

Zu berechnen:

$\mu$

$$\text{mit } \mu N = G = -k_B T \ln Z_p(N, T, \mu)$$

↑  
Gibb'sche freie  
Energie  
(Enthalpie)

Problem: Wie stellt man  $\mu$  als Mittelwert einer  
mikroskopischen Größe dar?

Zeige nun: Tatsächlich kann man  $\mu$  im Rahmen von  
MC Simulationen im kanon. Ensemble  $(N, V, T)$   
über eine Mittelwert ausrechnen!  
(im Unterschied zu anderen freien Energien)

Testteilchen-Methode

Ausgangspunkt

$$\mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{V, T}$$

$$F = F(N, V, T)$$

Zerlege:  $F = F^{\text{ideal}} + F^{\text{ex}}$

$$= -k_B T \ln Z_H$$

„ex“ steht für „excess“  
Wechselwirkungsanteil der  
freien Energie

$$\begin{aligned} \text{da } Z_N &= \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \int dx_1 \dots \int dx_N e^{-\beta H^{\text{pot}}(x)} \\ &= \frac{V^N}{\lambda^{3N} N!} \int d\tilde{x}_1 \dots \int d\tilde{x}_N e^{-\beta H^{\text{pot}}} \end{aligned} \quad \tilde{N}_{1,x} = \frac{N_1}{L}$$

$$\overline{F}^{\text{ideal}} = -k_B T \ln \frac{V^N}{\lambda^{3N} N!}$$

$$\overline{F}^{\text{ex}} = -k_B T \ln \tilde{Q}_N$$

$$\tilde{Q}_N = \int d\tilde{x}_1 \dots \int d\tilde{x}_N e^{-\beta H^{\text{pot}}}$$

$$\Rightarrow \mu = \mu^{\text{id}} + \mu^{\text{ex}}$$

$$\text{mit } \mu^{\text{id}} = \frac{\partial \overline{F}^{\text{id}}}{\partial N} \Big|_{T,V} = \dots = k_B T \ln g \lambda^3$$

$$\text{mit } g = \frac{N}{V}$$

$\Rightarrow$  Interessant ist also nur der <sup>bekannt!</sup> Excess-Anteil zu  $\mu$ !

$$\mu^{\text{ex}} = \frac{\partial \overline{F}^{\text{ex}}}{\partial N} \Big|_{T,V}$$

$$\overline{F}^{\text{ex}}(N+1, T, V) - \overline{F}^{\text{ex}}(N, T, V)$$

$\approx$   
 $\uparrow$   $\rightarrow$

große N

Ersetze Ableitung durch Differenzenquotient

$$\Rightarrow \mu^{ex} = -k_B T \ln \frac{\widehat{Q}_{N+1}}{\widehat{Q}_N} + k_B T \ln \widehat{Q}_N$$

$$= k_B T \ln \frac{\widehat{Q}_N}{\widehat{Q}_{N+1}}$$

kurz schreiben.

$$e^{-\beta \mu^{ex}} = \frac{\widehat{Q}_{N+1}}{\widehat{Q}_N}$$

$$= \frac{\int d\vec{r}_1 \dots \int d\vec{r}_{N+1} e^{-\beta H_{N+1}^{pot}}}{\int d\vec{r}_1 \dots \int d\vec{r}_N e^{-\beta H_N^{pot}}}$$

$$= \frac{V^N \int d\vec{r}_1 \dots \int d\vec{r}_{N+1} e^{-\beta H_{N+1}^{pot}}}{V^{N+1} \int d\vec{r}_1 \dots \int d\vec{r}_N e^{-\beta H_N^{pot}}}$$

$\int d\vec{r}_1 = \frac{1}{V} \int d\vec{r}_1$

mit

$$H_{N+1}^{pot} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N+1} \sum_{j \neq i} u(r_{ij}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N + \underbrace{\sum_{i=1}^N u(r_i - r_{N+1})}_{\text{Testpotential}}$$

Beacht:

In einem translationsinvarianten System

soll die absolute Position des

Teilchens mit Abszisse  $\underline{r}_{N+1}$  keinen Einfluss haben!

