				9.7959E+01 (22)	2.0306E+00 (2)	1.2608E+02 (2)
MCV				9.8024E+01 (27)	2.0307E+00 (2)	1.2607E+02 (2)
MDH	1.0227E+03 (3)	2.8572E+01 (3)	4.2859E+01 (4)	9.8029E+01 (15)	2.0303E+00 (2)	1.2610E+02 (1)
MDEA	1.0108E+03 (4)	2.8575E+01 (1)	4.2863E+01 (2)	9.7126E+01 (37)	2.0240E+00 (1)	1.2649E+02 (1)
MDEG	1.0278E+03 (2)	2.8579E+01 (2)	4.2869E+01 (3)	9.8458E+01 (15)	2.0329E+00 (1)	1.2593E+02 (1)
MDEAS	1.0250E+03 (69)	2.8572E+01 (1)	4.2858E+01 (1)	9.8246E+01 (548)	2.0313E+00 (36)	1.2603E+02 (22)
MDEGS	1.0198E+03 (57)	2.8572E+01 (1)	4.2858E+01 (1)	9.7833E+01 (456)	2.0287E+00 (29)	1.2620E+02 (18)

Wie man sieht, stimmen die ausgegebenen Mittelwerte und Fehler der MC-Verfahren weitgehend überein. Eine offensichtliche Abweichung ist in den Tab. 6-1 und 6-2 bemerkbar, wo einmal das MCB- und einmal das MCV-System wegen der niedrigen Werte für T und P und der daraus resultierenden niedrigen „Barriere“ zwischen den Phasen in die falsche Phase kippte bzw. sich nicht über die gesamte Produktionsphase in ein und derselben Phase befand. Später werden die Auswirkungen dieses Verhaltens mit Hilfe der Paarverteilungsfunktion näher erläutert. Interessanterweise trat diese Instabilität beim MCV-Verfahren selbst bei 256 Teilchen auf, obwohl generell eher zu erwarten ist, dass ein kleines N dazu führt, wie man aus dem hohen Fehler der Mittelwerte für 32 Teilchen und den abermals falschen Werten bei den nächstheißeren Zuständen (Tab. 6-3 bis 6-8) schließen kann. Obwohl nicht unbedingt sofort aus den Tabellen ersichtlich, besteht immer eine N -Abhängigkeit der Verfahren. Im nächsten Unterkapitel wird diese mittels einer grafischen Darstellung der Ergebnisse beleuchtet.

Eine interessante Eigenschaft des MDH-Verfahrens ist in Tab. 6-1 und 6-2 bei 32 Teilchen sichtbar: Trotz des gleichen Werts für die Dichte weicht der Wert für die potentielle Energie von dem der MC-Verfahren und vom Referenzwert stark ab. Möglicherweise kann man dies schlicht über das unterschiedliche, eventuell schlecht eingestellte Fluktuationsverhalten begründen, das bei MDH vollständig von den Parametern tT und tV für die Relaxationszeiten der Temperatur und des Drucks bestimmt wird. Da diese Diskrepanz bei höheren Temperaturen und Drücken und auch größeren Teilchenzahlen nicht mehr bemerkbar ist, dürfte das Finden guter Werte für tT und tV bei niedrigem T und P etwas schwieriger sein. Ansonsten ergeben sich bei MDH ähnliche Probleme wie bei den MC-Verfahren, wo kalte Systeme bei niedrigem Druck zwischen den Phasen hin- und herwandern. Der Fehler ist generell im Bereich der MC-Verfahren, könnte aber bei den kälteren Systemen noch niedriger sein, da sich in Kapitel 5 zeigte, dass ein größerer Zeitschritt möglich wäre.

Bezüglich der MDE-Algorithmen bewahrheitet sich die in Kapitel 4 getätigte Bemerkung, sie wären mit dem WCA-Potential inkompatibel. Je niedriger N , P oder T sind, desto eher weichen die Werte von den Referenzwerten ab. Zudem ergeben sich Fehlschläge bei den Varianten, wo während der Produktionsphase nochmals skaliert wird. Völlig unerwartet ist der große Fehler beim Mittelwert des Drucks. Mehr dazu und eine Veranschaulichung durch Grafiken folgt in Unterkapitel 6.5.

Den Vergleich zwischen den beiden Prädiktor-Korrektor-Verfahren gewinnt eindeutig die AB/AM-Methode. Bei allen Werten ist der Fehler geringer als bei der Gear-Variante und die Mittelwerte liegen meist näher an denen der anderen Verfahren.

Beim Zustand höchster Temperatur/höchsten Drucks weichen die Ausgabewerte stark von den Referenzwerten ab. Ahmed und Sadus verwendeten hier ein anderes, speziell für diesen Zustand geeignetes, Verfahren zur Berechnung ihrer Werte [34]. Möglicherweise sind die hier verwendeten Verfahren für solche Zustände weniger geeignet und liefern falsche Werte, vielleicht ist aber auch die Richtigkeit der Referenzwerte zu bezweifeln. Nichtsdestotrotz gibt es bei diesem Zustand die wenigsten Überraschungen. Abgesehen von den Messanordnungen mit 32 Teilchen, liefern alle Verfahren ähnliche Ergebnisse bei niedrigem Fehler. Obwohl die skalierten MDE-Verfahren zwar einen höheren Fehler haben, koinzidieren ihre Mittelwerte mehr mit den Ergebnissen von MCB, MCV und MDH als die der nicht skalierten Verfahren.

Um die korrekte Implementation der Verfahren zu überprüfen wurden zusätzlich mit den erhaltenen Mittelwerten (sehr kurze) NVT-MC- und NVE-MD-Simulationen durchgeführt und somit auf die eingestellten Parameter zurückgerechnet. Dabei traten keine offensichtlichen Ungereimtheiten auf.

6.2 Grafiken

Es folgen ρ - N -Diagramme für alle untersuchten thermodynamischen Zustände und deren Phasen. Die MDE-Verfahren werden aufgrund ihrer Inkompatibilität mit dem WCA-Potential separat behandelt.

Wie bereits im vorigen Unterkapitel diskutiert, bilden sich bei $P = 0.0068$ und $T = 0.001$ keine stabilen Phasen aus (Abb. 6-1 und 6-2). Um die N -Abhängigkeit der Verfahren zu untersuchen muss man die anderen Zustände betrachten. Anders als beim MDH-Verfahren wo diese nicht augenscheinlich hervorgeht, da die Werte mit immer höheren Teilchenzahlen gegen keinen Grenzwert zu konvergieren scheinen, zeichnet sich bei den MC-Verfahren schon so ein Verhalten ab. Die Tatsache, dass sich die Diagrammlinien etwas willkürlich innerhalb des Fehlers überschneiden (z. B. Abb. 6-6), deutet jedoch auf die Notwendigkeit längerer Simulationszeiten hin. In Unterkapitel 6.6 erhält man aufgrund der genaueren Werte und einer größeren Anzahl an untersuchten Teilchenzahlen ein viel klareres Bild.

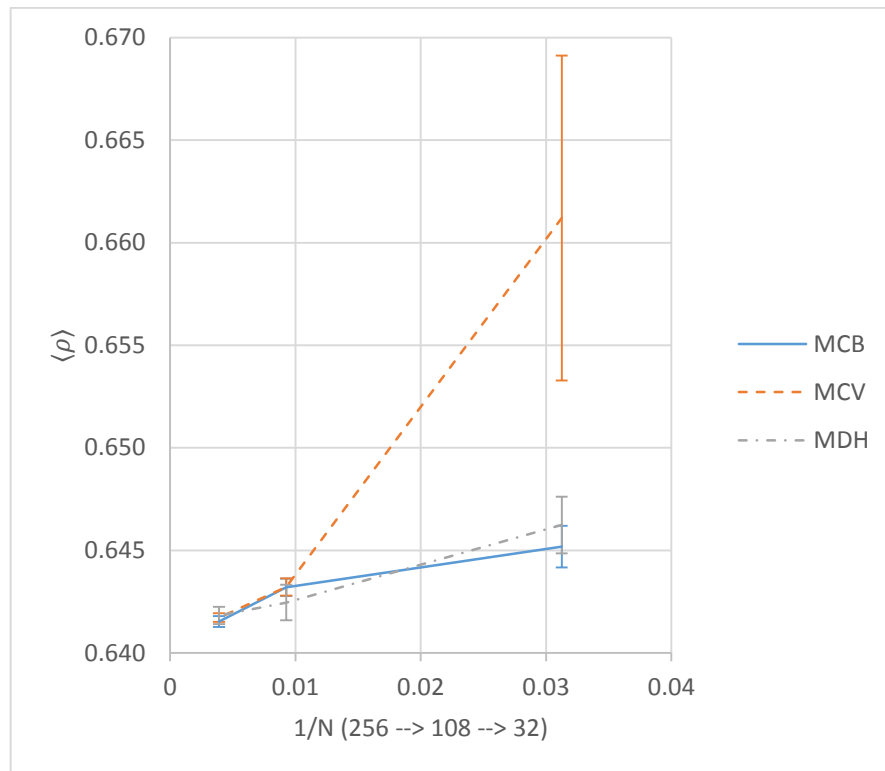


Abbildung 6-1: Dichte für alle Teilchenzahlen; finale Resultate; $P = 0.0068$, $T = 0.001$, fluid

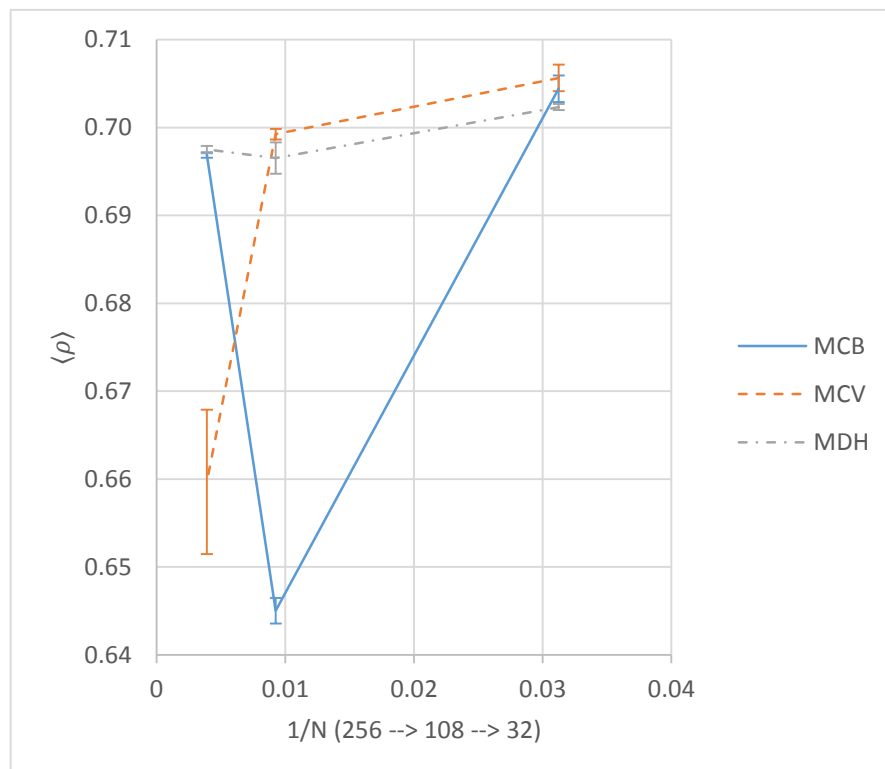


Abbildung 6-2: Dichte für alle Teilchenzahlen; finale Resultate; $P = 0.0068$, $T = 0.001$, fest

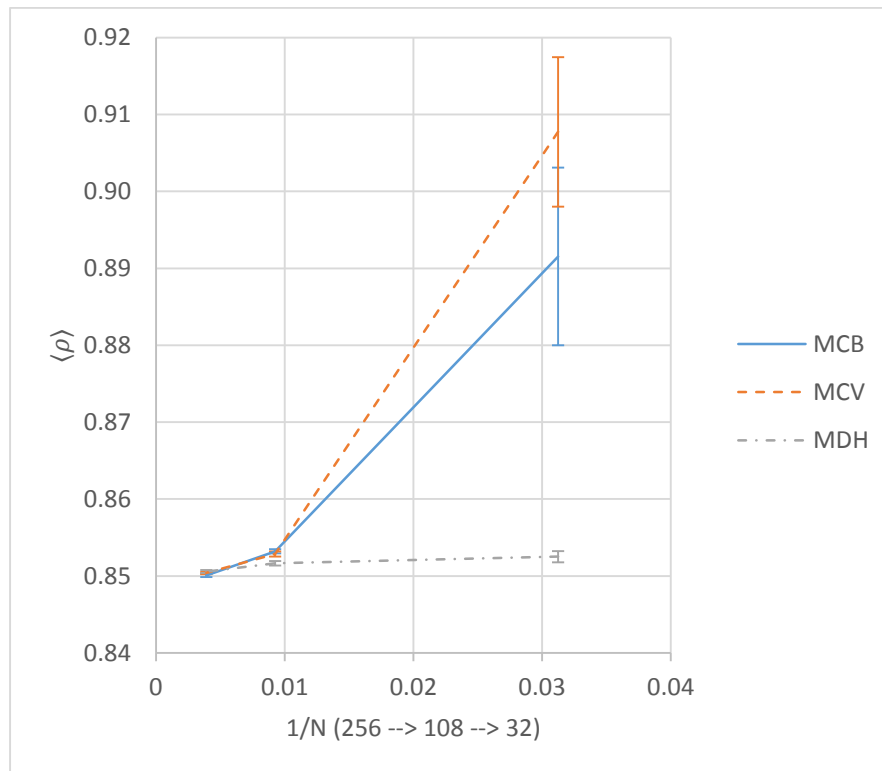


Abbildung 6-3: Dichte für alle Teilchenzahlen; finale Resultate; $P = 4.37$, $T = 0.4$, fluid

