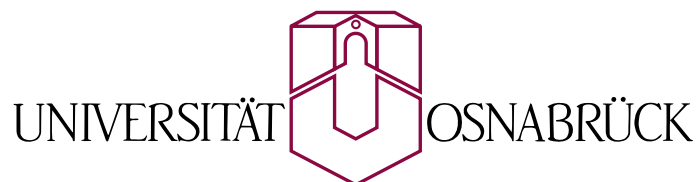

Anwendung der Monte-Carlo-Methode auf klassische Spinsysteme

Bachelor - Arbeit

**Stefan Torbrügge
Fachbereich Physik**



7. Juli 2003

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	4
2	Statistische Physik	6
2.1	Statistische Eigenschaften	6
2.1.1	Übergangswahrscheinlichkeit	6
2.1.2	Equilibrium	7
2.2	Thermodynamische Observable	8
2.2.1	Innere Energie	8
2.2.2	Freie Energie	9
2.2.3	Magnetisierung	9
2.2.4	Spezifische Wärme und Magnetische Suszeptibilität	10
3	Monte-Carlo-Simulation	12
3.1	Grundlagen der Simulation	12
3.1.1	Allgemeiner Erwartungswert	12
3.1.2	Importance Sampling	13
3.1.3	Markov-Kette	14
3.1.4	Ergodizität	14
3.1.5	Detailed Balance	15
3.1.6	Akzeptanzraten	16
3.2	Metropolis Algorithmus	17
4	Standartsimulationen	19
4.1	Integration	19
4.2	Ising-Modell	21
4.2.1	Observable	22
4.2.2	Analytische Lösung	23
4.2.3	Simulationsergebnisse	23
5	Simulationen zu $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$	28
5.1	Molekülstruktur	28

5.2	Klassisches Heisenberg-Modell	29
5.2.1	Thermodynamische Observable	30
5.3	Simulationsergebnisse	31
5.3.1	Equilibrium	31
5.3.2	Magnetisierung	32
5.3.3	Spezifische Wärme	37
5.3.4	Magnetische Suszeptibilität	40
6	Zusammenfassung und Ausblick	45
7	Abstract	47
A	Ising-Modell	48
A.1	Periodische Randbedingungen	48
A.2	Diskrete Energiedifferenzen	48
B	Mo₇₂Fe₃₀	49
B.1	Generierung normalverteilter Vektoren in Polarkoordinaten	49
C	Fehlerberechnung	50
C.1	Korrelationszeit	51
C.2	Statistischer Fehler direkter Messgrößen	51
C.3	Statistische Fehler indirekter Messgrößen	52
	Literatur	54

1 Einleitung

Simulationsverfahren stellen mittlerweile ein unverzichtbares Werkzeug in der modernen Forschung dar. Sowohl der sprunghafte Leistungszuwachs moderner Hochleistungscomputeranlagen, als auch der Zugang der breiten Öffentlichkeit zu leistungsstarken Heimcomputern haben die Entwicklung effizienter Algorithmen vorangetrieben.

Nach der Verifizierung von Simulationsergebnissen durch experimentelle Daten, ist es dem Physiker einerseits möglich durch die Simulation Eigenschaften eines physikalischen Systems ausserhalb experimenteller Grenzen zu simulieren und damit zu prognostizieren. Andererseits können dank der Simulation Kosten- und Zeiteinsparungen in der Forschung und Entwicklung erzielt werden, da sich zum Beispiel durch das virtuelle Experiment am Computer das Verhalten von neuartigen Molekülstrukturen oder Kristallen bereits frühzeitig charakterisiert läßt. In Zeiten hartumkämpfter Technologiemarkte ist dies ein entscheidender Vorteil um sich auf dem Markt behaupten zu können. Hauptanwendungsgebiet dieser Arbeit sind Simulationen zu einem Molekül aus der Gruppe der paramagnetischen Moleküle, die sich durch eine schwache magnetische Wechselwirkung zwischen einzelnen Molekülen, aber um so stärkerer Wechselwirkung innerhalb des Moleküls auszeichnen [1]. In jüngster Zeit ist es vermehrt gelungen, Moleküle dieser Gruppe nach genauen Vorgaben zu synthetisieren. Da die magnetische Wechselwirkung zwischen den einzelnen Molekülen sehr klein ist, werden durch experimentelle Messungen die Eigenschaften eines Ensembles identischer Teilchen erfaßt [10]. Somit ist es möglich, physikalische Modelle zu einem dieser Moleküle mit experimentellen Ergebnissen zu vergleichen.

Die Erklärung der magnetischen Eigenschaften eines solchen Systems stellt eine besondere Herausforderung dar, da der Magnetismus in vielen Alltagserscheinungen auftritt, sein Ursprung jedoch in der abstrakten Quantenmechanik begründet liegt. Solche magnetischen Moleküle, die oft nur wenige Nanometer messen, sind hinsichtlich ihrer magnetischen Eigenschaften von grundlegendem physikalischen Interesse. Aber auch von der Anwendungsseite besteht ein gewaltiges Interesse an den Eigenschaften dieser Nanomagnete. Erwähnt seien hier die immer größeren Packungsdichten und die damit immer kleiner werdenden Strukturen auf magnetischen Speichermaterialien wie den Computerfestplatten eines PC¹. Weitere Anwendungen sind in der Medizin als Kontrastmittel bei Resonanzverfahren als auch zur gezielten Platzierung medikamentöser Wirkstoffe denkbar [12].

Obwohl die Quantenmechanik bereits vor mehr als einem Jahrhundert begründet wurde, ist es bis heute nicht möglich, größere Molekularmagneten exakt zu beschreiben. Dabei verurteilt die Dimension des entsprechenden Hilbertraumes eines

¹Die theoretisch erreichbare Speicherdichte beträgt ca. 40 Tbits pro Inch². Das ist ein vielfaches der heute erreichten Speicherdichten von 300 GB pro Inch² [12].

solchen Spinsystems oftmals jeden Versuch der Diagonalisierung der zugehörigen Hamiltonmatrix zum scheitern. Beispielsweise besitzt die Hamiltonmatrix für ein System, wie das in Abschnitt 5 behandelte $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$ mit 30 lokalisierten Spins, $6^{30} \times 6^{30}$ Einträge. Eine solche Matrix wird auch in Zukunft mit modernsten Computeranlagen nicht zu diagonalisieren sein!

Umso interessanter ist die Fragestellung, in wie fern eine klassische Beschreibung solcher Moleküle zu Übereinstimmungen mit experimentellen Ergebnissen führt. In jüngster Vergangenheit konnten viele paramagnetische Moleküle erfolgreich durch das klassische Heisenberg-Modell beschrieben werden [14]. Als Anwendungsgebiet dieser Arbeit wurde das Molekül $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$ ausgesucht, da zuvor eine klassische Behandlung mittels deterministischer- und stochastischer Wärmebadkopplung zu sehr guten Ergebnissen geführt hat [14, 6].

Gegenstand dieser Arbeit ist die Simulation des Systems mittels der Monte-Carlo-Methode. Als stochastische Simulationsmethode ist diese eng mit der Statistischen Physik verknüpft. Daher werden wir zunächst in Kapitel 2 eine Einführung in die notwendigen Aussagen der Statistischen Physik geben, die für das Verständnis der Monte-Carlo-Technik unverzichtbar sind. Grundlagen der Simulation und ein Standardalgorithmus, wie er in vielen Gebieten der Physik zur Anwendung kommt, sind Gegenstand von Kapitel 3.

Ursprünglich wurde Monte-Carlo in der Mathematik zur Berechnung schwer behandelbarer Integrale verwendet. Mittlerweile steht diese Methode jedoch auch verstärkt im Focus der Physik. In Kapitel 4 werden wir zwei Anwendungsbeispiele dieser Technik sowohl aus der Mathematik als auch aus der Statistischen Physik vorstellen. Zuletzt werden in Kapitel 5 am Beispiel von $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$ anhand entsprechender Simulationsergebnisse untersucht, in wie fern das Molekül nach dem klassischen Heisenberg-Modell mittels Monte-Carlo-Methode beschrieben werden kann.

Den Abschluß dieser Arbeit bildet eine Zusammenfassung der Ergebnisse, wobei Vor- und Nachteile der Monte-Carlo-Methode ausgearbeitet werden. Schließlich wird ein Ausblick auf Verbesserungsmöglichkeiten bezüglich der Programmierung und der Wahl der Methode an sich gegeben.

2 Statistische Physik

Zunächst werden wir die theoretischen Grundlagen der statistischen Physik vorstellen, die für die Methode der Monte-Carlo-Technik und somit auch für diese Arbeit maßgeblich sind. In Abschnitt 2.1 erfolgt eine Einführung in die statistische Mechanik. Zunächst werden wichtige Begriffe eingeführt, mit deren Hilfe in der Folge einige thermodynamische Observable hergeleitet werden.

2.1 Statistische Eigenschaften

Die statistische Mechanik befasst sich in der Regel mit der Beschreibung von mikroskopischen Systemen, bestehend aus einer Vielzahl an Partikeln, meistens Moleküle oder Atome. Die statistische Behandlung dieser Systeme liegt in der großen Anzahl der zu beschreibenden Teilchen begründet.

Die statistische Mechanik beschreibt den Zustand eines Systems in wahrscheinlichkeitstheoretischer Weise. In dieser Arbeit werden ausschließlich Systeme behandelt, deren Zustandsenergie E_μ in jedem Zustand μ durch die für das System charakteristische Hamiltonfunktion H definiert ist. Es gilt

$$E_\mu \equiv H(\mu) . \tag{2.1}$$

Wir fordern ausserdem ein thermisches Reservoir, das mit dem System in Wechselwirkung tritt. Dieses senkt bzw. hebt die Energie des Systems durch Energieaustausch, bis sich Reservoir und System im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Die Wechselwirkung ist dabei so klein, dass diese in der Berechnung der Hamiltonfunktion vernachlässigt werden kann. Dennoch reicht dieser infinitesimale Energieaustausch aus, um dem System einen stetigen Energieniveauechsel bis zum Gleichgewicht zu diktieren.

Diese Wechselwirkung wird später eingehend erläutert werden. Zunächst lassen sich einige Begriffsbildungen durchführen, ohne die konkrete Wechselwirkung und die Dynamik der Energiezustände zu spezifizieren.

2.1.1 Übergangswahrscheinlichkeit

Wir betrachten ein System im Zustand μ . $R(\mu \rightarrow \nu)dt$ sei definiert als die Wahrscheinlichkeit, mit der das System innerhalb der Zeit dt in den Zustand ν wechselt. $R(\mu \rightarrow \nu)$ ist also die Übergangsrate für einen Übergang von μ nach ν . Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden wir die Übergangsrate als zeitunabhängig annehmen, was für die meisten realen Systeme auch zutreffend ist [8].

Des weiteren definieren wir die Gewichte $w_\mu(t)$ als die Wahrscheinlichkeit, dass

sich das System zur Zeit t im Zustand μ befindet. Diese Gewichte sind im Regelfall die einzigen Informationen, die über das System bekannt sind.

Die zeitliche Entwicklung des Systems aus einem konkreten Zustand μ lässt sich wie folgt beschreiben:

$$\frac{dw_\mu(t)}{dt} = \sum_\nu [w_\nu(t)R(\nu \rightarrow \mu) - w_\mu(t)R(\mu \rightarrow \nu)]dt \quad (2.2)$$

Dabei beschreibt der erste Teil in der Summe die Rate, mit der das System von einem anderen Zustand in den Zustand μ wechselt. Der zweite Term beschreibt die Rate, mit der das System aus dem Zustand μ in einen anderen wechselt. Die Wahrscheinlichkeiten w_μ müssen der Bedingung

$$\sum_\mu w_\mu(t) = 1 \quad (2.3)$$

genügen. 2.3 impliziert, dass sich das System zu jeder Zeit in einem bestimmten Zustand befinden muss. Aus den Gewichten lassen sich nun allgemein makroskopische Eigenschaften des System statistisch herleiten [9]. Der Erwartungswert der Observablen Q im Zustand μ ergibt sich zu

$$\langle Q \rangle = \sum_\mu Q_\mu w_\mu(t) \quad (2.4)$$

Um $\langle Q \rangle$ nun berechnen zu können, fehlt leider noch jegliche Information sowohl über die Gewichte als auch über die Zustände Q_μ . Diese werden im folgenden Abschnitt konkretisiert.

2.1.2 Equilibrium

Um einige wichtige thermodynamische Observable herzuleiten, führen wir den Begriff des *Equilibrium* ein:

Wird ein Zustand erreicht, für den die beiden Translationsraten auf der rechten Seite in Gleichung (2.2) gleich sind, so sind alle w_μ für den Rest der Zeit konstant. Das System befindet sich im Equilibrium² [8]. In dieser Arbeit werden ausschließlich Systeme behandelt, die sich für den Grenzfall unendlich langer Zeiten im Equilibrium befinden. Die Besetzungswahrscheinlichkeit p_μ eines Zustandes im Gleichgewicht ist definiert als

$$p_\mu = \lim_{t \rightarrow \infty} w_\mu(t) \quad (2.5)$$

²Man sagt auch, das System ist ausgeglichen.

Nach Boltzmann gilt für ein System, das sich im thermischen Gleichgewicht mit einem Wärmereservoir der Temperatur T befindet, die Besetzungswahrscheinlichkeit

$$p_\mu = \frac{1}{Z} e^{-E_\mu/k_B T} \quad . \quad (2.6)$$

Dabei ist E_μ die Energie des Systems im Zustand μ , k_B die Boltzmann-Konstante und Z eine Normierung. In der Folge führen wir $\beta = 1/k_B T$ ein. Z wird auch als Zustandssumme bezeichnet und berechnet sich nach

$$Z = \sum_\mu e^{-E_\mu/k_B T} = \sum_\mu e^{-\beta E_\mu} \quad . \quad (2.7)$$

Die Zustandssumme ist jedoch weit mehr als nur eine Normierung. Wie unten gezeigt wird, können aus Z diverse thermodynamische Observable eines Systems berechnet werden. Gleichung (2.6) ist die sogenannte Boltzmann-Verteilung. Setzt man diese Verteilung voraus, so ergibt sich für den Erwartungswert aus Gleichung (2.4)

$$\langle Q \rangle = \sum_\mu Q_\mu w_\mu(t) = \frac{1}{Z} \sum_\mu Q_\mu e^{-\beta E_\mu} \quad . \quad (2.8)$$

2.2 Thermodynamische Observable

Ausgehend von der Zustandssumme nach Gleichung (2.7) werden nun einige Observable betrachtet, die später für verschiedene Systeme untersucht werden. Die Systeme sind während der durchgeführten Simulationen an ein thermisches Reservoir gekoppelt. Ausserdem bleibt die Teilchenzahl N des Systems sowie das Volumen³ konstant. Somit ergeben sich die Randbedingungen:

$$T = \text{const.} \quad , \quad N = \text{const.} \quad , \quad V = \text{const.} \quad . \quad (2.9)$$

Das zugehörige statistische Ensemble ist die kanonische Gesamtheit.

2.2.1 Innere Energie

Wie in Gleichung (2.1) gefordert, definieren wir im weiteren Verlauf die Zustandsenergie über die zugehörige Hamiltonfunktion H . Die mittlere Energie $\langle E \rangle$ wird

³Es wird immer nur ein Molekül bzw. ein endliches quadratisches Gitter konstanter Kantenlänge betrachtet.

in der Thermodynamik als innere Energie U bezeichnet und berechnet sich nach Gleichung (2.8) zu

$$U = \frac{1}{Z} \sum_{\mu} E_{\mu} e^{-\beta E_{\mu}} . \quad (2.10)$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung (2.7) läßt sich U durch eine Ableitung der Zustandssumme darstellen

$$U = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} . \quad (2.11)$$

Mit der Forderung aus Gleichung (2.1) folgt für die innere Energie

$$U = \langle E \rangle = \langle H \rangle . \quad (2.12)$$

2.2.2 Freie Energie

Die spezifische Wärme C ist eine Ableitung der inneren Energie:

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = k_{\text{B}} \beta^2 \frac{\partial U}{\partial \beta} = k_{\text{B}} \beta^2 \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} . \quad (2.13)$$

In der Thermodynamik ist C mit der Entropie S nach der Beziehung

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T} = \beta \frac{\partial S}{\partial \beta} \quad (2.14)$$

verknüpft. Gleichsetzen der Gleichungen (2.13) und (2.14) sowie Integration über β führt dann zum Ausdruck

$$S = -k_{\text{B}} \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} + k_{\text{B}} \ln Z \quad (2.15)$$

für die Entropie.

