

Zu berechnen:

μ

$$\text{mit } \mu N = G = -k_B T \ln Z_p(N, V, T)$$

↑
Gibbs'sche freie
Energie
(Enthalpie)

Problem: Wie stellt man μ als Mittelwert einer mikroskopischen Größe da?

Zeige nun: Tatsächlich kann man μ im Rahmen von MC Simulationen im kanon. Ensemble (N, V, T) über eine Mittelwert ausrechnen!
(im Unterschied zu anderen freien Energien)

Testteilchen-Methode

Ausgangspunkt

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} \Big|_{V, T}$$

$$F = F(N, V, T)$$

Zerlege: $F = F^{\text{ideal}} + F^{\text{ex}}$

$$= -k_B T \ln Z_H$$

„ex“ steht für „excess“
Wechselwirkanteil der freien Energie

$$\begin{aligned} \text{da } Z_N &\sim \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \int dx_1 \dots \int dx_N e^{-\beta H^{\text{pot}}(x)} \\ &= \frac{V^N}{\lambda^{3N} N!} \int d\tilde{x}_1 \dots \int d\tilde{x}_N e^{-\beta H^{\text{pot}}} \end{aligned} \quad \tilde{N}_{\text{eff}} = \frac{N_A}{L}$$

$$F^{\text{ideal}} = -k_B T \ln \frac{V^N}{\lambda^{3N} N!}$$

$$F^{\text{ex}} = -k_B T \ln \tilde{Q}_N$$

$$\tilde{Q}_N = \int d\tilde{x}_1 \dots \int d\tilde{x}_N e^{-\beta H^{\text{pot}}}$$

$$\Rightarrow \mu = \mu^{\text{id}} + \mu^{\text{ex}}$$

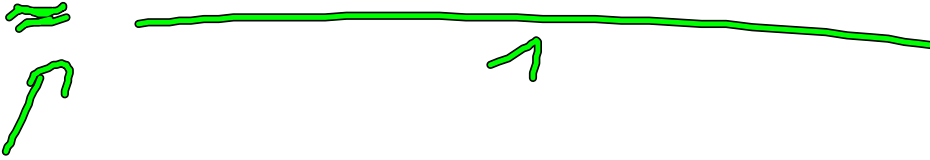
$$\text{mit } \mu^{\text{id}} = \frac{\partial F^{\text{id}}}{\partial N} \Big|_{T,V} = \dots = k_B T \ln g \lambda^3$$

$$\text{mit } g = \frac{V}{\lambda^3}$$

\Rightarrow Interessant ist also nur der Excess-Anteil zu μ !

$$\mu^{\text{ex}} = \frac{\partial F^{\text{ex}}}{\partial N} \Big|_{T,V}$$

$$F^{\text{ex}}(N+1, T, V) - F^{\text{ex}}(N, T, V)$$



große N

Ersätze Ableitung durch Differenzenquotient

$$\Rightarrow \mu^{ex} = -k_B T \ln \frac{\hat{Q}_{N+1}}{\hat{Q}_N} + k_B T \ln \frac{\hat{Q}_N}{\hat{Q}_{N+1}}$$

kurzschneiden.

$$\begin{aligned}
 e^{-\beta \mu^{ex}} &= \frac{\hat{Q}_{N+1}}{\hat{Q}_N} \\
 &= \frac{\int d\vec{r}_1 \dots \int d\vec{r}_{N+1} e^{-\beta H_{N+1}^{pot}}}{\int d\vec{r}_1 \dots \int d\vec{r}_N e^{-\beta H_N^{pot}}} \\
 &= \frac{V^N \int d\vec{r}_1 \dots \int d\vec{r}_{N+1} e^{-\beta H_{N+1}^{pot}}}{V^{N+1} \int d\vec{r}_1 \dots \int d\vec{r}_N e^{-\beta H_N^{pot}}}
 \end{aligned}$$

$\int d\vec{r}_1 \dots \int d\vec{r}_N$

mit

$$H_{N+1}^{pot} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N+1} \sum_{j \neq i} u(r_{ij}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N + \underbrace{\sum_{i=1}^N u(r_i - r_{N+1})}_{\text{Testpotential}}$$

Recht:

In einem translationsinvarianten System

sollte die absolute Position des

Teilchens mit Abszisse \underline{r}_{N+1} keinen Einfluss haben!

