IV.2.7 MC im großkanon. Ensemble

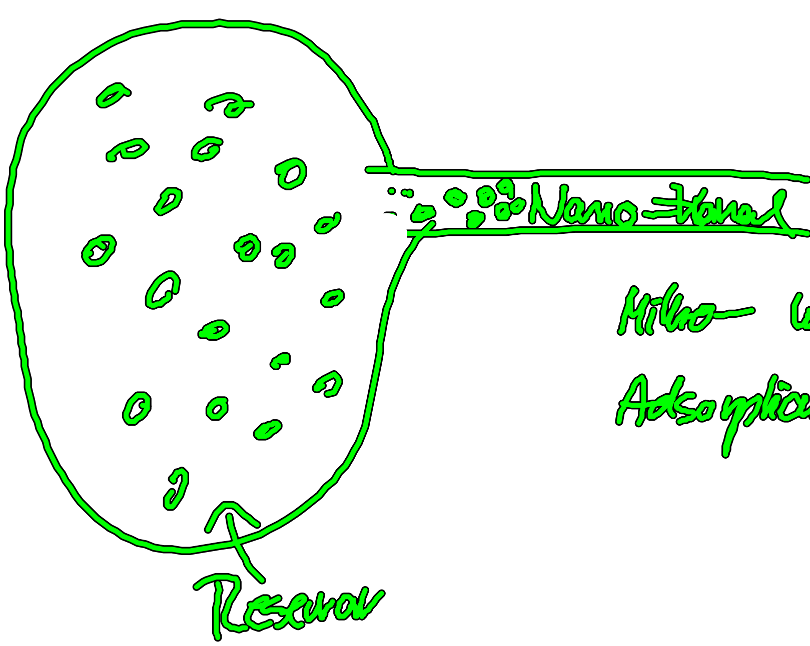
Konstant: T, V, μ ← chem. Potential

$\Rightarrow$ Teilchenzahl N fluktuiert

$\Rightarrow \langle N \rangle$

Anwendungsbeispiele

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

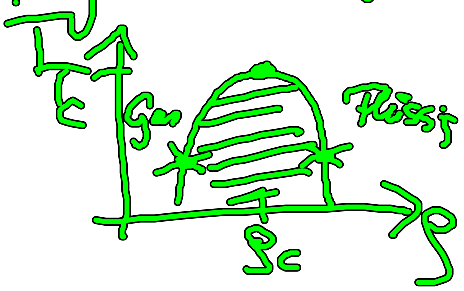


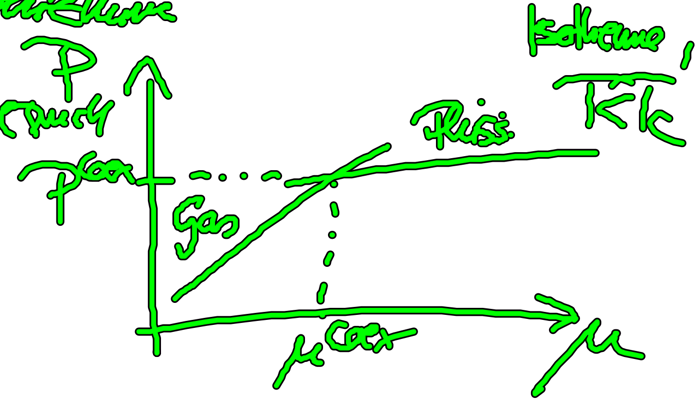
Mikro- und Nanofluidik

Adsorptionsexperiment

2) Festlegung von Phasenkoexistenzkurve

z.B. Gas – Flüssigkeit





$\rightarrow$ Das $(\mu V T)$–Ensemble ist

besonders bequem, um

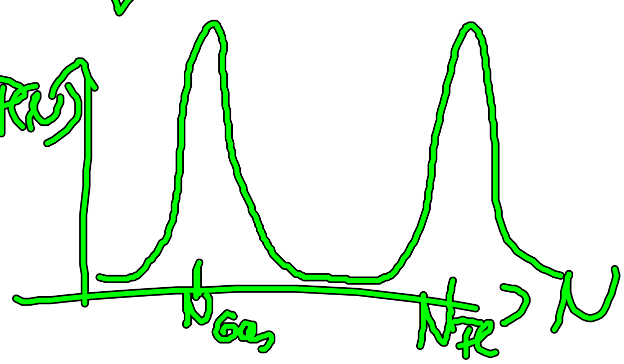
μ^{coex}, P^{coex} bei einer Temperatur $T < T_c$

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)

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

$z = \frac{e^{\beta\mu}}{\lambda^3}$ Impulse bereits ausintegriert!

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

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

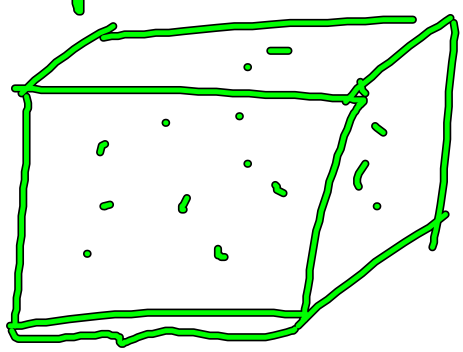
$$= \frac{1}{Z_{GC}} \sum_{N=0}^{\infty} \int_V d\underline{r}_1 \ldots \int_V d\underline{r}_N \, A \, \frac{z^N}{N!} e^{-\beta H^{pot}(\underline{X})}$$

Führe skalierte Koordinaten ein:

