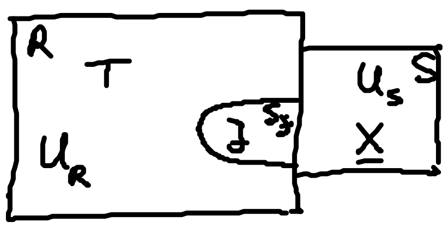
5.3 Gibbs kanonisches Ensemble

• kopple System an Wärmereservoir R und an Element S_ξ, das Kraftvariable ξ konstant hält:



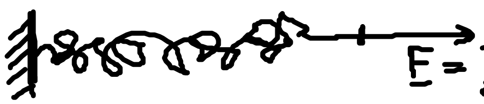
U_s, Wegvariable $\underline{X}$ fluktuieren

Makrozustand von S: $T, \xi, N, \dots$

Energie von $S \cup S_\xi$: $U_s - \underbrace{\xi \cdot \underline{X}}$

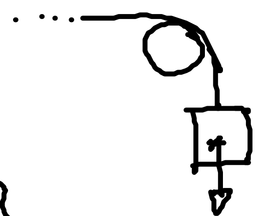
an S vom S_ξ verrichtete Arbeit, d.h. Energie von S_ξ nimmt ab.

• Beispiel: Kraftdehnungskurve von DNS



$\underline{F} = \xi$

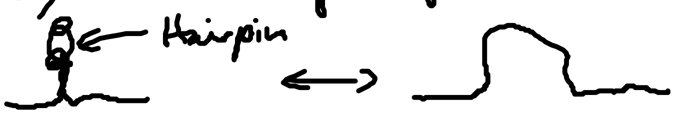
„Realisierung" von konstanter ξ



$\underline{F} = \xi$

1.) Polymer: Streckungsentropie

2)



• Wahrscheinlichkeit für Mikrozustand s von $S \cup S_\xi$ mit Energie $U_s - \xi \cdot \underline{X}$

$$\boxed{\begin{aligned} P(s) &= \frac{e^{-\beta(U_s - \xi\cdot\underline{X})}}{Z_\xi(T,\xi,N,\dots)} \\ Z_\xi(T,\xi,N,\dots) &= \sum_s e^{-\beta(U_s-\xi\cdot\underline{X})} \end{aligned}} \qquad (5.27)$$

• Bemerkungen:

(i) $$\boxed{\langle \underline{X} \rangle = k_B T \frac{\partial \ln Z_\xi}{\partial \xi} = - \frac{\partial G}{\partial \xi}} \qquad (5.28)$$

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

NB: $$\boxed{\langle X_i X_j \rangle_c = \frac{\partial^2 \ln Z_j}{\partial(\beta \xi_i)\,\partial(\beta \xi_j)} = -k_B T \frac{\partial^2 G}{\partial \xi_i \,\partial \xi_j}}$$

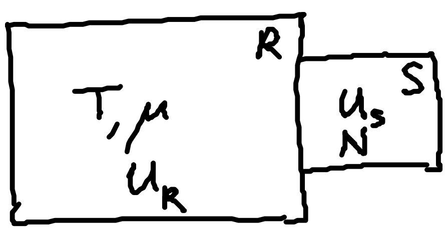
Fluktuationen ~ Antwortkoeffizienten

(ii) Enthalpie:

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

5.4 Großkanonisches Ensemble

- Kopple System an Wärme- und Teilchenreservoir



U_s, N fluktuieren

Makrozustand von S: $T, \mu, N, \ldots$

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

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

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

- Bemerkungen:

(i) $$\boxed{\langle N\rangle = \frac{\partial}{\partial\beta\mu}\ln Z_G \overset{TD}{=} -\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}} \quad (5.32)$$

$$\boxed{\Omega = -k_B T \ln Z_G} \quad \text{... großes Potential} \quad (5.33)$$

(ii) $$\boxed{\begin{aligned}\langle N^2\rangle_c &= \langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2 \\ &= \frac{\partial^2}{\partial(\beta\mu)^2}\ln Z_G = \frac{\partial}{\partial\beta\mu}\langle N\rangle\end{aligned}} \quad (5.34)$$

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

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

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

$\longrightarrow$ im thermodynamischen Limes ist N scharf
$\longrightarrow$ Äquivalenz zu anderen Ensembles

(iv) Verbindung zu isothermer Kompressibilität

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

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

o.B.

$$\boxed{\underbrace{\frac{\langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2}{\langle N\rangle}}_{\text{Fluktuationen}} = \underbrace{\underbrace{\rho k_B T}_{[\chi_T^{id}]^{-1}} \chi_T}_{\text{Antwortkoeffizienten}}} \quad (5.35)$$

$[\chi_T^{id}]^{-1}$ ... vom idealen Gas

5.4 Monte-Carlo-Simulation

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

- nur Grundidee!

- Motivation:
  (i) Berechnung von Zustandssumme
  (ii) numerische Methode nötig zur Berechnung von Mittelwerten im kanonische Ensemble:

$$\langle A \rangle = \sum_{\{i\}} A(i) \frac{e^{-\beta H(i)}}{Z} \qquad (5.36)$$

Observable

Index für Mikrozustand

alle Mikrozustände: Anzahl $N_{ges} \ggg 1$

Bsp: $A = V(\underline{r}^N)$ ... potentielle Energie

$$A = \sum_{ij} \underline{r}_{ij} \cdot \frac{\partial v}{\partial \underline{r}_{ij}} \quad \dots \text{Virial} \longrightarrow \langle A \rangle \text{ in Druckgleichung } (5.26a)$$

$\underline{r}_{ij} = \underline{q}_i - \underline{q}_j$

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

... Strukturfaktor (Kap. 6)

⋮

(iii) Mikrozustände i: $g(r)$ ... Paarverteilungsfkt.

Abstd der Teilchen

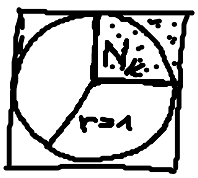
→ Struktur von Flüssigkeit / Kolloidsuspensionen

(s. Kap. 6)

• Methode: MC-Simulation

$\boxed{\text{Numerische Lösung mathematisch bzw physikalischer Probleme mit Hilfe von Zufallsereignissen } (\rightarrow \text{Name!})}$

<u>Bsp:</u> Approximation von π:



verteile N Punkte <u>zufällig</u> auf □:

$$\pi \simeq 4\,\frac{N_k}{N}$$

• Statistische Mechanik: Erzeugung von Mikrozustände?

a) <u>Einfaches Abtasten</u> („simple sampling")

• Erzeuge M zufällige Mikrozustände i

$$\longrightarrow \quad \langle A \rangle \approx \langle A \rangle_M = \sum_{\{i\}_M} \frac{e^{-\beta H(i)}}{Z}$$

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