

Universität Leipzig – Studiengang Chemie (Bachelor)

Physikalische Chemie für Fortgeschrittene

Sommersemester 2014

Protokoll

Versuch 2

Computersimulationen

Betreuer: Dr. Matthias Kudra

Praktikanten: Mareike Lochas (#####) _____

Toshiki Ishii (#####) _____

Durchführung: 16.07.2014

Protokollabgabe: 04.08.2014

1 Einleitung

Modernen naturwissenschaftlichen Theorien liegen Annahmen zugrunde, aus denen Vorhersagen mathematisch berechnet werden können. Vielen Theorien, die physikalische Mehrteilchensysteme beschreiben und Vorhersagen über den Zusammenhang verschiedener Eigenschaften im System und deren zeitliche Entwicklung treffen, liegen Differentialgleichungssysteme zugrunde, die analytisch nicht lösbar sind.

Computer erlauben es, dieses Problem unter Nutzung numerischer Verfahren zu umgehen und die Trajektorien einfacher Systemen durch den Phasenraum zu verfolgen (Moleküldynamik) oder wichtige Punkte im Phasenraum zu identifizieren (Monte-Carlo). Mithilfe von Beziehungen aus der statistischen Mechanik können dann makroskopische Eigenschaften des Systems berechnet werden. Ein Vergleich mit den Ergebnissen realer Experimente erlaubt Aussagen über die Güte der Annahmen und der Implementation der Simulationen. Simulationen ausreichend hoher Qualität können genutzt werden, um reale Eigenschaften vorherzusagen, deren Messung zu teuer (aufwendige Versuchsaufbauten, etwa technische Reaktoren oder Crashtests), praktisch nicht durchführbar (extrem hohe Drücke und/oder Temperaturen) oder prinzipiell nicht möglich (Trajektorie eines Teilchens) ist.

Dieser Versuch dient dazu, zwei Methoden der Computersimulation kennenzulernen: die Moleküldynamik und den Monte-Carlo-Ansatz. Dazu wird mittels Moleküldynamik ein Ar-System bei zwei verschiedenen Bedingungen simuliert und mittels Monte-Carlo-Methode der Flächeninhalt des REULEAUX-Dreiecks bestimmt.

2 Moleküldynamik

2.1 Theorie

2.1.1 Grundlage

Moleküldynamik (MD) bezeichnet die Berechnung der Trajektorie eines Systems aus N Teilchen im $6N$ -dimensionalen Phasenraum (3 Dimensionen für den Ort jedes Teilchens, 3 für seinen Impuls). Klassische MD basiert auf der numerischen Integration des N -Körperproblems dieses Teilchensystems nach dem 2. NEWTONschen Axiom

$$\vec{F} = m \cdot \vec{a}, \quad (1)$$

welches in der klassischen Mechanik den Zusammenhang zwischen der auf einen Körper wirkenden Kraft \vec{F} , seiner Beschleunigung \vec{a} und seiner (trägen) Masse m beschreibt. Als Eingabeparameter, die den Anfangszeitpunkt in der Simulation charakterisieren, werden deshalb nur die Art der Teilchen, ihr Ort \vec{q} und ihr Impuls \vec{p} benötigt (bei nicht radialsymmetrischen Körpern zusätzlich deren Orientierungen und Drehimpulse, was auch die Dimension des Phasenraums erhöht). Zur Berechnung der Trajektorie werden äußere Potentiale und Wechselwirkungspotentiale definiert. Aus deren Summe $U(\vec{q}, t)$ lassen sich nach

$$\vec{F} = -\text{grad } U(\vec{q}, t) \quad (2)$$

die Kräfte zu jedem Zeitpunkt berechnen.

2.1.2 Beschränkungen

Aufgrund der Anwendung klassischer Physik auf molekularer Ebene unterliegt die klassische MD einigen prinzipiellen Beschränkungen:

- Die Quantelung von Translations- und Rotationszuständen wird vernachlässigt. Dies führt zu fehlerhaften Vorhersagen bei niedrigen Temperaturen (bis etwa einige 10 K, bei H jedoch bis über den Bereich der Raumtemperatur).
- Chemische Reaktionen sind klassisch nicht zu erklären und können mit klassischer MD nicht vorhergesagt werden. Sollen sie dennoch berücksichtigt werden, so müssen sie durch aufwendige Parametrisierung explizit programmiert werden.

Mit heutigen Computern können Systeme mit $10^3 \dots 10^5$ Teilchen über $10^{-10} \text{ s} \dots 10^{-9} \text{ s}$ simuliert werden, wobei die Schrittweite $10^{-15} \text{ s} \dots 10^{-14} \text{ s}$ beträgt.

2.1.3 Periodische Randbedingungen

Häufig sollen mit MD-Simulationen makroskopische Systeme berechnet werden, in denen Oberflächeneffekte vernachlässigt werden können. Aufgrund der Limitation der Teilchenanzahl spielen jedoch bei offenen MD-Systemen Oberflächeneffekte eine sehr große Rolle – beispielsweise befinden sich in einem Würfel mit $10 \times 10 \times 10$ Teilchen (kubisch primitives Gitter) 488 Teilchen auf der Oberfläche. Um dieses Problem zu umgehen, werden periodische Randbedingungen definiert. Wenn a die Kantenlänge des Würfels ist, so wird ein Teilchen, das sich am Ort (x, y, z) befindet, so behandelt, also würde es sich gleichzeitig auch an allen Orten $(x + i \cdot a, y + j \cdot a, z + k \cdot a)$ (mit $i, j, k \in \mathbb{Z}$) befinden. Anschaulich entspricht das dem Übergang vom klassischen Würfel zum 3-dimensionalen Hypertorus, in dem die jeweils gegenüberliegenden Flächen des Würfels miteinander verbunden sind.

2.1.4 Wechselwirkungspotential

Als Potential für kugelsymmetrische Teilchen werden häufig LENNARD-JONES-Potentiale verwendet, beispielsweise das (12;6)-Potential:

$$U(r) = 4\varepsilon \cdot \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3)$$

verwendet. In Gleichung 3 ist ε die maximale attraktive Wechselwirkungsenergie und σ ein Maß für den Teilchenradius. Die 6-te Potenz für die attraktiven Wechselwirkungen ist der LONDON-Dispersionswechselwirkung entlehnt, während die 12-te Potenz für die Beschreibung der repulsiven Wechselwirkung bevorzugt wird, da sie sich schnell als Quadrat der 6-ten Potenz berechnen lässt.

Aus dem Potential folgt für die Kraft zwischen zwei Teilchen

$$\begin{aligned} F(r) &= \frac{dU}{dr} \\ &= \frac{24\varepsilon}{\sigma} \cdot \left[2 \cdot \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{13} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^7 \right] \end{aligned} \quad (4)$$

Das Potential ist minimal, wenn diese Kraft verschwindet. Dann gilt

$$\begin{aligned}
 0 &= F(r) \\
 &= \frac{24\varepsilon}{\sigma} \cdot \left[2 \cdot \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{13} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^7 \right] \\
 &= 2 \cdot \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 - 1 \\
 r &= \sqrt[6]{2} \cdot \sigma
 \end{aligned} \tag{5}$$

2.1.5 Berechnung der Trajektorie

Zur numerischen Berechnung der Position auf der Trajektorie zu einem gegebenen Zeitpunkt aus der Vorgeschichte der Trajektorie stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung. Ein relativ stabiler (Konvergenzordnung 2) Algorithmus mit geringem Rechenaufwand ist das VERLET/LEAPFROG-Verfahren. In der LEAPFROG-Darstellung lässt er sich schreiben als

$$\vec{q}_{i+1} = \vec{q}_i + \vec{v}_{i+\frac{1}{2}} \cdot \Delta t \tag{6}$$

$$\vec{v}_{i+\frac{3}{2}} = \vec{v}_{i+\frac{1}{2}} + \vec{a}_i \cdot \Delta t \tag{7}$$

Diese Verzahnung bei der Berechnung von Ort, Geschwindigkeit und Beschleunigung (von der auch der Name kommt, *leapfrog* = Bockspringen) ist der Grund für die Stabilität des Algorithmus. Sie erlaubt es, relativ große Δt zu verwenden, wobei $\frac{\sigma}{200} \cdot \sqrt{\frac{m}{\varepsilon}}$ als guter Kompromiss zwischen Genauigkeit und Rechenaufwand gilt.

2.1.6 Equilibrierungs- und Aufzeichnungsphase

Die initialen Zustände, die in eine MD eingegeben werden, genügen zwar gewissen Kriterien (beispielsweise wird die Geschwindigkeit meist über die MAXWELL-BOLTZMANN-Verteilung vorgegeben), es handelt sich bei ihnen jedoch nicht um Gleichgewichtszustände. Die ersten $10^2 \dots 10^3$ Zyklen der MD-Simulation bestehen deshalb darin, aus dem initialen Zustand einen Gleichgewichtszustand zu berechnen. Ob dieser bereits erreicht wurde, kann anhand des Verlaufs von Parametern wie der kinetischen und potentiellen Energie abgeschätzt werden. Dieser Equilibrierung schließt sich die Aufzeichnungsphase an, in der die Trajektorie des Systems während der Berechnung aufgezeichnet wird.

2.1.7 Paarkorrelationsfunktion

Wie auch ihre realen Analoga können die simulierten Teilchen im festen, flüssigen und gasförmigen Zustand vorliegen. Die Phasen unterscheiden sich dabei in ihrer Paarkorrelationsfunktion

$$g(r) = \frac{1}{4\pi \cdot r^2 \cdot \frac{N}{V}} \cdot \frac{dN(r)}{dr} \tag{8}$$

mit der Teilchendichte $\frac{N}{V}$ und der Anzahl $N(r)$ aller Teilchen, die sich in einer Kugel mit dem Radius r um ein gegebenes Teilchen aufhalten. $g(r)$ ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeitsdichte, dass sich im Abstand r von einem gegebenen Teilchen ein anderes Teilchen aufhält. Sie ist so normiert, dass für $r \rightarrow \infty$ $g = 1$ beträgt.

Charakteristisch für Kristalle ist ihr periodischer Aufbau – sie weisen eine Fernordnung auf. Bei 0 K besteht die Paarkorrelationsfunktion eines Kristalls aus einer Reihe von DIRAC-Peaks (deren Lage und Fläche vom Kristallsystem und den Gitterparametern abhängt), die bei höheren Temperaturen zu GAUSS-Peaks verschmieren (sodass $g(r)$ auch für reale kristalline Feststoffe bei hinreichend großem r gegen 1 konvergiert, nur sehr viel langsamer als bei Fluiden).

