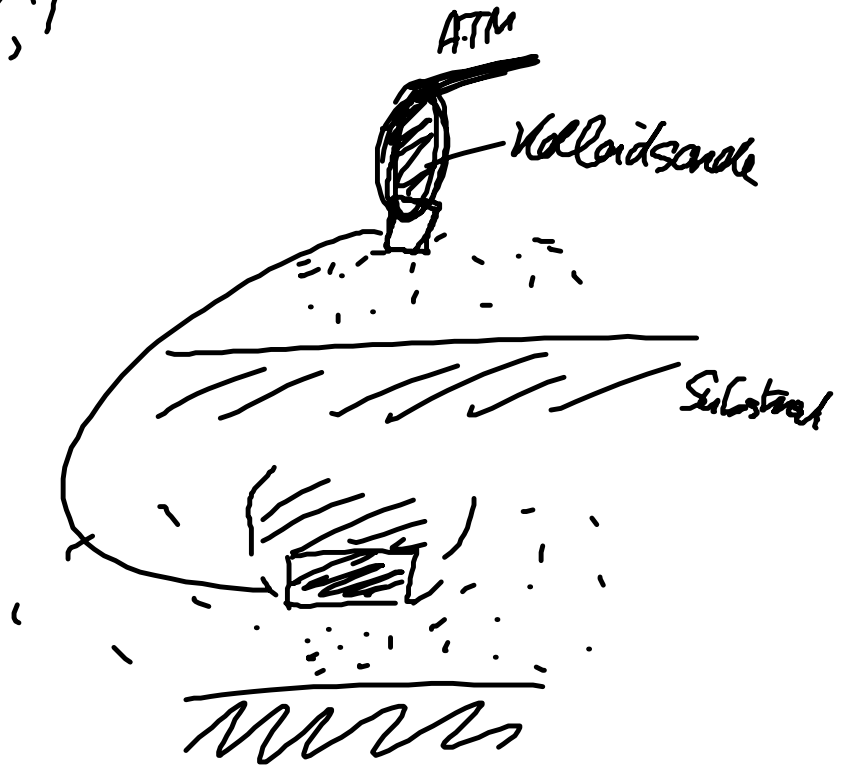


# GCMC

(großkanon. MC Simulationen)

$\mu, V, T$

- viele Experimente



- Günstige Methode (besser geeignet als kanon. MC) zur Beschreibung von Phasenübergängen in fluiden Phasen

## Durchführung

Ausgangspunkt: großkanon. Verteilung

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

Konfigurationsintegral

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

$$\tilde{z} = \frac{e^{\beta \mu}}{\lambda^3} \text{ Fugazität}$$

Mittelwerte:

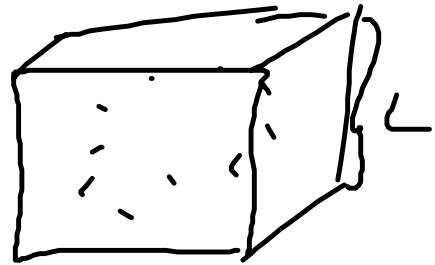
$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z_{GN}} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N! \lambda^3} \int d\tilde{r}_1 \dots \int d\tilde{r}_N A e^{-\beta H^{\text{pot}}(\underline{x}) + \beta \mu N}$$

Führe skalare Ortsvektoren ein

$$\tilde{r}_i = \frac{1}{L} r_i$$

$L$  : Länge einer Seite des als kubische angenommenen Simulationsbox

$$L^3 = V$$



$$\Rightarrow \langle A \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{Z_{GN}} \frac{1}{N! \lambda^3} V^N \int d\tilde{r}_1 \dots \int d\tilde{r}_N e^{-\beta H^{\text{pot}}(\underline{x}) + \beta \mu N} A$$

$$\langle A \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \int d\tilde{r}_1 \dots \int d\tilde{r}_N A P_{\text{eq}}^{GN}(\underline{x})$$

$$\text{mit } P_{eq}^{GK} = \frac{1}{Z_{GK}} \frac{V^N}{\Lambda^{3N} N!} e^{-\beta H^{pot}(\underline{x}) + \mu N / \beta}$$

⇒ Im Rahmen <sup>von</sup> GCMC braucht man zwei Arten von MC Schritten

1) Zufällige Verschiebung eines Teilchens  
(wie beim konventionelle MC im kanon. Ensemble)

2) <sup>zufällige</sup> Änderung der Teilchenzahl  
a) Hineinfügen oder b) Wegnehmen eines Teilchens

## Algorithmus

- Starte von einer Anfangskonfiguration
- Wähle Teilchen  $i$  aus und verschiebe  
 $\underline{r}_i \longrightarrow \underline{r}_i'$  (mit Zufallsvektor)

Akzeptanzwahrscheinlichkeit

$$P_{i \rightarrow i'}^{acc} = \min(1, e^{-\beta \Delta H})$$

mit  $\Delta H$ :

Energieänderung  
bei diesem Kanon.