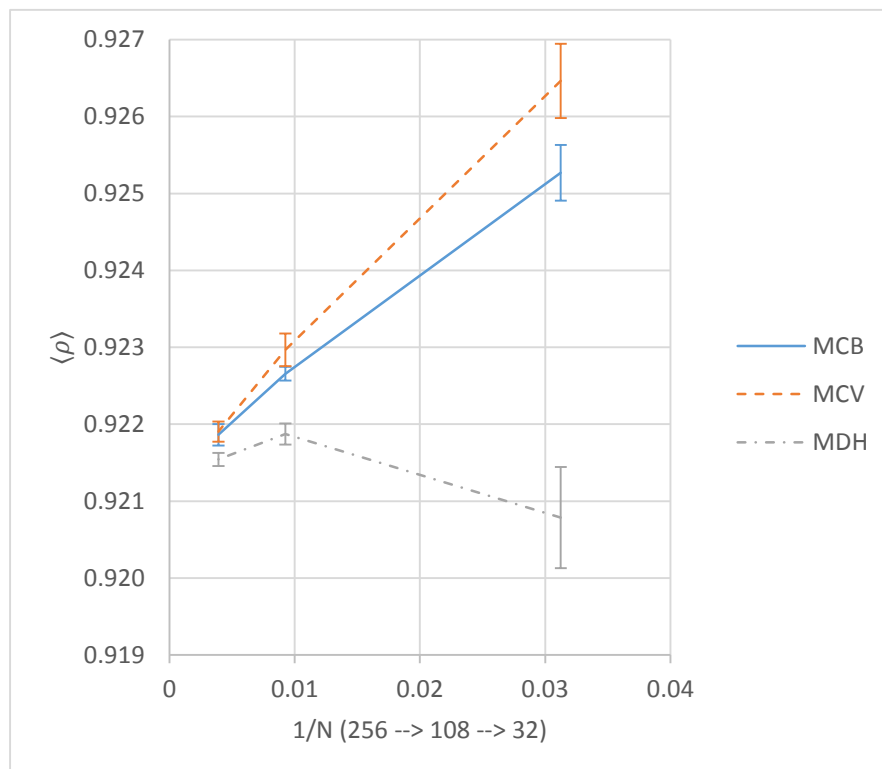


Abbildung 6-4: Dichte für alle Teilchenzahlen; finale Resultate; $P = 4.37$, $T = 0.4$, fest

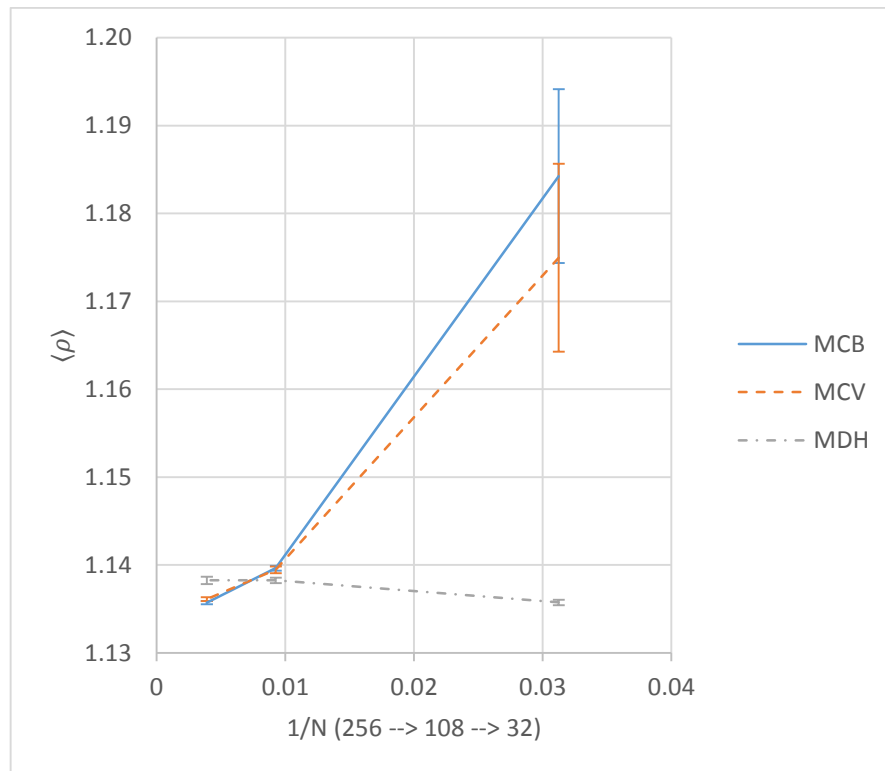


Abbildung 6-5: Dichte für alle Teilchenzahlen; finale Resultate; $P = 45.1$, $T = 2.74$, fluid

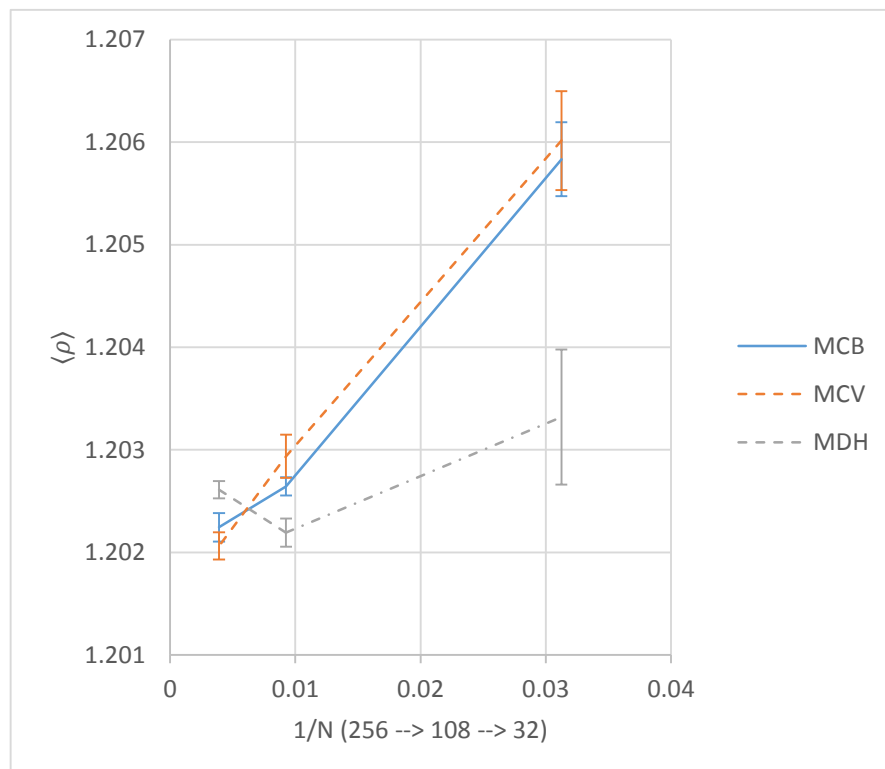


Abbildung 6-6: Dichte für alle Teilchenzahlen; finale Resultate; $P = 45.1$, $T = 2.74$, fest

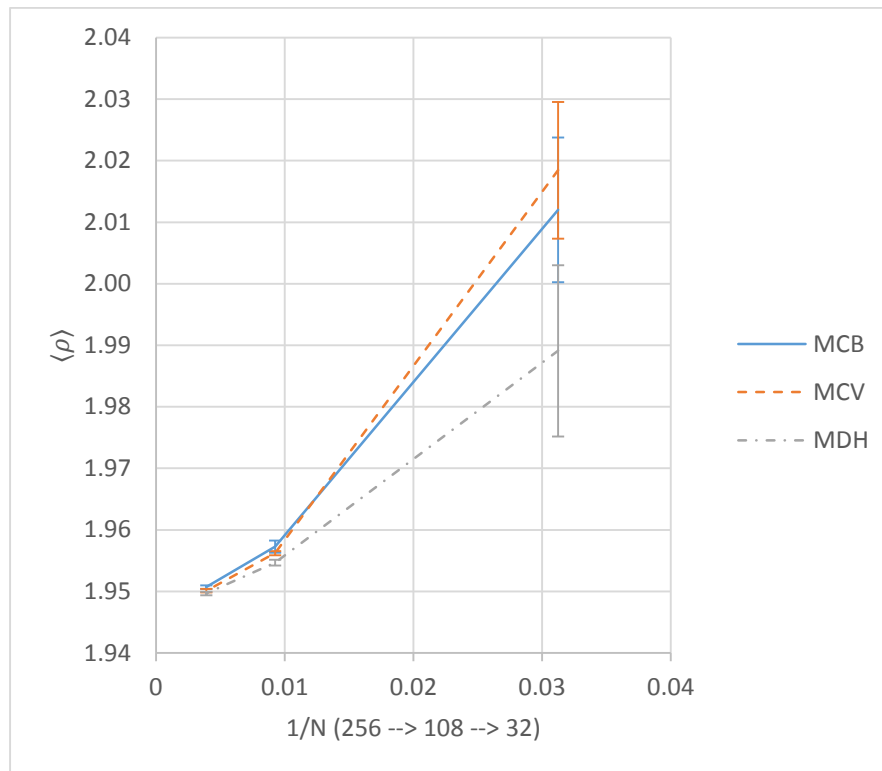


Abbildung 6-7: Dichte für alle Teilchenzahlen; finale Resultate; $P = 1021.973$, $T = 28.57142$, fluid

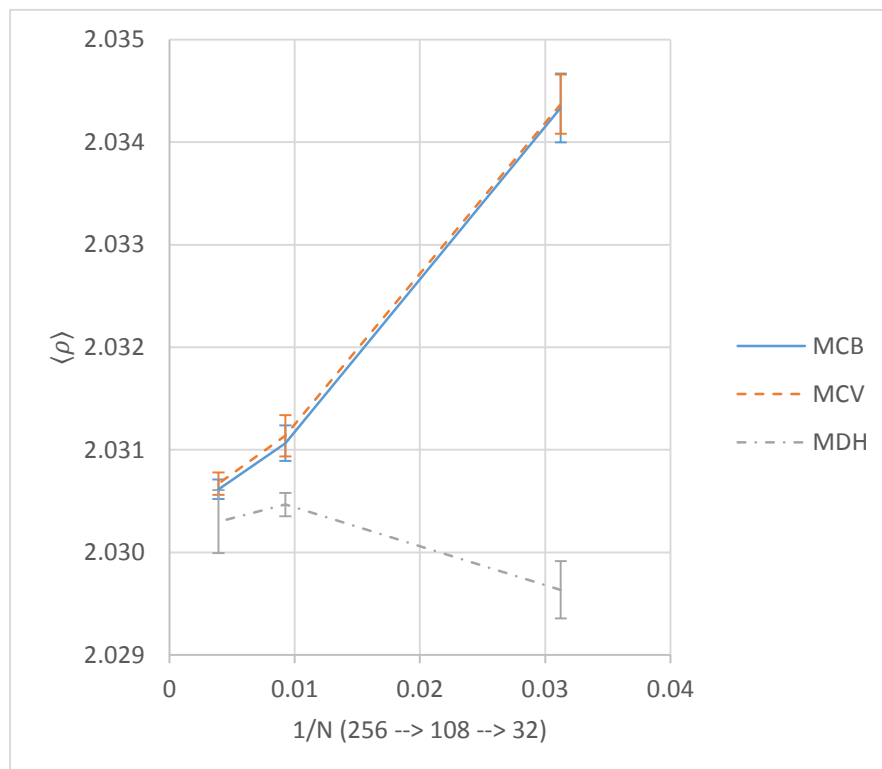


Abbildung 6-8: Dichte für alle Teilchenzahlen; finale Resultate; $P = 1021.973$, $T = 28.57142$, fest

6.3 Paarverteilungsfunktion

Die Paarverteilungsfunktion wurde für jede Messanordnung automatisch berechnet. Um den Rahmen dieser Arbeit nicht zu sprengen, werden jedoch nur ausgewählte Diagramme gezeigt. Der Definitionsbereich (r -Achse) variiert mit dem Systemvolumen.

In Abb. 6-9 zeigt sich wie bei höheren Dichten in der fluiden Phase die Teilchen immer näher aneinanderrücken und dadurch die Wechselwirkung ansteigt.

Beim Vergleich der Verfahren untereinander bzw. der Untersuchung der N -Abhängigkeit zeigt sich bei der Paarverteilungsfunktion fast kein Unterschied (Abb. 6-10 bis 6-13).

Bezugnehmend auf die Problematik instabiler Phasen aus Unterkapitel 6.1 sieht man in Abb. 6-14 deren Auswirkung auf die Form der Paarverteilungsfunktion und damit die Geometrie des Systems.