→ das multidimensionale Integral

$$\int d\underline{r}_1 \dots \int d\underline{r}_N e^{-\beta H_{N+1}^{\text{pot}}}$$

sollte nicht explizit
von \underline{r}_{N+1} abhängen!

$$\text{d.h. } \int d\underline{r}_1 \dots \int d\underline{r}_N \int d\underline{r}_{N+1} e^{-\beta H_{N+1}^{\text{pot}}} = V \int d\underline{r}_1 \dots \int d\underline{r}_N e^{-\beta H_{N+1}^{\text{pot}}}$$

$$= V \int d\underline{r}_1 \dots \int d\underline{r}_N e^{-\beta (H_N^{\text{pot}} + \varphi^{\text{ext}})}$$

unabhängig
von \underline{r}_{N+1}
im (und nur im)
translationsinvarianten
System!

mit $H_N^{\text{pot}} = \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N u(r_{ij})$

$$\varphi^{\text{ext}} = \sum_{i=1}^N u(r_i - \underline{r}_{N+1})$$

Einsetzen in den Ausdruck für $e^{-\beta \mu^{ex}}$

$$e^{-\beta \mu^{ex}} = \frac{\int dx_1 \dots \int dx_N e^{-\beta H_N^{pot} - \beta \psi^{tot}}}{\int dx_1 \dots \int dx_N e^{-\beta H_N^{pot}}}$$

$$\Rightarrow e^{-\beta \mu^{ex}} = \langle e^{-\beta \psi^{tot}} \rangle$$

$$\Leftrightarrow \mu^{ex} = -k_B T \ln \langle e^{-\beta \psi^{tot}} \rangle$$

$$\psi^{tot} = \sum_{i=1}^N u(r_i - \frac{N}{N+1})$$

Ensemble-Mittelwert ~~im~~ in dem System aus N Teilchen!

Praktische Durchführung im Rahmen einer (konvergente) MC-Simulation.

- Nach der Equilibrierungsphase, einige „häufig“ (z.B. alle 100-1000 Steps)

ein zufällige Position des „Test lattas“

$$\frac{N}{N+1}$$

und berechne $e^{-\beta \psi_{\text{test}}}$ (zufällig ausgewählt)

• Wiederhole das mit vielen verschiedenen Positionen μ_{test}

$$\Rightarrow \text{Berechne } C = \frac{1}{N_{\text{test}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{test}}} e^{-\beta \psi_i}$$

für viele Konfigurationen der N andere
Teilchen!

• Bilde den Ensemble-Mittelwert
über viele Konfigurationen der
 N -Teilchen-Systeme!

$$\mu^{\text{ex}} = -k_B T \ln \langle C \rangle$$

III. 5. Behandlung langräumiger Wechselwirkungen

Beispiele für langräumige Wechselwirkungen (WW)

- Coulomb-WW: • Fluide mit freien Ionen (Elektrolyte)
- Biologisches System, Wasser
- Elektrolyte

$$\text{Coulomb: } u(r) \sim \frac{1}{r}$$

$$\text{- Dipol-Dipol-WW: } u(r) \sim \frac{1}{r^3}$$

$$\text{- Ion-Dipol-WW } u(r) \sim \frac{1}{r^2}$$

(im Gegensatz zu kurzräumigen WW, z.B.
Lennard-Jones $\sim \frac{1}{r^6}$)

Grundproblem: Berechnung der GesamtwWW (z.B. Coulomb)

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \frac{q_i q_j}{|r_i - r_j|}$$

Illustration des Problems anhand
~~des~~ Ausdrucks für U aus der Theorie
folgend

$$\frac{\langle U \rangle}{N} = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right\rangle$$

$$= \dots = 3 \frac{1}{2} \int dr u(r) g(r)$$

mit $u(r) = \frac{q^2}{r}$

und $g(r)$: Paarverteilungsfunktion

$$= 3 \frac{1}{2} 4\pi \int_0^{\infty} dr r^2 \frac{q^2}{r} g(r)$$

man weiß:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1$$

(Zerfall der Dicht-Dicht-Korrelationen für große Teilchenabstände)