$$\underline{r}_i \to \hat{\underline{r}}_i \quad \text{mit} \quad (\hat{\underline{r}}_i)_\alpha = \frac{1}{L_\alpha}(\underline{r}_i)_\alpha$$

L_α: Länge, die der entsprechenden Seite der Simulationsbox entspricht

Simulationsbox



L_α

$\alpha = x, y, z$

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

$$\Rightarrow \langle A \rangle_{GC} = \sum_{N=0}^{\infty} \int d\hat{\underline{r}}_1 \ldots \int d\hat{\underline{r}}_N \, A \, \frac{\frac{z^N}{N!} V^N e^{-\beta H^{pot}}}{Z_{GC}}$$

(Zum Vergleich: kanon. Ensemble canonical

$$\langle A \rangle = \int d\hat{\underline{r}}_1 \ldots \int d\hat{\underline{r}}_N \, A \, P_{eq}^{C}(\hat{\underline{r}}_1, \ldots, \hat{\underline{r}}_N)$$

$$(\, \underline{V^N e^{-\beta H^{pot}(\underline{X})}}$$

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 $\underline{r}_1, \ldots, \underline{r}_N$

- Wähle Teilchen i aus und verschiebe es

  → Akzeptanzwahrsch.

$$P_{ij}^{acc}\Big|_{C(\text{anonical})} = \min\left(1, e^{-\beta\left(H^{pot}(\underline{x}_j) - H(\underline{x}_i)\right)}\right)$$

$$\underbrace{\qquad\qquad}_{\Delta H^{pot}}$$

analog zum NVT-Fall!

- Änderung der Teilchenzahl

jeweils mit 50% Wahrsch.