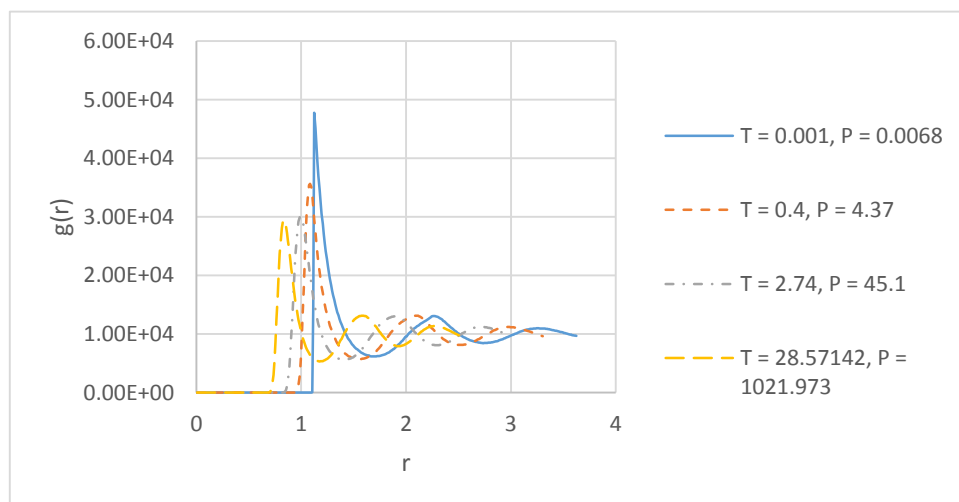


Abbildung 6-9 Paarverteilungsfunktion für alle Zustände; MCB; fluid

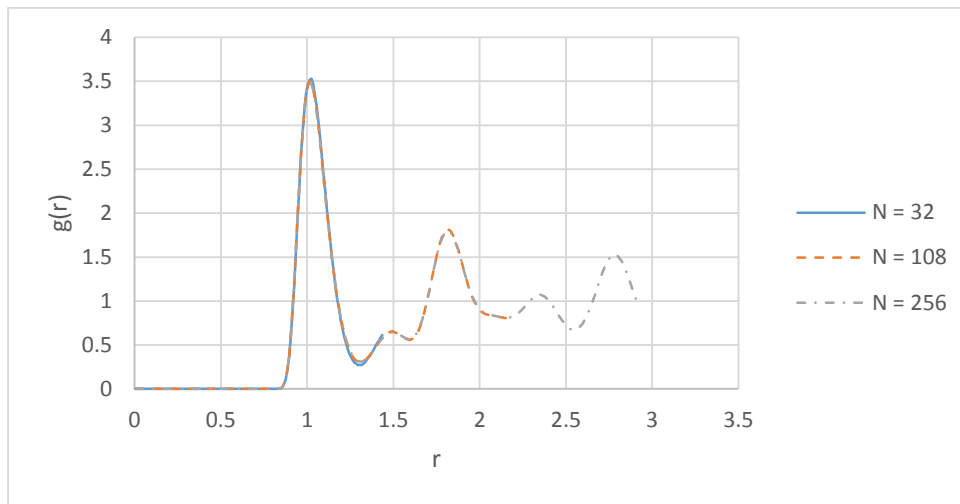


Abbildung 6-10: Paarverteilungsfunktion für verschiedene Teilchenzahlen; MCB; $P = 45.1$, $T = 2.74$, fest

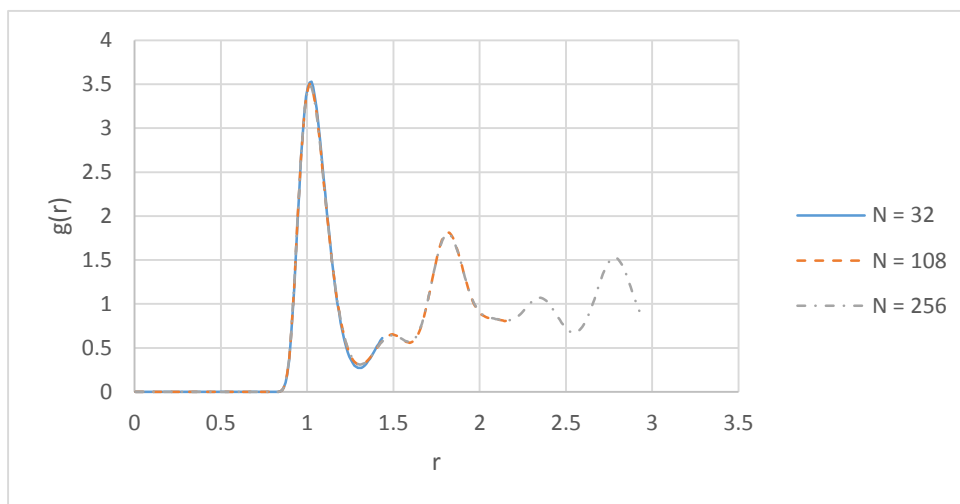


Abbildung 6-11: Paarverteilungsfunktion für verschiedene Teilchenzahlen; MCV; $P = 45.1$, $T = 2.74$, fest

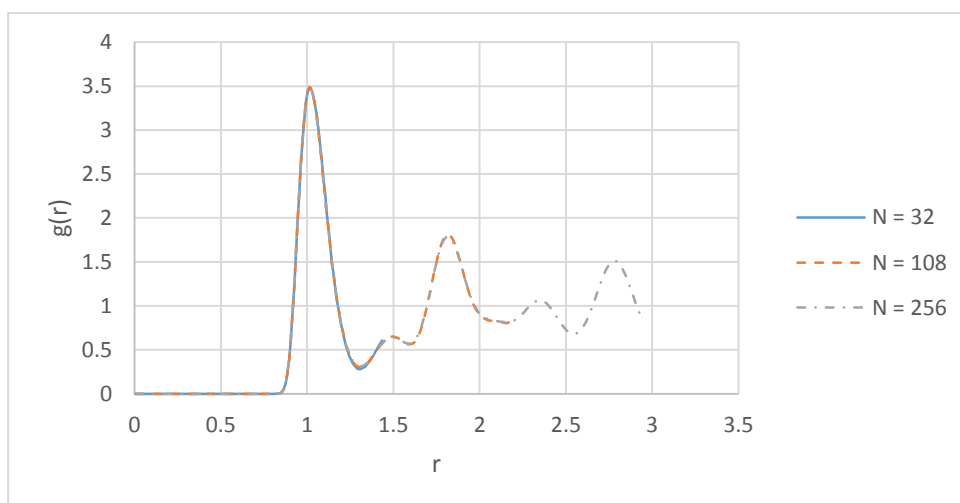


Abbildung 6-12: Paarverteilungsfunktion für verschiedene Teilchenzahlen; MDH; $P = 45.1$, $T = 2.74$, fest

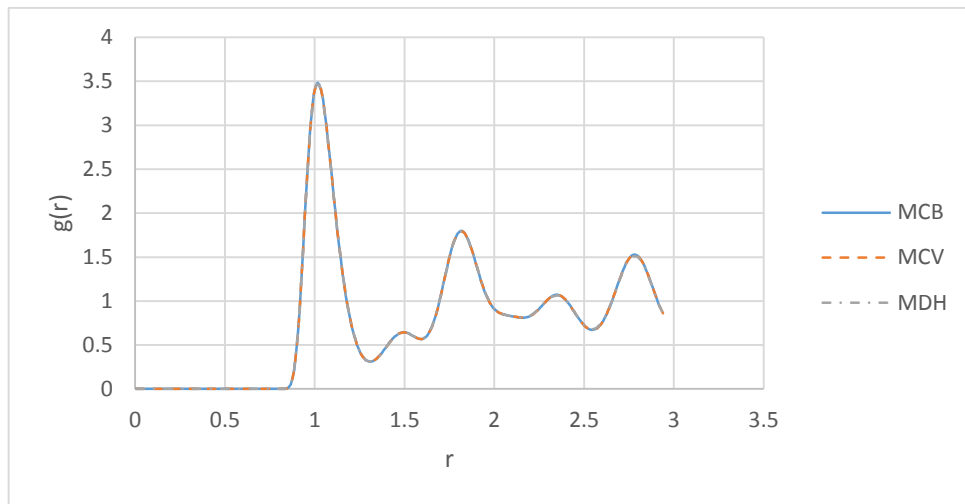


Abbildung 6-13: Paarverteilungsfunktion für verschiedene Verfahren; $N = 256$, $P = 45.1$, $T = 2.74$, fest

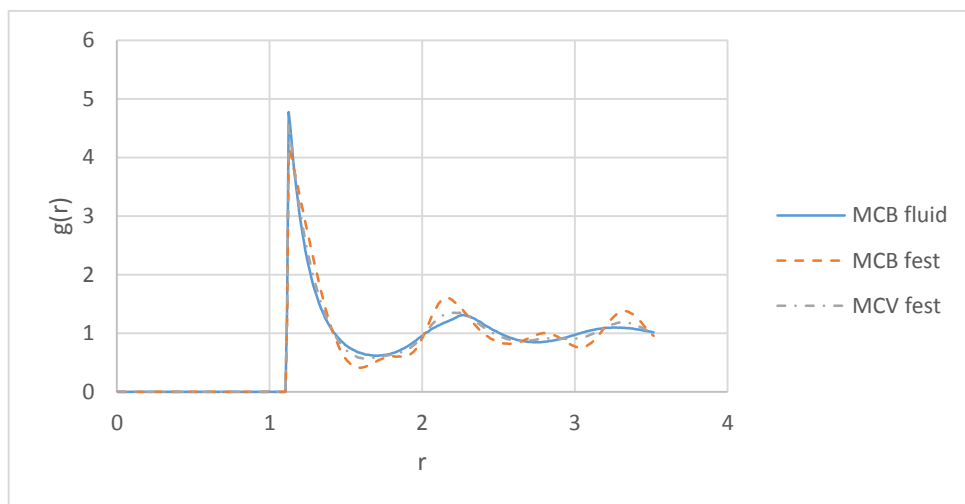


Abbildung 6-14: Paarverteilungsfunktion für verschiedene Phasen: MCV kippte im Verlauf der Simulation von der festen in die fluide Phase; $N = 256$, $P = 0.0068$, $T = 0.001$

6.4 Geschwindigkeitskorrelationsfunktion

Es folgen ausgewählte Histogramme der Geschwindigkeitskorrelationsfunktion von MDH. Beim kühlpsten Zustand (Abb. 6-15 und 6-16) ist keine N -Abhängigkeit ersichtlich und auch der Unterschied zwischen fluid und fest ist relativ gering (nicht zuletzt wegen der instabilen Phasen). Abb. 6-17 und 6-18 zeigen jedoch eine klare Struktur bei hoher Temperatur und hohem Druck. Eine klare N -Abhängigkeit ist nur bei der festen Phase zu beobachten, da Teilchen in der fluiden Phase aufgrund der ungeordneten Bewegung schneller „ihr Gedächtnis verlieren“.

Es sei angemerkt, dass aus den verschiedenen Temperaturen bzw. Größen des Zeitschritts verschiedene Werte- bzw. Definitionsbereiche folgen.

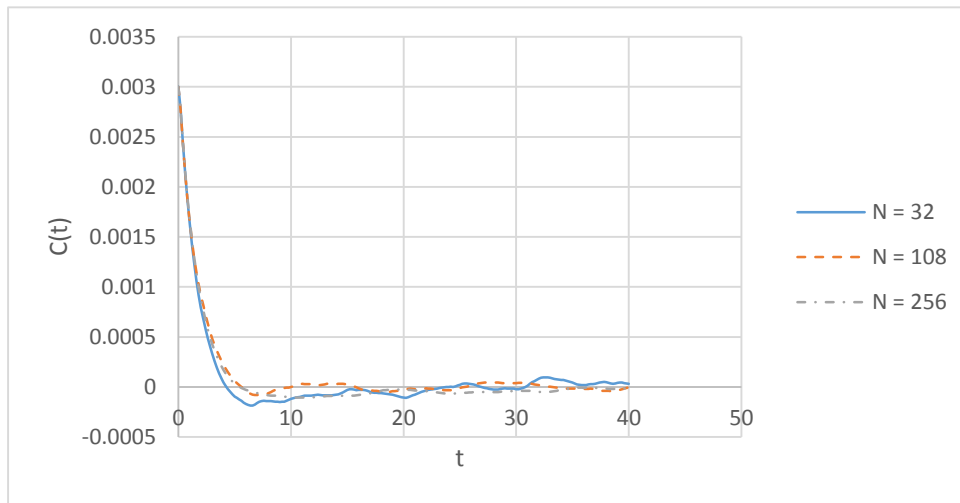


Abbildung 6-15: Geschwindigkeitskorrelationsfunktion; MDH; $P = 0.0068$, $T = 0.001$, fluid

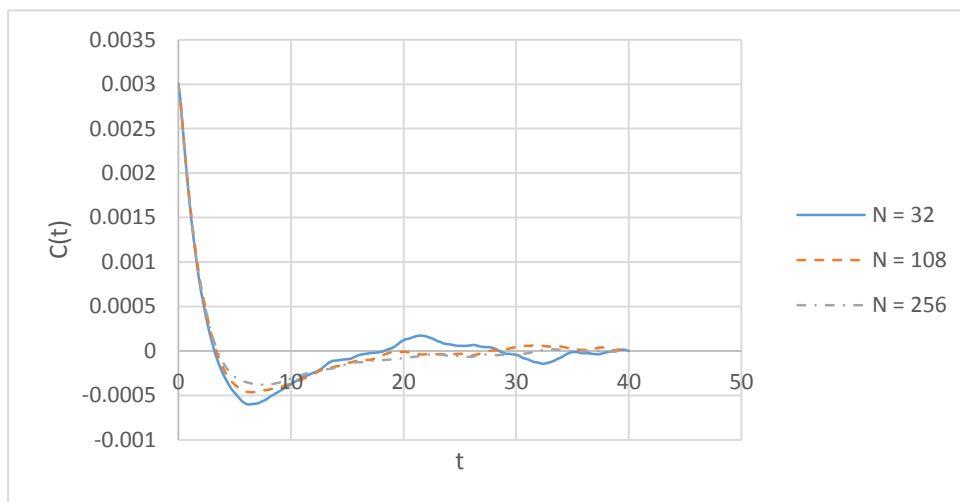


Abbildung 6-16: Geschwindigkeitskorrelationsfunktion; MDH; $P = 0.0068$, $T = 0.001$, fest

