

$$\text{Wh: } \frac{W_{ij}}{W_{ji}} = \frac{P_{eq}(x_j)}{P_{eq}(x_i)}$$

detailed balance

$$W_{ij} = \alpha_{ij} P_{ij}^{acc}$$

$$\text{mit } P_{ij}^{acc} = \begin{cases} 1, & \text{falls } \frac{P_{eq}(x_j)}{P_{eq}(x_i)} \geq 1 \\ \frac{P_{eq}(x_j)}{P_{eq}(x_i)} & \text{sonst} \end{cases}$$

$$\text{mit } \alpha_{ij} = \alpha_{ji}$$

$$\sum_j \alpha_{ij} = 1$$

$$P_{ij}^{acc} = \min\left(1, \frac{P_{eq}(x_j)}{P_{eq}(x_i)}\right)$$

III. 2.5 ; Metropolis - MC für Spinsystem

betrachte nun Ising-System im
kanon. Ensemble (N Gitterplätze)

d.h. $\underline{X} = \{s_1, \dots, s_N\}$

Konfigurationen

$$s_k = \pm 1, k=1, \dots, N$$

$$H = -J \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k} s_k s_l$$

(oder Kurzschreibweise: $H = -J \sum_{k=1}^N \sum_{l \text{ (nächstk. Nachbar)}}$)

$$\frac{P_{eq}(\underline{x}_j)}{P_{eq}(\underline{x}_i)} = e^{-\beta(H(\underline{x}_j) - H(\underline{x}_i))} = e^{-\beta \Delta H}$$

i, j sind jetzt Indizes für Konfigurationen des Gesamtsystems

Metropolis

$$P_{ij}^{acc} = \begin{cases} 1, & \text{falls } \Delta H \leq 0 \\ e^{-\beta \Delta H}, & \text{falls } \Delta H > 0 \end{cases}$$

Konfigurationsänderung mit Energie-Verringerung: diese wird auf jeden Fall akzeptiert!

Konfigurationsänderung mit Energieerhöhung: wird akzeptiert mit Wahrsch. $e^{-\beta \Delta H}$

Praktische Umsetzung:

1) Wähle Anfangskonfiguration für die

N Spins (z.B. alle Spins $S_i = +1$
oder -1)

$$\Rightarrow m = \frac{1}{N} \sum S_i$$

„ferromagnet. Konfiguration“ $m = \pm 1$

Für ~~sehr~~ genügend
lange

Simulationen
(genügend viele MC
Schritte) spielt die
Anfangskonfiguration
keine Rolle!

oder zufällige Anfangskonfiguration

$$m = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N S_i \approx 0$$

2) Wähle einen Spin aus:

2 Möglichkeiten: entweder „alle Spins der Ruhe
nach“

oder zufällige Auswahl, so daß
alle irgendwem draußkommen

3) Ändere die Richtung dieses Spins („Flip“)
testweise

und berechne die Größe

$$\Delta H = H^{\text{neu}} - H^{\text{alt}}$$

d.h. den Energieunterschied
für das Gesamtsystem

4) Metropolis - Entscheidung

- $\Delta H \leq 0$ Akzeptiere den "flip",
d.h. ändere die Gesamtbestandgröße!
- $\Delta H > 0$ Erzeuge Zufallszahl $\xi \in [0, 1]$
gleichförmige
Verteilung!

$$\Rightarrow \text{falls } \xi < e^{-\beta \Delta H}$$

\rightarrow akzeptiere den
"flip"

$$= \text{falls } \xi > e^{-\beta \Delta H}$$

\Rightarrow lehne den "flip" ab

Begründung:

$e^{-\beta \Delta H}$ hat Wert zwischen 0 und 1

$$\text{z.B. } e^{-\beta \Delta H} = 0.8$$

Die Wahrsch. eine Zufallszahl $\xi \leq 0.8$ zu erzeugen, beträgt gerade 80%!