Die freie Energie F wird über die innere Energie sowie die Entropie definiert und ergibt sich aus den Gleichungen (2.11) und (2.15) zu:

$$F = U - TS = -k_{\text{B}} T \ln Z . \quad (2.16)$$

2.2.3 Magnetisierung

Die Magnetisierung M_{μ} eines Systems im Zustand μ beschreibt das magnetische Moment pro Volumeneinheit in einem Stoff und leitet sich aus dem Ausdruck

der potentiellen Energie eines magnetischen Moments $\boldsymbol{\mu}$ in einem externen Feld, $\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$, ab. Es ist definiert zu

$$(\mathbf{M}_\mu)_j = -\frac{\partial E_\mu}{\partial B_j} . \quad (2.17)$$

Dabei ist B_j die Komponente des Feldes \mathbf{B} in j-Richtung. Üblicherweise nimmt man o.B.d.A. das Magnetfeld in z-Richtung, $\mathbf{B} = B_0 \mathbf{e}_z$, an. Damit berechnet sich die Magnetisierung zu

$$M_\mu = -\frac{\partial E_\mu}{\partial B_z} . \quad (2.18)$$

Die mittlere Magnetisierung $\langle M \rangle$ eines Systems errechnet sich nach Gleichung (2.8) zu

$$\langle M \rangle = \frac{1}{Z} \sum_\mu M_\mu e^{-\beta E_\mu} . \quad (2.19)$$

2.2.4 Spezifische Wärme und Magnetische Suszeptibilität

Bei Messungen einer Observablen über längere Zeiträume treten Fluktuationen auf. Die bereits oben eingeführte Wärmekapazität C ist ein Maß für die Änderungen von $U = \langle E \rangle$. Gleichung (2.13) läßt sich so umformen, dass sich C in Abhängigkeit der Varianz von $\langle E \rangle$ ergibt:

$$C = k_B \beta^2 \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = k_B \beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) = k_B \beta^2 \left[\frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 \right] . \quad (2.20)$$

Der Term in den eckigen Klammern definiert die Varianz in E . Nach Gleichung (2.8) gilt für $\langle E^2 \rangle$:

$$\langle E^2 \rangle = \frac{1}{Z} \sum_\mu E_\mu^2 e^{-\beta E_\mu} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} . \quad (2.21)$$

Somit kann C abschließend durch die Varianz der mittleren Energie $\sigma^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$ dargestellt werden:

$$C = k_B \beta^2 (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2) . \quad (2.22)$$

Ähnlich wie die spezifische Wärme läßt sich auch die magnetische Suszeptibilität χ durch Fluktuationen beschreiben. Sie beschreibt das Verhalten der Magnetisierung in Abhängigkeit der Änderung eines externen Magnetfeldes, $\mathbf{B} = B_0 \mathbf{e}_z$, und ist definiert zu

$$\chi = \frac{\partial M(T, B_0)}{\partial B_0} . \quad (2.23)$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung (2.17) läßt sich dieser Ausdruck in Abhängigkeit der Varianz in M schreiben:

$$\chi = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial^2 \langle H \rangle}{\partial B^2} = \beta(\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2) . \quad (2.24)$$

3 Monte-Carlo-Simulation

Wir werden nun darlegen, wie die zuvor beschriebenen Observable mittels der Monte-Carlo-Technik für ein gegebenes System bestimmt werden können.

3.1 Grundlagen der Simulation

3.1.1 Allgemeiner Erwartungswert

In der Regel werden bei thermodynamischen Monte-Carlo-Simulationen die Erwartungswerte verschiedener Observable bestimmt. Wie bereits in Abschnitt 2.1.2 angedeutet, läßt sich der Erwartungswert $\langle Q \rangle$ der Observablen Q exakt bestimmen, indem man über alle Zustände μ des Systems aufsummiert und jeden Wert mit seiner Wahrscheinlichkeit gemäß der Boltzmann-Verteilung gewichtet:

$$\langle Q \rangle = \frac{\sum_{\mu} Q_{\mu} e^{-\beta E_{\mu}}}{\sum_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}}} . \quad (3.1)$$

Natürlich ist dieses Verfahren nur bei kleinen Systemen exakt durchführbar. In der Regel wird über einige ausgewählte Zustände gemittelt. Damit nimmt allerdings auch der systematische Fehler zu, da man nun nicht mehr jeden Zustand berücksichtigen kann.

In Monte-Carlo-Simulationen wählt man zufällig einen Satz an Zuständen aus allen erlaubten Zuständen aus. Dabei unterliegen die erlaubten Zustände der Wahrscheinlichkeitsverteilung p_{μ} . Diese Wahrscheinlichkeitsverteilung werden wir im nächsten Abschnitt genauer charakterisieren. Hat man M Zustände μ_1, \dots, μ_M ausgewählt, so errechnet sich der Erwartungswert Q_M nach Gleichung (3.1) zu

$$Q_M = \frac{\sum_{i=1}^M Q_{\mu_i} p_{\mu_i}^{-1} e^{-\beta E_{\mu_i}}}{\sum_{j=1}^M p_{\mu_j}^{-1} e^{-\beta E_{\mu_j}}} . \quad (3.2)$$

Für den Grenzfall, dass die ausgewählten M Zustände der Anzahl der Zustände des Systems entspricht folgt $Q_M = \langle Q \rangle$.

Nun muss jedoch noch eine Wahrscheinlichkeitsverteilung p_{μ} gefunden werden, so dass der systematische Fehler durch die endliche Zahl an ausgewählten Zuständen minimiert wird. In der Regel werden die Summen in Gleichung (3.2) durch einige diskrete Zustände dominiert. Dieser Effekt läßt sich am leichtesten für kleine Temperaturen veranschaulichen:

Für tiefe Temperaturen besitzt das System nicht genügend Energie, um in energetisch hohe Zustände überzugehen. In der Folge wird das System für die meiste

Zeit in den tief liegenden Zuständen verharren. Wenn es nun möglich ist, diese Zustände für die Berechnung von Q_M zu identifizieren, so wird das Ergebnis sehr nahe an dem wahren Erwartungswert sein. Wird ein System von wenigen Zuständen dominiert, so nennt man diese Zustände *important states*. Ein Algorithmus, der es ermöglicht, vorwiegend diese Zustände zu berücksichtigen, wird daher in der Literatur als *Importance Sampling* bezeichnet [8, 4].

3.1.2 Importance Sampling

Wie in Abschnitt 3.1.1 bereits erwähnt, ist es nicht möglich, über alle Zustände eines Systems zu summieren. Die Messung eines Erwartungswertes stellt die Berechnung eines Durchschnittes über die Dauer der Messung dar. In der Realität kann man davon ausgehen, dass ein System während der endlichen Messzeit nicht alle möglichen Zustände durchläuft, obwohl dies streng genommen in Gleichung (3.1) vorausgesetzt wird.

Es stellt sich vielmehr heraus, dass reale Systeme selbst eine Art Monte-Carlo-Berechnung ihrer eigenen Eigenschaften durchführen. Effektiv wird der Erwartungswert einer kleinen aber effektiven Anzahl verschiedener Zustände gemessen. Genau dieses Verhalten wird in Monte-Carlo-Simulationen nachgebildet. Ziel ist die Auswahl weniger repräsentativer Zustände, was als *Importance Sampling* bezeichnet wird.

Zur Realisierung versucht man, jeden Zustand mit der zugehörigen Boltzmann-Wahrscheinlichkeit zu generieren. Gelingt dies, so kann über einen gewissen Zeitraum gemittelt werden, und jeder Zustand tritt durchschnittlich gemäß seiner Boltzmann-Gewichtung auf. Ist diese Verteilung gewährleistet, so tritt jeder Zustand mit der Gewichtung

$$p_\mu = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_\mu} \quad (3.3)$$

auf, und die Berechnung des Erwartungswertes $\langle Q \rangle$ aus Gleichung (3.2) vereinfacht sich zu

$$Q_M = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M Q_{\mu_i} \quad (3.4)$$

In der Berechnung von Q_M treten die Boltzmann-Gewichte nun nicht mehr auf. Für Systeme, die zwischen einigen wenigen Zuständen wechseln, stellt Gleichung (3.4) eine sehr gute Beschreibung dar, da diese Zustände exakt diejenigen sind, die am häufigsten in der Boltzmann-Verteilung auftreten und so berücksichtigt werden. Die Frequenz, mit der diese Zustände ausgewählt werden, entspricht dann exakt der Zeit, die das reale System in diesen Zuständen verharnt. Wie diese Zustände produziert werden, wird im nächsten Abschnitt beschrieben.

3.1.3 Markov-Kette

Nun soll der Algorithmus erläutert werden, der die Auswahl möglicher Systemzustände gemäß der Boltzmann-Verteilung gewährleistet. Die Generierung eines einzelnen Zustandes wird als *Markov-Prozess*, die Aneinanderreihung solcher Prozesse als *Markov-Kette* bezeichnet.

Die *Markov-Kette* ist ein iterativer Algorithmus, der Zustände einer vorgegebenen Verteilung entsprechend generiert. Dabei erfolgt die Generierung zufallsbasiert. D.h. es ist nicht gewährleistet, dass aus einem Zustand μ immer der Zustand ν generiert wird. Die Wahrscheinlichkeit, dass μ tatsächlich in ν übergeht, bezeichnet man als Übergangswahrscheinlichkeit $P(\mu \rightarrow \nu)$. Die Generierung von neuen Zuständen wird als *Markov-Prozess* bezeichnet und genügt drei grundlegenden Kriterien:

- (1) Die Übergangswahrscheinlichkeiten müssen konstant sein und dürfen nicht mit der Zeit variieren.
- (2) Die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang $P(\mu \rightarrow \nu)$ darf nur von den beiden Zuständen μ und ν abhängig sein.
- (3) Da der Prozess auf jeden Fall immer einen Zustand generieren muss⁴, muss die Bedingung

$$\sum_{\nu} P(\mu \rightarrow \nu) = 1 \quad (3.5)$$

erfüllt sein.

Die iterative Aneinanderreihung von einzelnen Prozessen wird als *Markov-Kette* bezeichnet und wird bei Monte-Carlo-Simulationen verwendet, um Zustände zu generieren, die einer spezifizierten Verteilung unterliegen.

In dem Fall dieser Arbeit, wird der *Markov-Prozess* so modifiziert, dass dieser nach einer gewissen Zeit Zustände generiert, die entsprechend ihrer Boltzmannwahrscheinlichkeit auftreten. Wird dieser Zustand erreicht, so ist das System ausgeglichen. Man sagt auch: "Das System hat das Equilibrium erreicht".

Um dies zu erreichen, werden noch zwei weitere Bedingungen eingeführt: Die *Ergodizität* sowie *detailed balance*.

3.1.4 Ergodizität

Ein System ist *ergodisch*, wenn es diesem möglich ist, aus jedem beliebigen Zustand μ den Zustand ν zu erreichen. Dabei ist es unerheblich, wie viele Schritte dafür benötigt werden.

⁴Entweder den neuen Zustand, oder das System verharrt in seinem alten Zustand.

Jedem Zustand ν ist eine von Null verschiedene Boltzmann-Wahrscheinlichkeit p_ν zugeordnet. Wenn dieser Zustand, egal wie lange gewartet wird, nicht von μ aus erreicht werden kann, ist das System nicht ergodisch, sobald es sich im Zustand μ befindet. Die Wahrscheinlichkeit, innerhalb der Markov-Kette den Zustand ν zu erreichen, wäre Null und nicht p_ν , wie wir gefordert haben. Daher muss Ergodizität für unser zu simulierendes Modell gefordert werden.

Das heißt jedoch nicht, dass nicht einige Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen Zuständen Null sein dürfen. Es muss lediglich gewährleistet werden, dass mindestens ein möglicher Weg –eventuell über weitere Zwischenzustände– existiert, der es dem System erlaubt, von Zustand μ nach ν zu transmittieren.

3.1.5 Detailed Balance

Die *detailed-balance*-Bedingung, stellt sicher, dass die von der Markov-Kette erzeugten Zustände der Boltzmann-Verteilung unterliegen.

Im Equilibrium muss die Wahrscheinlichkeit für den Wechsel in einen Zustand μ bzw. das Verlassen gleich sein:

$$\sum_{\nu} p_{\mu} P(\mu \rightarrow \nu) = \sum_{\nu} p_{\nu} P(\nu \rightarrow \mu) . \quad (3.6)$$

Nutzt man die Summennormierung nach Gleichung (3.5) so folgt

$$p_{\mu} = \sum_{\nu} p_{\nu} P(\nu \rightarrow \mu) . \quad (3.7)$$

Diese Bedingung allein ist nicht ausreichend, um zu gewährleisten, dass sich die Wahrscheinlichkeitsverteilung gemäß Gleichung (3.7) aus jedem Zustand des Systems heraus ausbildet. So kann es passieren, dass das System sich in einem dynamischen Equilibrium befindet, in dem die Wahrscheinlichkeitsverteilung sich innerhalb einiger fester Werte verändert [8].

Daher führt man eine zweite schärfere Bedingung ein, die unter dem Namen *detailed balance condition* in der Literatur zu finden ist [8, 4]:

$$p_{\mu} P(\mu \rightarrow \nu) = p_{\nu} P(\nu \rightarrow \mu) . \quad (3.8)$$

Offensichtlich erfüllt diese Bedingung ebenfalls Gleichung (3.6). Sie besagt nichts anderes, als dass das System durchschnittlich genau so oft von ν nach μ wechselt wie von μ nach ν . Detailed Balance verbietet also dynamische Veränderungen der Wahrscheinlichkeiten der einzelnen Zustände und somit auch das dynamische Equilibrium.

Um also mittels der Markov-Kette Zustände im Equilibrium zu generieren, müssen die Wahrscheinlichkeiten lediglich so gewählt werden, dass Gleichung (3.8) erfüllt

ist. Da wir eine Verteilung der Zustände gemäß der Boltzmann-Verteilung generieren möchten, werden die Wahrscheinlichkeiten gemäß Gleichung (3.3) gewählt. Somit läßt sich Gleichung (3.8) umschreiben zu:

$$\frac{P(\mu \rightarrow \nu)}{P(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{p_\nu}{p_\mu} = e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)} \quad (3.9)$$

Wenn diese Bedingung zusammen mit der Forderung nach Ergodizität erfüllt wird, wird die Markov-Kette nach genügend großer Wartezeit⁵ im Equilibrium eine Zustandsverteilung generieren, die der Boltzmann-Verteilung entspricht.

3.1.6 Akzeptanzraten

Wie oben bereits geschildert, sollte es nun problemlos möglich sein, eine Markov-Kette zu definieren, die Zustände gemäß der Boltzmann-Verteilung erzeugt. Es muß lediglich der entsprechende Satz an Übergangswahrscheinlichkeiten $P(\mu \rightarrow \nu)$ gegeben sein.

Auf der anderen Seite ist es jedoch nicht offensichtlich, wie der Markov-Prozess zu wählen ist, der die geforderten Übergangswahrscheinlichkeiten generiert [8].

Um dieser Problematik gerecht zu werden, führen wir die *Akzeptanzrate*⁶ ein. Die Idee dahinter ist, die Übergangswahrscheinlichkeit in zwei Teile zu gliedern:

$$P(\mu \rightarrow \nu) = g(\mu \rightarrow \nu)A(\mu \rightarrow \nu) \quad (3.10)$$

Dabei ist $g(\mu \rightarrow \nu)$ die Wahrscheinlichkeit dafür, dass der Markov-Prozess aus dem Anfangszustand μ den Zustand ν generiert. $A(\mu \rightarrow \nu)$ stellt die Akzeptanzrate dar. Wird aus dem Zustand μ der Zustand ν generiert, so wird nur im Bruchteil aller Fälle gemäß $A(\mu \rightarrow \nu)$ in diesen neuen Zustand gewechselt. Die übrige Zeit wird der ursprüngliche Zustand beibehalten. Die Akzeptanzrate kann frei zwischen null und eins gewählt werden. Dabei ist die Wahl der null natürlich gleichbedeutend mit dem Verbleib in einem Zustand für alle Zeiten, was äquivalent zu der Formulierung $P(\mu \rightarrow \mu) = 1$ ist.

Der Vorteil der Gliederung in zwei Faktoren liegt darin begründet, dass man $g(\mu \rightarrow \nu)$ nun frei wählen kann, da nach Gleichung (3.9) lediglich der Quotient der Übergangswahrscheinlichkeiten einer Vorgabe genügen muss. Wir formulieren die Gleichung mittels 3.10 zu

$$\frac{P(\mu \rightarrow \nu)}{P(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{g(\mu \rightarrow \nu)A(\mu \rightarrow \nu)}{g(\nu \rightarrow \mu)A(\nu \rightarrow \mu)} \quad (3.11)$$

⁵Die Zeit wird in Simulationsschritten erfaßt. Wie lange solch eine Wartezeit sein muss, wird später erläutert werden.

⁶Oftmals in der Literatur auch *acceptance ratio*, bzw. *-probability* genannt.

um. Offensichtlich lassen sich mit 3.11 alle drei Forderungen aus Abschnitt 3.1.3 erfüllen:

Es wird immer ein Zustand generiert, da das System im gleichen Zustand verharrt, falls ein neuer Zustand abgelehnt wird. Nun muss lediglich ein Algorithmus gefunden werden, der zufällig neue Zustände aus dem vorherigen Zustand mit der Wahrscheinlichkeit $g(\nu \rightarrow \mu)$ generiert. Der neue Zustand wird dann gemäß $A(\nu \rightarrow \mu)$ akzeptiert oder verworfen. Dabei müssen die Akzeptanzraten so gewählt werden, dass Gleichung (3.11) erfüllt wird. Somit werden alle Anforderungen an die Übergangswahrscheinlichkeiten erfüllt und folgerichtig nur noch Zustände gemäß der Boltzmann-Statistik generiert, sobald das System ausgeglichen ist.

Die Akzeptanzraten sollten dabei immer so groß wie möglich gewählt werden, da nur dann gewährleistet ist, dass unsere Monte-Carlo-Simulation viele verschiedene Zustände durchläuft und nicht die ganze Zeit in einigen wenigen Zuständen verharrt. Ein idealer Algorithmus sollte die einzelnen Zustände bereits exakt gemäß der gewünschten Zustandsverteilung generieren, so dass die Akzeptanzrate immer eins ist. Ein Standardalgorithmus ist der Metropolis-Algorithmus, der im nächsten Abschnitt vorgestellt wird.

3.2 Metropolis Algorithmus

Der *Metropolis Algorithmus* ist wohl der in der Literatur am meisten verbreitete und bekannte Monte-Carlo-Algorithmus. Er wurde im Jahre 1953 von Nicolas Metropolis und seinen Co-Autoren vorgestellt [7].

Zunächst werden die Auswahlwahrscheinlichkeiten $g(\mu \rightarrow \nu)$ festgelegt. Ein Charakteristikum des Metropolis-Algorithmus ist, dass alle erlaubten Wahrscheinlichkeiten gleich groß gewählt werden, alle übrigen sind null. Die Frage, welche Zustände ausgehend von einem Startzustand erlaubt sind, muss definiert werden. Dennoch ist der Metropolis-Algorithmus von der Wahl der erlaubten neuen Zustände unbeeinträchtigt.

