

• Virialsatz: (Beweis: Übungen)

$$\begin{aligned} \text{klassisches System mit Hamiltonian } H = H(\{q_\alpha, p_\alpha\}) \\ = E_{\text{kin}} + V \end{aligned} \quad (5.23)$$

$$\rightarrow \left\langle x_\alpha \frac{\partial H}{\partial x_\beta} \right\rangle = k_B T \delta_{\alpha\beta} \quad x_\alpha = q_\alpha, p_\alpha$$

klassischer Virialsatz: $x_\alpha = q_\alpha \rightarrow \left\langle q_\alpha \frac{\partial V}{\partial q_\beta} \right\rangle = k_B T \delta_{\alpha\beta}$ (5.23a)

Umschreibung:

Führe ein Clausius Virial-Funktion: $C(\{q_i\}) = \sum_{i=1}^N q_i \cdot F_i$
 $= - \sum_{\alpha=1}^{3N} q_\alpha \frac{\partial V}{\partial q_\alpha}$ (5.23b)

mit $F_i = - \frac{\partial V(\{q_i\})}{\partial q_i}$

(5.23a) $\rightarrow \langle C \rangle = - 3N k_B T$ (5.23c)

• Äquipartitionstheorem:

Sei $H = \sum_{\alpha} \left[\frac{p_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}} + \frac{m_{\alpha} \omega_{\alpha}^2}{2} q_{\alpha}^2 \right] \dots$ (Zerlegung in Normalmoden)

$$\rightarrow \left\langle \frac{p_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}} \right\rangle = \frac{k_B T}{2}$$

$$\left\langle \frac{m_{\alpha} \omega_{\alpha}^2}{2} q_{\alpha}^2 \right\rangle = \frac{k_B T}{2} \quad (5.24)$$

„Jeder im Hamiltonian quadratisch vorkommender Freiheitsgrad nimmt im Mittel die thermische Energie $\frac{k_B T}{2}$ an.“

• kinetischer Ausdruck für Druck:

mit $H = \underbrace{\sum_i \frac{p_i^2}{2m}}_{E_{\text{kin}}} + V(\{q_i\}) + \underbrace{V_{\text{wand}}}_{\text{Was mit Schichtwand}}$ (5.25)



$\langle C \rangle \xrightarrow{\text{Kovaris}} \text{Abgabe}$
 $\langle C_{\text{wand}} \rangle = -3PV$

$$PV = Nk_B T - \frac{1}{3} \sum_{i=1}^N \langle q_i \cdot \frac{\partial V(\{q_i\})}{\partial q_i} \rangle \quad (S.26)$$

(Volumen) $\frac{2}{3} \langle E_{\text{kin}} \rangle$ "Virial"

→ Korrektur der idealen Gasgleichung

... Virial-Gleichung

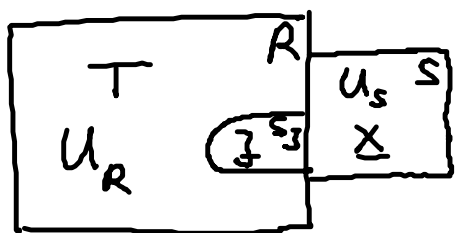
bzw: mit Ww-Potential: $V(\{q_i\}) = \frac{1}{2} \sum_{ij} v(q_i - q_j)$

... 2 Teilchen-Ww

(S.26) → $PV = Nk_B T - \frac{1}{6} \sum_{ij} \langle (q_i - q_j) \cdot \frac{\partial v(q_i - q_j)}{\partial (q_i - q_j)} \rangle \quad (S.26a)$

5.3 Gibbs kanarisches Ensemble

- Kopple System an Wärmereservoir R und an Element S_j , das Kraftvariable f konstant hält



U_S , Wegvariable X fluktuiert
 Makrozustand von S: T, f, N, \dots

Energie von $S \cup S_j$: $U_S - \underbrace{f \cdot X}_{\text{an S von } S_j \text{ verrichtete Arbeit}}$
 d.h. Energie von S_j nimmt ab.

- Beispiel: Kraft der g s Kurven von DNS



• Wahrscheinlichkeit für Mikrozustand s von S und S_j mit Energie: $U_s - \zeta \cdot X$

$$P(s) = \frac{e^{-\beta(U_s - \zeta \cdot X)}}{z_j(T, \zeta, N, \dots)} \quad (5.27)$$

$$z_j(T, \zeta, N, \dots) = \sum_s e^{-\beta(U_s - \zeta \cdot X)}$$

[NB: Legendre Trafo von U_s nach $H_s = U_s - \zeta \cdot X$]

• Bemerkungen

(i) $\langle X \rangle = k_B T \frac{\partial \ln z_j}{\partial \zeta} = - \frac{\partial G}{\partial \zeta} \quad (5.28)$

$\rightarrow G(T, \zeta, N) = -k_B T \ln z_j \quad (5.29)$

... (Gibbsche) freie Enthalpie

NB: $\langle X_i X_j \rangle_c = \frac{\partial^2 \ln z_j}{\partial(\beta \zeta_i) \partial(\beta \zeta_j)} = -k_B T \frac{\partial^2 G}{\partial \zeta_i \partial \zeta_j} \quad (5.29a)$

derselbe
Korrelations-
§.19)

