Dynamische Systeme im Wärmebad
Simulation kanonischer Ensemble

Jürgen Schnack; Christian Schröder
Universität Osnabrück

Seminar Theoretische Physik

Montag, 19.01.98, 16.15 Uhr, 32/372

Gliederung:

1. Einführung in die Methoden (J.S.)
   - Nosé–Thermostat
   - Umformulierung durch Hoover
   - verallgemeinerte Nosé–Hoover–Methode
2. Spinsysteme (C.S.)
   - Modellierung
   - Ergodizität und Konvergenz
   - Anwendungen
   - Ausblick

Problem

TD Eigenschaften mesoskopischer Systeme:

- Polymersysteme, Makromoleküle
- Fullerene, Nanotubes
- Ferroflüssigkeiten, Spinsysteme

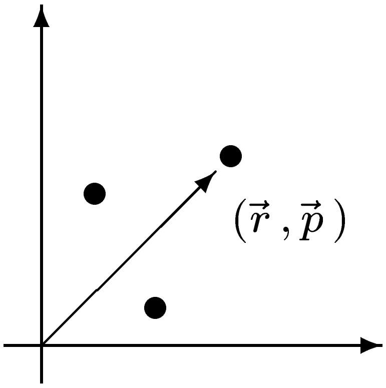
Phänomene:

- Phasenübergänge, Glasübergänge
- kalorische Kurven, spezifische Wärmen
- Korrelationen bei endlichen Temperaturen
- Wachstumsprozesse

Arbeitsgruppen:

- Prof. K. Binder, Prof. R. Schilling, Mainz
- Prof. S. Hess, Berlin
- Prof. J. Brickmann, Darmstadt
- Prof. D. Tomanek, MSU
- Prof. D. Kusnezov, Yale
- Prof. A. Bulgac, Seattle

Klassische Molekulardynamik



- N–Teilchen–Zustand: $\{\vec{r}_1, \vec{p}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_N, \vec{p}_N\}$

Hamiltonfunktion:

$$
\begin{aligned}
H &= H(\vec{r}_1, \vec{p}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_N, \vec{p}_N) \\
&= \sum_i \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m_i} + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_N)
\end{aligned}
$$

Dynamik:

$$
\frac{d}{dt}\,\vec{r}_i = \frac{\partial H}{\partial \vec{p}_i} \quad \& \quad \frac{d}{dt}\,\vec{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial \vec{r}_i}
$$

Die Nosé–Methode

Nosé[a]— Zusätzlicher Freiheitsgrad s:

$$
\begin{aligned}
H_s &= \sum_i \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m_i\, s^2} + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \\
&\quad + \frac{p_s^2}{2M_s} + (3N+1) k_B T \ln(s)
\end{aligned}
$$

Dynamik:

$$
\begin{aligned}
\frac{d}{dt}\vec{r}_i &= \frac{\vec{p}_i}{m_i\, s^2} \\
\frac{d}{dt}\vec{p}_i &= -\frac{\partial V}{\partial \vec{r}_i} \\
\frac{d}{dt}s &= \frac{p_s}{M_s} \\
\frac{d}{dt}p_s &= \frac{1}{s}\left(\sum_i \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{m_i\, s^2} - (3N+1) k_B T\right)
\end{aligned}
$$

H_s ist eine Erhaltungsgröße.
Ankopplung an das Wärmebad über deterministische Bewegungsgleichungen!