→ das multidimensionale Integral

$$\int d\underline{r}_1 \dots \int d\underline{r}_N e^{-\beta H_{N+1}^{\text{pot}}}$$

sollte nicht explizit  
von  $\underline{r}_{N+1}$  abhängen!

$$\text{d.h. } \int d\underline{r}_1 \dots \int d\underline{r}_N \int d\underline{r}_{N+1} e^{-\beta H_{N+1}^{\text{pot}}} = V \int d\underline{r}_1 \dots \int d\underline{r}_N e^{-\beta H_{N+1}^{\text{pot}}}$$

$$= V \int d\underline{r}_1 \dots \int d\underline{r}_N e^{-\beta H_N^{\text{pot}} + \gamma \text{test}}$$

unabhängig  
von  $\underline{r}_{N+1}$   
im (und nur im)  
translationsinvarianten  
System!

mit  $H_N^{\text{pot}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} u(r_{ij})$

$$\gamma^{\text{test}} = \sum_{i=1}^N u(|\underline{r}_i - \underline{r}_{N+1}|)$$

Einsetzen in den Ausdruck für  $e^{-\beta \mu^{\text{ex}}}$

$$e^{-\beta \mu^{\text{ex}}} = \frac{V^N \int dx_1 \dots \int dx_N e^{-\beta(H_N^{\text{pot}} - \beta \psi^{\text{test}})}}{V^{N+1} \int dx_1 \dots \int dx_N e^{-\beta H_N^{\text{pot}}}}$$

$$\Rightarrow e^{-\beta \mu^{\text{ex}}} = \langle e^{-\beta \psi^{\text{test}}} \rangle$$

$$\Leftrightarrow \mu^{\text{ex}} = -k_B T \ln \langle e^{-\beta \psi^{\text{test}}} \rangle$$

$$\psi^{\text{test}} = \sum_{i=1}^N u(|r_i - r_{N+1}|)$$

Ensemble-Mittelwert ~~im~~ in dem System aus  $N$  Teilchen!

Praktische Durchführung im Rahmen einer (kanonisch) MC-Simulation:

- Nach der Equilibrierungsphase, erzeuge „häufig“ (z.B. alle 100-1000 Schritte)

ein zufällige Position des „Test lattas“

$$\frac{N}{N+1}$$

und berechne  $e^{-\beta \psi_{\text{test}}}$  (zufällig ausgewählt)

• Wiederhole das mit vielen verschiedenen Positionen  $\frac{N}{N+1}$

$$\Rightarrow \text{Berechne } C = \frac{1}{N_{\text{test}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{test}}} e^{-\beta \psi_i^{\text{test}}}$$

für feste Konfigurationen der  $N$  andere Teilchen!

• Bilde den Ensemble-Mittelwert über viele Konfigurationen des  $N$ -Teilchen-Systems!

$$\mu^{\text{ex}} = -k_B T \ln \langle C \rangle$$

### III. 5. Behandlung langreichweitiger Wechselwirkungen

Beispiele für langreichweitige Wechselwirkungen (WW)

- Coulomb-WW: • Fluide mit freien Ionen (Elektrolyte)
- Biologische Systeme, Wasser
- Elektrolyse

$$\text{Coulomb: } u(r) \sim \frac{1}{r}$$

$$\text{- Dipol-Dipol-WW: } u(r) \sim \frac{1}{r^3}$$

$$\text{- Ion-Dipol-WW: } u(r) \sim \frac{1}{r^2}$$

(im Gegensatz zu unzerstreuten WW, z.B. Lennard-Jone  $\sim \frac{1}{r^6}$ )

Grundproblem: Berechnung der Gesamtenergie (z.B. Coulomb)

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \frac{q_i q_j}{|r_i - r_j|}$$

