

IV. 2.7 MC im großkanon. Ensemble

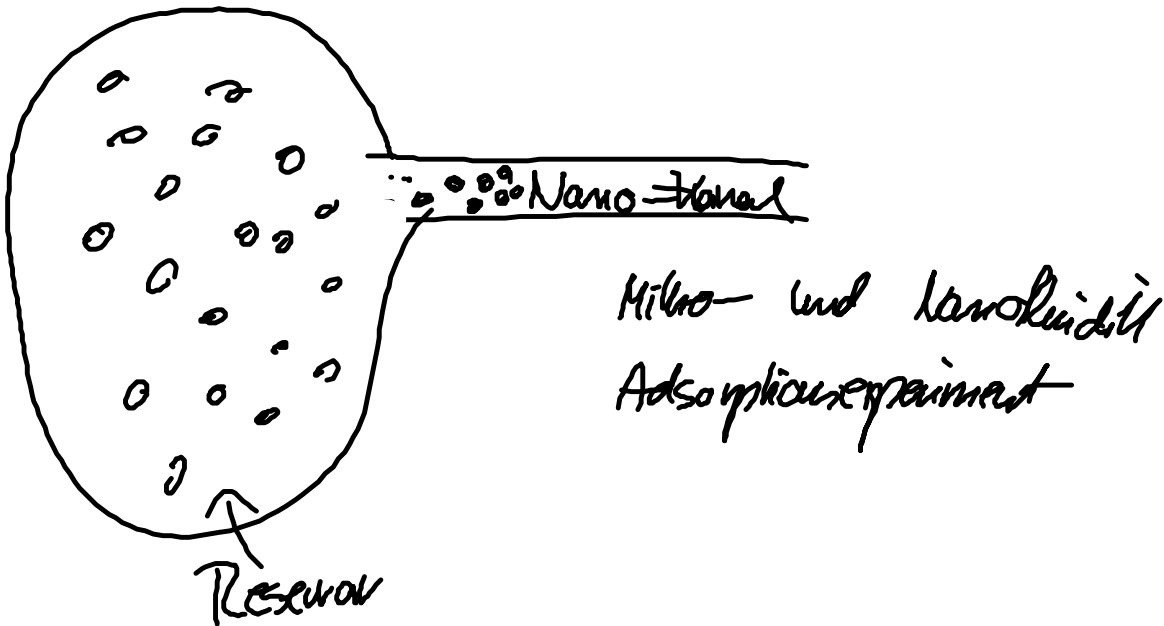
Konstant: T, V, μ chem. Potential

\Rightarrow Teilchenzahl N fluktuiert

$\Rightarrow \langle N \rangle$

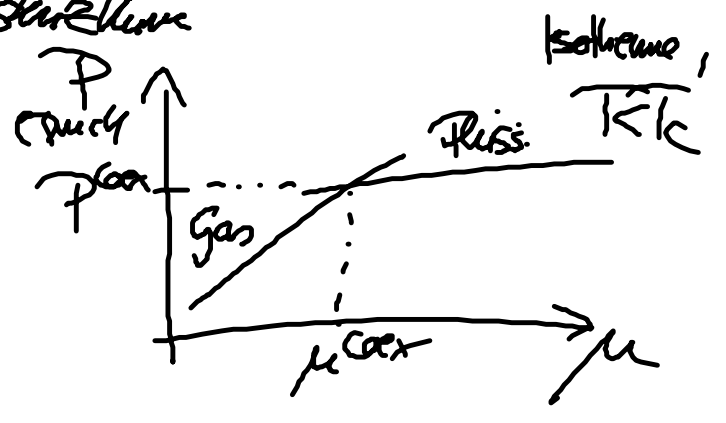
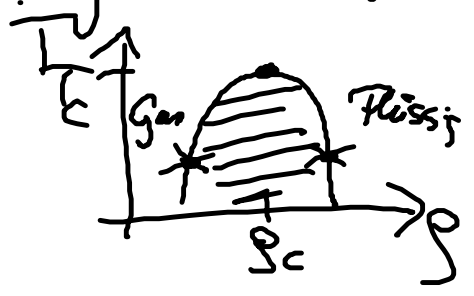
Anwendungsbeispiele

