

Wh:
$$\frac{W_{ij}}{W_{ji}} = \frac{P_{eq}(x_j)}{P_{eq}(x_i)}$$

detailed balance

$$W_{ij} = \alpha_{ij} P_{ij}^{acc}$$

mit
$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$$

$$\sum_j \alpha_{ij} = 1$$

$$\text{mit } P_{ij}^{acc} = \begin{cases} 1, & \text{falls } \frac{P_{eq}(x_j)}{P_{eq}(x_i)} \geq 1 \\ \frac{P_{eq}(x_j)}{P_{eq}(x_i)}, & \text{sonst} \end{cases}$$

$$P_{ij}^{acc} = \min\left(1, \frac{P_{eq}(x_j)}{P_{eq}(x_i)}\right)$$

III. 2.5 ; Metropolis's - MC für Spinsystem

betrachte nun Ising-System im
kanon. Ensemble (N Gitterplätze)

d.h. $\underline{X} = \{s_1, \dots, s_N\}$ Konfigurationen

$$s_k = \pm 1, k=1, \dots, N$$

$$H = -J \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k} s_k s_l$$

(oder Kurzschreibweise: $H = -J \sum_{k=1}^N \sum_{l \text{ (nächst Nachbar)}}$ $s_k s_l$)

$$\frac{P_{eq}(X_j)}{P_{eq}(X_i)} = e^{-\beta(H(X_j) - H(X_i))} = e^{-\beta \Delta H}$$

i, j sind jetzt Indizes für Konfigurationen des Gesamtsystems

Metropolis

$$P_{ij}^{acc} = \begin{cases} 1, & \text{falls } \Delta H \leq 0 \\ e^{-\beta \Delta H}, & \text{falls } \Delta H > 0 \end{cases}$$

Konfigurationsänderung mit Energie-Verringern: diese wird auf jeden Fall akzeptiert!

Konfigurationsänderung mit Energieerhöhung: wird akzeptiert mit Wahrsch. $e^{-\beta \Delta H}$

Praktische Umsetzung:

1) Wähle Anfangskonfiguration für die

N Spins (z.B. alle Spins $S_i = +1$
oder -1)

$$\Rightarrow m = \frac{1}{N} \sum S_i$$

"ferromagnet. Konfiguration" / $m \approx \pm 1$

Fein ~~oder~~ ^{genügend} lange

Simulationen
(genügend viele MC
Schritte) spielt die
Anfangskonfiguration
keine Rolle!

oder zufällige Anfangskonfiguration

$$m = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N S_i \approx 0$$

2) Wähle einen Spin aus:

2 Möglichkeiten: entweder „alle Spins der Ruhe
nach“

oder zufällige Auswahl, so daß
alle ~~gleich~~ ^{gleich} ~~dran~~ ^{dran} kommen

3) Ändere die Richtung eines Spins („Flip“)
testweise

und berechne die Größe

$$\Delta H = H^{\text{neu}} - H^{\text{alt}}$$

d.h. den Energieunterschied
für das Gesamtsystem

4) Metropolis - Entscheidung

- $\Delta H \leq 0$ Akzeptiere den „flip“,
d.h. ändere die Grenzflächenspannung!
- $\Delta H > 0$ Erzeuge Zufallszahl $\xi \in [0,1]$
gleichförmige
Verteilung!

→ falls $\xi < e^{-\beta \Delta H}$

→ akzeptiere den
„flip“

– falls $\xi > e^{-\beta \Delta H}$

⇒ lehne den „flip“ ab

Begründung:

$e^{-\beta \Delta H}$ hat Wert zwischen 0 und 1

z.B. $e^{-\beta \Delta H} = 0.8$

Die Wahrsch. eine Zufallszahl $\xi \leq 0.8$ zu erzeugen, beträgt gerade 80%!