Illustration des Problems anhand

~~des~~ Ausdrucks für  $U$  aus der Theorie

Folgend

$$\frac{\langle U \rangle}{N} = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right\rangle$$

$$= \dots = 8 \frac{1}{2} \int dr u(r) g(r)$$

mit  $u(r) = \frac{q^2}{r}$

und  $g(r)$ : Paarverteilungsfunktion

$$= 8 \frac{1}{2} 4\pi \int_0^{\infty} dr r^2 \frac{q^2}{r} g(r)$$

man weiß:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1$$

(Zerfall der Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion für große Teilchenabstände)

der Integrand im Ausdruck für  $U$

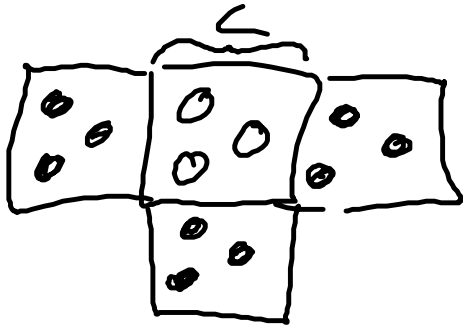
$$r^2 \frac{q^2}{r} g(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} q^2 r \text{ divergiert!}$$

$\Rightarrow$  Integral ist nicht definiert!



Was ist das Problem in einer Simulation?

Typischerweise betrachtet man eine Simulationbox mit einer endl. Teilchenzahl  $N$  und setzt diese Box periodisch fort



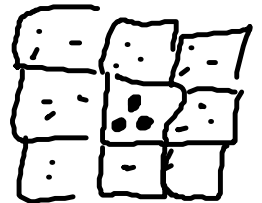
Idee hinter ~~period~~ period.  
 Fortsetzung:  
 WW sollen schnell, genau  
 genug auf einer Skala  $L/2$   
 auf Null abfallen!

Dies ist nicht erfüllt bei Laplace-artige  
 Wechselwirkungen!

Ausweg: Ewald-Summe

Ausgangspunkt:

$$U = \sum_{\{n\}} \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{|r_i - r_j + n|}$$



$\underline{n}$ : Gittervektor des Übergitters aus der periodisch fortgesetzten Simulationsbox

$\sum'$  schließt die Terme  $j=i$  für  $\underline{n}=0$  aus (d.h. in der zentrale Box)

$$\underline{n} = (n_x L, n_y L, n_z L)$$

mit  $L$  Boxlänge

$n_x, n_y, n_z$  ganze Zahlen

Schritt zunächst um

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \Phi(r_i)$$

$$\text{mit } \Phi(r_i) = \sum_{\{\underline{n}\}}' \sum_{j=1}^N \frac{q_j}{|r_i - r_j + \underline{n}|}$$

elektrost. Potential

$\Phi$  ist darstellbar über Ladungsverteilung (Poisson-Gleichung)

$$\Phi(r_i) = \int d\underline{r}' \frac{\rho_i(\underline{r}')}{|\underline{r}_i - \underline{r}'|}$$

$$\text{mit } \rho_i(\underline{r}') = \sum_{\{\underline{n}\}}' \sum_{j=1}^N q_j \delta(\underline{r}' - \underline{r}_j + \underline{n})$$

Zentrale Idee der Ewaldsumme:

Zerlege die Ladungsdichte  $\rho(r')$

in drei Anteile: Jeder Anteil führt zu einem Potential  $\Phi$ , was ~~hin~~ für sich genommen <sup>Schnell</sup> konvergiert!