5) Wiederhole Schritt 2)
mit dem nächsten Spin

Bemerkungen

i) Berechnung von Mittelwerten

$$\langle A \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A(x_i)$$

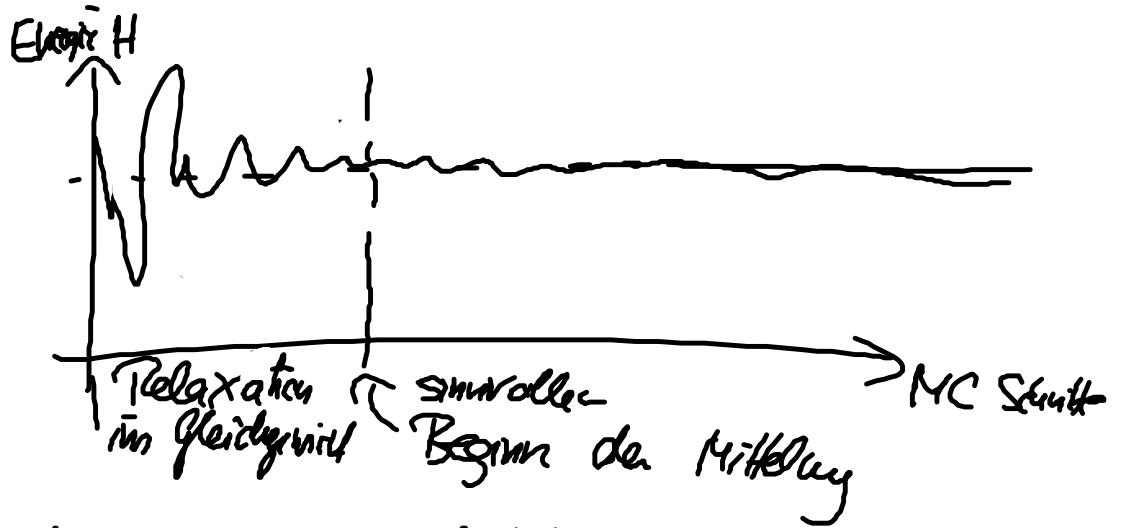
Summe über die MC Schritte, die mittels Metropolis generiert wurden

Dabei müssen wirklich alle Schritte, auch die abgelehnten, mit eingezeichnet werden, da auch diese Konfigurationen ein statistisches Gewicht $\sim e^{-\beta H}$ besitzen

ii) Praktisch beginnt man mit der Mittelung erst nach der sogenannten „Relaxation ins Gleichgewicht“

