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 dazugehörigen 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 <u>nur</u> 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 $\underline{S}_i$

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

$$= \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Übergangswahrsch.}}}{W_{ij}} \; P(\underline{X}_{t_{n-1}} = \underline{S}_i)$$

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

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

einfachere 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 (*)

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

Erhaltung der Wahrsch.!

Zeitliche Änderung der Wahrscheinlichkeit

(betrachte dazu t als kontinuierliche Variable)

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

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 ~~$\underline{S}_j$~~ $P(\underline{S}_j)$ erhöhen!

Beachte:

Speziell für stationäre (zeitunabhängige) 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 (stationäres 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)

In Worten:

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

Bemerkung:

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

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

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

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

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

Wahrsch., die in der Markov-Prozess bzw. die Markov-K. einstellt!

kanonischer Fall

Frage: Wie sehen die W_{ij} aus?

Wir wissen bereits:

Damit P wirklich stationär ist, ist folgende Bedingung hinreichend:

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

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 kürzt sich heraus!

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

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

$\Longrightarrow$ Es gibt verschiedene <u>Möglichkeiten</u>!

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":

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

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

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 typischerweise</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 $\sum_i W_{ji} = 1$ Wahrscheinlichkeitserhaltung!

Betrachte getrennt die Fälle

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

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

$$\underset{\text{nach Metropolis}}{\Longrightarrow} \quad W_{ij} = \alpha_{ij} = \alpha_{ji} = W_{ji}$$

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

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

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

$$\underset{\text{nach Metropolis}}{\Longrightarrow} \quad W_{ij} = \alpha_{ij} \frac{P_{eq}(\underline{x}_j)}{P_{eq}(\underline{x}_i)}$$

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

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

$$\Rightarrow \sum_i W_{ji} = \sum_i \alpha_{ji} = 1 \qquad ✓✓$$

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

detailed balance!

c) $P_{eq}(x_j) > P_{eq}(x_i)$

$\xRightarrow{\text{Metropolis}}$ $w_{ij} = \alpha_{ij}$ (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-
bedingung wie Fall b) !