↳ Wiederhole Schritt 2)
mit dem nächsten Spin

Bemerkungen

i) Berechnung von Mittelwerten

$$\langle A \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A(x_i)$$

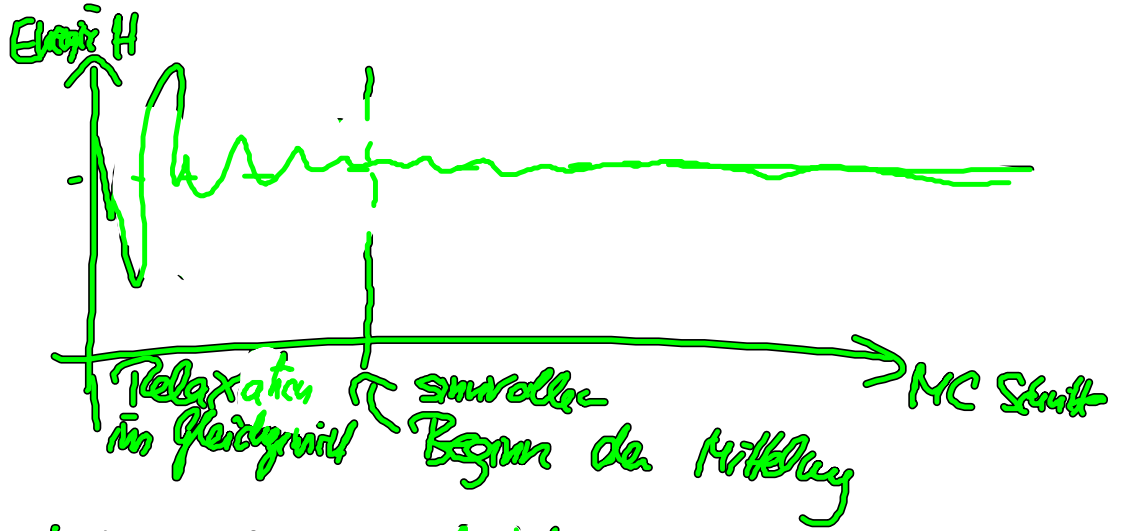
Summe über die MC Schritte, die
mittels Metropolis gemittelt werden

Dabei müssen wirklich alle Schritte, auch die
abgelehnten, mit eingelesen werden, da auch
diese Konfigurationen ein statistisches Gewicht
 $\sim e^{-\beta H}$ besitzen

ii) Praktisch beginnt man mit der
Mittelung erst nach der
sogenannten „Relaxation ins Gleichgewicht“

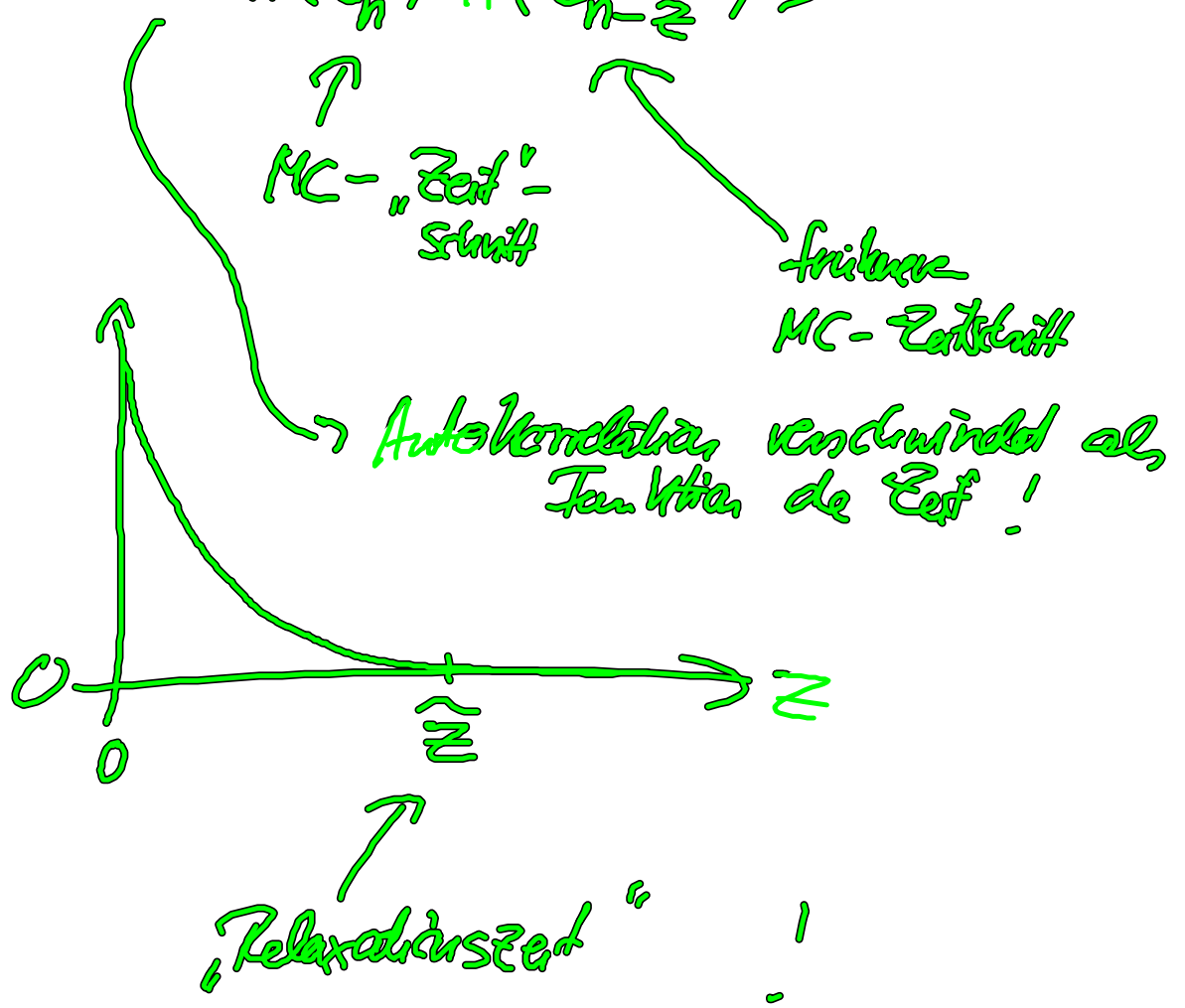
← d.h. dann, wenn das System die „Erinnerung“
an die Anfangskonfiguration verloren hat!