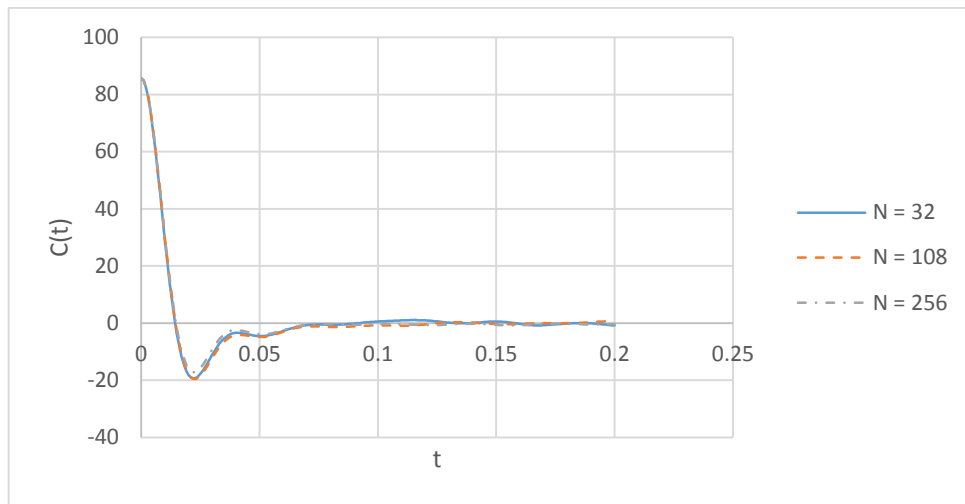


Abbildung 6-17: Geschwindigkeitskorrelationsfunktion; MDH; $P = 1021.973$, $T = 28.57142$, fluid

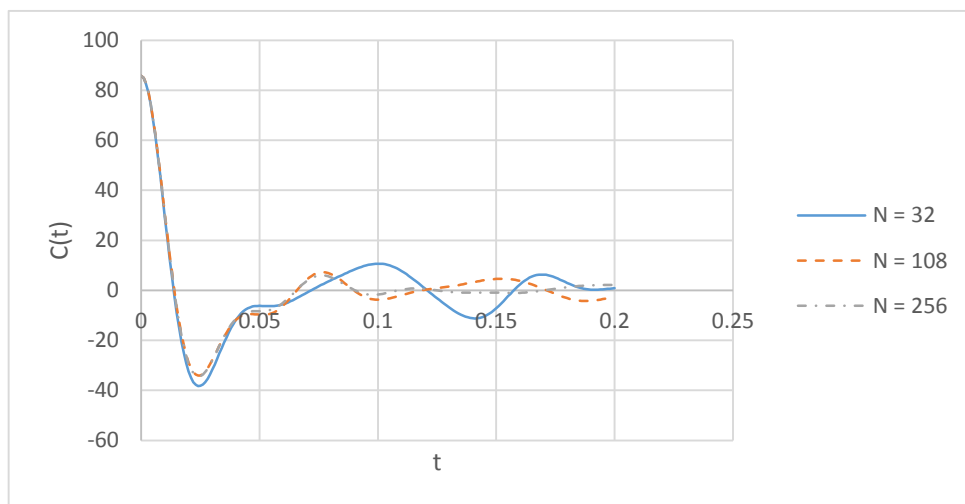


Abbildung 6-18: Geschwindigkeitskorrelationsfunktion; MDH; $P = 1021.973$, $T = 28.57142$, fest

6.5 Evans-Morriss-Verfahren

In diesem Unterkapitel sollen einerseits das AB-AM- und das Gear-Integrationsschema verglichen werden und andererseits die Mängel des Evans-Morriss-Verfahrens in Kombination mit dem WCA-Potential mit Hilfe von Diagrammen beleuchtet werden.

Zunächst folgt der Vergleich der beiden Prädiktor-Korrektor-Methoden. Wie man bei der Temperatur (Abb. 6-20, 6-24) sieht, ist das Driftverhalten bei MDEA und MDEG konstant, für MDEA jedoch langsamer. Gepaart mit den Beobachten aus Unterkapitel 6.1 und der Tatsache, dass das AB/AM-Verfahren prinzipiell höhere Schrittweiten bei den Testsimulationen erlaubte,

scheint es in der Ausführung 4. Ordnung besser für die Evans-Morriss-Methode geeignet zu sein als das Gear-Verfahren 5. Ordnung.

Bei den skalierten Algorithmen entstehen vor dem Skalieren fast gleich hohe Peaks bei der Temperatur (Abb. 6-28 und 6-32), man sieht aber eine Abhängigkeit der Höhe von der Dichte, auf die zuvor skaliert wurde. Betrachtet man für die skalierten Algorithmen die Dichte (Abb. 6-30 und 6-34), wird vor allem eines sofort klar: die Skalierung des Volumens mittels Bisektion ist wegen des in Kapitel 4 besprochenen Problems mit der Berechnung des Virials äußerst ungenau, sodass sehr große Sprünge entstehen, die den Fehler hochtreiben. Hinzu kommt für die nicht skalierten Algorithmen die offensichtliche Schwäche, dass es sich beim letzten Skalieren vor dem Austritt aus der Equilibrierungsphase um eine Glücksspiel handelt, den korrekten Wert für das Volumen zu treffen – eine Korrektur im weiteren Verlauf passiert nicht mehr. Wie erwähnt ist inkorrektes Skalieren besonders bei niedrigen Drücken zu erwarten, wenn aufgrund der kurzen Reichweite des Potentials wenige Teilchen miteinander interagieren und dem Algorithmus sozusagen nicht bekannt ist, wie weit nicht interagierende Teilchen wirklich voneinander entfernt sind.

Eine unerwartetes Resultat ist die Fluktuation des Drucks (z. B. Abb. 6-19). Eigentlich sollte dieser wie die Temperatur fixiert sein und nur einer geringen numerischen Drift unterliegen. Geht man von einer korrekten Implementation des Evans-Morriss-Verfahrens aus, scheint sich die Inkompatibilität des Verfahrens mit dem WCA-Potential nicht nur auf die Bisektionsmethode zum Finden des Volumens zu beschränken. Das Problem dürfte bei der Formel zur Berechnung der Ausdehnungsrate $\dot{V}$ liegen (Gl. (4.43)), in die die erste und zweite Ableitung des Paarpotentials eingehen, sodass zu ungünstigen Momenten, wo wenige Wechselwirkungen stattfinden, $\dot{V}$ – wie das Virial beim Skalieren – falsche Werte annimmt.

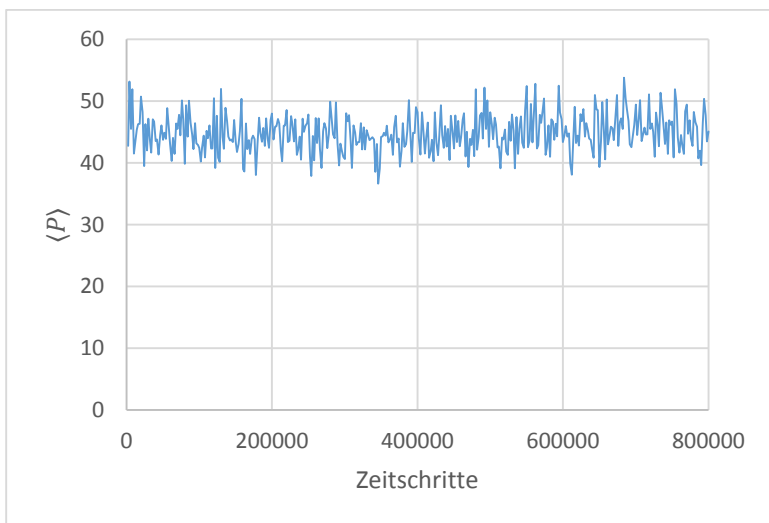


Abbildung 6-19: Druck bei MDEA; $N = 108$, $P = 45.1$, $T = 2.74$, fluid

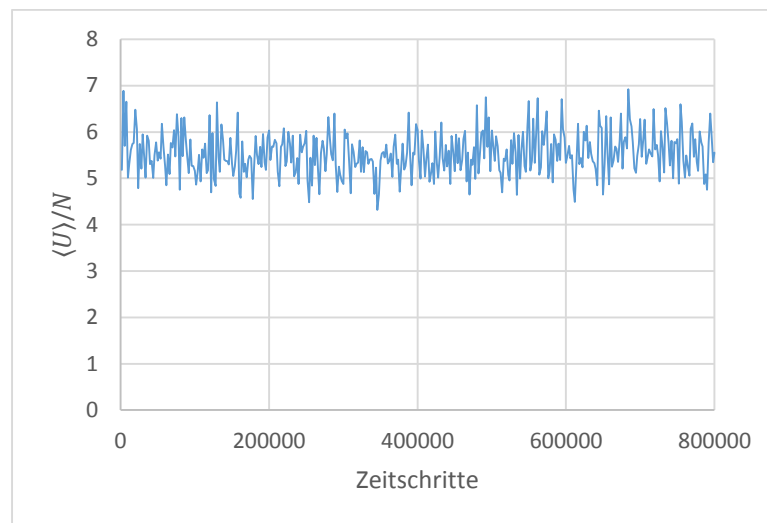


Abbildung 6-21: Potentielle Energie bei MDEA; $N = 108$, $P = 45.1$, $T = 2.74$, fluid

