Importance Sampling:

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

$j = 1, \ldots, M$

$\underline{X}_j$: mögliche Konfiguration

„Stützstellen" des Integrals bzw. die „dazugehörige Konfiguration $\underline{X}_j$ werden ausgewählt entsprechend der relevanten statist. Verteilung

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

Markov-Prozesse

Zustand $\underline{S}_j$ zur Zeit t_n hängt nur von Zustand $\underline{S}_i$ bei t_{n-1} ab!

„kein Gedächtnis"

Gemeinsame Wahrsch., daß das System bei t_n im Zustand $\underline{S}_j$ und bei t_{n-1} im Zustand $\underline{S}_i$

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

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

Übergangswahrsch. Wahrsch., daß $\underline{X}_{t_{n-1}} = \underline{S}_i$

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

einfache Notation: $$\boxed{P(\underline{S}_j, t_n) = \sum_i W_{ij} \, P(\underline{S}_i, t_{n-1})} \quad (*)$$

mit $W_{ij} \geq 0$

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

Folgerung aus (*)

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

Erhaltung der Wahrsch.!

Zeitliche Änderung der Wahrscheinlichkeit

(betrachte dazu t als kontinuierliche Variable)

$$\frac{d P(\underline{S}_j,t)}{dt} = -\sum_i W_{ji} P(\underline{S}_j,t)$$

Prozesse, die weg von $\underline{S}_j$ führen

$\Rightarrow$ diese verringern $P(\underline{S}_j,t)$

$\Rightarrow$ Minuszeichen

(**)

Master-Gleichung

$$+ \sum_i W_{ij} P(\underline{S}_i,t)$$

Prozesse, die hin zu $\underline{S}_j$ führen und dadurch $P(\underline{S}_j)$ erhöhen!

Beachte:

Speziell für stationäre (= zeitunabhängig) Wahrscheinlichkeitsverteilungen gilt:

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

(„equilibrium"

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

Kombiniere diese Forderung (Statistisches System im Gleichgewicht!) mit der Mastergleichung!

Man sieht: Die Forderung ist in jedem Fall erfüllt falls gilt:

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

„Prinzip der detaillierten Balance" (detailed balance)

<u>In Worten</u>:

Im Gleichgewicht ist die Zahl der Prozesse, die von Zustand $\underline{S}_j$ zu Zustand $\underline{S}_i$ führen, gleich der Zahl der Prozesse in die gegenläufige Richtung!

<u>Bemerkung</u>:

Prinzip der detaillierten Balance ist konsistent mit der zuvor aufgestellten Gleichung (*)

$$(*) \quad P(\underline{S}_j, t_n) = \sum_i W_{ij}\, P(\underline{S}_i, t_{n-1})$$

Zur Erinnerung

Detailed balance:

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

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

beachte: $\sum_i W_{ji} = 1$!

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

Entspricht gerade der Gleichung (*) im stationären Fall $\left(\begin{array}{l} P(\underline{S}_j, t_n) = P_{eq}(\underline{S}_j) \\ P(\underline{S}_i, t_{n-1}) = P_{eq}(\underline{S}_i) \end{array} \right)$

III, 2.4. Der Metropolis Algorithmus

Erinnerung: Ziel war die Berechnung des Ensemblemittelwerts (z.B. kanonisch)

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

Importance Sampling

Zufällige Auswahl von Konfigurationen entsprechend der Verteilung $P_{eq}(\underline{X}_i) \sim e^{-\beta H(\underline{X}_i)}$

Metropolis' Idee

- Starte mit Konfiguration $\underline{X}_1$ ("Anfangskonfiguration")
- Wähle die folgende Konfigurationen auf Basis eines Markov-Prozesses, d.h. $\underline{X}_{i+1}$ hängt nur von $\underline{X}_i$ ab!

- Die Übergangswahrscheinlichkeiten W_{ij} (im Rahmen des Markov-Prozesses) werden so gewählt, daß

$$\lim_{M\to\infty} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Wahrsch., die in der Markov-Prozess} \\ \text{bzw. die Monte-Carlo einfängt!}}}{P} = P_{eq}(\underline{X}_i) = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{kanonischer Fall}}}{\frac{1}{Z} e^{-\beta H(\underline{X}_i)}}$$

Frage: Wie sehen die W_{ij} aus?

Wir wissen bereits:

Damit P wirklich stationär ist, ist folgende Bedingung hinreichend:

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

detailed balance

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

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

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

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

Bemerkungen:

- Offensichtlich ist hier nur das <u>Verhältnis</u> der Boltzmannfaktoren wichtig!

  $\Longrightarrow$ Zustandssumme kürzen sich heraus!

<u>Frage</u>: Wie sehen die Übergangswahrsch. W_{ij} selber aus?

(Detailed-balance-condition legt nur den Bruch W_{ij}/W_{ji} eindeutig fest!)

$\Longrightarrow$ Es gibt verschiedene Möglichkeiten!