Hinzufügen eines Teilchens

$N \to N+1$

mit $P_{ij}^{acc} \Big|_{N \to N+1}$

Wegnehmen eines Teilchens

$N \to N-1$

mit $P_{ij}^{acc} \Big|_{N \to N-1}$

- Wiederhole alles

Akzeptanz-Wahrsch. für Teilchenzahländerung

Ausgangspunkt

Allgemeine Formel für Übergangswahrsch. W_{ij} nach Metropolis

$$W_{ij} = \begin{cases} \alpha_{ij} & , \; P_{eq}^{new} \geq P_{eq}^{old} \quad \Big| \text{ d.h. } P_{ij}^{acc} = 1 \\ \alpha_{ij} \dfrac{P_{eq}^{new}}{P_{eq}^{old}} & , \; P_{eq}^{new} < P_{eq}^{old} \quad \Big| \text{ d.h. } P_{ij}^{acc} = \dfrac{P_{eq}^{new}}{P_{eq}^{old}} \end{cases}$$

$i \hat{=}$ old

$j \hat{=}$ new

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

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

Spezialisiere auf den Fall $N \to N+1$
(Zufügen eines Teilchens)

$\cancel{\frac{P_{eq}^{N+1}}{P_{eq}}}$ beachte: $Z_{GC} = Z_{GC}(\mu, V, T) \Rightarrow$ kürzt sich bei Division heraus!

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

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

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

$$= e^{-\beta\left(H_{pot}^{N+1} - H_{pot}^{N}\right) + \underbrace{\ln z}_{(\beta\mu - \underline{\ln \lambda^3})} + \ln V - \ln(N+1)}$$

Zustandsunabhängig, kann reguliert gezielt werden entsprechend für das Wegnehmen eines Teilchens

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

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

analoger Vergleich für andere Ensembles, z.B. P, T, N

IV. 3. Molekulardynamik

Ziel: Berechnung von Zeitmittelwerten

$$\langle A \rangle_t = \lim_{\tau \to \infty} \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0+\tau} dt\, A(p_1(t), \ldots, p_N(t); r_1(t), \ldots, r_N(t))$$

im Gleichgewicht gilt.

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

Idee:
Berechne $\langle A \rangle_t$ durch Lösung der Newton'schen BWGL

$$m_i \ddot{\underline{r}}_i(t) = \underline{F}_i(t)$$
$$= \sum_{j \neq i}^{N} \left(-\nabla_{ij} U(r_{ij})\right)$$

keine inneren Freiheitsgrade, keine externen Kräfte

$$\left(\text{beachte } \nabla_{r_i} = \nabla_{(r_i - r_j)} = -\nabla_{r_j}\right.$$

Generelle Bemerkungen zur Durchführung

a) Wähle Anfangsbedingungen

$\underline{r}_1(t=0), \ldots, \underline{r}_N(t=0)$ (deterministische Dynamik!)

und $\dot{\underline{r}}_1(t=0), \ldots, \dot{\underline{r}}_N(t=0)$!

($\Rightarrow \underline{v}_1(t=0), \ldots, \underline{v}_N(t=0)$)

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

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

beachte: Dieses Vorgehen impliziert die Vorgabe einer Temperatur T !!

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

$$\langle v_{i,\alpha}^2 \rangle = \frac{k_B T}{m_i}$$ Konsistent mit Äquipartitionstheorem!

- Zufällig

$\Rightarrow \rho(\underline{v})$ entwickelt sich zu einer Boltzmannverteilung!

b) Integriere numerisch die Newton'schen BWGL
(s. nächsten Abschnitt)

c) Berechnung des Zeitmittelwerts:

- nach "Equilibrierungsphase"

- generelle Vorschrift:

$$\langle A \rangle_t = \underbrace{\frac{1}{M_0} \sum_{k=1}^{M_0}}_{\substack{\text{Mittelung über} \\ \text{verschiedene} \\ \text{"Nullpunkte" } t_0 \\ \text{in der Zeit!}}} \underbrace{\frac{1}{M_\tau} \sum_{i=1}^{M_\tau} A(t_{0k} + t_i)}_{\substack{\text{Mittelung über bestimmtes} \\ \text{Zeitintervall aus} \\ M_\tau \text{ Zeitschritte}}}$$

(Erinnerung:
$$\langle A \rangle_t = \lim_{\tau \to \infty} \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0+\tau} dt\, A(t)$$
)