Eine gängige Vorgabe ist die sogenannte *single-spin-flip-dynamic*. Dabei sind nur neue Zustände erlaubt, die sich vom vorherigen Zustand in der Neuausrichtung eines Spins unterscheiden. Hätte unser System also N Spins, so würde man alle Auswahlwahrscheinlichkeiten für erlaubte Übergänge festlegen zu

$$g(\mu \rightarrow \nu) = \frac{1}{N} . \quad (3.12)$$

Damit folgt für das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten unter Berücksichtigung der Gleichungen 3.9 und 3.11

$$\frac{P(\mu \rightarrow \nu)}{P(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{A(\mu \rightarrow \nu)}{A(\nu \rightarrow \mu)} = e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)} . \quad (3.13)$$

Um den Algorithmus so effizient wie möglich zu gestalten, müssen die Akzeptanzraten maximal gewählt werden. Metropolis hat folgenden Ansatz gewählt:

Um die Raten zu maximieren, setze die größere von beiden auf den maximalen erlaubten Wert Eins. Wähle die zweite so, dass dennoch Gleichung (3.13) erfüllt wird. Es gäbe z.B. zwei Zustände μ und ν mit $E_\mu < E_\nu$. Dann ist $A(\nu \rightarrow \mu)$ die größere Rate und wird gleich Eins gesetzt. Damit Gleichung (3.13) erfüllt wird, muss $A(\mu \rightarrow \nu)$ den Wert $e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)}$ zugewiesen bekommen. Der optimale Algorithmus lautet also

$$A(\mu \rightarrow \nu) = \begin{cases} e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)} & \text{falls } E_\nu - E_\mu > 0 \\ 1 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (3.14)$$

Gleichung (3.14) besagt nichts anderes, als dass immer in einen neuen Zustand gewechselt wird, falls dieser energetisch gleichwertig oder niedriger ist. Liegt der neue Zustand energetisch höher, so wird dieser mit obiger Wahrscheinlichkeit akzeptiert. Dabei sinkt die Akzeptanz mit zunehmender Energiedifferenz.

Diese Bedingung wurde erstmals von Metropolis aufgestellt und jeder Algorithmus, der auf dieser Definition der Akzeptanzraten basiert, wird in der Regel als Metropolis-Algorithmus bezeichnet. Die Simulationen im weiteren Verlauf dieser Arbeit basieren alle auf dieser Definition der Akzeptanzraten, um Zustände entsprechend der Boltzmann-Verteilung zu generieren. Der inkrementelle Ablauf des Simulationsalgorithmus nach Metropolis beschreibt sich wie folgt:

1. Wähle einen Startzustand.
2. Wähle zufällig einen Spin aus.
3. Berechne die Energie des neuen Zustandes mit geflippten Spin und berechne ΔE .
4. Wenn $\Delta E < 0$ ist, gehe in den neuen Zustand über und starte erneut bei (2). Sonst generiere eine Zufallszahl $r \in [0, 1[$.
5. Falls gilt $r < e^{-\beta\Delta E}$, wechsel in den neuen Zustand. Sonst verharre im alten Zustand.
6. Fahre fort bei 2.

4 Standartsimulationen

"A technique (Monte-Carlo, a.d.V.) for estimating the solution x of a numerical problem by means of an artificial sampling experiment. The estimate is usually given as the average value, in a sample, of some statistic whose mathematical expectation is equal to x . In most of the useful applications, the mathematical problem itself arises in a problem of probability, either in physics or in operational research."

McGraw-Hill encyclopedia of science & technology. Ausgabe 1997.

In diesem Kapitel sollen zwei Standardanwendungen von Monte-Carlo Simulationen vorgestellt werden. Zunächst wird gezeigt, wie Integrale numerisch approximiert werden können. Anschließend wird das Ising-Modell als Standardmodell der Statistischen Mechanik mittels des bereits vorgestellten Metropolis-Algorithmus untersucht.

4.1 Integration

Obwohl der Begriff Monte-Carlo Methoden erstmals von Nicolas Metropolis im Jahre 1949 eingeführt wurde, war diese Technik bereits vor dem 20. Jahrhundert unter dem Namen *statistical sampling* bekannt. Zunächst war Monte-Carlo keine Methode, die in der Physik zur Anwendung kam, sondern wurde in der Mathematik zur Berechnung von Integralen schwer behandelbarer Funktionen herangezogen, die seiner Zeit mit keiner anderen bekannten Methode berechenbar waren. Dabei muss man die Tatsache berücksichtigen, dass damals lediglich Papier, Bleistift und gegebenenfalls ein Rechenschieber zur Verfügung standen. Auch heute noch werden insbesondere multidimensionale Integrale erfolgreich und effizient mittels Monte Carlo approximiert.

Zunächst soll ein analytisch schwer berechenbares Integral beispielhaft behandelt werden. Betrachtet wird folgende Funktion:

$$f(x) \equiv \sin^2\left(\frac{1}{x}\right) . \quad (4.1)$$

Es gilt offenbar $f : \{\mathbb{R}/0\} \rightarrow [0, 1]$. In der Nullumgebung pendelt die Funktion immer stärker zwischen den beiden Extremwerten des Wertebereiches hin und her. Der Funktionsverlauf ist in Abbildung 1 dargestellt. Für die beiden Limes gilt

$$\lim_{x \rightarrow -\infty} \sin^2\left(\frac{1}{x}\right) = 0 = \lim_{x \rightarrow \infty} \sin^2\left(\frac{1}{x}\right) . \quad (4.2)$$

Offensichtlich ist das Integral

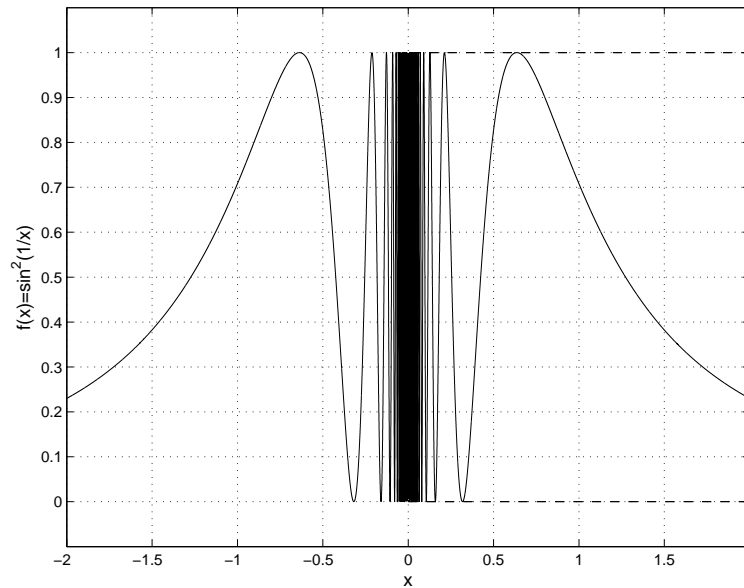


Abbildung 1: Funktionsverlauf von $f(x)$. Die analytische Berechnung des Integrals über $f(x)$ ist nur eingeschränkt möglich. Gestrichelt ist die Gesamtfläche für $x=2$ eingezeichnet.

$$I(x) \equiv \int_0^x f(x') dx' \quad (4.3)$$

also endlich und liegt im Intervall $0 < I(x) < x$. Aufgrund der Oszillationen der Funktion ist die analytische Berechnung von $I(x)$ schwierig. Es existiert jedoch ein Monte Carlo Ansatz, mit dem sich das Integral relativ einfach approximieren läßt:

Zunächst werden zwei gleichmäßig verteilte reelle Zufallszahlen $u \in [0, x]$ und $v \in [0, 1]$ generiert. Interpretiert man v als Funktionswert von u so beträgt die Gesamtfläche des Funktionsbereiches, der von diesen beiden Zufallszahlen abgebildet werden kann, genau $1 \cdot x$. Überträgt man diese beiden Koordinaten (u, v) auf den Graphen in Abbildung 1, so ist die Wahrscheinlichkeit dafür, den gefundenen Punkt unterhalb des Funktionsverlaufes von $f(x)$ zu finden, äquivalent zu dem Verhältnis der Fläche unter dem Graphen zur Gesamtfläche: $I(x)/x$. Wenn gilt $v < f(u)$, ist der zufällig gewählte Punkt unterhalb von $f(x)$. Nun muss lediglich eine große Anzahl N zufällig verteilter Punkte erzeugt und entschieden werden, wie viele dieser Punkte M unterhalb des Funktionsverlaufes liegen. Das Integral $I(x)$ ergibt sich dann zu:

$$I(x) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{M x}{N} . \quad (4.4)$$

Ohne Rechnerunterstützung ist dieses Verfahren nur für einige hundert bis tau-

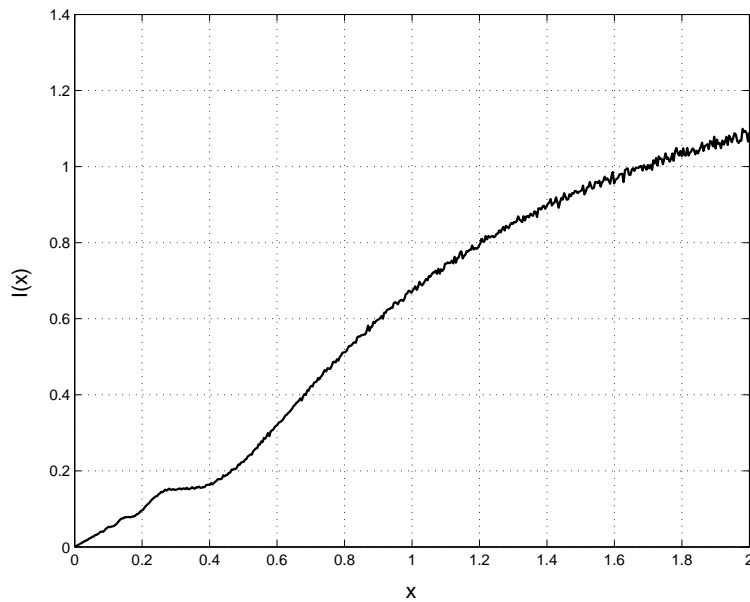


Abbildung 2: Monte Carlo Integration des Integrals $I(x)$ nach dem im Text beschriebenen Algorithmus.

send Koordinaten durchführbar, führt jedoch auch bei dieser geringen Anzahl zu recht ordentlichen Approximationen des Integrals. Heutzutage ist dieser Algorithmus ohne weiteres auf jedem Heimcomputer einige Millionen Mal durchführbar. Entsprechend nimmt die Genauigkeit der Näherung zu. Das Ergebnis solch einer Berechnung ist in Abbildung 2 dargestellt.

4.2 Ising-Modell

Nun soll ein Standardmodell der Statistischen Mechanik genauer vorgestellt und an diesem die Umsetzung des Metropolis-Algorithmus aus Abschnitt 3.2 demonstriert werden. Der besondere Anreiz bei diesem Modell ist, dass sowohl für das ein- als auch das zweidimensionale Ising-Modell eine exakte analytische Lösung bei Abwesenheit eines externen Magnetfeldes existiert. Somit ist es möglich, die Daten der Simulation mit der exakten Lösung zu vergleichen.

Allgemein werden beim Ising-Modell Spins S_i an festen Plätzen i im Raum untersucht. Die Spins sind eindimensional und können lediglich die beiden Werte $-||S_i||$ und $+||S_i||$ annehmen. In der Literatur findet man für die Beträge Werte von 1 oder $1/2$. Wir wählen für die weiteren Untersuchungen eine Spinlänge von 1. Somit folgt $S_i \in \{+1, -1\}$.

Es wird zwischen drei Geometrien der Spinanordnung unterschieden. Im ein-

mensionalen Modell sind die Spins in einer Kette miteinander verbunden. Die analytische Lösung sieht dabei eine unendlich lange Kette vor. Jeder Spin S_i hat entsprechend zwei Nachbarn $S_{i\pm 1}$. Beim zweidimensionalen Modell sind die Spins auf einem Gitter platziert. Hier wird ebenfalls bei der exakten Lösung von einem unendlich ausgedehntem Gitter ausgegangen. Jeder Spin hat vier Nachbarn. Für das dreidimensional Modell existiert noch keine exakte Lösung. Die Spins sind wie in einem Kristallgitter angeordnet. Jeder Spin tritt in Wechselwirkung mit sechs benachbarten Spins. Die Kopplung zwischen den Spins ist dabei in jedem Modell konstant.

Die Hamiltonfunktion für das Ising-Modell ist allgemein wie folgt definiert:

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - B \sum_i S_i \quad . \quad (4.5)$$

J ist die Wechselwirkungsenergie zwischen den nächsten Nachbarspins $\langle i, j \rangle$. In der Folge werden wir $J = 1$ annehmen, da lediglich qualitative Rechnungen durchgeführt werden. B ist ein äußeres magnetisches Feld. Für das Ising-Modell existieren nur exakte Lösungen, wenn kein externes magnetisches Feld vorliegt. Daher wurde bei den durchgeführten Simulationen ebenfalls vom Sonderfall $B = 0$ ausgegangen.

4.2.1 Observable

Nun wollen wir die in Abschnitt 2.2 definierten Eigenschaften auf das Ising-Modell übertragen.

Für die interne Energie gilt weiterhin

$$U = \langle E \rangle = \langle H \rangle \quad . \quad (4.6)$$

Die Magnetisierung des Systems in Zustand μ errechnet sich nach Gleichung (2.17) zu

$$M_\mu = - \sum_i S_i^\mu \quad . \quad (4.7)$$

Für die spezifische Wärme und die magnetische Suszeptibilität folgt analog zu den Gleichungen 2.22 und 2.24

$$C = \frac{1}{k_b T^2} (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2) \quad , \quad (4.8)$$

$$\chi = \beta (\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2) \quad , \quad (4.9)$$

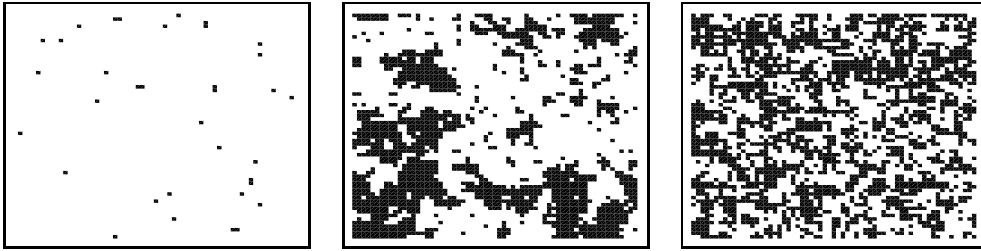


Abbildung 3: Drei charakteristische Spinkonfigurationen auf einem 64×64 Gitter. Von links nach rechts: $T = 1.6K \ll T_c$, $T = 2.4K \simeq T_c$ und $T = 5K \gg T_c$.

4.2.2 Analytische Lösung

Wir wollen nun die analytische Lösung des 2D-Ising-Modells nach Onsager, zitiert aus [9], betrachten. Während für das eindimensionale Ising-Modell kein Phasenübergang existiert, zeigt das zweidimensionale Modell einen Phasenübergang zweiter Ordnung bei einer kritischen Temperatur⁷ T_c von

$$T_c = 2 \frac{J}{k_B \ln(1 + \sqrt{2})} \approx 2.269 \frac{J}{k_B} . \quad (4.10)$$

In diesem Fall ist J die Kopplung zwischen den einzelnen Spins. Für die Magnetisierung des Systems findet sich

$$M(T)_{B=0} = \begin{cases} (1 - \sinh^4(2\beta J))^{1/8} & : T < T_c \\ 0 & : T \geq T_c. \end{cases} \quad (4.11)$$

4.2.3 Simulationsergebnisse

Da im zweidimensionalen Ising-Modell davon ausgegangen wird, dass jeder Spin die gleiche Umgebung hat, wird ein Gitter unendlicher Ausdehnung gefordert. Dies ist natürlich in der Simulation nicht durchführbar. Daher realisiert man periodische Randbedingungen, durch die ein Spin am Rande des Gitters mit dem Spin am gegenüberliegenden Ende wechselwirkt. Des weiteren können einige Vereinfachungen aufgrund der Charakteristik des Ising-Modells gemacht werden, die die Simulation effektiver machen. Näheres dazu ist dem Anhang A zu entnehmen. Gemäß dem Algorithmus aus Abschnitt 3.2 wurden Simulationen auf einem quadratischen Gitter unterschiedlicher Kantenlänge L durchgeführt. Die zeitliche Entwicklung der Spinorientierungen auf einem 64×64 Gitter ist in Abbildung 4 dargestellt. Die zeitliche Entwicklung entspricht der Zustandsentwicklung des Systems in Abhängigkeit von den durchgeführten Simulationsschritten. Während eines Monte-Carlo-Schrittes wird durchschnittlich jedem Spin des Systems die

⁷ T_c wird in der Literatur oftmals auch als Curie-Temperatur bezeichnet.

Möglichkeit zu flippen eingeräumt. Solch ein Durchlauf wird im Allgemeinen als *sweep* bezeichnet. Für ein 64×64 Gitter umfasst ein Durchlauf also 4096 Simulationsschritte.

Abbildung 4 entnimmt man, dass sich das Gitter nach ca. 500 Schritten im Zustand des Equilibrium befindet. Für die weiteren Simulationen wurde daher wie folgt verfahren. Um eine möglichst exakte Messung zu gewährleisten wurden zunächst 2000 Monte-Carlo Schritte für jede Temperatur durchgeführt, um zu gewährleisten, dass das System für die anschließenden Messungen ausgeglichen ist. Im Anschluss daran wurden die Observablen M und U über weitere 4000 Schritte gemittelt. C und χ ergeben sich aus der Varianz der erfassten Messdaten.

Startkonfiguration jeder Simulation ist immer eine Spinkonfiguration die dem Grenzfall $T \rightarrow \infty$ entspricht. Dabei sind die Spinausrichtungen durch die hohe thermische Energie zufällig verteilt. Der Prozeß, der abläuft, bis das System ausgeglichen ist, entspricht der Abkühlung des Systems auf die Simulationstemperatur. Daher ist es um so wichtiger, nicht vor Erreichen des Equilibriums mit der eigentlichen Messung zu beginnen.

