

Bonusblatt – Statistische Mechanik und Thermodynamik

Bitte laden Sie Ihre Lösungen (PDF Zusammenfassung & Code) bis Montag, den 6.1.2025 um 16:00 Uhr auf WueCampus hoch.

Die Blätter dürfen Sie dabei in Zweiergruppen abgeben.

Wichtiger Hinweis. Dieses Übungsblatt ist ein Bonusblatt zur Einarbeitung in die selbstständige Forschung. Durch erfolgreiches Bearbeiten des Blattes kann ein 0,3er Notenbonus für die Klausur erworben werden. Das Blatt gilt als erfolgreich bearbeitet, sobald Sie über 10 Punkte erreicht haben. Bei Fragen zu den Aufgaben wenden Sie sich bitte an Alexander Baum (christian.baum@uni-wuerzburg.de).

Wenn Sie diese Aufgabe nicht bearbeiten möchten, empfehlen wir Ihnen, die Zeit bis Mitte Januar zum Wiederholen des Gelernten im Hinblick auf die Klausur zu nutzen.

Bitte vergessen Sie nicht, sich rechtzeitig für die Klausur anzumelden!

Wir wünschen Ihnen frohe Weihnachten und viel Erfolg im Neuen Jahr 2025.

Die Physik der Polymere

In diesem Bonuszettel geben wir einen Einblick in die Polymerphysik. Polymere sind Kettenmoleküle bestehend aus Segmenten (Monomere), welche sowohl in der Natur als auch in der technischen Anwendung vorkommen. Im Allgemeinen werden diese durch die statistische Physik beschrieben. Durch die große Vielfalt an Polymeren ist auch die phenomenologische Beschreibung dieser mit Hilfe von Hamiltonians sehr vielfältig. Das einfachste Modell eines Polymers ist jedoch beschrieben durch eine Kette von Segmenten, die jeweils in zufällige Richtungen zeigen: Die freely-jointed chain (FJC, dt. „frei verbundene Kette“).

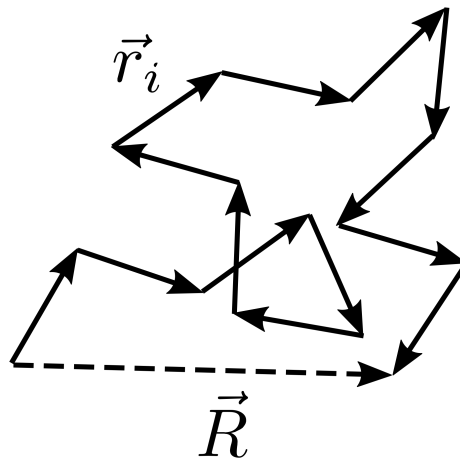


Abbildung 1: Eine charakteristische Trajektorie einer freely-jointed chain.

In der ersten Aufgabe betrachten wir solch ein Polymer aus der Perspektive des kanonischen Ensembles. Der Hamiltonian dieses Systems ist trivial bis eine äußere Kraft \vec{F} auf das System angewandt wird:

$$H = -\vec{F} \sum_{i=1}^N \vec{r}_i. \quad (1)$$

Hier ist i der Index für jedes der N Polymersegmente, die jeweils in Richtung \vec{r}_i zeigen. Aus der Rechnung der ersten Aufgabe sollte hervorgehen, dass die Kette aus entropischen Gründen „zerknüllt“ ist, d.h., kurze Distanzen zwischen Anfangs- und Endpunkt werden bevorzugt. Daraus ergibt sich ein Wechselspiel zwischen der Kraft F und der Temperatur T .

In der zweiten Aufgabe werden Polymere aus einer anderen mathematischen Perspektive betrachtet, nämlich mit Hilfe von stochastischen Prozessen. Diese werden anhand eines selbstgeschriebenen Codes numerisch untersucht.

Der einfachste stochastische Prozess ist der sogenannte Random Walk (RW, dt. „Irrfahrt“). Dieser beschreibt eine zufällige Bewegung auf einem Gitter (hier vereinfachend ein zweidimensionales Quadratgitter). Die erlaubten Schritte \vec{r}_i zum Zeitpunkt i auf einem Gitter sind hierbei die Sprünge auf die nächsten Nachbarn der derzeitigen Position

$$\vec{r}_i \in \{\pm\hat{x}, \pm\hat{y}\}, \quad (2)$$

wobei $\hat{x}, \hat{y} = a \vec{e}_{x,y}$ die Gittervektoren mit Gitterkonstante a sind und jeder Schritt im gewöhnlichen Random Walk die gleiche Wahrscheinlichkeit hat und unabhängig von allen anderen Schritten ist. Die Gesamtheit der Schritte bis zum Zeitpunkt n ergeben dann die Trajektorie

$$\vec{R}_n = \sum_{i=1}^n \vec{r}_i. \quad (3)$$

Vergleicht man diese Trajektorie des „Läufers“ ist diese sehr ähnlich der Trajektorie eines Polymers mit aneinander verbundenen Segmenten, die über i indiziert werden und in Richtung \vec{r}_i zeigen. Der einzige Unterschied liegt darin, dass der Pfad des Polymers auf ein Gitter beschränkt ist, was die numerische Implementierung einfacher macht.