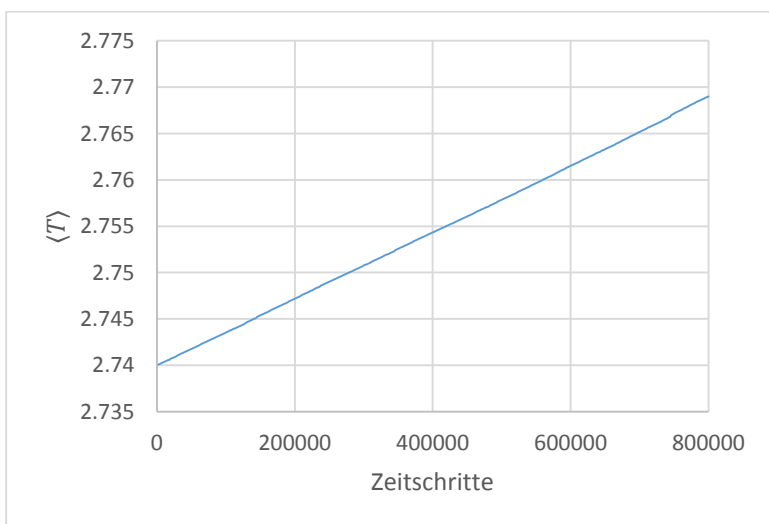


Abbildung 6-20: Temperatur bei MDEA; $N = 108$, $P = 45.1$, $T = 2.74$, fluid

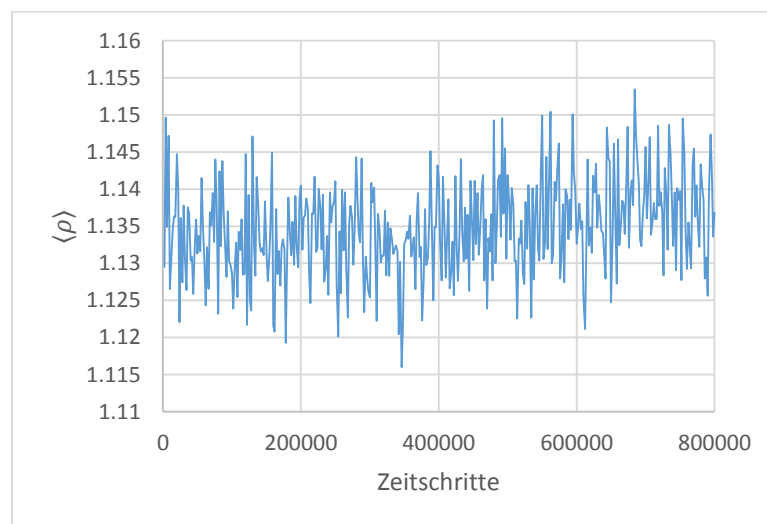


Abbildung 6-22: Dichte bei MDEA; $N = 108$, $P = 45.1$, $T = 2.74$, fluid

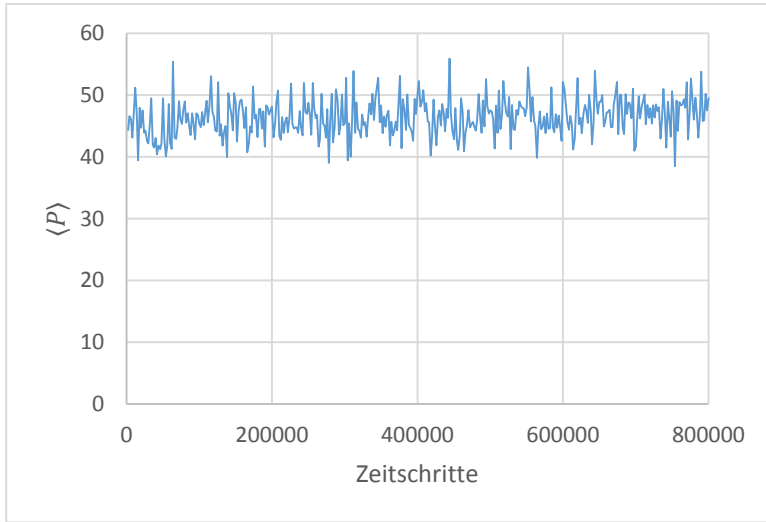


Abbildung 6-23: Druck bei MDEG; $N = 108$, $P = 45.1$, $T = 2.74$, fluid

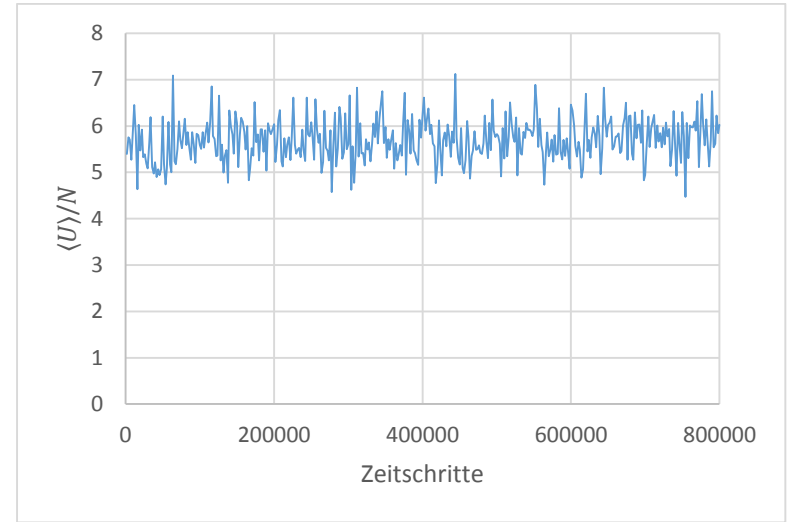


Abbildung 6-25: Potentielle Energie bei MDEG; $N = 108$, $P = 45.1$, $T = 2.74$, fluid

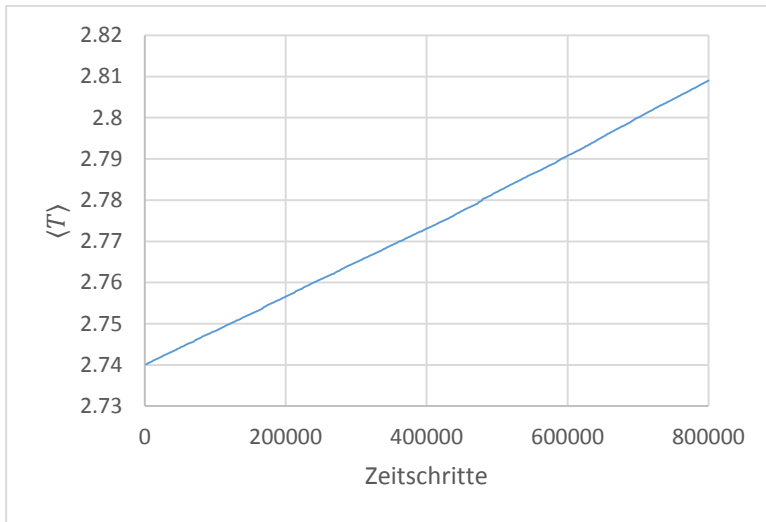


Abbildung 6-24: Temperatur bei MDEG; $N = 108$, $P = 45.1$, $T = 2.74$, fluid

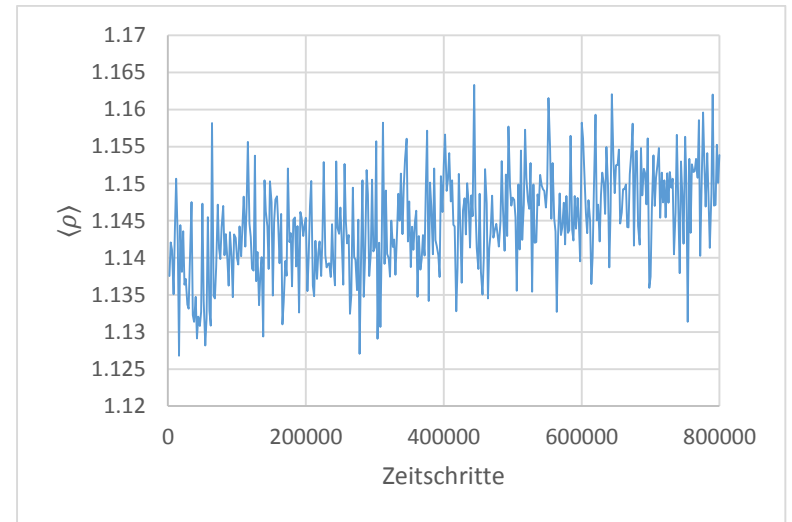


Abbildung 6-26: Dichte bei MDEG; $N = 108$, $P = 45.1$, $T = 2.74$, fluid

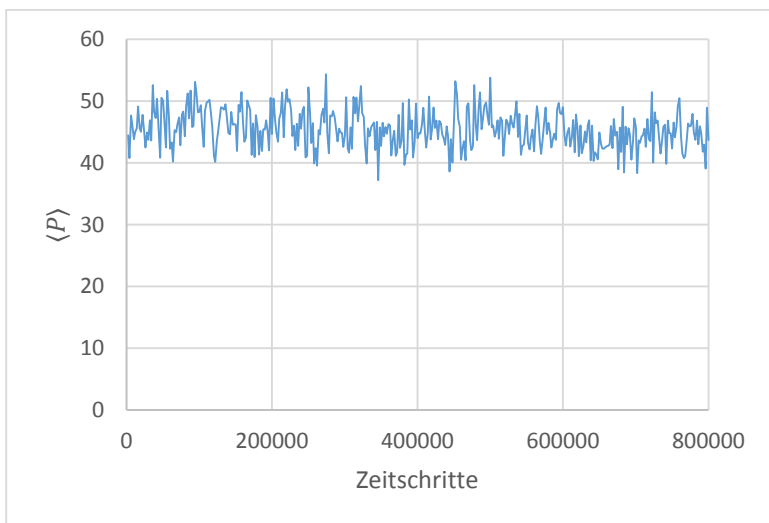


Abbildung 6-27: Druck bei MDEAS; $N = 108$, $P = 45.1$, $T = 2.74$, fluid

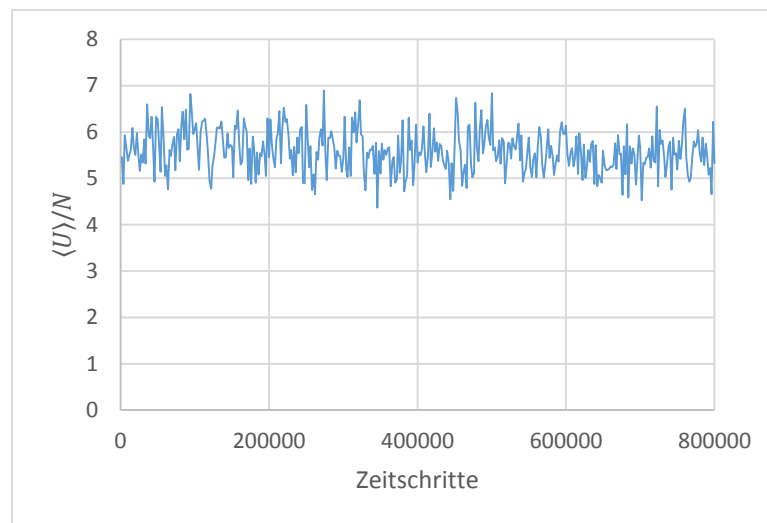


Abbildung 6-29: Potentielle Energie bei MDEAS; $N = 108$, $P = 45.1$, $T = 2.74$, fluid

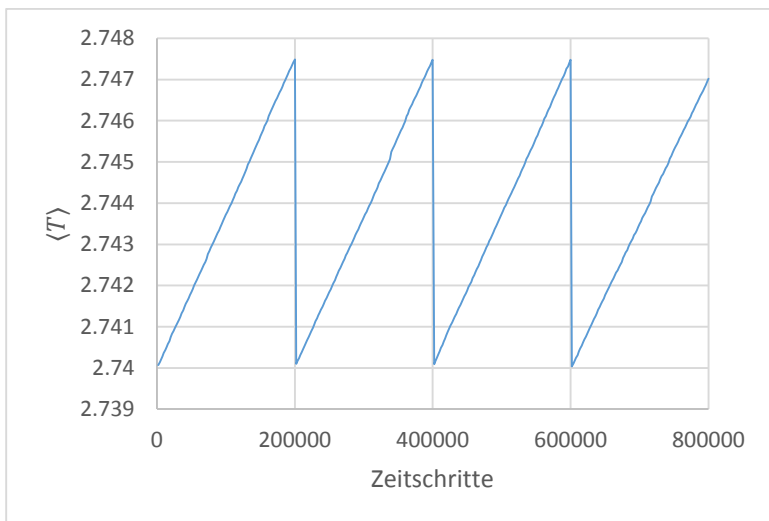


Abbildung 6-28: Temperatur bei MDEAS; $N = 108$, $P = 45.1$, $T = 2.74$, fluid

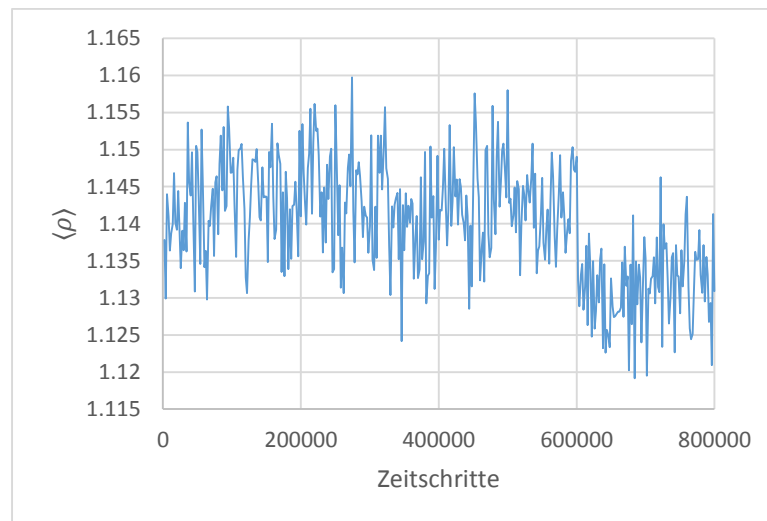


Abbildung 6-30: Dichte bei MDEAS; $N = 108$, $P = 45.1$, $T = 2.74$, fluid

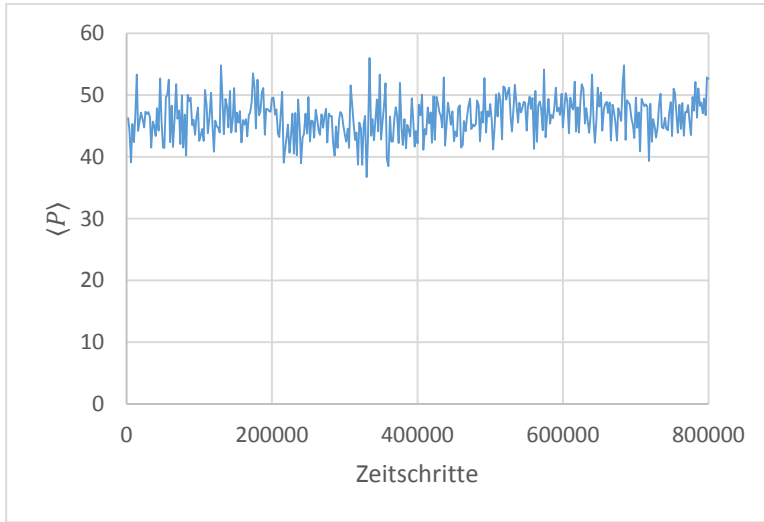


Abbildung 6-31: Druck bei MDEGS; $N = 108$, $P = 45.1$, $T = 2.74$, fluid

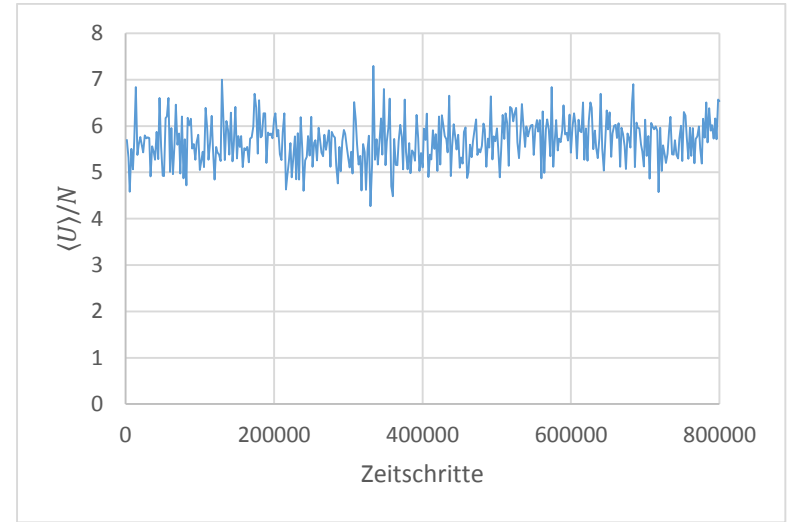


Abbildung 6-33: Potentielle Energie bei MDEGS; $N = 108$, $P = 45.1$, $T = 2.74$, fluid

