

Molekum 1 Bewegungsgleichungen

1.1 Newton

Änderung des Impulses eines Partikels i-kraft auf dieses Partikel

$$\frac{d\vec{p}_i}{dt} = \dot{\vec{p}}_i = \vec{f}_i ; i=1,\dots,N$$

Impuls ist gegeben als

$$\vec{p}_i = m_i \vec{v}_i \Rightarrow m_i \vec{v}_i = \vec{f}_i .$$

Somit ~~folgt~~ kann ^{Kann} die Kraft als Funktion von \underline{r}^n , \underline{p}^n und t ~~ausgeschrieben~~ ^{notiert} werden, mit

$$\underline{z}^n = \{x_1, y_2, \dots, z_N\} .$$

Also ~~folgt~~ gilt

$$\vec{f}_i = f(\underline{r}^n, \underline{p}^n, t) .$$

Hängt die Kraftvektor nur von \underline{r}^n ab und ist

$$\vec{v}_i \times \vec{f}_i = \cancel{\text{rot}} \vec{f}_i = 0 .$$

(wirbelfreies, konserватives Kraftfeld), kann es als Gradient der potentiellen Energie ausgedrückt werden. Daraus folgt

$$\vec{f}_i = -\vec{\nabla}_i V(\underline{r}^n) = -\frac{\partial}{\partial r_i} V(x_1, \dots, x_N) .$$

Die kinetische Energie ist gegeben als

$$K = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \vec{v}_i^2 = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} .$$

Merke Newtonsche Bewegungsgl. ist nur in kartesischen Koord. gültig.

1.1.1 Beispiel

$$1 \text{ Partikel, 2D } V(\underline{r}) = -\frac{k}{r} \text{ skalär } \stackrel{v_0}{\circ}$$

(Euklidsches Gesetz im 2D) ; $r = \sqrt{x^2 + y^2} \Rightarrow \frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{r}, \frac{\partial r}{\partial y} = \frac{y}{r}$

$$\vec{f} = -\frac{\partial V}{\partial r} = -\frac{\partial V}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial x} = -\frac{k}{r^2} \frac{r}{r} = -\frac{kr}{r^2}$$

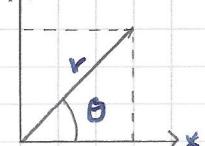
$$\Rightarrow \vec{f} = -\frac{k}{(x^2 + y^2)^{3/2}} (x \hat{i} + y \hat{j})$$

Aus Newton folgt

$$m \ddot{x} = -\frac{kx}{(x^2 + y^2)^{3/2}}$$

$$m \ddot{y} = -\frac{ky}{(x^2 + y^2)^{3/2}}$$

Polar koordinaten



$$x = r \cos \theta$$

$$y = r \sin \theta$$

$$\ddot{x}(r, \theta) = \ddot{r} \cos \theta - \ddot{r} r \sin \theta \quad , \quad \ddot{y} = \ddot{r} r \cos \theta$$

$$\Rightarrow m \ddot{x} + \frac{k}{r^2} \cos \theta = 0 ; m \ddot{y} + \frac{k}{r^2} r \sin \theta = 0$$

für x und y : Ausdrücke erläutern + Umformen

$$[mr(\ddot{r} - r\dot{\theta}^2) + \frac{k}{r^2}] \cos\theta - m[r\ddot{\theta} + 2\dot{r}\dot{\theta}] \sin\theta = 0 \quad (1)$$

$$["] \sin\theta + m["] \cos\theta = 0 \quad (2)$$

$$(1) \cdot \cos\theta + (2) \sin\theta$$

$$m(r\ddot{r} - r\dot{\theta}^2) = \frac{k}{r^2} = 0 \quad (3)$$

$$(1) \sin\theta - (2) \cos\theta$$

$$m(r\ddot{\theta} + 2\dot{r}\dot{\theta}) = 0 \Leftrightarrow \frac{d}{dt} [mr^2\dot{\theta}] = 0$$

aus (3)

$$m\ddot{r} = -\frac{k}{r^2} + \frac{m^2 r^4 \dot{\theta}^2}{(mr^2)} = \boxed{-\frac{k}{r^2} + \frac{L^2}{mr^2}} \quad (4) \quad \text{mit } L = mr^2\dot{\theta} = \text{konst}$$

mit dem Drehimpuls

$$L = mr^2\dot{\theta} = \text{konst}$$

Gleichung (4) ist nicht von der Form

$$m\ddot{r} = -\frac{\partial V}{\partial r}, \quad m\ddot{\theta} = -\frac{\partial V}{\partial \theta} \quad S$$

1.2 Lagrange - Formalismus

- Verallgemeinerte Koordinaten $\underline{q}^n = \{q_1, \dots, q_n\}$

- " Geschw. $\underline{\dot{q}}^n = \{\dot{q}_1, \dots, \dot{q}_n\}$

1.2.1 Lagrange Funktion

$$L(\underline{q}^n, \underline{\dot{q}}^n) = K(\underline{q}^n, \underline{\dot{q}}^n) - V(\underline{q}^n, \underline{\dot{q}}^n) = \text{kin. - pot.}$$

Für jede verallgemeinerte Koordinate lautet die Lagrange Gl.

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) = \frac{\partial L}{\partial q_i}; \quad i = 1, \dots, n$$

- Also n -Gleichungen 2. Ordnung

- Lagrange - Formalismus ist invariant gegenüber einer koord. Transform.

- Besonders nützlich bei Systemen mit Zwangsbed.

"Integration" der Lagrange-Gl. nach Newton

1.2.2 „Heileitung“ der Lagrange-Gl aus Newton

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} = \frac{\partial K}{\partial \dot{x}} = m \ddot{x}$$

$$\frac{\partial L}{\partial x} = - \frac{\partial V}{\partial x}$$

Aus Newton gilt

$$\frac{d(m\ddot{x})}{dt} = - \frac{\partial V}{\partial x}$$

Somit folgt

$$\boxed{\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right) = \frac{\partial L}{\partial x}}$$

1.2.3 Beispiel

1 Partikel, zD, $V(r) = -\frac{k}{r}$

$$K = \frac{1}{2} m [\dot{x}^2 + \dot{y}^2] = \frac{1}{2} m [\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2]$$

$$V = -\frac{k}{r}$$

Ausformulieren ergibt

$$L(r, \theta, \dot{r}, \dot{\theta}) = \frac{1}{2} m [\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2] + \frac{k}{r}$$

nach \dot{r} = nach \dot{r} $\frac{d}{dt}(m\dot{r}) = mr \dot{\theta}^2 - \frac{k}{r^2}$
aus der 1. Gl.

nach $\dot{\theta}$ = nach $\dot{\theta}$ $\frac{d}{dt}(mr^2 \dot{\theta}) = 0$

1.3 Hamilton - Formalismus

Die Hamilton'schen Bewegungsgleichungen verwenden die verallgemeinerten

Koordinaten $\underline{q^n}$ und die konjugierten ~~Impulse~~ $\underline{p_i}$ verallgemeinerten Impulse

Impulse $\underline{p_i} = \frac{\partial L(\underline{q^n}, \dot{\underline{q^n}})}{\partial \dot{q_i}} \quad (1)$ als Variablen.

