Wh:

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

MC: Auswertung dieser multidimensionalen Integrale!

$$\underline{x} = \underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N$$

$$Z = \int d\underline{x}\; e^{-\beta H(\underline{x})}$$

Raumdimension

~~Zahl der~~

Diskretisierung:
$$\int d\underline{x}\; A(\underline{x})\, e^{-\beta H(\underline{x})} \rightarrow (\Delta x)^{fN} \sum_{j=1}^{M} A(\underline{x}_j)\, e^{-\beta H(\underline{x}_j)}$$

simple sampling: Auswertung der Summe mit zufällig gewählten Stützstellen!

aber:
nicht effizient in der statistischen Physik

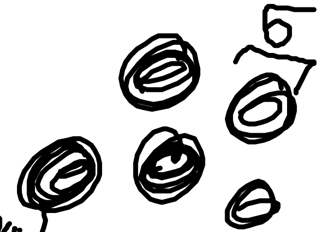
denn: Wahrsch. für das Auftreten einer Konfiguration (z.B. kanonisch)

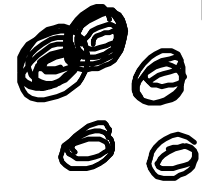
$$\rho(\underline{x}) \sim \frac{1}{Z} e^{-\beta H(\underline{x})}$$

energetisch ungünstige Zustände haben verschwindendes statistisches Gewicht!

$\Rightarrow$ sehr viele Konfigurationen tragen nichts zum Mittelwert bei!

z.B. Harte Kugeln:





$$H(\underline{x}) = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} \sum_{j\neq i} u^{HS}(r_{ij})$$

mit $u^{HS} = \begin{cases}\infty, & r<\sigma \\ 0, & r\geq\sigma\end{cases}$

$$H(\underline{x}) = 0 \quad\Rightarrow e^{-\beta H(\underline{x})} = 1$$

$$H(\underline{x}) = \infty \,! \qquad e^{-\beta H(\underline{x})} = 0$$

Lösungsstrategie:

Wähle Stützstellen (zur Auswertung der Summe) auf Basis ihrer "Wichtigkeit", d.h. auf Basis ihres statistischen Gewichts $\Rightarrow$ <u>importance sampling</u>

<u>Betrachte wieder ein 1-dim. Integral</u>

$$I = \int_0^1 dx\, f(x) = \int_0^1 dx\, \hat{p}(x)\frac{f(x)}{\hat{p}(x)}$$

mit $\hat{p}(x)$ beliebig

Diskretisierung $\approx \frac{1}{M}\sum_{j=1}^{M} \hat{p}(x_j)\frac{f(x_j)}{\hat{p}(x_j)}$ (*)

Die Stützstellen sind hier entweder regulär (auf Gitter) oder zufällig verteilt

Führe eine normierte Verteilungsfunktion der Stützstellen ein

$$(*) \quad p(x_j) = \frac{\tilde{p}(x_j)}{\sum_{j=1}^{M} \tilde{p}(x_j)} = \frac{1}{\tilde{M}} \tilde{p}(x_j)$$

$$\Rightarrow \sum_{j=1}^{M} p(x_j) = 1$$

Zentrale Idee:

ersetze $\sum_{j=1}^{M} \underbrace{p(x_j)}_{\text{„Gewicht"}} A(x_j)$ durch $\sum_{j=1}^{M}{}' A(x_j)$ $\quad (**)$

wobei die Stützstellen entsprechend der normierten Verteilung $p(x)$ ausgewählt werden!

Verwende dies in $(*)$

$$I \approx \frac{1}{M} \sum_{j=1}^{M} \tilde{p}(x_j) \overbrace{\left(\frac{f(x_j)}{\tilde{p}(x_j)}\right)}^{A(x_j)}$$

$$\overset{(*)}{=} \frac{\tilde{M}}{M} \sum_{j=1}^{M} p(x_j) \frac{f(x_j)}{\tilde{p}(x_j)}$$

$$\overset{(**)}{=} \frac{\tilde{M}}{M} \sum_{j=1}^{M}{}' \frac{f(x_j)}{\tilde{p}(x_j)} \overset{(*)}{=} \frac{1}{M} \sum_{j=1}^{M}{}' \frac{f(x_j)}{p(x_j)}$$

Argumentation aus D. Frenkel / B. Smit „Understanding Molecular Simulation"