Beispiel:



Alternativ: Autokorrelationsfunktion

z.B. $\langle H(t_n) H(t_{n-z}) \rangle$



iii) Auch nach Erreichen des

Gleichwichts bedeutet man

häufig nur jede f -te (z.B. $f=20$)

Konfigurationen in den Mittelwert mit ein

(dieser denn aber unabhängig davon, ob der Schritt akzeptiert oder abgelehnt wurde!

→ Vermeidung von Gedächtniseffekt!

III. 2. 6 MC für kontinuierliche Systeme (Fluide)

betrachte zunächst einfaches Fluid aus N Kugeln ohne
innere Freiheitsgrade

z.B. Van-der-Waals Ensemble

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \int_{\underline{r}_1} \dots \int_{\underline{r}_N} A(\underline{r}) e^{-\beta H^{\text{pot}}(\underline{r})}$$

$$H^{\text{pot}}(\underline{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} u(r_{ij})$$

potentielle
Energie

MC Schritt:

→ Auswahl eines Teilchens (zufällig oder der Partikel),
zufällige Verschiebung dieses Teilchens.

$$\underline{r}_k \rightarrow \underline{r}_k' = \underline{r}_k + \delta \underline{\bar{r}} \quad \underline{\bar{r}} \text{ Verschiebungsvektor}$$

Verschiebungsvektor:

wird zufällig aus einem kleinen
Verschiebungskubus ΔV gewählt

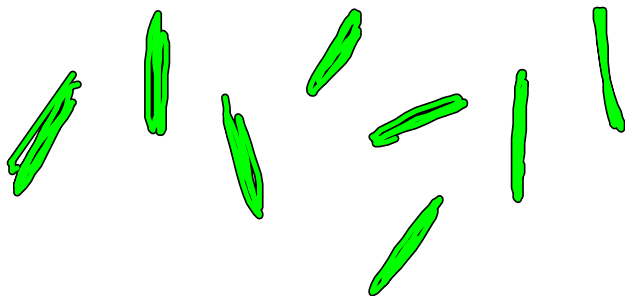
Weiters Vorgehen:

Berechne resultierende Unterschied ΔH in der
Gesamtenergie

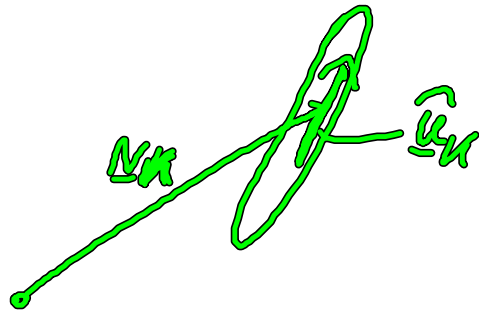
und benutze $P_{ij}^{\text{acc}} = \min(1, e^{-\beta \Delta H})$