Betrachtet man Systeme mit $\frac{dL}{dt} = 0$. Daraus folgt das totale

Zeitdifferential

$$\frac{d}{dt} L = \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial L}{\partial q_j} \dot{q}_j + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} \ddot{q}_j \right) = \sum_{j=1}^n \left[\left(\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} \right) \dot{q}_j + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} \ddot{q}_j \right]$$

$$= \frac{d}{dt} \sum_{j=1}^n \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} \dot{q}_j \quad (1) \text{ auf die andere Seite}$$

$$\Leftrightarrow \frac{d}{dt} \left[L - \sum_{j=1}^n \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} \dot{q}_j \right] = 0$$

$$\Leftrightarrow \underbrace{\frac{d}{dt} [L - \sum_{j=1}^n p_j \dot{q}_j]}_{\hat{H} = -H} = 0 \quad \text{Hamilton'sche Ekt}$$

Daraus folgt

$$\hat{H}(\underline{q^n}, \underline{p^n}) = \sum_{i=1}^n p_i \dot{q}_i - L(\underline{q^n}, \dot{\underline{q^n}}) = K(\underline{q^n}, \underline{p^n}) + V(\underline{q^n}, \underline{p^n}) = \text{Gesamtenergie}$$

1.3.1 Bewegungsgleichung

$$\begin{aligned} dH &= \sum_{i=1}^M (dp_i dq_i + p_i dq_i) - \underbrace{\sum_{i=1}^M \left(\frac{\partial L}{\partial q_i} dq_i + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} d\dot{q}_i \right)}_{\text{Def von } p} - \frac{\partial L}{\partial t} dt \\ &= \sum_{i=1}^M (q_i dp_i - \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} d\dot{q}_i) - \frac{\partial L}{\partial t} dt \\ \Rightarrow \boxed{dH = \sum_{i=1}^M (q_i dp_i - p_i dq_i) - \frac{\partial L}{\partial t} dt} \end{aligned}$$

Es gilt auch

$$dH = \sum_{i=1}^M \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} dp_i + \frac{\partial H}{\partial q_i} dq_i \right) + \frac{\partial H}{\partial t} dt$$

Durch Vergleich

$$\boxed{q_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}; p_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}} \quad -\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = \frac{\partial H}{\partial t}, \quad i=1, \dots, M$$

- 2M Bewegungsgl. 1. Ordnung in der Zeit

- Besonders Nützlich

- Quantenmechanik
- statistische Mechanik

1.4 Zwangsbedingungen

Mikroskopisch: Bindungslängen, -winkel

Makroskopisch: Temperatur, Druck, Wärmestrom

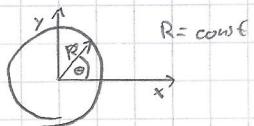
Drei Möglichkeiten

1. Implizit: \rightarrow Freiheitsgrad wird entfernt aus Bewegungsgl
2. Explizit: \rightarrow Methode der Lagrange Multiplikatoren
- (3. Gauß'sche Prinzip der kleinen Zahlen)

1.4.1 Arten von Zwangsbedingungen

- holonom $C(q, t) = 0$ holonom - statischum: nicht explizit erfasst.
holonom - kinetisch: explizit erfasst.
- nicht holonom hängen von \dot{q}^n ab (Temperatur, Druck)

7.4.2 Implizit



$$x = R \cos \theta ; \quad y = R \sin \theta$$

Wähle θ als verallg. Koord.

$$\dot{x} = -R \dot{\theta} \sin \theta ; \quad \dot{y} = R \dot{\theta} \cos \theta$$

7.4.3 Explizit



- Drücke Zwangsbed. in der Form $c(\underline{q}^n) = 0$ aus



- Addiere $\lambda c(\underline{q}^n)$ zur Lagrangefunktion

$$L_{\text{const}}(\underline{q}^n, \dot{\underline{q}}^n) = L(\underline{q}^n, \dot{\underline{q}}^n) + \underbrace{\lambda c(\underline{q}^n)}_{=0}, \text{ wenn Zwangsbed. erfüllt}$$

- Bestimme λ aus der Gl. für Zwangsbed.

$$\frac{d^2}{dt^2} c(\underline{q}^n) = 0$$

7.4.4 Beispiel

$$\frac{d(x(t))^2}{dt}$$

$$c(x, y) = \frac{1}{2} [x^2 + y^2 - R^2] = 0 \quad \Rightarrow v(v)=0$$

$$2x \cdot \frac{d x(t)}{dt}$$

$$L_{\text{const}}(x, y, \dot{x}, \dot{y}) = \frac{1}{2} m [\dot{x}^2 + \dot{y}^2] + \lambda \frac{1}{2} [x^2 + y^2 - R^2]$$

Lagrangie GL: \rightarrow Lösde aus

$$m \ddot{x} = \lambda x$$

$$\frac{d^2}{dt^2} c(x, y) = 0$$

$$m \ddot{y} = \lambda y$$

$$\Rightarrow \dot{x}^2 + \dot{y}^2 + x \ddot{x} + y \ddot{y} = 0$$

$$\Rightarrow \lambda = -\frac{m}{R^2} [\dot{x}^2 + \dot{y}^2] = -\frac{m v^2}{R^2}$$

Zwangsbed.

$$f = \lambda v = -\frac{m v^2}{R^2} \perp \quad \text{Zentripetalkraft}$$

2. Ensemble (Gesamtheit, schar)

Definition: siehe Handout

„Aufstellung der möglichen Mikrozustände eines Systems unter bestimmten Randbedingungen“

Randbedingungen

N = Teilchenanzahl

μ = chemisches Potential

V = Volumen

p = Druck

E = Gesamtenergie

T = Temperatur

Einige Ensembles

- mikrokanonisch

RB

N, V, E

- kanonisch

N, V, T

- isotherm-isobar

N, p, T

- Großkanonisch

μ, V, T

2.1 NVE - Ensemble

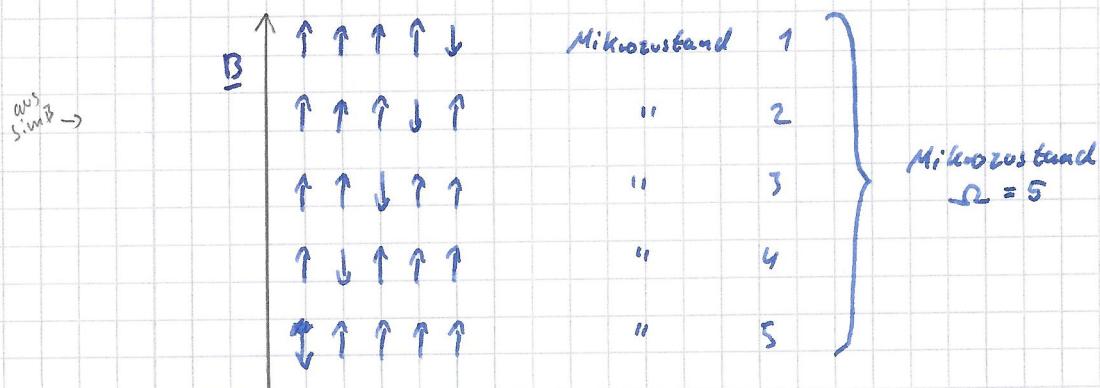
Es gilt das Postulat

$$p_i = \frac{1}{\Omega}$$

mit der Anzahl aller möglichen Mikrozustände und der Wahrscheinlichkeit p_i , ein solches System in einem bestimmten Mikrozustand anzutreffen

2.1.1 Beispiel

Betrachte ein Spinsystem mit 5 wechselwirkenden Komponenten, mit Spinzahlnzahl $J = \frac{1}{2}$ im Magnetfeld B und $E_{\text{pot}} = -3/\mu_0 B/2 \approx (E_{\text{pot}} = \pm 8/\mu_0 B/2)$. μ_0 ist mag. Moment.