Anwendung auf Ensemble-Mittelwerte

bisher $\langle A \rangle = \dfrac{\cancel{\frac{1}{M}} \sum\limits_{j=1}^{M} A(\underline{X}_j) e^{-\beta H(\underline{X}_j)}}{\cancel{\frac{1}{M}} \sum\limits_{j=1}^{M} e^{-\beta H(\underline{X}_j)}}$ simple Sampling

$$= \frac{\sum\limits_{j=1}^{M}{}' \dfrac{A(\underline{X}_j)}{P(\underline{X}_j)} e^{-\beta H(\underline{X}_j)}}{\sum\limits_{j=1}^{M}{}' \dfrac{1}{P(\underline{X}_j)} e^{-\beta H(\underline{X}_j)}}$$ Importance Sampling

Wir wählen $P(\underline{X}_j) = \frac{1}{Z} e^{-\beta H(\underline{X}_j)}$

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

$$\sum_{j=1}^{M}{}' = M$$

Frage:

Wie führt man das Importance Sampling praktisch durch?

$\longrightarrow$ Markov-Kette, Metropolis

Markov-Prozesse und Detailed Balance

Sei $\underline{X}_{t_n}$: Zustand (Konfiguration) des Systems zu einer diskreten Zeit t_n

$\underline{X}_{t_n} \in (\underline{S}_1, \ldots, \underline{S}_L)$ Mögliche Zustände des Systems

z.B. N ~~Is~~ Ising-Spins (2 Einstell-Möglichkeiten)

$L = 2^N$

Betrachte die bedingte Wahrsch. P_B, daß $\underline{X}_{t_n} = \underline{S}_j$ falls $\underline{X}_{t_{n-1}} = \underline{S}_i$

Markov-Prozess:

P_B ist unabhängig von den Zustände bei $t_{n-2}, t_{n-3} \ldots$

$\Rightarrow$ Zustand zur Zeit t_n hängt nur vom Zustand bei t_{n-1} ab

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

Eine ~~Die~~ daraus resultierende Folge von Zuständen heißt **Markov-Kette**

man nennt dann P_B auch Übergangswahrsch. W_{ij} vom Zustand S_i in den Zustand S_j

Betrachte gemeinsame Wahrsch., dass $X_{t_{n-1}} = S_i$ und $X_{t_n} = S_j$

$$P(X_{t_n} = S_j \cup X_{t_{n-1}} = S_i)$$

$$= W_{ij} \, \underbrace{P(X_{t_{n-1}} = S_i)}$$

Wahrsch., daß $X_{t_{n-1}} = S_i$

$$P(X_{t_n} = S_j) = \sum_i P(X_{t_n} = S_j \cup X_{t_{n-1}} = S_i)$$

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

Anforderungen für W_{ij}

- $W_{ij} \geq 0$ da W_{ij} Wahrsch.

- $\sum_j W_{ij} = 1$

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

$$= \sum_i \sum_j W_{ij} P(X_{t_{n-1}} = S_i)$$

Forderung! $\overset{!}{=} \sum_i P(X_{t_{n-1}} = S_i)$

denn: Wahrscheinlichkeiten müssen erhalten bleiben!

das kann offensichtlich nur gehen, falls $\sum_j W_{ij} = 1$

einfache Notation

$$P(X_{t_n} = S_j) \Rightarrow P(S_j, t_n)$$

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

Zeitliche Änderung der Wahrscheinlichkeit
$P(\underline{S}_j, t_n)$: Betrachte t als kontinuierliche Variable

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

Master-Gleichung (in diskreter Form)

rechte Seite:

- enthält Prozesse, die weg von $\underline{S}_j$ führen und dadurch $P(\underline{S}_j)$ verringern
- sowie Prozesse, die hin zu $\underline{S}_j$ führen (ausgehend von Anfangszuständen $\underline{S}_i$

~~Für~~ Für stationäre Prozesse gilt $\frac{dP(\underline{S}_j, t)}{dt} = 0$

$$\Rightarrow \sum_i W_{ji} P(\underline{S}_j) - \sum_i W_{ij} P(\underline{S}_i)$$

Für echtes thermisches Gleichgewicht gilt darüber hinaus

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

detailed balance
(detailliertes Gleichgewicht)

<u>In Worten:</u>

Die Zahl der Prozesse, die von Zustand j zu Zustand i führen, ist im Gleichgewicht genau gleich der Zahl der Prozesse, die von i nach j führen!

<u>Folgerung</u>

Prinzip des detaillierten Gleichgewichts ist ~~kes~~ konsistent mit Relation (*)'

$$\sum_j W_{ji} P^{eq}(S_j) = \sum_j W_{ij} P^{eq}(S_i)$$

$$= \left(\sum_j W_{ij}\right) P^{eq}(S_i)$$

$$= P^{eq}(S_i)$$

Das entspricht (*)' für den Fall, daß man bereits im Gleichgewicht ist