---

[a] S. Nosé, J. Chem. Phys. **81** (1984) 511

Beweis der Nosé–Methode

Zustandssumme des mikrokanonischen Ensembles:

$$Z = \int \mathrm{d}p_s \mathrm{d}s \prod_i \mathrm{d}^3 p_i \mathrm{d}^3 r_i \; \delta\left(H_s - E\right) \;; \qquad \frac{\vec{p}_i}{s} \Rightarrow \vec{p}_i$$

$$= \int \mathrm{d}p_s \mathrm{d}s \; s^{3N} \prod_i \mathrm{d}^3 p_i \mathrm{d}^3 r_i \delta\left(H + \frac{p_s^2}{2M_s} + (3N+1) k_B T \ln(s) - E \right)$$

$$\text{mit} \qquad \delta(f(s)) = \frac{\delta(s - s_0)}{|f'(s_0)|}$$

$$= \int \mathrm{d}p_s \prod_i \mathrm{d}^3 p_i \mathrm{d}^3 r_i \frac{1}{(3N+1) k_B T} \exp\left\{ - \frac{H + \frac{p_s^2}{2M_s} - E}{k_B T} \right\}$$

$$= \int \prod_i \mathrm{d}^3 p_i \mathrm{d}^3 r_i \exp\left\{ - \frac{H}{k_B T} \right\} \quad \int \mathrm{d}p_s \frac{\exp\left\{ - \frac{\frac{p_s^2}{2M_s} - E}{k_B T} \right\}}{(3N+1) k_B T}$$

Wenn das System ergodisch ist, ergibt die Zeitmittelung mit der erweiterten Hamiltonfunktion H_s das kanonische Ensemble bzgl. der ursprünglichen Hamiltonfunktion H.

Hoover–Nosé–Thermostat

Skalierte Zeit und wahre Zeit:

$$\vec{p}_i \Rightarrow \frac{\vec{p}_i}{s} \quad \equiv \quad \mathrm{d}t \Rightarrow s\,\mathrm{d}t$$

Hoover[a]— Rückdefinition auf wahre Größen und Einführung eines Reibungskoeffizienten $\xi = p_s/M_s$:

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}\,\vec{r}_i &= \frac{\vec{p}_i}{m_i} \\
\frac{d}{dt}\,\vec{p}_i &= -\frac{\partial V}{\partial \vec{r}_i} - \xi\,\vec{p}_i \\
\frac{d}{dt}\,\xi &= \frac{1}{M_s}\left(\sum_i \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m_i} - \frac{3N}{2}k_B T\right)
\end{aligned}$$

Die resultierenden Bewegungsgleichungen sind als Hoover–Nosé–Thermostat bekannt[b].

---

[a] W.G. Hoover, Phys. Rev. **A31** (1985) 1685

[b] S. Nosé, Prog. of Theor. Phys. Suppl. **103** (1991) 1

Verallgemeinerte Hoover–Nosé–Methode

Bewegungsgleichungen[a]**:**

$$
\begin{aligned}
\frac{d}{dt}\,\vec{r}_{\,i} &= \frac{\partial H}{\partial \vec{p}_{\,i}} - h_2(\zeta)\,\vec{F}_i\left(\vec{Q},\vec{P}\right) \\
\frac{d}{dt}\,\vec{p}_{\,i} &= -\frac{\partial H}{\partial \vec{r}_{\,i}} - h_1(\xi)\,\vec{G}_i\left(\vec{Q},\vec{P}\right) \\
\frac{d}{dt}\,\zeta &= \frac{1}{M_2}\sum_i \left(\frac{\partial\, H}{\partial\, \vec{p}_{\,i}}\cdot\vec{G}_i - T\frac{\partial}{\partial\, \vec{p}_{\,i}}\cdot\vec{G}_i\right) \\
\frac{d}{dt}\,\xi &= \frac{1}{M_1}\sum_i \left(\frac{\partial\, H}{\partial\, \vec{r}_{\,i}}\cdot\vec{F}_i - T\frac{\partial}{\partial\, \vec{r}_{\,i}}\cdot\vec{F}_i\right)
\end{aligned}
$$

Die verallgemeinerte Formulierung erlaubt die Beschreibung von Systemen, die keine kinetische Energie besitzen, z.B. klassische Spinsysteme mit $H = -\vec{B}\cdot\vec{S}$.

---

[a] D. Kusnezov, A. Bulgac, W. Bauer, Ann. of Phys. **204** (1990) 155