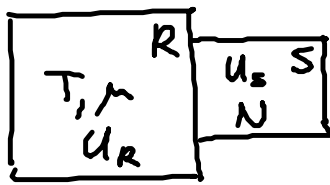
Flukt. \sim Antwortkoeffizienten

(ii) Enthalpie

$$H = \langle U_s - \zeta \cdot X \rangle = - \frac{\partial \ln z_j}{\partial \beta}$$

5.4 Großkanonisches Ensemble

• Kopple System an Wärme- und Teilchenreservoir:



$U_S, N \dots$ fluktuieren
 Makrozustand von S : T, μ, V, \dots

• Wahrscheinlichkeit $P(s)$ für Mikrozustand mit $U_{S(N)}$ und N :

$$P(s) = \frac{e^{-\beta(U_{S(N)} - \mu N)}}{Z_G(T, V, \mu, \dots)}$$

$$Z_G(T, V, \mu) = \sum_{s(N)} e^{-\beta(U_{S(N)} - \mu N)}$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} \underbrace{\sum_{s(N)} e^{-\beta U_{S(N)}}}_{Z_N}$$
(5.31)

• Bemerkung:

(i) $\langle N \rangle = \frac{\partial}{\partial \beta \mu} \ln Z_G \stackrel{TD}{=} - \frac{\partial \Omega}{\partial \mu}$ (5.32)

$\rightarrow \Omega = -k_B T \ln Z_G \dots$ großes Potential (5.33)

(ii) $\langle N^2 \rangle_c = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$
 $= \frac{\partial^2}{(\partial \beta \mu)^2} \ln Z_G = \frac{\partial}{\partial \beta \mu} \langle N \rangle$ (5.34)

NB: $\ln Z_G \dots$ Erzeugende der Kumulanten von N

(iii) $\langle N^2 \rangle_c \stackrel{(5.34)}{\sim} \langle N \rangle$

$\rightarrow \frac{\Delta N = \sqrt{\langle N^2 \rangle_c}}{\langle N \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}} \rightarrow 0, \langle N \rangle \rightarrow \infty$

\rightarrow im thermodynam. Limes ist N scharf
 \rightarrow Äquivalenz zu anderen Ensembles

(iv) Verbindung zu isothermer Kompressibilität:

$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \stackrel{S=\frac{m}{V}}{=} \frac{1}{S} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$ [abgeschlossenes System]

o.B.

$$\frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle} = \underbrace{\rho k_B T \chi_T}_{[\chi_T^{id}]^{-1}} \quad (5.35)$$

... von idealem Gas

Antwortkoeffizient

5.4 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 Grundidee!

• Motivation:

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

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{i \in \Omega} A(i) e^{-\beta H(i)}}{Z} \quad (5.36)$$

Observable \uparrow $\sum_{i \in \Omega}$ \uparrow Index i = Mikrozustand
 alle Mikrozustände: Anzahl $N_{\Omega} \gg \gg \gg 1$

Bsp: $A = V(r^N)$... \rightarrow mittlere potentielle Energie

$$A = \sum_{ij} r_{ij} \cdot \frac{\partial v}{\partial r_{ij}} \quad \dots \text{Virial} \rightarrow \langle A \rangle \text{ in Druckgleichung} \quad (5.26a)$$

$$r_{ij} = q_i - q_j$$

$$A = \frac{1}{N} \sum_{ij=1}^N e^{i k \cdot (r_i - r_j)} \rightarrow S(k) = \langle A \rangle \dots \text{Strukturfaktor (Kap 5)}$$

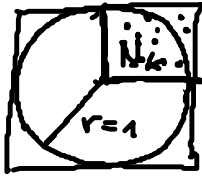
⋮

(ii) Mikrozustände $i \rightarrow g(r) \dots$ Paarverteilungsfkt.
 \rightarrow Struktur von Flüssigkeit / Kolloid suspension (s. Kap. 5)

• Methode: MC-Simulation

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

Bsp: Approximation von π :



verteile N Punkte zufällig auf \square :

$$\frac{\pi}{4} = \frac{N_k}{N} \Rightarrow \pi \approx 4 \frac{N_k}{N}$$

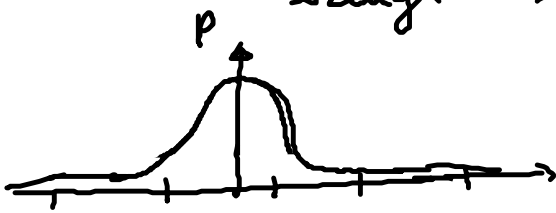
• Statistische Mechanik: Energie von Mikrozuständen?

a) Einfaches Abtasten: („simple sampling“)

• Energie M zufällige Mikrozustände i

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

Proble: Da $M \ll N_{ges}$ werden wahrscheinlichste Zustände wenig erzeugt $\rightarrow \langle A \rangle$ ist ungenau



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

• Energie Verteilung der M Mikrozustände gemäß Boltzmann:

$$p_i = \frac{e^{-\beta H(i)}}{Z}$$

$$\langle A \rangle_M = \frac{1}{M} \sum_{i \in \Omega_M} A(i) \quad (5.37)$$