Fluide weisen diese Fernordnung nicht auf. In Abhängigkeit von der Existenz einer Nahordnung lassen sich jedoch unterhalb des kritischen Punktes zwei fluide Phasen unterscheiden: die flüssige Phase mit Nahordnung und die gasförmige ohne. Entsprechend weist die Paarkorrelationsfunktion von Gasen nur ein lokales Maximum auf, während in der Paarkorrelationsfunktion von Flüssigkeiten mehrere Maxima und Minima auftreten, deren Abweichung von 1 mit steigendem Abstand (wenige Atomradien) jedoch wesentlich schneller abnimmt als Feststoffen.

Zu beachten ist, dass sich auch in MD-Systemen die physikalischen Eigenschaften der flüssigen und der gasförmigen Phase bei Annäherung an den kritischen Punkt immer weiter angleichen. Im kritischen Punkt selbst sind dann keine Unterschiede mehr festzustellen, sodass oberhalb des kritischen Punktes nur noch eine fluide Phase existiert – die des überkritischen Fluides. Eine Unterscheidung beider Phasen mittels der Paarkorrelationsfunktion hat dann physikalisch keinen Sinn mehr.

2.1.8 Makroskopische Größen

Entsprechend den mathematischen Zusammenhängen aus der statistischen Thermodynamik lassen sich aus den mikroskopischen Eigenschaften eines MD-Systems die makroskopischen Eigenschaften des Systems berechnen. Aufgrund der geringen Systemgröße unterliegen diese Werte jedoch teilweise großen Schwankungen um ihren zeitlichen Mittelwert.

2.1.8.1 Energie

Die mittlere kinetische Energie der Teilchen lässt sich entsprechend der Formel

$$\begin{aligned} \langle E_{kin} \rangle &= \frac{\langle p^2 \rangle}{2m} \\ &= \frac{1}{M} \cdot \sum_{k=1}^M \left(\sum_{i=1}^N \frac{\bar{p}_i^2(k \cdot \Delta t)}{m_i} \right) \end{aligned} \quad (9)$$

berechnen, wobei M die Anzahl der Berechnungszyklen, m_i die Masse eines Teilchens und $\bar{p}_i(k \cdot \Delta t)$ sein Impuls zum Zeitpunkt $k \cdot \Delta t$ ist.

Analog ergibt sich für die potentielle Energie

$$\langle E_{pot} \rangle = \frac{1}{M} \cdot \sum_{k=1}^M \left(\sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N U(r_{ij}) \right) \quad (10)$$

Die Gesamtenergie des System ist gegeben durch

$$E = E_{kin} + E_{pot} \quad (11)$$

2.1.8.2 Temperatur und Druck

Eng mit der kinetischen Energie verwandt ist die Temperatur. Es gilt

$$T = \frac{1}{3 \cdot (N - 1)} \cdot \frac{2 \langle E_{kin} \rangle}{k_B} \quad (12)$$

Dabei ist k_B die BOLTZMANN-Konstante und N die Anzahl der Teilchen. Die Gleichung gilt nur, wenn

$$\sum_i^N \vec{p}_i = \vec{0} \quad (13)$$

erfüllt ist, sich das Schwerpunktsystem also in Ruhe befindet.

Komplizierter ist die Berechnung des Druckes p . Dieser berechnet sich nach^[5]

$$p = \frac{N \cdot k_B \cdot T}{V} - \frac{1}{6M \cdot V} \cdot \sum_{k=1}^M \left(\sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N r_{ij} \cdot \frac{dU(r_{ij})}{dr_{ij}} \right) \quad (14)$$

Unter periodischen Randbedingungen müssen dabei als j auch alle Kopien des jeweiligen Teilchens berücksichtigt werden.

2.1.8.3 Diffusion

Eine Größe, die Aussagen über die Mobilität der Teilchen beziehungsweise deren Diffusion erlaubt, ist die mittlere quadratische Verschiebung, die als

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N \left(\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t_0) \right)^2 \quad (15)$$

definiert ist.

Auch die mittlere quadratische Verschiebung kann genutzt werden, um Aussagen über den Aggregatzustand zu treffen: Für feste Systeme schwankt sie um einen Mittelwert (wobei der Wert ein Maß für die thermische Schwingung im Festkörper ist), für flüssige Systeme ist sie annähernd linear (wobei der mittlere zeitliche Anstieg proportional zum Selbstdiffusionskoeffizienten ist), für gasförmige Systeme annähernd quadratisch.

2.1.9 Zustandsgleichungen

Einen weiteren Hinweis auf den Aggregatzustand gibt die Abweichung des MD-simulierten Druckes von Näherungsbeschreibungen wie der Zustandsgleichung des idealen Gases und der VAN DER WAALS-Gleichung. Nach der idealen Gasgleichung berechnet sich der Druck zu

$$\begin{aligned} p_{id} &= \frac{n \cdot R \cdot T}{V} \\ &= \frac{N \cdot k_B \cdot T}{V} \end{aligned} \quad (16)$$

und nach der VAN DER WAALS-Gleichung zu

$$p_{re} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V - n \cdot b} - a \cdot \left(\frac{n}{V} \right)^2 \quad (17)$$

2.2 Vorbereitung

2.2.1 Abstand im Potentialminimum

(siehe 2.1.4)

2.2.2 Größe einer Elementarzelle

Für eine kubisch flächenzentrierte Elementarzelle ($N = 4$) der Kantenlänge l gilt für das Volumen

$$V = \frac{m}{\rho} \quad (18)$$

$$= l^3 \quad (19)$$

Die Masse lässt sich über

$$m = n \cdot M \quad (20)$$

und die Stoffmenge über

$$n = \frac{N}{N_A} \quad (21)$$

berechnen, sodass

$$l = \sqrt[3]{\frac{N \cdot M}{N_A \cdot \rho}} \quad (22)$$

gilt. Für ein flächenzentriertes Ar-Gitter mit $\rho = 91 \text{ kg m}^{-3}$ gilt damit

$$\begin{aligned} l &= \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 0,039948 \text{ kg mol}^{-1}}{6,02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 91 \text{ kg m}^{-3}}} \\ &= 14,29 \cdot 10^{-10} \text{ m} \end{aligned}$$

2.2.3 Literaturwerte für Ar

Tabelle 1: Literaturwerte thermodynamischer Daten von Ar

Tripelpunkt ^[1]		
Temperatur	T_t	83,8 K
Druck	p_t	0,689 bar
Kritischer Punkt ^[1]		
Temperatur	T_c	150,86 K
Druck	p_c	48,9805 bar
Dichte	c_c	8,4029 mol L ⁻¹
LENNARD-JONES-Parameter ^{[2]*}		
Potential	ε	119,8 K · k_B
Abstand	σ	0,3405 nm
VAN DER-WAALS-Parameter ^[3]		
Kohäsionsdruck	a	1,355 L ² atm mol ⁻²
Kovolumen	b	0,0320 L mol ⁻¹

* In Absprache mit dem Versuchsbetreuer wurden im Experiment nach ^[4] $\epsilon = 120 \text{ K} \cdot k_B$ und $\sigma = 0,34 \text{ nm}$ verwendet.

ϵ entspricht einer molaren Energie von

$$\begin{aligned}
 E_m &= \epsilon \cdot N_A & (23) \\
 &= 120 \text{ K} \cdot 1,38065 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cdot 6,02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \\
 &= 0,998 \text{ kJ mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

2.3 Parameter und Messwerte

Mithilfe von Materials Studio 4.0 wurde ein System von 864 Ar-Atomen unter periodischen Randbedingungen im kanonischen Ensemble (N, V, T konstant) bei zwei verschiedenen Volumina (siehe Tabelle 2) simuliert. Das System wurde $5 \cdot 10^{-11} \text{ s}$ lang bei einer Zeitschrittweite von $1 \cdot 10^{-15} \text{ s}$ equilibriert; anschließend wurde $5 \cdot 10^{-10} \text{ s}$ lang die Trajektorie aufgezeichnet.

Tabelle 2: Messbedingungen und -werte für die Simulation eines Systems von 864 Ar-Atomen im kanonischen Ensemble unter periodischen Randbedingungen bei 130 K im Volumen $(6l)^3$ mit $\epsilon = 120 \text{ K} \cdot k_B$ und $\sigma = 2,789 \cdot 10^{-10} \text{ m}$.

ρ kg m ⁻³	l 10 ⁻¹⁰ m	E kcal/mol	E_{pot} kcal/mol	E_{kin} kcal/mol	p MPa
91	14,2903	241,184	-93,073	334,257	1,801 ± 0,113
1110	6,2079	-564,198	-898,447	334,249	-7,235 ± 4,088

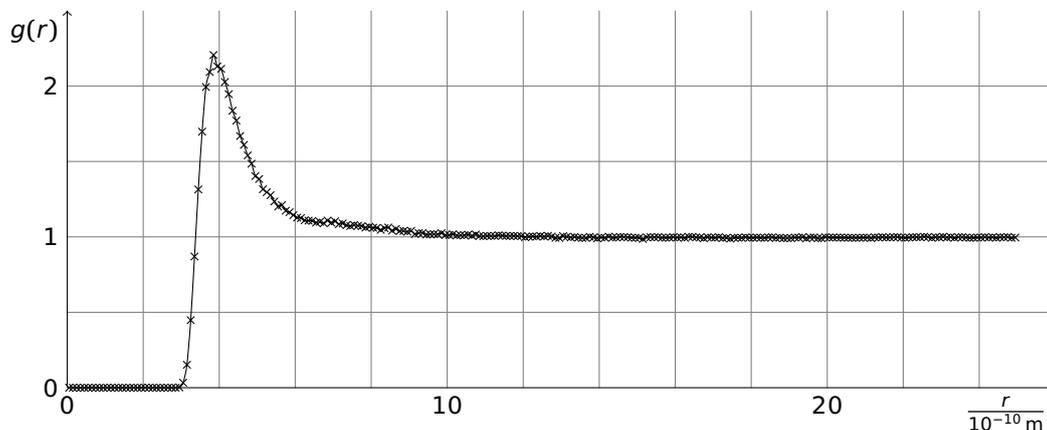


Abbildung 1: Paarkorrelationsfunktion des Ar-Systems bei 130 K und 91 kg m⁻³.

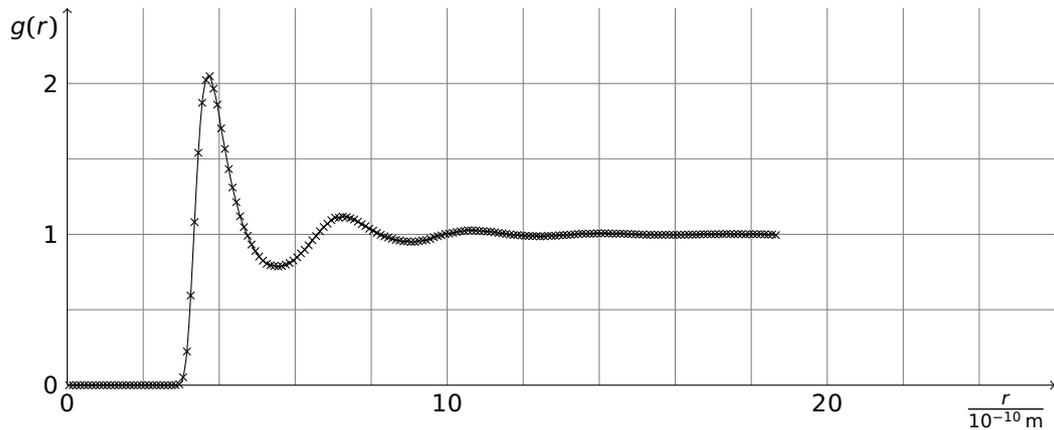


Abbildung 2: Paarkorrelationsfunktion des Ar-Systems bei 130 K und 1110 kg m^{-3} .