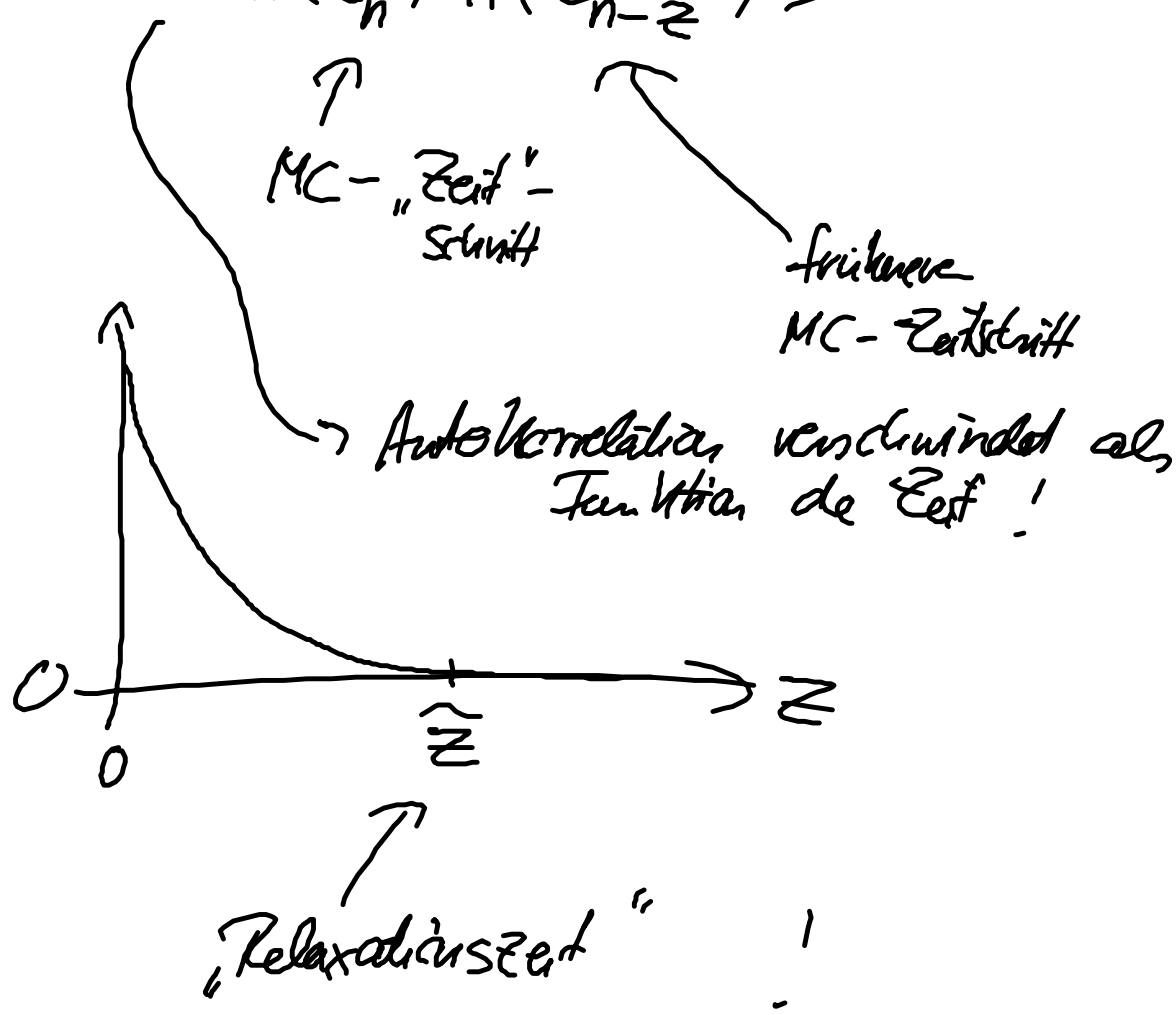
← d.h. dann, wenn das System die „Erinnerung“ an die Anfangskonfiguration verloren hat!

Beispiel:



Alternativ: Autokorrelationsfunktion

Z.B. $\langle H(t_n) H(t_{n-z}) \rangle$



iii) Auch nach Erreichen des

Gleicherwichts bedeutet man

häufig nur jede f -te (z.B. $f=20$)

Konfigurationen in den Mittelwert mit ein

(diese denn aber unabhängig davon, ob der Schritt akzeptiert oder abgelehnt wurde)

→ Vermeidung von Gedächtniseffekt!

III, 2.6 MC für kontinuierliche Systeme (Fluide)

betrachte zunächst einfaches Fluid aus N Kugeln ohne
innere Freiheitsgrade

z.B. Kanon. Ensemble

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \int d\underline{r}_1 \dots \int d\underline{r}_N A(\underline{r}_N) e^{-H^{\text{pot}}(\underline{r}_N)}$$

$$H^{\text{pot}}(\underline{r}_N) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} u(r_{ij})$$

potentielle
Energie

MC Schritt:

→ Auswahl eines Teilchens (zufällig oder der Rest),
zufällige Verschiebung dieses Teilchens.

$$\underline{r}_k \longrightarrow \underline{r}_k' = \underline{r}_k + d \cdot \underline{u}$$

(\underline{u} Verschiebungsvektor)

Verschiebungsvektor:

wird zufällig aus einem kleinen
Verschiebungskubus ΔV gewählt

Weiteres Vorgehen:

Berechne resultierende Unterschied ΔH in der
Gesamtenergie

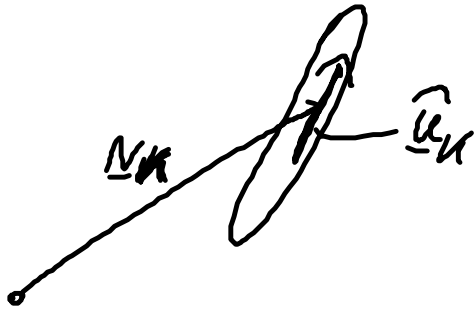
und benutze $P_{ij}^{\text{acc}} = \min(1, e^{-\beta \Delta H})$

Betrachte nun den Fall eines Fluides mit inneren
Freiheitsgraden:

„Moleküle“ mit festen Kern, z.B. längliche Rotations-
Elliipsoiden



→ Charakterisierung des Teilchens z.B. durch
Schwerpunkt-Abposition \underline{r}_k und Orientierungsvektor $\underline{\hat{u}}_k$



⇒ Die Translations Schritte der MC Simulation
müssen durch Rotations Schritte ergänzt werden!

$$\underline{\hat{u}}_k \rightarrow \underline{\hat{u}}_k' = \frac{\underline{u}_k + \gamma \underline{v}}{\|\underline{u}_k + \gamma \underline{v}\|}$$

mit γ : kleine Zahl, die das
Ausmaß der Rotation
definiert

\underline{v} : Zufallsvektor

siehe z.B.,

M. Allen & D. Tildesley

„Computer simulations of simple liquids“

„Einbauen“ in die MC Simulation

Z.B. so, daß jede MC Schritt
entweder eine Translation oder eine
Rotation darstellt

(jeweils mit 50% Wahrsch.)

III. 2.7. MC im großkanonischen Ensemble (Fluide)

Konstant: μ, V, T
 \uparrow
 Chem. Potential

$\Rightarrow N$ fluktuiert!

Warum ist das interessant?

- Systeme im Kontakt zu einem
Teilchenreservoir

z.B. Fluide in Nanokäufen, Nanoporen

typ. Situationen in
Adsorptionsexperimenten!

- Verlegung von (Kondensations-)
Phasenübergang in Fluiden!



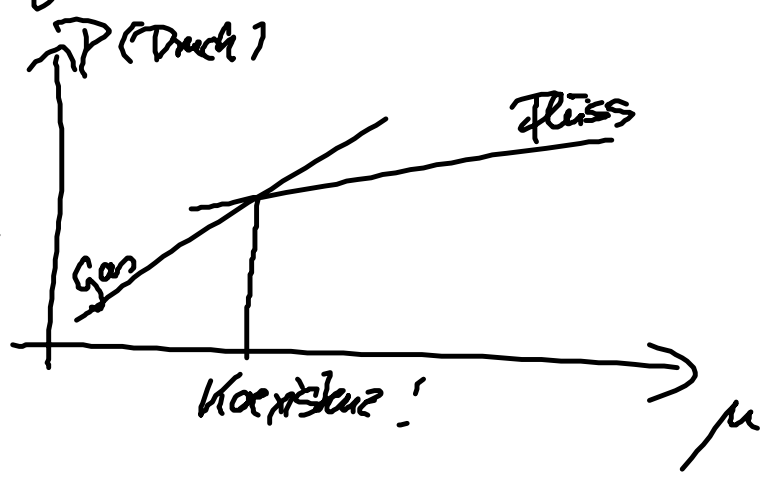
Kanon. MC Simulation für $T < T_c$ ~~Kann~~ ist
üblicherweise problematisch

⇒ System separiert nicht „ordentlich“ in 2
Phasen sondern bleibt in Nichtgleichgewichts-
Zuständen „stuck“!

μVT -Ensemble erlaubt

dagegen eine eindeutige Festlegung
der richtigen Dichte!

z.B. Festlegung
von Koexistenz-
Zustand



TETC