Ein System mit $E = \text{const}$ ist nicht leicht zu realisieren, denn selbst ein theoretisch isoliertes System steht in Wechselwirkung mit der Umgebung (z.B. Strahlung). Dennoch ist ein NVE-Ensemble möglich, durch das Lösen des NB in MD-Sims.

2.2 Kanonisches Ensemble

$NVT = \text{const}$ für jedes Replikat des Ensembles

2.2.1 Beispiel

Betrachte ein Ensemble von M idealistischen Systemen mit N Partikeln und Volumen V , dass die untereinander Energie aber keine Partikell aus tauschen können.

Zusätzlich sei dieses Gasensemble aus M Systemen isoliert mit Gesamtenergie E_{tot} .

Jedes System hat einen (quanten) Zustand $|4_i\rangle$ $i=1,2,\dots$ mit E_i

Theorem "Es gilt das Pötz mikrokanonische Postulat, das jede mögliche Menge $\{E_i\}$:

$$\begin{array}{ll} m_1 & \text{Systeme im Zustand } |4_1\rangle \text{ mit Energie } E_1 \\ m_2 & \text{.. } |4_2\rangle \text{ } E_2 \\ m_3 & \text{.. } |4_3\rangle \text{ } E_3 \\ m_4 & \text{.. } |4_4\rangle \text{ } E_4 \end{array} \left. \begin{array}{l} (m_1, m_2, \dots) \in \{m\} \\ E_m := M \\ E_m; E_i = E_{\text{tot}} \end{array} \right\}$$

* der Gesamtenergie E_{tot} über die Zustände $|4_i\rangle$ der M Systeme ist gleichwahrscheinlich.

Achtung: Die Einzelsystemzustände haben nicht die gleiche Wahrscheinlichkeit, sondern die Kombination, die zu E_{tot} führt sind gleichwahrscheinlich.

Anzahl der Möglichkeiten Ω eine Verteilung $\{m\}$ zu realisieren

$$\Omega(\{m\}) = \frac{M!}{m_1! m_2! \dots}$$

Um einen Ensemble Mittelwert einer Größe $\langle B \rangle$ zu berechnen.

brauchen wir:

- Den Wert von B im Zustand i : B_i
- Die Wahrscheinlichkeit des Zustandes i : p_i

$$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \text{dann ist } \langle B \rangle = \sum p_i B_i$$

Wahrscheinlichkeit des Zustandes $| \Psi_i \rangle$

- Für die Verteilung $\{m\}: p_i = \frac{m_i}{M}$

- Für das Ensemble aller $\{m\}$: $p_i = \frac{\Omega(\{m\})}{\sum \Omega(\{m\})}$

sehr schwierig auszurechnen und in Punkt 3 nicht benötigt

GW-Buch

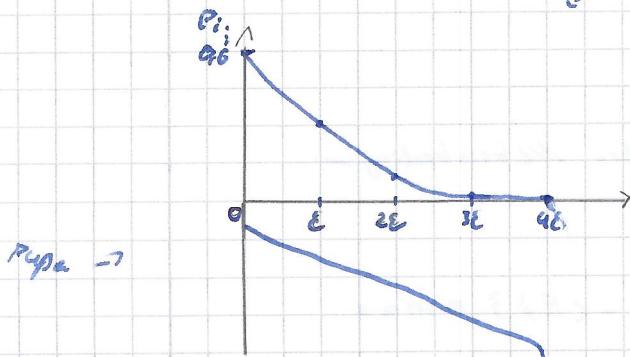
2.1.2 Beispiel GW

Sei $M=5$, $E_{\text{tot}} = 3E$ und $P(\text{III}) = \frac{1}{2^5} = \frac{1}{32}$.

Die Einzelsystemwahrscheinlichkeiten sind nicht identisch

$P_0 = \frac{100}{775} = 0,13$ Wahrscheinlichkeit für Besetzung von Zustand mit E_0

$P_1 = \frac{50}{775} = 0,13$, $P_2 = \frac{20}{775} = 0,11$, $P_3 = \frac{5}{775} = 0,03$, $P_4 = 0$



Vermutung: Die Besetzungswahrscheinlichkeit

wahrscheinlichkeits p_i hängt exponentiell

von der Systemenergie E_i ab

$$p_i \sim e^{-\text{const } E_i}$$
 (Boltzmann-Verteilung)

Hinweis

Herleitung für allgemeinen Fall schwierig. Für große Systeme kann Vereinfachung eingeführt werden.

$$\text{Makrozustände: } \Omega_A = \frac{5!}{9!1!} = 5$$

$$\Omega_B = \frac{5!}{3!2!} = 20$$

$$\Omega_C = \frac{5!}{2!3!} = 10$$

In den 20 Makrozuständen der Verteilung B tritt E_0 jeweils drei mal auf

$$P_0(B) = \frac{3}{20} = 0,15 \quad (\text{exakter Wert: } 0,13)$$

\rightarrow Es reicht aus die Wahrscheinlichkeitsverteilung $\{m\}$ zu betrachten.

Aufgabe Ermittle die Besetzungszahlen für die charakteristische Verteilung

$$\Omega(\{m_i\}) = \frac{M!}{\prod m_i!} = \max \quad \text{mit } \sum m_i = M \quad \text{und } \sum m_i E_i = E_{\text{ges}}$$

oder

$$\ln[\Omega(\{m_i\})] = \max$$

da \ln eine monoton wachsende Funktion von Ω ist. Mit der Stirling Näherung

$$\ln(N!) \approx N \ln(N) - N$$

folgt

$$\ln[\Omega(\{m_i\})] = \ln(M!) - \ln(\prod m_i!) = \ln(M!) - \sum_i \ln(m_i!)$$

$$\stackrel{\text{Stir.}}{\approx} M \ln(M) - M - \sum_i (m_i \ln m_i - m_i)$$

$$\stackrel{\text{RB } \sum m_i = M}{=} M \ln M - M - \sum_i m_i \ln m_i = \sum_i m_i [\ln M - \ln m_i]$$

$$= - \sum_i m_i \ln \frac{m_i}{M} = - M \sum_i \frac{m_i}{M} \ln \frac{m_i}{M}$$

In Wahrscheinlichkeiten

$$\ln[\Omega(\{m_i\})] = - \sum_i p_i \ln p_i = \max \quad \text{mit } \sum p_i = 1 \text{ und } \sum p_i E_i = \frac{E_{\text{ges}}}{M} = \langle E \rangle$$

2.2.3 Herleitung der kanonischen Verteilung

Wir haben ein Optimierungsproblem unter Nebenbedingungen.

\hookrightarrow 2 Lagrange-Multiplikatoren α, β

$$-\sum_i p_i (\ln p_i - \alpha \{ \sum_i p_i - 1 \} - \beta \{ \sum_i p_i E_i - \langle E \rangle \}) = \max$$

Ableitung nach p_j sollen = 0 sein

$$-\ln p_j - 1 - \alpha - \beta E_j = 0 \quad j = 1, 2, \dots$$

$$\Leftrightarrow p_j = e^{-1-\alpha-\beta E_j}$$

~~Die Bedingungen dass die Summe 1 ist~~

$$\sum p_i = 1$$

Führt auf

$$\sum_j p_j = e^{-1-\alpha} \sum_j e^{-\beta E_j} = 1 \quad \Leftrightarrow e^{-1-\alpha} = \frac{1}{\sum e^{-\beta E_j}}$$

Also

$$p_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum e^{-\beta E_j}} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}$$

mit der kanonischen Zustandssumme Z .

$$Z(\text{CMT}) = \sum_i e^{-\beta E_i}$$

Der Wert für β folgt aus der 2. NB.

$$\frac{1}{Z} \sum_j E_j e^{-\beta E_j} = \langle E \rangle$$

und wird uns auf die statistische Definition des Temperaturs föhren.

