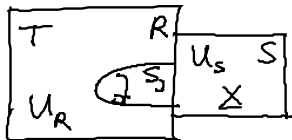


5.3 Gibbs kanarisches Ensemble



Energie von $S \cup S_j$: $U_S - \beta \cdot X$

- Wahrscheinlichkeit für Mikrozustand s von $S \cup S_j$ mit Energie $U_S - \beta \cdot X$

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

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

- Bsp: (1) $\beta \dots F$ (s. letzte Seite)
 (2) $\beta = -P, X = V$
 (3) s.u.

- Bemerkungen:

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

beweis: $\frac{k_B T}{Z_\beta} \sum_s \beta X e^{-\beta(U_S - \beta X)}$

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

... (Gibbsche) freie Enthalpie

NB: $\langle X_i X_j \rangle_c = \frac{\partial^2 \ln Z_G}{\partial(\beta_j) \partial(\beta_i)} = -k_B T \frac{\partial^2 G}{\partial \beta_j \partial \beta_i}$ (S.29a)

über erzeugende Funktion Flukt \sim Antwort Koeffizienten!!

S.4 Großkanonisches Ensemble

• Kopple System an Wärme- und Teilchenreservoir:



$U_S, N \dots$ fluktuieren
 Makrozustand von S: T, μ, V, \dots

• Wahrscheinlichkeit $P(s)$ für Mikrozustand mit $U_S(s)$ und N :

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

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

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

(S.31)

• Bemerkung:

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

$\rightarrow \Omega = -k_B T \ln Z_G$... großes Potential (S.33)

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

NB: $\ln Z_G \dots$ Erzeugende der Kumulate von N

(iii) $\langle N^2 \rangle_c \stackrel{(S.34)}{\sim} \langle N \rangle$

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

→ im thermodynam. Limes ist N so groß!
→ Äquivalenz zu anderen Ensembles

(iv) Verbindung zu isothermer Kompressibilität

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

$$S = \frac{m}{V} = -S \left(\frac{\partial \frac{1}{S}}{\partial p} \right)_T$$

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

$[\chi_T]^{-1} \dots$ von idealem Gas
Antwortkoeffizient!

$$\stackrel{(S.34)}{=} \frac{-k_B T}{\langle N \rangle} \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu^2} = \dots$$

5.4 Monte-Carlo-Simulation

- Lit:
 1. Plichke & Bergese
 2. Hans & Mc Donald
 3. K. Binder & D.W. Heermann, Monte-Carlo Simulation in Statistical Physics (Springer)
 4. Wikipedia

• nur Grundidee!

• Motivation:

(i) numerische Methode nötig zur Berechnung von Mittelwerten im kanonischen Ensemble:

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

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

Bsp: $A = V(r^N) \dots$ Potential

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

$$= q_i - q_j \text{ (in (S. 26a))}$$

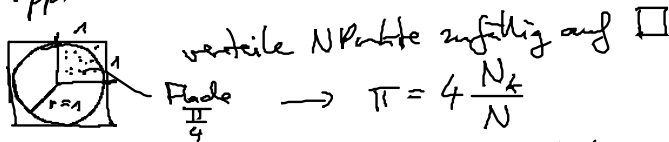
$$A = \frac{1}{N} \sum_{ij=1}^N e^{i k \cdot (r_i - r_j)} \rightarrow S(k) = \langle A \rangle \dots \text{Strukturfaktor (Kap. 6)}$$

(ii) Mikrozustände $i \rightarrow g(r) \dots$ Paarverteilungsfkt. \rightarrow Struktur von Flüssigkeit/Kolloid suspension (s. Kap. 6)

• Methode: MC-Simulation

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

Bsp: Approximation von π



• Statistische Mechanik: Energie von Mikrozustände?

a) Einfaches Abtasten: („simple sampling“)

• Energie M zufällige Mikrozustände i :
 $\rightarrow \langle A \rangle \approx \langle A \rangle_M = \frac{\sum_{i=1}^M A(i) e^{-\beta H(i)}}{Z}$

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

b) Abtasten nach Wichtigkeit = Metropolis Algorithmus („importance sampling“)

• Energie Verteilung der M Mikrozustände gemäß Boltzmann:

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

• Weg:

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

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

$$\rightarrow \begin{cases} 0 \leq w_{ij} \leq 1 \\ \sum_{i=1}^M w_{ij} = 1 \end{cases} \quad (6.77)$$

... stochastische Matrix

Markov-Prozess: w_{ij} hängt nur vom vorigen Zustand j ab
(kein Gedächtnis an frühere Zustände!)

→ Wahrscheinlichkeit $w_{m i_0}(n)$ für Zustand m nach n Schritten mit Anfangszustand i_0 :

$$w_{m i_0}(n) = \sum_{\{i_1, \dots, i_{n-1}\}} w_{m i_{n-1}} w_{i_{n-1} i_{n-2}} \dots w_{i_1 i_0}$$

Man kann zeigen (unter gewissen Bedingungen):

$$\lim_{n \rightarrow \infty} w_{m i_0}(n) = P_m$$

... + Gleichgewichtszustand unabhängig vom 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:

$$\begin{cases} \text{detailliertes Gleichgewicht} \\ w_{jm} P_m = w_{mj} P_j \end{cases} \quad (6.79)$$

$\underbrace{\quad}_{\text{Übergang von } m \rightarrow j} \quad \underbrace{\quad}_{\text{Übergang von } j \rightarrow m}$

$\xrightarrow{\text{Kreuz}} \text{ von (6.78)}$

$$P_m = \sum_j \underbrace{w_{jm}}_1 P_m = \sum_j w_{mj} P_j = (6.78)$$

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

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