Magnetisierung

Zur Vereinfachung der Simulation nehmen wir o.B.d.A. $k_B = 1$ und $J = 1$ an. Somit liegt die kritische Temperatur des Systems nach Gleichung (4.10) bei $T_c = 2.269$. Ab dieser Temperatur sollte die Magnetisierung des Systems sprunghaft auf den Grenzwert Null fallen. Die Simulation der Magnetisierung ist in Abbildung 5 dargestellt. Offensichtlich stimmen die simulierten Messdaten mit zunehmender Gitterlänge immer besser mit der exakten Lösung nach Gleichung (4.11) überein. Während die Magnetisierungskurve für kleine L noch einen stetigen Verlauf aufweist, ist für $L = 25$ bereits ein Sprung der Magnetisierung bei der kritischen Temperatur zu erkennen.

Allgemein läßt sich ein System mit Phasenübergang wie in Abbildung 5 in zwei Phasen unterteilen. Unterhalb von T_c befindet sich das System in der sogenannten *ferromagnetischen Phase*. Es weist ohne externes Magnetfeld eine spontane Magnetisierung auf, da die Spins so koppeln, dass ein endlicher Gesamtspin resultiert. Oberhalb von T_c befindet sich das System in der *paramagnetischen Phase*, in der die Magnetisierung Null beträgt. Die thermische Energie ist nun größer als die Kopplungsenergie, so dass die Spins nicht mehr koppeln können und somit nur noch gleichmäßig verteilt sind. Somit muss der Mittelwert einer solchen Verteilung Null sein.

In Abbildung 5 ist $\langle |M| \rangle$ aufgetragen, da das System symmetrisch bezüglich der Magnetisierung ist. Das heißt, dass die Magnetisierung des Systems unterhalb von T_c immer zwischen $-L^2$ und L^2 pendelt, und somit das zeitliche Mittel Null

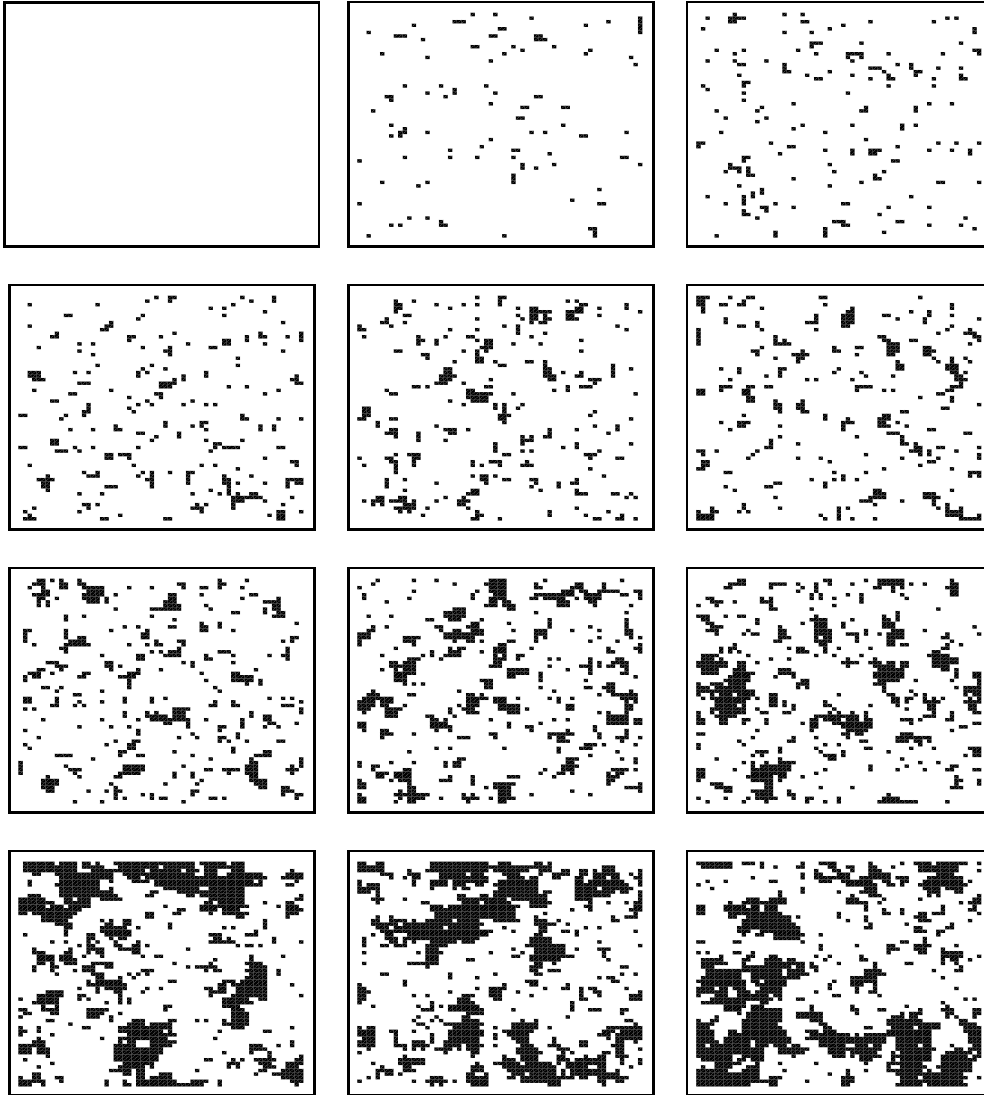


Abbildung 4: Wirkung des Metropolis-Algorithmus auf die Spinkonfiguration eines 64×64 Gitters. Die Momentaufnahmen zeigen die Konfigurationen nach 0, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 20, 50, 100, 200 und 500 Monte-Carlo Schritten bei $T = 2,4K$. Weiß bedeutet in diesem Fall Spin up, schwarz Spin down. Da gilt $T > T_c$ ist nach Gleichung (4.11) mit einer gleichmäßigen Verteilung der Up- und Down-Spins im thermodynamischen Gleichgewicht zu rechnen. Dies scheint bei 500 Monte-Carlo Schritten der Fall zu sein.

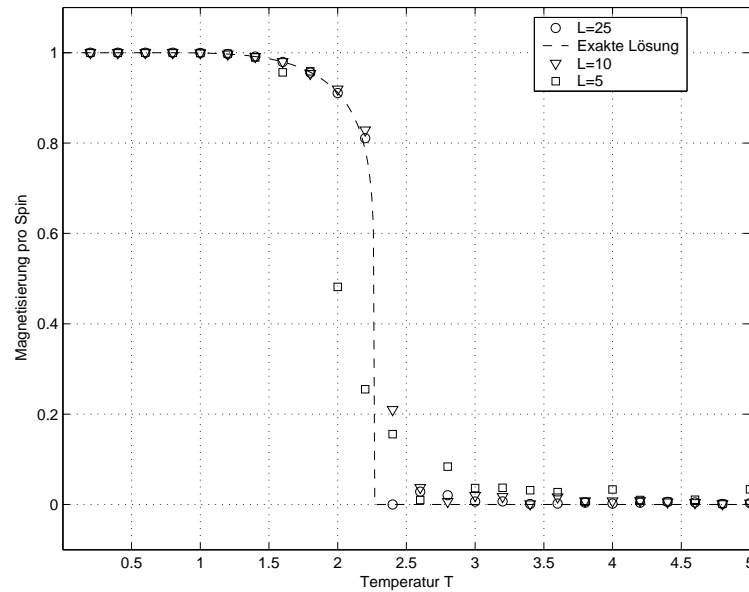


Abbildung 5: *Magnetisierung eines Gitters der Kantenlänge L mit Spinanzahl L^2 . Die exakte Lösung wurde nach Gleichung (4.11) berechnet. Aufgetragen ist $\langle |M(T)| \rangle / L^2$.*

wäre. Die Symmetrie liegt in der Hamiltonfunktion begründet. So ergeben sich für zwei Nachbarspins die gleichen Energien in der Summe über die nächsten Nachbarn, falls beide $+1$ bzw. beide -1 sind. Da jedoch in die Mittelwertbildung nur die Beträge einfließen, ergibt sich für die ferromagnetische Phase eine Magnetisierung je Spin von 1.

Im Equilibrium läßt sich das System in drei charakteristische Spinkonfigurationen unterteilen. Diese typischen Spinanordnungen sind in Abbildung 3 dargestellt. Für $T < T_c$ ist die mittlere Magnetisierung annähernd eins. Fast alle Spins koppeln also in gleicher Ausrichtung. Im Falle $T \simeq T_c$ ist die mittlere Magnetisierung null. Es kommt zur Ausbildung magnetischer Domänen. Für den Fall $T > T_c$ folgt schließlich eine statistische Streuung der Spinorientierungen über das gesamte Gitter. Somit ist die Magnetisierung ebenfalls Null.

Spezifische Wärmekapazität

Die Simulationsergebnisse zur spezifischen Wärme C sind in Abbildung 6 dargestellt. C errechnet sich aus der Varianz der inneren Energie nach Gleichung (4.8). Die exakte Lösung wurde [2] entnommen.

Nach Onsager ergibt sich für die spezifische Wärme eine logarithmische Divergenz bei T_c [9]. Diese Divergenz findet sich im Graphen als Asymptote bei T_c wieder.

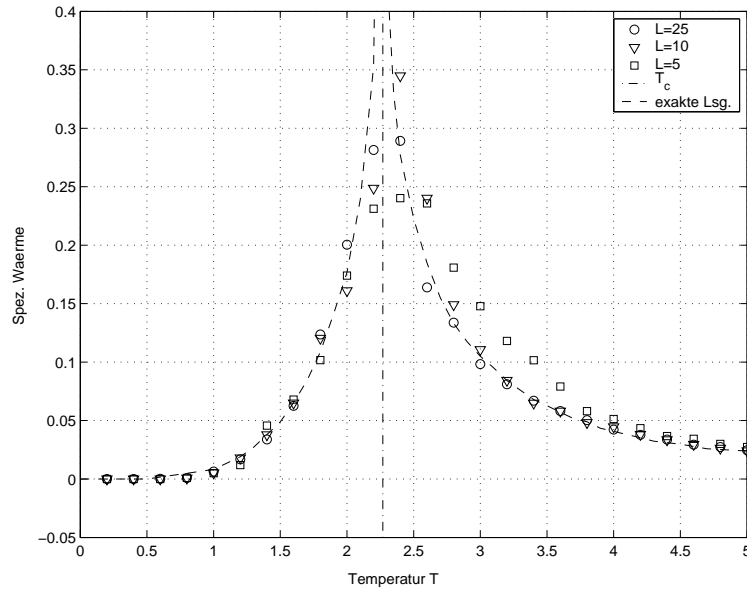


Abbildung 6: Spezifische Wärmekapazität eines quadratischen Gitters der Kantenlänge L mit Spinanzahl L^2 . Die exakte Lösung wurde nach [2] berechnet.

Die analytische Lösung wird mit steigendem L immer besser approximiert.

Magnetische Suszeptibilität

Die Suszeptibilität wird nach Gleichung (4.9) berechnet. Für die magnetische Suszeptibilität wird ebenfalls eine Divergenz bei T_c von Onsager postuliert.

Die Simulationsergebnisse in Abbildung 7 bestätigen das Auftreten einer Divergenz. Da die Suszeptibilität proportional zur Varianz in M ist, ist bereits aus dem Verlauf der Magnetisierung ersichtlich, dass ein divergierendes Verhalten zu erwarten ist.

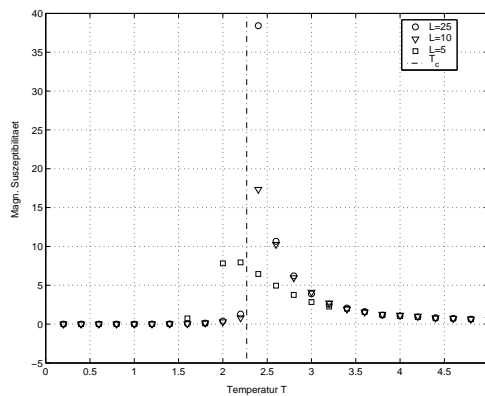


Abbildung 7: Magnetische Suszeptibilität eines quadratischen Gitters der Kantenlänge L .

5 Simulationen zu $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$

In diesem Kapitel werden Simulationen zu einem realen Spinsystem vorgestellt. Gegenstand der Untersuchungen ist das bis dato größte synthetisierte paramagnetische Molekül mit der Strukturformel $[\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\text{O}_{252}(\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{Mo}_2\text{O}_8\text{H}_2(\text{H}_2\text{O}))(\text{CH}_3\text{COO})_12(\text{H}_2\text{O})_91] \times 150\text{H}_2\text{O} = \{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\} \times 150\text{H}_2\text{O}$, genannt $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$ [1, 6, 13]. Zunächst wird die Geometrie des Moleküls und seine physikalisch relevante Struktur untersucht.

Bislang ist es nicht möglich, $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$ quantenmechanisch exakt zu lösen [6]. Das System umfaßt ($N = 30$) Fe^{3+} -Ionen mit Spin $S = 5/2$. Eine exakte Diagonalisierung der Hamiltonmatrix dieses Systems scheitert an der riesigen Dimension des Hilbertraumes \mathcal{H} von $\text{Dim}(\mathcal{H}) = (2S + 1)^N = 6^{30}$. Daher wird eine statistische Beschreibung des Systems mittels der Monte-Carlo-Technik gewählt. Das Molekül wird dabei durch das *klassische* Heisenberg-Modell beschrieben. Gegenstand der Untersuchungen ist es, die Grenzen einer klassischen Beschreibung mikroskopischer Eigenschaften zu charakterisieren. Insbesondere bei Molekülen und Atomen, deren Magnetismus einen quantenmechanischen Ursprung besitzt, ist es wichtig abzugrenzen, wann ein klassisches Modell zu realistischen Aussagen führt. Dazu werden einige Simulationsergebnisse mit entsprechenden Messdaten verglichen. Zunächst wird jedoch gezeigt, dass das klassische Spinmodell nicht eindeutig ist. Es werden zwei Ansätze vorgestellt und deren Anwendungsgültigkeit bestimmt.

5.1 Molekülstruktur

$\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$ weist eine sphärische Struktur auf, die durch die Geometrie eines *Icosidodecaeders* nach Abbildung 9 beschrieben werden kann. Innerhalb dieser Struktur sind 30 paramagnetische Fe^{3+} -Ionen mit Spin $S = 5/2$ an den Eckpunkten des Icosidodecaeders platziert. Der Spin ergibt sich aus den Hundtschen Regeln:

n	s	p_x	p_y	p_z	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5
1	↑↓								
2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓					
3	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑

Abbildung 8: *Elektronenkonfiguration des Fe^{3+} -Atoms. In der nicht abgeschlossenen M-Schale ergibt sich ein resultierender Spin von $5/2$. n: Hauptquantenzahl. s, p_i und d_i Orbitale der zulässigen Quantenzahl l.*

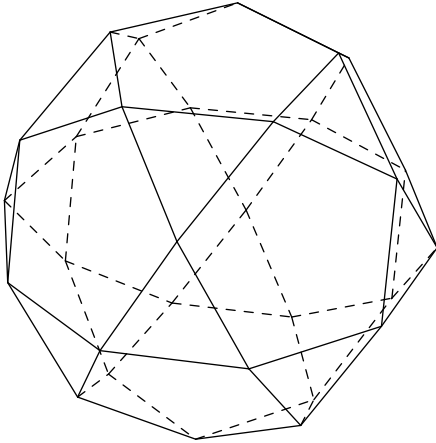


Abbildung 9: Geometrie des Icosidodecaeders. Der Körper besitzt 30 Ecken und ist aus gleichseitigen Drei- und Fünfecken aufgebaut. Die Kanten zwischen den Eckpunkten sind alle gleich lang.

Da dem Eisenion 3 Elektronen zur neutralen Ladung fehlen, ist es energetisch am günstigsten in den 5 d-Orbitalen der M-Schale die übrigen 5 Elektronen anzuordnen. Um den Gesamtspin zu maximieren, wird allen Spins die Spinquantenzahl $m_s = 1/2$ (in Tabelle 8 als "↑" gekennzeichnet) zugeordnet. In der Summe ergibt sich dann der Gesamtspin zu $S = 5/2$.

Zwischen benachbarten Eisenspins tritt eine Kopplung durch die Ausbildung von O-Mo-O Brücken innerhalb des Moleküls auf. Jedes Eisenatom besitzt 4 benachbarte Eisenatome. Die Geometrie des Moleküls impliziert, dass der Abstand zwischen allen benachbarten Eisenatomen konstant ist. Daher führt man eine allgemeine Kopplungskonstante J zwischen benachbarten Atomen ein. Diese wird für $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ auf $J/k_B = -1.57$ K abgeschätzt [13, 1, 6], was gleichbedeutend mit *antiferromagnetischer* Kopplung⁸ ist. Der Landé-Faktor wird zu $g = 1.974$ approximiert.

5.2 Klassisches Heisenberg-Modell

Zur Beschreibung des Moleküls wählen wir das klassische Heisenberg-Modell. Dieses stellt den limes des quantenmechanischen Modells dar und beschreibt die Wechselwirkung zwischen unmittelbar benachbarten lokalisierten Spins. In allgemeiner Form stellt sich die Hamiltonfunktion H eines Systems im Heisenberg-Modell zu

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - g\mu_B \sum_i \mathbf{B} \cdot \mathbf{S}_i \quad (5.1)$$

⁸Oftmals wird in der Literatur eine positive Kopplung als antiferromagnetisch bezeichnet. Dies hängt von der Definition des Vorzeichens der Hamiltonfunktion ab.

dar. Die Summe $\langle i, j \rangle$ verläuft nur über eindeutige benachbarte Paare. Dabei ist J_{ij} die Kopplungskonstante zwischen den Spins i und j . g ist der sogenannte Landé-Faktor, μ_B das Bohrsche Magneton und \mathbf{B} ein externes Magnetfeld. Für die Kopplungsmatrix gilt $J_{ii} = 0$ und $J_{ij} = J_{ji}$. Die Spins \mathbf{S} werden wie klassische Vektoren behandelt. Da alle Spins den gleichen Betrag haben, lassen sich diese umschreiben zu

$$\mathbf{S}_i = |\mathbf{S}_i| \mathbf{e}_i . \quad (5.2)$$

Wobei \mathbf{e}_i nun einen Einheitsvektor darstellt, der in jede Richtung des Raumes zeigen kann. Die Wahl des Betrages des Spins \mathbf{S}_i im klassischen Modell ist nicht eindeutig festgelegt. Zwei Möglichkeiten erscheinen plausibel:

$$|\mathbf{S}_i| = \begin{cases} S & : \text{I} \\ \sqrt{S(S+1)} & : \text{II} \end{cases} \quad (5.3)$$

Während I die Spinquantenzahl S direkt als Vektorlänge interpretiert, leitet sich II aus dem quantenmechanischen Spinoperator her. Dabei stellt I den limes von II für wachsende S dar. Berücksichtigt man die Isotropie der Kopplung der Spins, kann J als klassische Kopplungsmatrix der Form $J_c = |\mathbf{S}|^2 J$ geschrieben werden. Die Hamiltonfunktion ergibt sich dann zu

$$H = -J_c \sum_{\langle i, j \rangle} \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j - g\mu_B |\mathbf{S}| \sum_i \mathbf{B} \cdot \mathbf{e}_i \quad (5.4)$$

Der zweite Term auf der rechten Seite wird im Allgemeinen auch als Zeeman-Term bezeichnet.

