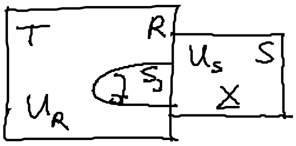
5.3 Gibbs kanonisches Ensemble



Energie von S in S_ξ: $U_s - \xi \cdot X$

- Wahrscheinlichkeit für Mikrozustände s von S in S_ξ mit Energie $U_s - \xi \cdot X$

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

Bsp: (1) ξ ... F (s. letzte Stunde)

(2) $\xi = -P$, $X = V$

(3) s.u.

- Bemerkungen:

(i) $$\boxed{\langle X \rangle = \underbrace{k_B T \frac{\partial \ln Z_\xi}{\partial \xi}}_{\text{Beweis: } \frac{\cancel{k_B T}}{Z_\xi} \sum_s \cancel{\beta} X e^{\cdots}} \overset{TD}{=} - \frac{\partial G}{\partial \xi}} \quad (5.28)$$

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

NB: $\boxed{\langle X_i X_j \rangle_c = \frac{\partial^2 \ln Z_\xi}{\partial(\beta\xi_i)\,\partial(\beta\xi_j)} = -k_B T \frac{\partial^2 G}{\partial \xi_i \partial \xi_j}}$ (5.29a)

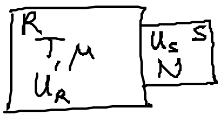
.... (Gibbssche) freie Enthalpie

über erzeugende Funktion

Flukt. ~ Antwortkoeffizienten!!

5.4 Großkanonisches Ensemble

- koppele System an Wärme- und Teilchenreservoir:



U_S, N ... fluktuieren

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

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

$$\boxed{\begin{aligned} P(s) &= \frac{e^{-\beta(U_{s(N)} - \mu N)}}{Z_G(T, V, \mu, \ldots)} \\ Z_G(T, V, \mu) &= \sum_s e^{-\beta(U_{s(N)} - \mu N)} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \underbrace{\sum_{s(N)} e^{-\beta U_{s(N)}}}_{Z_N} \end{aligned}} \quad (5.31)$$

- Bemerkungen:

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

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

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

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

(iii) $\langle N^2 \rangle_c \overset{(5.34)}{\sim} \langle N \rangle$

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

$\longrightarrow$ im thermodynam. Limes ist N scharf!
$\longrightarrow$ Äquivalenz zu anderen Ensembles

(iv) Verbindung zu isothermer Kompressibilität

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

o.B.:
$$\boxed{\frac{\langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2}{\langle N\rangle} = \rho k_B T \chi_T} \quad (5.35)$$

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

Antwortkoeffizient!

$$\overset{(5.34)}{=} \frac{-k_BT}{\langle N\rangle}\frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu^2} = \ldots$$

5.4 Monte-Carlo-Simulation

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

- nur Grundidee!

- Motivation:
  (i) numerische Methode nötig zur Berechnung von Mittelwerten im kanonischen Ensemble:

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

Observable; alle Mikrozustände: Anzahl $N_{ges} \ggg 1$; Index $\hat{=}$ Mikrozustand

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

$$A = \sum_{ij} \underbrace{r_{ij}}_{=q_i - q_j\ (\text{in }(5.26a))} \cdot \frac{\partial v}{\partial r_{ij}} \quad \text{... Virial} \longrightarrow \langle A \rangle \text{ in Druckgleichung (5.26a)}$$

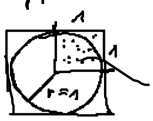
$$A = \frac{1}{N} \sum_{i,j=1}^{N} e^{i\underline{k}\cdot(\underline{r}_i - \underline{r}_j)} \longrightarrow S(\underline{k}) = \langle A \rangle \text{... Strukturfaktor (Kap. 6)}$$

(ii) Mikrozustände i: $\longrightarrow$ $g(r)$ ... Paarverteilungsfkt.
$\longrightarrow$ Struktur von Flüssigkeit/Kolloidsuspension (s. Kap. 6)

• Methode: MC-Simulation

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

Bsp: Approximation von π



verteile N Punkte zufällig auf □

Fläche $\frac{\pi}{4}$ $\longrightarrow$ $\pi = 4\,\frac{N_k}{N}$

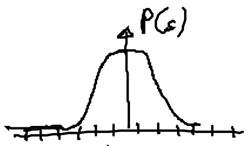
• Statistische Mechanik: Erzeugung von Mikrozustände?

a) Einfaches Abtasten: („simple sampling")

• Erzeuge M zufällige Mikrozustände i:

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

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



b) Abtasten nach Wichtigkeit = Metropolis Algorithmus („importance sampling")

• Erzeuge Verteilung der M Mikrozustände gemäß Boltzmann:

$$P_i = \frac{e^{-\beta H(i)}}{Z} \longrightarrow \boxed{\langle A \rangle_M = \frac{1}{M} \sum_{\{i\}_M} A(i)} \quad (6.76)$$

• **Weg:**

(i) Erzeuge $\{i\}_M$ über Markov-Prozeß = Abfolge von Zuständen

Definiere: w_{ij} ... Wahrscheinlichkeit, daß System von Zustand j in i wechselt

$$\longrightarrow \boxed{\begin{array}{l} 0 \leq w_{ij} \leq 1 \\ \sum_{i=1}^{M} w_{ij} = 1 \end{array}} \quad (6.77)$$

... stochastische Matrix

$$\boxed{\text{Markov-Prozeß: } w_{ij} \text{ hängt nur vom vorigen Zustand } j \text{ ab (kein Gedächtnis an frühere Zustände!)}}$$

$\longrightarrow$ Wahrscheinlichkeit $w_{mi_0}(n)$ für Zustand m nach n Schritte mit Anfangszustand i_0:

$$w_{mi_0}(n) = \sum_{\{i_1 \ldots i_{n-1}\}} w_{mi_{n-1}} \, w_{i_{n-1}i_{n-2}} \cdots w_{i_1 i_0}$$

Man kann zeigen (unter gewissen Bedingungen):

$$\lim_{n\to\infty} w_{mi_0}(n) = P_m$$

... „Gleichgewichtszustand unabhängig vom Anfangszustand"

$$\longrightarrow \boxed{P_m = \sum_j w_{mj} P_j} \quad (6.78)$$

(ii) Wahl von w_{ij} für kanonisches Ensemble $\left[P_i = \frac{e^{-\beta H(i)}}{Z}\right]$?

Nehme an:

$$\boxed{\begin{array}{c} \text{„detailliertes Gleichgewicht"} \\ \underbrace{w_{jm} P_m}_{\text{Übergänge von } m \to j} = \underbrace{w_{mj} P_j}_{\text{Übergänge von } j \to m} \end{array}} \quad (6.79)$$

$$\xrightarrow[\text{von (6.78)}]{\text{Beweis}} \quad P_m = \underbrace{\sum_j w_{jm}}_{1} P_m = \sum_j w_{mj} P_j = (6.78)$$

$$(6.79) \longrightarrow \boxed{\frac{P_j}{P_m} = \frac{w_{jm}}{w_{mj}} \overset{!}{=} e^{-\beta[H(j)-H(m)]}} \quad (6.80)$$

erfüllt durch

$$\boxed{\begin{aligned} w_{ij} &= \frac{1}{M_0} \quad \text{für } H(j) > H(i) \\ w_{ij} &= \frac{1}{M_0}\frac{p_i}{p_j} = \frac{1}{M_0} e^{-\beta[H(i)-H(j)]} \quad \text{für } H(j) < H(i) \end{aligned}} \qquad (6.81)$$

NB: erzeugt wahrscheinlichste Zustände