Wh:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \int d\underline{X} \; A(\underline{X}) e^{-\beta H(\underline{X})}$$

Ensemble-Mittelwert im kanon. Ensemble (NVT)

hoch-dim. Integral!

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{j=1}^{M} A(\underline{X}_j) e^{-\beta H(\underline{X}_j)}}{\sum_{j=1}^{M} e^{-\beta H(\underline{X}_j)}}$$

$\underline{X}_j$: bestimmte mikroskop. Konfiguration ≙ "Stützstelle"

Problem: Der Boltzmann-Faktor ist für sehr viele prinzipiell mögliche Konfiguration verschwindend klein!

Importance-Sampling

$$\langle A \rangle = \sum_{j=1}^{M} \frac{A(\underline{X}_j)}{P(\underline{X}_j)} e^{-\beta H(\underline{X}_j)}$$

$$\sum_{j=1}^{M}{}' \frac{1}{P(\underline{X}_j)} e^{-\beta H(\underline{X}_j)}$$

$\sum'$: Stützstelle werden stochastisch entsprechend der normierten Verteilung $P(\underline{X}_j)$ ausgewählt!

Typischerweise wählt man $P(\underline{X}_j) = \frac{1}{Z} e^{-\beta H(\underline{X}_j)}$!

$$\Rightarrow \boxed{\langle A \rangle = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^{M}{}' A(\underline{X}_j)}$$

Wie führt man Importance Sampling (Auswahl der Stützstelle entsprechend $P(\underline{X})$) ~~führt~~ praktisch durch?

IV.2.3. Markov-Prozesse und "Detailed Balance"

sei $\underline{X}_{t_n}$: Konfiguration (z.B. $\{\underline{r}^N\} = \underline{r}_1, \ldots, \underline{r}_N$)
"Zustand" des Systems
zu einer diskreten Zeit t_n ($n=1,2,\ldots$)

$$\underline{X}_{t_n} \in \{\underline{S}_1, \ldots, \underline{S}_L\}$$

Mögliche Mikrozustände des Systems (sie spannen den Phasenraum auf!)

Betrachte die bedingte Wahrsch. P_B,
dass $\underline{X}_{t_n} = \underline{S}_j$ $\quad (j = 1, \ldots, L)$
falls $\underline{X}_{t_{n-1}} = \underline{S}_i$ $\quad (i = 1, \ldots, L)$

<u>Markov-Prozess</u>:
Diese bedingte Wahrsch. P_B ist <u>unabhängig</u> von früheren Zeiten $t_{n-2}, t_{n-3} \ldots$

$$P_B = P(\underline{X}_{t_n} = \underline{S}_j \mid \underline{X}_{t_{n-1}} = \underline{S}_i)$$

Die damit resultierende Folge von Zustände nennt man Markov-Kette man nennt P_B auch "Übergangswahrscheinlichkeit" W_{ij} von Zustand $\underline{S}_i$ in den Zustand $\underline{S}_j$

Betrachte die gemeinsame Wahrsch.

$$P(\underline{X}_{t_n} = \underline{S}_j \cup \underline{X}_{t_{n-1}} = \underline{S}_i)$$

P ist die Wahrsch., daß $\underline{X}_{t_n} = \underline{S}_j$ und $\underline{X}_{t_{n-1}} = \underline{S}_i$

$$P(\underline{X}_{t_n} = \underline{S}_j \cup \underline{X}_{t_{n-1}} = \underline{S}_i) \quad (*)$$

$$= W_{ij}\, P(\underline{X}_{t_{n-1}} = \underline{S}_i)$$

Wahrsch., daß der Zustand z. Zeit $t_{n-1} = \underline{S}_i$ ist

(Konsistent mit der allgemeinen Definition

$$\text{bedingte Wahrsch} = \frac{\text{gemeinsame Wahrsch.}}{\text{Einzelwahrsch}}$$

)

Folgerung:

$$P(\underline{X}_{t_n} = \underline{S}_j) = \sum_i P(\underline{X}_{t_n} = \underline{S}_j \cup \underline{X}_{t_{n-1}} = \underline{S}_i)$$

$$P(X_{t_n}=S_j) \overset{*}{=} \sum_i W_{ij}\, P(X_{t_{n-1}}=S_i)$$

etwas einfachere Notation:

$$P(S_j, t_n) = \sum_i W_{ij}\, P(S_i, t_{n-1})$$

*'

Anforderung für W_{ij}
die Übergangswahrsch.

$W_{ij} \geq 0$ (da Wahrsch.)

