Computeren som værktøj i statistisk fysik

Ole G. Mouritsen, Fysisk Kemisk Institut, DTH

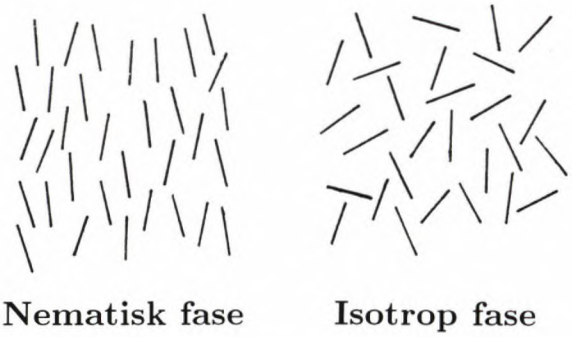
Om simuleringsfysik med et eksempel om flydende krystaller

'Computational physics' og 'simulational physics'

Næppe nogen anden enkelt opfindelse har som den elektroniske computer haft en så markant og gennemgribende indflydelse på det fulde spektrum af eksperimentelle og teoretiske discipliner inden for fysikken. Dette gælder de grundvidenskabelige såvel som de mere anvendelsesprægede og tekniske fagområder af fysikken. En særlig bemærkelsesværdig rolle har computeren fået i computersimulering, hvor computeren udnyttes som et numerisk–eksperimentelt værktøj til at simulere og undersøge modeller af fysiske fænomener. Computersimulering indtager en særegen position mellem de traditionelle eksperimentelle og teoretiske metoder og er derfor af mange forskere blevet betegnet som 'den tredie naturvidenskab'. Computersimulering stiller meget store krav til computerens kapacitet. Betydningen af computersimulering for naturvidenskab i almindelighed og for fysik i særdeleshed vokser derfor i takt med, at der udvikles stadig større og hurtigere computere. Computersimulering inden for fysikken vil derfor til enhver tid kræve adgang til tidens 'supercomputere.' Hvad der i en given situation kan betegnes som en supercomputer vil i en vis udstrækning afhænge af den givne problemstilling. For nogle problemer vil computere, som bygger på parallel eller vektoriel processering, have status som supercomputere. For andre problemer, er en seriel, moderne workstation stadig konkurrencedygtig i forhold til de institutionaliserede supercomputere.

Computersimulering benyttes ofte til numerisk at løse de matematiske vanskeligheder, som er forbundet med en teoretisk beskrivelse af komplekse mangepartikelproblemer i statistisk fysik. Ved computersimuleringen forsøger man, med udgangspunkt i fundamentale lovmæssigheder, at efterligne et systems opførsel i tid og rum. Computersimuleringen tilvejebringer så at sige den direkte forbindelse mellem den mikroskopiske og den makroskopiske (termodynamiske) naturbeskrivelse og giver dermed en speciel mulighed for detaljerede studier af modelsystemer på det molekylær e plan. Computeren anvendes således på en utraditionel måde som et eksperimentelt værktøj, og de opnåede resultater er nyttige både til efterprøvning af teoretiske approksimationer og forudsigelser, til opstilling af nye modeller og til opnåelse af numerisk–eksperimental information af en type, som er vanskeligt tilgængelig ved hjælp af traditionelle eksperimentelle teknikker.

Det ikke alt for velklingende udtryk 'simuleringsfysik' ('simulational physics') benyttes nu ofte til at betegne den specielle numerisk–eksperimentelle tilgangsvinkel til fysiske problemstillinger, som computersimulering er. 'Simulational physics' er ikke synonymt med 'computational physics,' der mere bredt dækker alle de beregningsmetoder inden for fysikken, som forudsætter massiv brug af computerberegninger (for eksempel også 'simpel' formelberegning). Simuleringsfysik er selvfølgelig ikke en en særlig slags fysik. Man kunne måske snarere sige, at det at dyrke simuleringsfysik er en speciel uforfærdet (nogle vil sige naiv) måde at begive sig i kast med nogle af de mere vanskelige problemer inden for fysikken, som i øjeblikket unddrager sig en analytisk løsning. Gennem simuleringsfysikken er det imidlertid ofte muligt at opnå essentiel ny indsigt i et givet problem og, som det måske allervigtigste, at få en god ide om, hvilke spørgsmål, der er interessante at stille til en given problemstilling. Det er ofte blevet sagt, at den mest succesfulde computersimulering er den, som er med til at overflødiggøre sig selv ved at bane vej for nye modeller og teorier, samt ved at give gode forslag til nye eksperimenter.



