

6.8 Monte-Carlo-Simulation

• Lits

• nur Grundidee!

• Motivation:

(i) numerische Methode nötig zur Berechnung von Mittelwerten im kanonischen Ensemble:

$$\langle A \rangle = \sum_{\{i\}} A(i) \frac{e^{-\beta A(i)}}{Z} \quad (6.76)$$

↑
Observable ↑
Index für Mikrozustand

alle Mikrozustände: Anzahl $N_{\text{ges}} \gg \gg \gg 1$

Bsp: $A = V(r^N)$

$$A = \sum_{ij} v_{ij} \cdot \frac{\partial v}{\partial r_{ij}} \dots \text{Viral} \rightarrow \langle A \rangle \text{ in Druckgleichung}$$

$$A = \frac{1}{N} \sum_{ij=1}^N e^{ik \cdot (r_i - r_j)} \rightarrow S(k) = \langle A \rangle$$

⋮

(ii) Mikrozustände $i \rightarrow g(r)$

• Methode: MC-Simulation

Numerische Lösung mathematisch bzw. physikalischer Probleme mit Hilfe von Zufallsereignissen (→ Name!)

Bsp: Approximation von π :



verteile N Punkte zufällig auf \square :

$$\pi \approx 4 \frac{N_k}{N}$$

• Statistische Mechanik: Erzeugung von Mikrozustände?

a) Einfaches Abtasten: („simple sampling“)

• Erzeuge M zufällige Mikrozustände i

$$\rightarrow \langle A \rangle \approx \langle A \rangle_M = \frac{1}{M} \sum_{\{i\}_M} e^{-\beta H(i)} A(i)$$

Problem: Da $M \ll N_{ges}$ werden wahrscheinlichste Zustände wenig erzeugt $\rightarrow \langle A \rangle$ ist ungenau!

b) Abtasten nach Wichtigkeit = Metropolis-Algorithmus
(„importance sampling“)

• Erzeuge Verteilung der M Mikrozustände gemäß Boltz-

mann: $p_i = \frac{e^{-\beta H(i)}}{Z} \rightarrow \langle A \rangle_M = \frac{1}{M} \sum_{\{i\}_M} A(i)$ (6.76)

• Weg:

(i) Erzeuge $\{i\}_M$ über Markov-Prozess = Abfolge von Zuständen

Definiere: w_{ij} ... Wahrscheinlichkeit, daß System von Zustand j in i wechselt

$$\rightarrow \begin{cases} 0 \leq w_{ij} \leq 1 \\ \sum_{i=1}^M w_{ij} = 1 \end{cases} \quad (6.77)$$

... stochastische Matrix

Markov-Prozess: w_{ij} hängt nur vom vorigen Zustand j ab
(kein Gedächtnis an frühere Zustände!)

→ Wahrscheinlichkeit $w_{mi_0}(n)$ für Zustand m nach n Schritten mit Anfangszustand i_0 :

$$w_{mi_0}(n) = \sum_{\{i_1, \dots, i_{n-1}\}} w_{mi_{n-1}} w_{i_{n-1}i_{n-2}} \dots w_{i_1 i_0}$$

Man kann zeigen (unter gewissen Bedingungen):

$$\lim_{n \rightarrow \infty} w_{mi_0}(n) = P_m$$

... „Gleichgewichtszustand unabhängig von Anfangszustand“

$$\rightarrow \boxed{P_m = \sum_j w_{mj} P_j} \quad (6.78)$$

(ii) Wahl von w_{ij} für kanonisches Ensemble $[P_i = \frac{e^{-\beta H(i)}}{Z}]$?

Nehme an:

$$\boxed{\text{„detailliertes Gleichgewicht“:}} \quad (6.79)$$

$$w_{jm} P_m = w_{mj} P_j$$

Übergänge von $m \rightarrow j$ Übergänge von $j \rightarrow m$

$$\rightarrow P_m = \underbrace{\sum_j w_{jm} P_m}_{=1} \stackrel{(6.79)}{=} \sum_j w_{mj} P_j = (6.78) \checkmark$$

$$(6.79) \rightarrow \boxed{\frac{P_j}{P_m} = \frac{w_{jm}}{w_{mj}} = e^{-\beta [H(j) - H(m)]}} \quad (6.80)$$

erfüllt durch:

$$\begin{aligned} w_{ij} &= \frac{1}{M} && \text{für } H(j) > H(i) \\ w_{ij} &= \frac{1}{M} \frac{P_i}{P_j} = \frac{1}{M} e^{-\beta[H(i) - H(j)]} && \text{für } H(j) < H(i) \end{aligned} \quad (5.81)$$