2.4 Auswertung

Die theoretischen Drücke für beide Zustände berechnen sich nach Gleichung 16

$$p_{id} = \frac{864 \cdot 1,38065 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cdot 130 \text{ K}}{(6 \cdot 14,2903 \cdot 10^{-10} \text{ m})^3}$$

$$= 2,460 \text{ MPa}$$

und nach Gleichung 17 mit $n = \frac{N}{N_A}$ und den VAN DER WAALS-Parametern nach [3] zu

$$p_{re} = \frac{\frac{864}{6,02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \cdot 8,3145 \text{ J K}^{-1} \cdot 130 \text{ K}}{(6 \cdot 14,2903 \cdot 10^{-10} \text{ m})^3 - \frac{864}{6,02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \cdot 0,0320 \text{ L mol}^{-1}}$$

$$- 1,355 \text{ L}^2 \text{ atm mol}^{-2} \cdot \left(\frac{864}{6,02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot (6 \cdot 14,2903 \cdot 10^{-10} \text{ m})^3} \right)^2$$

$$= 1,942 \text{ MPa}$$

Analog ergeben sich jeweils die anderen in Tabelle 3 angegebenen Werte.

Tabelle 3: Mittels idealer- und VAN DER WAALS-Gasgleichung für die simulierten Ar-Systeme berechnete Drücke.

ρ kg m^{-3}	p_{id} MPa	p_{re} MPa
91	2,460	1,942
1110	30,01	163,1

3 Monte-Carlo-Verfahren

3.1 Theorie

Monte-Carlo-Verfahren (MC) sind eine Gruppe von randomisierten Algorithmen, die zur numerischen Lösung mathematischer Probleme vielfach eingesetzt werden können. Auch MC-Algorithmen werden zur Berechnung der Mittelwerte von molekularen Systemen im thermodynamischen Gleichgewicht genutzt. Die Ergebnisse eines MC-Verfahrens sind entsprechend der Ergodenhypothese prinzipiell äquivalent zu denen einer MD-Simulation. In der Computersimulation werden statt naiver MC-Algorithmen METROPOLIS-Algorithmen eingesetzt, die berechnete Zustände zusätzlich nach ihrer Energie gewichten und deshalb eine wesentlich schnellere Konvergenz aufweisen.

Im Rahmen dieses Versuchs soll die Konvergenzgeschwindigkeit von Monte-Carlo-Verfahren am Beispiel der Berechnung des Flächeninhaltes F eines REULEAUX-Dreiecks veranschaulicht werden.

3.1.1 Reuleaux-Dreieck

3.1.1.1 Definition

Das REULEAUX-Dreieck ist gegeben als die Schnittmenge der Flächen dreier Kreise mit gleichen Radien r , deren Mittelpunkte voneinander paarweise den Abstand r haben. Es habe einer der Kreise den Mittelpunkt $(0, 0)$ und damit die Kreisgleichung

$$r^2 = x^2 + y^2 \quad (24)$$

Dann lässt sich ein zweiter Kreis leicht im Abstand r platzieren, beispielsweise mit dem Mittelpunkt $(0, r)$:

$$r^2 = (x - r)^2 + y^2 \quad (25)$$

Die Lage des dritten Punktes kann mithilfe von Kenntnissen über das gleichseitige Dreieck bestimmt werden, ist aber auch analytisch durch Lösen des Gleichungssystems

$$r^2 = (x_c - 0)^2 + (y_c - 0)^2$$

$$r^2 = (x_c - r)^2 + (y_c - 0)^2$$

zugänglich. In beiden Fällen ergibt sich als Mittelpunkt des dritten Kreises $\left(\frac{r}{2}, \pm \frac{\sqrt{3} \cdot r}{2}\right)$, für die Pluslösung also

$$r^2 = \left(x - \frac{r}{2}\right)^2 + \left(y - \frac{\sqrt{3} \cdot r}{2}\right)^2 \quad (26)$$

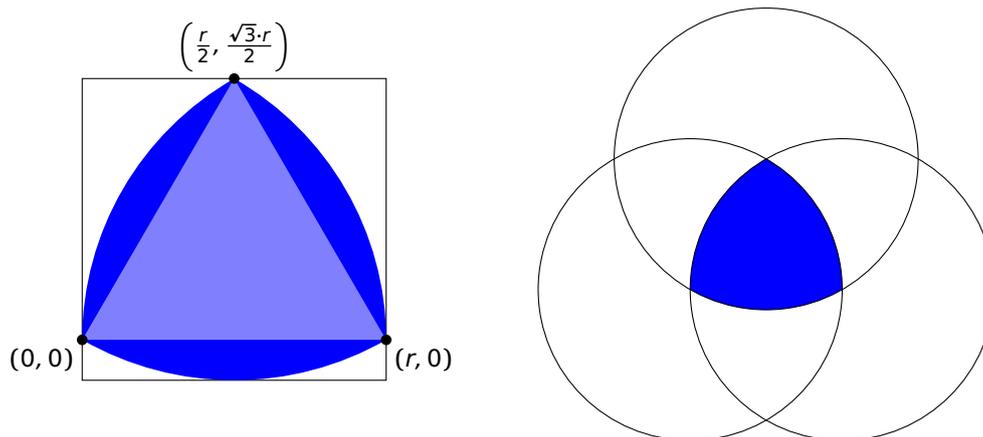


Abbildung 3: REULEAUX-Dreieck, links als vom gleichseitigen Dreieck abgeleitete Figur, rechts als Schnittgebiet dreier Kreise.

3.1.1.2 Umschreibendes Rechteck

Die Gleichungen 24, 25 und 26 lassen sich so umformen, dass y explizit als Funktion von x angegeben wird. Aus Abbildung 3 (links) ist dabei zu sehen, dass jeweils eines der beiden Vorzeichen ausreicht:

$$y = +\sqrt{r^2 - x^2} \quad (27)$$

$$y = +\sqrt{r^2 - (x - r)^2} \quad (28)$$

$$y = \frac{\sqrt{3} \cdot r}{2} - \sqrt{r^2 - \left(x - \frac{r}{2}\right)^2} \quad (29)$$

Zur Berechnung des Flächeninhalts mittels Versuch-Irrtum-Integration muss ein Rechteck bestimmt werden, in dem alle Punkte des REULEAUX-Dreieck liegen. Da der Fehler des Verfahrens bei gleicher Anzahl an Versuchen proportional zum Flächeninhalt dieses Rechtecks skaliert, sollte dieses so klein wie möglich gewählt werden. Die Grenzen der x -Koordinaten sind dabei mit 0 und r gegeben. Die obere Grenze für y ist mit der Koordinate $\frac{\sqrt{3} \cdot r}{2}$, die sich aus Abbildung 3 (links) ablesen lässt, ebenfalls gegeben. Die untere Grenze für y ergibt sich aus der Extremwertbetrachtung von Gleichung 29 und beträgt $\left(\frac{\sqrt{3}}{2} - 1\right) \cdot r$. Das kleinste das REULEAUX-Dreieck umschreibende Rechteck ist damit ein Quadrat der Seitenlänge r . Eine interessante Eigenschaft des REULEAUX-Dreiecks ist, dass dieses Quadrat beliebig zum Dreieck orientiert werden kann und es immer genau umschreibt, da die Figur ein sogenanntes Gleichdick darstellt.

3.1.1.3 Analytische Flächenberechnung

Die Fläche F des REULEAUX-Dreieck lässt sich analytisch durch Integration der Gleichungen 27, 28 und 29 berechnen. Für den x -Bereich $0 \dots \frac{r}{2}$ muss dafür $y_{(28)} - y_{(29)}$, für den Bereich $\frac{r}{2} \dots r$ entsprechend $y_{(27)} - y_{(29)}$ integriert werden. Es ergibt sich

$$F = \int_0^{r/2} \sqrt{r^2 - (x - r)^2} - \left(\frac{\sqrt{3} \cdot r}{2} - \sqrt{r^2 - \left(x - \frac{r}{2}\right)^2} \right) dx$$

$$+ \int_{r/2}^r \sqrt{r^2 - x^2} - \left(\frac{\sqrt{3} \cdot r}{2} - \sqrt{r^2 - \left(x - \frac{r}{2}\right)^2} \right) dx$$

Durch Trennung der Summanden in den Integralen, Zusammenfassen der beiden (29)-Integrale und Verschieben der Integrationsgrenzen ergibt sich

$$\begin{aligned} F &= \int_{-r}^{-r/2} \sqrt{r^2 - x^2} dx + \int_{r/2}^r \sqrt{r^2 - x^2} dx + \int_{-r/2}^{r/2} \sqrt{r^2 - x^2} - \frac{\sqrt{3} \cdot r}{2} dx \\ &= 2 \cdot \left(\int_{r/2}^r \sqrt{r^2 - x^2} dx + \int_0^{r/2} \sqrt{r^2 - x^2} dx \right) - \frac{\sqrt{3} \cdot r^2}{2} \end{aligned}$$

Laut [6] gilt

$$\int \sqrt{r^2 - x^2} dx = \frac{x \cdot \sqrt{r^2 - x^2}}{2} + \frac{r^2}{2} \cdot \arctan \frac{x}{\sqrt{r^2 - x^2}} + C, \quad (30)$$

sodass sich die Fläche zu

$$\begin{aligned} F &= 2 \cdot \left(\frac{\pi}{6} - \frac{\sqrt{3}}{8} \right) \cdot r^2 + 2 \cdot \left(\frac{\sqrt{3}}{8} + \frac{\pi}{12} \right) \cdot r^2 - \frac{\sqrt{3} \cdot r^2}{2} \\ &= \frac{\pi - \sqrt{3}}{2} \cdot r^2 \\ &\approx 0,704770923010458 \cdot r^2 \\ &\approx 0,176192730752614 \end{aligned} \quad (31)$$

ergibt, wenn $r = \frac{1}{2}$.