Bei manchen Polymeren wirken starke repulsive Kräfte (z.B. bei einer durchgehend geladenen Kette) zwischen den Segmenten, die vereinfacht durch den folgenden Hamiltonian beschrieben werden:

$$H = U \sum_{i,j} \delta_{\vec{R}_i, \vec{R}_j} \quad (4)$$

mit $U > 0$ für eine repulsive Wechselwirkung. (Diese Wechselwirkung ist hier übrigens eine reine Kontaktwechselwirkung, weil Polymere sich z.B. im biologischen Kontext häufig in Lösungen befinden, bei denen das längerreichweitige Coulombpotential durch die Ionen in der Lösung abgeschirmt wird.) Wir betrachten den Limes $U \rightarrow \infty$, in dem Konfigurationen nicht erlaubt sind, bei der die Trajektorie der Kette zu sich selbst zurückkehrt. Diese Art von Wechselwirkung kann genau durch solch einen Random Walk

moduliert werden, bei dem es dem Läufer nicht erlaubt ist, an eine vorherigen Position zurückzukehren: Den self-avoiding Random Walk (SARW, dt. „Irrfahrt mit selbstvermeidenden Pfaden“). Da es sich bei (4) in der Basis der Segmentlabel i um eine komplizierte langreichweitige Wechselwirkung handelt, ist die numerisch effiziente Implementierung des SARW, insbesondere für lange Ketten, nicht einfach. Es ist in Ordnung einen einfachen aber ineffizienten Algorithmus zu nutzen: Wenn eine Trajektorie des RW eine vorherige Position wieder besucht, lässt man die ganze Trajektorie weg und produziert eine komplett neue. Dies ist für hohe Segmentanzahl N numerisch ineffizient, da man sehr viele Trajektorien ablehnen muss. Sie dürfen sich also auf $N < N_{\max} \sim 30$ beschränken.

Aufgabe 1 Entropische Elastizität eines Polymers

5 BP.

Betrachten Sie eine Kette aus N Monomeren der Größe a in drei Dimensionen. D.h., jedem Glied i kann der Vektor \vec{r}_i zugeordnet werden, der in eine beliebige Richtung zeigen kann und die Länge $|\vec{r}_i| = a$ hat.

- a) Berechnen sie für dieses System die mittlere quadratische Distanz zwischen Anfangs- und Endpunkt: 1 BP.

$$\langle \vec{R}^2 \rangle = \left\langle \left(\sum_{i=1}^N \vec{r}_i \right)^2 \right\rangle \quad (5)$$

Hinweis: Hier lässt sich mit Symmetrie argumentieren. Was ist $\langle \vec{r}_i \vec{r}_j \rangle$ für $i = j$ bzw. für $i \neq j$?

- b) Das Polymer befindet sich jetzt in einem Wärmebad mit der Temperatur T . Die beiden Enden des Polymers werden mit einer Kraft $\vec{F} = (0, 0, F)$ auseinandergezogen, so dass (1) gilt. Berechnen sie die Korrelationsfunktionen 4 BP.

$$\langle \vec{R} \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \right\rangle, \quad (6)$$

$$\langle \vec{R}^2 \rangle = \left\langle \left(\sum_{i=1}^N \vec{r}_i \right)^2 \right\rangle \quad (7)$$

als Funktion der Kraft und der Temperatur. Wie verhalten sich diese in den Grenzfällen $aF \ll k_B T$ und $aF \gg k_B T$?

Bitte wenden!

Aufgabe 2 Programmieraufgabe: Random walks und self-avoiding random walk

10 BP.

In dieser Aufgabe betrachten wir den Random Walk (RW) und self-avoiding RW (SARW) auf einem zweidimensionalen Quadratgitter. Schreiben Sie zwei kleine Computerprogramme, die Pfade jeweils für RW und SARW produzieren. Sie dürfen eine Sprache ihrer Wahl nutzen, wir empfehlen jedoch *python* (mit Paketen *numpy* und *matplotlib* zur effizienten Implementierung und Ergebnisvisualisierung) und *Jupyter Notebooks*. Bitte denken Sie an die Abgabe Ihres Codes!

- a) Implementieren Sie den RW und SARW auf dem zweidimensionalen Quadratgitter, bei der eine Trajektorie $\vec{R} = \sum_{i=1}^N \vec{r}_i$ für gegebene Segment- bzw. Schrittzahl N berechnet wird. Stellen Sie jeweils 20 Trajektorien des RW und SARW in der x - y Ebene graphisch (in zwei separaten Plots) dar. Starten Sie dabei jede Trajektorie vom Ursprung. Für den normalen Random Walk sollten Sie $N > 100$ wählen. Für den self-avoiding Random Walk dürfen Sie sich auf $N \leq N_{\max} = 30$ beschränken. 5 BP.
- b) Berechnen Sie die mittlere quadratische Distanz zwischen Anfangs- und Endpunkt $\langle \vec{R}^2 \rangle$ als Funktion von N über mehrere Trajektorien. Wenn Sie diesen Zusammenhang in einer log-log Skala darstellen, können Sie den Exponenten $\langle \vec{R}^2 \rangle \sim N^\alpha$ extrahieren. Wie lautet dieser und was ist die Proportionalitätskonstante? Vergleichen und Diskutieren Sie die beiden Ergebnisse für den Random Walk und den self-avoiding Random Walk. 5 BP.