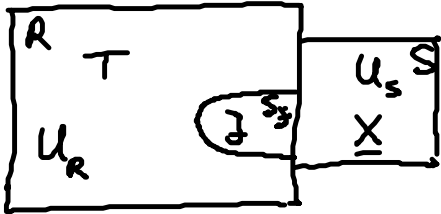


5.3 Gibbs kanarisches Ensemble

- Kopple System an Wärmereservoir R und an Element S_3 , das Kraftvariable f konstant hält:



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

Energie von $S \cup S_3$: $U_S - \underbrace{f \cdot X}_{\text{an } S \cup S_3}$

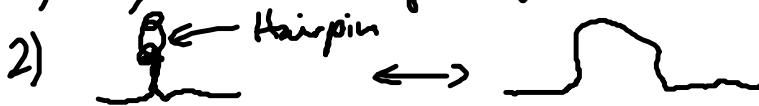
- Beispiel: Kraftdehnungskurve von DWS



„Realisierung“ von konstant f

verrichtete Arbeit,
 d.h. Energie von S_3 nimmt ab.

- 1.) Polymer: Streckspannung



- Wahrscheinlichkeit für Mikrozustand s von $S \cup S_3$ mit Energie $U_S - f \cdot X$

$$P(s) = \frac{e^{-\beta(U_S - f \cdot X)}}{Z_f(T, f, N, \dots)} \quad (5.27)$$

$$Z_f(T, f, N, \dots) = \sum_s e^{-\beta(U_S - f \cdot X)}$$

- Bemerkungen:

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

$$\rightarrow \boxed{G(T, \beta, N) = -k_B T \ln Z_\beta} \quad (5.29)$$

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

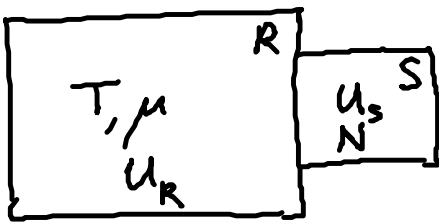
Fluktuationen \sim Antwortkoeffizienten

(ii) Enthalpie:

$$\boxed{H = \langle U_s - \beta \cdot X \rangle = - \frac{\partial \ln Z_\beta}{\partial \beta}} \quad (5.30)$$

5.4 Großkanonisches Ensemble

• Kopple System an Wärme- und Teilchenreservoir



U_s, N fluktuieren

Macrozustand von S: T, μ, N, \dots

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

$$\boxed{P(s) = \frac{e^{-\beta(U_{s(N)} - \mu N)}}{Z_G(T, V, \mu, \dots)}} \quad (5.31)$$

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

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

• Bemerkungen:

$$(i) \quad \langle N \rangle = \frac{\partial}{\partial \beta \mu} \ln Z_G \stackrel{TD}{=} - \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \quad (S.32)$$

$$\boxed{\Omega = -k_B T \ln Z_G} \quad \dots \text{großes Potential} \quad (S.33)$$

$$(ii) \quad \langle N^2 \rangle_c = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \frac{\partial^2}{\partial (\beta \mu)^2} \ln Z_G = \frac{\partial}{\partial \beta \mu} \langle N \rangle \quad (S.34)$$

NB: $\ln Z_G$... Erzeugende der Kumulante von N

$$(iii) \quad \langle N^2 \rangle_c \sim \langle N \rangle$$

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

\rightarrow im thermodynamischen Limes ist N scharf
 \rightarrow Äquivalenz zu anderen Ensembles

(iv) Verbindung zu isothermer Kompressibilität

$$\chi_T := - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T$$

$$\left[= -\rho \left(\frac{\partial \frac{1}{\rho}}{\partial p} \right)_T \right]$$

$$\text{o.B.} \quad \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle} = \rho k_B T \chi_T \quad (S.35)$$

Fluktuation

$[\chi_T^{\text{id}}]^{-1}$... von idealem Gas
 Antwortkoeffizient?

5.4 Monte-Carlo-Simulation

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

• nur Grundidee!

• Motivation:

(i) Berechnung von Zustatssumme

(ii) numerische Methode nötig zur Berechnung von Mittelwerten im kanonische Ensemble:

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

\uparrow Observable \uparrow Index für Mikrozustand
 alle Mikrozustände: Anzahl $N_{\text{ges}} \gg 1$

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

$$A = \sum_{ij} \frac{v_{ij}}{r_{ij}} \cdot \frac{\partial v}{\partial r_{ij}} \quad \dots \text{Virial} \rightarrow \langle A \rangle \text{ in Druckgleichung (S.26a)}$$

$$A = \frac{1}{N} \sum_{ij=1}^N e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \rightarrow S(\mathbf{k}) = \langle A \rangle$$

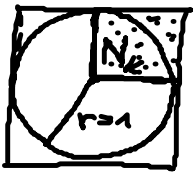
$r_{ij} = r_i - r_j$
 \dots Strukturfaktor (Kap. 6)

(iii) Mikrozustände i : $g(r) \dots$ Paarverteilungsfkt.
 ↳ Struktur von Flüssigkeit /
 Abstand der Teilchen Kolloidsuspensionen
 (s. Kap. 6)

• Methode: MC-Simulation

Numerische Lösung mathematisch bzw. physikalischer Probleme mit Hilfe von Zufallsereignissen (→ Name!)

Bsp: Approximation von π :



verteile N Punkte zufällig auf \square :

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

• Statistische Mechanik: Energie von Mikrozustände?

a) Einfaches Abtasten („simple sampling“)

• Erzeuge M zufällige Mikrozustände i

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

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