3.1.2 Reuleaux-Tetraeder

Analog zum REULEAUX-Dreieck lässt sich im Dreidimensionalen der REULEAUX-Tetraeder definieren, der von vier Kugeln begrenzt wird, deren Mittelpunkte von einander paarweise den Abstandes des Kugelradius aufweisen. Der REULEAUX-Tetraeder ist kein Gleichdick, sodass die Lage des Tetraeders im Raum nicht beliebig ist, um einen minimalen umspannenden Quader zu finden. Dieser Quader ist ein Würfel, wenn als Koordinaten der Kugelmittelpunkte $(0, 0, 0)$, $(1, 1, 0)$, $(0, 1, 1)$ und $(1, 0, 1)$ vorgegeben werden. Damit ergibt sich als maximale z-Koordinate das lokale Maximum des Schnittkreises der beiden Kugeln um $(0, 0, 0)$ und $(1, 1, 0)$, welches bei $z_{max} = \sqrt{\frac{3}{2}}$ liegt. Analoges gilt für die Untergrenze: $z_{min} = 1 - \sqrt{\frac{3}{2}}$. Aufgrund der hohen Symmetrie dieser Lage, gilt dies auch für die Grenzen von x und y.

Das Volumen des REULEAUX-Tetraeders berechnet sich laut [7] nach

$$\begin{aligned} F &= \left(\frac{8\pi}{3} - \frac{27}{4} \cdot \arccos \frac{1}{3} + \frac{1}{\sqrt{8}} \right) \cdot r^3 \\ &\approx 0,422157733115827 \cdot r^3 \\ &\approx 1,194042383266167 \end{aligned} \quad (32)$$

wenn $r = \sqrt{2}$.

Das Volumen des umschreibenden Würfels beträgt

$$\begin{aligned} F' &= (z_{max} - z_{min})^3 \\ &= (\sqrt{6} - 1)^3 \end{aligned}$$

Damit ist der Anteil der Punkte innerhalb des Würfels, die auch im REULEAUX-Tetraeder liegen,

$$\begin{aligned} p &= \left(\frac{8\pi}{3} - \frac{27}{4} \cdot \arccos \frac{1}{3} + \frac{1}{\sqrt{8}} \right) \cdot \left(\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{6} - 1} \right)^3 \\ &\approx 0,392079651315095 \end{aligned} \quad (33)$$

3.1.3 Standardabweichung der Monte-Carlo-Verfahren

3.1.3.1 Versuch-Irrtum-Methode

Die Standardabweichung der probabilistischen Versuch-Irrtum-Methode lässt sich analytisch berechnen. Für eine Stichprobe ($M = 1$) gilt

$$\sigma_{M=1} = \sqrt{\sum_{x \in X} (x - E_{M=1}(X))^2 \cdot p(X=x) \cdot F} \quad (34)$$

Dabei ist F der Flächeninhalt (oder allgemein der Hyperrauminhalt) des zu integrierenden Objekts. Der Erwartungswert $E_{M=1}(X)$ ist gleich dem Anteil p der Punkte, die sich innerhalb des zu integrierenden Objekts befinden. Für x sind nur die Werte 0 und 1 möglich, wobei die Wahrscheinlichkeit für 1 gerade p und die für 0 gerade $1 - p$ beträgt:

$$\begin{aligned} \sigma_{M=1} &= \sqrt{(0-p)^2 \cdot (1-p) + (1-p)^2 \cdot p} \cdot F \\ &= \sqrt{p \cdot (1-p)} \cdot F \end{aligned}$$

Bei mehreren gleichverteilten Stichproben skaliert σ entsprechend dem zentralen Grenzwertsatz (genauer: Satz von BERRY-ESSEEN) gemäß

$$\sigma = \sqrt{\frac{p \cdot (1-p)}{M}} \cdot F \quad (35)$$

Für das REULEAUX-Dreieck mit $r = \frac{1}{2}$ ergibt sich damit

$$\begin{aligned} \sigma &= \sqrt{\left(\frac{\pi - \sqrt{3}}{2} \right) \cdot \left(1 - \frac{\pi - \sqrt{3}}{2} \right)} \cdot \frac{r^2}{\sqrt{M}} \\ \log_{10} \sigma &\approx -0,942956437993025 - \frac{1}{2} \cdot \log_{10} M \\ \log_{10} \frac{\sigma}{F} &\approx -0,340896446665063 - \frac{1}{2} \cdot \log_{10} M \end{aligned} \quad (36)$$

und für den REULEAUX-Tetraeder mit $r = \sqrt{2}$ und p entsprechend Gleichung 33

$$\begin{aligned} \log_{10} \sigma &\approx 0,172255931277370 - \frac{1}{2} \cdot \log_{10} M \\ \log_{10} \frac{\sigma}{F} &\approx -0,311389508061093 - \frac{1}{2} \cdot \log_{10} M \end{aligned} \quad (37)$$

3.1.3.2 Integrationsmethode

Die Standardabweichung der Integrationsmethode lässt sich mithilfe des Verschiebungssatzes

$$\sigma_{M=1} = \sqrt{E(X^2) - E^2(X)}$$

bestimmen. Für das REULEAUX-Dreieck ist $E(X)$ aus Gleichung 31 bekannt und $E(X^2)$ mit Computer-Algebra-Systemen analytisch berechenbar. Die Standardabweichung skaliert bei $M \neq 1$ ebenfalls entsprechend dem zentralen Grenzwertsatz:

$$\begin{aligned} \sigma_{M=1} &= \sqrt{0,553326422600782 \dots \cdot r^4 - \left(\frac{\pi - \sqrt{3}}{2} \cdot r^2\right)^2} \\ \sigma &\approx 0,237958754156616 \cdot \frac{r^2}{\sqrt{M}} \\ \log_{10} \sigma &\approx -1,225558304836689 - \frac{1}{2} \cdot \log_{10} M \\ \log_{10} \frac{\sigma}{F} &\approx -0,623498313508727 - \frac{1}{2} \cdot \log_{10} M \end{aligned} \quad (38)$$

3.1.4 Empirische Standardabweichung

Für die berechneten Werte wird die empirische Standardabweichung ε der Werte x_i vom Mittelwert

$$\langle x \rangle = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N x_i \quad (39)$$

verwendet:

$$\varepsilon = \frac{1}{N-1} \cdot \sum_{i=1}^N (x_i - \langle x \rangle)^2 \quad (40)$$

Dabei ist N die Anzahl der unabhängigen Messungen (beziehungsweise Berechnungen).

3.2 Durchführung

Der Flächeninhalt des REULEAUX-Dreiecks wurde mittels der folgenden vier Algorithmen approximiert:

1. Randomisierte Versuch-Irrtum-Methode: Pseudo-zufällige Punkte innerhalb des Quadrates, welches das REULEAUX-Dreieck umschreibt (siehe Abbildung 3, links), wurden darauf getestet, ob sie innerhalb des Dreiecks liegen. Die Fläche des REULEAUX-Dreiecks wurde als Produkt der Quadratfläche und des Anteil an getesteten Punkten, die sich innerhalb des Dreiecks befinden, berechnet.
2. Monte-Carlo-Integration: Für Pseudo-zufällige x -Koordinaten innerhalb des Quadrates wurde die lokale y -Höhe berechnet. Die Fläche wurde als Produkt des Mittelwertes dieser y und der Kantenlänge r des Quadrates berechnet.
3. Numerisch-äquidistante Versuch-Irrtum-Methode: wie 1, jedoch mit äquidistanten x und y .
4. Numerisch-äquidistante Integration: wie 3, jedoch mit äquidistanten x -Koordinaten.

Das Volumen des REULEAUX-Tetraeders wurde mittels der gleichen Algorithmen bestimmt, wobei jeweils eine Koordinate zusätzlich vorgegeben wurde.

3.3 Parameter und Messwerte

Die Kantenlänge des REULEAUX-Dreiecks betrug $r = \frac{1}{2}$, die des -Tetraeders $r = \sqrt{2}$.

Die randomisierten Algorithmen wurden für verschiedene Stichprobenanzahlen

$$M = 10^{\frac{k}{2}}$$

mit $k = 0, 1, 2, \dots, 16$ jeweils 100-mal ($N = 100$) wiederholt.

Da die numerisch-äquidistanten Algorithmen bei unabhängigen Berechnungen mit gleichem M jeweils denselben Wert lieferten, mussten hier Ergebnisse mit unterschiedlichen M gemittelt werden. Um die statistischen Verzerrungen gering zu halten, wurden hierfür jeweils nur $N = 11$ aufeinander folgende hinreichend große M gewählt.

Das verwendete Programm (lauffähig unter GNU/Linux) und die Originaldaten sind unter

<http://www.toshiki.de/res/study/sem4/pc2/pc2-v2mc.7z>

zu finden.

3.4 Auswertung

Für die randomisierten Verfahren wurden nach den Gleichungen 39 und 40 Mittelwert $\langle x \rangle$ und empirische Standardabweichung ε berechnet. Für die numerisch-äquidistanten Verfahren wurde aufgrund der geringen Anzahl N unabhängiger Experimente statt der empirischen Standardabweichung die Standardabweichung σ vom analytischen Ergebnis berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 bis Tabelle 11 angegeben.

Die erhaltenen empirischen Standardabweichungen beziehungsweise Standardabweichungen wurden in einem doppeltlogarithmischen Koordinatensystem gegen die Anzahl der Stichproben M aufgetragen und mit linearer Regression angepasst. Fit-Parameter und Korrelationskoeffizienten sind Tabelle 12 zu entnehmen.

Tabelle 4: Zusammengefasste Ergebnisse der **randomisierten Versuch-Irrtum-Integration** des Flächeninhaltes des REULEAUX-**Dreiecks** mit der Kantenlänge $r = \frac{1}{2}$ mit Mittelwert $\langle F \rangle$ und empirischer Standardabweichung ε aus je $N = 100$ unabhängigen Einzelversuchen.

M	$\langle F \rangle$	ε	$\log_{10} M$	$\log_{10} \varepsilon$
1	0,163	0,120	0,00	-0,92
3	0,1775	0,0635	0,48	-1,20
10	0,1677	0,0372	1,00	-1,43
32	0,1759	0,0205	1,51	-1,69
100	0,1768	0,0121	2,00	-1,92
316	0,17636	0,00538	2,50	-2,27
1000	0,17582	0,00393	3,00	-2,41
3162	0,17610	0,00189	3,50	-2,73
10000	0,17608	0,00117	4,00	-2,93
31622	0,176296	0,000632	4,50	-3,20
100000	0,176205	0,000358	5,00	-3,45
316228	0,176171	0,000209	5,50	-3,68
1000000	0,176173	0,000114	6,00	-3,95
3162278	0,1761890	0,0000672	6,50	-4,17
10000000	0,1761921	0,0000342	7,00	-4,47
31622778	0,1761960	0,0000206	7,50	-4,69
100000000	0,1761913	0,0000119	8,00	-4,93

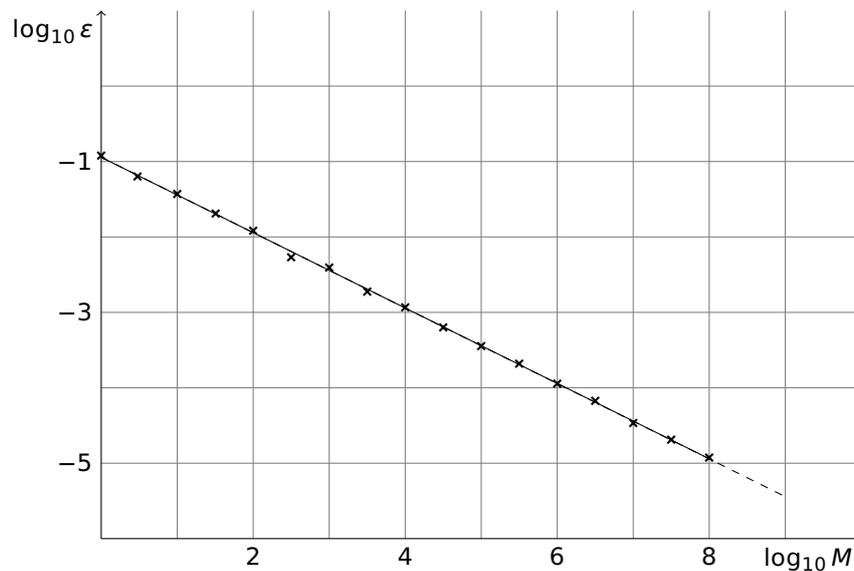


Abbildung 4: Fit an die Daten aus Tabelle 4 (gestrichelte Linie: nach Gleichung 36 erwartete Kurve).