- Änderung der Teilchenzahl („großkanon. Schritt“)

Schritt!

jeweils mit 50% Wahrscheinlichkeit

Hinzufügen eines  
Teilchens an  
zufälliger Position

$$\text{d.h. } N \rightarrow N+1$$

mit Akzeptanz wahrsch.

$$P_{N \rightarrow N+1}^{\text{acc}}$$

Wegnehmen eines Teilchens  
an einer zufällig ausgewählter  
Position

$$N \rightarrow N-1$$

$$P_{N \rightarrow N-1}^{\text{acc}}$$

Bem.

→ kann problematisch werden bei  
hoher Dichte!



Akzeptanzwahrsch. bei Änderung der  
Teilchenzahl

Erinnerung: Metropolis's (allgemein)

$$W_{ij} = \begin{cases} \alpha_{ij} & , P_{eq}^{new} \geq P_{eq}^{old} \\ \alpha_{ij} \frac{P_{eq}^{new}}{P_{eq}^{old}} & , P_{eq}^{new} < P_{eq}^{old} \end{cases}$$

Übergangswahrsch.  
 $x_i \rightarrow x_j$

$$\Leftrightarrow P_{ij}^{acc} = \min \left( 1, \frac{P_{eq}^{new}}{P_{eq}^{old}} \right)$$

hier:

$$P_{eq} = P_{eq}^{GH}$$

$$= \frac{1}{\lambda^{3N} N!} V^N e^{-\beta H^{pot} + \beta \mu N} \cdot \frac{1}{Z_{GH}}$$

Zufügen eines Teilchens

$$\frac{P_{eq}^{N+1}}{P_{eq}^N} = \frac{V^{N+1}}{\lambda^{3(N+1)} (N+1)!} \cdot \frac{N! \cdot \lambda^{3N}}{V^N e^{-\beta (H_{N+1}^{pot} - H_N^{pot}) + \beta \mu (N+1 - N)}}$$

• e

$$= \frac{V}{\lambda^3(N+1)} e^{-\beta(H_{N+1}^{\text{pot}} - H_N^{\text{pot}}) + \beta\mu}$$

$$= e^{-\beta(H_{N+1}^{\text{pot}} - H_N^{\text{pot}}) + \beta\mu + \ln\left(\frac{V}{\lambda^3(N+1)}\right)}$$

$$P_{N \rightarrow N+1}^{\text{acc}} = \min\left(1, \frac{P_{N+1}^{\text{eq}}}{P_{N}^{\text{eq}}}\right)$$

Umgang damit analog zum  
Kancai-Schritt!

Wegnehmen eines Teilchens

$$\frac{P_{\text{eq}}^{N-1}}{P_{\text{eq}}^N} = \frac{V^{N-1}}{(\lambda^3)^{N-1} (N-1)!} \cdot \frac{N! \lambda^{3N}}{V^N}$$

$$= e^{-\beta(H_{N-1}^{\text{pot}} - H_N^{\text{pot}}) + \beta\mu(N-1-N)}$$

• e

$$= e^{-\beta(H_{N-1}^{\text{pot}} - H_N^{\text{pot}}) - \beta\mu + \ln\left(\frac{\lambda^3 N}{V}\right)}$$

$$= e$$

möglicher  
Test:



Daten aus einer Kanon. Simulation <sup>MC</sup>

chem. Potential  $\mu$  dann als  
Input in die GCMC  
verwenden und sehen, welche  
mittlere Dichte heraus kommt.

$$g = \frac{N}{V} = \frac{N}{L^3} \quad \left\langle \frac{N}{V} \right\rangle$$

### III, 4. Berechnung freier Energie

z.B. im Kanon. Ensemble

$$F = -k_B T \ln Z_N$$

$$= -k_B T \ln \left( \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int d\mathbf{r}_1 \dots \int d\mathbf{r}_N e^{-\beta H^{\text{pot}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)} \right)$$

$F$  ist nicht einfach ein Mittelwert irgendeiner  
mikroskop. Größe, sondern  $F$  hängt direkt mit der  
Summe über alle Konfigurationen, d.h. mit dem  
Phasenraumvolumen, zusammen!

→ Standard-Metropolis geht nicht!

### III, 4.1 Thermodyn. Integration

Verfahren, das sowohl in MC als auch in Rahmen von Molekulardynamik-Simulation verwendet werden kann:

Ausgangspunkt: betrachte Fluid mit Paarpotential (oder auch Gittersystem)

( $u$  ist aufspaltbar in zwei Anteile!) 
$$u(r, \lambda) = u_0(r) + \lambda \underbrace{(u(r) - u_0(r))}_{\Delta u(r)}$$

$u_0(r)$ : Potential eines sogenannten Referenzsystems, dessen Freie Energie bekannt ist

$\Delta u(r)$ : charakterisiert die Abweichung vom Referenzsystem (Störanteil)

$\lambda$ : Störparameter

(„Einschaltparameter“)

