Fortsetzung I.2

Jetzt: zeitdiskreter Fall mit $t_n = n$ und stationären Übergangswahrscheinlichkeiten. Betrachte speziell einzelnen Zeitschritt: $p_1(x_{n+1} | x_n) \equiv W(x_{n+1} | x_n)$ „Übergangsrate"

Es gilt die Master-Gleichung

$$\boxed{p_{n+1}(x) = p_n(x) + \sum_{x'} W(x|x')\, p_n(x') - \sum_{x'} W(x'|x)\, p_n(x)}$$

Die W'verteilung ist genau dann stationär, falls sich für jedes x die Zu- und Abflüsse die Waage halten.

Hinreichende Bedingung für die Stationarität einer gewünschten Gleichgewichtsverteilung $p_{eq}(x)$ ist die

$$\boxed{\text{Detailliertes Gleichgewicht: } \frac{W(x|x')}{W(x'|x)} = \frac{p_{eq}(x)}{p_{eq}(x')} \quad \forall\, x, x'}$$

Markov-Ketten-Monte-Carlo-Algorithmen konstruieren Markov-Ketten, für die (i) eine vorgegebene W'verteilung stationär ist (detailliertes Gleichgewicht wird erfüllt) und die (ii) ergodisch sind (alle Zustände mit $p_{eq}(x) > 0$ sind erreichbar).

Vereinfachung: betrachte in jedem Zeitschritt nur „Umgebung" von gegebenem Zustand x. Teile dazu auf:

$$W(x'|x) = W_{\text{Vorschlag}}(x'|x)\; W_{\text{Akzeptanz}}(x'|x)$$

und wähle Vorschlagsw' symmetrisch: $W_{\text{Vorschlag}}(x'|x) = W_{\text{Vorschlag}}(x|x')$

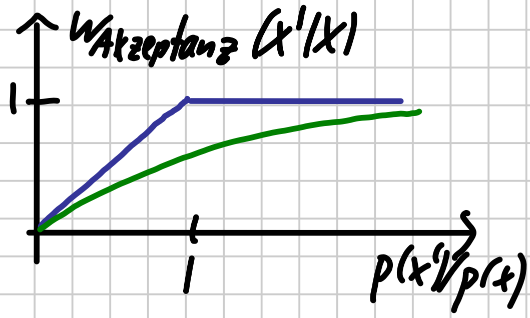
(Beispiele: Intervall/Hyperkubus im kontinuierlichen Fall, z.B. $W_{\text{Vorschlag}}(x'|x) = \frac{1}{a}\,\Theta\!\left(\frac{a}{2} - |x - x'|\right)$ oder Einzel-Spin-Flip im Ising-Modell) (hier: W'dichte)

Dann reicht detailliertes Gleichgewicht für die Akzeptanzraten aus. Möglichkeiten:

(i) $W_{\text{Akzeptanz}}(x'|x) = \min\left\{1, \frac{p_{eq}(x')}{p_{eq}(x)}\right\}$ Metropolis-Regel

(ii) $W_{\text{Akzeptanz}}(x'|x) = \frac{p_{eq}(x')}{p_{eq}(x) + p_{eq}(x')}$ heat bath

Dabei hat der Metropolis-Algorithmus den Vorteil der höchstmöglichen Akzeptanzrate, der heat bath-Algorithmus stellt dagegen instantan das lokale Gleichgewicht her.



Allgemeiner Metropolis-Algorithmus (Vorschlagsw' nicht notwendig symmetrisch):

$$\boxed{W_{\text{Akzeptanz}}(x'|x) = \min\{1, r\}, \quad r = \frac{p_{eq}(x')}{p_{eq}(x)}\,\frac{W_{\text{Vorschlag}}(x|x')}{W_{\text{Vorschlag}}(x'|x)}}$$

Beachte: Im Grenzfall optimaler Vorschlagsw' werden alle Vorschläge akzeptiert.

Typische Realisierung des Metropolis-Algorithmus' in der (klassischen) Statistischen Physik:

Boltzmanngewicht $p_i \propto e^{-\beta E_i}$ für Zustand i mit Energie E_i ($\beta = (k_B T)^{-1}$)

(0) Initialisiere Konfiguration

(i) Wähle Teilchen (in Kontinuum oder auf Gitter) bzw. Spin n aus ($1 \leq n \leq N$) – entweder zufällig oder bei jedem Durchgang (sweep) alle in fester Reihenfolge.