Tabelle 5: Zusammengefasste Ergebnisse der **Monte-Carlo-Integration** des Flächeninhaltes des REULEAUX-Dreiecks mit der Kantenlänge $r = \frac{1}{2}$ mit Mittelwert $\langle F \rangle$ und empirischer Standardabweichung ε aus je $N = 100$ unabhängigen Einzelversuchen.

M	$\langle F \rangle$	ε	$\log_{10} M$	$\log_{10} \varepsilon$
1	0,1854	0,0549	0,00	-1,26
3	0,1757	0,0371	0,48	-1,43
10	0,1753	0,0194	1,00	-1,71
32	0,1748	0,0101	1,51	-2,00
100	0,17660	0,00642	2,00	-2,19
316	0,17576	0,00324	2,50	-2,49
1000	0,17648	0,00187	3,00	-2,73
3162	0,17603	0,00105	3,50	-2,98
10000	0,176211	0,000519	4,00	-3,29
31623	0,176162	0,000339	4,50	-3,47
100000	0,176196	0,000182	5,00	-3,74
316228	0,176193	0,000116	5,50	-3,94
1000000	0,1761863	0,0000593	6,00	-4,23
3162278	0,1761908	0,0000312	6,50	-4,51
10000000	0,1761930	0,0000197	7,00	-4,71
31622777	0,1761926	0,0000113	7,50	-4,95
100000000	0,17619190	0,00000588	8,00	-5,23

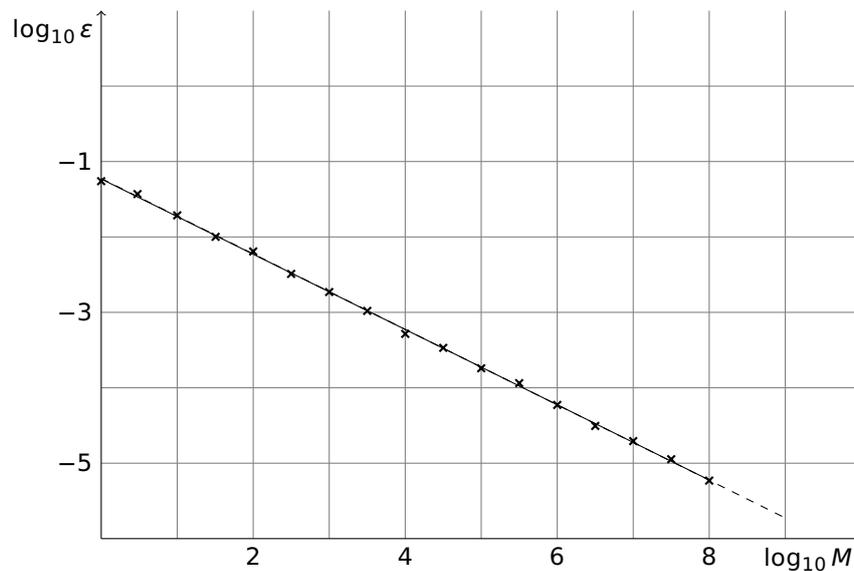


Abbildung 5: Fit an die Daten aus Tabelle 5 (gestrichelte Linie: nach Gleichung 38 erwartete Kurve).

Tabelle 6: Zusammengefasste Ergebnisse der **äquidistanten Versuch-Irrtum-Integration** des Flächeninhaltes des REULEAUX-**Dreiecks** mit der Kantenlänge $r = \frac{1}{2}$ mit Mittelwert $\langle F \rangle$ und Standardabweichung σ aus je $N = 11$ unabhängigen Einzelversuchen.

M_{min}	M_{max}	$\langle F \rangle$	σ	$\langle \log_{10} M \rangle$	$\log_{10} \sigma$
990025	1010025	0,17619456	0,00000456	6,00	-5,34
1737124	1763584	0,17619503	0,00000336	6,24	-5,47
2924100	2958400	0,17619410	0,00000211	6,47	-5,67
4756761	4800481	0,17619362	0,00000148	6,68	-5,83
7507600	7562500	0,176193243	0,000000968	6,88	-6,01
11553201	11621281	0,176193116	0,000000734	7,06	-6,13
17388900	17472400	0,176193001	0,000000559	7,24	-6,25
25674489	25775929	0,176193067	0,000000480	7,41	-6,32
37246609	37368769	0,176192994	0,000000379	7,57	-6,42
53217025	53363025	0,176192887	0,000000213	7,73	-6,67
74995600	75168900	0,176192872	0,000000198	7,88	-6,70
104346225	104550625	0,176192801	0,000000144	8,02	-6,84

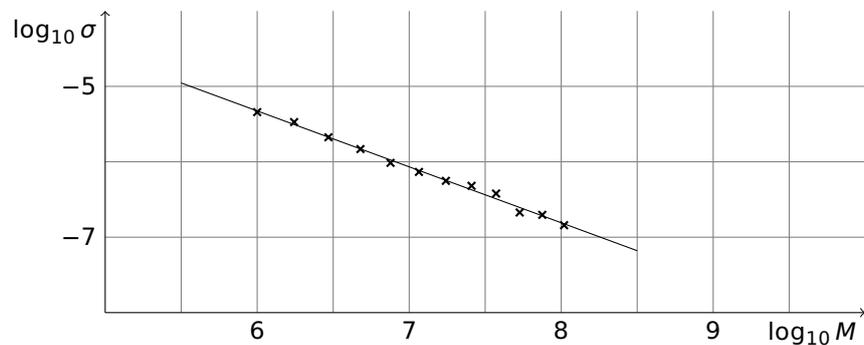


Abbildung 6: Fit an die Daten aus Tabelle 6.

Tabelle 7: Zusammengefasste Ergebnisse der **äquidistant-numerischen Integration** des Flächeninhaltes des REULEAUX-**Dreiecks** mit der Kantenlänge $r = \frac{1}{2}$ mit Mittelwert $\langle F \rangle$ und Standardabweichung σ aus je $N = 11$ unabhängigen Einzelversuchen.

M_{min}	M_{max}	$\langle F \rangle$	σ	$\langle \log_{10} M \rangle$	$\log_{10} \sigma$
995	1005	0,17619411	0,00000138	3,00	-5,86
6824	6834	0,1761928074	0,0000000766	3,83	-7,12
24579	24589	0,1761927420	0,0000000112	4,39	-7,95
67250	67260	0,17619273322	0,00000000247	4,83	-8,61
156625	156635	0,176192731448	0,000000000696	5,19	-9,16
327336	327346	0,176192730982	0,000000000230	5,52	-9,64
632239	632249	0,1761927308375	0,0000000000849	5,80	-10,07
1149473	1149483	0,1761927307879	0,0000000000354	6,06	-10,45
1991580	1991590	0,1761927307655	0,0000000000138	6,30	-10,86
3317166	3317176	0,1761927307596	0,0000000000112	6,52	-10,95
6226964	6226974	0,1761927307554	0,0000000000166	6,79	-10,78
11145451	11145461	0,1761927307522	0,0000000000285	7,05	-10,55
19176309	19176319	0,1761927307274	0,0000000000535	7,28	-10,27
31910475	31910485	0,1761927307717	0,0000000000896	7,50	-10,05
51600482	51600492	0,176192730762	0,000000000154	7,71	-9,81
81385789	81385799	0,176192730713	0,000000000232	7,91	-9,63

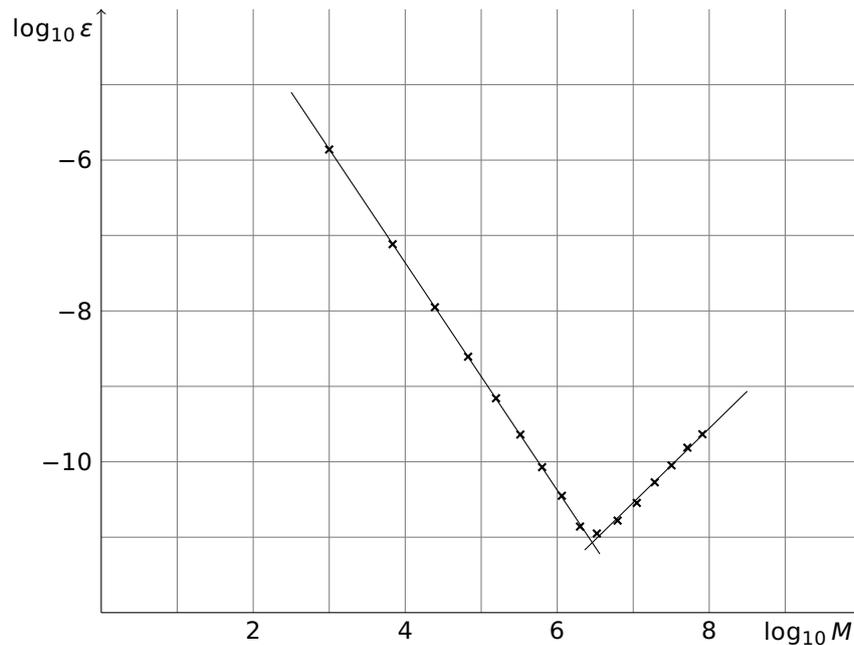


Abbildung 7: Fit an die Daten aus Tabelle 7.

Tabelle 8: Zusammengefasste Ergebnisse der **randomisierten Versuch-Irrtum-Integration** des Volumens des REULEAUX-**Tetraeders** mit der Kantenlänge $r = \sqrt{2}$ mit Mittelwert $\langle F \rangle$ und empirischer Standardabweichung ε aus je $N = 100$ unabhängigen Einzelversuchen.

