

## 5.5 Monte-Carlo-Simulation

- Lit: 1. Plischke & Bergersen
- 2. Hansen & McDonald
- 3. K. Binder & D.W. Heermann, Monte-Carlo Simulation in Statistical Physics (Springer)
- 4. Wikipedia

• nur GröÙidee!

• Motivation:

(i) numerische Methode nötig zur Berechnung von Mittelwerten im kanonischen Ensemble:

$$\langle A \rangle = \sum_{i=1}^{\Omega} A(i) \frac{e^{-\beta H(i)}}{Z} \quad (S.36)$$

Observable
Integrand für Mittelwert

alle Mikro-
zustände: Anzahl  $\Omega_{\text{ges}} \gg \gg 1$

Bsp:  $A = V(r^N)$

↑ Potential

$$A = \sum_j r_j \cdot \frac{\partial V}{\partial r_j} \dots \text{Virial} \rightarrow \langle A \rangle \text{ in Druckgleichung (S.26a)}$$

=  $q_i - q_j$  in (S.26a)


$$A = \frac{1}{N} \sum_{i,j=1}^N e^{i \cdot k} \cdot (r_i - r_j) \rightarrow S(k) = \langle A \rangle \dots \text{Strukturfaktor (Kap. 6)}$$

(ii) Mikrozustände  $i \rightarrow g(r) \dots$  Paarverteilungsfkt.  
 $\rightarrow$  Struktur von Flüssigkeiten / Kolloid suspensionen (s. Kap. 6)

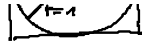
• Methode: MC-Simulation

Numerische Lösung mathematischer bzw. physikalischer Probleme mit Hilfe von Zufallsereignissen ( $\rightarrow$  Name!)

Bsp: Approximation von  $\pi$  verteilte  $N$  Punkte zufällig auf  $\square$



$\pi \approx 4 \frac{N_{\text{in}}}{N}$



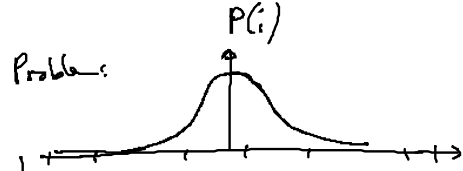
• Statistische Mechanik: Energie von Mikrozustände?

a) Einfaches Abtasten: („simple sampling“)

• Energie  $M$  zufällige Mikrozustände  $i$

$$\rightarrow \langle A \rangle \approx \langle A \rangle_M = \sum_{i \in \Omega_M} \frac{e^{-\beta H(i)}}{Z} A(i)$$

Problem: Da  $M \ll N_{\text{ges}}$  werden  
wahrscheinliche Zustände  
weigerenzt  $\rightarrow \langle A \rangle$  ist ungenau!



b) Abtasten nach Wichtigkeit = Metropolis-Algorithmus („importance sampling“)

• Energie Verteilung der Mikrozustände gemäß

Boltzmann:  $p_i = \frac{e^{-\beta H(i)}}{Z} \rightarrow \langle A \rangle_M = \frac{1}{M} \sum_{i \in \Omega_M} A(i)$  (6.76)

• Weg:

(i) Energie  $\{i\}_M$  über Markov-Prozess = Abfolge von Zustände

Definiere:  $w_{ij}$  ... Wahrscheinlichkeit, daß System von  
Zustand  $j$  in  $i$  wechselt

$$\rightarrow \begin{cases} 0 \leq w_{ij} \leq 1 \\ \sum_{i=1}^M w_{ij} = 1 \end{cases} \quad (6.77)$$

... stochastische Matrix

Markov-Prozess:  $w_{ij}$  hängt nur vom vorigen Zustand  $j$  ab  
(kein Gedächtnis an frühere Zustände!)

$\rightarrow$  Wahrscheinlichkeit  $w_{m i_0}(n)$  für Zustand  $m$  nach  $n$   
Schritten mit Anfangszustand  $i_0$ :

$$w_{m i_0}(n) = \sum_{\{i_{n-1}, i_{n-2}, \dots, i_1\}} w_{m i_{n-1}} w_{i_{n-1} i_{n-2}} \dots w_{i_1 i_0}$$

Man kann zeigen (unter gewisse Bedingungen)

$$\lim_{n \rightarrow \infty} w_{m i_0}(n) = P_m$$

... „Gleichgewichtszustand unabhängig von Anfangszustand“

$$\rightarrow P_m = \sum_j \omega_{mj} P_j \quad (6.78) \quad (\text{Beweis: s.u.})$$

