

5.4 Monte-Carlo-Simulation

b) Abtasten nach Wichtigkeit = Metropolis-Algorithmus

• Energie Verteilung der M Mikrozustände gemäß Boltzmann:

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

• Weg:

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

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

$$\boxed{\begin{aligned} 0 &\leq w_{ij} \leq 1 \\ \sum_{i=1}^M w_{ij} &= 1 \end{aligned}}$$

... stochastische Matrix

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

→ Wahrscheinlichkeit $w_{mi_0}(n)$ für Zustand m nach n Schritten mit Anfangszustand i_0

$$w_{mi_0}(n) = \sum_{\{i_1, \dots, i_{n-1}\}} w_{mi_{n-1}} w_{i_{n-1}i_{n-2}} \dots w_{i_1 i_0}$$

Man kann zeigen (unter gewissen Bedingungen):

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

... „Gleichgewichtszustand unabhängig von Anfangszustand“

$$\rightarrow \boxed{P_m = \sum_j w_{mj} P_j} \quad (6.78)$$

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

Nehme an:

$$\boxed{\text{„detailliertes Gleichgewicht“:}} \quad (6.79)$$

$$w_{jm} P_m = w_{mj} P_j$$

$\underbrace{\quad}_{\text{Übergänge von } m \rightarrow j} \quad \quad \quad \underbrace{\quad}_{\text{Übergänge von } j \rightarrow m}$

Beweis
von (6.78)

$$P_m = \sum_j \underbrace{w_{jm}}_{=1} P_m \stackrel{(6.79)}{=} \sum_j w_{mj} P_j = (6.78) \quad \checkmark$$

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

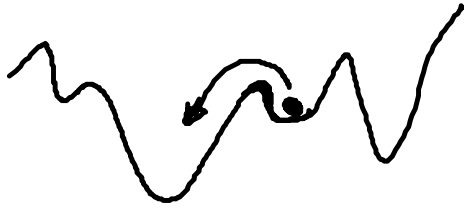
erfüllt durch:

$$\boxed{\begin{aligned} w_{ij} &= \frac{1}{M_0} \quad \text{für } H(j) > H(i) \\ w_{ij} &= \frac{1}{M_0} \frac{P_i}{P_j} = \frac{1}{M_0} e^{-\beta [H(i) - H(j)]} \quad \text{für } H(j) < H(i) \end{aligned}} \quad (6.81)$$

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 (6.21)]
- (iii) $\begin{cases} \text{akzeptiere } i & \text{falls } H(i) < H(j) \\ \text{" } & \text{mit Wahrscheinlichkeit } e^{-\beta[H(i)-H(j)]} & \text{falls } H(i) > H(j) \end{cases}$



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

Abhng: $|\langle A \rangle - \langle A \rangle_n| \sim \frac{1}{\sqrt{n}}$ (langsame Konvergenz)

- Kolloide, Flüssigkeiten
 $j \rightarrow i$: Bewege ein zufälliges 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: Lösung von Zustandsgleichungen, Strukturgrößen, ...
- Methode: Näherungsverfahren
- Lit. \rightarrow Literaturliste

6.1 Die Systeme und ihre Paarpotentiale

- System von N Teilchen: Orte \underline{r}_i , $i=1, \dots, N$
Abhng: $\underline{r}^N = \{\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N\}$
Impulse \underline{p}_i , $i=1, \dots, N$

• gesamte potentielle Energie: $V_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = V_N(\mathbf{r}^N)$
 $=$ Ww-Energie + äußere Felder
 $= 0$, im Moment

• Form von V_N :

Annahmen: (i) Vernachlässigung von 3-, 4-, ... Teiler-Ww
(ii) sphärische Teiler

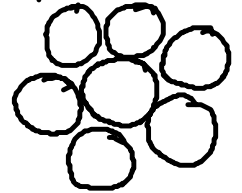
$$\rightarrow \boxed{V_N(\mathbf{r}^N) = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)} \quad (6.1)$$