M	$\langle F \rangle$	ε	$\log_{10} M$	$\log_{10} \varepsilon$
1	1,43	1,53	0,00	0,18
3	1,147	0,862	0,48	-0,06
10	1,139	0,482	1,00	-0,32
32	1,240	0,275	1,51	-0,56
100	1,173	0,147	2,00	-0,84
316	1,2038	0,0861	2,50	-1,07
1000	1,1837	0,0451	3,00	-1,35
3162	1,1954	0,0287	3,50	-1,54
10000	1,1932	0,0137	4,00	-1,86
31623	1,19541	0,00935	4,50	-2,03
100000	1,19322	0,00458	5,00	-2,34
316228	1,19388	0,00269	5,50	-2,57
1000000	1,19394	0,00167	6,00	-2,78
3162278	1,194207	0,000920	6,50	-3,04
10000000	1,194048	0,000400	7,00	-3,40
31622777	1,194005	0,000317	7,50	-3,50
100000000	1,194042	0,000152	8,00	-3,82

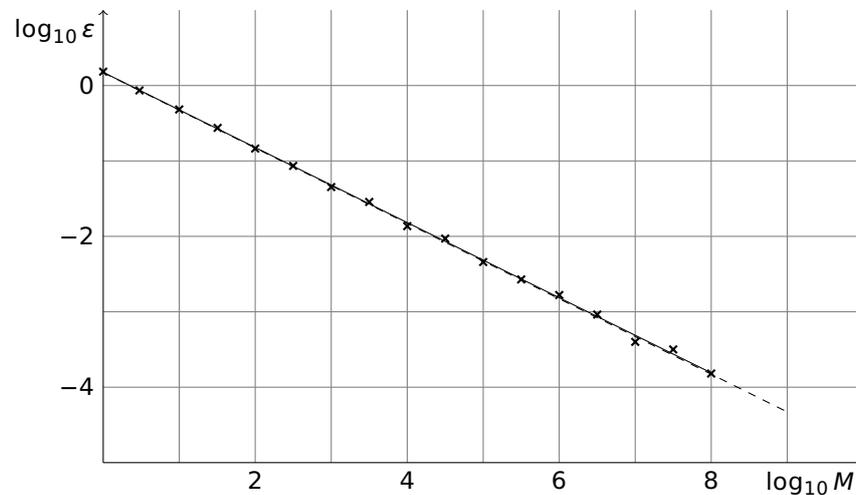


Abbildung 8: Fit an die Daten aus Tabelle 8 (gestrichelte Linie: nach Gleichung 37 erwartete Kurve).

Tabelle 9: Zusammengefasste Ergebnisse der **Monte-Carlo-Integration** des Volumens des REULEAUX-**Tetraeders** mit der Kantenlänge $r = \sqrt{2}$ mit Mittelwert $\langle F \rangle$ und empirischer Standardabweichung ε aus je $N = 100$ unabhängigen Einzelversuchen.

M	$\langle F \rangle$	ε	$\log_{10} M$	$\log_{10} \varepsilon$
1	1,285	0,991	0,00	0,00
3	1,201	0,511	0,48	-0,29
10	1,163	0,321	1,00	-0,49
32	1,197	0,171	1,51	-0,77
100	1,1992	0,0930	2,00	-1,03
316	1,1933	0,0489	2,50	-1,31
1000	1,1920	0,0266	3,00	-1,58
3162	1,1935	0,0149	3,50	-1,83
10000	1,19381	0,00903	4,00	-2,04
31623	1,19455	0,00511	4,50	-2,29
100000	1,19406	0,00305	5,00	-2,52
316228	1,19391	0,00190	5,50	-2,72
1000000	1,194067	0,000915	6,00	-3,04
3162278	1,193991	0,000518	6,50	-3,29
10000000	1,194050	0,000278	7,00	-3,56
31622777	1,194024	0,000180	7,50	-3,75
100000000	1,194036	0,000101	8,00	-4,00

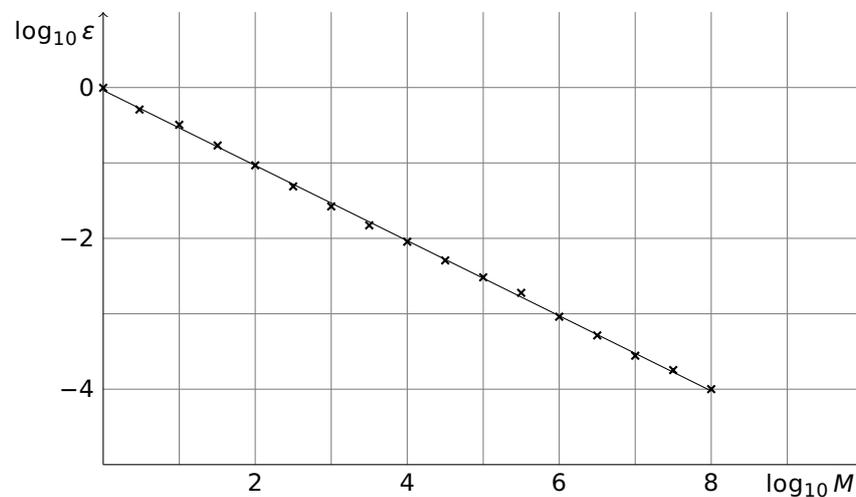


Abbildung 9: Fit an die Daten aus Tabelle 9.

Tabelle 10: Zusammengefasste Ergebnisse der **äquidistanten Versuch-Irrtum-Integration** des Volumens des REULEAUX-**Tetraeders** mit der Kantenlänge $r = \sqrt{2}$ mit Mittelwert $\langle F \rangle$ und Standardabweichung σ aus je $N = 11$ unabhängigen Einzelversuchen.

M_{min}	M_{max}	$\langle F \rangle$	σ	$\langle \log_{10} M \rangle$	$\log_{10} \sigma$
96702579	103161709	1,1940489	0,0000167	8,00	-4,78
122023936	129554216	1,1940349	0,0000138	8,10	-4,86
153990656	162771336	1,1940503	0,0000172	8,20	-4,76
194104539	204336469	1,1940435	0,0000120	8,30	-4,92
245314376	257259456	1,19404843	0,00000977	8,40	-5,01
308915776	322828856	1,19404675	0,00000836	8,50	-5,08
390617891	406869021	1,19404752	0,00000812	8,60	-5,09
491169069	510082399	1,19403914	0,00000666	8,70	-5,18
620650477	642735647	1,19404347	0,00000425	8,80	-5,37
781229961	806954491	1,19404551	0,00000439	8,90	-5,36
985074875	1015075125	1,19404126	0,00000329	9,00	-5,48
1242296875	1277289125	1,19404224	0,00000232	9,10	-5,63
1564936281	1605723211	1,19404360	0,00000264	9,20	-5,58
1971935064	2019487744	1,19404331	0,00000238	9,30	-5,62

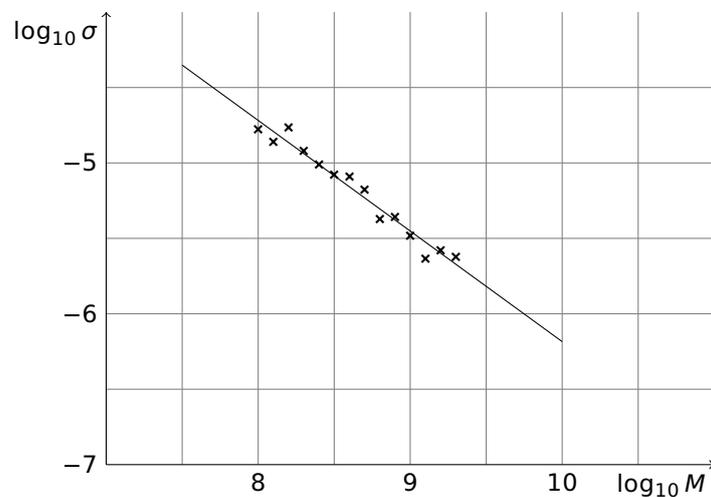


Abbildung 10: Fit an die Daten aus Tabelle 10.

Tabelle 11: Zusammengefasste Ergebnisse der **äquidistant-numerischen Integration** des Volumens des REULEAUX-**Tetraeders** mit der Kantenlänge $r = \sqrt{2}$ mit Mittelwert $\langle F \rangle$ und Standardabweichung σ aus je $N = 11$ unabhängigen Einzelversuchen.

M_{min}	M_{max}	$\langle F \rangle$	σ	$\langle \log_{10} M \rangle$	$\log_{10} \sigma$
990025	1010025	1,194042775	0,000000559	6,00	-6,25
1737124	1763584	1,194042574	0,000000315	6,24	-6,50
2924100	2958400	1,194042516	0,000000180	6,47	-6,74
4756761	4800481	1,194042465	0,000000113	6,68	-6,95
7507600	7562500	1,1940424287	0,0000000712	6,88	-7,15
11553201	11621281	1,1940424065	0,0000000439	7,06	-7,36
17388900	17472400	1,1940423997	0,0000000302	7,24	-7,52
25674489	25775929	1,1940423980	0,0000000201	7,41	-7,70
37246609	37368769	1,1940423933	0,0000000145	7,57	-7,84
53217025	53363025	1,19404238920	0,00000000997	7,73	-8,00
74995600	75168900	1,19404238802	0,00000000761	7,88	-8,12
104346225	104550625	1,19404238629	0,00000000509	8,02	-8,29

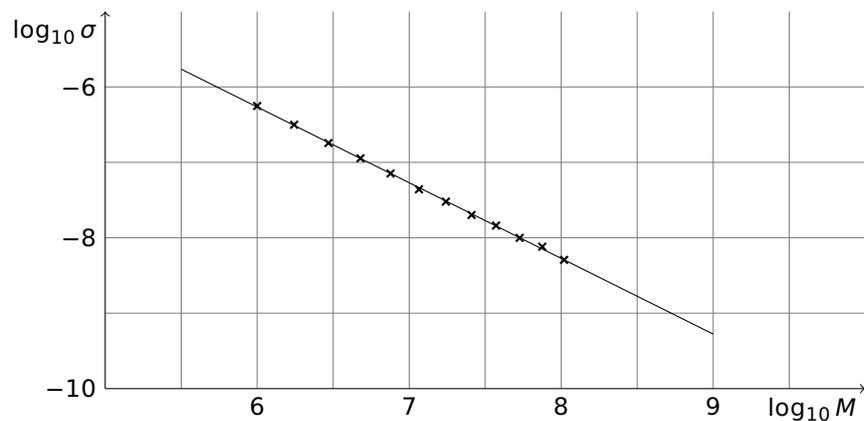


Abbildung 11: Fit an die Daten aus Tabelle 11.