Ausdrücke für Energie und Druck im kanonischen Ensemble

$$\text{Energie } \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\sum_j e^{-\beta E_j} \right] = - \frac{1}{Z} \sum_j E_j e^{-\beta E_j} = -\langle E \rangle$$

$$\langle E \rangle = - \left[\frac{\partial \ln Z(N,V)}{\partial \beta} \right]_{N,V}$$

Druck: Sei p_i der Druck von $1 Y_i$, dann verursacht eine Volumenänderung ΔV eine Änderung der Energie E_i

$$\Delta E_i = -p_i \Delta V \Rightarrow p_i = -\frac{\partial E}{\partial V}$$

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial V} \left[\sum_j e^{-\beta E_j} \right] = \frac{1}{Z} \beta \sum_j \frac{\partial E_j}{\partial V} e^{-\beta E_j} = \beta \frac{1}{Z} \sum_j p_i e^{-\beta E_i} = \beta \langle p \rangle$$

$$\langle p \rangle = \frac{1}{\beta} \left[\frac{\partial \ln Z(N,V)}{\partial V} \right]_{N,\beta}$$

Identifizierung von β (i.d. Gas)

Zustandsumme für i.d. Gas (\rightarrow siehe Mol. Thermo)

$$Z_{iG} = V \left[\frac{m}{2\beta \pi n^2} \right]^{3/2} \quad (\text{ein Teilchen})$$

mit $n = \frac{h}{2\pi}$ den Planck'schen Wirkungsquanten. Aus Thermo gilt

$$pV = nRT = N_A k_B T$$

mit Avogadrozahl N_A und Boltzmannkonstante k_B .

$$\langle p \rangle = \frac{1}{\beta} \left[\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right]_{N,\beta}$$

$$\langle p \rangle_{iG} = \frac{1}{\beta} \frac{1}{Z_{iG}} \left[\frac{m}{2\pi \beta n^2} \right]^{3/2} = \frac{1}{\beta V}$$

Durch Vergleich

$$\beta = (k_B T)^{-1}$$

Entropie: Thermo

$$\Delta E = \Delta W_{rev} + \Delta Q_{rev} = -p \Delta V + T \Delta S \quad \text{Gibbs-Gl.}$$

$$\Rightarrow \boxed{dE = TdS - pdV} \quad (1)$$

Änderung der Energie kann verursacht werden durch

- Änderung der Wahrscheinlichkeiten

- " " " Änderung der Energieniveaus durch Volumenänderung

$$dE = \sum_i dP_i + \sum_i P_i \frac{\partial E_i}{\partial V} dV = \sum_i E_i dP_i - \langle p \rangle dV = \boxed{\sum_i E_i dP_i - pdV} \quad (2)$$

Vergleich (1) mit (2)

$$TdS = \sum_i E_i dP_i \quad , \quad P_i = Z^{-1} e^{-\beta E_i} \Leftrightarrow E_i = -\beta^{-1} \ln P_i Z$$

$$\Rightarrow TdS = -\beta^{-1} \{ \sum_i [\ln P_i dP_i + \ln Z dP_i] \}$$

nutze

$$\sum_i P_i = 1 \quad \text{oder} \quad \sum_i dP_i = 0$$

Also

$$\begin{aligned} TdS &= -k_B T [\sum_i (\ln P_i dP_i)] \\ &= -k_B T [\sum_i (\ln P_i dP_i + dP_i)] \\ &= -k_B T d[\sum_i P_i \ln P_i] \\ \Rightarrow S &= -k_B \sum_i P_i \ln P_i + \text{const.} \quad (\text{konvention}) \end{aligned}$$

Statistische Entropie

$$S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i$$

2.4 Thermodynamische Funktionen aus der Zustandsraumtheorie

$$P_i = Z^{-1} e^{-E_i/k_B T} = Z^{-1} e^{-\beta E_i} \Leftrightarrow \ln P_i = -\frac{E_i}{k_B T} - \ln Z$$

Entropie

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_i P_i \ln P_i = T^{-1} \overbrace{\sum_i P_i \langle E_i \rangle}^{\text{Gesamtenergie}} + k_B \ln Z \sum_i P_i^{-1} = \\ &= \frac{E}{T} + k_B T \ln Z \end{aligned}$$

Freie Enthalpie (Helmholtz-Energie) F(A)

$$F = E - TS = -k_B T \ln Z$$

Energie

$$\begin{aligned} E &= \langle E \rangle = -\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_V = -\left[\frac{\partial \ln Z}{\partial (1/T)}\right]_V = \left[\frac{\partial (F/T)}{\partial (1/T)}\right]_V = \left[\frac{\partial (F/T)}{\partial T}\right]_V \left[\frac{\partial (1/T)}{\partial T}\right]^{-1} \\ &= -T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V + F \end{aligned}$$

Entropie

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

Druck

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

Für das kanonische Ensemble hatten wir die Wahrscheinlichkeitsverteilung über das Prinzip der maximalen Entropie bestimmt

$$-\sum_i \epsilon_i P_i \ln P_i - \alpha (\sum_i \epsilon_i P_i - 1) - \beta (\sum_i \epsilon_i P_i E_i - \langle E \rangle) = \max$$

Die wahrscheinlichste Verteilung

$$P_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta \epsilon_i}$$

Für andere Ensembles ist die Herleitung analog und führt auf

NPT

$$-\sum_k \epsilon_i P_{ki} \ln P_{ki} - \alpha (\sum_k \epsilon_i P_{ki} - 1) - \beta (\sum_k \epsilon_i P_{ki} E_{ki} - \langle E \rangle) - \dots$$

$$\dots - \gamma (\sum_k \epsilon_i P_{ki} V_k - \langle V \rangle) = \max$$

- Ein zusätzlicher Langevin-Multiplikator γ

- Index k läuft über Volumina V_k

Die wahrscheinlichste Verteilung ist

$$\frac{\text{klein } p \rightarrow NPT}{\Rightarrow NPT} P_{ki} = \left[\sum_k \epsilon_i e^{-\beta \epsilon_i - \gamma V_k} \right]^{-1} \cdot e^{-\beta \epsilon_{ki} - \gamma V_k} = \frac{1}{Z(NPT)} e^{-\beta \epsilon_{ki} - \gamma V_k}$$

mit

$$Z(NPT) = \sum_k Z(NV_k T) e^{-\gamma V_k}$$

und

$$\gamma = \beta p = \frac{p}{k_B T}$$

Daraus folgt die Besetzungswahrscheinlichkeit

$$P_{ki} = \frac{1}{Z(NPT)} e^{-\beta \underbrace{[\epsilon_{ki} + pV_k]}_{\text{Enthalpie}}} = \frac{1}{Z(NPT)} e^{-\beta H_{ki}}$$

NVT

$$-\sum_N \epsilon_i P_{ni} \ln P_{ni} - \alpha (\sum_N \epsilon_i P_{ni} - 1) - \beta (\sum_N \epsilon_i P_{ni} E_{ni} - \langle E \rangle) - \gamma (\sum_N \epsilon_i P_{ni} N - \langle N \rangle) = \max$$

~~Die~~ wahrscheinlichste Verteilung entspricht

$$P_{ni} = \left[\sum_N \epsilon_i e^{-\beta \epsilon_i - \gamma N} \right]^{-1} e^{-\beta \epsilon_{ni} - \gamma N} = \frac{1}{Z(NVT)} e^{-\beta \epsilon_{ni} - \gamma N}$$

mit

$$Z(NVT) = \sum_N Z(NVT) e^{-\gamma N} \quad \text{und} \quad \gamma = -\beta \mu = -\frac{\mu}{k_B T}$$

Ensembles

mikrokanonisch

Konstanter E N, V, E Fluktuation- ($E_{\text{pot}}, E_{\text{kin}}$, Fluktuationen)

kanonisch

 N, V, T Energie E

therm. isotherm-isobar.