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

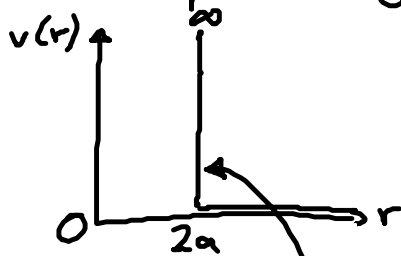
a) Gase, Flüssigkeiten

• verdünnte Gase: keine Ordnung

dichte Gase/Flüssigkeiten: - kurzreichweitige Korrelationen
 Grd: ausgeschlossenes Volumen



• Flüssigkeit harter Kugeln ("hard spheres")
 einfaches Paarpotential für Atome, Moleküle



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

"starke Abstoßung" durch Überlapp der e^- -Hüllen

Bem: (i) gut, falls $v(r)$ von „harten Kern“ („hard core“) dominiert

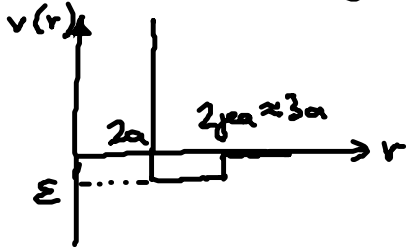
→ erzeugt kurzreichweitige Ordng, charakteristisch für Flüssigkeiten

(ii) fest - flüssig Phaseübergang

kein gas - flüssig "

(iii) vielfach untersucht in Comp. Simulationen

• „Square-well“ Flüssigkeit: harte Kugel & rechteckiger Potentialtopf

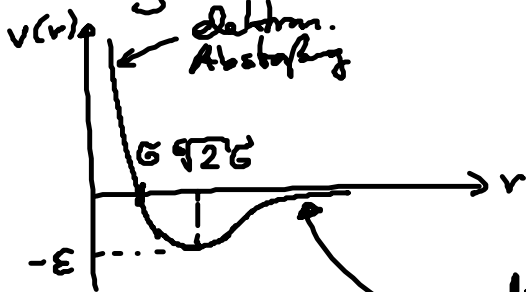


$$v(r) = \begin{cases} \infty, & r < 2a \\ -\varepsilon, & 2a < r < 2a\alpha \\ 0, & r > 2a\alpha \end{cases}$$

Bem: (i) Anziehung → gas - flüssig Phaseübergang

(ii) Comp. Simulationen

• Lennard-Jones Potential:



$$v(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (6.4)$$

phänomenologisch

van-der-Waals Anziehung: $v(r) \sim \frac{1}{r^6}$

Bsp: Argon

$$\sigma = 0.34 \text{ nm}$$

$$\varepsilon = 2,5 k_B T_r \leftarrow \text{Raumtemp.}$$

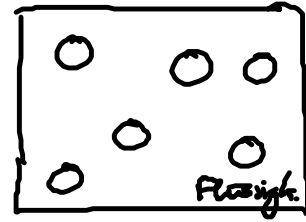
Bem: (i) gut für Edelgase (Ar, Kr, Xe), kugelförmige Moleküle CH_4

(ii) das Potential für Comp. Sim.

b) Kolloidale Suspensionen:

• System: kolloidale Teilchen (Radius: $a = 10\text{nm} - 10\mu\text{m}$) in Flüssigkeit

Bsp. Kunststoff/Polymer-Kügelchen
 Glas - "
 globuläres Protein



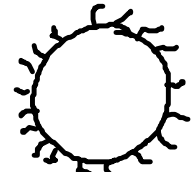
• Anwendung: Farbe, Tinte, Milch (Fett in Wasser)

• Modellsystem für stat. Mechanik } z.B. - interessantes Phasenverhalten
 atomare Systeme } - Phasenübergänge
 (im Kern. GG)

Grund: einstellbares Paarpotential

• Realisierung der Harte-Kugel-Flüssigkeit:

PMMA (Polymethylmethacrylat)-Teilchen + Polymerbürsten
 (= Plexiglas)
 im organischen (unpolaren) Lösungsmittel



Abstoßung hebt
 von der Wechselwirkung
 auf

• Ladungsstabilisierte Kolloide:

Bsp: Polystyrol-Kügelchen in H_2O
 bekannter Kunststoff (PS)