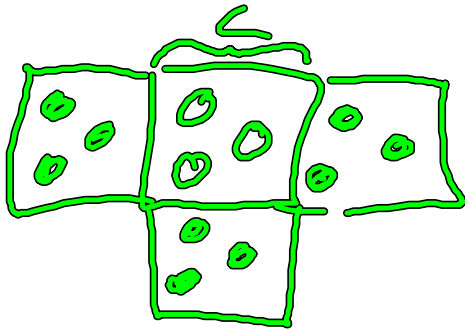
der Integrand im Ausdruck für U

$$r^2 \frac{q^2}{r} g(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} q^2 r \quad \text{divergiert!}$$

\Rightarrow Integral ist nicht definiert! !

Was ist das Problem in einer Simulation?

Typischerweise betrachtet man eine Simulationsbox mit einer endl. Teilchenzahl N und setzt diese Box periodisch fort



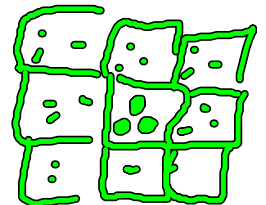
Idee: ~~brute~~ period. Fortsetzung.
 WW sollen streck, genau genug auf einer Skala $\ll \lambda_D$ auf Null abfallen!

Dies ist nicht erfüllt bei Langzeitwechselwirkungen!

Ausweg: Ewald-Summe

Ausgangspunkt:

$$U = \sum_{\{n\}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{|r_i - r_j + n|}$$



\underline{n} : Gittervektoren des Übergitters aus der periodisch fortgesetzten Simulationsbox

\sum' schließt die Terme $j=i$ für $\underline{n}=0$ aus (d.h. in der zentralen Box)

$$\underline{n} = (n_x L, n_y L, n_z L)$$

mit L Boxlänge

n_x, n_y, n_z ganze Zahlen

Schritte zunächst um

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \Phi(r_i)$$

$$\text{mit } \Phi(r_i) = \sum_{\underline{n} \neq 0} \sum_{j=1}^N \frac{q_j}{|r_i - r_{j+\underline{n}}|}$$

elektrostatische Potential

Φ ist darstellbar über Ladungsverteilung (Poisson-Gleichung)

$$\Phi(r_i) = \int d\underline{r}' \frac{\rho_i(\underline{r}')}{|\underline{r}_i - \underline{r}'|}$$

$$\text{mit } \rho_i(\underline{r}') = \sum_{\underline{n} \neq 0} \sum_{j=1}^N q_j \delta(\underline{r}' - \underline{r}_{j+\underline{n}})$$

Zentrale Idee der Ewaldsumme:

Zerlegt die Ladepdichte $\rho(x')$

in drei Anteile: Jeder Anteil führt zu einem Potential Φ , was ~~man~~ ^{Schnell} für sich genommen Kommutativ!