5.2.1 Thermodynamische Observable

Wir wollen nun die thermodynamischen Observable aus Abschnitt 2.2 aus der Hamiltonfunktion nach Gleichung (5.4) ableiten. Da später die Simulationsergebnisse mit realen Messungen verglichen werden, sind vor allem die Größen interessant, für die Messungen vorliegen. Speziell sind das die Magnetisierung M und die magnetische Suszeptibilität χ . Des weiteren natürlich die innere Energie U sowie die spezifische Wärmekapazität C .

Die innere Energie berechnet sich auch für dieses Modell nach Gleichung (2.12). Analog errechnet sich die spezifische Wärmekapazität aus der Varianz der mittleren Energie $\langle E \rangle$ nach Gleichung (2.22). Die Magnetisierung⁹ ergibt sich nach Gleichung (2.18) zu

$$M = g\mu_B |\mathbf{S}| \sum_i e_i^z . \quad (5.5)$$

⁹Wobei o. B. d. A. ein externes Magnetfeld B_0 in z-Richtung angenommen wird.

Wobei e_i^z die Komponente des Einheitsvektors von Spin i in z-Richtung ist. Die magnetische Suszeptibilität errechnet sich aus der Varianz der Magnetisierung nach Gleichung (2.23) zu

$$\chi = g^2 \mu_B^2 \beta (\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2) . \quad (5.6)$$

5.3 Simulationsergebnisse

Zunächst werden die Grundlagen der Simulation vorgestellt. Dabei gehen wir zunächst auf die Frage ein, wann das System den Zustand des Equilibrium erreicht hat. Anschließend werden die Ergebnisse der verschiedenen Ansätze für den klassischen Spin nach Gleichung (5.3) diskutiert. Schließlich werden die Ergebnisse der Simulation mit realen Messungen verglichen.

5.3.1 Equilibrium

Wie bereits in den Abschnitten 2.1.2 und 4.2.3 diskutiert, muss zunächst einmal untersucht werden, wann sich das System im Zustand des Equilibrium befindet und somit eine Verteilung der Zustände nach der Boltzmannstatistik vorausgesetzt werden kann. Im Allgemeinen wird man solch eine Aussage nicht aus Darstellungen wie in Abbildung 4 ablesen können. Stattdessen wird in der Regel eine Observable untersucht, die charakteristisch für das thermische Gleichgewicht ist. Da das System im Equilibrium nach Definition nur noch relativ wenige Energiezustände im absoluten Energieminimum durchläuft, ist die Energie geringen Schwankungen ausgesetzt. Somit läßt die zeitliche Entwicklung der Energie Rückschlüsse auf den Zustand des Systems zu.

Um sicherzustellen, dass sich das System nicht in einem lokalen Minimum befindet, sollten mehrere Simulationen für die gleiche Temperatur mit unterschiedlichen Startzuständen durchgeführt werden. In der Regel sind zwei Simulationen für eine Temperatur ausreichend, um zu entscheiden ob sich das System nach einer gewissen Zeit tatsächlich im Equilibrium oder in einem lokalen Energieminimum befindet [8].

In Abbildung 5.3.1 sind jeweils zwei Simulationen für zwei verschiedene Temperaturen und Magnetfelder dargestellt. Nach jedem sweep erfolgt jeweils die Messung der Energie. Das System ist schon nach ca. 1000 Monte-Carlo-Schritten ausgeglichen. Zusätzlich ist im linken Graphen die exakte Grundzustandsenergie von $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$

$$\frac{E_0}{k_B} = -30JS(S+1) \approx -412K \text{ mit } |\mathbf{S}| = \sqrt{S(S+1)} , \quad (5.7)$$

für das klassische Heisenbergmodell ohne externes Magnetfeld eingezeichnet [1]. Da eine Simulation bei $T = 0$ K aufgrund der Divergenz von β nicht möglich ist,

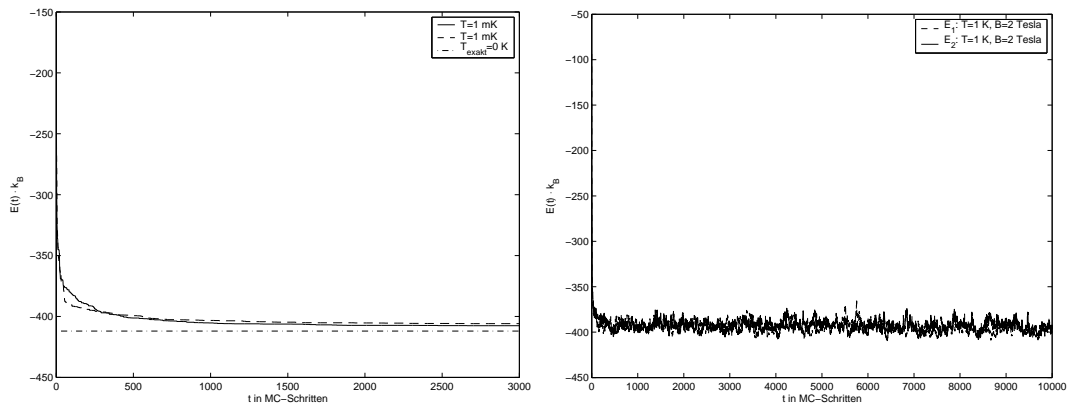


Abbildung 10: Zeitlicher Energieverlauf. Dargestellt sind jeweils zwei Messungen, bei denen das System jeweils von $T_0 = \infty$ auf T heruntergekühlt wurde. Links: $T = 1$ mK, $B=0$ Tesla. Rechts: $T = 1$ K, $B = 2$ Tesla. Es zeigt sich, dass nach ca. 1000 sweeps das Equilibrium erreicht wird.

wurde der Grundzustand mit einer Simulation bei $T = 1$ mK approximiert. Man erkennt deutlich, dass das System bei dieser geringen Temperatur im Equilibrium fast ausschließlich in diesem Zustand verharret. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Zustand höherer Energie akzeptiert wird, ist nach Gleichung (3.14) annähernd Null. Somit wird der Grundzustand fast nicht mehr verlassen.

Bei einer Simulationstemperatur von $T = 1$ K ist es dem System dagegen möglich, einige Zustände innerhalb eines Energieintervalls zu durchlaufen. Im zeitlichen Mittel ist die Energie im Equilibrium (wie vorausgesetzt wurde) jedoch konstant. Mit zunehmender Temperatur wird das Energieintervall, das vom System durchlaufen wird, immer größer. Dies wird mit einer hinreichend großen Anzahl an Simulationsschritten ausgeglichen.

5.3.2 Magnetisierung

Wir wollen nun die Simulationsergebnisse der Magnetisierung von $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ in Abhängigkeit vom Magnetfeld B_0 bei verschiedenen konstanten Temperaturen mit konkreten Messungen und der exakten Lösung für das klassische Modell vergleichen.

Bei der Simulation wird nach dem Metropolis-Verfahren vorgegangen. Nachdem das Equilibrium für eine Temperatur erreicht ist, wird die Magnetisierung gemäß Gleichung (5.5) für weitere 5000 sweeps gemessen. Anschließend wird der Mittelwert aus den so erzielten Messungen gebildet.

Grundzustand

Die exakte Lösung für $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ im klassischen Heisenberg-Modell sagt für

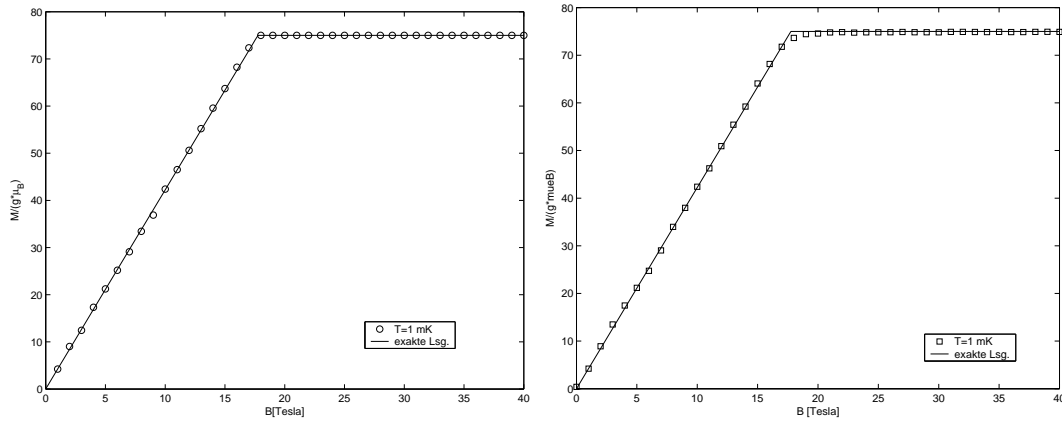


Abbildung 11: Magnetisierung in Abhängigkeit des Magnetfeldes bei $T = 1$ mK. In durchgezogener Linie ist die exakte Lösung nach [1]. Links: Spinlänge $\sqrt{S(S+1)}$. Rechts: Spinlänge S . Offenbar beschreiben beide Spinmodelle das prognostizierte Verhalten bei $T=0$ K sehr genau. Im linken Fall wird der Knick bei H_c exakt beschrieben. Dies wird jedoch durch die im Text beschriebene Randbedingung erzielt.

$T = 0$ K einen linearen Anstieg der Magnetisierung bis zur kritischen Feldstärke $H_c = 17.7$ Tesla voraus [1]. Anschließend tritt eine Sättigung ein, bei der die Magnetisierung den quantenmechanisch maximal erlaubten Wert von $M_{max} = 30g\mu_B S$ beträgt. Die Sättigung liegt anschaulich darin begründet, dass sich die Spins mit wachsender Feldstärke schließlich alle parallel zum Magnetfeld ausrichten. Somit ist ein weiterer Anstieg der Magnetisierung nicht mehr möglich.

Die quantenmechanische Einschränkung für die Maximalmagnetisierung muss ebenfalls auf das Simulationsmodell übertragen werden. So führt eine Spinlänge von $|\mathbf{S}| = \sqrt{S(S+1)}$ auf eine maximale Magnetisierung von $M_{max}^{II} = 30g\mu_B \sqrt{S(S+1)}$. Daher setzen wir in diesem Fall auch hier die Magnetisierung ab dem quantenmechanischen Maximalwert auf diesen fest. Im Fall $|\mathbf{S}| = S$ wird der quantenmechanische Grenzwert bereits berücksichtigt.

Die Simulationsergebnisse beider Modelle bei einer Temperatur von 1 mK sind in Abbildung 11 dargestellt. Beide Spininterpretationen beschreiben die exakte Lösung sehr genau. Die Simulation nach Modell II zeigt exakt das prognostizierte Verhalten in der Umgebung von T_c . Dabei muss jedoch berücksichtigt werden, dass der Knick beim Übergang vom linearem Anstieg der Magnetisierung auf den quantenmechanisch maximal erlaubten Wert künstlich durch oben beschriebene Randbedingung für das Maximum bewirkt wird. Ohne diese Randbedingung würde die Magnetisierung noch linear bis zum Wert M_{max}^{II} steigen. Mit dieser Einschränkung scheinen also beide Modelle geeignet, das Verhalten der Magnetisierung in Abhängigkeit der Magnetfeldstärke für tiefste Temperaturen zu beschreiben.

Konstante Temperatur

Wir wollen nun beide Ansätze auf ihre Gültigkeit für höhere Temperaturen untersuchen. Dazu werden entsprechende Simulationen mit experimentellen Messdaten der Magnetisierung bei $T = 4$ K verglichen.

Abbildung 12 entnimmt man, dass für diese Temperatur nur die Simulation nach Spinmodell II zu einer sehr guten Approximierung der experimentellen Daten führt. Desweiteren nehmen sowohl die Steigung des linearen Anstiegs der Magnetisierung als auch der lineare Wertebereich mit zunehmender Temperatur ab, wobei dies mit einer Vergrößerung der kritischen Feldstärke H_c verbunden ist, ab der alle Spins im Molekül parallel zum externen Feld ausgerichtet sind.

Die Simulation nach Spinmodell I stimmt für $T = 4$ K in keiner Weise mit den experimentellen Daten überein. Die kritische Feldstärke ist mehr als doppelt so groß, so dass die maximale Magnetisierung erst bei ca. 50 Tesla erreicht wird. Es zeigt sich jedoch, dass sich durch eine Skalierung der Simulationstemperatur auf ca. 0.5 – 0.75 K die experimentellen Daten wiederum gut reproduziert werden.

Somit folgt, dass zumindest die Magnetisierung in Abhängigkeit von der (angepassten) Temperatur durch beide Spinmodelle beschrieben werden kann. Dennoch werden wir im weiteren Verlauf dieser Arbeit ausschließlich auf Simulationen nach Spinmodell II zurückgreifen. Zwar muss man in diesem Fall den quantenmechanischen Grenzwert der maximalen Magnetisierung des Systems phenomenologisch einführen, um im klassischen Modell zu korrekten Simulationsergebnissen zu gelangen. Es stellt sich aber die Frage, wie man temperaturabhängige Messungen bei konstanten Magnetfeldern im Falle des Spinmodells I skalieren muss, um zu exakten Ergebnissen zu gelangen.

Konstantes Magnetfeld

Um die Simulationsergebnisse bei konstantem Magnetfeld qualitativ einschätzen zu können, werden diese mit experimentellen Daten bei $B = 7$ Tesla verglichen. Die Magnetisierung ergibt sich nun als Funktion der Temperatur. Die Ergebnisse der Simulation sind in Abbildung 13 dargestellt.

Die Magnetisierung fällt mit steigender Temperatur. Klassisch läßt sich dies analog zum Ising-Modell erklären: Aufgrund der steigenden Temperatur ist es den lokalisierten Spins zunehmend möglich, sich unabhängig von den benachbarten Spins in alle Richtungen des Raumes zu orientieren, da die thermische Energie im Vergleich zum Zeeman-Term im Hamiltonoperator immer größer wird. Für sehr hohe Temperaturen sind die Spins schließlich zufällig verteilt, so dass sich ein absolutes Minimum der Magnetisierung ergibt. Es zeigt sich, dass der simulierte Magnetisierungsverlauf für hohe Temperaturen ($T > 20$ K) sehr gut mit den experimentellen Daten übereinstimmt. Während im Bereich von 5 bis 20 K die reale Magnetisierung immer noch recht gut approximiert wird, sind für Temperaturen unter 5 K qualitative Diskrepanzen festzustellen. Der reale Ver-

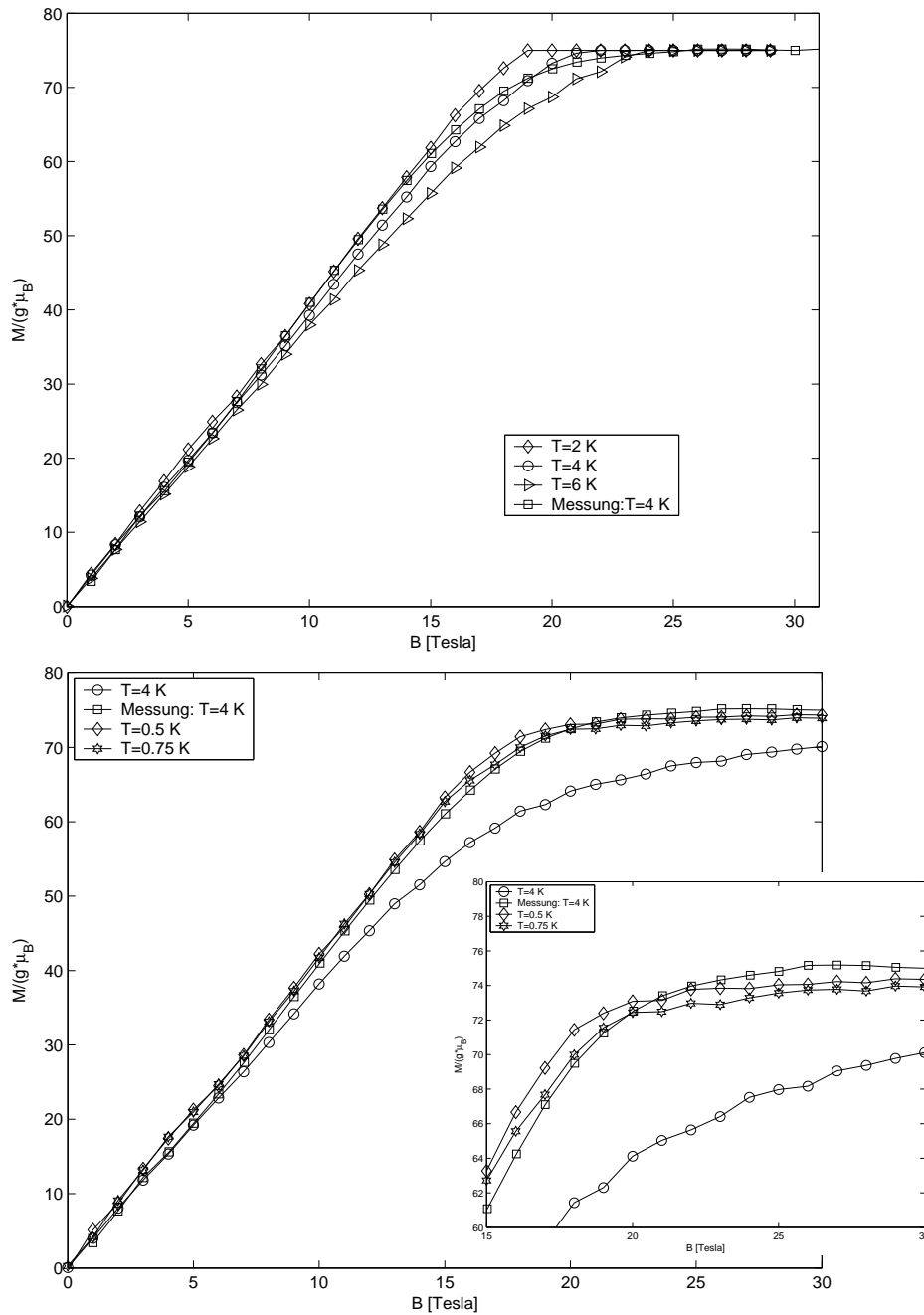


Abbildung 12: Magnetisierung in Abhängigkeit des Magnetfeldes. Die experimentellen Daten wurden bei einer effektiven Erwärmung der $\{MO_{72}FE_{30}\}$ Probe auf 4 K ermittelt und sind jeweils als Quadrate eingezeichnet. Verbindungslinien zur besseren Orientierung. Oben: Spinmodell nach Def II. Die experimentellen Daten werden sehr gut approximiert. Unten: Spinmodell nach Def I, gemäß Gleichung (5.3). Eingerückt ist der vergrößerte Bereich in der Umgebung von T_c abgebildet. Offenbar lassen sich die experimentellen Daten nicht für $T = 4$ K reproduzieren. Eine Skalierung auf ca. 0.75 K führt jedoch zu guten Ergebnissen.