- 1) System im Kontakt mit einem "Reservoir" Teilchen



2) Festlegung von Phasen Koexistenzkurve

z.B. Gas-Flüssigkeit



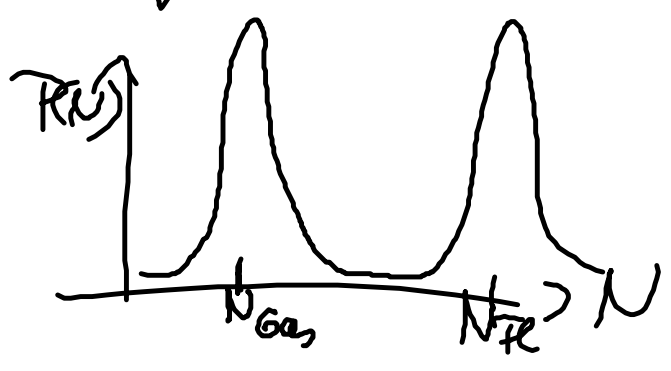
→ Das (μ, T) -Ensemble ist

besonders bequem, um μ^{Coex} , P^{Coex} bei einer Temperatur T_c zu bestimmen:

Koexistenzdichte-

$$\rho_{Gas} = \frac{\langle N_{Gas} \rangle}{V}, \quad \rho_{Flüssig} = \frac{\langle N_{Fl} \rangle}{V}$$

Zugehörige Verteilung $P(N)$



Durchführung

Vorbemerkung: großkanon. Verteilung

$$\rho_{eq}^{GC}(\underline{x}) = \frac{1}{Z_{GC}} e^{-\beta H(\underline{x}) + \beta \mu N}$$

(GC: grand-canonical)

$$\text{und } Z_{GC} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} \int d\underline{r}_1 \dots \int d\underline{r}_N e^{-\beta H^{pot}(\underline{x})}$$

$$z = \frac{e^{\beta \mu}}{\Lambda^3}$$

Impulse bereits
ausintegriert!

$$\langle A \rangle_{GC} = \frac{1}{Z_{GC}} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!}$$

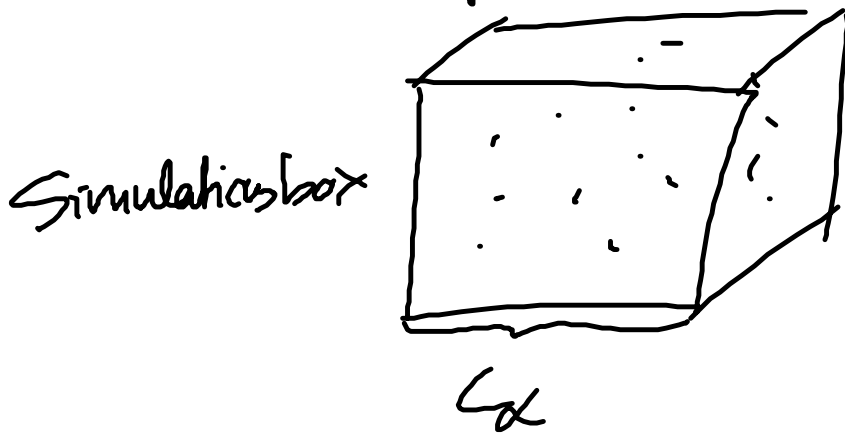
$$\times \int d\underline{r}_1 \dots \int d\underline{r}_N A e^{-\beta H^{pot}(\underline{x})}$$

$$= \frac{1}{Z_{GC}} \sum_{N=0}^{\infty} \int d\underline{r}_1 \dots \int d\underline{r}_N A \frac{z^N}{N!} e^{-\beta H^{pot}(\underline{x})}$$

