

5.4 Monte-Carlo-Simulation

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

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

... stationäres GG

Wahrscheinlichkeit
in der Zustand m besetzt ist

- detailliertes GG: $w_{jm} P_m = w_{mj} P_j \quad (6.78)$

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

erfüllt durch:

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

- Simulation:

(i) Starte mit Zustand j

(ii) wähle neuen Zustand i aus M_0 Möglichkeiten [Faktor $\frac{1}{M_0}$ in (6.81)]

(iii) $\left\{ \begin{array}{l} \text{akzeptiere } i \text{ falls } H(i) < H(j) \\ \text{"} \quad \quad \quad \text{mit Wahrscheinlichkeit } e^{-\beta[H(i)-H(j)]} \text{ falls } H(i) > H(j) \end{array} \right.$

↳ [Lafe Berg hoch, um aus lokalen Minima herauszukommen:



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

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

- Kolloide, Flüssigkeiten:
 $j \rightarrow i$: Bewegung 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 Zustandsgleichung, Strukturgrößen, ...
- Methode: Näherungsverfahren ...
- Lit: ... (1) Schwabl
 (2) Plüschke, Bergersen
 (3) Kardar
 (4) Hase / McDonald
 (5) Gerhard Nägele

6.1 Die Systeme und ihre Paarpotentiale

- System von N Teilchen: Orte r_i , $i=1, \dots, N$ [nicht mehr q_i]
 Abkürzung: $r^N = \{r_1, \dots, r_N\}$
 Impulse: p_i , $i=1, \dots, N$
- gesamte potentielle Energie:

$$V_N(r_1, \dots, r_N) = V_N(r^N)$$

$$= \text{Wechselwirkungsenergie} + \underbrace{\text{äußere Felder}}_{=0, \text{ im Vakuum}}$$

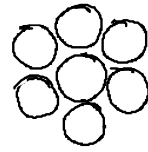
- Form von V_N :
 Annahme: (i) Vernachlässigung von 3-, 4-, ... Teilchen-Wechselwirkungen
 [in Flüssigkeiten sicher nur grobe Näherung]
 (ii) sphärische Teilchen

$$\rightarrow \boxed{V_N(r^N) = \frac{1}{2} \sum_{(ij)=1}^N v(|r_i - r_j|)} \quad (6.1)$$

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

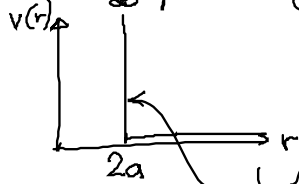
a) Gase, Flüssigkeiten

- verdünnte Gase: keine Ordnung
- dichte Gase / Flüssigkeiten: - kurzreichweitige Korrelationen
Grund: ausgeglichenes Volumen



- Flüssigkeit harter Kugeln („hard spheres“)

einfaches Paarpotential für Atome/Moleküle



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

„starke Abstoßung“ durch Überlapp der e⁻-Hüllen

Bem: (i) gut, falls $v(r)$ von „hartem Kern“ („hard core“) dominiert
→ erzeugt kurzreichweitige Ordnung, charakteristisch für Flüssigkeiten

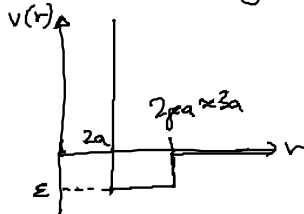
(ii) fest-flüssig Phasenübergang

kein gas-flüssig „

(iii) vielfach untersucht in Comp. Simulationen

(iv) Phase diagram: s. Folie

- „Square-well“ Flüssigkeit: harte Kugeln & rechteckiges Potentialtopf

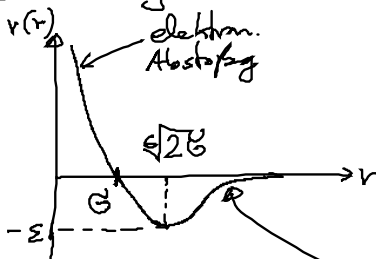


$$v(r) = \begin{cases} \infty, & r < 2a \\ -\epsilon, & 2a < r < 2pa \\ 0, & r > 2pa \end{cases} \quad (6.3)$$

Bem: (i) Anizelg → gas-flüssig Phasenübergang

(ii) Comp. Simulationen

- Lennard-Jones Potential:



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

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

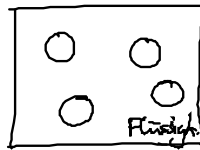
Bsp: Argon
 $G = 0,34 \text{ nm}$
 $\epsilon = 2,5 \frac{kT}{r}$ ← Randtemp.

Kern: (i) gut f. Edelgase (Ar, Kr, Xe), kugelförmige Moleküle CH_4
 (ii) das Potential f. Cap. Sim.

b) Kolloidale Suspensionen

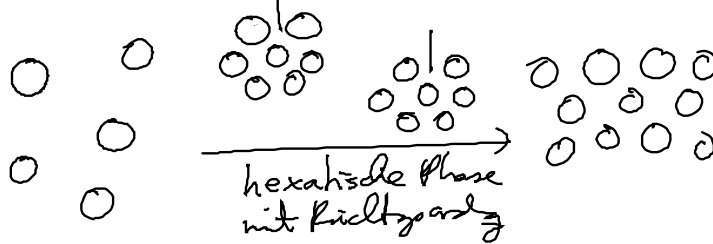
• System: Kolloidale Teilchen (Radius: $a = 10 \text{ nm} - 10 \mu\text{m}$) in Flüssigkeit

Bsp: Kunststoff/Polymer-Kügelchen
 Glas - "
 globuläre Proteine



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

• Modellsystem für stat. Mechanik } 2. B. - inkompressibles
 atm. Systeme } Phasenverhalten
 (im Form GG.) } - Phasentrennung



Ges: einstellbares Paarpotential