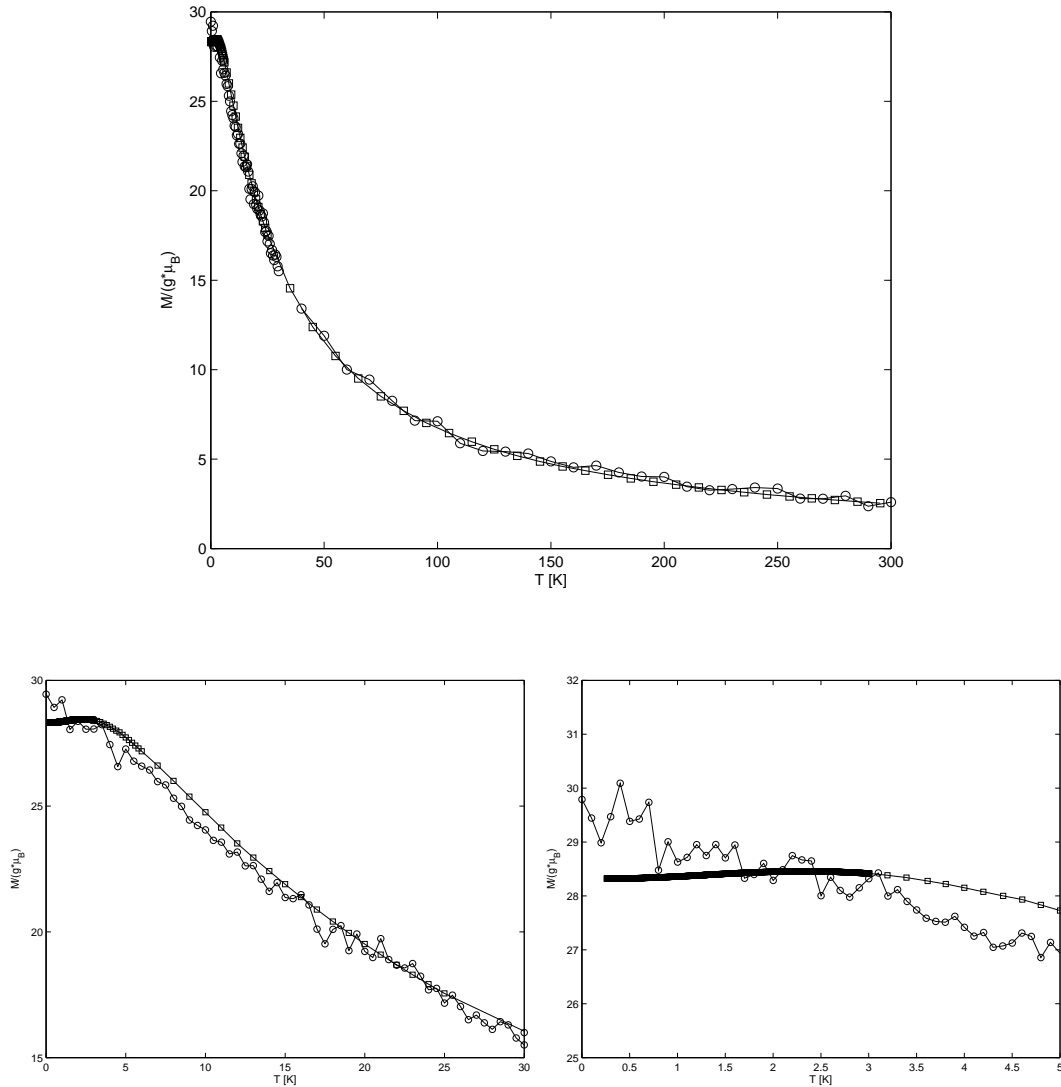


Abbildung 13: Magnetisierung in Abhängigkeit der Temperatur bei konstantem Magnetfeld von $B_0 = 7$ Tesla. Quadrate: Experimentellen Messdaten. Kreise: Simulation. Verbindungslinien jeweils zur besseren Orientierung. Zu beachten sind die unterschiedlichen Skalierungen der x-Achse. Für $T > 20$ K stimmen die Daten sehr gut überein. Darunter ergeben sich jedoch deutliche Diskrepanzen. Für tiefe Temperaturen ist schließlich ein signifikanter Unterschied im Verlauf der klassischen Simulation mit den experimentellen Messdaten zu erkennen.

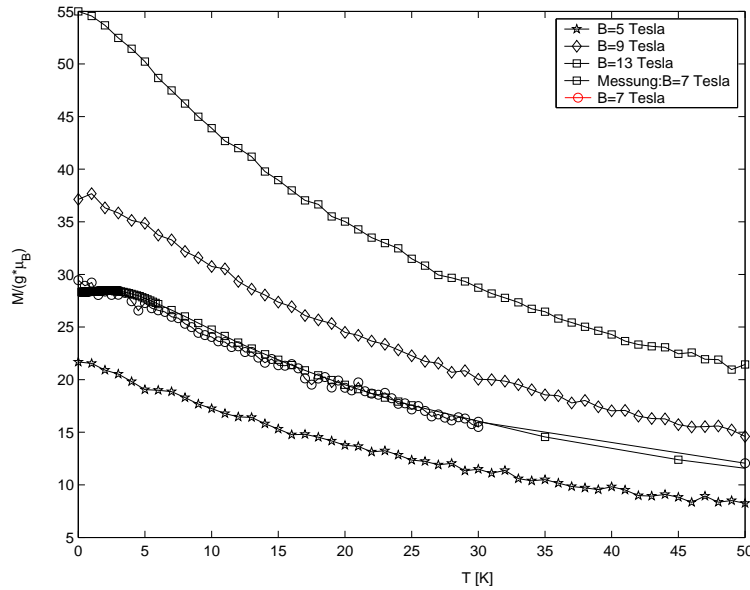


Abbildung 14: Magnetisierung in Abhängigkeit der Temperatur für die Magnetfeldstärken $B_0 = 5, 7, 9$ und 13 Tesla. Die durchgezogenen Linien dienen der Orientierung.

lauf der Magnetisierung läßt sich nur quantenmechanisch erklären. Klassisch folgt, dass der Zeeman-Term im Hamiltonoperator für kleine Temperaturen eine stärker werdende Ausrichtung der Spins in Richtung des Magnetfeldes bewirkt und bei $T = 0$ K das Maximum der Magnetisierung bei konstantem Magnetfeld vorliegt. Für sehr hohe Temperaturen erhalten die Spins so viel Energie, dass eine zufällige Ausrichtung im Raum unabhängig von benachbarten Spins möglich wird, so dass im Mittel die Magnetisierung gegen ein Minimum strebt.

Der Magnetisierungsverlauf für drei weitere Magnetfeldstärken ist in Abbildung 14 dargestellt. Mit steigender Feldstärke nimmt die Magnetisierung im Grundzustand analog zu Abbildung 11 linear zu.

5.3.3 Spezifische Wärme

Wir wollen nun die spezifische Wärme C von $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ näher untersuchen. Die Berechnung der spezifischen Wärme erfolgt nach Gleichung (2.22). Dazu wird die Energie des Systems, nachdem das Equilibrium erreicht wurde, nach jedem sweep abgespeichert. Die Varianz der Energie $\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$ wird aus den gespeicherten Werten der Energie berechnet. Da C sich nach Gleichung (2.13) auch als Ableitung der inneren Energie $U = \langle E \rangle$ nach T berechnen läßt, wird jeweils auch die innere Energie für verschiedene Temperaturen untersucht. Es werden jeweils

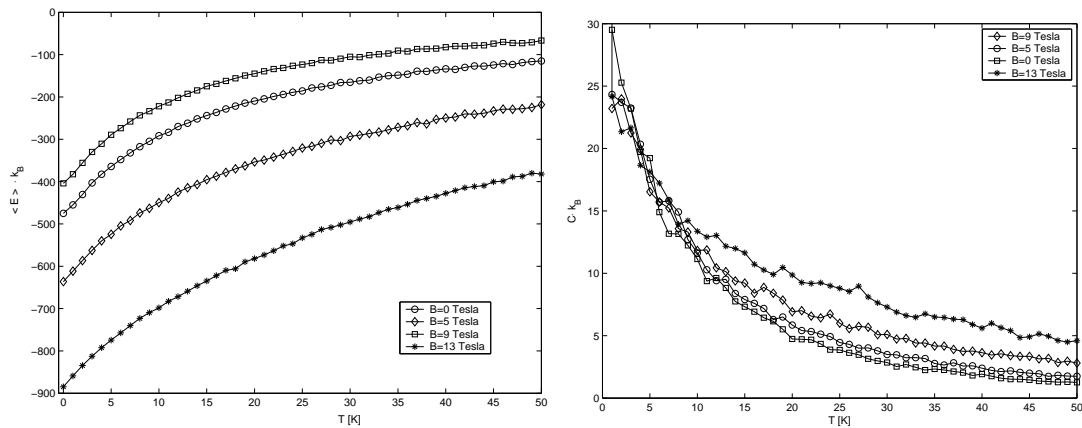


Abbildung 15: Links: Innere Energie in Abhängigkeit von T bei $B_0 = 0, 5, 9$ und 13 Tesla. Rechts: Spezifische Wärme für die jeweiligen B_0 . Verbindungslinien zur besseren Orientierung.

10000 Durchläufe je Messpunkt simuliert.

Die Simulationsergebnisse sind in Abbildung 15 dargestellt. Während die Simulation der inneren Energie zu kontinuierlichen Verläufen führt, weisen die Ergebnisse der spezifischen Wärme doch erhebliche Streuungen auf.

Als Ableitung der Energie nach der Temperatur ist für die spezifische Wärme jedoch ein kontinuierlicher Verlauf zu erwarten, da der Graph der simulierten Energieverläufe an allen Punkten eine endliche Steigung besitzt. Es zeigt sich, dass die Anzahl der Simulationsschritte für eine indirekt über Fluktuationen zu messenden Größe wie die spezifische Wärme zu klein ist. Die Streuung der Varianz ist bei so wenig Messungen zu groß. Um jedoch dennoch den stetigen Funktionsverlauf abbilden zu können, wird C als Ableitung der inneren Energie $\partial \langle E \rangle / \partial T$ dargestellt. Dazu wird zunächst die Energie als eine Funktion von T approximiert. Anschließend kann C als Ableitung dieser Funktion nach T dargestellt werden.

Man kann analog zur Betrachtung der Suszeptibilität in [10] zeigen, dass im thermodynamischen Limes der Verlauf der spezifischen Wärme proportional zu $1/T^2$ ist [11]. Für die Fitfunktion wählen wir aufgrund des Energieverlaufs und dem thermodynamischen Limes folgenden Ansatz mit den vier reellen Parametern a , b , c und d :

$$\langle E(T) \rangle = a \left(1 - e^{-bT} \right) - \frac{c}{T} - d . \quad (5.8)$$

Daraus folgt für die spezifische Wärme die Beziehung

$$C(T) = ab e^{-bT} + \frac{c}{T^2} . \quad (5.9)$$

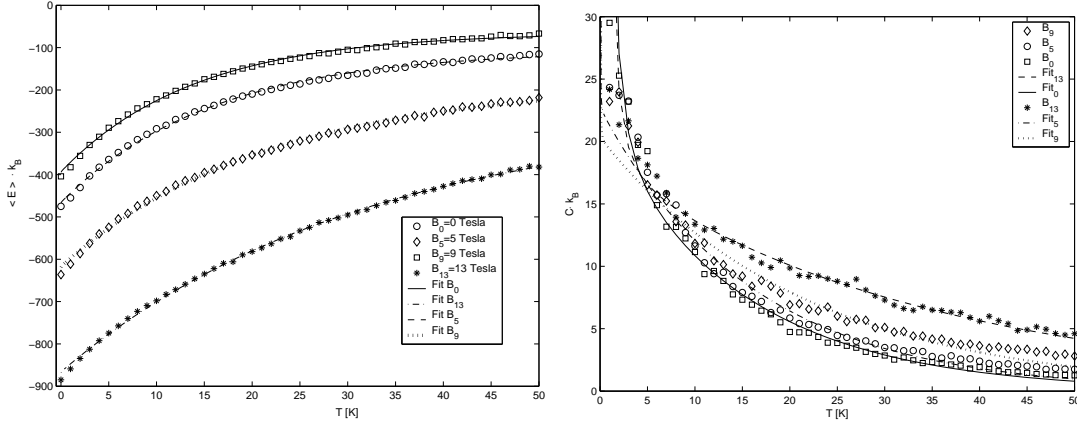


Abbildung 16: Links: Innere Energie und approximierter Verlauf in Abhängigkeit von T bei $B_0 = 0, 5, 9$ und 13 Tesla. Rechts: Spezifische Wärme und approximierter Verlauf für die jeweiligen B_0 .

Für den thermodynamischen Limes ($T \rightarrow \infty$) der approximierten spezifischen Wärme $C(T)$ folgt:

$$C(T \rightarrow \infty) \simeq \frac{1}{T^2} . \quad (5.10)$$

Der Fit wird nach der Methode der kleinsten Abstandsquadrate durchgeführt. In Abbildung 16 sind wiederum die innere Energie sowie die spezifische Wärme mit den entsprechend approximierten Kurven nach den Gleichungen 5.8 und 5.9 eingezeichnet. Während die Energie sehr gut mit den jeweils gefiteten Funktionen übereinstimmt, weichen die Simulationsergebnisse der spezifischen Wärme für kleine Temperaturen unter 5 K teilweise vom approximierten Verlauf ab. Dennoch ist nun anhand der Fitfunktion eine verlässlichere Darstellung der spezifischen Wärme möglich.

Bei der Untersuchung der spezifischen Wärme wird oftmals die Differenz $C(T, B) - C(T, B = 0 \text{ Tesla})$ gebildet. Durch diese Art der Darstellung ist es möglich, den phononischen Anteil zur Wärmekapazität eines Festkörpers auszublenden, da dieser nach dem *Debye*'schen Modell unabhängig vom externen Magnetfeld ist [9]. Somit wird durch die Differenzbildung der spezifischen Wärme für zwei verschiedene Magnetfelder der phononische Anteil zur Wärmekapazität eliminiert. Dies ermöglicht die Untersuchung der magnetfeldabhängigen Wärmekapazität in Abhängigkeit vom konstanten externen Magnetfeld.

Die Differenzbildung ist in Abbildung 17 zusammen mit den entsprechenden Verläufen der approximierten Funktionen dargestellt. Für Temperaturen über 5 K stimmen die simulierten Daten gut mit den entsprechenden Differenzen der approximierten Funktionen überein. Für kleinere Temperaturen streuen die spezi-

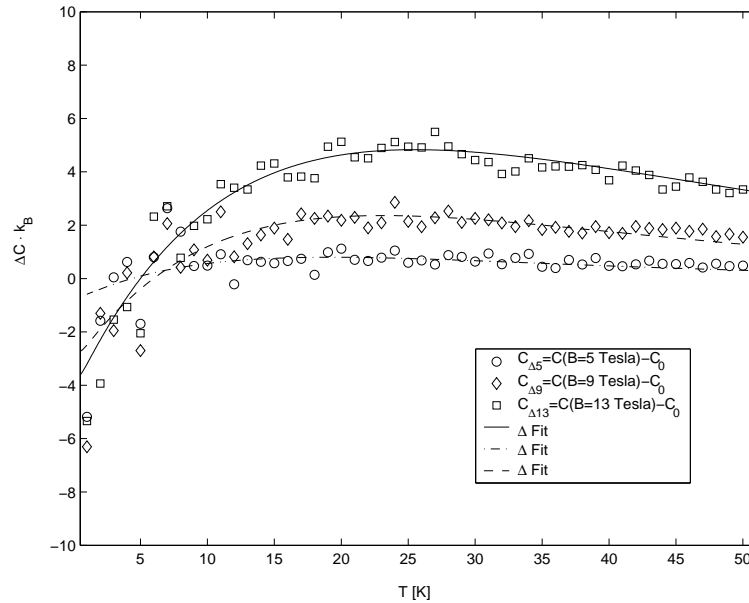


Abbildung 17: Differenzbildung $C(T, B) - C(T, B = 0 \text{ Tesla})$ der Spezifischen Wärme für die Magnetfeldstärken $B_0 = 5, 9$ und 13 Tesla. Durchgezogene Linien stellen die Differenzen der jeweils approximierten Funktionen nach Gleichung (5.9) dar.

fischen Wärmedifferenzen durch die Differenzbildung von fehlerbelasteten Größen stärker. Die Fitfunktionen stimmen hier nicht mehr mit den Simulationsergebnissen überein. Dieses Verhalten ist auch schon bei den Funktionsverläufen zur spezifischen Wärme zu beobachten.