Figur 1. Skematisk illustration af orienteringen af nematogene molekyler i den ordnede (nematiske) og den uordnede (isotrope) fase. Den nematiske–isotrope faseovergang forbinder de to faser.

Specielt inden for den statistiske fysik er computersimulering blevet et hovedværktøj og et standard redskab i teoretikerens værktøjskasse. Dette gælder især til studier af ikke–trivielle kooperative effekter i mange–partikelsystemer. Den statistiske fysik har især gjort fremskridt i kraft af begreber som scaling og universalitet, hvilket i princippet betyder, at man kan opnå den essen-

tielle fysiske forståelse af en problemstilling ved at studere den simplest mulige model inden for den pågældende universalitetsklasse. Nutidens hurtige computere, sammen med de simuleringsmetoder, der er udviklet fra studiet af simple modeller, har imidlertid også muliggjort mere tekniske og ingeniørmæssige anvendelser af computersimulering, hvor interessen i højere grad er at bestemme detaljerede materialparametre for systemer og fænomener, for hvilke fysikken stort set er kendt. Computersimulering af denne type har i de senere år fået betydning ved for eksempel rationel design af nye materialer og ved syntese af makromolekyler såsom proteiner.

Den stærkt voksende brug af computersimulering inden for fysikken kan man se ved at gennemblade de 'store' fysiktidsskrifter som *Physical Review Letters* og *Physical Review*, hvori en meget stor del af de teoretiske artikler nu omhandler resultater, der er opnået ved computersimulering. Der er ingen vej uden om – sådan er det! Hvad enten man kan lide computersimulering eller ej, må man erkende, at disse teknikker giver resultater. På godt og ondt er der i de senere år opstået specielle tidsskrifter inden for simuleringsfysik. *Molecular Simulation* har fungeret nogle år nu, og to nye tidsskrifter inden for materialfysik blev lanceret sidste år, *Computational Materials Science* og *Computer Methods in Materials Science and Engineering*.

Molekylærdynamiske metoder og Monte Carlo metoder

Vigtige computersimuleringsmetoder i statistisk mekanik omfatter *molekylærdynamiske metoder* og *Monte Carlo metoder*. Molekylærdynamiske metoder,[1] som i princippet består af numerisk integration af de koblede bevægelsesligninger for mangepartikelsystemer, har spillet en afgørende rolle i studiet af kondenserede fasers (især væskers) struktur og dynamik og anvendes nu i stigende grad til at undersøge faste stoffer og komplekse molekylære systemer. Udviklingen inden for molekylærdynamikken er indtil nu i vid udstrækning blevet ledet af forskere med let adgang til konventionelle supercomputere. Dette vil imidlertid ikke længere være tidfældet efterhånden som de molekylærdynamiske beregninger overfø res til multiprocessorsystemer (f.eks. transputere), der direkte udnytter den algoritmiske parallelle karakter af de kraftberegninger, som dominerer konventionelle molekylærdynamiske beregninger.

Monte Carlo metoder[1] har i kraft af deres simple princip og generelle anvendelighed været af afgørende betydning for studiet af kooperative fænomener[2] i mangepartikelsystemer. Monte Carlo metoder bygger på stokastiske principper til beregning af de mange–dimensionale faserums–integraler, som indgår i den statistisk–mekaniske formalisme. Eksempelvis har disse metoder ført til væsentlig indsigt i de universelle aspekter af faseovergange og kritiske fænomener. Monte Carlo simuleringsmetoder anvendes ofte på systemer, der simpelthen er så komplekse, at ingen andre teoretiske tilgangsvinkler har vist sig frugtbare. En speciel anvendelse finder sted inden for den type moderne fysik, som formuleres ved hjælp af algoritmer, for eksempel cellulære automater.

Den store styrke ved begge typer simuleringsmetoder som teoretiske værktøjer ligger i, at man har fuld kontrol over alle indgående approximationer, og at de i princippet er numerisk eksakte. Desuden giver de, eftersom alle de mikroskopiske variables værdier er direkte tilgængelige, adgang til alle korrelationsfunktioner og dermed fuldstændig information om systemet. Det sidstnævnte forhold har især betydning for studier af inhomogene systemer og systemer med mikro– eller nanostruktur. Endelig er simuleringsmetoderne andre metoder overlegne i studiet af stærkt fluktuerende eller temperatur–renormaliserede systemer af høj konformations–kompleksitet, hvor de effektive vekselvirkninger overvejende er entropiske.