 N, p, T Energie E , Volumen V

grosskanonisch

 μ, V, T Energie E , Partikelanzahl N Intensive Variablen: T, μ, p etcExtensive Variablen: $E, N \rightarrow$ Ändern sich mit der Systemgröße

↳ Mindestens eine extensive Variable muss für ein statisches Ensemble festgehalten werden

↳ Ohne μ, p, T - Ensemble nicht definiert

Fluktuationen

Mittelwert einer Verteilung

$$\langle Q \rangle = \sum_i P_i Q_i$$

Standardabweichung

$$\sigma_Q = \sqrt{\langle (Q - \langle Q \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle (Q - \langle Q \rangle)^2 \rangle}$$

Variance ~~σ_Q^2~~

$$\begin{aligned} \sigma_Q^2 &= \langle (Q - \langle Q \rangle)^2 \rangle = \langle (Q^2 - 2Q\langle Q \rangle + \langle Q \rangle \langle Q \rangle) \rangle \\ &= \langle Q^2 \rangle - 2\langle Q \rangle \langle Q \rangle + \langle Q \rangle \langle Q \rangle \\ &= \langle Q^2 \rangle - \langle Q \rangle^2 \end{aligned}$$

NVT - Ensemble: E Fluktuiert

$$\frac{\partial \ln Z(NVT)}{\partial \beta} = \frac{1}{2} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\langle E \rangle$$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} = -\langle E \rangle Z$$

zweite Ableitung

$$\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} [-\sum_i E_i e^{-\beta E_i}]$$

Damit folgt Es gilt

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} \sum_i E_i e^{-\beta E_i}$$

Damit folgt

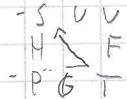
$$\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = -(-\langle E \rangle)^2 + \frac{1}{2} \sum_i E_i^2 e^{-\beta E_i}$$

$$\begin{aligned} P_i &= \sum_i E_i^{2p} \\ &\Downarrow \\ &= -\langle E \rangle^2 + \langle E^2 \rangle \end{aligned}$$

Also ergibt sich für die Varianz vom kanonischen Ensemble

$$\begin{aligned}\sigma_E^2 &= \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \\ &= -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial (k_B T)} = -\left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}\right)\left(\frac{\partial (k_B T)}{\partial T}\right)^{-1} \\ &= k_B T^2 \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}\right)_V = C_V k_B T^2\end{aligned}$$

Das führt zu



$$C_V = \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{k_B T^2}$$

$S = -\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_P$ Damit lässt sich durch die zweite Ableitung des Zustandsummens - somit thermodynamische Größen durch Fluktuation bestimmen.

Die Größe der Fluktuation einer extensive Variable (hier E) ist verknüpft mit einer Suszeptibilität (hier C_V).

Diese gibt an, wie sich eine extensive Größe mit Veränderung einer intensiven Größe (hier T) ändert. Die entsprechenden Beziehungen sind vom Ensemble abhängig

kanonische Zustandssumme in der klassischen Näherung

Bisher: Systemzustände mit abzählbaren diskreten Energieniveaus.

Bei kondensierten, wechselwirkenden Systemen führt eine solche Behandlung zu Schwierigkeiten.

\Rightarrow Vereinfachung über klassisch-mechanische Dechirnung der Gesamtenergie

Wieder nehmen die Gesamtenergie H (Hamilton-Funktion)

$$H = E_{int} + E_{ext} \approx E_{int} + E^{ext}$$

mit interner Energie E_{int} und externer Energie E^{ext} .

Anderer... zur internen Energie gehören

→ inneres eines Moleküls celle energetischen Anteile von Molekülen bzgl. ihres Massenschwerpunktes

- Rotation, -Vibration, - Elektronenstruktur (Anregung)

Der externe Anteil beinhaltet alle intermolekulare Energien und die translatorische Kinetische Energie (Schwerpunkt bewegt sich)

Mit dieser Aufteilung kann Z nochmal direkt aufgeschrieben werden.

$$Z = \sum_i e^{-\beta(E_i^{\text{intra}} + E_i^{\text{ext}})}$$

mit

$$\bar{E}_i^{\text{intra}} = \sum_{j=1}^N E_j^{\text{intra}}.$$

Der Index i beschreibt den Zustand, in dem sich das Molekül befindet und j das molekul. Base: ist

$$\frac{1}{N} \bar{E}_i^{\text{intra}} = \bar{E}(T)$$

Wichtige Funktion der Temperatur. Alle Einzeleren liefert

$$Z = \sum_i e^{-\bar{E}_i^{\text{intra}} \cdot \beta - E_i^{\text{ext}} \cdot \beta}$$

$$= \left[\sum_{i'} e^{-\bar{E}_{i'}^{\text{int}} \cdot \beta} \right] \left[\sum_{i''} e^{-\bar{E}_{i''}^{\text{ext}} \cdot \beta} \right]$$

Es gilt die Annahme, dass die Energie unabhängig im Vakuum sind. Damit liegen i' und i'' über einem kleineren Bereich als i .

Weiteres Umformen liefert

$$\begin{aligned} Z(\text{NVT}) &= \prod_i \left(\sum_{i'} e^{-\bar{E}_{i'}^{\text{int}}} \right) \left(\sum_{i''} e^{-\bar{E}_{i''}^{\text{ext}}} \right) \\ &= \left(\sum_{i'} e^{-\bar{E}_{i'}^{\text{int}}} \right)^N \cdot \left(\sum_{i''} e^{-\bar{E}_{i''}^{\text{ext}}} \right) \\ &= (q^{\text{int}})^N \sum_i e^{-\bar{E}_i^{\text{ext}}} \end{aligned}$$

Mit q^{int} der Einzelergebnissumme (Einzelzg. Funktion von T).

Wir zerlegen E^{ext} in die translat. (kinetische) Energie

$$K_N(p_1, \dots, p_N)$$

und die potentielle Energie

$$U_N(r_1, \dots, r_N).$$

Damit ist

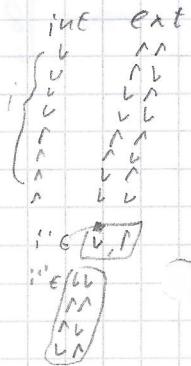
$$E_N^{\text{ext}}(p_1, \dots, p_N, r_1, \dots, r_N) = K_N(p_N) + U_N(r_N)$$

und ersetzen die Summation durch ein Integral (distanz im kontinuierlich)

$$Z_{\text{NVT}} \rightarrow Q_{\text{NVT}} = (q^{\text{int}})^N \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int e^{-K_N(p_N) \cdot \beta} d\vec{p}_N e^{-\beta U(r_N)} dr_N$$

$\frac{1}{h^{3N}}$ berücksichtigt die quantenmechanische Unschärferelation $d\vec{q}, d\vec{p} = h$ und sorgt für die quantenmechanische korrekte Abzählweise der Mikroz.

$N!$ berücksichtigt die Unmöglichkeit der Teilchen, entfällt z.B. bei Makromolekülen.



