

GCMC

(großkanon. MC Simulation)

μ, V, T

- viele Experimente



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

Durchführung

Ausgangspunkt: großkanon. Verteilung

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

Konfigurationsintegral

$$\text{mit } Z_{GK} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} \int d\underline{r}_1 \dots \int d\underline{r}_N e^{-\beta H^{pot}(\underline{x})}$$

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

Mittelwert:

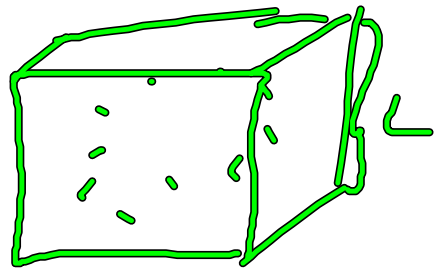
$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z_{GH}} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N! \lambda^N} \int d\vec{r}_1 \dots \int d\vec{r}_N A e^{-\beta H^{\text{pot}}(\vec{r}) + \beta \mu N}$$

Führe skalare Ortsvektoren ein:

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

L : Länge einer Seite des als
kubisch angenommenen
Simulationsbox

$$L^3 = V$$



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

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

$$\text{mit } P_{eq}^{GK} = \frac{1}{Z_{GK}} \frac{V^N}{\lambda^{3N} N!} e^{-\beta(H(\underline{r}, \underline{p}) + \mu N)}$$

→ Im Rahmen ^{von} GCMC braucht man zwei Arten von MC Schritte

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

2) ^{zufällig} Änderung der Teilchenzahl
a) Hineinfügen oder b) Wegnehmen einer Teilchen

Algorithmus

- Starte von einer Anfangskonfiguration

- Wähle Teilchen i aus und verschiebe

$$\underline{r}_i \longrightarrow \underline{r}_i' \quad (\text{mit Zufallszahl})$$

Akzeptanzwahrscheinlichkeit

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

mit ΔH :

Energieänderung
bei dem Verwas.
Schritt!

• Änderung der Teilchenzahl („großener.
Schritt“)

jeweils mit 50% Wahrscheinlichkeit

Hinzufügen eines
Teilchens an
zufälliger Position

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

mit Akzeptanz wahrsch.

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

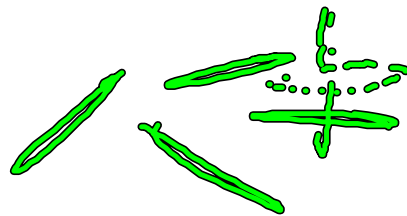
Wegnehmen eines Teilchens
an einer zufällig ausgewählter
Position

$$N \rightarrow N-1$$

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

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:

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

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

Zufügen eines Teilchens

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

• e

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

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

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

Umgay damit analog zum
Kanon.-Schritt!

Wegnehmen eines Teilchens

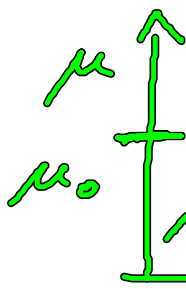
$$\frac{P_{eq}^{N-1}}{P_{eq}^N} = \frac{V^{N-1}}{(\lambda^3)^{N-1} (N-1)!} \cdot \frac{N! \lambda^{2N}}{V^N}$$

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

• e

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

möglicher
Test:



Daten aus einer Kanon. Simulation ^{MC}

chem. Potential μ über als
Input in die GCM
Verwenden und sehen, welche
mittlere Dichte heraus kommt.

$$g = \frac{N}{V} = \frac{N}{\langle N \rangle / V}$$

III, 4. Berechnung freier Energie

z.B. im Kanon. Ensemble

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

$$= -k_B T \ln \left(\frac{1}{\lambda^{3N} N!} \int dr_1 \dots \int dr_N e^{-\beta H^{\text{pot}}(r_1, \dots, r_N)} \right)$$

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

→ Standard-Metropolis geht nicht!

III, 4.1 Thermodyn. Integralen

Verfahren, das sowohl in MC als auch in Rahmen von Mol. Umlaufgeräth. Simulation verwendet werden kann:

Ausgangspunkt; betrachte Fluid mit Paarpotential $\phi(r)$ (oder auch 5-Teil-System)

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

$u_0(r)$: Potential eines, sogenannte Referenzsystems, dessen Free Energie bekannt ist

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

λ : 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 wirkendes System“

Beispiele für $u_0(r)$:

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

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

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

$$\begin{aligned} \overline{F}(\lambda=1) &= \overline{F}(\lambda=0) \\ \text{Interessierende} & \\ \text{Größe} & \\ &= \int_{\lambda=0}^{\lambda=1} d\lambda \frac{\partial \overline{F}(\lambda)}{\partial \lambda} \end{aligned}$$

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

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

$$\approx \text{mit } Z_H(\lambda) = \frac{1}{\lambda^{2N} N!} \int dx_1 \dots \int dx_N e^{-\beta H^{\text{pot}}(\lambda)}$$

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

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

Änderung der freien Energie mit λ bei festem T, V, N

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

$$= -\frac{k_B T}{Z_H(\lambda)} \frac{1}{\lambda^{2N} N!} \left(dx_1 \dots \int dx_N e^{-\beta H^{\text{pot}}(\lambda)} \left(-\beta \frac{\partial H^{\text{pot}}}{\partial \lambda} \right) \right)$$

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

kanonische Ensemble - Mittelwert zu gegebenem Wert von λ !

Spezial mit unserer Wahl von H^{pot} ergibt sich:

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

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

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

Mittelwert des Störanteils zum Hamiltonian.

Beachte:

Der Mittelwert hängt noch von λ ab über die statistische Gewichte.

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

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

$$\lambda = 1$$

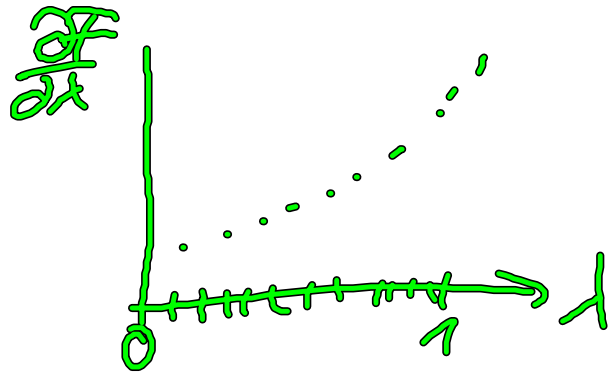
$$F(\lambda=1) - F(\lambda=0) = \int_{\lambda=0}^{\lambda=1} d\lambda < \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \Delta u(m_{ij}) >_T$$

Tolanz

Strategie:

Berechne $< \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \Delta u(m_{ij}) >_{\lambda}$ für

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



III. 4.2. Berechnung des Chem. Potentials μ

Beachte: μ 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“

es gilt (Thermodynamik)

$$G = F + PV = \mu N$$

\uparrow Helmholtz'sche
Freie Energie \uparrow Gibbs-Duhem