Et eksempel: flydende krystallers fysik

Flydende krystaller er materialer, som de fleste af os kender fra hverdagen. Flydende krystaller har faseovergange, hvis egenskaber er vigtige for tekniske anvendelser i f.eks. displays, men som også er forbundet med spændende fysik.[3] En af disse faseovergange er overgangen fra den nematiske (flydende krystallinske) fase til den isotrope fase, som er illustreret i fig.1. I den nematiske fase er molekylerne orienteret, og den makroskopiske orienteringsorden er beskrevet af en direktor, $\vec{n}$. Graden af nematisk orden er beskrevet ved en ordensparameter, ψ, som har værdier mellem 0 og 1. (Vi vil her beskrive den nematiske orden ved en skalar, selvom den i virkeligheden er en tensor). I den isotrope fase er molekylerne orienteringsmæssigt uordnet som i en væskefase og $\psi = 0$. Den simpleste statistiske mekaniske model for den nematiske–isotrope faseovergang er den såkaldte Lebwohl–Lasher model, der er beskrevet ved en Hamiltonfunktion, som blot er et parpotential, hvori der indgår det andet Legendre polynomium i vinklen, θ_{ij}, mellem akserne for to nabomolekyler i og j

$$\mathcal{H} = -\frac{J}{2}\sum_{\langle i,j\rangle}(3\cos^2\theta_{ij} - 1), \qquad (1)$$

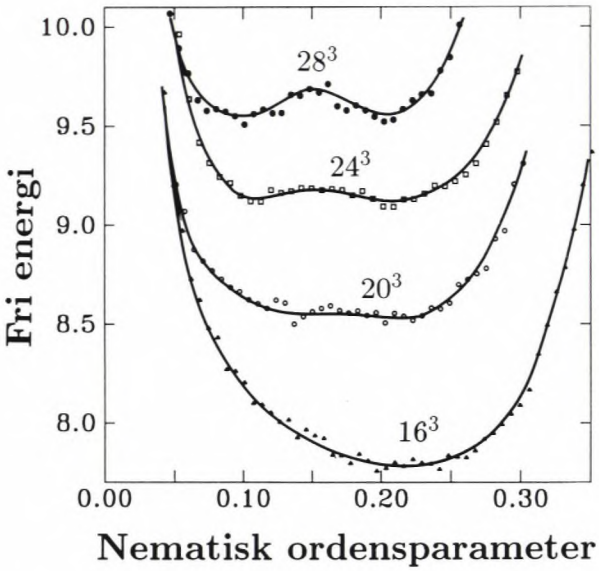
hvor J er en vekselvirkningskonstant. Modellen er defineret på et simpelt kubisk gitter.

Vi skal her bruge denne model til at vise, hvorledes man kan anvende Monte Carlo computersimulering til at bestemme naturen af den nematiske–isotrope faseovergang.[4]

Om at vende en ulempe til en fordel: finite–size scaling

Af indlysende grunde kan man i en computer kun simulere et fysisk system med et endeligt antal partikler. Dette frembyder et problem, fordi faseovergange i streng forstand kun forekommer i den termodynamiske grænse, dvs. for uendelig store systemer. Man kan imidlertid vende denne ulempe til en fordel ved systematisk

at studere, hvorledes simuleringsresultaterne afhænger af størrelsen af systemet og så benytte finite–size scaling teori til at uddrage information om den termodynamiske grænse. Finite–size scaling er et helt centralt begreb i analyse af data opnået ved computersimulering af effekter i mangepartikelsystemer. Computersimuleringsresultater, som ikke er undersøgt med finite–size scaling begreber, må man derfor betragte med en vis skepsis.



Figur 2. Computersimuleringsdata for det fri–energi funktional, $F(\psi)$, som funktion af ordensparameteren, ψ, vist for forskellige systemstørrelser ved en værdi af temperaturen svarende til den nematiske–isotrope faseovergang. Figuren viser, at der udvikles en barriere i den fri energi, når systemets størrelse vokser. Denne barriere, hvis størrelse svarer til grænsefladespændingen mellem de to faser, har en størrelsesafhængighed, som entydigt viser, at den nematiske–isotrope faseovergang er af første orden.