Für die skalierte Koordinate em:

$$r_i \rightarrow \tilde{r}_i \quad \text{mit} \quad (\tilde{r}_i)_\alpha = \frac{1}{L_\alpha} (r_i)_\alpha$$

L_α : Länge, die der ^{entsprechend} Seite
des Simulationsbox
entspricht



$$\alpha = x, y, z$$

$$P_{eq}^{GC}(X)$$

$$\Rightarrow \langle A \rangle_{GC} = \sum_{N=0}^{\infty} \int d\tilde{r}_1 \dots \int d\tilde{r}_N A \frac{\sum V^N e^{-\beta H^{pot}}}{Z_{GC}}$$

(Zum Vergleich: kanon. Ensemble ^{canon})

$$\langle A \rangle = \int d\tilde{r}_1 \dots \int d\tilde{r}_N A T_{eq}^C(\tilde{r}_1, \dots, \tilde{r}_N)$$

$$\frac{V^N e^{-\beta H^{pot}}}{Z}$$

ZC

→ Benutze 2 Arten von MC Schritte

- 1) Zufällige Verschiebung eines Teilchens
(wie bei MC im (NVT)-Ensemble)
- 2) Änderung der Teilchenzahl um $\Delta N = \pm 1$
($\Delta N = 1$: 2a), ($\Delta N = -1$: 2b)

Algorithmus

- Starte von einer Anfangskonfiguration:

N Teilchen mit Positionen $\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N$

- Wähle Teilchen i aus und verschiebe es

→ Akzeptanzwahrsch.

$$P_{ij}^{\text{acc}} \Big|_{C(\text{anew})} = \min(1, e^{-\beta(\underbrace{H(\underline{r}_j) - H(\underline{r}_i)}_{\Delta H^{\text{pot}}})})$$

analog zum NVT-Fall!

- Änderung der Teilchenzahl

jeweils mit 50% Akzeptanz.

Hinzufügen eines Teilchens

$$N \rightarrow N+1$$

mit $P_{ij}^{acc} \mid N \rightarrow N+1$

Wegnehmen eines Teilchens

$$N \rightarrow N-1$$

mit $P_{ij}^{acc} \mid N \rightarrow N-1$

• Wiederhole alles

Akzeptanz-Wahrsch. für Teilchenzahländerung

Ausgangspunkt

Allgemeine Formel für Übergangswahrsch. W_{ij} nach

Metropolis

$$W_{ij} = \begin{cases} \alpha_{ij} & , \quad P_{eq}^{new} \geq P_{eq}^{old} \quad \left| \begin{array}{l} \text{d.h.} \\ P_{ij}^{acc} = 1 \end{array} \right. \\ \alpha_{ij} \frac{P_{eq}^{new}}{P_{eq}^{old}} & , \quad P_{eq}^{new} < P_{eq}^{old} \quad \left| \begin{array}{l} \text{d.h.} \\ P_{ij}^{acc} = \frac{P_{eq}^{new}}{P_{eq}^{old}} \end{array} \right. \end{cases}$$

$i \hat{=} \text{old}$
 $j \hat{=} \text{new}$

$$\Rightarrow P_{ij}^{acc} = \min \left(1, \frac{P_{eq}^{new}}{P_{eq}^{old}} \right) \quad \text{Metropolis!}$$

$$\text{hier: } P_{eq} = \frac{z^N}{N!} V^N e^{-\beta H_{pot}} \cdot \frac{1}{Z_{GC}}$$

Spezialisierung auf den Fall $N \rightarrow N+1$
(Zufügen eines Teilchens)