d.h. $\rho(x') = \rho_i^{(1)}(x') + \rho_i^{(2)}(x') + \rho_i^{(3)}(x')$

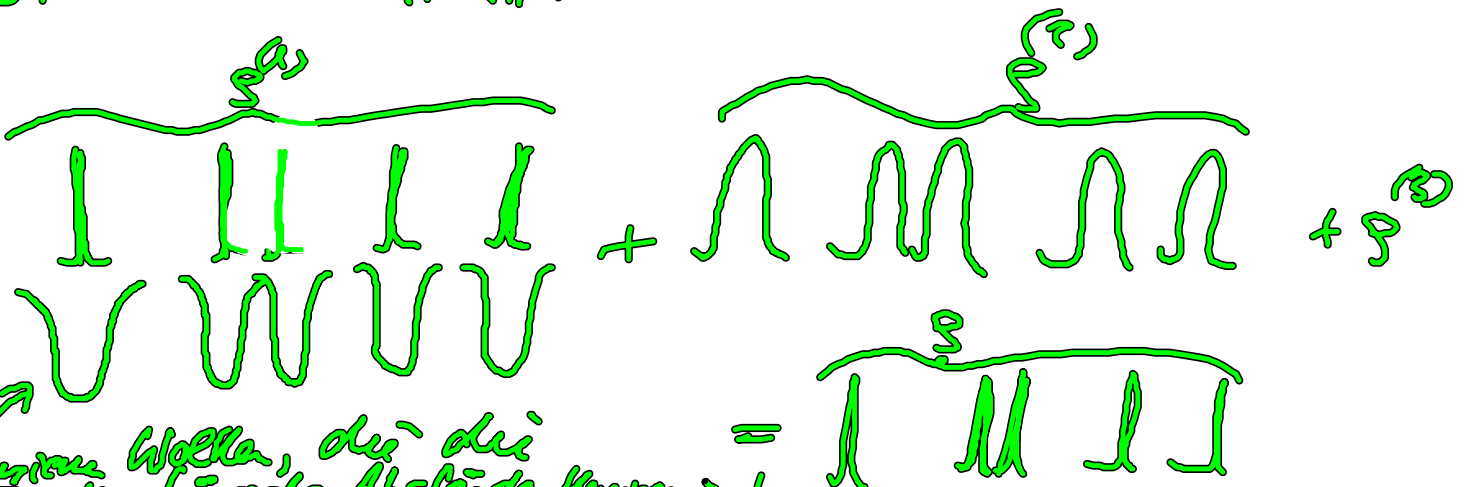
(analog für $\Phi(x')$)

mit $\rho_i^{(1)}(x') = \sum_{dn} \sum_{j=1}^N \left(\overset{\text{Delta-Peaks}}{\rho_j \cdot \delta(x' - R_j + dn)} - \underset{\text{Gauss-Peaks}}{\rho_j \left(\frac{\kappa}{\sqrt{\pi}}\right)^3 e^{-\alpha^2(x' - R_j + dn)^2}} \right)$

$\rho_i^{(2)}(x') = \sum_{dn} \sum_{j=1}^N \rho_j \left(\frac{\kappa}{\sqrt{\pi}}\right)^3 e^{-\alpha^2 \dots}$

beacht: hier sind alle κ einzubringen, auch der κ $j=i$ bei $x=0$!

$\rho_i^{(3)}(x) = -\rho_i \left(\frac{\kappa}{\sqrt{\pi}}\right)^3 e^{-\alpha^2(x' - R_i)^2}$



diffundierende Wellen, die die Peaks für große Abstände komprimiert!

alle Anteile führen zu korrekter elektrost. Potential

Resultierender Ausdruck für die
Gesamtenergie:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N q_i q_j \frac{e^{-\alpha c(k r_{ij})}}{r_{ij}} \quad \leftarrow \text{Anteil aus } \mathcal{S}^{(1)}$$

$$+ \frac{2\pi}{V} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{\underline{k}} \frac{q_i q_j}{k^2} e^{-\frac{k^2}{k_0^2}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}}$$

\leftarrow Anteil aus $\mathcal{S}^{(2)}$

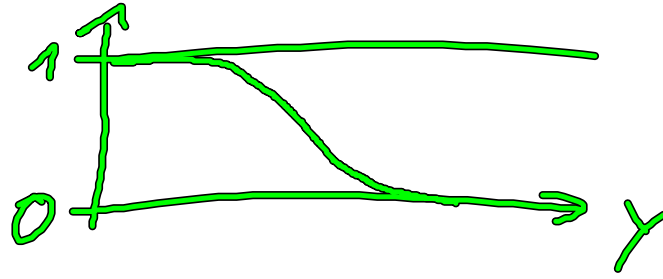
$$- \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2 \quad \leftarrow \text{aus } \mathcal{S}^{(3)}$$

Bemerkungen

- α : Stärke der Gausspakts

• $\text{erfc}(y)$.

Komplementäre Fehlerfunktion.



α halbiert hier, wenn erfc auf Null abfällt.

• Im 2. Anteil für U :

U sind Verteilern des reziproken ^{$\sqrt{U_{\text{eff}}}$} Signals