Den fri energi af et endeligt system af størrelse L^d, hvor d er den rumlige dimension, kan skrives

$$\mathcal{F}(L) = f_b L^d + f_s L^{d-1}, \qquad (2)$$

hvor de to led svarer til bidrag fra henholdsvis bulk og overflade. Hvis vi eliminerer overfladen af det endelige system ved at pålægge det periodiske randbetingelser, kommer der kun bidrag til den andet led, hvis systemet har indre grænseflader, som det f.eks. forekommer ved faseseparation. I så tilfælde svarer f_s til grænsefladespændingen mellem de to faser. Vi kan udnytte dette faktum ved analyse af computersimuleringsdata opnået for forskellige systemstørrelser til at bestemme naturen af en faseovergang:[5] Hvis vi til rådighed har det fulde fri–energi funktional, $\mathcal{F}(\psi, L, T)$, hvor T er temperaturen (og her er læseren velkommen til at tænke på Landau's klassiske teori for faseovergange), og studerer formen af dette funktional ved faseovergangstemperaturen, $T_c(L)$, for den pågældende systemstørrelse, vil eksistensen af en grænsef lade i systemet afsløres som en barriere mellem to lige dybe minima i $\mathcal{F}(\psi, L, T_c)$. Højden af denne barriere vil variere som $\Delta\mathcal{F}(L, T_c) \sim L^{d-1}$ for en første–ordens faseovergang, vil gå mod en konstant for en kontinuert faseovergang (anden–ordens faseovergang, kritisk punkt) og vil gå mod nul, hvis der ingen faseovergang er i den termodynamiske grænse.

Tilbage står nu blot at afklare, hvorledes man kan få information om den fri energi fra en Monte Carlo simulering. Dette er et problem, fordi der ved simuleringen blot dannes et ensemble af mikrotilstande i faserummet, og kun fysiske størrelser, der er defineret som midelværdier over faserummet, kan beregnes herfra. Men den fri energi (og entropien) kan ikke skrives som en middelværdi over faserummet. Der er imidlertid en udvej til at beregne en del af den fri energi, som er tilstrækkelig til at bestemme den relative stabilitet af forskellige faser. Denne vej går over en bestemmelse af tæthedsfunktioner (eller tilstandstætheder), f.eks. for ordensparameteren $\mathcal{P}(\psi, L, T)$. Denne tæthedsfunktion angiver sandsynligheden for, ved temperaturen T, at finde en systemkonfiguration med en værdi, ψ, af ordensparameteren for et system af størrelsen L^d. Monte Carlo computersimulering kan direkte bruges til at beregne $\mathcal{P}(\psi, L, T)$ (og alle mulige andre tilstandstætheder). $\mathcal{P}(\psi, L, T)$ kan omformes til en fri–energi–agtig størrelse

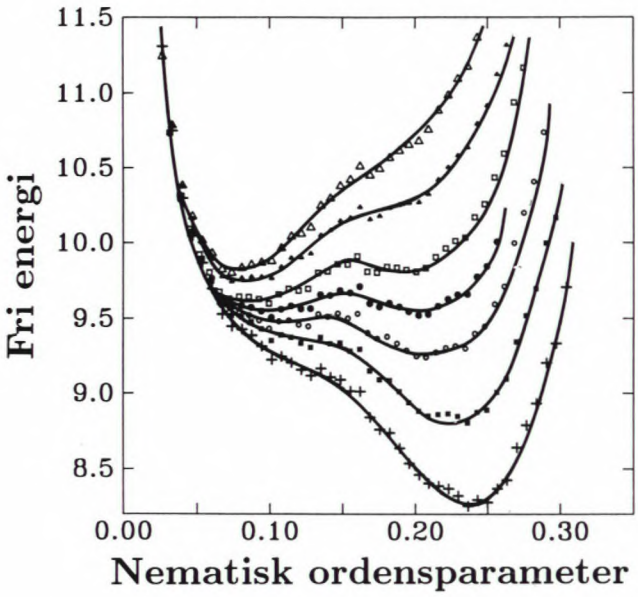
$$F(\psi, L, T) = -\ln \mathcal{P}(\psi, L, T), \qquad (3)$$

som afviger fra den totale fri energi med en ukendt T– og L–afhængig størrelse. For faste værdier af T og L er differencer som $\Delta F(T, L) = F(\psi, L, T) - F(\psi', L, T) = \Delta\mathcal{F}(L, T)$ imidlertid korrekte mål for den relative stabilitet af tilstande (faser) med to forskellige værdier, ψ og ψ', af ordensparameteren. Ved studier af størrelsesafhængigheden af simuleringsdata for $\Delta F(L, T)$ kan man derfor på basis af finite–size scaling teorien bestemme naturen af den nematiske–isotrope faseovergang.

I Fig. 2 er vist, hvorledes dette virker for simuleringsdata genereret for Lebwohl–Lasher modellen i (1). Når systemets størrelse vokser ses helt tydeligt, at der opstår en barriere, hvis højde vokser med systemstørrelsen. Dette er et utvetydig tegn på en første–ordens faseovergang. Men vi kan faktisk gå et skridt videre og lære mere om fysikken nær faseovergangen.