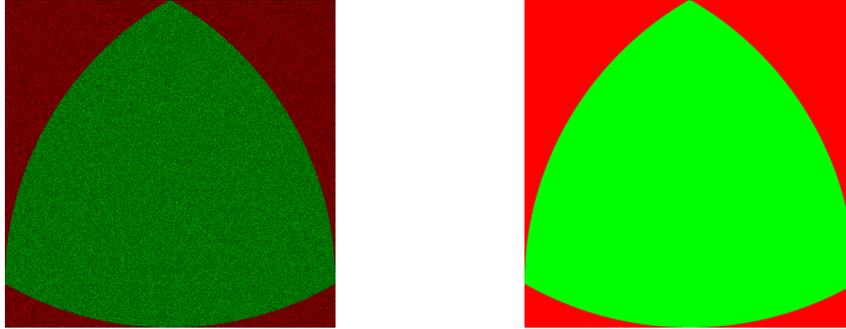


Abbildung 12: Visualisierung der Arbeitsweise der Versuch/Irrtum-Methoden (links randomisiert, rechts numerisch) zur Berechnung des Flächeninhaltes des REULEAUX-Dreiecks (Grünkanal proportional zur Anzahl der getesteten Punkte innerhalb des Dreiecks, Rotkanal proportional zur Anzahl getesteter Punkte außerhalb des Dreiecks); Stichprobenanzahl $M = 2048^2 = 4\,194\,304$.

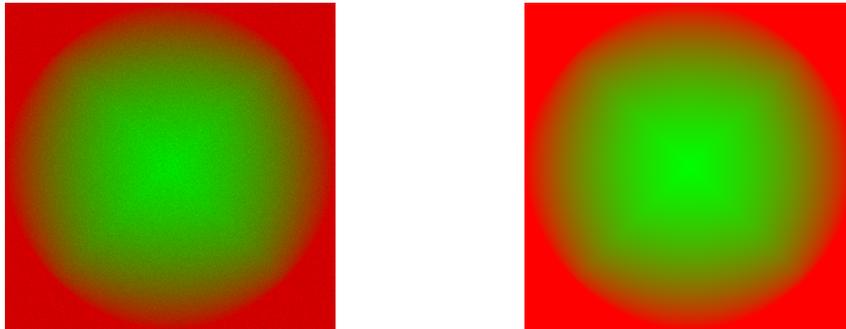


Abbildung 13: Visualisierung der Arbeitsweise der Versuch/Irrtum-Methoden (links randomisiert, rechts numerisch) zur Berechnung des Volumens des REULEAUX-Tetraeders (Grünkanal proportional zur Anzahl der getesteten Punkte innerhalb des Tetraeders, Rotkanal proportional zur Anzahl getesteter Punkt außerhalb des Tetraeders); Projektion in die $z=0$ -Ebene; Stichprobenanzahl $M = 512^3 = 134\,217\,728$.

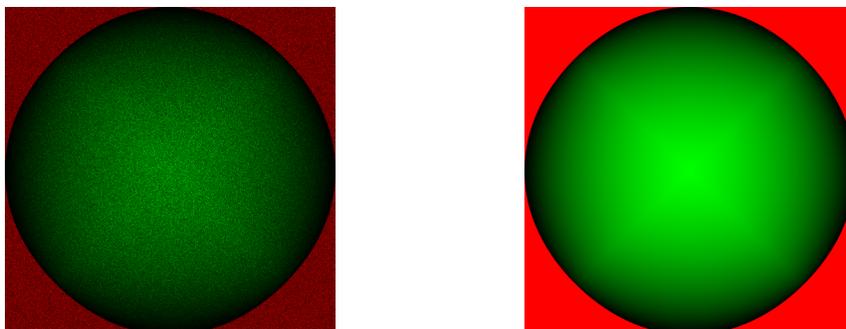


Abbildung 14: Visualisierung der Arbeitsweise der Integrationsmethoden (links randomisiert, rechts numerisch) zur Berechnung des Volumens des REULEAUX-Tetraeders (Grünkanal proportional zum mittleren $\Delta z(x, y)$; Rotkanal proportional zur Anzahl der getesteten x, y für die $\Delta z(x, y) = 0$); Stichprobenanzahl $M = 2048^2 = 4\,194\,304$.

4 Zusammenfassung

4.1 Moleküldynamik

Für die moleküldynamische Simulation eines System von Ar-Atomen mit den in Tabelle 2 (Seite 7) angegebenen Messparametern und -werten wurden die in den Abbildung 1 und Abbildung 2 (Seite 7) gezeigten Paarkorrelationsfunktionen (radiale Verteilungsfunktionen) erhalten. Außerdem wurden die Drücke entsprechend den Zustandsgleichungen des idealen Gases (p_{id} nach Gleichung 16) und des VAN DER WAALS-Gases (p_{re} nach Gleichung 17) ermittelt und in Tabelle 3 (Seite 8) zusammengefasst.

4.2 Monte-Carlo-Verfahren

Der Flächeninhalt eines REULEAUX-Dreiecks mit der Kantenlänge $\frac{1}{2}$ und das Volumen eines REULEAUX-Tetraeders mit der Kantenlänge $\sqrt{2}$ wurden mittels verschiedener Verfahren approximiert und der Zusammenhang zwischen Standardabweichung und Stichprobenanzahl bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

Tabelle 12: Konvergenzrate $\frac{d \log \sigma}{d \log M}$, logarithmische Standardabweichung $\lg \sigma_{M=1,fit}$ bei einer Stichprobe und korrigierte Korrelationskoeffizienten \bar{R}^2 , erhalten durch Kurvenanpassung an den mittels verschiedener Verfahren* bestimmten Flächeninhalt des REULEAUX-Dreiecks mit der Kantenlänge $r = \frac{1}{2}$ und das Volumen des REULEAUX-Tetraeders mit der Kantenlänge $\sqrt{2}$.

Figur	Verfahren*	$\lg \sigma_{M=1,calc}$	$\lg \sigma_{M=1,fit}$	$\frac{d \log \sigma}{d \log M}$	\bar{R}^2	$M_{\sigma=10^{-6}}$
Dreieck	r. V/I	-0,943	$-0,944 \pm 0,013$	$-0,4996 \pm 0,0028$	0,99948	$1,3 \cdot 10^{10}$
Dreieck	r. MC	-1,226	$-1,231 \pm 0,013$	$-0,4989 \pm 0,0028$	0,99948	$3,6 \cdot 10^9$
Dreieck	n. V/I	-	$-0,877 \pm 0,131$	$-0,7413 \pm 0,0182$	0,99264	$8,1 \cdot 10^6$
Dreieck	n. I	-	$-1,332 \pm 0,024$ $-17,43 \pm 0,25$	$-1,5073 \pm 0,0047$ $+0,9843 \pm 0,0341$	0,99991 0,99109	$1,3 \cdot 10^3$
Tetraeder	r. V/I	0,172	$0,175 \pm 0,017$	$-0,4981 \pm 0,0036$	0,99109	$2,4 \cdot 10^{12}$
Tetraeder	r. MC	-	$-0,037 \pm 0,015$	$-0,4983 \pm 0,0031$	0,99912	$9,3 \cdot 10^{11}$
Tetraeder	n. V/I	-	$1,147 \pm 0,359$	$-0,7332 \pm 0,0415$	0,95641	$5,6 \cdot 10^9$
Tetraeder	n. I	-	$-0,245 \pm 0,048$	$-1,0036 \pm 0,0067$	0,99946	$5,4 \cdot 10^5$

*: r. V/I = randomisierte Versuch/Irrtum-Methode, r. MC = Monte-Carlo-Integration, n. V/I = numerisch-äquidistante Versuch/Irrtum-Methode, n. I = numerisch-äquidistante Integration

5 Diskussion

5.1 Moleküldynamik

5.1.1 Energien

Entsprechend den in Tabelle 2 gegebenen Werten ist die kinetische Energie der Teilchen für beide Punkte auf der 130 K-Isotherme gleich, was entsprechend Gleichung 12 zu erwarten war. Die geringe Abweichung der beiden Messwerte liegt in der begrenzten Messzeit und Systemgröße begründet und ließe sich durch verlängerte Messung und/oder größeres System im Mittel weiter verkleinern.

Die potentiellen Energien des Systems sind negativ und zeigen damit eine überwiegende anziehende Wechselwirkung an. Die potentielle Energie ist bei höherer Dichte wesentlich negativer, was mit den bei größerer Dichte stärkeren anziehenden Wechselwirkungen zu erklären ist.

5.1.2 Aggregatzustand

Nach ^[1] liegt die kritische Temperatur von Ar bei $T_c = 150,86 \text{ K}$ und $p_c = 4,898 \text{ MPa}$, sodass sich das System bei 130 K und den gemessenen Drücken unterhalb des kritischen Punktes befindet und eine Unterscheidung zwischen flüssiger und gasförmiger Phase möglich ist.

Die Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ des Systems bei 91 kg m^{-3} weist die für ein Gas zu erwartende Charakteristik ohne Nah- und Fernordnung auf (siehe Abschnitt 2.1.7). Ein Anteil der flüssigen Phase (Zweiphasengebiet) kann aber mangels weiterer Messwerte bei anderen Dichten nicht ausgeschlossen werden.

Für 1110 kg m^{-3} ist aus $g(r)$ eine Nahordnung (keine Fernordnung) zu erkennen, was auf eine Flüssigkeit hindeutet. Außerdem scheint das globale Maximum der Kurve zu etwas geringerer interatomarer Entfernung verschoben (von $3,85 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ auf $3,75 \cdot 10^{-10} \text{ m}$) zu sein, was angesichts der höheren Dichte plausibel ist. Aufgrund der geringen Auflösung von $g(r)$ ($0,10 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ -Intervalle) ist diese Verschiebung jedoch nicht als signifikant anzusehen.

5.1.3 Druck

Für 91 kg m^{-3} ist die Abweichung des experimentellen Drucks ($1,801 \pm 0,113 \text{ MPa}$) vom nach der VAN DER WAALS-Gleichung berechneten (Tabelle 3) mit $(-7,3 \pm 5,8) \%$ gering. Die Abweichung vom Druck des idealen Gases ist größer, da die Teilchendichte bereits so hoch ist, dass die anziehende Wechselwirkung nicht mehr vernachlässigt werden kann; sie ist jedoch verglichen mit anderen bekannten Abweichungen relativ gering, was die Vermutung stützt, dass sich das System bei 91 kg m^{-3} im gasförmigen Zustand befindet.

Etwas ungewöhnlich mutet zunächst der negative experimentelle Druck des Systems bei 1110 kg m^{-3} an. Dieser charakterisiert einen metastabilen Zustand, der häufig in MD-Simulationen zu beobachten ist,^[8] aber auch in den korrespondierenden realen Systemen Zustand auftritt und insbesondere für flüssige H_2O -Systeme vielfach untersucht wurde.^{[9][10]} Das Phänomen führt jedoch dazu, dass der gemessene Druck prinzipiell nicht mit dem nach der VAN DER WAALS-Gleichung berechneten vergleichbar ist.