Aus dem Verlauf der Differenzen läßt sich ablesen, dass die Wärmekapazität und deren Steigung im Bereich kleiner Temperaturen signifikant mit dem Betrag des externen Magnetfeldes zunimmt.

5.3.4 Magnetische Suszeptibilität

Wir wollen nun die magnetische Suszeptibilität nach Gleichung (5.6) untersuchen. Analog zur Messung der spezifischen Wärme wird die Suszeptibilität durch die Varianz der gemessenen Magnetisierungen bei jeweiliger Temperatur und Feldstärke bestimmt. Es werden wiederum die beiden Fälle konstanter Temperatur und konstanten externen Magnetfeldes unterschieden.

Konstantes Magnetfeld

Nachdem wir in Abschnitt 5.3.2 bereits das Verhalten der Magnetisierung bei

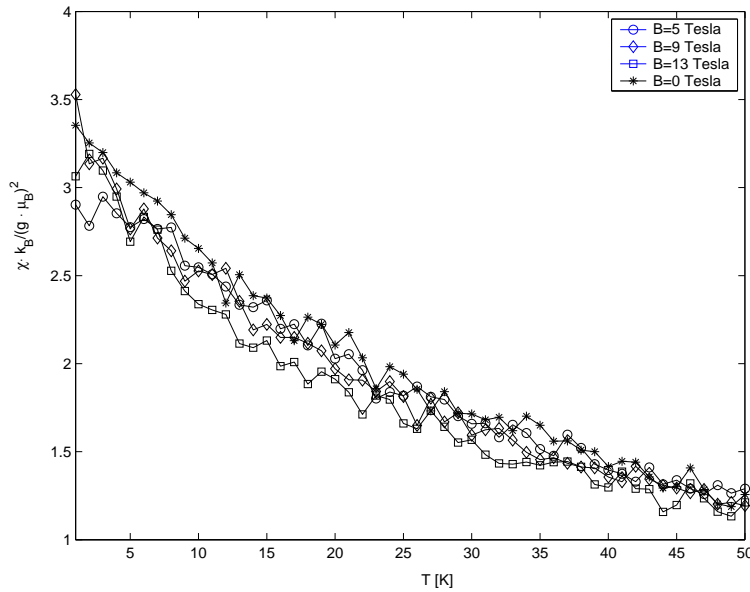


Abbildung 18: *Magnetische Suszeptibilität in Abhängigkeit der Temperatur. Verbindungslinien zur besseren Orientierung.*

konstantem Magnetfeld vorgestellt haben¹⁰, wollen wir nun magnetische Suszeptibilität für diesen Fall näher untersuchen. Es wurden wiederum für jede Feldstärke 10.000 sweeps durchgeführt und nach jedem sweep die Magnetisierung aufgezeichnet. Die Ergebnisse der Simulation sind in Abbildung 18 dargestellt.

Wiederum streuen die Simulationsdaten für kleine Temperaturen unter 10 Kelvin stark. Für größere Temperaturen nimmt die Suszeptibilität näherungsweise mit $\chi(T \rightarrow \infty) \propto (1/T)$ ab, wobei mit steigender Magnetfeldstärke die Sättigungssuszeptibilität für große Temperaturen sinkt [10]. In Abbildung 19 ist ein entsprechender Fit für zwei Feldstärken dargestellt. Die Sättigung der Suszeptibilität liegt in der Tatsache begründet, dass für hohe thermische Energien die Spinorientierung zufällig verteilt sind. Somit bleibt die Änderung der Magnetisierung für große Temperaturen konstant. Mit steigender Feldstärke nimmt das Gewicht des Zeeman-Terms in der Hamiltonfunktion zu, daher fällt die Suszeptibilität langsamer und die Sättigungssuszeptibilität wird erst für höhere Temperaturen erreicht.

Konstante Temperatur

Die Simulationsergebnisse zur Suszeptibilität bei konstanter Temperatur sind in Abbildung 20 dargestellt. Es wurden jeweils 15.000 Monte-Carlo-Schritte je Messpunkt durchgeführt. Die Streuung der Simulationsdaten nimmt mit steigender

¹⁰Vergleiche Magnetisierungskurven in Abbildung 14.

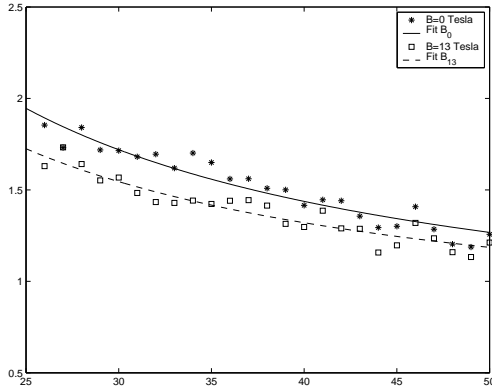


Abbildung 19: *Fit der Suszeptibilität durch eine Funktion des Typs $\chi(T) = a/T + b$, mit a, b reell. Offenbar nimmt die Suszeptibilität für hohe Temperaturen proportional zu $1/T$ ab. Der Übersicht halber sind nur zwei Verläufe dargestellt.*

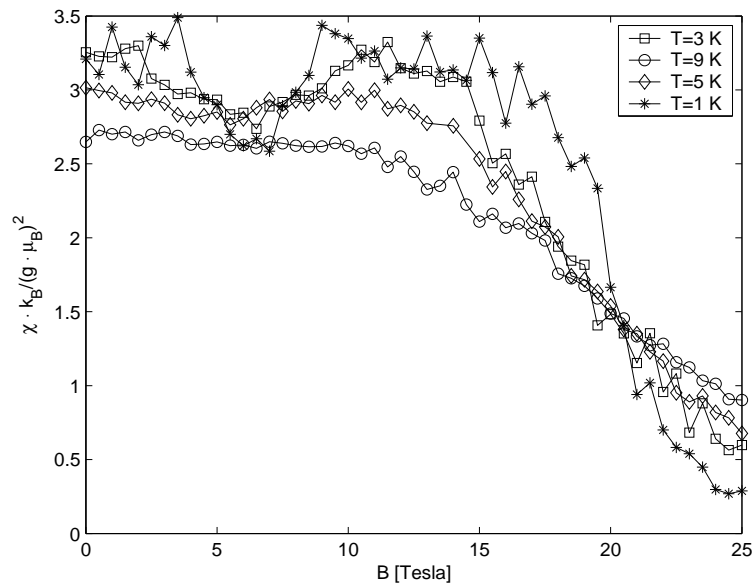


Abbildung 20: *Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur. Verbindungslinien zur besseren Orientierung. Die durchschnittliche Suszeptibilität ist für $T \geq 5$ K annähernd konstant bis zu einer Feldstärke von ca. 10 Tesla. Ab der kritischen Feldstärke $H_c = 17.7$ Tesla ist ein linearer Abfall der Suszeptibilität zu erkennen.*

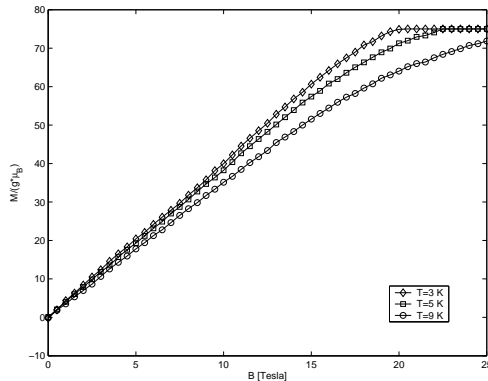


Abbildung 21: Magnetisierungskurven für die zugehörigen Temperaturen in Abbildung 20. Die maximale Magnetisierung wird oberhalb von $H_c = 17.7$ Tesla erreicht. Verbindungslinien zur besseren Orientierung.

Temperatur ab. Dennoch ist selbst für $T = 9$ K die Simulationszeit zu kurz, um quantitativ sehr gute Werte zu erhalten. Qualitativ kann man jedoch aus dem Graphen einige Eigenschaften der Suszeptibilität ablesen.

Aus dem Verlauf der zugehörigen Magnetisierungskurven in Abbildung 21 würde man für die Suszeptibilität in dem Bereich der linearen Steigung der Magnetisierung einen konstanten Verlauf erwarten. Dabei hängt der Betrag der Suszeptibilität in diesem Bereich von der Steigung der Magnetisierung ab. Für Temperaturen $T \geq 5$ K ist dieses Verhalten tatsächlich zu beobachten. Für die Temperaturen von $T = 1$ und 3 K bildet sich ein lokales Minimum in der Umgebung der Feldstärke $H_c/3$ aus. Dieses Verhalten läßt sich nicht aus dem Verlauf der entsprechenden Magnetisierungen erklären.

Für alle Temperaturen ist im Bereich $B \gg H_c/3$ wiederum das erwartete Verhalten zu beobachten. Erst nachdem die Magnetisierung den linearen Steigungsverlauf verläßt und in die Sättigung übergeht, nimmt auch die Suszeptibilität ab. Mit steigender Temperatur verschiebt sich dabei der Abfall der Suszeptibilität zu kleineren Feldstärken.

Um die lokalen Minima der Suszeptibilität besser visualisieren zu können, bietet es sich an, die Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Magnetisierung wie in Abbildung 22 darzustellen. Bislang existiert noch keine exakte Erklärung für das Auftreten der Minima bei kleinen Temperaturen. Da die Minima jedoch in der Umgebung von $H_c/3$ auftreten, liegt die Vermutung nahe, dass dies Phänomen mit der Geometrie des Ikosidodekaeders zusammenhängt.

Wie in Abbildung 9 dargestellt, impliziert diese Geometrie, dass jeweils drei Spins auf einem gleichseitigen Dreieck lokalisiert sind. Aufgrund der antiferromagnetischen Kopplung ergibt sich das absolute Minimum der Hamiltonfunktion ohne Magnetfeld nach Gleichung (5.4) bei antiparalleler Ausrichtung der Spins zueinander. Die Anordnung auf einer gleichseitigen Dreiecksgeometrie bewirkt jedoch, dass eine antiparallele Ausrichtung aller Spins zueinander nicht möglich ist. Man sagt das System ist *frustriert*, da keine eindeutige Orientierung der Spins im

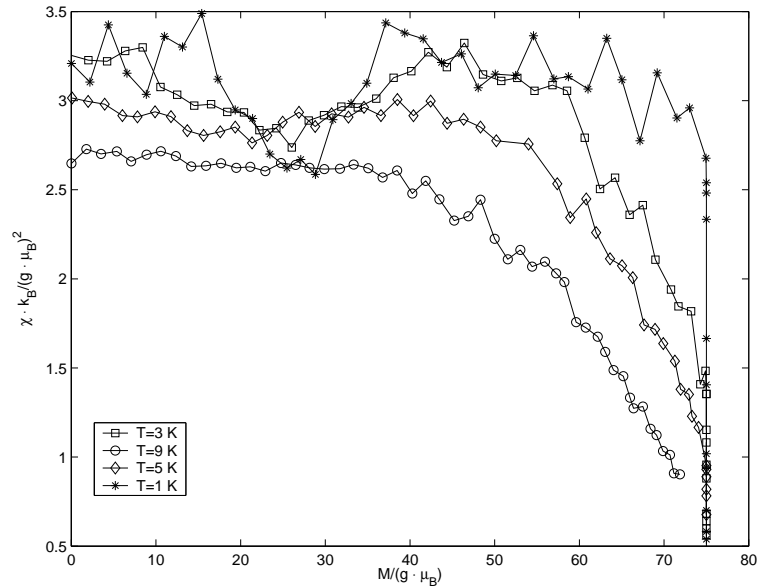


Abbildung 22: *Magnetische Suszeptibilität in Abhängigkeit der Magnetisierung. Verbindungslinien zur besseren Orientierung.*

Grundzustand ausgewiesen ist, die eine antiparallele Orientierung benachbarter Spins zulässt. Das Minimum der Hamiltonfunktion wird stattdessen erreicht, wenn alle benachbarten Spins einen relativen Winkel von 120° zueinander einschließen [1]. Das heißt, dass man jedem Spin im Grundzustand eine von drei Orientierungsrichtungen zuordnen kann, sobald die Richtung eines Spins festgelegt wurde. Ein direkter Nachweis zwischen der Möglichkeit der Zuordnung dieser drei ausgewiesenen Orientierungen und dem lokalen Minimum der Suszeptibilität bei $H_c/3$ ist jedoch bisher noch nicht gelungen.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Hinblick auf die in den Kapiteln 4.2 und 5 vorgestellten Ergebnissen kann man folgendes festhalten: Die Monte-Carlo-Technik erlaubt es, ein relativ simples System wie das Ising-Modell sehr genau zu beschreiben. Beim Vergleich der Simulationsergebnisse mit den exakten Lösungen des Modells ist lediglich eine Abweichung aufgrund der endlichen Gitterausdehnung zu verzeichnen. Dieser Effekt kann zwar durch periodische Randbedingungen eingeschränkt werden, eine optimale Approximierung der exakten Lösung ist jedoch dennoch nur bei sehr viel größeren Kantenlängen als $L = 25$ zu erwarten. Dass die exakte Lösung mit hinreichender Kantenlänge immer besser approximiert wird, geht aus der zunehmenden Näherung der Simulationsdaten an die exakte Lösung mit steigender Kantenlänge hervor.

Die magnetischen Eigenschaften des Moleküls $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$ werden durch das klassische Heisenberg-Modell sehr gut beschrieben. Direkte Messgrößen wie die Magnetisierung und die innere Energie, können mittels Monte-Carlo-Technik verlässlich berechnet werden. Diese Observablen gehen aus einer Mittelwertbildung nach Gleichung (3.4) hervor, so dass die Streuung der Messdaten bereits mit wenigen Simulationsschritten eingegrenzt werden kann. Ein Vergleich mit experimentell ermittelten Daten ergibt eine gute Übereinstimmung mit der Simulation.

Indirekte Messgrößen wie die magnetische Suszeptibilität und die spezifische Wärme leiten sich aus der Varianz der entsprechenden direkten Messgrößen ab. Die Simulation dieser Größen ist ebenfalls relativ einfach möglich. Prinzipiell eignet sich also die Monte-Carlo-Methode zur Simulation klassischer Spinsysteme. Es zeigt sich jedoch, dass die Anzahl an durchgeführten Simulationsschritte für die Darstellung der indirekten Messgrößen nicht ausreichend ist, um verlässliche Verläufe der Funktionen zu erhalten. Die Güte der Ergebnisse hängt dabei wesentlich von der Anzahl der durchgeführten Simulationsschritte N ab. Beim $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$ waren dies jeweils 10.000 sweeps je Temperatur bzw. Feldstärke, also insgesamt 300.000 Schritte je dargestelltem Messpunkt. Da bei Monte-Carlo-Simulationen der Fehler der Berechnungen nur mit der Ordnung $1/\sqrt{N}$ abnimmt [4], müssten zur Minimierung der Fehler um den Faktor 10 je Messpunkt 30.000.000 Schritte simuliert werden.

Die Simulationsprogramme für diese Arbeit wurden mit dem Programm MATLAB erstellt. Im wesentlichen baut MATLAB auf den Fortran-Algebra-Klassenbibliotheken LINPACK und EISPACK auf. MATLAB ist als meta-Sprache konzipiert, die es ermöglicht, Fortran-Code zu benutzen, ohne mit den Details der Sprache vertraut sein zu müssen [3].

Als Programmiersprache der 4. Generation ist die Decodierung, Interpretation und Ausführung von MATLAB Quellcode weitaus langsamer, als bei Programmiersprachen der 3. Generation wie C oder Fortran. Andererseits bietet MATLAB den

Vorteil einer integrierten Entwicklungsumgebung, die eine schnelle Entwicklung von Code ermöglicht. Trotz der Optimierung des Quellcodes an die neue *just-in-time*-Technologie [5] ist die Ausführung von `for`-Schleifen im Vergleich zu Sprachen der 3. Generation relativ langsam. Um also eine exaktere Simulation und Darstellung insbesondere von indirekten Messgrößen wie der Suszeptibilität bei akzeptabler Laufzeit zu erreichen, ist eine Adaption der Programme in eine Sprache wie `Fortran` unerlässlich.

Da es sich bei der Monte-Carlo-Simulation um eine stochastische Simulationsmethode handelt, ist es sinnvoll, den statistischen Fehler zu erfassen. Leider fehlte am Ende dieser Arbeit die nötige Zeit, um eine Fehlerberechnung in die Programme zu integrieren. Da die Berechnung der Fehler für indirekte Messgrößen jedoch ebenfalls mit nicht unerheblichen Rechenaufwand verbunden ist, ist dies erst für eine Programmfassung in `Fortran` praktikabel. Im Anhang C ist skizziert, wie die Berechnung von Fehlern für direkte und indirekte Messgrößen erfolgt. Insbesondere beim Vergleich von Simulationsergebnissen mit experimentellen Daten kann anhand der Fehler besser abgeschätzt werden, in wie weit Simulation und Experiment übereinstimmen.

Der in dieser Arbeit vorgestellte Metropolis-Algorithmus stellt einen Standardalgorithmus zur Simulation von klassischen Spinsystemen dar. Es existieren jedoch noch eine Vielzahl weiterer Algorithmen, die Abhängig vom behandelten System, effizienter arbeiten, und zu besseren Ergebnissen führen. Beispiele sind der *Wolff*- sowie der *Swendsen-Wang-Algorithmus*, bei denen ganze Spinregionen gleichzeitig geflippt werden. Es bleibt noch zu untersuchen ob Algorithmen, die eine *multi-spin-dynamic* ermöglichen, eine effizientere und exaktere Simulation der magnetischen Eigenschaften von Molekülen wie $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$ zulassen.