For et system af fast størrelse ($L^3 = 28^3$) er vist i Fig. 3, hvorledes det fri–energi funktional, $\Delta F(\psi)$, opfører sig for en række temperaturer nær faseovergangen. Endnu en gang vil læseren have glæde af at erindre den kanoniske figur fra Landauteorien, som den er vist i enhver standardbog om statistisk fysik og termodynamik. I Fig. 3 er funktionalet imidlertid beregnet direkte fra en mikroskopisk model (1) og ikke fra den fænomenologiske Landauekspansion, $F \simeq F_\circ + a(T)\psi^2 + b(T)\psi^3 + c(T)\psi^4 + \ldots$. Figuren viser, hvorledes det ene af de to minima, som er lige dybe præcis ved faseovergangstemperaturen, $T_c(L)$, bliver til et lokalt minimum, når temperaturen ændres lidt. Det lokale minimum svarer til en metastabil tilstand. Der er en metastabil tilstand

på hver side af faseovergangen. Ændrer vi temperaturen yderligere væk fra $T_c(L)$, vil der på et tidspunkt ske det, at det lokale minimum falder sammen med det lokale maksimum, og den metastabile tilstand er blevet termodynamisk ustabil. Dette markerer et såkaldt spinodalt punkt, som bestemmer stabilitetsgrænsen af den ene fase inden i den anden. De to spinodale punkter for den nematiske–isotrope faseovergang ligger meget tæt på ligevægtsfaseovergangen. Faseovergangen er derfor af meget svag første orden, hvilket er i overensstemmelse med eksperimentelle målinger på flydende krystaller.



Figur 3. Computersimuleringsdata for det fri–energi funktional, $F(\psi)$, som funktion af ordensparameteren, ψ, vist for et system af størrelsen $L^3 = 28^3$ ved en række temperaturer nær den nematisk–isotrope faseovergang. Den totale temperaturvariation er under en tiendedel af en procent. Figuren viser den karakteristiske opførsel svarende til fasekoeksistens, metastabilitet og spinodal opførsel.

Nogle beregningsmæssige detaljer:

At udføre Monte Carlo simuleringer af en type, der bygger på beregning af tæthedsfunktioner, forudsætter en statistik, som typisk er en størrelsesorden mere omfattende, end den, der benyttes ved konventionelle Monte Carlo simuleringer af faseovergange i statistisk fysik. Der er imidlertid forskellige tricks man kan bruge til at udnytte de genererede datamængder optimalt. For eksempel kan man benytte den såkaldte histogramteknik,[6] som involverer Boltzmann transformation af tæthedsfunktionerne fra én temperaturværdi til en anden. Histogramteknikken blev f.eks. benyttet til beregningen af kurverne i fig.3.

Da den statistisk mekaniske model, som vi har betragtet her, er defineret på et gitter, er det i princippet simpelt at vektorisere eller parallellisere beregningerne. Gitteret opdeles simpelthen i et passende antal ækvivalente undergitre, som kan behandles parallelt. Resultaterne vist i fig.2 og 3 er opnået ved brug af såvel UNI·Cs CM–200 Connection Machine samt en HP 750 workstation. CM–200 giver typisk en forøgelse i regnehastighed med en faktor 30–50. En tilsvarende faktor er opnået for andre statistiske mekaniske gittermodeller med lokale vekselvirkninger.

Referencer:

1) D. W. Heermann, *Computer Simulation Methods*, Springer–Verlag, Heidelberg (1986)

2) O. G. Mouritsen, *Computer Studies of Phase Transitions and Critical Phenomena*, Springer–Verlag, Heidelberg (1984)

3) P. G. de Gennes, *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon, Oxford (1974).

4) Z. Zhang, O. G. Mouritsen, and M. J. Zuckermann, Phys. Rev. Lett. **69**, 2803 (1992).

5) J. Lee and J. M. Kosterlitz, Phys. Rev. Lett. **65**, 137 (1990).

6) A. M. Ferrenberg and R. H. Swendsen, Phys. Rev. Lett. **61**, 2635 (1988).



Ole G. Mouritsen dr.scient. professor i fysisk kemi ved Danmarks Tekniske Højskole, Lyngby. Arbejder med statistisk fysik og computersimulering anvendt på områderne membraner, komplekse væsker, faseovergange i faste stoffer og på overflader, ordningsprocesser og systemer fjernt fra ligevægt.