$\lambda = 0$ :  $u(r, \lambda) \Big|_{\lambda=0} = u_0(r)$

Reduktion auf Referenzsystem

$\lambda = 1$ :  $u(r, \lambda) \Big|_{\lambda=1} = u(r)$

„voll wechselwirkendes System!“

Beispiele für  $u_0(r)$ :



$$- u_0(N) = u_{HS}(N)$$

Harte Kugeln :  $\overline{F}$  Harte-Kugel sehr gut bekannt

$$- u_0(N) = 0 : \text{Ideales Gas} = \overline{F}^{\text{ideal}} = -k_B T \ln \frac{V^N}{\Lambda^{3N} N!}$$

$$\overline{F}(\lambda=1) - \overline{F}(\lambda=0)$$

Interessierende Größe

$$= \int_{\lambda=0}^{\lambda=1} d\lambda \frac{\partial \overline{F}(\lambda)}{\partial \lambda}$$

bekannt

Frage: Was ist  $\frac{\partial \overline{F}(\lambda)}{\partial \lambda}$  ?

$$F(\lambda) = -k_B T \ln Z_H(\lambda)$$

$$\approx \text{mit } Z_H(\lambda) = \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \int d\mathbf{r}_1 \dots \int d\mathbf{r}_N e^{-\beta H^{\text{pot}}(\lambda)}$$

$$H^{\text{pot}}(\lambda) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} u(N_{ij}, \lambda)$$

betrachte nun  $\frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda}$ , d.h. die

Änderung der freien Energie mit  $\lambda$  bei festem  $T, V, N$

$$\left. \frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda} \right|_{T, V, N} = -\frac{k_B T}{Z_H(\lambda)} \frac{\partial Z_H(\lambda)}{\partial \lambda}$$

$$= -\frac{k_B T}{Z_H(\lambda)} \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \int d\mathbf{r}_1 \dots \int d\mathbf{r}_N e^{-\beta H^{\text{pot}}(\lambda)} \left( -\beta \frac{\partial H^{\text{pot}}}{\partial \lambda} \right)$$

$$= \left\langle \frac{\partial H^{\text{pot}}(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle$$

Kanonische Ensemble -  
Mittelwert zu gegebenem Wert  
von  $\lambda$ !

speziell mit unserer Wahl von  $H^{\text{pot}}$   
ergibt sich:

$$\frac{\partial H^{\text{pot}}}{\partial \lambda} = \frac{1}{Z} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \frac{\partial u(r_{ij}, \lambda)}{\partial \lambda}$$

$$= \frac{1}{Z} \sum_i \sum_{j \neq i} \Delta u(r_{ij}) \quad \boxed{u(r, \lambda) = u_0(r) + \lambda \Delta u(r)}$$

$$\Rightarrow \left. \frac{\partial F}{\partial \lambda} \right|_{T, V, N} = \left\langle \frac{1}{Z} \sum_i \sum_{j \neq i} \Delta u(r_{ij}) \right\rangle_{\lambda}$$

Mittelwert des Störanteils zum Hamiltonian,

Beachte:

Der Mittelwert hängt von  $\lambda$  ab über die statistische Gewichte:

$$P_{eq} \sim e^{-\beta H^{\text{pot}}(\lambda)}$$

$\Rightarrow \frac{\partial F}{\partial \lambda}$  kann man mit Standard-Metoden berechnen!

$$\lambda = 1$$

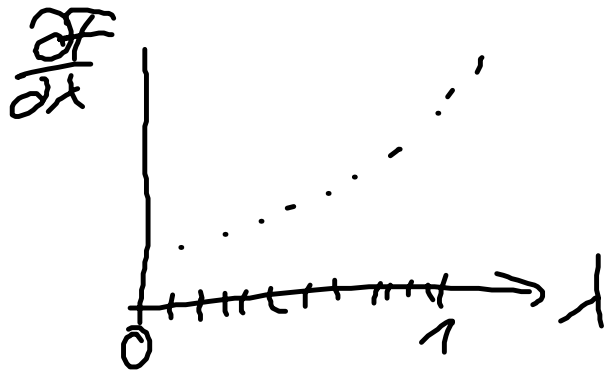
$$\overline{F}(\lambda=1) - \overline{F}(\lambda=0) = \int_{\lambda=0}^{\lambda=1} d\lambda < \frac{1}{Z} \sum_{i \neq j} \sum_{j \neq i} \Delta u(n_{ij}) >_{-1}$$

Potenz

Strategie:

Berechne  $< \frac{1}{Z} \sum_{i \neq j} \Delta u(n_{ij}) >_{\lambda}$  für

eine Reihe von Werten im Intervall  $[0, 1]$



### III. 4.2. Berechnung des ~~chem.~~ Chem. Potentials $\mu$

Beachte:  $\mu$  entspricht gerade (bis auf Vorzeichen) der freien Energie in einem Ensemble

bei konstantem  $N, P, T$

hier gilt:

$$G = -k_B T \ln Z_p(N, P, T)$$

„Gibb'sche freie Energie“