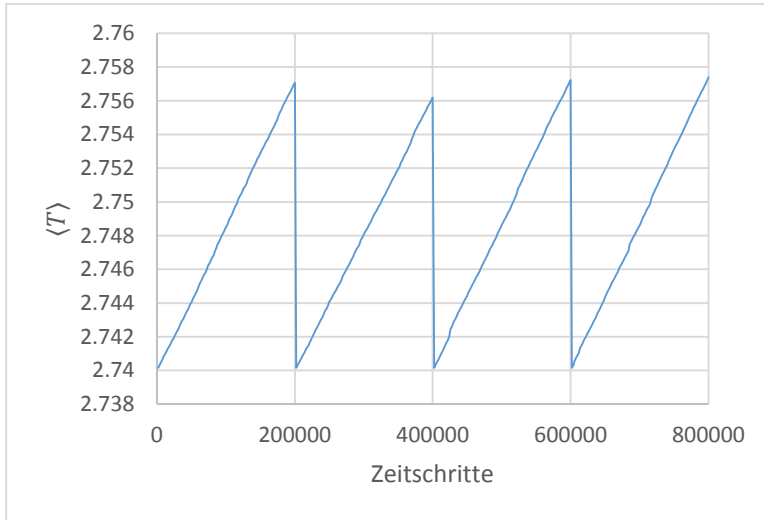


Abbildung 6-32: Temperatur bei MDEGS; $N = 108$, $P = 45.1$, $T = 2.74$, fluid

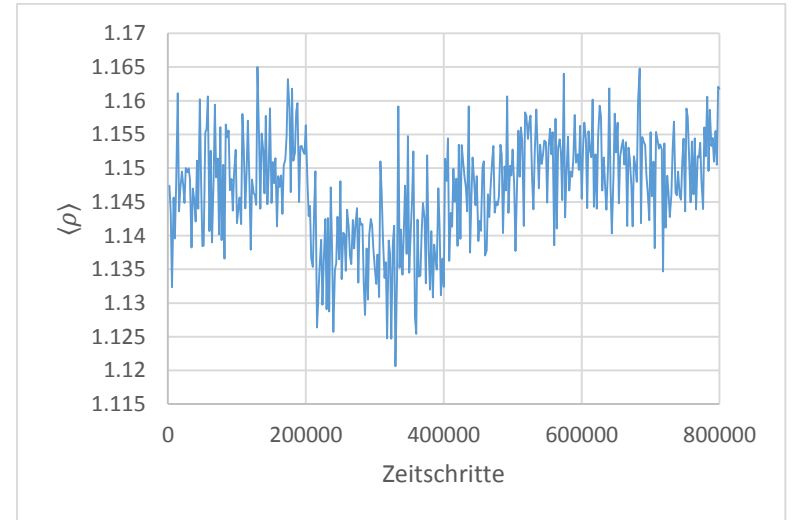


Abbildung 6-34: Dichte bei MDEGS; $N = 108$, $P = 45.1$, $T = 2.74$, fluid

6.6 MC mit größeren Teilchenzahlen

Der Betreuer der Arbeit, Martin Neumann, hat mir zusätzlich die Ergebnisse seiner LJ-Simulationen mit den MCB- und MCV-Algorithmen zur Verfügung gestellt [38]. Die Eckdaten sind

- $T = 0.75$
- $P = 0$
- $ntask = 10$
- $disp = 0.25$
- $dlnv = 0.05$
- $ntbn = 20$
- $ntbs = 10^7$

und sorgen für äußerst präzise Ergebnisse. Tab. 6-9 listet die Resultate beider Verfahren. Die Werte für 1372 Teilchen bilden eine Ausnahme. Sie sind vorläufig und wurden über eine viel kürzere Dauer berechnet und werden in der weiteren Analyse ignoriert. Die Werte für 32 Teilchen liegen vermutlich deshalb so weit fernab, da hier beim LJ-System viele Wechselwirkungen vernachlässigt werden [38]. Wo bei den Werten aus Unterkapitel 6.1 noch keine klare Beziehung zwischen MCB und MCV erkennbar war, wird sie hier ersichtlich: Für alle Teilchenzahlen liegen die MCV-Werte für die Dichte über den MCB Werten (Abb. 6-35). Dazu kommt, dass die N -Abhängigkeit bei MCV größer ist – die MCB-Werte liegen in einem schmäleren Intervall auf der Ordinate. Bezüglich der Grenzwerte im thermodynamischen Limes kann dennoch keine Aussage getroffen werden, die Konvergenz bezüglich der Teilchenzahlen verläuft zu langsam. Es muss auch erwähnt werden, dass es sich hier um LJ-Daten mit dem Manko eines Sprunges im Potential beim Cutoff-Radius handelt, wodurch im direkten Zusammenhang mit der variierenden Größe des Integrals der Paarverteilungsfunktion je nach Teilchenzahl Ausgabegrößen zu höheren oder tieferen Werten verschoben werden. Es kann nämlich z. B. die Energie durch $E = \frac{3}{2}Nk_B T + 2\pi N\rho \int_0^\infty r^2 u(r)g(r)dr$ ausgedrückt werden [8], wo dann die Aufspaltung des Integrals in den Term innerhalb des Cutoff-Radius und den Hintergrundkorrekturterm zu einer Sprungstelle in der Paarverteilungsfunktion führt, die im letzteren Term nicht berücksichtigt wird.

Tabelle 6-9: LJ-Simulationen; $P = 0$, $T = 0.75$

MCB												
N	accrp	accrv	$\langle \rho \rangle$		$\langle U \rangle / N$		$\langle V \rangle / N$		C_P / N		χ_T	
32	2.82356E-01	5.74867E-01	9.53722E-01	(266)	-7.21475E+00	(265)	1.04968E+00	(33)	5.19838E+00	(18935)	5.12329E-02	(23026)
108	3.50067E-01	3.95298E-01	8.29534E-01	(18)	-5.97744E+00	(17)	1.20614E+00	(3)	5.67833E+00	(288)	9.30669E-02	(563)
256	3.53796E-01	2.63852E-01	8.22682E-01	(11)	-5.91927E+00	(9)	1.21580E+00	(2)	5.39430E+00	(275)	9.16652E-02	(499)
500	3.54506E-01	1.89140E-01	8.21414E-01	(6)	-5.90750E+00	(5)	1.21755E+00	(1)	5.35636E+00	(368)	9.17752E-02	(786)
864	3.54520E-01	2.87055E-01	8.21363E-01	(5)	-5.90695E+00	(5)	1.21757E+00	(1)	5.35814E+00	(334)	9.18544E-02	(685)
1372			8.21392E-01		-5.90724E+00		1.21750E+00		5.36333E+00		9.20252E-02	

MCV												
N	accrp	accrv	$\langle \rho \rangle$		$\langle U \rangle / N$		$\langle V \rangle / N$		C_P / N		χ_T	
32	2.81574E-01	5.74312E-01	9.54488E-01	(353)	-7.21899E+00	(351)	1.04885E+00	(45)	5.26189E+00	(24830)	5.18776E-02	(29962)
108	3.49675E-01	3.95101E-01	8.29989E-01	(20)	-5.98048E+00	(18)	1.20548E+00	(3)	5.66903E+00	(43)	9.26974E-02	(812)
256	3.53646E-01	2.63753E-01	8.22849E-01	(11)	-5.92036E+00	(9)	1.21556E+00	(2)	5.39278E+00	(322)	9.16238E-02	(591)
500	3.54425E-01	1.89040E-01	8.21512E-01	(7)	-5.90815E+00	(6)	1.21741E+00	(2)	5.35326E+00	(378)	9.16323E-02	(691)
864	3.54466E-01	2.87050E-01	8.21428E-01	(6)	-5.90742E+00	(5)	1.21747E+00	(1)	5.35199E+00	(320)	9.16921E-02	(637)
1372			8.21458E-01		-5.90774E+00		1.21740E+00		5.36990E+00		9.19370E-02	

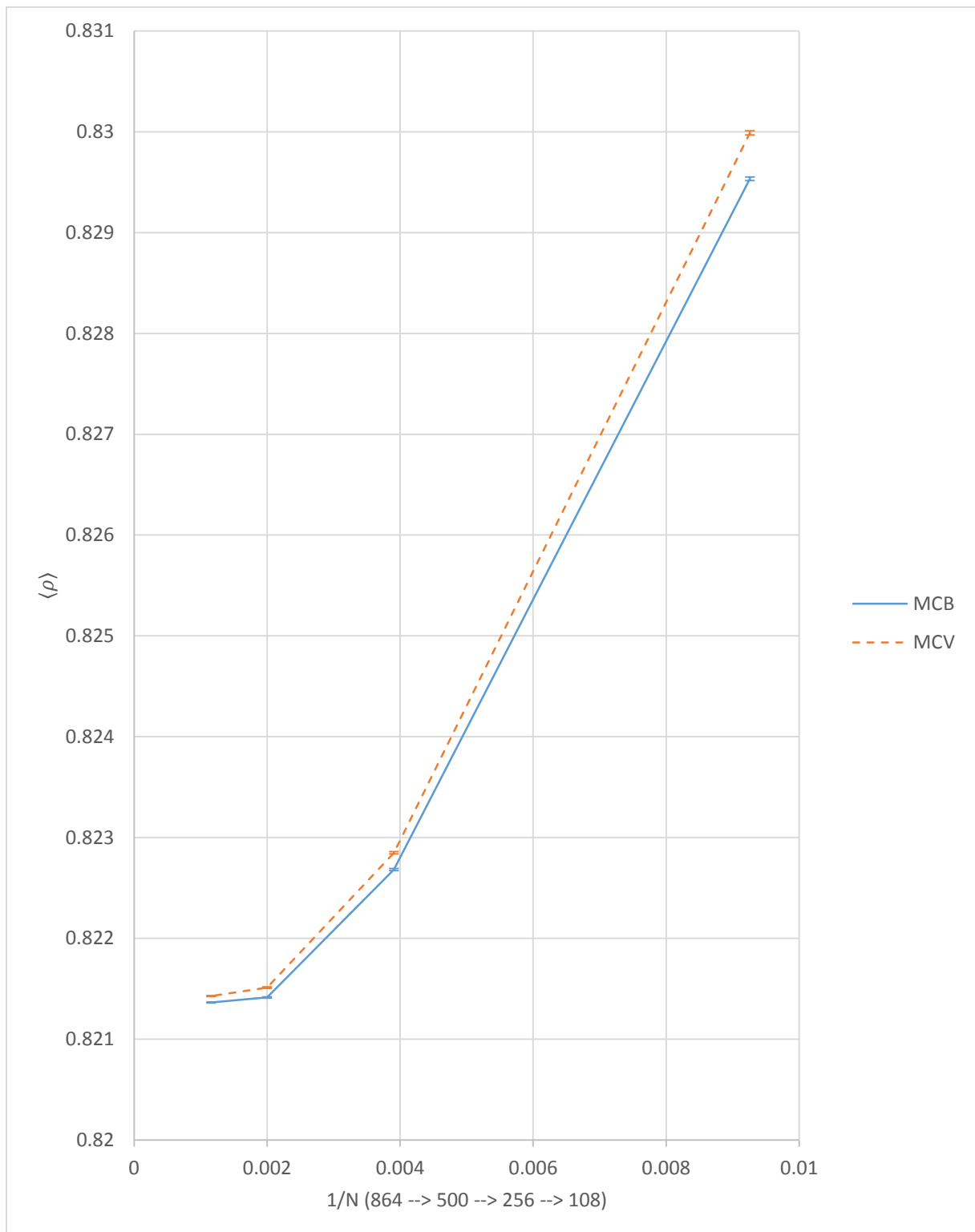


Abbildung 6-35: Dichte für mehrere Teilchenzahlen bei LJ-Simulationen; $P = 0$, $T = 0.75$

6.7 Vergleich mit Literaturwerten

Die Erfinder der Shell-Particle-Methode führten ebenfalls MCB-, MCV- und MDH-Simulationen durch [21]. Ihr Testsystem war folgendes:

- periodische Randbedingungen
- bei 1.5σ abgeschnittenes, verschobenes LJ-Potential (keine Hintergrundkorrekturen fällig)
- MDH: 16 Thermostate, 5 Barostate, Zeitschritt 0.002, eigens entwickeltes Integrationsschema
- Aufwärmphase: 10^6 Schritte, Produktionsphase: 10^8 Schritte
- Fehler ist Standardabweichung, berechnet aus Blockmittelwerten

Weiters sei die unter periodischen Randbedingungen zu MCV mathematisch äquivalente Shell-Particle-Monte-Carlo-Methode mit MCS und die MD-Variante davon mit MDS bezeichnet.

Tab. 6-10 und 6-11 enthalten die Resultate der Arbeit und Abb. 6-36 und 6-37 zeigen die N -Abhängigkeit der Verfahren.