Die Integration über die Impulse $d\mathbf{p}$ kann analytisch ausgeführt werden

$$Q_{\text{NUT}} = \frac{(g^{\text{int}})^N V^N}{N! \cdot \Lambda^{3N}} \frac{1}{V^N} \int e^{-\beta U_N} d\mathbf{v}^N$$

Hierbei ist

$$\frac{(g^{\text{int}})^N V^N}{N! \cdot \Lambda^{3N}}$$

der ideale Gasanteil und

$$\frac{1}{V^N} \int e^{-\beta U_N} d\mathbf{v}^N$$

die Abweichung vom idealen Gas. Der ideale Gasanteil ist evnus. Einzgl. eine Fkt von T , erfüllt alle klass. Ansprüche.

Einemolekülanteile aber keine intermolekularen Anteile.

Die Abweichung beschreibt nur intermolekulare pot. Energie, also keine kinetischen Anteile. Hierbei ist

$$\lambda_{\text{de-Broglie}}(T) = \sqrt{\frac{\hbar}{2\pi m k_B T}}$$

die de-Broglie-Wellenzänge

$\int e^{-\beta U_N} d\mathbf{v}^N$ ist nicht separierbar. ~~Ergebnis~~

z.B. für $N=100$ und 10 Stotzstellen

$\Rightarrow 10^{3 \cdot 100}$ Funktionsauswertungen.

Monte-Carlo Integration

Vorbetrachtung

Monte Carlo (MC) Verfahren liegen Zufallszahlen zugrunde.

Ziel: Numerische Berechnung von J mit

$$J = \int_a^b f(x) dx$$

① „hit-or-miss“ Methode

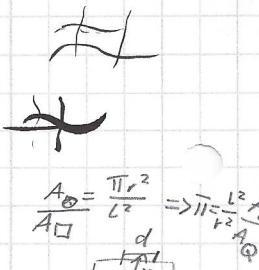


f_{max} : Maximum von $f(x)$ im Intervall $a \leq x \leq b$ (muss bekannt sein)

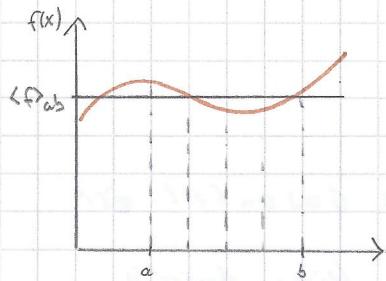
- Erzeuge Zufallspunkte in $J_{\max} = (b-a)f_{\max}$

- Beweisung ergibt, dass Punkte unterhalb von $f(x)$ liegen

$$\Rightarrow J \approx \frac{N_0}{N} \cdot J_{\max} = \frac{N_0}{N} (b-a) f_{\max}$$



② „Crude-method“



$\rightarrow N$ Zufallszahlen für $x: a \leq x \leq b$

\rightarrow Berechne $f(x_i)$ für $i = 1 \dots N$

$$\rightarrow J \approx (b-a) \langle f \rangle_{ab}$$

$$\text{mit } \langle f \rangle_{ab} = \frac{1}{N} \sum_i^n f(x_i)$$

$$x = (x_{\min} - 0,5) l$$

$$y = (y_{\min} - 0,5) l$$

$$x^2 + y^2 \leq r^2$$

\Rightarrow innerhalb

Umw.,

verl., $\Rightarrow i++;$
 $j++;$

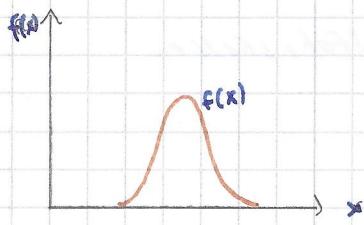
$$\Rightarrow \pi = \frac{l^2}{r^2} = \frac{j}{i}$$

Beachte: • MC-Simulationen / Integration sind oft für mehrdimensionale Probleme sinnvoll. (Für 1-D Probleme sind äquivalente Verfahren meist vorteilhaft.)

$$\frac{k}{2 \leq D}$$

• Wir wenden später ein „cleveres“ MC-Verfahren an, nämlich „importance sampling“

$$\frac{\langle E \rangle}{\sqrt{S}}$$



Importance sampling bezeichnet die gezielte Probenahme im Bereich von x in dem $f(x) \neq 0$ ist

$$\left[\frac{np}{\sqrt{np(1-p)}} \right]^{-1}$$

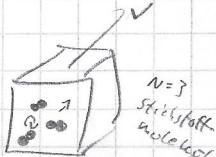
$$p = \frac{\alpha t_1}{\alpha t_2}$$

$$n = \alpha t_2$$

In MC-Simulationen berechnen wir Ensemble-Mittelwerte der Form

$$\langle A \rangle = \int_A \psi^n \cdot p(\psi^n) d\psi^n \quad \text{mit} \quad P(\psi^n) = \frac{1}{Q_{\text{tot}}} \exp[-\beta U_n(\psi^n)]$$

als Wahrscheinlichkeit der Anordnung ψ^n ohne Quant exakt zu kennen.



Grundkonzept

• Wir definieren NVT

• Anordnung von N Molekülen in V

• Ausführen einzelner Grundschrifte: Translation oder Rotation einzelnes Mol.

• Versuchszüge erfolgen für zufällig gewählte Molekül in eine zufällig gewählte Richtung.

• Versuchszüge werden gemäß einem Wahrscheinlichkeitsmaß akzeptiert oder verworfen.

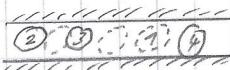
Vorbetrachtung

Es wird zunächst gezeigt, dass eine Integration

$$\int \exp(-\beta U_{ij}) d\tau_1$$

selbst für 1-D ineffizient ist.

Bsp: betrachte 4 Moleküle in einer Mikropore

 wo Mol. 2, 3, 4 Ostskept sind und 1 Sessiglich
zustandssumme $Q^{ver} = \frac{1}{V^n} \int \exp(-\beta \sum_{j=1}^n U_{nj}) d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 d\tau_4$,
summe von Paarwechselwirkungen $U_{ij} = \sum_{j=1}^{N-1} \sum_{i>j} U_{ij}$

In Q. einsetzen:

$$Q^{ver} = \frac{1}{V^n} \int \exp(-\beta \sum_{i,j} U_{ij}) d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 d\tau_4$$
$$= C \int \exp(-\beta \sum_i U_{ij}) d\tau_1$$

mit C als Konstante aus der Integration der Ostskepten Moleküle

• Äquidistante Schüttstellen ineffizient

→ importance sampling

Anordnung in τ (allg. in Σ^n) ergibt sich gemäß Wahrsch. verh. $P(\Sigma^n)$.

Somit werden Anordnungen Σ^n in dem Bereich bevorzugt, der für die Integration wichtig ist ($\exp(\dots) \neq 0$).

→ Mittelwert eines thermodynamischen Quotienten $\langle A \rangle$ erhalten wir aus

$$\langle A \rangle = \frac{1}{V^n} \sum_{i=1}^n A_i$$

Funkstelle von $\sum A_i / q$, da die Anordnungen beim imp. sam. bereits gemäß der Wahrscheinlichkeit ~~aus~~ gewichtet wurden.

