

5.4 Monte-Carlo-Simulation

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

• Energieverteilung der M Mikrozustände gemäß Boltzmann:

$$P_i = \frac{e^{-\beta H(i)}}{Z} \longrightarrow \langle A \rangle_M = \frac{1}{M} \sum_{i \in \Omega_M} A(i) \quad (S.37)$$

• Weg:

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

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

$$\longrightarrow \begin{cases} 0 \leq w_{ij} \leq 1 \\ \sum_{i=1}^M w_{ij} = 1 \end{cases} \quad (S.38)$$

... 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 :

$$w_{mi_0}(n) = \sum_{\{i_1, \dots, i_{n-1}\}} w_{mi_{n-1}} w_{i_{n-1}i_{n-2}} \dots w_{i_2 i_1} w_{i_1 i_0}$$

Man kann zeigen (unter gewissen Bedingungen):

$$\lim_{n \rightarrow \infty} w_{m_0}(n) = P_m$$

... „Gleichgewichtszustand unabhängig von Anfangszustand“

$$\longrightarrow P_m = \sum_j w_{mj} P_j \quad (5.39)$$

... im Gleichgewicht!!!

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

Nehme an: „detailliertes Gleichgewicht“ (detailed balance)

$$w_{jm} P_m = w_{mj} P_j \quad (5.40)$$

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

Reweite von (5.40) \rightarrow

$$P_m = \sum_j \underbrace{w_{jm} P_m}_1 \stackrel{(5.40)}{=} \sum_j w_{mj} P_j = (5.39) \checkmark$$

$$(5.40) \longrightarrow \frac{P_j}{P_m} = \frac{w_{jm}}{w_{mj}} = e^{-\beta [H(j) - H(m)]} \quad (5.41)$$

erfüllt durch:

$$\begin{aligned} w_{ij} &= \frac{1}{M_0} \quad \text{für } H(j) > H(i) \\ w_{ij} &= \frac{1}{M_0} \frac{P_i}{P_j} = \frac{1}{M_0} e^{-\beta [H(i) - H(j)]} \quad \text{für } H(j) < H(i) \end{aligned} \quad (5.42)$$

NB. erzeugt wahrscheinlichste Zustände

• Simulation:

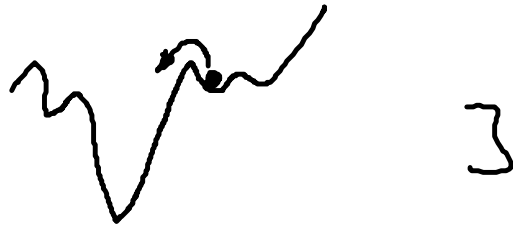
(i) Starte mit Zustand j

(ii) wähle neuen Zustand i aus M_0 Möglichkeiten [Faktor $\frac{1}{M_0}$ in (5.42)]

(iii) { akzeptiere i falls $H(i) < H(j)$

{ " i mit Wahrscheinlichkeit $e^{-\beta [H(i) - H(j)]}$ falls $H(i) > H(j)$

[Laufe Berg hoch um aus lokalen Minimum herauszukommen!]



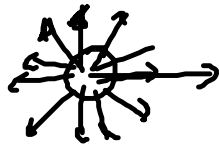
Annahme: akzeptiere i falls Zufallszahl aus $[0, 1]$
 $\leq e^{-\beta[H(i) - H(j)]}$ ist

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

• Kolloide, Flüssigkeiten:

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

Q_{ij}



[Regel: 50% der Schritte sollen durchgeföhrt werden]
= Akzeptanzrate]

6. Reale Gase, Flüssigkeiten und kolloidale Suspensionen

- Motivation: weg von idealen Gasen, hin zu realen Gasen
- System: charakterisiert durch Wechselwirkungspotential der Atome etc.
- Ziel: Berechnung von Zustandsgleichungen, Strukturgrößen, ...



• Methode: Näherungsverfahren

- Lit.:
1. Schwabl
 2. Plischke, Bergersen
 3. Kardar
 4. Hansen/Mc Donald
 5. G. Nägele (Vorlesungsskript)

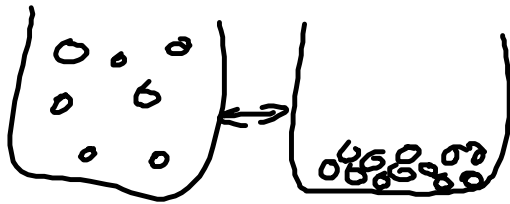
6.1 Die Systeme und ihre Paarpotentiale

- System von N Teilchen: Orte \underline{r}_i , $i = 1, \dots, N$ [nicht mehr q_i]
Abkürzung: $\underline{r}^N = \{r_1, \dots, r_N\}$
Impulse p_i , $i = 1, \dots, N$

- gesamte potentielle Energie:

$$V_N(r_1, \dots, r_N) = V_N(\underline{r}^N)$$

$$= \text{Ww-energie} + \underbrace{\text{äußere Felder}}_{=0, \text{ im Moment}}$$



- Form von V_N :

Annahme: (i) Vernachlässigung von 3-, 4-, ... Teilchen Ww
(ii) sphärische Teilchen

$$\rightarrow V_N(\underline{r}^N) = \frac{1}{2} \sum_{(i,j)=1}^N v(\underbrace{|\underline{r}_i - \underline{r}_j|}_{r_{ij}}) \quad (6.1)$$

$v(r)$... Paarpotential, Zentralkräfte