Tabelle 6-10: Modifiziertes LJ-Potential; $P=0.05$, $T = 1.5$

Methode	N	<p>	<V>	<U>/N	<T>
MCS	16	0.0334 (29)	507 (42)	-0.00707 (592)	1.5
	32	0.0325 (20)	1014 (61)	-0.00694 (435)	1.5
	64	0.0320 (17)	2029 (75)	-0.00695 (286)	1.5
	108	0.0318 (11)	3423 (96)	-0.00695 (147)	1.5
	256	0.0317 (8)	8113 (132)	-0.00695 (121)	1.5
MDS	16	0.0345 (86)	492 (118)	-0.00690 (3792)	1.49 (31)
	32	0.0330 (57)	998 (167)	-0.00710 (2650)	1.50 (22)
	64	0.0323 (38)	2010 (231)	-0.00693 (1879)	1.50 (16)
	108	0.0319 (32)	3405 (312)	-0.00721 (1427)	1.50 (12)
	256	0.0317 (19)	8099 (477)	-0.00685 (932)	1.50 (8)
MDH	16	0.0355 (91)	479 (116)	-0.00758 (3793)	1.50 (31)
	32	0.0334 (59)	986 (169)	-0.00698 (2676)	1.50 (22)
	64	0.0325 (39)	2000 (238)	-0.00714 (1872)	1.50 (15)
	108	0.0321 (29)	3393 (309)	-0.00707 (1428)	1.50 (12)
	256	0.0318 (19)	8088 (477)	-0.00695 (936)	1.50 (8)
MCB	16	0.0316 (26)	535 (43)	-0.00663 (550)	1.5
	32	0.0315 (19)	1044 (64)	-0.00676 (424)	1.5
	64	0.0315 (12)	2057 (75)	-0.00686 (371)	1.5
	108	0.0315 (8)	3451 (97)	-0.00689 (211)	1.5
	256	0.0315 (2)	8142 (103)	-0.00691 (157)	1.5

Tabelle 6-11: Modifiziertes LJ-Potential; $P=0.5$, $T = 1.5$

Methode	N	<p>	<V>	<U>/N	<T>
MCS	16	0.227 (43)	73 (7)	-0.045 (32)	1.5
	32	0.223 (34)	145 (11)	-0.045 (18)	1.5
	64	0.222 (16)	291 (14)	-0.045 (12)	1.5
	108	0.221 (8)	490 (18)	-0.045 (10)	1.5
	256	0.221 (2)	1161 (32)	-0.045 (9)	1.5
MDS	16	0.230 (31)	71 (12)	-0.046 (111)	1.49 (31)
	32	0.225 (27)	144 (17)	-0.045 (78)	1.50 (22)
	64	0.223 (19)	289 (25)	-0.045 (55)	1.50 (15)
	108	0.221 (14)	489 (32)	-0.045 (42)	1.50 (12)
	256	0.221 (9)	1161 (49)	-0.045 (28)	1.50 (8)
MDH	16	0.233 (40)	71 (12)	-0.047 (111)	1.50 (31)
	32	0.226 (27)	144 (17)	-0.045 (78)	1.50 (22)
	64	0.223 (19)	289 (24)	-0.045 (55)	1.50 (15)
	108	0.222 (14)	488 (32)	-0.045 (42)	1.50 (12)
	256	0.221 (9)	1164 (48)	-0.045 (28)	1.50 (8)
MCB	16	0.220 (18)	75 (8)	-0.045 (26)	1.5
	32	0.220 (15)	147 (10)	-0.045 (18)	1.5
	64	0.220 (10)	293 (14)	-0.045 (13)	1.5
	108	0.220 (8)	492 (20)	-0.045 (8)	1.5
	256	0.220 (2)	1164 (36)	-0.045 (5)	1.5

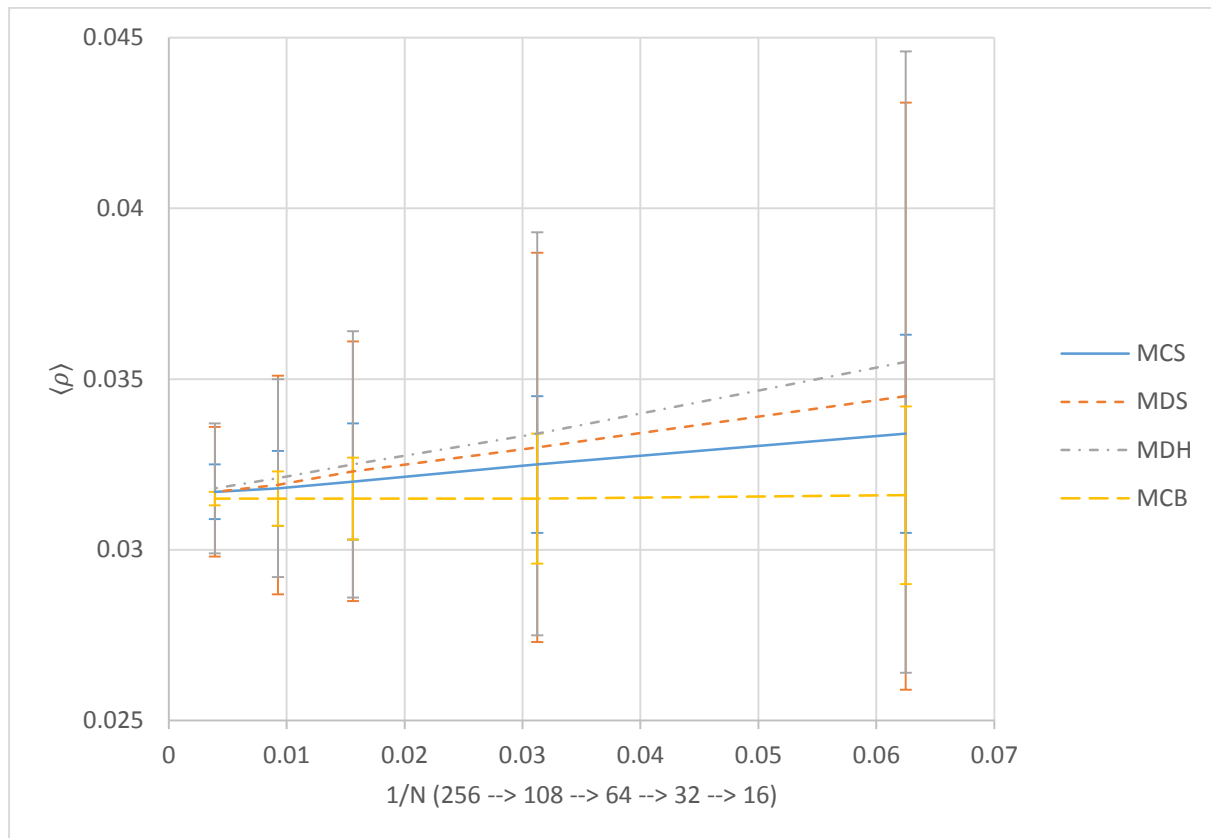


Abbildung 6-36: Modifiziertes LJ-Potential; $P=0.05$, $T=1.5$

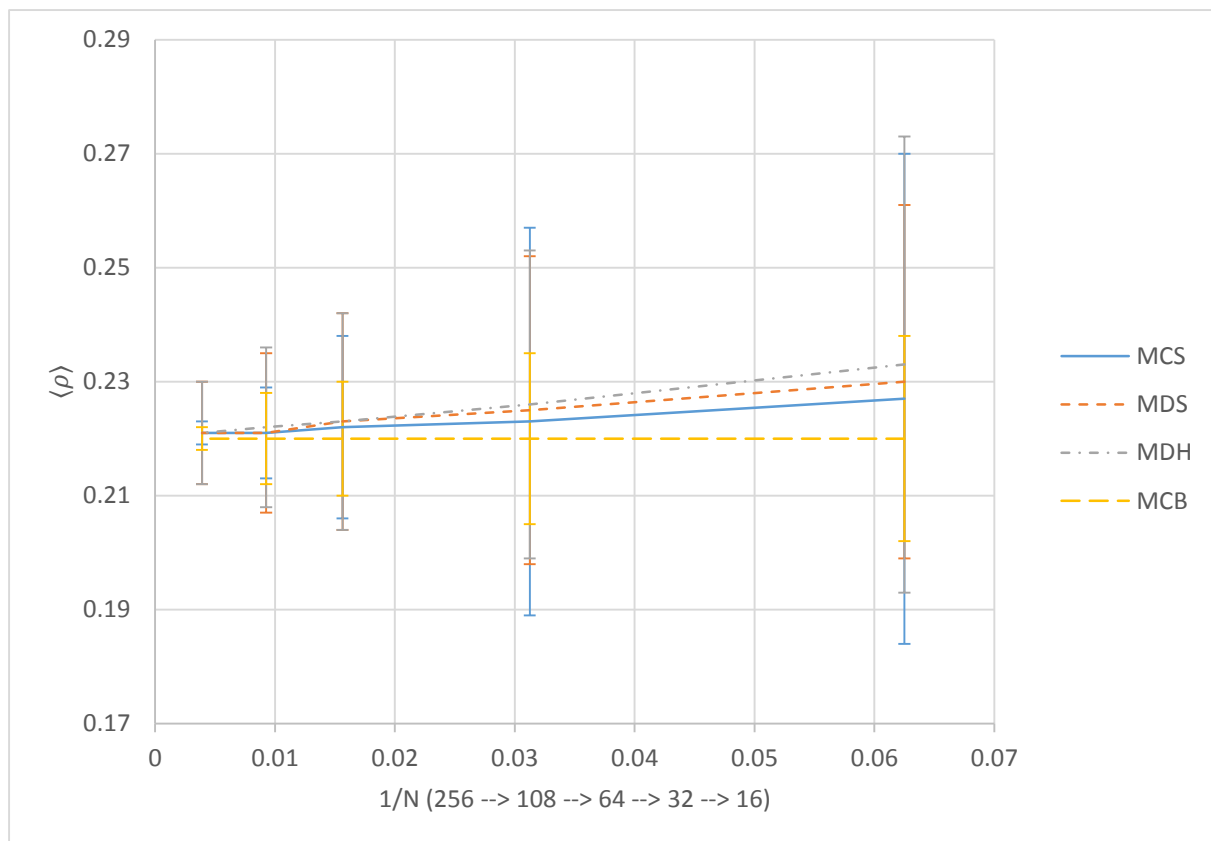


Abbildung 6-37: Modifiziertes LJ-Potential; $P=0.5$, $T=1.5$

Ein direkter Vergleich mit den Resultaten aus den Unterkapiteln 6.1, 6.2 oder 6.6 ist nicht möglich, aber qualitativ gibt es klare Unterschiede. Bezüglich der Dichte scheint das MCB-Verfahren (im relativ grob gerundeten Bereich, besonders ersichtlich in Abb. 6-37 bei großem N) gar keine N -Abhängigkeit aufzuweisen, was ja eigentlich positiv ist und bedeuten würde, dass man sich mit kleinen Teilchenzahlen schon nahe am thermodynamischen Limes bewegt. MDH stellt sich unter diesem Aspekt als zweitbestes Verfahren heraus, was sich allerdings in den Grafiken aus Unterkapitel 6.2 bereits andeutete. Ebenfalls bestätigt wird die Beobachtung, dass MCV/MDS konsistent höhere Werte liefert als MCB. Trotzdem geht aus dem Paper nicht klar hervor, wie diese Ergebnisse zu interpretieren sind. Angesichts der kleinen simulierten Teilchenzahlen, der sehr großen Fehlerbalken und der stark gerundeten Werte scheint Vorsicht geboten, diese Resultate als Argument für oder gegen eine Methode zu verwenden.

6.8 Schlussfolgerungen

Zusammengefasst brachten die (Test-)Simulationen folgende verfahrensspezifische Erkenntnisse:

Tabelle 6-12: die wichtigsten Erkenntnisse der letzten beiden Kapitel

MC	• klare N-Abhängigkeit • konstant niedrigere Dichte bei MCB als bei MCV • bei MCB schmäleres Intervall auf der Ordinate der ρ-N-Diagramme → geringere N-Abhängigkeit • kein Unterschied beim Fehler
MDH	• längere Aufwärmphase als bei den anderen Methoden bei gleichem Zeitschritt notwendig • zustandsbedingt höherer Zeitschritt möglich als bei MDE-Verfahren • von den MC-Verfahren stark abweichende Mittelwerte bei 32 Teilchen • Fehler generell in derselben Größenordnung wie bei den MC-Verfahren • kein klare N-Abhängigkeit ersichtlich
MDE	• unbrauchbar in Kombination mit dem WCA-Potential in den hier getesteten Varianten • AB/AM stabiler als Gear und liefert kleineren Fehler

Es zeigt, sich dass die Wahl des Verfahrens von den Ansprüchen abhängt, die man im jeweiligen Fall stellt. Die Forderung nach einer geringen Abhängigkeit von der Teilchenzahl legt MCB nahe. Für theoretische Korrektheit in den Resultaten ist MCV und damit die Shell-Particle-Methode nach der derzeitigen Meinung der Fachliteratur eher geeignet. Will man die zeitliche Entwicklung eines Systems betrachten, wählt man aus den hier betrachteten Kandidaten das MDH-Verfahren. Die MDE-Verfahren sind in Kombination mit dem WCA-Potential nicht zu empfehlen. Das AB/AM-Schema 4. Ordnung ist dem Gear-Schema 5. Ordnung in Kombination mit der Evans-Morriss-Methode in jeder Hinsicht vorzuziehen.