MC-Algo zur Erzeugung von Anordnung Σ^n

• Wir führen den Algo ein und richten die Rechtfertigung anschließend

Algorithmus

• Erzeugung einer geeignete Startkonfig $\Sigma^{(0)}$. Berechne $f_0 = e^{-\beta U_0}$

1. Führe einen Versuchszug (Translation, Rotation) eines zufällig gewählten Moleküls aus und berechne $f_{versuch} = e^{-\beta U_{versuch}}$

2. Berechne Zufallszahl R mit $0 \leq R \leq 1$

3. Vergleiche $\frac{f_{versuch}}{f_0}$ mit R

3) Akzeptieren den Versuchszug als neue Ausordnung

$$v_{(n)}^N = v_{\text{versuch}}^N$$

wenn

$$R < \frac{f_{\text{versuch}}}{f_0} = e^{-\beta \Delta U} \text{ gilt}$$

3.2 Wenn Kriterium nicht erfüllt, verwirft den Versuchszug. Dann

$$v_{(n)}^N = v_{(0)}^N$$

4. Update der Mittelwerte $\langle A \rangle$. Setze

$$x_{(n)}^N = x_{(n)}^N \text{ und}$$

und wiederhole 1-4

Detailed balance

\rightarrow liefert die Rechtfertigung für importance sampling Algo (Metropolis Algo) eine Ausordnung (Mittelwerte) (0) ist durch die Ortskoordinaten aller Moleküle y_0^N festgelegt.

Für ein System im GG findet der Übergang von (0) nach (n) im Mittel genauso oft statt wie der umgekehrte Übergang von (n) nach (0) \rightarrow "detailed balance"

$$p(0) \cdot \pi(0 \rightarrow n) = p(n) \pi(n \rightarrow 0) \quad (1)$$

us. des
Ausordn. $p(0) \equiv \dots$
Trotzlichens: von $(0) \rightarrow (n)$

für π unterscheiden wir 2 Anteile
 $\pi(0 \rightarrow n) = \alpha(0 \rightarrow n) \cdot p_{\text{accept}}(0 \rightarrow n)$

α : Ws. d. gg. für den Übergang
 p_{accept} : Ws. direkt

Im normalen MC-scheme ist $\alpha(0 \rightarrow n) = \alpha(n \rightarrow 0)$

(Wp. 1. Bevorzugung). aus (1) folgt

$$\frac{p_{\text{accept}}(0 \rightarrow n)}{p_{\text{accept}}(n \rightarrow 0)} = \frac{p(n)}{p(0)} = \exp(-\beta \Delta_{0 \rightarrow n} U_{\text{tot}}) = \frac{f_n}{f_0} \quad (2)$$

in Das Akzeptanzkriterium

$$p_{\text{accept}}(0 \rightarrow n) = \min\{1, \exp(-\beta \Delta_{0 \rightarrow n} U_{\text{tot}})\} \text{ genügt der Gl. (2)}$$

$$p_{\text{accept}}(0 \rightarrow n) = \begin{cases} 1 & \text{für } \Delta_{0 \rightarrow n} U_{\text{tot}} \leq 0 \\ \exp(-\beta \Delta_{0 \rightarrow n} U_{\text{tot}}) & \text{für } \Delta_{0 \rightarrow n} U_{\text{tot}} > 0 \end{cases}$$

Periodic
 $v_{ij} = r_{ij} - L \cdot \text{NINT}\left(\frac{r_{ij}}{L}\right)$
 $\text{NINT}[2.6] = 3$

-Periodische PB

• Aussch (0) von Oberflächen effekten (+)

• Antikorrelation Periodizität (-)

- Zentrale Box ist von 26 durch Translation verschobene kopyen angegeben
- Nur die zentrale Box wird explizit im Programm repräsentiert
- Es werden nur die W.W mit den nächsten Nachbarn berücksichtigt (minimum ionage convention)
- i.d.R. wird der Abstandsradius (cut-off radius) R_C verwendet

$$R_C < \frac{L}{2}$$

dann ist ein Atom nicht gleichzeitig mit einem anderen Atom und dessen Periodisch wiederkehrendem Abbild wechselwirkt

Druckgleichung

Es gilt

$$\rho = \rho_{\text{kin}} + \rho_{\text{pot}} = - \left(\frac{\partial E_{\text{ext}}}{\partial V} \right)_{N,T} = - \left(\frac{\partial E_N}{\partial V} \right)_{N,T} - \left(\frac{\partial E_{\text{pot}}}{\partial V} \right)_{N,T}$$

Potentielle Energie als Summe von Paarwechselwirkungen

$$\rho_{\text{pot}} = - \frac{\partial}{\partial V} \left\langle \sum_{ij} u_{ij}(r_{ij}) \right\rangle_{N,T} = - \left\langle \sum_{ij} \frac{\partial u_{ij}(r_{ij})}{\partial V} \right\rangle = - \left\langle \sum_{ij} \frac{\partial u_{ij}(r_{ij})}{\partial E_{ij}} \cdot \frac{\partial E_{ij}}{\partial V} \right\rangle_{N,T}$$

Wenn das Volumen verändert wird und das System isotrop ist, \Rightarrow verändern sich alle Teilchen Abstände proportional zu $V^{1/3}$. Man kann also für die Volumenabhängigkeit der Teilchenabstände setzen

$$r_{ij} = r_{ij}^0 V^{1/3}$$

mit dimensionslosen Abstand r_{ij}^0 . Daraus folgt

$$\frac{\partial r_{ij}}{\partial V} = \frac{1}{3} r_{ij}^{-2/3} V^{-2/3} \Leftrightarrow \frac{1}{3} \frac{r_{ij}}{V}$$

$$\Rightarrow \rho_{\text{pot}} = \frac{1}{3V} \underbrace{\left\langle \sum_{ij} r_{ij} F_{ij} \right\rangle}_{\text{viriel}} \text{ mit } F_{ij} = - \frac{\partial u_{ij}(r_{ij})}{\partial r_{ij}}$$

Reduzierte Einheiten

SI

Länge [m], Masse [kg], Zeit [s], ...

Molsim: kann keine Einheiten

\Rightarrow universell, numerisch für numerische Optimierung ungenutzt

Reduzierte Einheiten

Wähle geeignete Einheit für Energie, Länge, Masse und die alle anderen Größen in diesen Basisgrößen aus

für LJ-System: Länge σ , Energie ϵ , Masse: A Normgröße

$$U^*(r^*) = \epsilon \left[\left(\frac{r^*}{\sigma} \right)^{12} - \left(\frac{r^*}{\sigma} \right)^6 \right]$$

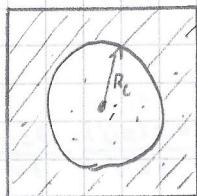
$$\text{mit } U^* = \frac{U}{\epsilon}, r^* = \frac{r}{\sigma}, \rho^* = \rho \sigma^3, T^* = \frac{k_B T}{\epsilon}, t = \sigma \sqrt{m/\epsilon} t^*$$

Vorfile

- $10^{-3} \leq x^* \leq 10^3 \Rightarrow$ numerisch stabil
- Äquivalenz von veröffentlichten Simulationen

$$\rho^* = 0,5, T^* = 0,5 \xrightarrow{\text{Argon bei } T=60 \text{ K, } \rho = 240 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} \xrightarrow{\text{Kohlen S. bei } T=12 \text{ K, } \rho = 1678 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}}$$

Kontinuumskorrekturen für wechselwirkungen bei großen Abständen



Kontinuum
g(r)=1

aus MolThermo

$$U_i = \frac{1}{2} \rho \int_0^\infty g(r) u(r) 4\pi r^2 dr$$

Störungsfaktor

mit dem Assozierradius r_c vernachlässigen wir

$$U_{\text{teil}} = \frac{1}{2} \rho \int_{r_c}^\infty g(r) u(r) 4\pi r^2 dr$$

mit $g(r)=1$ für große r_c

$$U_{\text{teil}} = \frac{1}{2} 4\pi \rho \int_0^\infty u(r) r^2 dr \Rightarrow \frac{U_{\text{teil}}}{N} = \left[\frac{8}{3} \pi \rho \epsilon \sigma^3 \left[\frac{2}{3} \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^9 - \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^3 \right] \right]$$