d.h.  $\rho_i(r') = \rho_i^{(1)}(r') + \rho_i^{(2)}(r') + \rho_i^{(3)}(r')$

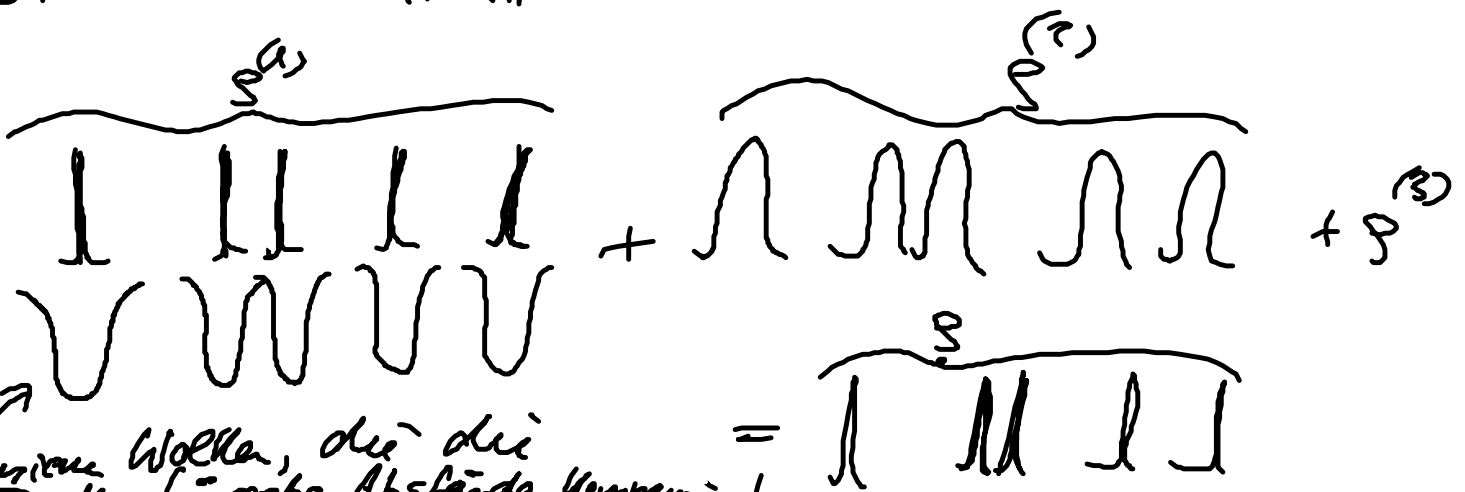
(analog für  $\Phi(r')$ )

mit  $\rho_i^{(1)}(r') = \sum_{dn} \sum_{j=1}^N \left( \overset{\text{Delta-Peaks}}{q_j \cdot \delta(r' - r_j + dn)} - \underset{\text{Gauss-Peaks}}{q_j \cdot \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\right)^3 e^{-\alpha^2(r' - r_j + dn)^2}} \right)$

$\rho_i^{(2)}(r') = \sum_{dn} \sum_{j=1}^N q_j \cdot \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\right)^3 e^{-\alpha^2 \dots}$

beachte: hier sind alle Terme eingeschlossen, auch der Term  $j=i$  bei  $r=0$ !

$\rho_i^{(3)}(r) = -q_i \cdot \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\right)^3 e^{-\alpha^2(r' - r_i)^2}$



diffusivere Wellen, die die Peaks für große Abstände kompensieren!

alle Anteile führen zu Konvergenz elektrost. Potential

Resultierende Ausdrücke für die  
Gesamtenergie:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N q_i q_j \frac{\text{erfc}(k r_{ij})}{r_{ij}} \quad \leftarrow \text{Anteil aus } \mathcal{S}^{(1)}$$

$$+ \frac{2\pi}{V} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{\underline{u}} \frac{q_i q_j}{u^2} e^{-\frac{u^2}{4\alpha^2}} e^{-i(\underline{u} \cdot \underline{r}_{ij})}$$

$\leftarrow$  Anteil aus  $\mathcal{S}^{(2)}$

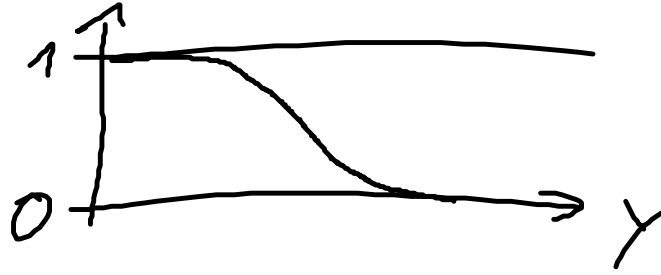
$$- \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2 \quad \leftarrow \text{aus } \mathcal{S}^{(3)}$$

Bemerkungen

- $\alpha$ : Stärke des Gausspells

•  $\text{erfc}(y)$ :

Komplementäre Fehlerfunktion.



$\alpha$  kontrolliert  $\bar{m}_n$ , wenn  $\text{erfc}$  auf Null abfällt.

• Im 2. Anteil für  $U$ :

$U$  sind Vektoren des reziproken <sup>Über</sup>Sitters