Für die Zukunft stellen sich nun mehrere Fragen. Konvergieren MCB und MCV gegen dieselben Werte im thermodynamischen Limes? Gibt es einen Weg, das MDE-Verfahren und das WCA-Potential zu versöhnen? Falls ja, was ergibt sich dann für den Vergleich der Integrationsschemata und der skalierten und nicht skalierten Varianten? Wie verhält sich MDH in Kombination mit dem WCA-Potential im direkten Vergleich mit einer Variante mit mehreren aneinander geketteten Thermostaten/Barostaten?

Appendix A Fehlerrechnung

Zur Bestimmung des Fehlers wird eine Messung in n_b aufeinanderfolgende Blöcke geteilt, über die *Blockmittelwerte*

$$\langle A \rangle_1, \langle A \rangle_2, \dots, \langle A \rangle_{n_b} \quad (\text{A.1})$$

aus τ_b Einzelwerten gebildet werden:

$$\langle A \rangle_i = \frac{1}{\tau_b} \sum_{\tau=(i-1)\tau_b+1}^{i\tau_b} A(\tau). \quad (\text{A.2})$$

Die Blöcke werden so groß gewählt, dass man zwischen ihnen von einer statistischen Unabhängigkeit ausgehen kann. Der Mittelwert einer Messgröße ist dann

$$\langle A \rangle = \frac{1}{n_b} \sum_i \langle A \rangle_i \quad (\text{A.3})$$

und die *Varianz* (bzw. das Quadrat der *Standardabweichung*)

$$\sigma^2(\langle A \rangle) = \frac{1}{n_b - 1} \sum_i (\langle A \rangle_i - \langle A \rangle)^2. \quad (\text{A.4})$$

Die Division durch $n_b - 1$ statt durch n_b erklärt sich dadurch, dass bereits ein Blockmittelwert für die Berechnung von $\langle A \rangle$ verbraucht wird und somit nur mehr $n_b - 1$ unabhängige zur Verfügung stehen.

Der *Standardfehler des Mittelwerts* ist dann [20]

$$\sigma_m = \frac{\sigma}{\sqrt{n - 1}} \quad (\text{A.5})$$

Appendix B Hintergrundkorrekturen

Das Abschneiden eines Potentials beim Cutoff-Radius r_c bewirkt eine unphysikalische Störung im System. Darum werden sogenannte Hintergrundkorrekturterme zu den in der Simulation ermittelten makroskopischen Größen addiert, die diese Störung ausgleichen:

$$E \approx E_c + E_{corr} = E_c + 2\pi N\rho \int_{r_c}^{\infty} r^2 u(r) dr \quad (\text{B.1})$$

$$PV \approx (PV)_c + (PV)_{corr} = (PV)_c - \frac{2}{3} \pi N\rho \int_{r_c}^{\infty} r^2 w(r) dr \quad (\text{B.2})$$

Hier steht der Index c für den Anteil der Größe innerhalb des Cutoffs und $corr$ für den Anteil außerhalb. Für ein LJ-Potential ergeben sich diese Gleichungen zu

$$E_{corr}^* = \frac{8}{9} \pi N \rho^* r_c^{*-9} - \frac{8}{3} \pi N \rho^* r_c^{*-3} \quad (\text{B.3})$$

$$P_{corr}^* = \frac{32}{9} \pi \rho^{*2} r_c^{*-9} - \frac{16}{3} \pi \rho^{*2} r_c^{*-3} \quad (\text{B.4})$$

wobei LJ-reduzierte Einheiten zum Tragen kommen. Im Fall eines NVE- oder NVT-Ensembles können diese Korrekturterme nach der Simulation auf die Resultate angewendet werden. Beim NPT-Ensemble oder anderen Ensembles, wo das Volumen oder die Anzahl der Teilchen fluktuieren, müssen sie stets zum momentanen Wert addiert werden, da sie sich mit den Fluktuationen mitändern.

Literaturverzeichnis

- [1] D. S. Corti, "Monte Carlo simulations in the isothermal—isobaric ensemble: the requirement of a ‘shell’ molecule and simulations of small systems," *Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between*, vol. 100, no. 12, pp. 1887-1904, 2002.
- [2] M. J. Uline and D. S. Corti, "Molecular dynamics in the isothermal-isobaric ensemble: The requirement of a “shell” molecule. I. Theory and phase-space analysis," *J. Chem. Phys.*, vol. 123, p. 164101, 2005.
- [3] P. Attard, "On the density of volume states in the isobaric ensemble," *J. Chem. Phys.*, vol. 103, no. 22, p. 9884, 1995.
- [4] I. R. McDonald, "Monte Carlo calculations for one- and two-component fluids in the isothermal-isobaric ensemble," *Chemical Physics Letters*, vol. 3, no. 4, p. 241, 1969.
- [5] W. G. Hoover, *Computational Statistical Mechanics*, New York: Elsevier Science Publishers B. V., 1991.
- [6] D. J. Evans and G. P. Morriss, *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids*, London: Academic Press, 1990.
- [7] J. D. Weeks, D. Chandler and H. C. Andersen, "Role of Repulsive Forces in Determining the Equilibrium Structure of Simple Liquids," *J. Chem. Phys.*, vol. 54, no. 12, p. 5237, 1971.
- [8] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Paperback ed., Oxford: Clarendon Press, 1987.
- [9] W. E. Morrell and J. H. Hildebrand, "The Distribution of Molecules in a Model Liquid," *J. Chem. Phys.*, vol. 4, no. 3, p. 224, 1936.

- [10] N. Metropolis, A. Rosenbluth, M. Rosenbluth, A. Teller and E. Teller, "Equation of State Calculations by Fast Computing Machines," *J. Chem. Phys.*, vol. 21, no. 6, pp. 1087-1092, 1953.
- [11] W. W. Wood and F. R. Parker, "Monte Carlo Equation of State of Molecules Interacting with the Lennard-Jones Potential," *J. Chem. Phys.*, vol. 21, pp. 1207-1208, 1957.
- [12] B. J. Alder and T. E. Wainwright, "Phase Transition for a Hard Sphere System," *J. Chem. Phys.*, vol. 27, no. 5, p. 1208, 1957.
- [13] A. Rahman, "Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon," *Phys. Rev.*, vol. 136, p. 405, 1964.
- [14] H. C. Longuet-Higgins and B. Widom, "A rigid sphere model for the melting of argon," *Mol. Phys.*, vol. 8, no. 6, p. 549-556, 1964.
- [15] A. de Kuijper, J. A. Schouten and J. P. J. Michels, "The melting line of the Weeks–Chandler–Anderson LennardJones reference system," *J. Chem. Phys.*, vol. 93, p. 3515, 1990.
- [16] T. L. Hill, *Statistical mechanics: principles and selected applications*, New York: Dover Publications, 1987.
- [17] R. A. Sack, "Pressure-dependent partition functions," *Mol. Phys.*, vol. 2, no. 1, pp. 8-22, 1959.
- [18] J. J. Erpenbeck and W. W. W., "Molecular dynamics techniques for hard core systems," in *Statistical mechanics B. Modern theoretical chemistry*, B. J. Berne ed., vol. 6, New York, Plenum, 1977, pp. 1-40.
- [19] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation*, San Diego: Academic Press, 2002.

- [20] H. Gould, J. Tobochnik and W. Christian, *An Introduction to Computer Simulation Methods*, 3rd ed., San Francisco: Addison Wesley, 2007.
- [21] M. J. Uline and D. S. Corti, "Molecular dynamics in the isothermal-isobaric ensemble: The requirement of a "shell" molecule. II. Simulation results," *J. Chem. Phys.*, vol. 123, p. 164102, 2005.
- [22] U. M. Ascher and L. R. Petzold, *Computer Methods for Ordinary Differential Equations and Differential-Algebraic Equations*, Philadelphia: Society for Industrial and Applied Mathematics, 1998.
- [23] T. Pang, *An Introduction to Computational Physics*, Cambridge: Cambridge University Press, 2006.
- [24] D. J. Evans and G. P. Morriss, "Isothermal-Isobaric Molecular Dynamics," *Chemical Physics*, vol. 77, pp. 63-66, 1983.
- [25] D. J. Evans and G. P. Morriss, "Non-Newtonian Molecular Dynamics," *Computer Physics Reports*, vol. 1, pp. 297-343, 1984.
- [26] W. G. Hoover, "Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions," *Phys. Rev. A*, vol. 31, no. 3, p. 1695, 1985.
- [27] W. G. Hoover, "Constant-pressure equations of motion," *Phys. Rev. A*, vol. 34, no. 3, p. 2499, 1986.
- [28] G. J. Martyna, D. J. Tobias and M. L. Klein, "Constant pressure molecular dynamics algorithms," *J. Chem. Phys.*, vol. 101, no. 5, p. 4177, 1994.
- [29] M. E. Tuckerman, *Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulation*, Oxford: Oxford University Press, 2010.
- [30] H. C. Andersen, "Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature," *J. Chem. Phys.*, vol. 72, no. 4, p. 2384, 1980.

- [31] J. Thijssen, *Computational Physics*, 2nd ed., Cambridge: Cambridge University Press, 1999.
- [32] D. M. Heyes, "Molecular dynamics at constant pressure and temperature," *Chemical Physics*, vol. 82, pp. 285-301, 1983.
- [33] S. Hess, M. Kröger and H. Voigt, "Thermomechanical properties of the WCA-Lennard-Jones model system in its fluid and solid states," *Physica A*, vol. 250, pp. 58-82, 1998.
- [34] A. Ahmed and R. J. Sadus, "Phase diagram of the Weeks-Chandler-Andersen potential from very low to high temperatures and pressures," *Physical Review E*, vol. 80, p. 061101, 2009.
- [35] M. Matsumoto and T. Nishimura, "Mersenne Twister: A 623-dimensionally equidistributed uniform pseudorandom number generator," *ACM Transactions on Modeling and Computer Simulations: Special Issue on Uniform Random Number Generation*, 1998.
- [36] S. E. Feller, Y. Zhang, R. W. Pastor and B. R. Brooks, "Constant pressure molecular dynamics simulation: The Langevin piston," *J. Chem. Phys.*, vol. 103, no. 11, p. 4613, 1995.
- [37] G. J. Martyna and M. L. Klein, "Nosé-Hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics," *J. Chem. Phys.*, vol. 97, no. 4, pp. 2635-2643, 1992.
- [38] M. Neumann, *persönliche Mitteilung*.

Anhang

Abstract

Neue theoretische Erkenntnisse bei der Herleitung des NPT-Ensembles stellen die Berechtigung bewährter MC- und MD-Verfahren, in endlichen Systemen Anwendung zu finden, in Frage. Die Lösung soll die neue Shell-Particle-Methode bieten, welche die korrekte Wahrscheinlichkeitsverteilung der Mikrozustände unterhalb des thermodynamischen Limes produziert. Um Aufschluss über den praktischen Sinn dieser theoretischen Neuerung zu gewinnen, werden in dieser Arbeit ein modifiziertes McDonald-MC- und das Nosé-Hoover-MD-Verfahren unter periodischen Randbedingungen, wo sich mathematische Äquivalenz mit der Shell-Particle-Methode zeigt, mit dem herkömmlichen McDonald-MC- und dem Evans-Morriss-MD-Verfahren verglichen. Das letztgenannte Verfahren wird zudem zum Vergleich von zwei Prädiktor-Korrektor-Integrationsschemata verwendet. Die Teilchenwechselwirkung im Simulationssystem wird vom WCA-Potential beschrieben, welches wegen seiner kurzen und endlichen Reichweite keine Hintergrundkorrekturterme erfordert. Unter anderem zeigt sich, dass die herkömmliche MC-Methode im getesteten Fall eine geringere N-Abhängigkeit als die modifizierte aufweist und dadurch bessere Werte liefert, das Evans-Morriss-Verfahren in der getesteten Variante inkompatibel mit dem WCA-Potential ist und sich das Adams-Bashforth/Adams-Moulton-Integrationsschema besser für die Verwendung mit dem Evans-Morriss-Verfahren eignet als jenes von Gear.

Abstract

New theoretical findings in the derivation of the NPT ensemble question the legitimacy of traditional MC and MD methods when applied to finite systems. The solution is offered by the new shell particle method which produces the correct probability distribution of microstates below the thermodynamic limit. To gain insight into the practical significance of this theoretical innovation, a modified McDonald MC and the Nose-Hoover MD method with periodic boundary conditions, where mathematical equivalence with the shell particle method shows, are compared with the conventional McDonald MC and the Evans-Morriss MD method. The latter method is also used to compare two predictor-corrector integration schemes. The particle interaction in the simulation system is described by the WCA potential which does not require background correction terms due to its short and finite range. Among other things, it is shown that the conventional MC method in the tested case has a lower N-dependence than the modified one and thereby yields better values, that the Evans-Morriss method in the tested setup is incompatible with the WCA potential and that the Adams-Bashforth/Adams-Moulton integration scheme is better suited for use with the Evans-Morriss method than the one of Gear.

Lebenslauf

Name: David Kain

Staatsangehörigkeit: Österreich

Studium

2006 – 2007 Diplomstudium Physik, Uni Wien

2008 – 2012 Bachelorstudium Physik, Uni Wien

2013 – 2014 Masterstudium Physik, Uni Wien

Zivildienst

2007 – 2008 Kinderdorf Pötsching

Schulbildung

1998 – 2006 BG/BRG/BORG Eisenstadt

1994 – 1998 Volksschule Wulkaprodersdorf