Berechnung des chem. Potentials

$$\mu_i(T, N_i, N_j) = \left(\frac{\partial A}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_j}; \text{ klassische Theorie}$$

$$\mu_i(T, V, N_i) = \left(\frac{\partial A}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_j}; \text{ mol Thermo (diskrete Teilchenanz.)}$$

$$= A(N_i+1, N_j, V, T) - A(N_i, N_j, V, T) \quad \text{mit } j \text{ als gewählter Index für alle anderen Stoffe}$$

"Wie würde sich die Helmholtzenergie ändern, wenn

wir ein zusätzliches (N_i+1) -tes Teilchen vom Typ i in das System einfügen?

$$\mu_i = -\frac{1}{N} \ln \frac{Q_{\text{Helmholtz}}}{Q_{N_i, V, T}}$$

Argon

$$T^* = 1 \Leftrightarrow T = 9,84 \text{ K}$$

$$\rho^* = 1 \Leftrightarrow \rho = 1680 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$\Delta E^* = 0,005 \Leftrightarrow \Delta E = 1,09 \cdot 10^{-7} \text{ J}$$

$$P^* = \frac{1}{3} \Leftrightarrow P = 4,73 \text{ MPa}$$

v^n dim.lose Koord.

$$\beta \mu = -\ln \frac{v^{n+1}}{\int v^n (N+1)!} \cdot \frac{\int v^N N!}{\int v^N} \frac{\int_{v^{n+1}} \exp[-\beta U(v^{n+1}, L)] dv^{n+1}}{\int_{v^n} \exp[-\beta U(v^n, L)] dv^n}$$

$$= -\ln \underbrace{\left(\frac{v}{\int v^{n+1}} \right)}_{\beta \mu^{IG}} - \ln \underbrace{\left[\frac{\int_{v^n} \exp[-\beta \dots N \dots] dv^n}{\int_{v^{n+1}} \exp[-\beta \dots N \dots] dv^{n+1}} \right]}_{\beta \mu^{MC}}$$

Daraus folgt mit

$$U(v^{n+1}, L) = \Delta U^+ + U(v^n, L)$$

$$\Rightarrow \beta \mu^{MC} = -\ln \left[\frac{\int_{v^n} \exp[-\beta U^+] dv^n}{\int_{v^{n+1}} \exp[-\beta U^+] dv^{n+1}} \right]$$

$$= -\ln \left[\frac{\int_{v^n} \exp[-\beta U^+] dv^n}{\int_{v^{n+1}} \exp[-\beta U^+] dv^{n+1}} \right] = -\ln [\langle \alpha \rangle_{NVT}]$$

$$= \boxed{\ln [\langle \int_{v^n} \exp[-\beta U^+] dv^{n+1} \rangle_{NVT}]}$$

Dieses Integral wird mit Monte Carlo berechnet. ΔU^+ ist die potentielle Energie eines hypothetischen $(N+1)$ -ten Teilchens des sogenannten Test oder Geister-Teilchens am Ort v^{n+1} im System $\langle \dots \rangle_N$. Die Integration $\int \dots dv^{n+1}$ wird mit einem eindimensionalen MC-Schema ausgeführt ("crude method") und ergibt sich zu

$$\alpha = \frac{1}{N_{\text{test}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{test}}} \exp[-\beta \Delta U^+]$$

hohe Dichte
bzw. großes Mol
 \Rightarrow Überlappung
 \Rightarrow schlechte Kontakt

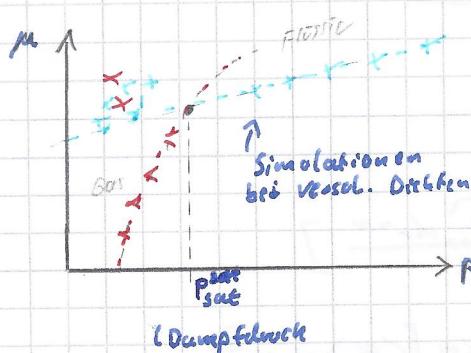
Umsetzung

- Wir führen eine NVT-Simulation aus
- Immer wieder häufig werden zufällige Koordinaten einer Testpartikel generiert.
- Berechnen von $\exp[-\beta \Delta U^+]$
- $\beta \mu = \beta \mu^{IG} - \ln \left(\frac{1}{N_{\text{test}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{test}}} \exp[-\beta \Delta U^+] \right)$
- "Widom-Methode" bzw. "test particle method"

Phasengleichgewicht mit der Widom-Methode

Bedingungen für Phasenggl.

$$\mu^I = \mu^{II}, T^I = T^{II}, p^I = p^{II}$$



$$\beta\mu^E = \beta\mu^{II}$$

$$\Leftrightarrow \ln(\lambda^3) + \ln(p\ell) + \mu^E_{\text{ex}} \\ = \ln(\lambda^3) + \ln p^{II} + \mu^{II}_{\text{ex}}$$

$$\Leftrightarrow \mu^{E,\text{ex}} = \mu^{II,\text{ex}}$$

$$\text{mit } \beta\mu^{E,\text{ex}} = -\ln\left(\frac{1}{\rho}\exp[\beta\Delta U^+]\right) \text{ NUR die zufälligen Eissatzversuche}$$

Mittelwert über
die zufälligen
Eissatzversuche

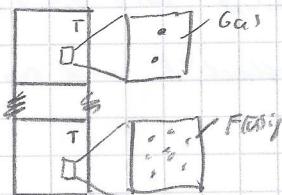
Das Gibbs-Ensemble

Panagiotopoulos
1987

Zwei getrennte Simulationsboxen, die im thermodyn. GG stehen und zusammen ein NVT-Einsystem darstellen:

$$V = V^I + V^{II}, N = N^I + N^{II}$$

Jedes Teilsystem liegt in mitten seiner Phase und wird mit period. PB behandelt
 \rightarrow Phasengrenzfläche nicht explizit repräsentiert.



Zur Erfüllung der 3 Bedingungen

$$T^I = T^{II}, p^I = p^{II}, \mu^I = \mu^{II}$$

sind folgende NC Schritte notwendig:

1. Transluktion & Rotation innerhalb der beiden Boxen

2. Volumenänderung der beiden Boxen, bz wobei: $V^I + V^{II} = \text{const}$

3. Teilchen austausch

\Rightarrow elektronisches, mechanisches und stoffliches GG

Zustandsgesamtheit

$$Q_{\text{Gibbs}} = \sum_{N^I=0}^N \frac{1}{N^I! N^{II}! \lambda^{3N^I} \lambda^{3N^{II}}} \int_{V^I=0}^V V^{N^I} V^{N^{II}} \cdot (\exp[-\beta U^{\text{ext}}] \exp[-\beta U^{\text{int}}]) dV^I$$

mit $N^E = N - N^I$ und $V^I = V - V^E$. Nichtnormalisierte Gibbs-Werte

$$\text{Gibbs} = \frac{V^{N^E} V^{N^{II}}}{N^E! N^{II}! \lambda^{3N^E} \lambda^{3N^{II}}} \exp[-\beta U^I] \exp[-\beta U^{II}]$$

Vorteile

- Eine einzige Simulation pro Zustandspunkt
- Berechnung des chem. Potentials ist notwendig

Nachteile

- Unstabil in der Nähe des kritischen Punktes