Betrachte nun den Fall eines Fluids mit inneren
Freiheitsgraden:

„Moleküle“ mit festen Form, z.B. längliche Rotations-
Ellipsoiden



→ Charakterisierung des Teilchens z.B. durch
Schwerpunktsweg \underline{u}_k und Orientierungswinkel \hat{u}_k



⇒ Die Translations Schritte der MC Simulation
müssen durch Rotations Schritte ergänzt werden!

$$\hat{u}_k \rightarrow \hat{u}_k' = \frac{\underline{u}_k + \gamma \underline{v}}{\|\underline{u}_k + \gamma \underline{v}\|}$$

mit γ : kleine Zahl, die das
Ausmaß der Rotation
definiert

\underline{v} : Zufallsvektor

siehe z.B.

M. Allen & D. Tildesley
„Computer simulations of simple liquids“

„Einführung“ in die MC Simulation

z.B. so, daß jede MC Schritt
entweder eine Translation oder eine
Rotation darstellt

(jeweils mit 50% Wahrsch.)

III.2.7. MC im großkanonischen Ensemble (Fluid)

konstant: μ, V, T
 ↑
 Chem. Potential

⇒ N fluktuiert!

Warum ist das interessant?

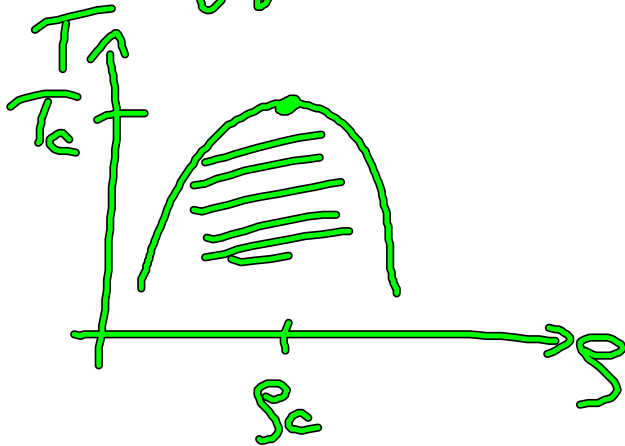
- Systeme im Kontakt zu einem
Teilchenreservoir

z.B. Fluide in Nanokäufen, Nanoporen

typ. Situationen in
Adsorptionsexperimenten!



- Erklärung von (Kondensations-)
Phasenübergängen in Fluiden!



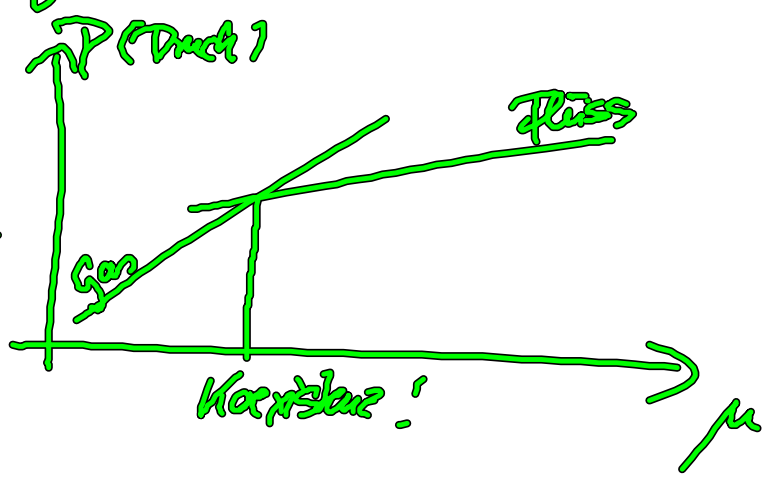
Kanon. MC Simulation für $T < T_c$ ~~kanon~~ ist
üblicherweise problematisch

⇒ System separiert nicht „ordentlich“ in 2
Phasen sondern bleibt in Nichtgleichgewichtszuständen „stuck“!

μVT -Ensemble erlaubt

dagegen eine eindeutige Teilung
der nichtigen Dirch!

z.B. Teilung
von Koexistenz
Zustand



T < T_c