Allgemeiner Ansatz: $$W_{ij} = \alpha_{ij} P_{ij}^{acc}$$ — „acceptance"

α_{ij}: Wahrscheinlichkeit für den Schritt $\gamma_i \to \gamma_j$

(Die Matrix $\underline{\alpha}$ nennt man engl. „underlying matrix")

P_{ij}^{acc}: Akzeptanz-wahrsch. für den Schritt $\gamma_i \to \gamma_j$

„Metropolis - Lösung":

$$W_{ij} = \begin{cases} \alpha_{ij} \cdot 1 & , \text{falls } \frac{P_{eq}(\underline{x}_j)}{P_{eq}(\underline{x}_i)} \geq 1 \text{ und } i \neq j \\ \alpha_{ij} \cdot \frac{P_{eq}(\underline{x}_j)}{P_{eq}(\underline{x}_i)} & , \text{falls } \frac{P_{eq}(\underline{x}_j)}{P_{eq}(\underline{x}_i)} < 1 \text{ und } i \neq j \end{cases}$$

$$\Longleftrightarrow P_{ij}^{acc} = \begin{cases} 1 & , \text{falls } P_{eq}(\underline{x}_j) \geq P_{eq}(\underline{x}_i) \\ \frac{P_{eq}(\underline{x}_j)}{P_{eq}(\underline{x}_i)} & , \text{sonst} \end{cases}$$

Beispiel kanon. Verteilung:

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

$$\Rightarrow \text{Bruch} = \begin{cases} > 1 & , \text{falls } H(\underline{x}_i) < H(\underline{x}_j) \\ = 1 & , \text{falls } H(\underline{x}_i) = H(\underline{x}_j) \\ < 1 & , \text{falls } H(\underline{x}_i) > H(\underline{x}_j) \end{cases}$$

Beachte: Die Festlegung von P_{ij}^{acc} nach Metropolis lässt sich wie folgt zusammenfassen.

$$P_{ij}^{acc} = \min\left(1, \frac{P_{eq}(\underline{x}_j)}{P_{eq}(\underline{x}_i)}\right)$$

<u>Anforderungen an die α_{ij}</u>

(Elemente der „underlying matrix")

- $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ symmetrisch
- $\sum_j \alpha_{ij} = 1$

<u>praktisch wählt man typische weise</u> $\alpha_{ij} \approx 0.5$

Zeige nun, daß die Metropolis-Lösung tatsächlich die Bedingungen $W_{ij} P_{eq}(\underline{x}_i) = W_{ji} P_{eq}(\underline{x}_j)$ „detailed balance"

und $\sum_i W_{ji} = 1$ Wahrscheinlichkeits-erhaltung!

betrachte getrennt die Fälle

$$P_{eq}(\underline{x}_i) \left\{ \begin{matrix} = \\ < \\ > \end{matrix} \right\} P_{eq}(\underline{x}_j)$$

a) sei $P_{eq}(\underline{X}_i) = P_{eq}(\underline{X}_j)$ d.h. $H(\underline{X}_i) = H(\underline{X}_j)$

$$\xrightarrow[\text{nach Metropolis}]{} W_{ij} = \alpha_{ij} = \alpha_{ji} = W_{ji}$$

$$\Longrightarrow \sum_i W_{ji} = \sum_i \alpha_{ji} = 1 \quad ✓✓$$

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

b) sei $P_{eq}(\underline{X}_j) < P_{eq}(\underline{X}_i)$

$$\xrightarrow[\text{nach Metropolis}]{} W_{ij} = \alpha_{ij} \frac{P_{eq}(\underline{X}_j)}{P_{eq}(\underline{X}_i)}$$

und $W_{ji} = \alpha_{ji}$

d.h. $P_{ji}^{acc} = 1$, da $P_{eq}(\underline{X}_i) \overset{!}{>} P_{eq}(\underline{X}_j)$!

$$\Longrightarrow \sum_i W_{ji} = \sum_i \alpha_{ji} = 1 \quad ✓✓$$

$$\frac{W_{ij}}{W_{ji}} = \frac{\alpha_{ij} \frac{P_{eq}(\underline{X}_i)}{P_{eq}(\underline{X}_j)}}{\alpha_{ji}} \underset{\alpha_{ij} = \alpha_{ji}}{\overset{\uparrow}{=}} \frac{P_{eq}(\underline{X}_i)}{P_{eq}(\underline{X}_j)}$$

detailed balance!

c) $P_{eq}(\underline{x}_j) > P_{eq}(\underline{x}_i)$

$$\xRightarrow{\text{Metropolis}} \quad W_{ij} = \alpha_{ij} \quad (\text{d.h. } P_{ij}^{acc} = 1)$$

$$W_{ji} = \alpha_{ji} \underbrace{\frac{P_{eq}(x_i)}{P_{eq}(x_j)}}_{<1}$$

erfüllt genauso die Gleichgewichts-bedingungen wie Fall b) !