~~P_{eq}^{N+1}~~ beachte: $Z_{GC} = Z_{GC}(\mu, V, T) \Rightarrow$ ~~ändert sich bei PMSA, wenn!~~

$$\frac{P_{eq}^{N+1}}{P_{eq}^N} = \frac{\frac{z^{N+1}}{(N+1)!} V^{N+1} e^{-\beta H_{pot}^{(N+1)}}}{\frac{z^N}{N!} V^N e^{-\beta H_{pot}^N}}$$

$$= \frac{zV}{N+1} e^{-\beta(H_{pot}^{N+1} - H_{pot}^N)}$$

$$z \rightarrow \frac{e^{\beta\mu}}{\Lambda^3}$$

$$= e^{-N(H_{pot}^{N+1} - H_{pot}^N) + \ln z + \ln V - \ln(N+1)}$$

$$\underbrace{(\beta\mu - \ln \Lambda^3)}$$

Zustandsabhängig, kann
irgendwie gemittelt werden

Entsprechend für das Ableiten eines
Teilchens

$$\frac{P_{eq}^{N-1}}{P_{eq}^N} = \frac{z^{N-1} V^{N-1} e^{-\beta H_{pot}^{N-1}}}{(N-1)!} \frac{z^N V^N e^{-\beta H_{pot}^N}}{N!}$$

$$= e^{-\beta (H_{pot}^{N-1} - H_{pot}^N)} \frac{e^{\ln(N/zV)}}{zV}$$

analoges Vorgehen für andere Ensemble, z.B. P, T, N

IV. 3. Molekulardynamik

Ziel: Berechnung von Zeitmittelwerten

$$\langle A \rangle_t = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_{t_0}^{t_0+t} dt A(p_1(t), \dots, p_N(t); q_1(t), \dots, q_N(t))$$

im Gleichgewicht gilt.

$$\langle A \rangle_{\epsilon} = \langle A \rangle_{\text{Ensemble}}$$

Idee:

Berechne $\langle A \rangle_{\epsilon}$ durch Lösung
der Newton'schen BZG

$$\begin{aligned} m_i \ddot{r}_i(\epsilon) &= F_i(\epsilon) \\ &= \sum_{j \neq i}^N (-\nabla_{\underline{r}_i} U(N_{ij})) \end{aligned}$$

Keine
immer
Freiheitsgrade,
Keine externe
Kräfte

$$\begin{aligned} (\text{weil } \nabla_{\underline{r}_i} &= \nabla_{(\underline{r}_i - \underline{r}_j)}) \\ &= -\nabla_{\underline{r}_j} \end{aligned}$$

Generelle Berechnung zur Durchführung

a) Wähle Anfangsbedingungen

$$\underline{r}_1(t=0), \dots, \underline{r}_N(t=0)$$

(deterministische
Dynamik!)

und $\dot{N}_1(t=0), \dots, \dot{N}_N(t=0)$

$(\Rightarrow v_1(t=0), \dots, v_N(t=0))$

typische Annahme

- Maxwell-Boltzmann ("richtige" Verteilung für System im therm. Gleichgewicht bei fest N, V, T)

$$g(v_{i,d}) = \sqrt{\frac{m_i}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{\beta}{2} m_i v_{i,d}^2}$$

beachte: Diese Verteilung impliziert die Angabe einer Temperatur T !!

$$\langle v_{i,d} \rangle = 0$$

$$\langle v_{i,d}^2 \rangle = \frac{k_B T}{m_i} \quad \text{Korrespondenz mit Äquipartitionstheorem!}$$

- zufällig

$\Rightarrow g(v)$ entwickelt hin zu einer Boltzmannverteilung!

b) Integriere numerisch die Newton'sche Bewegungsgleichung (s. nächster Abschnitt)

c) Berechnung des Zeitmittels:

- nach "Einklinenphase"

- generelle Vorgehensweise:

$$\langle A \rangle_{\epsilon} = \frac{1}{M_0} \sum_{k=1}^{M_0} \quad \frac{1}{M_T} \sum_{i=1}^{M_T} A(t_k + \epsilon_i)$$

Mittelung über verschiedene "Nullpunkte" t_0 in der Zeit!

Mittelung über bestimmtes Zeitintervall aus M_T Zeitstufen

(Einkreis:

$$\langle A \rangle_{\epsilon} = \lim_{\bar{t} \rightarrow \infty} \frac{1}{\bar{t}} \int_{t_0}^{t_0 + \bar{t}} A(t) dt$$

)