$\sum_j W_{ij} = 1$ "System muß irgendwo hingehen"

Anders ausgedrückt:

Wahrsch. Recht erhalten

denn:

$$\sum_j P(S_j, t_n) \overset{*'}{=} \sum_j \sum_i W_{ij}\, P(S_i, t_{n-1})$$

$$= \sum_i \underbrace{\sum_j W_{ij}}_{\stackrel{!}{=} 1} P(\underline{S}_i, t_{n-1})$$

Erhaltung der Wahrscheinlichkeit!! (Annahme im folgenden: $\sum_i P(\underline{S}_i, t_n) = 1$)

$$= \sum_i P(\underline{S}_i, t_{n-1})$$

Betrachte jetzt die Zeitl. Änderung von $P(\underline{S}_j, t)$

d.h. t ist jetzt kontinuierliche Variable:

$$\boxed{\frac{dP(\underline{S}_j, t)}{dt} = -\sum_i W_{ji} P(\underline{S}_j, t) + \sum_i W_{ij} P(\underline{S}_i, t)}$$

(**) Master-Gleichung

(hier ohne Herleitung. Herleitung wird z.B. in der VL Stat. Phys. II (Nichtgleichgewicht) gezeigt)

Interpretation der rechten Seite von (XX)

1. Term:

Prozesse, die "weg" von $\underline{S}_j$ führen und dadurch $P(\underline{S}_j, t)$ verringern

"Verlust-Term" (W_{ji}: Übergangswahrsch. von Zustand j nach Zustand i)

2. Term: Prozesse, die von anderen Zuständen i "hin" zum Zustand j führen und dadurch die Wahrsch. $P(\underline{S}_j, t)$ erhöhen!

"Gewinn-Term"

Betrachte speziell stationäre Wahrsch.-Verteilung

$$P_{eq}(\underline{S}_j, t) = P_{eq}(\underline{S}_j)$$

$$\Longleftrightarrow \frac{dP_{eq}}{dt} = 0$$

$\Rightarrow$ rechte Seite der Master-Gleichung ist Null

d.h. $\sum_i W_{ji} P(\underline{S}_j;t) = \sum_i W_{ij} P(\underline{S}_i;t)$

Dies ist insbesondere dann erfüllt, falls gilt:

$$\boxed{W_{ji} P_{eq}(\underline{S}_j) = W_{ij} P_{eq}(\underline{S}_i)}$$

Prinzip der "detaillierten Balance"

("detailliertes Gleichgewicht"

"Mikroreversibilität"

strenge Definition des Gleichgewichts

Im Gleichgewicht ist die Zahl der Prozesse, die von Zustand j nach Zustand i führen, genau die gleiche wie die Zahl der umgekehrten Prozesse !!

<u>Bemerkung:</u>

Prinzip der detaillierten Balance ist konsistent mit der Erhaltung der Gesamt-Wahrsch.:

$$W_{ij} P_{eq}(\underline{S}_i) = W_{ji} P_{eq}(\underline{S}_j)$$

$$\Rightarrow \underbrace{\sum_j W_{ij}}_{1} P_{eq}(\underline{S}_i) = \sum_j W_{ji} P_{eq}(\underline{S}_j)$$

$$\Rightarrow P_{eq}(\underline{S}_i) = \sum_j W_{ji} P_{eq}(\underline{S}_j)$$

Das entspricht unserer Gl. (*) im stationären (zeitunabhängigen)

Grenzfall!

IV.2.4. Metropolis-Algorithmus

Erinnerung: Ziel von MC war die Berechnung der Summe

$$\langle A \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^{M}{}' A(\underline{X}_i)$$

mit stochast. Auswahl der Stützstelle / Konfiguration entsprechend der Verteilung

$$P \sim \frac{1}{Z} e^{-\beta H(\underline{X}_i)}$$

Metropolis-Idee

- starte mit einer Konfiguration $\underline{X}_1$ („Anfangs-Konfiguration")
- Wähle die folgenden Konfiguration auf Basis eines Markov-Prozesses aus

d.h. X_{i+1} hängt nur von X_i ab

Konfiguration im "MC-Schritt" $i+1$

$(i = 1, \dots, M)$

- Die Übergangswahrsch. W_{ij} werden so gewählt, dass

$$\lim_{M \to \infty} P = P_{eq}(X_i) = \frac{1}{Z} e^{-\beta H(X_i)}$$

Frage: Wie sehen die W_{ij} aus?

Wir wissen bereits:

Damit P wirkl. in die kanon. Gleichgewichtsverteilung übergeht, muß gelten:

(und damit stationär wird)

<u>detaillierte Balance</u> !

$$W_{ij} P_{eq}(\underline{X}_i) = W_{ji} P_{eq}(\underline{X}_j)$$

(aus der Mastergl.)

Es muß also gelten:

$$\frac{W_{ij}}{W_{ji}} = \frac{P_{eq}(\underline{X}_j)}{P_{eq}(\underline{X}_i)} \quad !$$

z.B. kanon. System: $P_{eq}(\underline{X}_i) = \frac{1}{Z} e^{-\beta H(\underline{X}_i)}$

$$\Rightarrow \frac{W_{ij}}{W_{ji}} = e^{-\beta(H(\underline{X}_j) - H(\underline{X}_i))}$$

$$= e^{-\beta \Delta H} \quad !!$$