7 Abstract

During this Bachelor-thesis we explain the basic idea of the Monte-Carlo-Method and its applications in physics.

At first we give a short introduction in the necessary statistical physics in chapter 2. We examine the thermodynamic observables like the internal energy, the magnetization, the specific heat and the magnetic susceptibility and show how this observables can be derived from different system specific hamiltonian.

We show the theoretical background of the Monte-Carlo-Method in chapter 3. After a system has come to "equilibrium" its weights will all take constant values for the rest of time. Because of nearly infinity different states of a makroskopic system there is an "importance sampling" performed. This means that only states were generated who's probability to be generated is equivalent to the Boltzmann-probability. In Monte-Carlo-simulations Markov-processes were used repeatedly to generate a Markov-Chain of states. At first the Markov-Chain has to proof the "condition of ergodicity" which means that it should be possible for our Markov-Process to reach any state of the system from any other state, if we run it for long enough. The other condition we place on our Markov-process is the "condition of detailed balance". This condition ensures that it is the Boltzman-probability distribution which we generate after our system has come to equilibrium, rather than any other distribution. If the Markov-Chain has reached the state after that every generated state appears with its Boltzman-probability the System has come to equilibrium. The measurements were derived from many successive sampled states after the system has come to equilibrium. To find an effective Markov-Chain there are "acceptance ratios" introduced. Finally the Metropolis-Algorithm is discussed which is a standart solution for many problems in statistical physics.

In chapter 4 we demonstrate two basic applications of the Monte-Carlo-Method. First we perform a numerical Monte-Carlo-integration using the *hit and miss* method. Then we have a look at the *Ising-Model* of a two dimensional lattice. A Monte-Carlo-Simualtion using the Metropolis-Algorithm is performed on three different gridlengths. The measurements are in good agreement to Onsager's theoretical solution of the model.

Finally in chapter 5 we perform a Monte-Carlo-simulation of the magnetic molekule $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$. The molecule is described by the geometry of the icosidodecahedron. The molecule has 30 interacting Spins with $S = 5/2$ located at the vertices. We show by comparing our simulational to some experimental and theoretical data that the classical Heisenberg-model describes the $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$ very well.

A Ising-Modell

A.1 Periodische Randbedingungen

Um ein Gitter zu simulieren, bei dem auch die Spins an den Randgitterplätzen die gleiche Anzahl an Nachbarn besitzen, wie die Spins im Zentrum des Gitters, werden periodische Randbedingungen realisiert. Das heisst, dass ein Spin am rechten Rand des Gitters den Spin am gegenüberliegenden linken Ende als rechten Nachbarn zugewiesen bekommt. Analog wird für die Spins am linken Rand bzw. oben und unten verfahren.

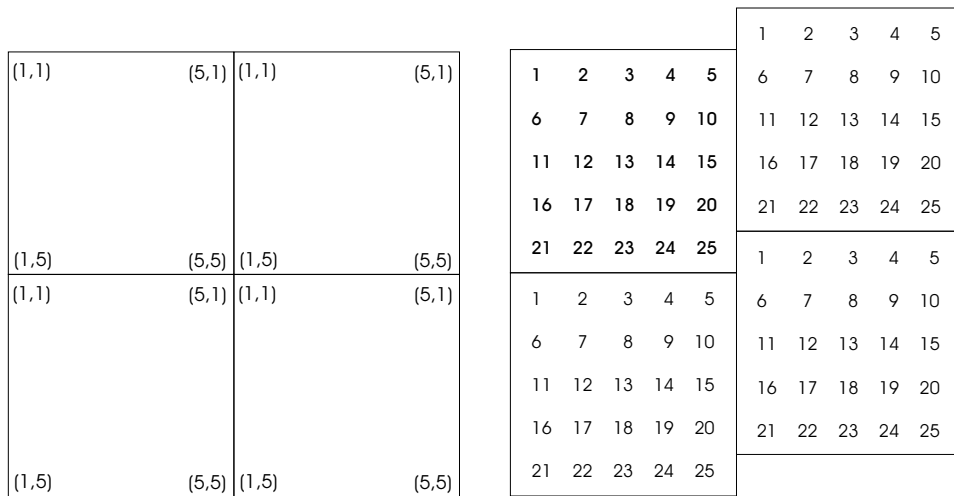


Abbildung 23: Realisierung von Randbedingungen für ein 5×5 Gitter. Links: Periodische Randbedingungen bei einem zweidimensionalen Array. Rechts: Spiralförmige Randbedingungen realisiert in einem eindimensionalen Array.

Um die Effizienz der Simulation zu steigern, ist es günstiger, ein Gitter nicht in einem zweidimensionalen Array abzuspeichern, sondern das Gitter eindimensional abzubilden. Dazu führen wir sogenannte *helical boundary conditions* ein, bei denen die Nachbarn spiralförmig angeordnet sind. Abbildung 23 verdeutlicht beide Möglichkeiten der Realisierung am Beispiel eines 5×5 Gitters.

A.2 Diskrete Energiedifferenzen

Aufgrund der Charakteristik des Ising-Modells, welche nur zwei Zustände für einen Spin auf dem Gitter erlaubt, nehmen die Energiedifferenzen verschiedener Zustände nur wenige Werte an. Wenn man, wie in Abschnitt 4.2 je Simulationsschritt nur maximal einem Spin ein flippen ermöglicht, verkleinert sich die Anzahl

zulässiger Energiedifferenzen erneut. Für die Differenz sind lediglich die Terme der Hamiltonfunktion ungleich Null, welche direkt benachbarte Spins enthalten:

$$E_\nu - E_\mu = -J \sum_{\langle ij \rangle} S_i^\nu S_j^\nu + J \sum_{\langle ij \rangle} S_i^\mu S_j^\mu = -J \sum_{i \text{ Nachbar von } k} S_i^\mu (S_k^\nu - S_k^\mu) . \quad (\text{A.1})$$

Für die Differenz des flippenden Spins an Platz k sind nur zwei Ausdrücke möglich.

1. $S_k^\mu = +1 \rightarrow S_k^\nu = -1 \rightarrow S_k^\nu - S_k^\mu = -2.$
2. $S_k^\mu = -1 \rightarrow S_k^\nu = +1 \rightarrow S_k^\nu - S_k^\mu = +2.$

Daraus folgt für die Differenz

$$S_k^\nu - S_k^\mu = -2S_k^\mu . \quad (\text{A.2})$$

Einsetzen dieses Ausdruckes in Gleichung (A.1) liefert

$$E_\nu - E_\mu = 2J \sum_{i \text{ Nachbar von } k} S_i^\mu S_k^\mu = 2JS_k^\mu \sum_{i \text{ Nachbar von } k} S_i^\mu . \quad (\text{A.3})$$

Durch den Ausdruck für die Energiedifferenz zweier Zustände reicht es nun aus, zu Beginn der Simulation einmalig die Energie eines Zustandes zu berechnen. Anschliessend wird die Energie eines möglichen neuen Zustandes gemäß Gleichung (A.3) berechnet.

Für das zweidimensionale Ising-Modell hat jeder Spin genau vier Nachbarspins. Somit kann die Summe über die Nachbarspins die Werte $-4, -2, 0, 2$ und 4 annehmen. Da nur für die Werte $0, 2$ und 4 der Summe eine Zufallszahl mit der zugehörigen Akzeptanzrate nach Gleichung (3.14) verglichen werden muss, bietet es sich an, die drei möglichen Terme für die Exponentialfunktion unter Berücksichtigung der drei erlaubten Energiedifferenzen zu Beginn einer Simulation für die entsprechende Temperatur T zu berechnen. Speichert man diese Werte in einem Array, muss während der eigentlichen Simulation nur auf den entsprechenden Wert zugegriffen werden.

B $Mo_{72}Fe_{30}$

B.1 Generierung normalverteilter Vektoren in Polarkoordinaten

Zur Generierung normalverteilter Vektoren im Raum wurde in dieser Arbeit ein Algorithmus nach [8] angewendet. Da in der eigentlichen Simulation nur normierte

Vektoren betrachtet werden, ist ein Übergang von normierten kartesischen auf Kugelkoordinaten mit den Raumwinkeln θ und ϕ sinnvoll:

$$x = \sin \theta \cos \phi \quad , \quad (B.1)$$

$$y = \sin \theta \sin \phi \quad , \quad (B.2)$$

$$z = \cos \theta \quad . \quad (B.3)$$

Zunächst wird ein Winkel ϕ zwischen 0 und 2π nach

$$\phi = 2\pi r \quad (B.4)$$

generiert. Dabei ist r eine zufällig gleichverteilte erzeugte Zahl zwischen 0 und 1. Um die Normierung von θ zu gewährleisten, muss das Integral über θ von 0 bis π den Wert 1 annehmen. Dies wird durch die Funktion

$$f(\theta) = \frac{1}{2} \sin \theta \quad (B.5)$$

gewährleistet. Gleichung (B.5) impliziert, dass der Winkel θ immer dann erzeugt wird, wenn die Zahl r gezogen wurde, wobei für r folgt:

$$r = \frac{1}{2} \int_0^\theta \sin \theta' d\theta' = \frac{1}{2} [-\cos \theta']_0^\theta = \frac{1}{2} (1 - \cos \theta) \quad . \quad (B.6)$$

Umstellen nach θ liefert

$$\theta = \arccos(1 - 2r) \quad . \quad (B.7)$$

Um also im Raum gleichverteilte normierte Vektoren zu erzeugen, müssen lediglich zwei zufällig generierte Zufallszahlen gezogen werden, die einer Gleichverteilung genügen. Mittels dieser beider Zahlen werden anschließend die beiden Winkel θ und ϕ nach den Gleichungen B.4 und B.7 berechnet. Mittels der Winkel kann dann jede Komponente des Vektors bestimmt werden.

C Fehlerberechnung

Da die Monte-Carlo-Methode eine statistische Simulationsmethode ist, sind alle Messgrößen mit *statistischen* Fehlern belastet. Wir wollen nun demonstrieren, wie man die statistischen Fehler der direkten Observablen Magnetisierung und innere Energie, sowie die Fehler der indirekten Messgrößen spezifische Wärme und magnetische Suszeptibilität berechnen kann. Um diese Fehler berechnen zu können, muss jedoch zunächst untersucht werden, wie aufeinanderfolgende Zustände aufgrund der Generation durch die Markov-Kette miteinander korreliert sind.

C.1 Korrelationszeit

Durch die Markov-Kette aufeinanderfolgende Zustände sind miteinander korreliert. Diese Korrelation kann mittels der Korrelationsfunktion

$$\chi(t) = \int dt' [m(t') - \langle m \rangle][m(t'+t) - \langle m \rangle] = \int dt' [m(t')m(t'+t) - \langle m \rangle^2] \quad (\text{C.1})$$

berechnet werden. Dabei ist $m(t)$ der momentane Wert der direkten Observablen m zur Zeit t und $\langle m \rangle$ der Mittelwert. Die Zeit wird in Monte-Carlo-Schritten erfasst. Die Autokorrelation nimmt mit steigender Zeit exponentiell ab [8]:

$$\chi(t) \sim e^{-\frac{t}{\tau}} . \quad (\text{C.2})$$

Wobei τ die sogenannte Korrelationszeit ist. Ein direkter Weg diese Korrelationszeit zu messen [8], ist die Aufsummierung aller Autokorrelationszeiten während einer Messung, da gilt

$$\int_0^\infty \frac{\chi(t)}{\chi(0)} dt = \int_0^\infty e^{-\frac{t}{\tau}} dt = \tau . \quad (\text{C.3})$$

C.2 Statistischer Fehler direkter Messgrößen

Direkte Observable werden durch Mittelwertbildung nach Gleichung (3.4) über eine Folge generierter Zustände des Systems im Equilibrium berechnet. Dabei unterliegen diese Messgrößen Fluktuationen aufgrund der zufälligen Generierung der Systemzustände durch die Markov-Kette. In der Statistik errechnet sich der statistische Fehler einer Messgröße, die durch Mittelwertbildung berechnet wird, aus der Standardabweichung der zu mittelnden Daten. Liegen insgesamt n Daten einer Messgröße vor, deren Mittelwert $\langle m \rangle$ aus den einzelnen Messungen m_i gebildet wird, so errechnet sich die Standardabweichung σ zu

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1}(\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2)} . \quad (\text{C.4})$$

Dabei wird davon ausgegangen, dass die einzelnen m_i unabhängig von einander sind. Durch die Generierung der Zustände durch die Markov-Kette sind aufeinanderfolgende Zustände jedoch nicht absolut unabhängig. Unter Berücksichtigung der Korrelationszeit τ aus Gleichung (C.3) kann man für große n Gleichung (C.4) für korrelierte Zustände umschreiben zu

$$\sigma = \sqrt{\frac{2\tau}{t_{\max}}(\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2)} . \quad (\text{C.5})$$

Wobei t_{\max} die Anzahl der Messschritte nach Erreichen des Equilibriums angibt [8].

C.3 Statistische Fehler indirekter Messgrößen

Der Fehler indirekter Messgrößen, die aus der Varianz einer direkten Messgröße hervorgehen, kann nicht unmittelbar aus den direkten Messgrößen nach Gleichung (C.5) berechnet werden. Eine Möglichkeit der Berechnung der statistischen Fehler dieser Größen ist die *bootstrap*-Methode. Wir wollen nun die Funktionsweise dieser Methode skizzieren.

Es liegen n gemessene Daten vor, aus denen sich beispielsweise die indirekte Messgröße c bestimmen läßt. Aus diesen n Messungen werden nun n Daten zufällig ausgewählt. Ein Datum kann also auch mehrfach ausgewählt werden. Aus diesem neu erzeugten Datensatz wird nun wiederum die indirekte Messgröße bestimmt. Dieses Verfahren wird nun sukzessive 100- 10.000-fach wiederholt. Die Generierung neuer Datensätze aus den ursprünglichen Messdaten wird als *resampling* bezeichnet. Aus dem Satz ermittelter indirekter Messgrößen kann nun der statistische Fehler der ursprünglichen Messgröße nach

$$\sigma = \sqrt{\langle c^2 \rangle - \langle c \rangle^2} \tag{C.6}$$

berechnet werden [8].

Literatur

- [1] Maria Axenovich and Marshall Luban. Exact ground state properties of the classical heisenberg model for giant magnetic molecules. *Phys. Rev. B*, 63:100407, 2001.
- [2] G. M. Bell and D. A. Lavis. *Statistical Mechanics of lattice models*. Ellis Horwood Limited, 1989.
- [3] Peter Hertel. Computational physics. Skript zur Vorlesung "Numerische Physik" an der Universität Osnabrück, 2002.
- [4] David P. Landau and Kurt Binder. *Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*. Cambridge University Press, 2000.
- [5] The MathWorks. Accelerating matlab: The jit-accelerator. Paper, 2002. download from <http://www.mathworks.com>.
- [6] Achim Müller, Marshall Luban, Christian Schröder, Robert Modler, Paul Kögerler, Maria Axenovich, Jürgen Schnack, Paul C. Canfield, Sergei Bud'ko, and Neil Harrison. Classical and quantum magnetism in giant keplerate magnetic molecules. *Chem. Phys. Chem.*, 2:517–521, 2001.
- [7] Mn. Rosenbluth Ah. Teller N. Metropolis, Aw. Rosenbluth and E. Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *Journal of Chemical Physics*, 21:1087–1092, 1953.
- [8] M. E. J. Newman and G. T. Barkema. *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*. Oxford University Press, 1999.
- [9] Wolfgang Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik 6- Statistische Physik*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2002.
- [10] Heinz-Jürgen Schmidt, Jürgen Schnack, and Marshall Luban. Heisenberg exchange parameters of molecular magnets from the high-temperature susceptibility expansion. *Phys. Rev. B*, 64:224415, 2001.
- [11] Jürgen Schnack. Persönliche Mitteilung.
- [12] Jürgen Schnack, editor. *Magnetische Moleküle, sind die Bits von Morgen aus Kunststoff?*, 6 2002. download from <http://obelix.physik.uni-osnabrueck.de/schnack/>.
- [13] Jürgen Schnack, Marshall Luban, and Robert Modler. Quantum rotational band model for the heisenberg molecular magnet $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$. *Europhys. Lett.*, 56:863, 2001.

-
- [14] Christian Schröder. *Numerische Simulationen zur Thermodynamik magnetischer Strukturen mittels deterministischer und stochastischer Wärmebadankopplung*. PhD thesis, University of Osnabrück, 1999. download from <http://elib.uni-osnabrueck.de/dissertations/physics/Chr.Schroeder/>.
- [15] Christoph Ueberhuber and Stefan Katzenbeisser. *MATLAB 6: Eine Einführung*. Springer-Verlag Heidelberg Berlin, 2000.

Danksagung

Diese Bachelor-Arbeit entstand in der Arbeitsgruppe "Makroskopische Systeme und Quantentheorie" des Fachbereiches Physik an der Universität Osnabrück.

Mein besonderer Dank gilt Herrn PD Dr. Jürgen Schnack für die ausgesprochen interessante Themenstellung und die intensive Betreuung dieser Arbeit. Sein Engagement und seine begeisternde Art haben maßgeblich dazu beigetragen, dass ich mich entschied meine Bachelor-Arbeit in der theoretischen Physik zu verfassen.

Ich danke meinen Zimmergenossen Mirko Brüger und Frank Hesmer, die mir während der vergangenen vier Monate stets für Fragen zur Verfügung standen, und nicht zuletzt mit dem zur Verfügung gestelltem Kücheninventar zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Meiner Freundin Christina bin ich für ihr Verständnis, dass sie mir während des letzten Semesters entgegengebracht hat, besonders dankbar.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mir das Studium der Physik erst ermöglicht haben.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die vorliegende Bachelor-Arbeit selbstständig verfasst, keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet und zuvor noch keine Bachelor-Prüfung der Fachrichtung "Physik" abgelegt habe.

Osnabrück, den 7. Juli 2003

Stefan Torbrügge