NB: erzeugt wahrscheinlichste Zustände

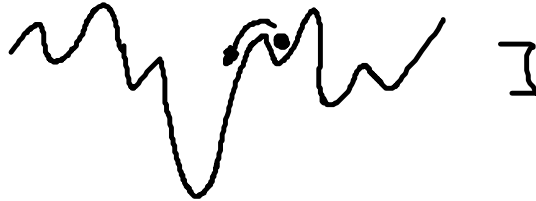
• Simulation:

(i) Starte Zustand j

(ii) wähle neuen Zustand i aus M Möglichkeiten [Faktor $\frac{1}{M}$ in (5.81)]

(iii) $\left\{ \begin{array}{l} \text{akzeptiere } i \text{ falls } H(i) < H(j) \\ \text{"} \quad \quad \quad i \text{ mit Wahrscheinlichkeit } e^{-\beta[H(i) - H(j)]} \\ \quad \quad \quad \text{falls } H(i) > H(j) \end{array} \right.$

[laufe Berg hoch um aus lokalen Minima heraus zu kommen!]



Alternativ: akzeptiere i falls Zufallszahl aus $[0, 1]$
 $\leq e^{-\beta[H(i) - H(j)]}$ ist.

Achtung: $|\langle A \rangle - \langle A \rangle_n| \sim \frac{1}{\sqrt{M}}$ (langsame Konvergenz)

• Kolloide, Flüssigkeiten:

$j \rightarrow i$: Bewege ein zufälliges Flüssigkeits-/Kolloidteilchen

[Schrittweite festgelegt durch die Regel, dass 50% der neuen Zustände akzeptiert werden]

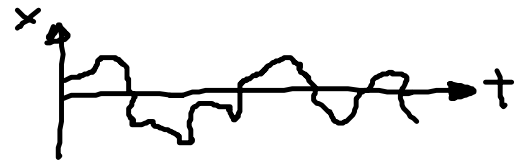
7. Theorie der linearen Antwort & Fluktuations-Dissipationstheorem

- Lit: 1. David Chandler, Introduction to Modern Statistical Mechanics
- 2. Hansen & McDonald
- 3. Originallit: R. Kubo, J. Phys. Soc. Jap. 12, 570 (1957)
- Motivation:

Dynamik eines Systems
nahe am thermischen GG
 Antwort \sim einwirkende Kraft
 $x = \chi F$



Eigenschaften des Systems
im thermischen GG
 $\langle x(0)x(t) \rangle$
 ... Zeitkorrelationsfkt.



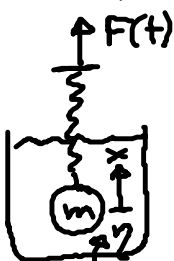
$\langle \dots \rangle$ über viele Realisierungen von $x(t)$ im thermischen GG

NB: Ergodenhypothese

$$\langle x(0)x(t) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T x(t')x(t'+t) dt'$$

- vereinfachte Version der Ableitung der Theorie der I.A.

7.1 Modellsystem: harmonischer Oszillator



viskose Flüssigkeit (Wärmebad)

Newtonsche Grundgleichung:

$$m\ddot{x} + \alpha\dot{x} + m\omega_0^2 x = F(t) \quad (7.1)$$

$\alpha = 6\pi\eta a$.. Reibungskoeffizient

a ... Kugelradius

ω_0 ... Eigenfrequenz

- Behandlung im Komplexen: $x \in \mathbb{C}$
- Lösung von (7.1) für harmonische Kraft:

$$\left. \begin{array}{l} F(t) = F(\omega) e^{-i\omega t} \\ \text{Lsg. Ansatz: } x(t) = x(\omega) e^{-i\omega t} \end{array} \right\} \rightarrow (7.1) \quad \text{mit } \boxed{\frac{\alpha}{m} = 2\gamma}$$

$$\rightarrow m(-\omega^2 - 2\gamma i\omega + \omega_0^2) x(\omega) = F(\omega)$$

$$\boxed{\begin{array}{l} x(\omega) = \chi(\omega) F(\omega) \\ \text{mit } \chi(\omega) = \frac{1}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - 2\gamma i\omega)} \\ \quad = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega) \end{array}} \quad (7.2)$$

... dynamische Suszeptibilität
Antwortfunktion

NB: $[F \dot{x}] = \text{Energie}$