

## 5.4 Monte-Carlo-Simulation

b) Abtasten nach Wichtigkeit = Metropolis-Algorithmus

• Energie Verteilung der  $M$  Mikrozustände gemäß Boltzmann:

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

• Weg:

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

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

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

... 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“

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

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

Nehme an:

„detailliertes Gleichgewicht“: (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)

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

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

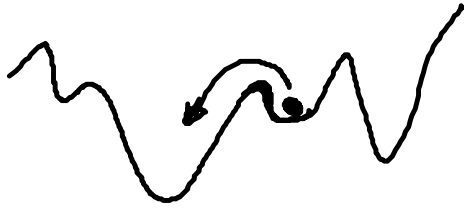
erfüllt durch:

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

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:  $|\langle A \rangle - \langle A \rangle_n| \sim \frac{1}{\sqrt{M}}$  (logare 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

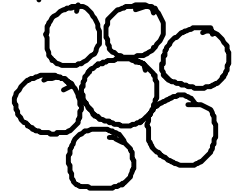
$$\rightarrow \boxed{V_N(\mathbf{r}^N) = \frac{1}{2} \sum_{(i,j)=1}^N v(\underbrace{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}_{r_{ij}})} \quad (6.1)$$

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

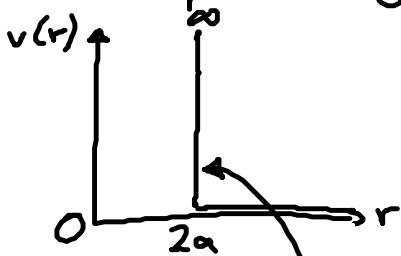
### a) Gase, Flüssigkeiten

• 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

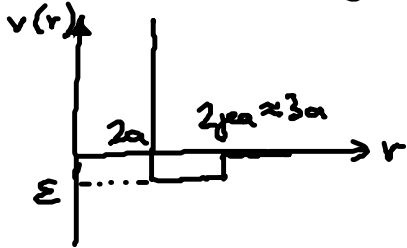
→ erzeugt kurzreichweitige Ordng, charakteristisch für Flüssigkeiten

(ii) fest - flüssig Phaseübergang

kein gas - flüssig "

(iii) vielfach untersucht in Comp. Simulationen

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

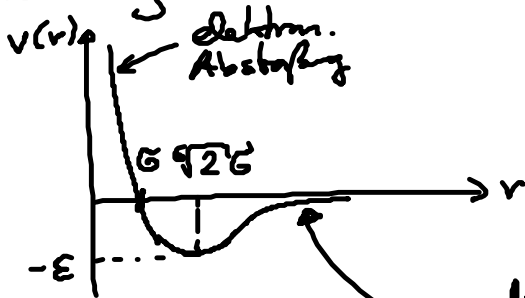


$$v(r) = \begin{cases} \infty, & r < 2a \\ -\varepsilon, & 2a < r < 2a\alpha \\ 0, & r > 2a\alpha \end{cases}$$

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

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

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

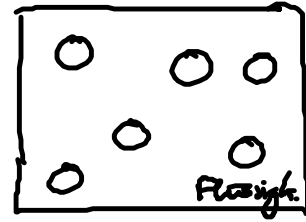
Bem: (i) gut für Edelgase (Ar, Kr, Xe), kugelförmige Moleküle  $\text{CH}_4$

(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



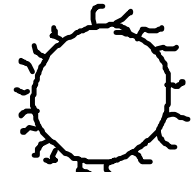
• Anwendung: Farbe, Tinte, Milch (Fett in Wasser)

• 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  $\text{H}_2\text{O}$   
 bekannter Kunststoff (PS)