(ii) Schlage Veränderung von Teilchen n vor: Umklappen oder Verdrehen des Spins, Hüpfen oder Verschieben des Teilchens; berechne Energiedifferenz ΔE

$$r = e^{-\beta \Delta E} \, \frac{W_{Vorschlag}(x_{neu} | x_{alt})}{W_{Vorschlag}(x_{alt} | x_{neu})}$$

(iii) Akzeptiere Update mit W' $\min\{1, r\}$, sonst behalte alte Konfiguration.

(iv) Messe Observablen (z.B. Ausgabe in Datei)

# sweeps erreicht?	
nein	ja

→ (v) Berechne Mittelwerte mit Standardabweichung, Verteilungen, ...

Wichtig: (i) Die ersten Durchgänge, bei denen die W'-verteilung noch zu weit von der Stationarität entfernt ist, dürfen nicht für Observablenmittelwerte verwendet werden. Typische Wahl: 1% – 10% warm-up sweeps.
(ii) Zustandssumme / Freie Energie nicht messbar!

I.3 Statistische Physik im Kanonischen Ensemble

Zustandssumme: $Z = \mathrm{Spur}\{e^{-\beta \mathcal{H}}\}; \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$

Hamiltonoperator $\mathcal{H}$, z.B. für Ising-Modell (mit Magnetfeld): $\mathcal{H}_{Ising} = -J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j - \mu_B B \sum_i \sigma_i$

Im klassischen Fall bzw. für diagonalisierbares $\mathcal{H}$ lässt sich die Zustandssumme vereinfachen:

$$Z = \sum_{\substack{\text{alle} \\ \text{Zustände}}} e^{-\beta \mathcal{H}_i}$$

Allg. Mittel/Erwartungswerte: $\langle O \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i O_i e^{-\beta \mathcal{H}_i}$

Helmholtzsche Freie Energie: $F = -k_B T \ln Z$

Innere Energie: $E = \langle \mathcal{H} \rangle \overset{*}{=} \frac{\sum_i \mathcal{H}_i e^{-\beta \mathcal{H}_i}}{\sum_i e^{-\beta \mathcal{H}_i}} = \frac{-\partial Z / \partial \beta}{Z}$

$$= -\frac{\partial (\ln Z)}{\partial \beta} = \frac{\partial (\beta F)}{\partial \beta} = F + \beta \frac{\partial F}{\partial \beta}$$

$\frac{\partial \beta}{\partial T} = -\frac{1}{k_B T^2} \rightarrow$

$$= F - T \frac{\partial F}{\partial T} = F - TS$$

Entropie: $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$

Spezifische Wärme: $C = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\partial E}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T}$

$$\overset{*}{=} \frac{\langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2}{k_B T^2}$$

Sehr nützlich in MC-Kontext, erspart numerische Differentiation.

Magnetisierung (hier konkret für Ising-Modell):

$$m = \langle \mu_B \sum_i \sigma_i \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial (\ln Z)}{\partial \beta} ; \qquad M = \frac{m}{N \mu_B}$$

Phasenübergänge: Singularitäten thermodynamischer Größen (an Punkten/Linien/Flächen im Phasenraum)

Klassifikation nach Ehrenfest (F immer stetig)

Übergang 1. Ordnung: 1. Ableitung von F unstetig

Übergang 2. Ordnung: 1. Ableitungen von F stetig, 2. Ableitung unstetig (ggf. auch divergent)

Beachte: In Systemen mit einer endlichen Zahl von Zuständen können keine Phasenübergänge auftreten:

$$Z = \sum_{s=1}^{s_{max} < \infty} e^{-\beta \mathcal{H}_s} \quad \text{ist analytisch.}$$

Daher ist bei MC-Untersuchungen zu Phasenübergängen i. A. eine sorgfältige Finite-Size-Analyse essentiell.

Kritische Exponenten charakterisieren Systeme in der Nähe von Übergängen 2. Ordnung, sind universell!

$$\left.\begin{array}{lll} \text{Magnetisierung} & & m = m_0 \, \varepsilon^{\beta} \\ \text{Suszeptibilität} & & \chi = \chi_0 \, \varepsilon^{-\gamma} \\ \text{Spez. Wärme} & & C = C_0 \, \varepsilon^{-\alpha} \\ \text{Korrelationslänge} & & \xi = \xi_0 \, \varepsilon^{-\nu} \end{array}\right\} \varepsilon = \left|1 - \frac{T}{T_c}\right|$$

Magnetisierung bei T_c: $m \propto B^{1/\delta}$