Aufgrund des hohen VAN DER WAALS-Druckes lässt sich vermuten, dass das System bei dieser Dichte im flüssigen Zustand vorliegt – noch zumal eine Auftragung der VAN DER WAALS-Kurve (Abbildung 15) zeigt, dass sich das System entsprechend der Zustandsgleichung jenseits des Zweiphasengebiets (hier als unphysikalische VAN DER WAALS-Schleife gezeigt) im Gebiet der flüssigen Phase befindet. Da die VAN DER WAALS-Gleichung dieses Gebiet jedoch nicht mehr gut beschreibt, kann sie nicht als eindeutiges Kriterium angesehen werden, sodass sich die Vermutung nicht beweisen lässt.

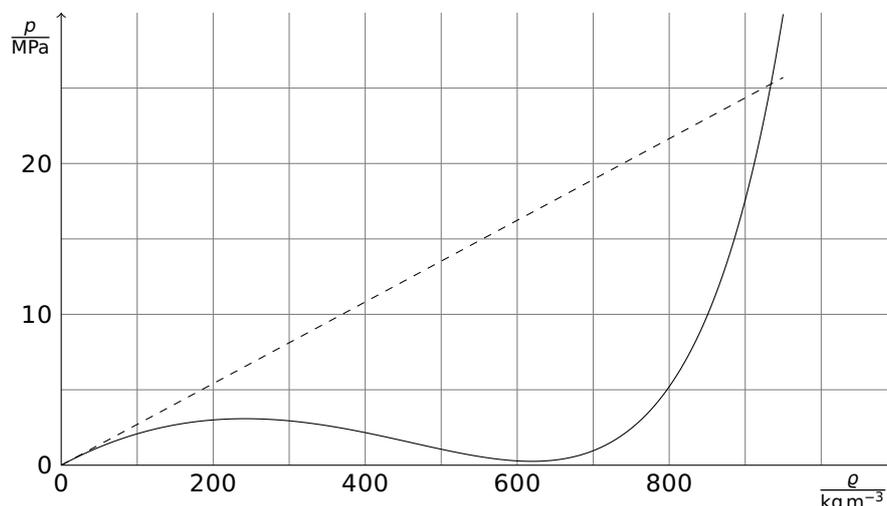


Abbildung 15: Auftragung der 130 K-Isotherme von Ar nach der VAN DER WAALS- (durchgezogen; Parameter nach [3]) und der idealen Gasgleichung (gestrichelt).

5.2 Monte-Carlo-Verfahren

Bei Betrachtung von Tabelle 12 fällt zunächst auf, dass die randomisierten Verfahren innerhalb der Messgenauigkeit eine Konvergenzrate von $\frac{d \log \sigma}{d \log M} = -\frac{1}{2}$ aufweisen, was nach dem zentralen Grenzwertsatz zu erwarten war. Die randomisierten Verfahren unterscheiden sich demzufolge lediglich im Wert von σ für eine gegebene Stichprobenanzahl M . Für den Fall des REULEAUX-Dreiecks beträgt $\Delta \lg \sigma = -0,287$ in Richtung einer Überlegenheit der Monte-Carlo-Integration gegenüber der Versuch-Irrtum-Methode. Dies bedeutet, dass sich eine gegebene Genauigkeit mit der Monte-Carlo-Integration mit einem Viertel der Stichprobenzahl erreichen lässt, die bei Versuch/Irrtum-Integration nötig wäre. Im Fall des Tetraeders ist die Überlegenheit der Monte-Carlo-Methode weniger ausgeprägt: Das Verfahren benötigt hier 37 % der Schritte, jedoch pro Schritt etwa die doppelte Zeit, sodass effektiv nur noch 32 % der Zeit gespart werden.

Auch bei den numerisch-äquidistanten Verfahren erweist sich die Integration gegenüber der Versuch-Irrtum-Methode als überlegen – hier jedoch in einer anderen Dimension: während die Versuch-Irrtum-Methoden mit $\frac{d \log \sigma}{d \log M} = -\frac{3}{4}$ konvergieren, erreichen die Integrationsmethoden $\frac{d \log \sigma}{d \log M} = -\frac{3}{2}$ (Dreieck) beziehungsweise $\frac{d \log \sigma}{d \log M} = -1$ (Tetraeder). Da zusätzlich auch jeweils die $\lg \sigma_{M=1}$ der Integrationsmethoden kleiner sind, liefern sie im Mittel sogar bei jeder möglichen Stichprobenanzahl das bessere Ergebnis.

Bei der numerisch-äquidistanten Integration der Dreiecksfläche (siehe Abbildung 7 auf Seite 18) tritt ein unerwartetes Phänomen auf: Bis zu einer Stichprobenanzahl von etwa $M = 3 \cdot 10^6$ lässt sich eine

Konvergenz feststellen, darüber wird ein Anstieg der Standardabweichung von $\frac{d \log \sigma}{d \log M} = +1$ beobachtet. Hierbei handelt es sich um ein Artefakt, dass durch numerische Auslöschung entsteht. Das Programm verwendet zur Berechnung Gleitkommazahlen mit doppelter Genauigkeit (*double precision float*). Naïve Aufsummation führt mit diesem Verfahren bei einer großen Anzahl an Summanden M dazu, dass die maximale Genauigkeit mit $\log M$ fällt.

Das vorliegende Experiment ist kein sehr charakteristisches für einen Fall, in dem Monte-Carlo-Integration vorteilhaft einzusetzen ist. Einerseits sind in beiden Fällen analytische Lösungen zugänglich, andererseits ist Monte-Carlo-Integration bei Problemen mit geringer Anzahl an Dimensionen anderen approximativen Verfahren typischerweise unterlegen, wie auch in diesem Beispiel zu erkennen ist. Sollte die Beobachtung, dass beim Übergang vom 2- in den 3-dimensionalen Raum die Konvergenzrate der äquidistant-numerischen Integration sinkt, eine Tendenz anzeigen, so ist davon auszugehen, dass äquidistant arbeitende Verfahren bei höherdimensionalen Problemen schnell ihren Vorteil verlieren. Zwar ist $\frac{d \log \sigma}{d \log M}$ vermutlich weiterhin für die numerischen Verfahren besser, jedoch hat dieser Vorteil praktisch keine Bedeutung, wenn $\sigma_{M=1}$ so groß ist, dass der Schnittpunkt bei M liegt, die in der Praxis nicht erreicht werden.

Die (pseudo-)zufällige Natur von Monte-Carlo-Verfahren ist bei Funktionen komplexer Geometrie und hoher Symmetrie von Vorteil, denn insbesondere bei der Versuch/Irrtum-Integration hängt die Standardabweichung neben der Stichprobenzahl nur vom Anteil des Raumes ab, der durch das zu integrierende Objekt ausgefüllt wird. Eine komplexe Geometrie liegt in den vorliegenden Beispiel nicht vor, jedoch ist zu erkennen, wie die numerischen Verfahren unter der Symmetrie der Figuren leiden. Das REULEAUX-Dreieck weist in der gegebenen Lage eine Spiegelachse ($x = \frac{r}{2}$) auf, was die Stichprobenzahl der numerischen Verfahren effektiv halbiert. Beim Tetraeder führen die drei zweizähligen Drehachsen dazu, dass zu jedem getesteten Punkt sieben dazu äquivalente Punkte ebenfalls getestet werden, was die effektive Stichprobenzahl der numerischen Verfahren auf ein Achtel der tatsächlichen verringert. Im vorliegenden Fall ließe sich das Problem zwar durch Veränderung der Lage der Objekte vermeiden, bei höherdimensionalen Objekten sind jedoch oft die Symmetrieelemente nicht bekannt und eine Koordinatentransformation zusätzlich sehr aufwendig, sodass Monte-Carlo-Verfahren bei höherdimensionalen Objekten im Vorteil sind.

Schließlich ist ein großer Vorteil von Monte-Carlo-Verfahren, dass sie leicht zu erweitern sind. So ist es möglich, sie so zu programmieren, dass Stichproben bevorzugt in Bereichen hoher Varianz genommen werden. Dies ermöglicht es, die Varianz gezielt zu verringern, die Konvergenzrate zu erhöhen und die Anzahl der benötigten Schritte zu reduzieren.

6 Literatur

- [1] A. L. Gosman et al: *Thermodynamic Properties of Argon from the Triple Point to 300 K at Pressures to 1000 Atmospheres*, Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand. NSRDS-NBS 27, **1969**. <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Source=1969GOS%2FMCC0R&Units=SI&Mask=7> (abgerufen am 16. Juli 2014, 07:55)
- [2] L. A. Rowley et al: *Monte Carlo grand canonical ensemble calculation in a gas-liquid transition region for 12-6 Argon*. In *J. Comput. Phys.*, 17 (**1975**), Seite 401. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9991\(75\)90042-X](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9991(75)90042-X) (abgerufen am 16. Juli 2014, 07:42)
- [3] R. C. Weast (Ed.): *Handbook of Chemistry and Physics*. Chemical Rubber Co., Cleveland, 53rd edition, **1972**.
- [4] Wilhelm-Ostwald-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie an der Universität Leipzig: Praktikum Physikalische Chemie für Fortgeschrittene. Versuch 2: Computersimulationen, Fassung vom 5. April 2012. https://moodle2.uni-leipzig.de/pluginfile.php/191220/mod_resource/content/0/Vorschriften/Versuchsvorschrift_PCII_V7.pdf (abgerufen am 15. April 2014, 12:11)
- [5] Manuel J. Louwrese, Evert Jan Baerends: *Calculation of pressure in case of periodic boundary conditions*. In *Chemical Physics Letters*, 421 (**2006**), Seite 138. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2006.01.087>
- [6] <http://www.wolframalpha.com/input/?i=integral+sqrt%28r^2-x^2%29+d+x> (abgerufen am 31. Juli 2014, 20:17)
- [7] Eric W. Weisstein: *Reuleaux Tetrahedron*. In *MathWorld – A Wolfram Web Resource*. <http://mathworld.wolfram.com/ReuleauxTetrahedron.html> (abgerufen am 31. Juli 2014, 22:32)
- [8] David Keffer: *The Working Person's Guide to Molecular Dynamics Simulations*. http://karin.fq.uh.cu/qct/Tema_03/03.01.Din%E1mica%20molecular%20con%20potenciales%20cl%E1sicos/MD-working_material.pdf (abgerufen am 1. August 2014, 20:39)
- [9] H. Eugene Stanley et al: *Statistical physics and liquid water at negative pressures*. In *Physica A*, 315 (**2002**), Seite 281. <http://polymer.bu.edu/hes/articles/sbmnsy02.pdf> (abgerufen am 1. August, 20:13)
- [10] Maroo and Chung: *Negative pressure characteristics of an evaporating meniscus at nanoscale*. In *Nanoscale Research Letters* **2011** 6:72. <http://dx.doi.org/10.1186/1556-276X-6-72> (abgerufen am 1. August 2014, 21:47)