(ii) Wahl von  $\omega_{ij}$  für kanonisches Ensemble:  $[P_i = \frac{e^{-\beta H(i)}}{Z}]?$

Nehme an: "detailliertes Gleichgewicht".

$$\omega_{jm} P_m = \omega_{mj} P_j \quad (6.79)$$

Übergänge von  $m \rightarrow j$       Übergänge von  $j \rightarrow m$

$$\xrightarrow[\text{von (6.78)}]{\text{Beweis}} P_m = \sum_j \omega_{jm} P_m \stackrel{6.79}{=} \sum_j \omega_{mj} P_j = (6.78) \checkmark$$

$$(6.79) \rightarrow \frac{P_j}{P_m} = \frac{\omega_{jm}}{\omega_{mj}} \stackrel{!}{=} e^{-\beta [H(j) - H(m)]} \quad (6.80)$$

erfüllt durch:

$$\omega_{ij} = \frac{1}{M_0} \quad \text{für } H(j) > H(i)$$

$$\omega_{ij} = \frac{1}{M_0} \frac{P_i}{P_j} = \frac{1}{M_0} e^{-\beta [H(i) - H(j)]} \quad \text{für } H(j) < H(i) \quad (6.81)$$

NB. erzeugt wahrscheinlichste Zustände

• Simulation:

(i) Starte mit Zustand  $j$

(ii) wähle neuen Zustand  $i$  aus  $M_0$  Möglichkeiten [Faktor  $\frac{1}{M_0}$  in (6.81)]

(iii)  $\left\{ \begin{array}{l} \text{akzeptiere } i \text{ falls } H(i) < H(j) \\ \text{"} \quad \quad \quad \text{ mit Wahrscheinlichkeit } e^{-\beta [H(i) - H(j)]} \text{ falls } H(i) > H(j) \end{array} \right.$



akzeptiere  $i$  falls Zufallszahl  $[0,1] \leq e^{-\beta [H(i) - H(j)]}$  ist.

Achtung:  $|\langle A \rangle - \langle A \rangle_M| \sim \frac{1}{\sqrt{M}}$  (langsame Konvergenz)

• Kolloide, Flüssigkeiten:

$j \rightarrow i$ : Bewege ein zufällig gewähltes Flüssigkeits- / Kolloidteilchen

## 6. Reale Gase, Flüssigkeiten und kolloidale Suspensionen

- Motivation: weg von idealen Gasen, hin zu realen Systemen
- System: charakterisiert durch Wechselwirkungspotential der Atome etc.
- Ziel: Berechnung von Zustandsgleichungen, Strukturgrößen, ...
- Methode: Näherungsverfahren, Simulationen, ...
- Lit.: s. Folie

### 6.1 Die Systeme und ihre Paarpotentiale

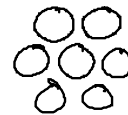
- System von  $N$  Teilchen: Orte  $r_i$ ,  $i=1, \dots, N$  [nicht mehr  $q_i$ ]  
 Abkürzung:  $r^N = \{r_1, \dots, r_N\}$   
 Impulse  $p_i$ ,  $i=1, \dots, N$
- gesamte potentielle Energie:  $V_N(r_1, \dots, r_N) = V_N(r^N)$   
 $=$   $W_N$ -Energie + äußere Felder  
 $= 0$ , im Moment
- Form von  $V_N$ :  
 Annahmen: (i) Vernachlässigung von 3-, 4-, ... Teilchen-Wechselwirkungen  
 (ii) sphärische Teilchen

$$\longrightarrow \boxed{V_N(r^N) = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N v(\underbrace{|r_i - r_j|}_{r_{ij}})} \quad (6.1)$$

$v(r)$  ... Paarpotential, Zentralkräfte

#### a) Gase, Flüssigkeit

- verdünnte Gase: keine Ordnung
- dichte Gase / Flüssigkeiten: - kurzreichweitige Korrelationen  
 Grd: ausgeschlossen  
 Volumen



- Flüssigkeit harte Kugeln ("hard spheres")  
einfaches Paarpotential für Atome, Moleküle:



$$v(r) = \begin{cases} \infty, & r < 2a \dots \text{Kugel-Durchmesser} \\ 0, & r > 2a \end{cases} \quad (6.2)$$

\* starke Abstoßung durch Überlapp von e<sup>-</sup> Hüllen